

**Wachstum und Charakterisierung  
von 1,0 eV GaInNAs-Halbleitern für  
die Anwendung in  
Mehrfachsolarzellen**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen  
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Fabian Langer

aus Ochsenfurt

Würzburg 2020



Eingereicht am: ..... 08.06.2017

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter:.....Dr. M. Kamp

2. Gutachter:.....Prof. Dr. V. Dyakonov

der Dissertation

Vorsitzende(r):.....Prof. Dr. A. Denner

1. Prüfer: ..... Dr. M. Kamp

2. Prüfer: ..... Prof. Dr. V. Dyakonov

3. Prüfer: ..... Prof. Dr. R. Thomale

des Promotionskolloquiums

Tag des Promotionskolloquiums: .06.12.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

*meiner Familie gewidmet*

*Die Sonne schickt uns keine Rechnung*

---

FRANZ ALT, Journalist und

Buchautor, 1938-

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2. Theoretische Betrachtung von GaInNAs-Solarzellen</b>	<b>12</b>
2.1. Das Sonnenspektrum . . . . .	12
2.2. Mehrfachsolarzellen . . . . .	14
2.3. Der Absorptionskoeffizient von GaInNAs . . . . .	17
2.4. Absorptionslängen im GaInNAs . . . . .	18
2.5. Diffusionslängen und Kristalldefekte im GaInNAs . . . . .	21
2.6. Simulation der Bandstruktur einer GaInNAs-Solarzelle . . . . .	22
2.7. Die Raumladungszone im GaInNAs in Abhängigkeit der Akzeptorkonzentration . . . . .	25
<b>3. Molekularstrahlepitaxie</b>	<b>31</b>
3.1. Konfiguration der Molekularstrahlepitaxie-Anlage . . . . .	31
3.2. Entstehung und Einbau von Verunreinigungen bei der Epitaxie . . . . .	35
3.3. Charakterisierung von Solarzellen . . . . .	40
<b>4. Prozessierung von Solarzellen</b>	<b>44</b>
<b>5. GaInNAs-Epitaxie auf GaAs-Substraten</b>	<b>50</b>
5.1. Gitteranpassung und Einfluss der Substratverkipfung . . . . .	50
5.2. Einfluss der Substrattemperatur . . . . .	54
5.3. Ladungsträgerlokalisierung . . . . .	55
5.4. Ladungsträgerlebensdauern . . . . .	57
5.5. Ga(In)NSbAs als Alternative zu GaInNAs . . . . .	60
<b>6. Wachstum von GaInN(Sb)As-Solarzellen</b>	<b>62</b>
6.1. Schichtaufbau und Prozessverlauf . . . . .	62

---

6.2. Aufnahmen der Schichtstruktur mit dem Transmissionselektronenmikroskop	64
6.3. SIMS-Charakterisierung der GaInNAs-Solarzellen . . . . .	69
6.4. GaInNAs-Referenzsolarzellen . . . . .	71
6.5. Diffusionslänge im GaInNAs . . . . .	74
<b>7. Optimierung von GaInNAs-Solarzellen</b>	<b>77</b>
7.1. Optimierung des As/III-Verhältnisses und der Substrattemperatur . . . . .	77
7.2. GaInNAs-Solarzellen auf (100) GaAs-Substraten ohne Verkipfung . . . . .	83
7.3. P- und n-Leitung des GaInNAs in Abhängigkeit vom As/III-Verhältnis . . . . .	85
7.4. Thermisches Ausheilen von GaInNAs-Solarzellen . . . . .	90
7.4.1. Atomare Prozesse während des Ausheilens von GaInNAs . . . . .	90
7.4.2. Einfluss der Ausheiltemperatur auf die GaInNAs-Dotierung . . . . .	91
7.4.3. Einfluss der Ausheiltemperatur auf die Leistung von GaInNAs-Solarzellen . . . . .	93
7.5. Optimierte GaInNAs-Solarzellen beleuchtet mit AM1.5d & AM0 . . . . .	97
7.6. Energielückengradient in GaInNAs-Solarzellen . . . . .	103
<b>8. Überwachsen von MBE-GaInNAs Solarzellen mittels MOVPE</b>	<b>115</b>
8.1. Allgemeiner Ablauf des MBE/MOVPE-Hybridprozesses . . . . .	115
8.2. GaInNAs-Solarzellen mit überwachsenen GaAs- und GaInP-Schichten . . . . .	117
8.3. GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-Mehrfachsolarzelle . . . . .	121
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>10. Summary</b>	<b>135</b>
<b>A. Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>B. Tabellarischer Probenaufbau</b>	<b>149</b>
<b>C. Abkürzungen</b>	<b>152</b>
<b>D. Veröffentlichungen des Autors</b>	<b>154</b>
<b>E. Danksagung</b>	<b>158</b>

# 1. Einleitung

In der Energiepolitik der vergangenen Jahre hat die Nutzung der Sonnenenergie stetig an Bedeutung gewonnen. Gerade vor dem Hintergrund sich erschöpfender fossiler Energieträger ist ein Ende dieses Trends nicht in Sicht. Weltweit hat sich dabei die Photovoltaik zu einem zentralen Baustein der solaren Energiegewinnung mit erheblichem Potential entwickelt. Die Photovoltaik beschreibt die direkte Umwandlung des Sonnenlichtes in elektrische Energie mittels einer Solarzelle nach dem physikalischen Prinzip des Photoeffekts. Der gängigste Aufbau einer Solarzelle (z.B. zu finden in handelsüblichen Silizium-Solarzellen) besteht aus einem einzigen Halbleitermaterial mit nur einem pn-Übergang. Nach dem Shockley-Queisser-Limit sind solchen Solarzellen natürliche Grenzen im Wirkungsgrad gesetzt [SQ61]. Eine technische Weiterentwicklung, mit der diese Grenzen aufgehoben werden können, stellen Mehrfachsolarzellen (engl. **M**ulti-**J**unction **S**olar **C**ell, MJSC) dar. Diese Art von Solarzellen verwendet mehrere verschieden Verbindungen (engl. **J**unction, J), die das Sonnenspektrum mit speziell daran angepassten Energielücken in einem breiten Spektralbereich abdecken. Durch diesen Aufbau und durch die Anordnung der Halbleiter wird erreicht, dass Elektronen in einen geringeren Abstand zur Leitungsbandkante angeregt werden als in einer konventionellen Solarzelle mit nur einer Bandlücke. Dadurch werden Thermalisierungsverluste verringert, die entstehen wenn Elektronen unter Emission von Phononen bis zur Leitungsbandkante relaxieren. Die Reduktion dieser Verluste ist maßgeblich dafür verantwortlich, dass die MJSC eine hohe Energiekonversionseffizienz erreicht. Allerdings stellt diese Technologie hohe Anforderungen an die enthaltenen Teilsolarzellen. Denn die MJSC stellt gewissermaßen eine elektrische Reihenschaltung dar und die Teilsolarzelle mit der geringsten Stromerzeugung limitiert den Gesamtstrom der MJSC. Somit ist es notwendig für die Zusammensetzung der MJSC Halbleitermaterialien mit höchster elektrischer und optischer Qualität zu verwenden.

Begonnen hat die technische Entwicklung von hochleistungsfähigen MJSC auf Basis der III-V Halbleiterverbindungen Anfang der 90er Jahre. Zu dieser Zeit dominierten Silizium-(Si) Solarzellen den Markt für Raumfahrtanwendungen mit Wirkungsgraden außerhalb der Erdatmosphäre von um die 15 % [Sag10]. Mit der Einführung der Galliumarsenid-(GaAs) und Galliumindiumphosphid- (GaInP) Technologie ist der Wirkungsgrad von Raumfahrt Solarzellen rasant angewachsen. Innerhalb der folgenden 20 Jahre konnte der AM0-Wirkungsgrad auf etwa 30 % verdoppelt werden [TKIY05]. Neben den höheren Wir-

kungsgraden boten die GaAs-basierten Solarzellen aber einen entscheidenden Vorteil, der dazu geführt hat, dass diese Solarzellen die Si-basierten Systeme im Weltraum nachhaltig und fast vollständig verdrängen konnten. Grundsätzlich steigt die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines hochenergetischen Teilchens (z.B. aus dem Sonnenwind) mit der Schichtdicke an. Durch den sehr hohen Absorptionskoeffizienten des direkten Halbleiters GaAs sind die optisch aktiven Schichten einer GaAs-Solarzelle nur etwa 2-3  $\mu\text{m}$  dick. Um eine ausreichende Absorption zu erzielen müssen beim indirekten Halbleiter Si allerdings die aktiven Schichten einige 100  $\mu\text{m}$  dick sein. Die hohen Schichtdicken einer Si-Solarzelle sind dafür verantwortlich, dass Solarzellen aus diesem Material wesentlich schneller als GaAs-Solarzellen degradieren, wenn sie der hochenergetischen Weltraumstrahlung ausgesetzt werden. Die für Raumfahrtanwendungen wichtige Leistung am Ende der Lebensdauer (engl. **End of Life**-Leistung, EOL) ist daher für GaAs-basierte Solarzellen je nach Intensität der Strahlung deutlich höher als für Si-basierte Solarzellen [Yam01] [Ans96] [Tad82]. Insbesondere unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten bieten Solarzellen auf GaAs-Basis Vorteile durch ihre hohe Leistung pro Masse. So ist auf modernen Kommunikationssatelliten der Platz für Solargeneratoren begrenzt und Nutzlasten in Raketen sind extrem teuer (aktuell etwa 12,000 €/kg mit der Ariane 5 [Age]). Die sehr hohen Produktionskosten auf Modulbasis von GaAs-basierten Solarzellen in der Größenordnung von 350 €/W [Inc15] gegenüber von deutlich unter 1 €/W [Wir15] für Si-basierte Solarzellen werden durch die genannten Vorteile überkompensiert.

Aber nicht nur im Weltraum, sondern auch auf der Erdoberfläche können Solarzellen auf Basis der III-V Halbleiter trotz ihrer hohen Produktionskosten wirtschaftlich eingesetzt werden. Zum Beispiel wird in Konzentration-Photovoltaik-Anlagen (engl. **Concentrator Photovoltaic**, CPV) das Sonnenlicht so stark gebündelt, dass nur ein Bruchteil des ohne Konzentration notwendigen aktiven Solarzellenmaterials benötigt wird. Obwohl sich der CPV-Markt gerade in einer Restrukturierung befindet, ist der langfristige Aufwärtstrend dieses Marktsegmentes immer noch intakt. Aktuelle Prognosen attestieren der CPV-Technologie bis zum Jahr 2025 Preisparität zur konventionellen Photovoltaik (PV), mit dem Potential die PV in den Stromgestehungskosten unterbieten zu können [PBHK15]. Um dieses Ziel zu erreichen ist neben den Produktionskosten vor allem die Energiekonversionseffizienzen ( $\eta$ ) der Solarzellen entscheidend. Der aktuelle Weltrekord für eine MJSC auf Basis der III-V Halbleiter liegt bei einer Effizienz von 46,0 % (508-fache Konzentration des Sonnenlichtes) [GEH<sup>+</sup>15] und wurde mit dem sog. „Waferbonding“-Verfahren erreicht. Eine metamorphe MJSC hatte zuvor eine  $\eta$  von 44,4 % (302-fach) [GEH<sup>+</sup>14] erzielt. Genauso wie metamorphes Wachstum von III-V Halbleitern verbindet die „Waferbonding“-Technologie Halbleiter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten zu einem Bauteil. Diese Technologien sind wegen ihrer aufwendigen Prozesse für die Massenfertigung nur bedingt geeignet. Sowohl für Weltraum- als auch für CPV-Anwendungen dominiert nach wie vor

die Materialkombination GaInP(1,86 eV)/GaAs(1,42 eV)/Germanium (Ge)(0,66 eV) den Solarzellen-Markt. Diese Verbindungen sind alle auf Ge/GaAs gitterangepasst und können monolithisch in hoher Qualität mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. **M**etalorganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy, MOVPE) hergestellt werden; allerdings hat diese Materialkombination mit etwa 43 % unter Konzentration ihr praktisches Effizienzlimit erreicht [Gmb12] [MBF<sup>+</sup>10]. Technologien, die die Effizienz dieser MJSC steigern und es ermöglichen bestehende Prozesse weiterzuverwenden bieten daher ein enormes Marktpotential. Materialtechnisch dafür prädestiniert ist die Verbindung Gallium-Indium-Nitrid-Arsenid (GaInNAs), die gitterangepasst auf GaAs mit einer Energielücke (engl. **E**nergy **g**ap,  $E_g$ ) von 1,0 eV gewachsen werden kann. Berechnungen zeigen, dass eine MJSC damit eine  $\eta$  von bis zu 39 % (AM0) oder bis zu 49 % (AM1.5d konzentriert) erreichen könnte [DPW<sup>+</sup>10] [GF02].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung einer GaInP/GaAs/GaInNAs-MJSC. Damit die GaInNAs-Teilsolarzelle darin nicht stromlimitierend wirkt, ist bei einer  $E_g$  von 1,0 eV eine interne Quanteneffizienz (engl. **I**nternal **Q**uantum **E**fficiency, IQE) von etwa 90 % notwendig. Die IQE gibt an wie viele Ladungsträger von der Solarzelle pro absorbierten Photon einer bestimmten Wellenlänge erzeugt werden. Diese Anforderung an das GaInNAs-Material stellt immer noch eine große Herausforderung dar. Denn es hat sich gezeigt, dass die Ladungsträgerdiffusionslänge im GaInNAs durch eine Vielzahl von materialtypischen Kristalldefekten stark limitiert ist [PKJ<sup>+</sup>03] [KKA<sup>+</sup>02] [KAS<sup>+</sup>00] [MSO07]. Noch dazu konnte insbesondere beim GaInNAs-Wachstum mittels MOVPE bisher nicht die erforderliche Materialreinheit erreicht werden [PJK<sup>+</sup>03]. Unter Verwendung der Molekularstrahlepitaxie (engl. **M**olecular **B**eam **E**pitaxy, MBE) ist es bisher nur der US-Firma Solar Junction gelungen hier einen Durchbruch zu erzielen und das Materialwachstum bis hin zur Serienproduktion zu skalieren. Diese Firma konnte mit einer 3J-MJSC mit GaInN(Sb)As und einer  $\eta$  von 44,0 % (942-fach) einen Weltrekord zeigen [GEH<sup>+</sup>13] [SYW12]. Die zugrunde liegenden Schlüsseltechnologien wurden bisher nicht veröffentlicht. Es ist aber bekannt, dass diese Firma bei der Herstellung vollständig auf den MBE-Prozess zurückgreift. Grundsätzlich verursacht der MBE-Prozess verglichen mit dem MOVPE-Prozess relativ hohe Kosten pro hergestelltem Wafer und hat nur eine relativ geringe Geschwindigkeit [Hen13]. Die vorliegende Arbeit verwendet daher als technologischen Ansatz einen MBE/MOVPE-Hybridprozess. Hierbei wird nur die GaInNAs-Teilsolarzelle mittels MBE hergestellt und diese anschließend mit einer GaAs- und GaInP-Teilsolarzelle mittels MOVPE überwachsen. Die Materialien GaAs und GaInP sind mittels MOVPE in hoher Qualität und Geschwindigkeit herstellbar. Aus betriebswirtschaftlicher Sicht könnte der Hybridprozess Kosten- und Geschwindigkeitsvorteile gegenüber dem Wachstum ausschließlich mittels MBE bieten. Das komplette MBE-Wachstum dieser Arbeit wurde vom Verfasser der vorliegenden Dissertation an der Universität Würz-

---

burg (UW) durchgeführt. Der MOVPE-Prozess wurde extern vom Industriepartner der AZUR SPACE Solar Power GmbH (AS)<sup>1</sup> übernommen. Die AS ist ein in Heilbronn ansässiges Unternehmen und besitzt langjährige Erfahrung in der Herstellung von Solarzellen. Die AS hat als einer der weltweiten Marktführer im Bereich der Weltraumphotovoltaik in den letzten 50 Jahren für über 400 verschiedene Weltraumprojekte insgesamt über 2 Mio. Si-Solarzellen und GaInP/GaAs/Ge-MJSC produziert.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. In Kapitel 2 wird das Material GaInNAs für die Integration in Mehrfachsolarzellen theoretisch diskutiert. Dabei wird unter anderem berechnet, welche mittlere IQE das Material mit verschiedenen  $E_g$  für eine sinnvolle Verwendung mindestens erreichen muss und welche Diffusions- bzw. Driftlängen dafür benötigt werden. Weiterhin wird die Simulation des Bandverlaufs einer GaInNAs-Solarzelle gezeigt und die Vor- und Nachteile eines Homo- bzw. Heteroübergangs werden diskutiert. In Kapitel 3 werden die technologischen Grundlagen der experimentellen Arbeit erklärt und die verwendete MBE-Anlage vorgestellt. Ferner wird der verwendete Solarzellen-Messplatz an der UW erläutert. Kapitel 4 beschreibt dann die Prozessierung der Solarzellen an der UW und vergleicht dort prozessierte GaAs-Solarzellen mit GaAs-Solarzellen, die von AS prozessiert wurden. In Kapitel 5 wird GaInNAs-Material mittels (zeitaufgelöster) Photolumineszenz und hochauflösender Röntgenbeugung charakterisiert. Kapitel 6 zeigt das Wachstum von GaInNAs-Solarzellen und deren Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Sekundärionen Massenspektrometrie. Ferner werden GaInNAs-Referenzsolarzellen auf einem Vollwafer charakterisiert und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger abgeschätzt. Das Kapitel 7 fasst Optimierungen der GaInNAs-Solarzellen zusammen. Zwei zentrale Punkte sind hierbei die Optimierung des As/III-Verhältnisses und der Ausheilparameter. Als Resultat der Optimierungen wird eine GaInNAs-Solarzelle vorgestellt und hinsichtlich ihrer Verwendung in einer Mehrfachsolarzelle diskutiert. Daneben wird eine Wachstumstechnologie eingeführt, mit der ein Energielückengradient in GaInNAs-Schichten erzeugt werden kann und GaInNAs-Solarzellen mit einem Energielückengradient werden gezeigt. Das Kapitel 8 beschäftigt sich mit dem MBE/MOVPE-Hybridprozess. Darin werden GaInNAs-Solarzellen, die mittels MOVPE mit passiven Filterschichten überwachsen wurden, untersucht. Abschließend wird eine mit dem Hybridprozess hergestellte GaInP/GaAs/GaInNAs Mehrfachsolarzelle vorgestellt und diskutiert.

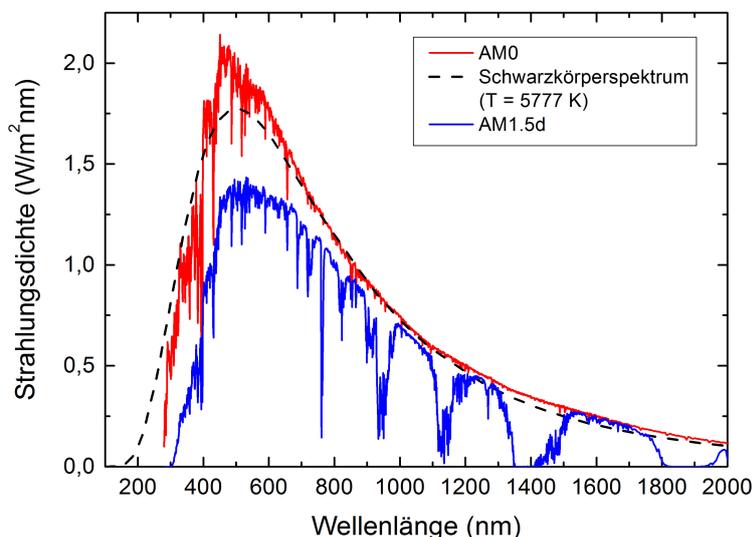
---

<sup>1</sup>[www.azurspace.com](http://www.azurspace.com)

## 2. Theoretische Betrachtung von GaInNAs-Solarzellen

### 2.1. Das Sonnenspektrum

Die gesamte Strahlungsleistung der Sonne beträgt in etwa  $3,9 \times 10^{26}$  W. Die Energie für diese Strahlung stammt aus der Fusion von Wasserstoff (H) zu Helium (He) im Sonneninneren. Da bei der Verschmelzung der Kerne Masse verloren geht, wird nach der Äquivalenz von Energie und Masse eine Energie von  $E = mc^2$  frei. Diese Energie heizt die Oberfläche der Sonne auf etwa 5777 K auf. Die Sonne strahlt als Planckscher Strahler diese Energie fast ausschließlich in Form elektromagnetischer Wellen über einen breiten Spektralbereich ab. Da diese Prozesse in großer Entfernung zur Erde stattfinden, erreicht unseren Planeten nur noch ein kleiner Bruchteil dieser Energie. Zusätzlich schwächt die Erdatmosphäre die Intensität des direkten Sonnenlichtes durch Streuung und Absorption ab. Diese Prozesse sind in ihrer Stärke abhängig von der Weglänge des Lichtes durch die Atmosphäre. Für unterschiedlich lange Weglängen des Lichtes durch die Atmosphäre sind unterschiedliche Standards definiert. Dabei verwendet man als Bezeichnung die Luftmasse AM (engl. **a**thmospheric **m**ass) zusammen mit einer Zahl, die den Weg des Lichtes durch die Erdatmosphäre beschreibt. Der AM0-Standard meint also ein Spektrum in Erdnähe ohne den Einfluss der Atmosphäre und ist für die Anwendung im Weltraum relevant. AM1 würde zum Beispiel den kürzesten Weg der Photonen durch die Atmosphäre (senkrechter Einfall) bedeuten. Das gebräuchliche AM1.5-Spektrum bezeichnet hingegen den Stand der Sonne unter einem Zenitwinkel von  $48^\circ$ . Hier unterscheidet man weiterhin zwischen AM1.5g und AM1.5d. Der angehängte Buchstabe g (engl. **g**lobal) steht für ein Spektrum, das neben dem direkten Sonnenlicht auch diffuse Strahlung beinhaltet. Ein angehängtes d (engl. **d**irect) bezeichnet hingegen den Fall, in dem nur die direkte Sonnenstrahlung berücksichtigt wird. Insbesondere relevant für Anwendungen mit Optiken zur Bündelung des Sonnenlichtes ist das AM1.5d-Spektrum, da die Fokussieroptik in CPV-Systemen so eingestellt wird, dass nur die direkte Sonnenstrahlung genutzt werden kann. Für die Charakterisierung der Solarzellen dieser Arbeit wird daher hauptsächlich der AM0- und AM1.5d-Standard verwendet. Denn neben der Anwendung in Solargeneratoren im Weltraum sind auf der Erde hochleistungsfähige MJSC mit einer GaInNAs-Verbindung ins-



**Abbildung 2.1.:** Spektrale Leistungsdichte des AM0- (rot) und des AM1.5d-Standards (blau) und der Schwarzkörperstrahlung eines Körpers mit einer Temperatur von 5777 K (schwarz, gestrichelt).

besondere für CPV-Kraftwerke geeignet. In Abb. 2.1 ist ein AM1.5d<sup>1</sup> (blau) und in ein AM0-Spektrum<sup>2</sup> (rot) dargestellt.

Im ultravioletten Spektralbereich ist die Intensität des AM1.5d-Spektrums gegenüber dem AM0-Spektrum wegen Lichtstreuung und Absorption in der Atmosphäre deutlich verringert. Im Infraroten ist im Bereich um 940 nm und um 1140 nm die Absorption der Gase Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) zu erkennen. Des Weiteren ist die spektrale Leistungsdichte  $I_\lambda$  eines schwarzen Körpers mit einer Temperatur von 5777 K (gestrichelte schwarze Linie) eingezeichnet. Dieses Spektrum ergibt sich aus dem Planckschen Strahlungsgesetz, der Oberfläche der Sonne  $A_{\text{Sonne}}$  und der Oberfläche einer gedachten Kugel  $A_{\text{AE}}$ , deren Radius gleich dem Abstand zwischen Erde und Sonne ist:

$$I_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \cdot \frac{A_{\text{Sonne}}}{A_{\text{AE}}}. \quad (2.1)$$

Darin sind die Naturkonstanten das Plancksche Wirkungsquantum  $h$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und die Boltzmann-Konstante  $k_B$  enthalten. Die Integration des AM0-Spektrums über die Wellenlänge  $\lambda$  im kompletten Spektralbereich liefert die Solarkonstante  $S_0 = 1353 \text{ W/m}^2$  (vgl. Schwarzkörperspektrum:  $1342 \text{ W/m}^2$ ). Den Großteil ihrer

<sup>1</sup>ASTM G173-03

<sup>2</sup>ASTM E-490

Strahlungsleistung emittiert die Sonne im sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum um eine Wellenlänge von 500 nm. Die Leistungsdichte des AM0-Spektrums übersteigt in diesem Bereich bei einigen Wellenlängen die Leistungsdichte der berechneten Schwarzkörperstrahlung. Diese Abweichungen können damit erklärt werden, dass die Sonne kein idealer Planckscher Strahler ist und einige Prozesse außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes ablaufen. Der Verlauf des Schwarzkörperspektrums zeigt insgesamt aber eine gute Übereinstimmung mit dem tatsächlichen AM0-Sonnenspektrum. Insbesondere der Wellenlängenbereich von 600 nm bis 1300 nm ist für die vorliegende Arbeit relevant und wird durch die Schwarzkörperstrahlung gut angenähert.

## 2.2. Mehrfachsolarzellen

Um die zur Verfügung stehende Sonnenenergie mithilfe einer Solarzelle möglichst effizient in elektrischen Strom umzuwandeln, ist es wichtig, Materialien zu verwenden, die mit ihrer  $E_g$  exakt auf die spektrale Verteilung der Photonenenergie abgestimmt sind. Bei der Kombination der Materialien existieren allerdings aus Gründen der Praktikabilität einige Randbedingungen, die die Zusammenstellung verschiedener  $E_g$  stark einschränken. Es muss z.B. beachtet werden, dass sich die gewählten Materialien mit relativ geringen Herstellungskosten elektrisch zu einem Bauteil verbinden lassen. So ist die theoretisch optimale Kombination von  $E_g$  hinsichtlich einer maximalen  $\eta$  für eine Dreifachsolarzelle (1,89 eV / 1,28 eV / 0,84 eV für AM1.5d) praktisch kaum zu realisieren[WLA11]. Die Zielsolarzelle der vorliegenden Arbeit ist aus Materialien aufgebaut, die gitterangepasst auf GaAs/Ge gewachsen werden können und dennoch mit ihrer  $E_g$  relativ nahe an den optimalen Werten liegen. Dabei werden die Verbindungen GaInP (1,86 eV), GaAs (1,42 eV) und GaInNAs (0,9-1,0 eV) verwendet. Diese Halbleiter werden als Teilsolarzellen in einer Dreifachsolarzelle (3J-MJSC) zu einer elektrischen Reihenschaltung verbunden. Prinzipiell wäre auch eine 4J-MJSC bestehend aus GaInP/GaAs/GaInNAs(1,0 eV)/Ge denkbar. Allerdings sind die Anforderungen an die Stromproduktion im GaInNAs in einer 4J-MJSC sehr hoch. Zum Beispiel muss hier das GaInNAs eine interne Quanteneffizienz (engl. Internal Quantum Efficiency, IQE) von nahezu 100 % erreichen und die GaInNAs- $E_g$  kann aus Gründen der Stromanpassung nicht unterhalb von 1,0 eV gesenkt werden [GF02]. Zusätzlich ist die technologische Beherrschbarkeit einer MJSC aus 4 optisch aktiven Materialien deutlich herausfordernder als die einer MJSC mit 3 optisch aktiven Verbindungen.

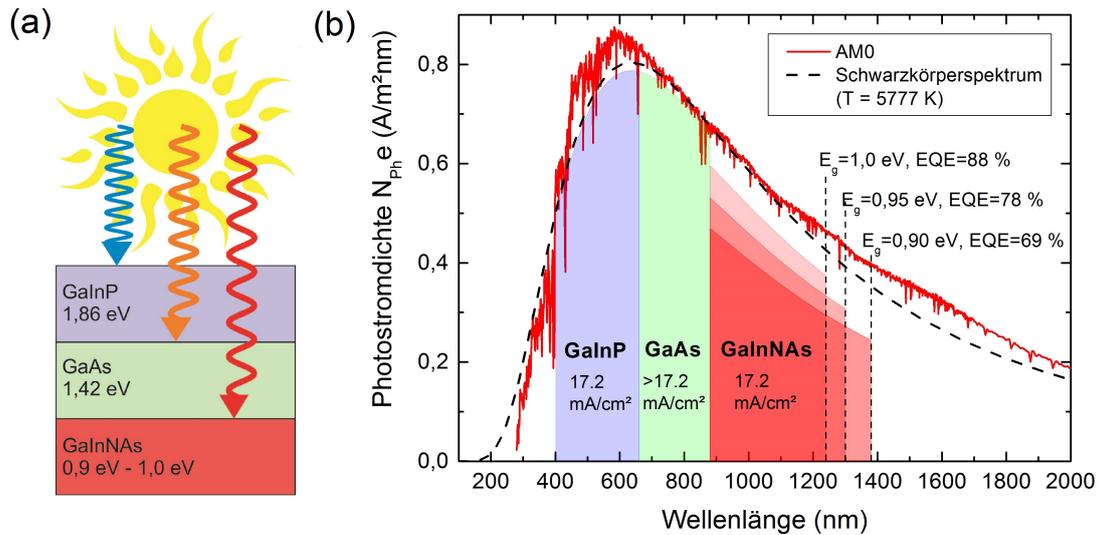
Ganz allgemein gilt, dass im Betrieb der MJSC ein Elektron in jeder Teilzelle durch Photoabsorption angeregt werden muss, damit Stromfluss entsteht. Kann in einer Teilzelle durch zu wenig Absorption oder durch zu hohe Verluste nicht die selbe Stromproduktion

erreicht werden wie in den anderen Teilsolarzellen, dann limitiert diese Teilzelle die MJSC. Die Gesamtstromerzeugung der MJSC ist somit nur noch so hoch wie die Stromproduktion der limitierenden Teilsolarzelle. Die erzeugten Spannungen der drei Teilsolarzellen addieren sich gemäß den Gesetzmäßigkeiten einer Reihenschaltung. Allgemein resultiert der relativ hohe Wirkungsgrad einer MJSC im Vergleich zu einer Einfachsolarzelle hauptsächlich aus den geringeren Thermalisierungsverlusten der erzeugten Ladungsträger bei einem gleichzeitigem Ausnutzen eines Großteils des Sonnenspektrums.

Die Abb. 2.2 (a) zeigt schematisch den Aufbau der 3J-MJSC, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden ist. An dieser Stelle soll nur auf die Anordnung der drei Teilsolarzellen eingegangen werden. Diese sind vom Substrat beginnend mit ansteigender Energielücke angeordnet. Die GaInP-Zelle absorbiert den Großteil des Sonnenlichtes bis zu ihrer  $E_g$  (blauer Pfeil) und lässt Photonen mit kleinerer Energie als die GaInP- $E_g$  (oranger Pfeil) in die darunter liegende GaAs-Teilsolarzelle passieren. Die GaInNAs-Teilsolarzelle erreichen schlussendlich nur noch Photonen mit kleineren Energien als die GaAs- $E_g$  (roter Pfeil). Da in diesem MJSC-Layout unter der GaInNAs-Teilzelle keine weitere Teilzelle vorhanden ist, ist es theoretisch möglich die GaInNAs- $E_g$  ins Infrarote hinein zu verschieben, um so die Absorption dieses Materials zu steigern. Je nachdem welche IQE die GaInNAs-Teilsolarzelle erreicht ist eine andere  $E_g$  dieses Materials erforderlich, um mindestens ebenso viel Strom wie die übrigen Teilsolarzellen zu erzeugen. Für die Berechnung der erforderlichen  $E_g$  des GaInNAs-Materials zur Stromanpassung an die GaAs- und GaInP-Teilzellen ist eine Betrachtung der spektralen Strahlungsdichte allein nicht geeignet. Hierbei kommt es nämlich nicht darauf an, welche absolute Energiedichte in einem Spektralbereich zur Verfügung steht, sondern wie hoch der dortige Photonenfluss ist. Jedes Photon kann unabhängig von seiner Energie nur ein Elektron erzeugen. Betrachten wir zunächst die für jede Teilzelle zur Verfügung stehende Photonenstromdichte pro Spektralbereich  $N_{Ph}$  nach dem Schwarzkörperspektrum. Aus dem spektralen Emissionsgrad  $I_\lambda$  kann die  $N_{Ph}$  durch Division mit der Energie der Photonen  $E_\lambda = hc/\lambda$  erhalten werden. Die somit für jede Teilzelle erhaltene  $N_{Ph}$  multipliziert mit der Elementarladung  $e$  und integriert über den Spektralbereich der jeweilige Teilzelle ergibt die Stromdichte  $J_{Ph,max}$ , die eine Teilzelle maximal erzeugen kann:

$$J_{Ph,max} = \int_{\lambda} \frac{I_\lambda e}{E_\lambda} d\lambda. \quad (2.2)$$

Die Abb. 2.2 (b) zeigt die  $N_{Ph}e$ , welche aus dem AM0-Spektrum (rot) und dem Schwarzkörperspektrum (schwarze gestrichelte Linie) berechnet wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt sich die folgende Diskussion auf das AM0-Spektrum. Die



**Abbildung 2.2.:** (a) Schematischer Aufbau einer 3J-Solarzelle. Von unten nach oben sind die Teilsolarzellen nach der Größe ihrer Energielücken angeordnet. (b) Photostromdichte des AM0-Standards (rot) und der Schwarzkörperstrahlung bei einer Temperatur von 5777 K (schwarz, gestrichelt). Die farbigen Flächen kennzeichnen den Spektralbereich der Absorption durch die verschiedenen Teilsolarzellen (blau: GaInP, grün: GaAs, rot: GaInNAs). Die Stromdichten welche die GaInP- und die GaAs-Teilzelle typischerweise erzeugen sind experimentelle Werte. Für die GaInNAs-Teilsolarzelle (rote Flächen) wurde für drei verschiedene  $E_g$  die notwendige mittlere EQE zur Stromanpassung an die übrigen Teilsolarzellen berechnet.

Verwendung eines AM1.5d/g-Spektrums würde für die hiermit erforderliche  $J_{Ph,max}$  geringfügig andere GaInNAs- $E_g$  ergeben [GF02].

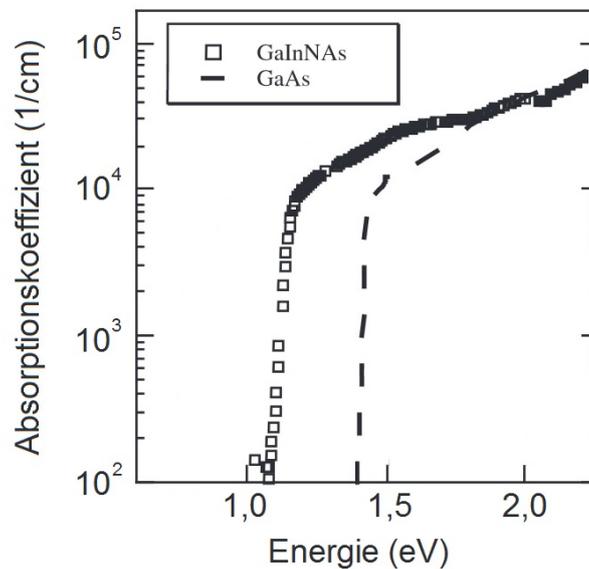
Die farblich hervorgehobenen Flächen kennzeichnen schematisch, welcher Spektralbereich durch welche Teilzelle abgedeckt wird. Photonen im Bereich von 400 nm bis 660 nm (blau) werden hauptsächlich von der GaInP-Teilzelle, Photonen von etwa 660 nm bis etwa 880 nm (grün) von der GaAs-Teilzelle und Photonen mit längeren Wellenlängen ab 880 nm (rot) von der GaInNAs-Teilzelle absorbiert. Kurzwelliges Licht unterhalb von 400 nm wird bereits von den Deckschichten der Solarzelle absorbiert und gelangt nur zu einem geringen Teil in die oberste Teilzelle. Die Photostromdichten sind mit den typischen mittleren IQEs (97 % für GaAs/GaInP, 88 % / 78 % / 69 % für GaInNAs) der einzelnen Teilzellen multipliziert worden. Die experimentelle Stromdichte, die eine GaInP/GaAs/Ge-MJSC unter AM0 auf Produktionsebene erzeugt, beträgt 17,2  $mA/cm^2$  [Gmb14] und wird von der GaInP-Teilsolarzelle limitiert. Für das GaInNAs ist eine Berechnung der zu erwartenden Stromdichte für die drei genannten  $E_g$  gezeigt. Zur Stromanpassung muss die GaInNAs-Teilzelle mindestens eine Stromdichte von 17,2  $mA/cm^2$  generieren, um den Photostrom der GaInP-Teilzelle erreichen zu können. Die Flächen der drei übereinanderliegenden Varianten für GaInNAs mit unterschiedlicher  $E_g$  sind gleich groß und entsprechen jeweils einer

Stromdichte von  $17,2 \text{ mA/cm}^2$ . Für verschiedene Energielücken ergeben sich nun unterschiedliche mittlere IQE, welche jeweils mindestens notwendige sind, um diese Stromdichte zu erreichen. Denn je kleiner die  $E_g$  des GaInNAs wird, desto weiter verschiebt sich dessen Absorptionskante in Richtung des Infraroten und desto breiter wird der Spektralbereich in dem das GaInNAs absorbieren kann. Die Berechnungen zeigen, dass die GaInNAs-Teilsolarzelle mit einer Energielücke von  $1,0 \text{ eV}$  im Mittel mindestens  $88 \%$  der verfügbaren Photonen im Spektralbereich von  $880 \text{ nm}$  bis  $1240 \text{ nm}$  in Photostrom umwandeln muss. Bei kleineren  $E_g$  von  $0,95 \text{ eV}$  ( $0,90 \text{ eV}$ ) genügt dagegen bereits eine mittlere IQE von  $78 \%$  ( $69 \%$ ) im Spektralbereich von  $880 \text{ nm}$  bis  $1305 \text{ nm}$  ( $1377 \text{ nm}$ ). Bei der Abstimmung des GaInNAs-Materials als unterste Teilzelle in einer 3J-MJSC existiert der eben diskutierte Freiheitsgrad in der Wahl der  $E_g$ . Soll das GaInNAs allerdings auch für die Verwendung in einer 4J-MJSC mit Ge als unterste Teilzelle geeignet sein, fällt dieser Freiheitsgrad weg. Denn dann müsste der Photonenfluss des Sonnenlichts nach dem Passieren der GaInNAs-Schicht noch hoch genug sein, um in der folgenden Ge-Zelle einen ausreichend hohen  $J_{ph}$  zur Stromanpassung zu erzeugen. Berechnungen zeigen, dass das nur für GaInNAs mit einer  $E_g \geq 1,0 \text{ eV}$  der Fall ist [GF02]. Die GaInNAs-Schichten in der vorliegenden Arbeit wurden daher zum Großteil auf eine  $E_g$  von  $1,0 \text{ eV}$  kalibriert, um die prinzipielle Verwendungsmöglichkeit des Materials in einer 4J-MJSC zu erhalten. Für die Herstellung einer 3J-MJSC wurde die  $E_g$  etwas abgesenkt, um die Stromproduktion zu erhöhen.

### 2.3. Der Absorptionskoeffizient von GaInNAs

Für Photonen mit einer Energie  $E$  lässt sich die mittlere Eindringtiefe  $1/\alpha(E)$  des GaInNAs-Materials definieren. Dabei steht  $\alpha(E)$  für den Absorptionskoeffizienten des GaInNAs-Materials und ist ein Maß dafür, wie stark ein Photon mit dem Halbleitermaterial wechselwirkt. In der Literatur finden sich Messungen der Absorption von GaInNAs mit unterschiedlicher Komposition. Der Absorptionskoeffizient hängt hauptsächlich von der Zustandsdichte, der Lage der Bandminima und der Bandlücke des Materials - also von intrinsischen Materialparametern - ab. Der genaue Ablauf und die Qualität des Epitaxieprozesses beeinflussen diese Parameter allerdings nur sehr wenig. Somit können die Literaturangaben des  $\alpha(E)$  in guter Näherung für die hergestellten GaInNAs-Schichten aus dieser Arbeit verwendet werden. Abbildung 2.3 zeigt die Messung des  $\alpha(E)$  mittels Ellipsometrie an einer GaInNAs-Schicht mit einer Bandlücke von etwa  $1,15 \text{ eV}$  nach Geisz *et al.* [GF02]. Zum Vergleich ist zusätzlich der  $\alpha(E)$  von GaAs angegeben. Der spektrale Verlauf des  $\alpha(E)$  der GaInNAs- und GaAs-Schicht zeigt in Ansätzen die für einen direkten Halbleiter typische quadratwurzelartige Abhängigkeit von der Energie. Diese theoretische Abhängigkeit folgt letztendlich aus der Zustandsdichte der beim Interbandübergang be-

teiligten Bänder, da die Zustandsdichte in der parabolischen Näherung der Dispersion proportional zu  $\sqrt{E}$  ist. Bei vergleichbarem Abstand zur Bandkante liegt der  $\alpha(E)$  für GaInNAs in der selben Größenordnung wie der des GaAs. Aus der zitierten Messung lässt sich in erster Näherung der  $\alpha(E)$  für eine 1,0 eV GaInNAs-Schicht extrapolieren, indem die Messwerte um 0,15 eV zu kleineren Energien verschoben werden. Für diesen Fall erhält man einen  $\alpha(E) \approx 1,0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  nahe der Bandkante bei 1,0 eV. Aufgrund der zuvor beschriebenen Abhängigkeit des  $\alpha(E)$  von der Energie steigt der  $\alpha(E)$  für Photonen mit zunehmender Energie bis auf  $\approx 2,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  knapp unterhalb der GaAs Bandkante bei 1,42 eV an.



**Abbildung 2.3.:** Absorptionskoeffizient einer auf GaAs gitterangepassten GaInNAs-Schicht mit einer Energielücke von 1,15 eV im Vergleich zu dem Absorptionskoeffizienten von GaAs. Nach Geisz et al. [GF02].

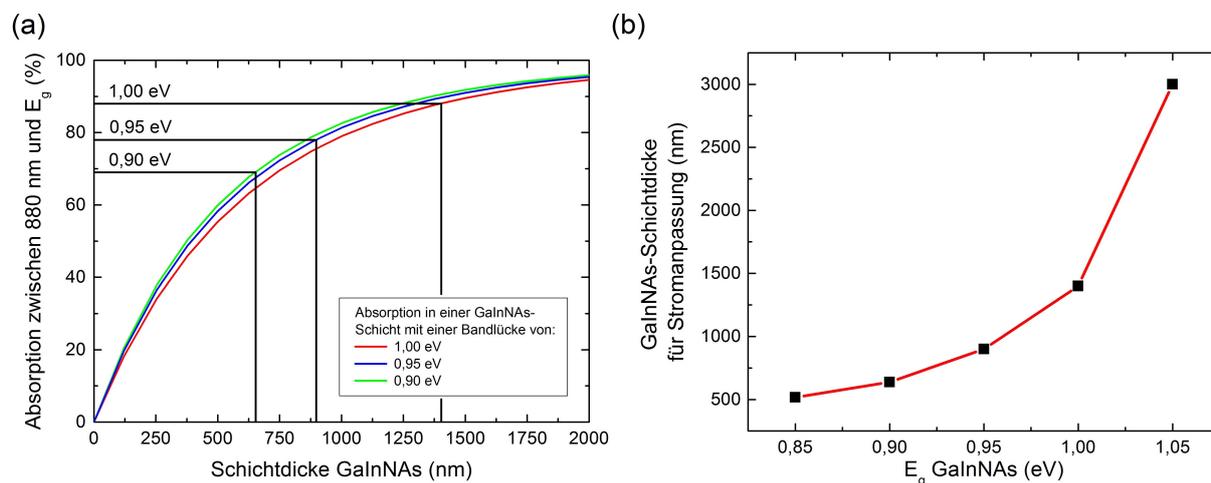
## 2.4. Absorptionlängen im GaInNAs

In Kap. 2.2 wurde bereits erwähnt, dass eine GaInNAs-Teilzelle mindestens eine Photostromdichte von  $17,2 \text{ mA/cm}^2$  generieren muss, um den Photostrom der übrigen Teilzellen in einer GaInP/GaAs basierten MJSC auszugleichen. Auf Grundlage dieses Wertes wurde abhängig von der  $E_g$  des GaInNAs berechnet, welchen Anteil der Photonendichte des Schwarzkörperspektrums die GaInNAs-Teilsolarzelle in ihrem Spektralbereich in Stromfluss umwandeln muss. Im Folgenden sollen diese Berechnungen weitergeführt werden. Es werden für das GaInNAs mit unterschiedlichen Energielücken unter Verwendung des  $\alpha(\lambda)$  des GaInNAs-Materials Schichtdicken berechnet, die mindestens notwendig sind, um ge-

nügend Photonen zu absorbieren. Die sich daraus ergebenden Schichtdicken geben zudem an, bis zu welcher Distanz Ladungsträger im GaInNAs diffundieren oder driften müssen, damit eine Photostromdichte von  $17,2 \text{ mA/cm}^2$  unter AM0 erreicht werden kann. Wie zuvor beschränken sich die Betrachtungen auf den AM0-Standard und zu dessen Näherung wird auf das Plancksche Schwarzkörperspektrum bei einer Temperatur von  $5777 \text{ K}$  zurückgegriffen. Der gesamte Anteil der absorbierten Photonen im Spektralbereich von der GaAs-Bandkante bis zur  $E_g$  des GaInNAs-Materials ergibt sich in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  der GaInNAs-Schicht aus der folgenden Formel:

$$Absorption(d)_{GaInNAs} = \frac{\int_{\lambda} \frac{I_{\lambda} e}{E_{\lambda}} (1 - e^{-\alpha(\lambda)d}) d\lambda}{\int_{\lambda} \frac{I_{\lambda} e}{E_{\lambda}} d\lambda}. \quad (2.3)$$

Für GaInNAs-Materialien mit unterschiedlicher  $E_g$  wurden angepasste  $\alpha(\lambda)$  verwendet. Die  $\alpha(\lambda)$  wurden aus der in Kap. 2.3 zitierten Messung für die verschiedenen  $E_g$  des GaInNAs-Materials extrapoliert. Die Abb. 2.4 (a) zeigt die berechnete  $Absorption(d)_{GaInNAs}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  des GaInNAs für die Energielücken  $1,0 \text{ eV}$  (rot),  $0,95 \text{ eV}$  (blau) und  $0,90 \text{ eV}$  (grün). Diese drei Energielücken sind insbesondere relevant für GaInNAs-Material, das zur Integration in MJSC gedacht ist. Die gesamte Absorption steigt für alle drei Varianten bis zu einer Schichtdicke von  $500 \text{ nm}$  sehr



**Abbildung 2.4.:** (a) Dargestellt ist die anteilige gesamte Absorption im Spektralbereich von  $880 \text{ nm}$  (GaAs-Bandkante) bis zur  $E_g$  ( $1,0 \text{ eV}$  (rot),  $0,95 \text{ eV}$  (blau) und  $0,90 \text{ eV}$  (grün)) der GaInNAs-Absorptionsschicht in Abhängigkeit von deren Schichtdicke  $d$ . (b) Mindestdicke der GaInNAs-Schicht für Stromanpassung in Abhängigkeit von deren Energielücke. Die Photoendichte der gezeigten Berechnungen ist nach dem Planckschen Schwarzkörperspektrum für  $T = 5777 \text{ K}$  verteilt.

rasch auf über 55 % an. Sie erhöht sich dann weiter bis zu einer Dicke von 1000 nm auf über 78 % und geht schließlich langsam in die Sättigung über. Ab einer Schichtdicke von 1500 nm werden mindestens 89 % erreicht. Um etwa 98 % der Photonen zu absorbieren wird eine GaInNAs-Schicht mit etwa 3000 nm Dicke benötigt. Als Orientierungshilfe sind in der Abbildung für die drei verschiedenen  $E_g$  des GaInNAs Linien eingezeichnet, die in horizontaler Höhe jeweils bei der dafür notwendigen mittleren Absorption zur Stromanpassung auf eine  $J_{Ph}$  von 17,2 mA/cm<sup>2</sup> liegen. Die notwendigen mittleren Absorptionen wurden bereits in Kap. 2.2 berechnet. An den Schnittpunkten der vertikalen Linien mit der Abszissenachse kann die Schichtdicke  $d$  abgelesen werden, die eine GaInNAs-Schicht mit einer bestimmten  $E_g$  mindestens haben muss, um diesen Wert zu erreichen. Demzufolge benötigt man mindestens 1400 nm GaInNAs mit einer  $E_g$  von 1,0 eV, 900 nm GaInNAs mit einer  $E_g$  von 0,95 eV oder 640 nm GaInNAs mit einer  $E_g$  von 0,90 eV, um entsprechend viele Photonen zu absorbieren. In Abb. 2.4 (b) sind die notwendigen Schichtdicken in Abhängigkeit der GaInNAs- $E_g$  graphisch dargestellt. Theoretisch wäre es mit GaInNAs bis zu einer  $E_g$  von 1,05 eV möglich die erforderliche  $J_{Ph}$  zu erreichen. Allerdings wäre dann eine 3000 nm dicke GaInNAs erforderlich, um genügend viele Photonen zu absorbieren. Eine weitere Verringerung der  $E_g$  von 0,90 eV auf 0,85 eV würde die notwendige Dicke nur noch verhältnismäßig wenig von 640 nm auf 520 nm absenken; vor allem da die Photonendichte im Infraroten kontinuierlich abnimmt. Bisher wurde immer nur die Photonenabsorption betrachtet und vorausgesetzt, dass alle photo-generierten Ladungsträger auch zum Photostrom beitragen. In der Realität haben diese Ladungsträger im GaInNAs allerdings durch ihre verhältnismäßig kurze Lebensdauer nur eine geringe Diffusionslänge. Die eben gezeigten Berechnungen können daher auch anders interpretiert werden. Etwa kann in einer GaInNAs-Schicht mit einer  $E_g$  von 0,90 eV ein ausreichend hoher  $J_{Ph}$  erzeugt werden, wenn Ladungsträger, die innerhalb der ersten 640 nm im GaInNAs absorbiert wurden, den pn-Übergang erreichen können. Wird dagegen eine GaInNAs-Schicht mit einer  $E_g$  von 1,0 eV verwendet, so müssen auch Ladungsträger, die in einer Tiefe von bis zu 1400 nm erzeugt werden den Weg zum pn-Übergang zurücklegen, damit eine ausreichend hohe  $J_{Ph}$  zustandekommen kann. Diese Berechnungen zeigen damit auch, dass die Wahl der  $E_g$  einen großen Einfluss auf die erforderliche Diffusions- und Driftlänge der Ladungsträger hat. Die Anforderungen an den Ladungstransport im GaInNAs für die Verwendung in einer Vierfachsolarzelle sind daher deutlich höher als in einer Dreifachsolarzelle. Denn wie bereits erwähnt wurde, wirkt sich eine GaInNAs-Schicht mit einer  $E_g$  von  $< 1,0$  eV in einer Vierfachsolarzelle stromlimitierend aus und ist daher wenig sinnvoll. Zusätzlich ergibt sich durch das Verringern der  $E_g$  der Nachteil, dass die potentiell erreichbare offene Klemmspannung  $V_{OC}$  (engl. **O**pen **C**ircuit **V**oltage,  $V_{OC}$ ) der GaInNAs-Teilsolarzelle abnehmen würde. Der Leistungsgewinn durch die höhere  $V_{OC}$  des GaInNAs-Materials, verglichen mit der einer Ge-Teilsolarzelle, würde damit ebenfalls abnehmen. In der Praxis

sollte bei der Abstimmung des GaInNAs für die Verwendung in einer Dreifachsolarzelle die  $E_g$  so hoch wie möglich gewählt werden, um einen hohen  $V_{OC}$  zu erzeugen. Gleichzeitig muss die  $E_g$  aber auch so klein wie nötig sein, um die notwendige Absorption zur Stromanpassung zu erhalten. Wie bereits erwähnt wurde das GaInNAs für die Materialoptimierung in dieser Arbeit zum Großteil auf eine  $E_g$  von etwa 1,0 eV eingestellt. Diese Wahl wurde getroffen, um zu untersuchen inwieweit der in der Praxis maximal mögliche Leistungsgewinn einer Dreifachsolarzelle durch Verwendung einer GaInNAs-Teilsolarzelle erreicht werden kann. Ungeachtet der Herausforderungen bzgl. einer hohen notwendigen Diffusions- und Driftlänge der Ladungsträger bietet sich so grundsätzlich die Möglichkeit, das Material in eine Vierfachsolarzelle zu integrieren. Die Energielücke des GaInNAs-Materials, das zum Überwachsen mittels MOVPE bestimmt war, wurde dagegen leicht verringert, um die Stromproduktion der GaInNAs-Teilsolarzelle zu erhöhen. Die Schichtdicke des GaInNAs-Materials im Referenzdesign der GaInNAs-Solarzellen (vgl. Kap. 6.1) wurde je nach Anforderung gewählt. Standardmäßig wurde eine Dicke von 1600 nm verwendet, wenn GaInNAs-Solarzellen gewachsen wurden, die für die Integration in eine MJSC geeignet sein sollen. Diese Schichtdicke ist ausreichend, um in GaInNAs mit einer  $E_g < 1,0$  eV über 90 % der Photonen zu absorbieren.

## 2.5. Diffusionslängen und Kristalldefekte im GaInNAs

Die durch Absorption von Photonen im GaInNAs erzeugten Elektronen und Löcher müssen zu den angrenzenden Schichten gelangen. Beim dafür erforderlichen Ladungsträgertransport ist es entscheidend, ob das GaInNAs n-leitend oder p-leitend ist. Denn im Fall der n-Leitung sind die Minoritätsladungsträger Löcher und im Fall der p-Leitung sind sie Elektronen. Den Minderheitsladungsträgern kann eine Diffusionslänge  $L_{e,h}$  zugeordnet werden. Die Strecke  $L_{e,h}$  legen die Elektronen bzw. Löcher im Mittel durch Diffusion zurück, bevor sie strahlend oder nichtstrahlend rekombinieren. Das GaInNAs in der vorliegenden Arbeit hat sich fast ausschließlich als p-leitend herausgestellt. Daher beschränkt sich die folgende Diskussion auf Elektronen als Minderheitsladungsträger. Für Löcher würden sich Werte in ähnlicher Größenordnung ergeben. Die  $L_e$  ergibt sich mit der mittleren Lebensdauer der Elektronen  $\tau_e$  und deren Diffusionskoeffizienten  $D_e$  aus dem folgendem Zusammenhang:

$$L_e = \sqrt{D_e \cdot \tau_e}. \quad (2.4)$$

In der Literatur finden sich für Ga(In)NAs mit einer  $E_g$  von etwa 1,0 eV Lebensdauern  $\tau_e$  im Bereich von unter 1 ns [JBY<sup>+</sup>07], [MLJ<sup>+</sup>00] (vgl. GaAs:  $\tau_e \approx 10$  ns [SN07]).

Die  $D_e$  ist bis auf den Faktor  $k_B T/e$  mit der Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_e$  identisch. Literaturwerte für die  $\mu_e$  liegen im Bereich von 100 - 300  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [KAS<sup>+</sup>00], [LPTL01], [KKA<sup>+</sup>02] (vgl. GaAs:  $\mu_e \approx 8500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [SN07]). Genauere Untersuchungen legen nahe, dass Streuung an N-Ketten die  $\mu_e$  auf Werte unterhalb von 300  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  limitiert [FLOO06]. Die Diffusionslänge  $L_e$  lässt sich nun mit  $\mu_e = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\tau_e = 1 \text{ ns}$  zu etwa 0,55  $\mu\text{m}$  abschätzen (vgl. GaAs:  $\approx 14,5 \mu\text{m}$ ) und liegt experimentell wahrscheinlich unter diesem Wert. Insbesondere durch den Vergleich der  $L_e$  im GaInNAs mit der im GaAs wird deutlich, dass die üblicherweise erreichbare Diffusionslänge der Minderheitsladungsträger nicht ausreicht, um hohe Quanteneffizienzen im GaInNAs zu erzielen.

Die Ursache für die limitierte Diffusionslänge dieses Materials liegt in einer Vielzahl von Kristalldefekten, die während des Wachstums des GaInNAs entstehen. Dabei kommt es weniger darauf an mit welchem Verfahren das GaInNAs gewachsen wurde. So wurden zum Beispiel vergleichbar tiefe Störstellen in GaInNAs-Schichten gefunden, die in verschiedenen Prozessen mittels MBE oder MOCVD gewachsen wurden. Es hat sich experimentell gezeigt, dass die  $L_{e,h}$  im GaInNAs aus diesen beiden Prozessen miteinander vergleichbar ist [PJK<sup>+</sup>03]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die  $L_{e,h}$  von Kristalldefekten limitiert wird, die materialspezifisch und nicht prozessspezifisch sind. Hierfür wird insbesondere der Einbau des relativ kleinen und sehr elektronegativen N-Atoms verantwortlich gemacht. In der Literatur finden sich viele Berichte über verschiedene Kristalldefekte im GaInNAs. Einige davon können durch thermisches Ausheilen behoben werden, aber andere haben sich dem gegenüber als stabil gezeigt [KKR<sup>+</sup>01] [AAL<sup>+</sup>02]. Obwohl bislang nicht alle Defekte identifiziert werden konnten, gibt es Hinweise auf  $\text{As}_{\text{Ga}}$ -Substitutionsatome [TBC<sup>+</sup>01] [TBH<sup>+</sup>01], N-Atome auf Zwischengitterplätzen [AAL<sup>+</sup>02] [SCH<sup>+</sup>01] und N-N Kettenanordnungen [KZ01] [VLN<sup>+</sup>08]. Die genannten Defekte können sich ganz unterschiedlich auf die elektronischen Eigenschaften des GaInNAs-Materials auswirken. Aber besonders Defekte welche wie eine elektrisch aktive Dotierung wirken, sind für die GaInNAs-Solarzellen aus dieser Arbeit relevant. Unbeabsichtigt dotiertes GaInNAs-Material aus dem MBE-Prozess zeigt für gewöhnlich eine p-Dotierung im Bereich von  $10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Für diese p-Dotierung werden vor allem Ga-Leerstellen als Defekte verantwortlich gemacht [THS<sup>+</sup>03] [LPAD01] [JWZK03]. Es gibt allerdings auch Hinweise auf n-dotierend wirkende Defekte in der Literatur [KGF<sup>+</sup>00] [LPHK15]. So wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass bei bestimmten Wachstumsbedingungen GaInNAs hergestellt werden kann, bei dem offensichtlich Defekte wie Donatoren wirken (siehe Kap. 7.3).

## 2.6. Simulation der Bandstruktur einer GaInNAs-Solarzelle

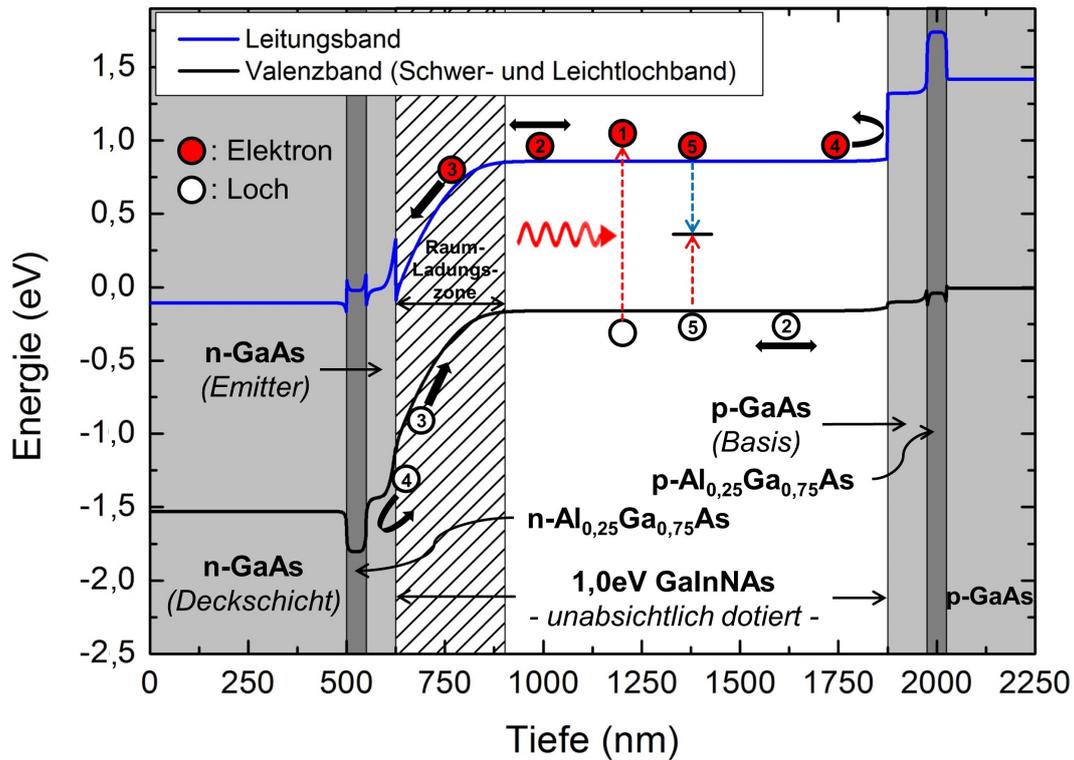
Neben der optischen Absorption des GaInNAs-Materials sind zum Verständnis einer GaInNAs-Solarzelle die elektronischen Transportprozesse innerhalb der Energiebänder relevant. Die Kenntnis des elektronischen Verlaufs von der Leitungs- und Valenzbandkante liefert dazu einen wichtigen Beitrag. Durch die Berechnung dieser Bänder soll ein qualitatives Bild erhalten werden, das als Grundlage zum Verständnis dieser Prozesse dient. Die jetzt und im späteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten Simulationen wurden mit der kommerziellen Software *nextnano++*<sup>3</sup> angefertigt. Diese Software berechnet mithilfe verschiedener quantenmechanischer Modelle die elektronischen Eigenschaften von Halbleiterstrukturen. Für diese Simulationen wurde das Modell der Einband-Schrödingergleichung verwendet. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das Leitungsband ( $\Gamma_6$ -Band) und die drei Valenzbänder (Leichtloch-, Schwerloch- und das abgespaltene Loch-Band) nicht wechselwirken. Der sich ergebende Bandverlauf wird durch eine selbstkonsistente Lösung der Poisson- und Schrödingergleichung erhalten. Einflüsse durch Gitterverspannung und dadurch hervorgerufene piezoelektrische Felder müssen nicht berücksichtigt werden, da alle verwendeten Materialien in der Simulation (und näherungsweise auch im Experiment) die gleiche Gitterkonstante besitzen. Die Abb. 2.5 zeigt die Simulation des Leitungs- (blaue Linie) und des Valenzbandes (schwarze Linie) am Gamma-Punkt einer typischen GaInNAs-Solarzelle aus dieser Arbeit.

Das Schwerloch- und das Leichtlochband sind am  $\Gamma$ -Punkt entartet und besitzen daher eine identische Energie. Der verwendete Schichtaufbau stellt das Referenzdesign der GaInNAs-Teilsolarzellen dar (vgl. Anh. B Tab. B.6) und wurde standardmäßig für die Herstellung der GaInNAs-Solarzellen verwendet. Auf verschiedene Optimierungen und Änderungen dieses Aufbaus wird im Folgenden gesondert hingewiesen, sofern diese relevant zur Interpretation der Ergebnisse werden. Die unabsichtlich dotierte GaInNAs-Schicht (weiß) besitzt die elektrisch aktive Dotierkonzentration  $N_{eff,active}$ :

$$N_{eff,active} = N_{a,active} - N_{d,active} \quad (2.5)$$

Diese Differenz kann durch verschiedene Kombinationen der Akzeptoren  $N_{a,active}$  und Donatoren  $N_{d,active}$  dieselbe  $N_{eff,active}$  ergeben. Die GaInNAs-Schicht wurde für die Simulation auf Basis von ECV-Charakterisierungen (engl. **E**lectrochemical **C**apacitance **V**oltage, ECV) als p-leitend mit einer  $N_{eff,active}$  von  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Diese Dotierkonzentration konnte in guter Näherung durch ECV-Charakterisierungen als

<sup>3</sup><http://www.nextnano.com>



**Abbildung 2.5.:** Simulation von Leitungs- und Valenzbandverlauf unter Verwendung des Referenzdesigns einer 1,0 eV GaInNAs-Solarzelle dieser Arbeit. In der GaInNAs-Absorptionsschicht kommt es nach einer Photoabsorption zu Drift- und Diffusionsprozessen der erzeugten Ladungsträger. Nicht alle Ladungsträger erreichen innerhalb ihrer Lebensdauer die Raumladungszone und tragen zum Stromfluss bei. In der GaInNAs-Schicht finden (1) Absorption, (2) Diffusion, (3) Drift, (4) Blockade der Ladungsträger durch Bandoffsets und (5) Rekombination von Ladungsträgern statt.

Mittelwert für GaInNAs-Schichten, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, bestimmt werden. Daraus folgt, dass  $N_{a,active} > N_{d,active}$  ist. Verwendet man diese Konzentration als Parameter für die GaInNAs-Schicht der Simulation, so dehnt sich die Raumladungszone (schraffierter Bereich) beginnend bei dem n-GaAs Emitter etwa 280 nm in die GaInNAs-Absorptionsschicht aus. Im Folgenden werden die Ladungsträgerbewegungen innerhalb der GaInNAs-Absorptionsschicht nach einer Photonenabsorption erläutert. Die in die Solarzellen einfallenden Photonen mit Energien von über 1,0 eV (roter oszillierender Pfeil) können Elektronen (rote Kreise) aus dem Valenzband in das Leitungsband anheben (Prozess „1“), wobei im Valenzband Löcher (weiße Kreise) zurückbleiben. Die Ladungsträger relaxieren unter Emission von Phononen innerhalb weniger Picosekunden bis an die Bandkanten. Im Leitungsband sind diese Elektronen nun Minoritätsladungsträger und diffundieren (waagrechte schwarze Doppelpfeile, Prozess „2“) aufgrund ihrer thermischen Energie  $k_B T$  zufällig in alle Raumrichtungen. Zunächst gibt es außerhalb

der Raumladungszone keinen Netto-Stromfluss, da die Löcher im Valenzband ebenfalls nur ungerichtet diffundieren. Die Ladungstrennung und damit das Entstehen eines Photostroms erfolgt, sobald die Elektronen die Raumladungszone erreichen oder falls die Photonen direkt dort absorbiert werden. In diesem Bereich existiert durch die Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes ein internes elektrisches Feld, wodurch der Diffusion der Elektronen eine Driftkomponente (schwarze Einfachpfeile, Prozess „3“) in Richtung des n-GaAs Emitters überlagert wird. Die Löcher driften ihrerseits vom n-GaAs Emitter weg. Wenn ein Elektron die Raumladungszone erreicht hat, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es bis in den n-GaAs-Emitter gelangt nahezu gleich 1. Im n-GaAs Emitter ist das Elektron nun ein Majoritätsladungsträger und kann zu den metallischen Vorderseitenkontakten abgeführt werden. Löcher, die trotz des elektrischen Feldes in der Raumladungszone in die falsche Richtung diffundieren, werden an der n-Aluminiumgalliumarsenid-Fensterschicht ( $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ ) durch den Sprung der Bandkante davon abgehalten den n-Kontakt zu erreichen. Elektronen, die außerhalb der Raumladungszone in die falsche Richtung diffundieren, können ihrerseits den p-Kontakt wegen dem Leitungsbandoffset an der Grenzfläche GaInNAs/p-GaAs-Basis bzw. an der Grenzfläche p-GaAs/p- $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Rückseitenfeld nur schwer erreichen (gebogener Pfeil, Prozess „4“). Die Photostromdichte  $J_{Ph}$  ergibt sich allgemein aus der Summe zweier Komponenten. Im Kurzschlussfall der Solarzelle ist zudem die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  gleich der  $J_{Ph}$

$$J_{Ph} = J_{SC} = J_{Drift} + J_{Diffusion}. \quad (2.6)$$

Dabei ist  $J_{Drift}$  die Driftstromdichte, die von Photonen erzeugt wird, die in der Raumladungszone absorbiert werden. Die dort erzeugten Elektronen haben eine verschwindend geringe Rekombinationswahrscheinlichkeit, da sie durch die hohe lokale elektrische Feldstärke von über 60 kV/cm innerhalb ihrer Lebensdauer getrennt werden können.  $J_{Diffusion}$  steht für die Diffusionsstromdichte, die von Ladungsträgern hervorgerufen wird, die außerhalb der Raumladungszone erzeugt werden, aber innerhalb ihrer Lebensdauer bis in die Raumladungszone diffundieren und dort getrennt werden. Ladungsträger, die rekombinieren bevor sie die Raumladungszone erreichen (z.B. nichtstrahlend, Prozess „5“), tragen nicht zu der  $J_{Ph}$  bei. In Kap. 2.5 wurde die Diffusionslänge der Elektronen auf Grundlage von Literaturwerten im p-GaInNAs zu etwa 0,5  $\mu\text{m}$  berechnet und in Kap. 6.5 wird die Diffusionslänge im GaInNAs-Material, das im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, experimentell auf ein Intervall von 220 nm bis 720 nm abgeschätzt.

## 2.7. Die Raumladungszone im GaInNAs in Abhängigkeit der Akzeptorkonzentration

In Kap. 2.4 und 2.5 wurde hergeleitet, dass die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in einer 1,0 eV GaInNAs-Verbindung in der Größenordnung von 0,5  $\mu\text{m}$  liegt und es etwa 1,4  $\mu\text{m}$  GaInNAs benötigt, um unter AM0 genügend Photonen zur Stromanpassung für die Verwendung in einer Dreifachsolarzelle zu absorbieren. Durch den Vergleich dieser Werte wird ersichtlich, dass allein durch Diffusion der Ladungsträger kein ausreichender Photostrom erzeugt werden kann. Dafür müsste die Diffusionslänge  $L_e$  in etwa dreimal so groß sein wie die erforderliche Dicke des GaInNAs, um genügend Photonen zur Stromanpassung zu absorbieren. Im GaInNAs muss daher die Ladungsträgerextraktion durch ein internes elektrisches Feld beschleunigt werden (das ist z.B. im GaAs und GaInP nicht notwendig). Die effektivste Methode dieses Ziel zu erreichen ist die Verbreiterung der Raumladungszone vom pn-Übergang aus bis weit in die GaInNAs-Absorptionsschicht hinein. In Abb. 2.5 wurde die Verarmungszone für eine typische elektrisch aktive Akzeptorkonzentration von  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  simuliert. Wie zu erkennen ist, erstreckt sich die Raumladungszone über etwa 280 nm im GaInNAs. Innerhalb dieser relativ geringen Ausdehnung werden allerdings nicht genügend Photonen absorbiert (vgl. Abb. 2.4), sodass die  $J_{Drift}$  noch nicht ausreicht, um die  $J_{Ph}$  soweit zu erhöhen, damit eine Stromanpassung erreicht werden kann. Die Breite der Raumladungszone wird hauptsächlich von der elektrisch aktiven Dotierung im GaInNAs beeinflusst. Die Extraktion der photo-generierten Ladungsträger in der p-i-n-Struktur hängt daher in direkter Weise mit der Höhe der Dotierkonzentration zusammen. Diese Dotierung ist somit einer der wichtigsten Parameter, den es während der Herstellung einer GaInNAs-Teilsolarzelle zu kontrollieren gilt. Das in dieser Arbeit hergestellte GaInNAs war, bis auf wenige Ausnahmen, p-leitend. Die Diskussion der Raumladungszone beschränkt sich daher nur auf die Akzeptorkonzentration  $N_a$  im GaInNAs. Wie bereits deutlich geworden ist, ist es bei der für das GaInNAs typischen Dotierkonzentration in der Größenordnung von mehreren  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  nicht möglich eine hohe  $J_{Drift}$  zu erzeugen (vgl. Kap. 6.4). Im Folgenden wird die Ausdehnung der Raumladungszone  $W_{RLZ}$  im GaInNAs für einen n-GaAs/p-GaInNAs-Hetero- und einen n-GaInNAs/p-GaInNAs-Homoübergang in Abhängigkeit der Dotierkonzentration im GaInNAs berechnet und diskutiert. Auf Grundlage dieser Berechnungen soll abgeschätzt werden, bis auf welchen Wert die Dotierkonzentration verringert werden muss, damit die  $J_{Drift}$  stark genug ansteigt, um einen ausreichenden Photostrom zu erzeugen. Dabei ist beim Heteroübergang nur der Teil der Raumladungszone  $W_{RLZ,p-GaInNAs}$  im p-GaInNAs relevant, da in einer 3J-MJSC keine Photonen mit Energien oberhalb der GaAs- $E_g$  die GaInNAs-Teilzelle erreichen und daher im n-GaAs-Emitter keine Absorption stattfinden wird. Im Homoübergang absorbiert der n-GaInNAs-Emitter allerdings

zusätzlich zur p-GaInNAs-Absorptionsschicht. Daher muss ebenfalls der Anteil der Raumladungszone  $W_{RLZ,n-GaInNAs}$  im n-GaInNAs berücksichtigt werden, in dem erzeugte Ladungsträger ebenfalls effektiv getrennt werden. Insgesamt ergibt sich für die Breite der Raumladungszone im Homoübergang  $W_{RLZ} = W_{RLZ,n-GaInNAs} + W_{RLZ,p-GaInNAs}$ . Die Breite der Raumladungszone kann allgemein durch Lösen der Poisson-Gleichung unter Voraussetzung der Kontinuität der dielektrischen Verschiebung an der Grenzfläche zwischen p- und n-leitendem Material berechnet werden. Liegt keine äußere Spannung an, können folgende Zusammenhänge verwendet werden ([Liu05]):

$$W_{RLZ,p-GaInNAs} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S\varepsilon_0 N_d V_{bi}}{e N_a (N_d + N_a)}}, \quad W_{RLZ,n-GaInNAs} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S\varepsilon_0 N_a V_{bi}}{e N_d (N_d + N_a)}}; \quad (2.7)$$

mit:

$$V_{bi} = \frac{\Delta E_C - \Delta E_V}{2e} + \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_{i,GaInNAs} n_{i,GaAs}} \right) + \frac{k_B T}{2e} \ln \left( \frac{N_{vb,GaAs} N_{cb,GaInNAs}}{N_{cb,GaAs} N_{vb,GaInNAs}} \right),$$

$$n_{i,GaInNAs} = \sqrt{N_{cb,GaInNAs} N_{vb,GaInNAs}} \exp \left( -\frac{E_{g,GaInNAs}}{2k_B T} \right),$$

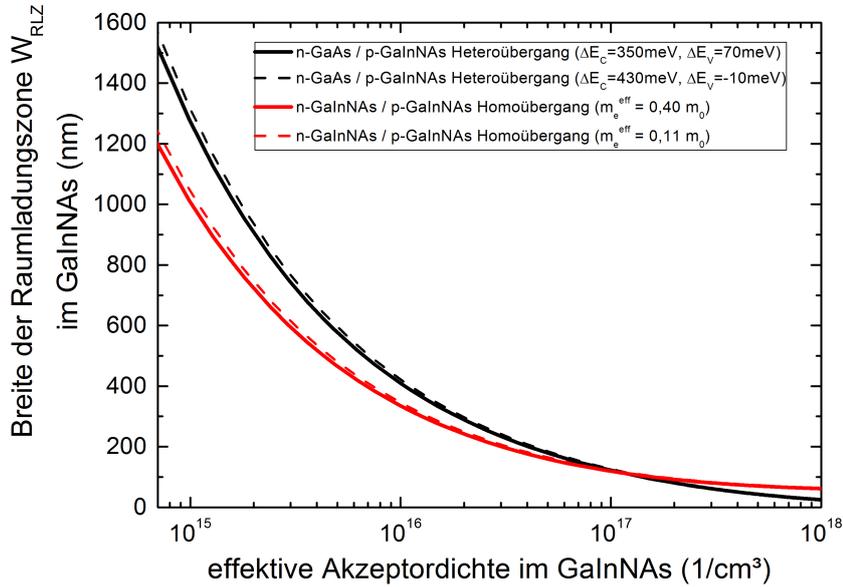
$$n_{i,GaAs} = \sqrt{N_{cb,GaAs} N_{vb,GaAs}} \exp \left( -\frac{E_{g,GaAs}}{2k_B T} \right),$$

$$N_{cb,GaInNAs} = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_{eff,GaInNAs}}{h^2 e} \right)^{\frac{3}{2}},$$

$$N_{cb,GaAs} = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_{eff,GaAs}}{h^2 e} \right)^{\frac{3}{2}},$$

$$N_{vb,GaInNAs}(N_{vb,GaAs}) = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_{eff,GaAs/GaInNAs}}{h^2 e} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Der Realitätsbezug der Berechnungen hängt allerdings von den verwendeten Materialparametern ab. Für GaAs finden sich in der Literatur zahlreiche gut übereinstimmende Parametersätze. Für GaInNAs sind dagegen wesentlich weniger Materialparameter verfügbar, noch dazu unterscheiden sich die berichteten Werte oftmals stark und sind teilweise



**Abbildung 2.6.:** Berechnung der Raumladungszonenbreite  $W_{RLZ} = W_{RLZ,n-GaInNAs} + W_{RLZ,p-GaInNAs}$  für einen n-GaAs/p-GaInNAs-Heteroübergang (schwarz) und einen n-GaInNAs/p-GaInNAs-Homoübergang (rot) in Abhängigkeit der Akzeptorkonzentration  $N_a$  im GaInNAs. Die  $W_{RLZ}$  im Heteroübergang wurde zusätzlich in einer Alternativrechnung mit anderen Bandkantendiskontinuitäten berechnet (schwarz gestrichelt) und die  $W_{RLZ}$  im Homoübergang zusätzlich mit einer anderen effektiven Masse  $m_e^{eff}{}_{GaInNAs} = 0,11 m_0$  (rot gestrichelt).

sogar widersprüchlich. Insbesondere muss beachtet werden, dass Literaturwerte oftmals nicht für GaInNAs-Material mit exakt derselben Zusammensetzung gefunden werden können. Die Abb. 2.6 zeigt die Berechnung der  $W_{RLZ}$  für einen n-GaAs/p-GaInNAs-Hetero- (schwarz) und einen n-GaInNAs/p-GaInNAs-Homoübergang (rot) in Abhängigkeit der Akzeptorkonzentration  $N_a$  im GaInNAs auf Grundlage dieser Zusammenhänge. Im Folgenden werden die verwendeten Materialparameter aufgelistet und kurz diskutiert. Als Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_S$  für GaAs und GaInNAs (diese kann in guter Näherung als identisch angenommen werden) wurde 13,1 verwendet. Für die effektive Masse eines Leitungsbandelektrons im GaInNAs  $m_e^{eff}{}_{GaInNAs} = 0,40 m_0$  [Ski02] und GaAs  $m_e^{eff}{}_{GaAs} = 0,063 m_0$  [SN07] wurden Literaturangaben verwendet. Der zitierte Wert für GaInNAs wurde dabei für eine Verbindung mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie das Material aus dieser Arbeit bestimmt. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf schwere Löcher, da deren Beitrag zur Zustandsdichte höher ist als der der leichten Löcher und vernachlässigt die Abhängigkeit der effektiven Massen von der Kristallrichtung. Bei der effektive Schwerlochmasse  $m_h^{eff}{}_{GaAs/GaInNAs} = 0,5 m_0$  im GaInNAs und GaAs [SN07] werden nach

dem Band-Anticrossing Modell keine signifikanten Unterschiede zwischen GaInNAs und GaAs erwartet. Da in der Literatur aber von unterschiedlichen effektiven Massen von Leitungsbandelektronen im GaInNAs berichtet wird, wurde die Berechnung zusätzlich für eine  $m_e^{eff}_{GaInNAs} = 0,11 m_0$  [MKR<sup>+</sup>04] (schwarz gestrichelt) durchgeführt. Bei der Berechnung des Heteroübergangs werden noch zusätzlich die Bandkantendiskontinuitäten  $\Delta E_C$  und  $\Delta E_V$  benötigt. Für das GaInNAs wird eine  $E_g$  von 1,0 eV und für das GaAs eine  $E_g$  von 1,42 eV verwendet. Damit ergibt sich eine Bandlückendifferenz von 0,42 eV. Es finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben, wie sich diese Differenz auf das Leitungs- und Valenzband verteilt. Es ist allgemeiner Konsens, dass der Einbau von N-Atomen in eine GaAs-Matrix hauptsächlich die Lage des Leitungsbandes beeinflusst. Infolgedessen wird der Großteil des Bandkantenunterschiedes im Leitungsband erwartet. Die Berechnungen wurden für zwei verschiedene Verteilungen durchgeführt. Erstens für  $\Delta E_C = 350$  meV und  $\Delta E_V = 70$  meV (schwarz durchgezogene Linie). Diese Werte entsprechen einer Verteilung von etwa 80 % des Bandkantenunterschiedes auf das Leitungsband und einer Typ-I Anordnung der  $E_g$  des GaInNAs bzgl. der  $E_g$  des GaAs [HDE<sup>+</sup>00]. Die zweite Variante entsprach einem  $\Delta E_C = 430$  meV und  $\Delta E_V = -10$  meV (rote gestrichelte Linie). Diese Werte entsprechen dagegen einer leichten Typ-II Anordnung, die sich ebenfalls mit Literaturwerten belegen lässt [KALR08]. Für die Dotierkonzentration  $N_d$  des n-GaAs- oder n-GaInNAs-Emitters wurde ein Wert von  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  verwendet. Wie die in der Abb. 2.6 dargestellten Berechnungen zeigen, nimmt die  $W_{RLZ}$  im Hetero- und Homoübergang mit Abnahme der  $N_a$  stark zu. Die  $W_{RLZ}$  im Heteroübergang ist unterhalb von etwa  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  größer als die des Homoübergangs. Der Heteroübergang profitiert dabei von der höheren Diffusionsspannung durch Verwendung des n-GaAs-Emitters. Dieser Effekt tritt für geringer werdende Dotierungen zunehmend stärker in Erscheinung. Für  $N_a > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bietet der Homoübergang insgesamt eine breitere  $W_{RLZ}$ , da hier die Summe der Raumladungszone im n-GaInNAs-Emitter und im p-GaInNAs größer ist als die  $W_{RLZ}$  im p-GaInNAs des Heteroübergangs, trotz der etwas höheren Diffusionsspannung. Wie der Verlauf des Heteroübergangs für die Typ-II Anordnung (schwarz gestrichelt) und der Verlauf des Homoübergangs mit einer kleineren  $m_e^{eff}_{GaInNAs}$  (gestrichelt rot) zeigt, haben die diskutierten Änderungen der Materialparameter nur einen kleinen Einfluss auf die  $W_{RLZ}$ . Die alleinige Betrachtung der Raumladungszonenbreite beschreibt die Generation des Photostroms allerdings nur unvollständig und unterschätzt dabei den Homoübergang. In der Praxis würden im n-GaInNAs-Emitter auch einige, außerhalb der Raumladungszone erzeugte Ladungsträger in die Verarmungszone diffundieren. Dadurch dürfte der Photostrom in einer GaInNAs-Solarzelle mit Homoübergang etwas höher ausfallen als die Betrachtung der Verarmungszonenbreite erwarten lässt. Der n-GaAs-Emitter des Heteroübergangs liefert dagegen keinen Beitrag zum Photostrom in einer Dreifach-solarzelle. Allerdings kann von einer GaInNAs-Solarzelle, die aus einem GaAs/GaInNAs-

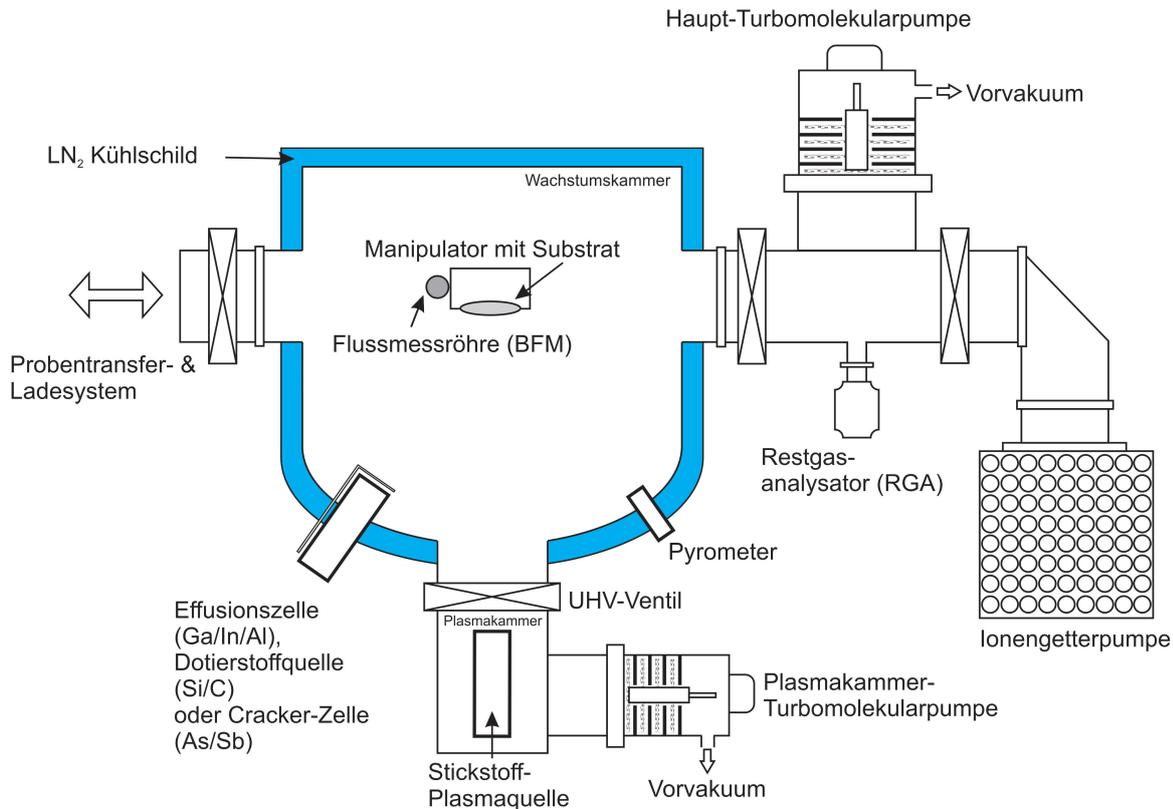
Heteroübergang besteht, aufgrund der höheren Diffusionsspannung auch eine höhere  $V_{OC}$  erwartet werden. Zusammenfassend bedeuten diese Ergebnisse für die Auslegung einer GaInNAs-Solarzelle, dass ein GaInNAs-Homoübergang für  $N_a$  im höheren  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  Bereich im Hinblick auf die Stromerzeugung zu bevorzugen ist. Werden dagegen geringe  $N_a$  im Bereich von wenigen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und darunter erwartet, so überwiegen die Vorteile GaAs/GaInNAs-Heteroübergangs. In den GaInNAs-Solarzellen, welche in dieser Arbeit hergestellt wurde, wurden daher hauptsächlich ein Heteroübergang verwendet. Allerdings müssen generell sehr geringe  $N_a$  von etwa  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden, um die GaInNAs-Absorptionsschicht vollständig zu verarmen und eine effiziente Ladungsträgertrennung zu garantieren.

## 3. Molekularstrahlepitaxie

### 3.1. Konfiguration der Molekularstrahlepitaxie-Anlage

Für die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten GaInNAs-Halbleiterproben wurde eine MBE-Anlage (engl. **M**olecular **B**eam **E**pitaxy, MBE) der Firma EIKO verwendet. Diese Proben dienten als Ausgangsmaterial für das Überwachsen mittels MOVPE (engl. **M**etalorganic **V**apour **P**hase **E**pitaxy, MOVPE). Zwischen der MBE- und der MOVPE-Wachstumstechnik existieren grundlegende Unterschiede. So findet z.B. das Wachstum im MOVPE-Reaktor im Grobvakuum und im MBE-Reaktor im Ultrahochvakuum (UHV) statt. Auch die Bereitstellung der Ausgangsmaterialien ist grundsätzlich verschieden. Der MOVPE-Prozess verwendet sog. Präkursoren (z.B. Triethylgallium) die durch eine hohe Temperatur des Substrates in ihre Bestandteile zerlegt werden müssen, bevor die gewünschten Atome eingebaut werden können. Wogegen der MBE-Prozess hauptsächlich auf hochreine Substanzen zurückgreift (z.B. Gallium) und durch Aufheizen der Quellen ein Molekularstrahl entsteht der auf das Substrat gerichtet ist.

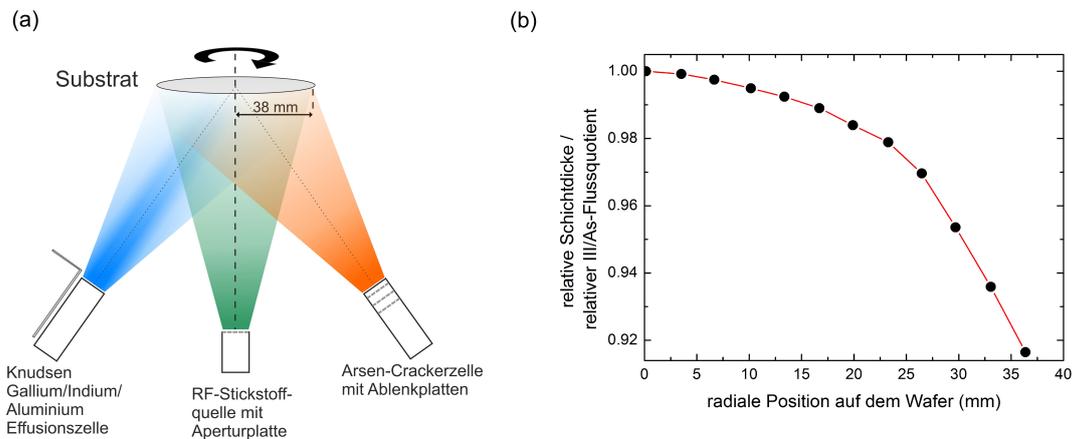
Im Folgenden wird nun die verwendete MBE-Technologie im Detail erläutert. Eine schematische Zeichnung der auf die Gruppe III-V Halbleiter ausgelegten Wachstumskammer ist in Abb. 3.1 dargestellt. Das Vakuumsystem der Prozesskammer besteht aus einer Turbomolekularpumpe (Saugvermögen: 1000 l/s) und einer Ionengetterpumpe (Saugvermögen: 500 l/s). Die Turbomolekularpumpe ist während des Wachstums mit dem Prozessgas Stickstoff (N) relevant, da hier hohe Gaslasten entstehen können. Das Kühlschild wird von flüssigem Stickstoff durchflossen und pumpt die Wachstumskammer zusätzlich kryogen. Besonders effektiv werden an der bis zu 77 K kalten Kammerwand Wassermoleküle ausgefroren. Die Wachstumskammer erreicht im Stand-by Zustand Hintergrunddrücke von bis zu  $10^{-10}$  mbar. Die separate Plasmakammer ist durch ein UHV-Ventil von der Hauptkammer abgetrennt. Dadurch gelangen keine N-Atome aus dem Gaszufluss in die Probe, auch wenn das Plasma bereits gezündet ist, noch bevor die erste N-haltige Schicht abgeschlossen wird. Die Plasmakammer besitzt mit einer eigenen Turbomolekularpumpe ein von der Wachstumskammer unabhängiges Vakuumsystem. Nahe der Ausgangsöffnung der Plasmaquelle befinden sich zwei Kondensatorplatten. Zwischen diesen Platten kann ein elektrisches Feld erzeugt werden, das Stickstoffionen von ihrem direkten Weg zur Probenoberfläche ablenkt. Somit wird verhindert, dass hochenergetische Ionen die Wachstumso-



**Abbildung 3.1.:** Schematische Konfiguration der verwendeten MBE-Anlage. Das Vakuumsystem besteht aus zwei Turbomolekularpumpen und einer Ionengerätspumpe. Zusätzlich pumpt das mit  $\text{LN}_2$  durchflossene Kühlschild die Wachstumskammer kryogen. Die Stickstoffplasmaquelle befindet sich in einer separaten, differentiell gepumpten, UHV-Kammer. Die Effusionszellen sind horizontal unter dem Manipulator angeordnet.

berfläche schädigen können. Die MBE-Anlage ist auf das Bewachen von einem Substrat mit einer Größe von maximal 3 Zoll ausgelegt. Durch ein Transfersystem gelangen die Substrate in Substrathaltern aus einer Ladekammer, in der bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  eine thermische Vorreinigung stattfinden kann, in die Hauptkammer. Dort werden sie mit einem Bajonettverschluss am Manipulator befestigt. Diese Verschlussvorrichtung ist von außen drehbar und überträgt während des Wachstums eine konstante Rotationsgeschwindigkeit auf das Substrat. Das Substrat kann rückseitig mit einer Heizschleife auf Temperaturen von bis über  $700\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt werden. Die Position des Manipulators in der Wachstumskammer ist so gewählt, dass das Substrat mittig in der Wachstumskammer gehalten werden kann. Der Manipulator kann zusätzlich in einer Dimension in einer Ebene mit konstanter Höhe über den Effusionszellen bewegt werden. Zusätzlich kann der Manipulator gedreht werden, um z.B. die seitlich daran befestigte Flussmessröhre in den Molekularstrahl zu drehen. Zur Kontrolle der Substrattemperatur während des Wachstums kann auf ein Pyrometer zurückgegriffen werden, dessen Optik auf die Substratoberfläche ausgerichtet ist. Die

Restgaszusammensetzung innerhalb der Wachstumskammer kann mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert werden. Die Wachstumskammer ist mit Effusionszellen für die Gruppe-III Elemente Gallium (Ga), Indium (In), Aluminium (Al) und den Dotierstoff Silizium (Si) bestückt. Der Dotierstoff Kohlenstoff (C) wird dagegen direkt aus einem Graphitfilament sublimiert, indem dieses Filament durch Stromdurchfluss auf bis über 2000 °C aufgeheizt wird. Die Gruppe-V Elemente Antimon (Sb) und Arsen (As) werden als Feststoffe in speziellen thermischen Cracker-Zellen angeboten. Durch die Wahl der Temperatur der Cracker-Zone kann eingestellt werden, ob diese Elemente entweder als Tetramere, Dimere oder im Fall des Sb als Monomere die Cracker-Zelle verlassen. Diese Zellen besitzen zudem ein Ventil, womit ihr elementarer Molekularfluss über einen großen Bereich schnell und kontinuierlich verändert werden kann. Das Prozessgas N<sub>2</sub> wird durch das Einstrahlen einer Radiofrequenz von 13,56 MHz in atomarem N aufgespalten. Der Stickstofffluss wird durch ein Feindosierventil geregelt, wobei das Prozessgas mit einer Reinheit von mindestens 7.0 angeboten wird. Die hohe Reinheit wird durch zwei in Serie geschaltete Gas-Purifier mit geheizten Getterelementen erreicht. Der Fluss von atomarem N aus der Plasmaquelle wird dabei sowohl durch den Gasfluss und als auch durch die eingestrahlte elektrische Leistung in die Plasmaquelle geregelt. Beide Parameter beeinflussen in nichtlinearer Weise die Erzeugung von atomarem N. Zum Beispiel werden mehr N<sub>2</sub> Moleküle aufgebrochen, wenn mehr Leistung bei konstantem Gasfluss eingestrahlt wird. Dieser Effekt beginnt bei zunehmender Leistungssteigerung zu sättigen, da immer weniger spaltbare N<sub>2</sub>-Moleküle vorhanden sind. Andererseits brechen die N<sub>2</sub>-Moleküle nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf, sodass ebenfalls bei konstanter Leistung mehr atomarer N entsteht, wenn der Gasdurchfluss erhöht wird. Dieser Effekt beginnt seinerseits zu sättigen, wenn bereits nahezu die komplette Leistung durch das vorhandene Gas absorbiert wird [CABPR04]. Die Kalibration des gewünschten Flusses von atomarem N ist daher ein Zusammenspiel aus eingestrahelter Leistung und Stickstofffluss. Allerdings bleibt zu beachten, dass die Entstehung von geladenen, hochenergetischen Ionen mit hoher eingestrahelter Leistung wahrscheinlicher wird. Das Auftreffen der Ionen auf der Wachstumsoberfläche muss nach Möglichkeit vermieden werden, da diese ansonsten geschädigt werden kann. Es ist daher in der Praxis von Vorteil, den Fluss von atomarem N durch das Erhöhen des Gasflusses zu steigern und die Leistung der Plasmaquelle gerade so hoch einzustellen, dass das Plasma nicht erlöscht. Die Abb. 3.2 zeigt die Geometrie der Zellenanordnung und die Verteilung des Molekularflusses über den Wafer. In Abb. 3.2 (a) ist schematisch eine Gruppe-III Effusionszelle, die As-Crackerzelle und die Stickstoffquelle abgebildet. Die Gruppe-III Effusionszelle ist nach der Knudsen-Bauweise konstruiert und mit einem Bor-nitridtiegel in U-Form bestückt. Die Zelle hat eine Neigung von 35 ° bzgl. der Oberflächennormalen des Substrates. Diese Bauart bewirkt, dass der effektive Molekularfluss aus dem Tiegel (blau) unter Berücksichtigung der Substratrotation ein Strahlprofil aufweist, dessen



**Abbildung 3.2.:** (a) Schematische geometrische Anordnung der Ga/In/Al-Effusionszellen (Knudsen), der Stickstoffquelle und der As-Cracker-Zelle bzgl. der Wachstumsoberfläche. Der effektive Materialfluss der Knudsen-Zellen mit U-förmigem Tiegel nimmt vom Zentrum des Wafers zu dessen Rand hin ab. Die As-Cracker-Zelle und die Stickstoffplasmaquelle besitzen eine Bauweise, die einen nahezu homogenen Materialfluss über den gesamten Wafer gewährleistet. (b) Messung der Schichtdicke an verschiedenen Positionen des Wafers einer Schichtdickentestprobe. Die Schichtdicke nimmt vom Zentrum (0 mm) des Wafers zu dessen Rand (36 mm) um über 8% ab. Das As/III-Flussverhältnis nimmt im selben Verhältnis zu.

Intensität mit zunehmendem Abstand von der Zellachse (gestrichelte Linien) abnimmt. Die Stickstoffquelle ist mittig unter dem Substrat angebracht und die Zellachse verläuft parallel zur Oberflächennormalen des Substrates. Die Plasmaquelle besitzt eine spezielle Aperturplatte, die den N-Plasmafluss über den Wafer (grün) homogenisiert. Diese Tatsache wurde durch die Auswertung des N-Gehaltes in GaNAs Schichten von verschiedenen Positionen auf dem Wafer bestätigt (nicht gezeigt). Die As-Cracker-Zelle ist ebenso wie die Effusionszelle um 35° geneigt und besitzt in der Cracker-Zone mehrere Ablenkplatten senkrecht zum Molekularfluss. Zum einen wird dadurch gewährleistet, dass die  $As_4$ -Moleküle aus dem As-Reservoir möglichst oft mit den heißen Ablenkplatten kollidieren und ihnen so viel thermische Energie zugeführt wird, dass sie in  $As_2$ -Moleküle aufspalten. Zum anderen wird der molekulare Fluss (orange) dadurch in seiner Ausbreitungsrichtung verbreitert und nimmt in seiner Intensität weitaus weniger stark von der Zellachse nach außen hin ab, als das bei einer Gruppe-III Knudsen Effusionszelle mit U-förmigem Tiegel der Fall ist. Der auf der Substratoberfläche ankommende effektive Gruppe-III Fluss nimmt insgesamt von der Mitte des Substrates zu dessen Rand hin ab. Der Gruppe-V Fluss bleibt in guter Näherung über den kompletten Wafer konstant. Für die Schichtdickenverteilung auf dem Wafer ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abb. 3.2 (b) dargestellt ist. Die Schichtdicken wurden durch die orts aufgelöste Messung der spektralen Lage der Resonanz der Kavitätsmode einer AlAs/GaAs-Mikrokavitätsprobe bestimmt. Die spek-

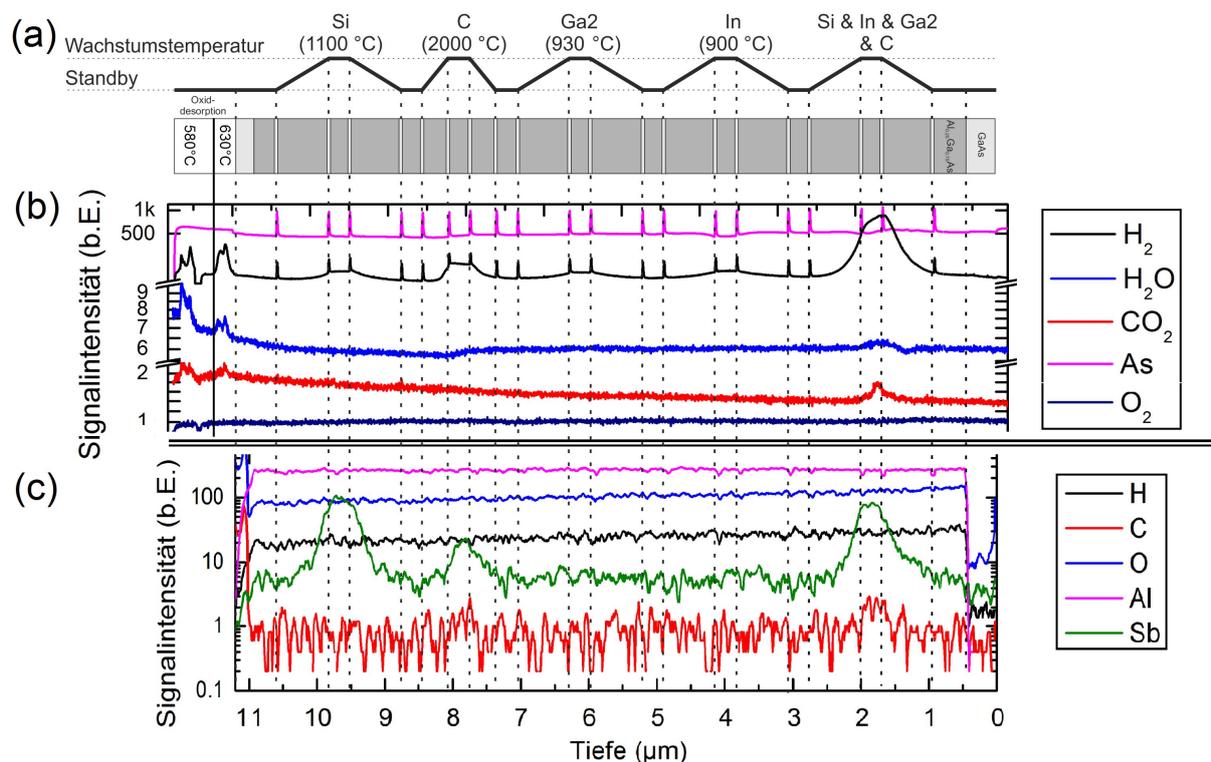
trale Lage dieser Resonanz steht in direktem Zusammenhang mit der Schichtdicke der Kavität. Die größte Schichtdicke befindet sich demnach im Zentrum des Substrates. Von dort nimmt die Schichtdicke bis zu einer Position von 22,5 mm zuerst relativ langsam etwa 2 % und dann deutlich schneller nochmals um 6,5 % (bezogen auf die Schichtdicke bei 22,5 mm) bis zu einer Position von 35,0 mm ab. Da die Schichtdicken in direktem Zusammenhang mit dem Molekularfluss der entsprechenden Elemente stehen, kann mithilfe dieser Messung auf die Verteilung des Molekularflusses in Abhängigkeit von der Position auf dem Wafer geschlossen werden. Technologisch wurde bereits begründet, dass die Verteilung des As-Flusses über den Wafer nahezu homogen ist. Diese Behauptung wurde mithilfe der Flussmessröhre, die zusammen mit dem Manipulator ebenfalls in einer Richtung beweglich ist, überprüft. In Anbetracht dessen nimmt das Gruppe-As/III-Verhältnis vom Waferzentrum nach außen in umgekehrt proportionalem Maße zu wie die Schichtdicken abnehmen. Die eben erklärte Wachstumsgeometrie bietet den eleganten Vorteil, dass über einen gewissen Bereich hinweg jede gewachsene Probe ein kleines Spektrum von As/III-Flussverhältnissen beinhaltet. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird dieser Gradient gezielt ausgenutzt, um die Abhängigkeit der experimentellen Ergebnisse von den As/III-Verhältnis zu untersuchen.

## 3.2. Entstehung und Einbau von Verunreinigungen bei der Epitaxie

Während des Wachstumsprozesses der Kristallschichten in der UHV-Kammer der MBE kommt es trotz des sehr geringen Hintergrunddruckes immer zum Einbau von Fremdatomen. Diese Fremdatome können unter anderem aus Verbindungen, welche in der Reaktoratmosphäre enthalten sind, stammen. Bietet sich einem Atom eines Restgasmoleküls während des Wachstums auf der Wachstumsoberfläche eine energetisch günstigere Bindung an, so wird es dissoziiert und das Atom baut sich parasitär in das Kristallgitter ein. Das Restgas besteht hauptsächlich aus in der Luft vorkommenden Molekülen wie  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  oder  $H_2$ . Rückstände des Schmieröls der Vorpumpe wären ebenfalls denkbar. Dieses synthetische Öl (Perfluorpolyether) besteht aber aus sehr stabilen Verbindungen von F, C und O und deren Dissoziation ist sehr unwahrscheinlich. Die Restgasmoleküle sind entweder frei in der Anlagenatmosphäre beweglich oder haben sich auf Oberflächen im Vakuum niedergeschlagen. Von dort aus können sie wieder desorbiert werden. Dieser Prozess beschleunigt sich durch starken Wärmeeintrag in die Wachstumskammer, sobald mehrere Effusionszellen auf der für das Wachstum erforderlichen Temperatur sind. Aber nicht nur Restgase, sondern auch die Ausgangsmaterialien in den Effusionszellen selbst können als Verunreinigung bezeichnet werden, wenn sie sich unkontrolliert in Schichten

einbauen, in denen sie nominell nicht vorhanden sein sollen. Für das Wachstum von hochreinem GaInNAs-Material ist es notwendig die Quellen der Verunreinigungen in der MBE zu identifizieren und soweit wie möglich zu verringern. So führt zum Beispiel der Einbau von Sauerstoff zur Ausbildung eines Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke, welches als effektives Streuzentrum für Ladungsträger im GaAs-Kristall wirkt [SN07]. Zudem gibt es Hinweise, dass H im GaInNAs die Ausbildung von Gallium-Leerstellen fördern kann (siehe Kap. 2.5). Insbesondere der parasitäre Einbau von dotierenden C-Atomen muss so gut wie möglich vermieden werden. Als Oberflächenbenetzungsmittel kann aber auch Sb die Wachstumsdynamik der GaInNAs-Schicht beeinflussen oder als Kristallkomponente die Gitteranpassung auf GaAs verändern.

Zur Untersuchung der in der verwendeten Wachstumskammer vorhandenen Verunreinigungen wurde ein Wachstumsprozess durchgeführt und währenddessen eine Restgasanalyse (RGA) über ein Massenspektrometer an der MBE-Kammer aufgenommen. Die protokollierten atomaren Massenzahlen (AMZ) beschränkten sich vor allem auf Moleküle, die in großer Konzentration in der Luft vorkommen (siehe Legende in Abb. 3.3 (b)) und in denen die Atome H, C und O enthalten sind. Das Inertgas  $N_2$  wurde dabei vernachlässigt. In der Restgasanalyse kann das ebenfalls relevante Molekül CO nicht aufgelöst werden, da es fast die selbe AMZ besitzt wie  $N_2$ . Der Schichtaufbau der hergestellten Testprobe ist in Abb. 3.3 (a) dargestellt. Als Halbleitermaterial wurde  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$  bei einer Wachstumsrate von  $1,33 \mu\text{m}/\text{h}$  und einer Substrattemperatur von  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden. Dieses Material bietet den Vorteil, dass es von sich aus gitterangepasst auf GaAs wächst und somit auch Schichten mit mehr als  $10 \mu\text{m}$  verspannungsfrei auf ein GaAs-Substrat abgeschieden werden können. Zudem hat Al die Eigenschaft schnell zu oxidieren und somit O aus Restgasmolekülen effektiv zu binden. Als Testmaterial eignet es sich daher sehr gut, da Verunreinigungsquellen in der SIMS-Analyse (engl. **S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry, SIMS) durch eine hohe Signalausbeute identifiziert werden können. Während des Wachstums der  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$ -Schicht wurden bei geschlossenen Verschlussblenden die Temperaturen der vorhandenen Effusionzellen verändert. Die Temperaturen der Zellen, die zum Wachstum des  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$  verwendet wurden, blieben konstant. Oberhalb des Schichtlayouts in Abb. 3.3 (a) ist schematisch der genaue Prozessablauf dargestellt. Es wurde zuerst die Si-Zelle auf  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , dann nacheinander die C-Zelle auf ca.  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , die zweite nicht verwendete Ga-Zelle ( $Ga_2$ ) auf  $930 \text{ }^\circ\text{C}$ , die In-Zelle auf  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und abschließend alle diese Zellen gleichzeitig auf ihre jeweiligen maximale Testtemperaturen geheizt. Am Anfang und am Ende jeder Temperaturrampe wurde eine  $10 \text{ nm}$  dicke GaAs-Schicht eingefügt, um mithilfe des in der SIMS-Messung sichtbaren Materialkontrastes zu markieren, in welcher Messtiefe die jeweilige Änderung der Zelltemperaturen stattgefunden hat. Zusätzlich wurde während des kurzen GaAs-Wachstums das As-Ventil etwas weiter geöffnet, um in dem parallel mitlaufenden RGA-Spektrum durch das ansteigende As-Signal ebenfalls



**Abbildung 3.3.:** (a) Prozessverlauf während des Wachstums der  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Testprobe und deren Schichtaufbau. (b) Zeitlicher Verlauf des Restgasanalysespektrums der Anlagenatmosphäre während des Wachstumsprozesses für ausgewählte Moleküle. (c) Tiefenprofil des SIMS-Analysespektrums der Testprobe mit einer Auswahl an relevanten Atomen.

eine Markierung zu erhalten. Zum Einstellen eines stabilen Gleichgewichtes wurde jede Zelle 20 min lang nahe ihrer Testtemperatur belassen und währenddessen etwa 440 nm  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$  abgeschieden. Die Abb. 3.3 (b) zeigt das aufgenommene RGA-Spektrum für die ausgewählten Moleküle. Die absoluten Intensitätswerte sind durch die unterschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeiten der Moleküle allerdings nicht direkt vergleichbar.

In Abb. 3.3 (c) ist die SIMS-Messung der hergestellten Testprobe gezeigt. Die Analysen sind mit einem SIMS-Gerät (TOF SIMS V) des Herstellers IONTOF entstanden. Dieses Gerät besitzt ein Time-of-Flight Massenspektrometer, mit dem bis zu einer bestimmten atomaren Massenzahl alle Sekundärionen simultan detektiert werden können. Zum Abtragen des Materials wurden Cäsium- und zur Analyse Galliumionen verwendet. Die Probenstücke wurden während der Messung in der Tiefe bis zum Substrat profiliert. Das RGA-Spektrum und die SIMS-Aufnahme sind so übereinander angeordnet, dass das RGA-Signal den Restgasen zum Wachstumszeitpunkt in der entsprechenden Probtiefe der Messung entspricht. Die gestrichelten senkrechten Linien stellen eine Orientierungshilfe dar. Das As-Signal dient dabei als Orientierung in der RGA- und das Al-Signal in der SIMS-Analyse. Betrachtet man zuerst den Intensitätsverlauf im RGA-Spektrum während der Oxid-desorption unter As-Stützdruck so kann man klar erkennen, dass durch

das Aufheizen des Substrathalters mit dem Wafer auf 580 °C für 3 min und anschließend auf 630 °C für 1 min die H<sub>2</sub> (schwarz), H<sub>2</sub>O (blau) und CO<sub>2</sub>-Signale (rot) ansteigen. Das thermische Reinigen der Substratoberfläche und das Ausgasen des Substrathalters ist hier deutlich zu erkennen. Der Wachstumsstart ist durch den kleinen Abfall des As-Signals (magenta) bei etwa 11,2 µm zu erkennen. Der As-Hintergrunddruck nimmt ab, weil ein Teil der As-Atome zum Schichtwachstum verwendet wird. Das As-Signal bleibt dann bis zum Wachstumsende auf einem nahezu konstanten Niveau, mit Ausnahme der kurzen Ausreißer während des Wachstums der GaAs-Schichten. Wie bereits erwähnt sind diese Ausreißer durch Öffnen des As-Ventils bewusst erzeugt worden und dienen zur Orientierung in der Analyse. Nach dem Schließen der Ga-Verschlussblende am Ende der GaAs-Deckschicht (0 µm) steigt das As-Signal wieder an, weil dem As-Hintergrund keine As-Atome mehr für das Kristallwachstum entzogen werden. In der SIMS-Analyse kann man zunächst in einer Tiefe von etwa 11,2 µm, an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht, einen signifikanten Anstieg der C- (rot) und O- (blau) Signale erkennen. Hier werden Verunreinigungen auf der Substratoberfläche sichtbar, die auch durch die Oxiddesorption nicht völlig entfernt werden konnten. Kurz danach steigt in Richtung Probenoberfläche, beginnend mit der Al<sub>0,25</sub>Ga<sub>0,75</sub>As-Testschicht, das Al-Signal auf ein konstantes Niveau an. Unterbrochen wird das Al-Signal nur sehr kurz an den Stellen, an denen sich die 10 nm dicken GaAs-Schichten befinden (markiert durch die gestrichelten Linien). Nahe der Probenoberfläche kann dieses Verhalten schärfer aufgelöst werden als in größerer Probentiefe aufgrund der abnehmenden Tiefenauflösung der SIMS mit zunehmender Sputtertiefe. Betrachtet man Probenverunreinigung durch H-Atome, dann sind unter anderem die Restgase H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O relevant. Der Verlauf des Signals ihrer korrespondierenden atomaren Massen ist in Abb. 3.3 (b) (schwarz und blau) dargestellt. Auffällig ist zunächst, dass das Signal für H<sub>2</sub> dem As-Signal an den Stellen, an denen sich das As-Ventil weiter öffnet direkt folgt. Ein physikalischer Zusammenhang ist hier nicht plausibel, da der As-Cracker während der Durchführung dieser Arbeit keine messbare Leckstelle aufgewiesen hat und eine Kontamination des As-Reservoirs unwahrscheinlich ist. Zudem zeigt sich im Verlauf des H<sub>2</sub>-Signals beim Wachstumsstart und beim Wachstumsende ebenfalls ein Rückgang bzw. ein Anstieg parallel zu dem As-Signal. Da an dieser Stelle der Rückgang des As-Signals nicht auf einer Änderung der Ventilstellung beruht und das H<sub>2</sub>-Signal trotzdem darauf reagiert, kann auf ein Messartefakt des Analysegerätes geschlossen werden. Im übrigen Messverlauf zeigt das H<sub>2</sub>-Signal ein kontinuierliches Ansteigen im Aufheizprozess der Zellen, abhängig in der Intensität vom erfolgten Wärmeeintrag. Es bleibt dann relativ konstant während die einzelnen Zellen auf Wachstumstemperatur sind und nimmt wieder ab, wenn der Wärmeeintrag während des Abkühlvorgangs der Zellen reduziert wird. Die Quellen des H<sub>2</sub> liegen damit in kondensierten Molekülen auf dem Kühltisch oder der Kammerwand und die Wahrscheinlichkeit der Desorption des H<sub>2</sub> erhöht sich mit dem

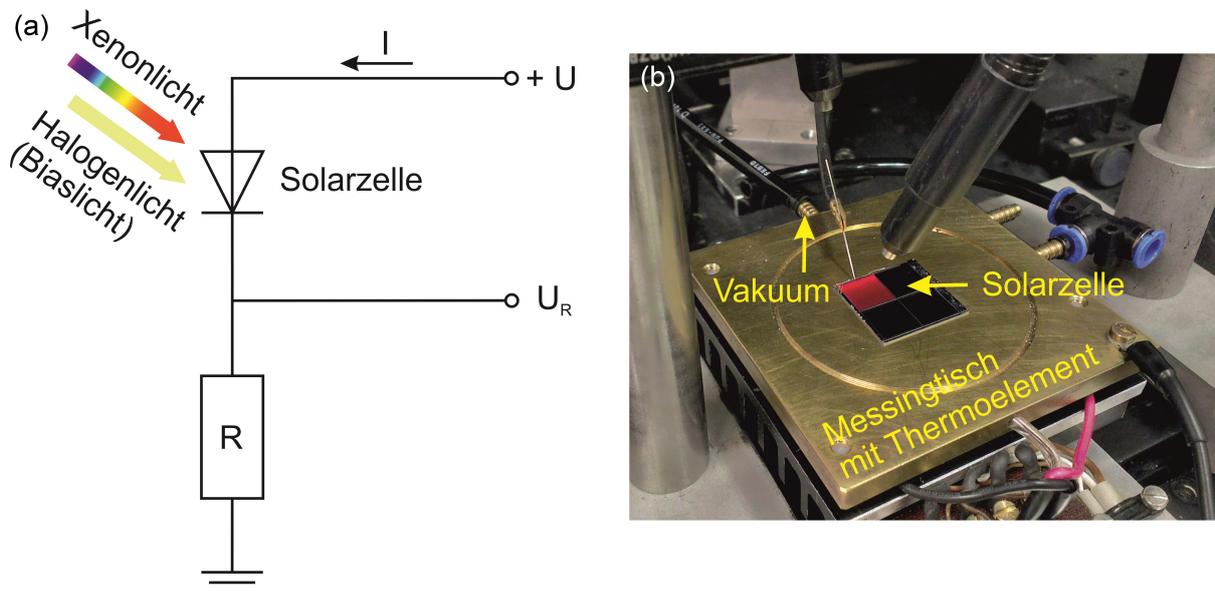
Wärmeeintrag der Zellen. Werden die zur Verfügung stehenden Zellen alle gleichzeitig auf Wachstumstemperatur geheizt, steigt das  $H_2$ -Signal überproportional stark an. Der Wärmeeintrag wird dann so groß, dass der Durchfluss des Kühlschildes mit  $LN_2$  nicht mehr ausreicht, um dessen Temperatur auf 77 K zu halten und die Desorption von  $H_2$  drastisch ansteigt. Der Verlauf des  $H_2O$ -Signals zeigt, bis auf kleine Signaldrifts, keine signifikanten Änderungen. Einzig während des hohen Wärmeeintrages, wenn alle Zellen gleichzeitig auf ihrer maximalen Testtemperatur sind, ist ein geringes Ansteigen zu erkennen. Die Gründe hierfür sind ähnlich den bereits diskutierten für  $H_2$ . Vergleicht man die eben identifizierten Stellen erhöhter  $H_2/H_2O$ -Signale mit der H-Atom Messung in der SIMS-Auswertung, kann dort kein Anstieg des H-Signals in der  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$ -Testschicht erkannt werden. Das H-Signal in der  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$ -Testschicht ist im Vergleich zu dem H-Signal in den umgebenden GaAs-Schichten generell deutlich erhöht. Das könnte zum einen daran liegen, dass die Sekundärionenausbeute von H-Atomen im  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$  größer ist als im GaAs. Zum anderen wäre auch die Eigenschaft des Al als ein Material, das mit Atomen von Gasmolekülen leicht Verbindungen eingehen kann und so schneller H-Atome bindet als GaAs, eine Erklärung. Diese Bindungen können während des Wachstums in der Wachstumskammer, aber auch erst während der SIMS-Messung entstehen. Eine eindeutige Identifikation woher die H-Atome stammen, die das SIMS-Signal erzeugen, ist somit nicht möglich. Es ist aber zu erkennen, dass sich trotz des erhöhtem  $H_2$ -Signals an bestimmten Stellen des  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$  Wachstums keine Änderungen des SIMS-Niveaus für H-Atome ergeben. Die naheliegende Interpretation wäre an dieser Stelle, dass sich keine zusätzlichen H-Atome in die Testschicht einbauen. Es bleibt aber eine Restunsicherheit vorhanden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass das gemessene H-Niveau durch Kontamination der Messoberfläche während der SIMS-Messung hervorgerufen wird. Die H-Atome, die sich während des MBE-Wachstums parasitär eingebaut haben, würden ggf. davon überlagert, sodass sie in der Messung nicht erkannt werden können, wenn ihre Konzentration weit genug unter der des SIMS-Hintergrundes liegt.

Führt man eine analoge Untersuchung nach den Ursprüngen der O-Verunreinigung in der  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$ -Testschicht durch, müssen die Restgase  $H_2O$  (blau),  $CO_2$  (rot) und  $O_2$  (Marineblau) betrachtet werden. Die Diskussion der Ergebnisse führt zu denselben Schlussfolgerungen wie für die H-Atome. Das O-Atom Signal der SIMS-Analyse lässt sich nicht auf eine Quelle in der MBE zurückführen. Besonders relevant für das elektrische Verhalten der Halbleiterschichten ist der Einbau von C-Atomen, da diese Energieniveaus erzeugen, die knapp oberhalb der Valenzbandkante liegen und daher p-dotierend wirken. Wenn das Graphitfilament der C-Dotierstoffquelle auf 2000 °C geheizt ist, kann trotz geschlossener Verschlussblende das Filament selber eine Quelle von C-Atomen sein. An der entsprechenden Stelle in der SIMS-Messung ist ein geringer Anstieg der C-Zählrate von dem Hintergrundmittelwert  $0,82 \text{ s}^{-1}$  auf gemittelte  $1,27 \text{ s}^{-1}$  zu erkennen, ohne dass

das  $\text{CO}_2$  Level in der RGA-Analyse ansteigt. Dieser Einfluss muss berücksichtigt werden, wenn man den zusätzlichen Beitrag der Restgase ermitteln möchte. Als Restgas mit C-Atom kommt  $\text{CO}_2$  (rot) in Frage, das als Begleiterscheinung mit CO auftritt. In der RGA-Analyse zeigt sich ein erkennbarer Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, wenn alle Zellen gleichzeitig auf ihrer maximalen Testtemperatur sind. In der SIMS-Messung steigt an der entsprechenden Probenstelle die Zählrate für C-Atome auf mittlere  $1,90 \text{ s}^{-1}$  an. Abzüglich des Anteils, der auf das heiße Graphitfilament zurückzuführen ist, bleibt eine Zählratendifferenz von  $0,63 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht einer Dotierung durch C-Atome mit einer Konzentration von etwa  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ein Zusammenhang mit dem Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals in der RGA-Analyse ist hier sehr wahrscheinlich. Eine mögliche C-Quelle in der verwendeten Wachstumskammer wäre damit identifiziert, nämlich die Emission von  $\text{CO}_2$ -Molekülen, hervorgerufen durch starken Wärmeeintrag in der Wachstumskammer. Sehr deutlich ist auch der parasitäre Einbau von Sb-Atomen (grün). Wenn die Si-Zelle (bzw. die C-Zelle oder alle Zellen) auf Wachstumstemperatur ist, steigt die Sb-Zählrate in der Messung von ihrem Hintergrundmittelwert  $5,6 \text{ s}^{-1}$  auf gemittelte  $94,7 \text{ s}^{-1}$  (bzw.  $55,5 \text{ s}^{-1}$  oder  $76,7 \text{ s}^{-1}$ ) an. In der Wachstumskammer werden auch Sb-haltige Schicht gewachsen und dabei schlagen sich Sb-Atome an der Kammerinnenwand nieder. Die Verteilung der Sb-Atome innerhalb der Kammer ist geometriebedingt sehr inhomogen, sodass sie nur durch den Wärmeeintrag bestimmter Zellen desorbiert werden. Durch die Tatsache, dass die Sb-Zählrate bei allen Zellen gleichzeitig auf Wachstumstemperatur niedriger ist als zuvor bei der Si-Zelle allein zeigt sich ein erschöpfendes Sb-Reservoir im Inneren der Wachstumskammer. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen machen deutlich, dass der genaue Temperaturverlauf während des Solarzellenwachstums eine entscheidende Rolle spielen kann. Mithilfe der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen konnte der Prozessablauf des GaInNAs-Solarzellenwachstums hinsichtlich einer geringen Kontamination durch Wasserstoff, Kohlenstoff und Antimonatome optimiert werden (siehe Kap. 6.1).

### 3.3. Charakterisierung von Solarzellen

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der Solarzellen an der Universität Würzburg beschrieben. Es stand ein Messplatz zur Verfügung, an dem sowohl die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie (IV-Kennlinie) als auch die Messung der Externen Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle möglich war. In Abb. 3.4 (a) ist der elektrische Schaltkreis des Messaufbaus dargestellt. Die zu messende Solarzelle ist mit einem Widerstand  $R$  in Reihe geschaltet und mit einer Spannungsquelle  $U$  kann über der Solarzelle und dem Widerstand eine Spannung angelegt werden. Die über dem Widerstand abfallende Spannung  $U_R$  wird mit einem Spannungsmessgerät aufgezeichnet. Mithilfe des Ohmschen



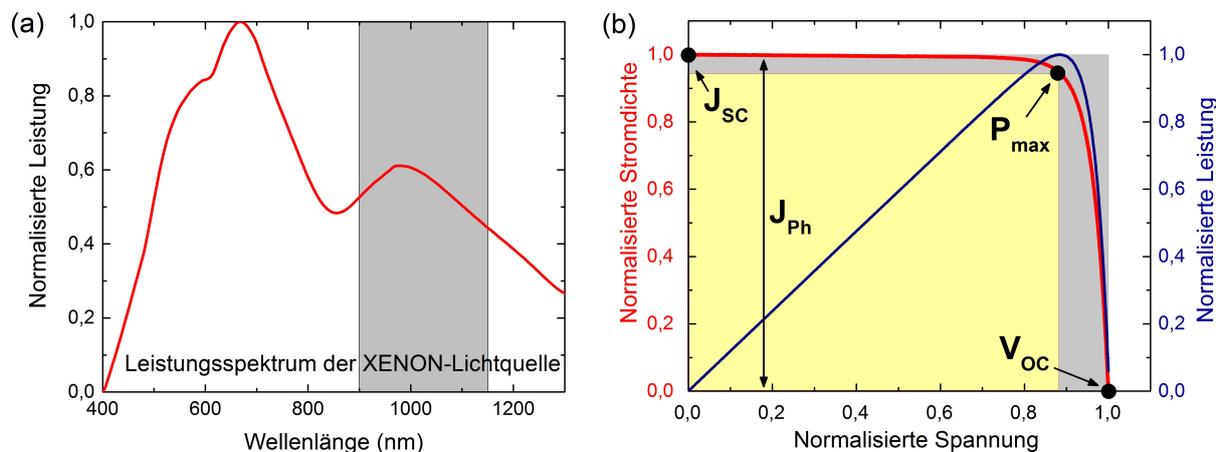
**Abbildung 3.4.:** (a) Schaltskizze des Solarzellenmessplatzes. Als Lichtquelle wird eine Xenon-Lampe und eine Halogenlampe (Biaslicht) verwendet. (b) Aufnahme des Messingtisches auf eine Solarzelle liegt. Die mit einer Nadel kontaktierte Solarzelle zeigt rötliche Elektrolumineszenz.

Gesetzes kann daraus die Stromstärke berechnet werden, die im Stromkreis fließt. Die Spannung über der Solarzelle ergibt sich aus dem Zusammenhang  $U_S = U - U_R$ . Die Abb. 3.4 (b) zeigt das Foto eines Probenstückes mit insgesamt vier Kontaktmustern. Bei der Probe handelt es sich um eine Mehrfachsolarzelle. Eines der Kontaktmuster ist mit einer Nadel kontaktiert. Die Solarzelle liegt mit ihrem Rückseitenkontakt auf einem Messingtisch und wird durch einen Unterdruck angepresst. Der Messingtisch enthält einen Temperaturfühler mit einem Thermoelement und stabilisiert die Solarzelle auf der gewünschten Messtemperatur (standardmäßig 25 °C). In der Aufnahme ist zu erkennen, dass die kontaktierte Solarzelle über ihre gesamte Fläche rötlich leuchtet. Bei dieser Lichtemission handelt es sich um Elektrolumineszenz der GaInP-Teilsolarzelle bei angelegter Vorwärtsspannung (LED-Betrieb). Dabei strahlt jede Teilsolarzelle Licht mit der Wellenlänge ihrer Bandlücke aus. Allerdings ist nur das Licht der GaInP-Teilsolarzelle sichtbar, da dieses Material eine  $E_g$  im roten Spektralbereich (667 nm) besitzt. Die Emission der übrigen Teilsolarzellen liegt dagegen im Infraroten ( $> 860$  nm). Die Elektrolumineszenz kann als ein Qualitätsindikator der Solarzelle dienen, da schwach leuchtende Bereiche der Solarzelle auch auf eine geringe Materialqualität hindeuten. Auf diese Weise können auch Kurzschlüsse der Solarzelle schnell erkannt werden, wenn die komplette Probe dunkel bleibt.

Für die Beleuchtung der Solarzellen steht eine Xenonlampe und eine Halogenlampe zur Verfügung. Während der IV-Messung unter Beleuchtung wird die Solarzelle mit dem kom-

pletten Spektrum der Xenonlampe gleichmäßig ausgeleuchtet. In einer EQE-Messung dagegen wird das Licht der Xenonlampe von einem Monochromator spektral gefiltert und die Solarzelle pro Messpunkt nur mit einem bestimmten sehr schmalen Wellenlängenbereich beleuchtet. Zusätzlich wird die Solarzelle mit der Halogenlampe bestrahlt um realistischere Messbedingungen zu simulieren. Das ist nötig, denn durch die Auswahl eines kleinen Wellenlängenintervalls ist die Lichtintensität auf der Solarzelle sehr gering und kann nicht mehr mit der Intensität unter der Sonne verglichen werden. Bei sehr geringen Anregungsintensitäten fallen zudem Rekombinationen von Ladungsträgern über noch nicht abgesättigte Defektkanäle unverhältnismäßig stark ins Gewicht. Das gefilterte Xenon-Licht kann nach dem Durchlaufen des Monochromators mit einem Chopper-Rad moduliert und das Messsignal (die Spannung  $U_R$ ) mithilfe eines Lock-in Verstärkers herausgefiltert werden. Um nun aus dem Messsignal Absolutwerte berechnen zu können, wird eine Referenzsolarzelle (mit bekannter EQE) unter identischen Bedingungen gemessen. Durch den Vergleich der Messwerte der Referenzsolarzelle mit der zu messenden Solarzelle kann die unbekannte EQE berechnet werden. Eine alternative Variante ist, an die Stelle der Solarzelle im Messaufbau ein Leistungsmessgerät zu legen und wellenlängenabhängig die Leistung des Xenonlichtes zu messen. Aus dem Leistungsspektrum kann zusammen mit der gemessenen Stromdichte, welche die Solarzelle erzeugt hat, ebenfalls ihre EQE berechnet werden. Bei dieser Art der Messung liegt das Signal-Rausch-Verhältnis im Bereich 100-1000. Das normierte Leistungsspektrum der Xenon-Lampe ist in Abb. 3.5 (a) gezeigt. Die Lampe besitzt ein Leistungsmaximum im Sichtbaren (um 670 nm) und ein Nebenmaximum im Infraroten (um 980 nm). Das Wellenlängenintervall von 900 nm bis 1240 nm (grauer Bereich) ist insbesondere für Charakterisierung von GaInNAs-Solarzellen relevant. Die Lampe erfüllt keinen speziellen Standard und ihr Licht ist mit dem Sonnenspektrum nur sehr entfernt vergleichbar. Insbesondere ist die Leistungsdichte bei Beleuchtung einer 1 cm<sup>2</sup> großen Probe geringer (etwa 60 % - 70 % weniger) als es der AM0- oder AM1.5d-Standard vorsieht. Aufgrund der nicht standardisierten Beleuchtungsspektren sind die so gewonnenen beleuchteten IV-Kennlinien nur eingeschränkt mit Literaturreferenzen vergleichbar. IV-Kennlinien von verschiedenen Proben welche an diesem Messplatz charakterisiert wurden lassen sich allerdings aussagekräftig miteinander vergleichen. Das EQE-Spektrum einer Solarzelle ist in erster Näherung unabhängig von deren Beleuchtungsintensität solange diese nicht zu gering ist. Die Messung der EQE ist daher sehr zuverlässig mit Angaben in der Literatur vergleichbar.

Ausgewählte Solarzellen aus dieser Arbeit wurden vom Projektpartner AS unter Beleuchtung mit AM0 und AM1.5d charakterisiert. Die Solarzellencharakterisierung bei der AS wird auch zur Produktqualifizierung verwendet und bietet grundsätzlich eine sehr hohe Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit mit Literaturwerten. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass für relativ neue Solarzellenstrukturen, wie z.B. eine 3J-MJSC mit



**Abbildung 3.5.:** (a) Normalisiertes Leistungsspektrum der Xenonlampe. Die Lampe besitzt ein deutliches Leistungsmaximum im sichtbaren Spektralbereich um 670 nm. (b) Normalisierte IV-Charakteristik einer Solarzelle unter Beleuchtung. Es sind die wichtigen Kenngrößen  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $P_{max}$  und  $J_{Ph}$  eingezeichnet.

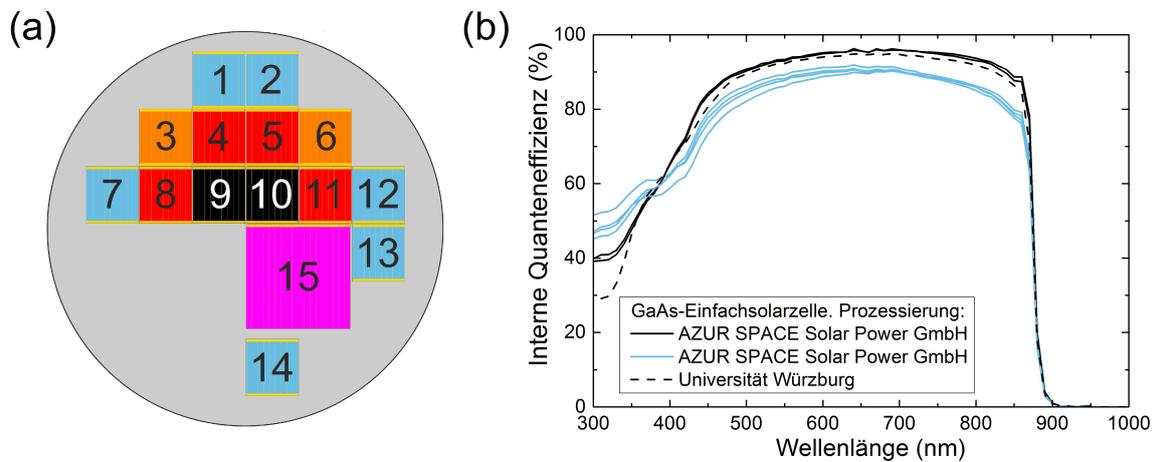
1,0 eV GaInNAs, noch keine Primärstandards zur exakten Kalibration des simulierten Sonnenspektrums verfügbar sind (siehe auch Diskussion in Kap. 8.1). In der vorliegende Arbeit wird immer gesondert darauf hingewiesen, unter welchen Bedingungen die gezeigten Messwerte entstanden sind.

Die Abb. 3.5 (b) zeigt beispielhaft eine normalisierte IV-Kennlinie (rot) einer Solarzelle unter Beleuchtung. Die Messwerte wurden am Messplatz der UW aufgezeichnet. Es sind verschiedene wichtige Kenngrößen eingezeichnet, auf welche in dieser Arbeit öfters Bezug genommen wird. So ist die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  definiert als die Spannung, bei der der Netto-Stromfluss durch die Solarzelle 0 wird (Schnittpunkt der IV-Kennlinie mit der Abszissenachse). Die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  ist die Stromdichte, die bei Kurzschluss der Solarzelle fließt. Das ist der Fall, wenn keine Spannung über der Solarzelle anliegt (Schnittpunkt der IV-Kennlinie mit der Ordinatenachse) und Vorder- und Rückseitenkontakt kurzgeschlossen sind. Die Photostromdichte  $J_{Ph}$  bezeichnet dagegen die Stromdichte, die durch Lichteinfall in die Solarzelle erzeugt wird und ist abhängig von der Spannung  $U_S$  über der Solarzelle. Bei  $U_S = 0$  V gilt  $J_{Ph} = J_{SC}$ . Zusätzlich ist in der Abbildung die erzeugte Leistung der Solarzelle eingezeichnet. Die Solarzelle erzeugt bei einer bestimmten Spannung ihre maximale Leistung  $P_{max}$ . Der Füllfaktor FF der Solarzelle ist nun definiert als  $J_{P_{max}} \cdot V_{P_{max}} / J_{SC} \cdot V_{OC}$ .

## 4. Prozessierung von Solarzellen

Die Beurteilung des epitaxierten Solarzellenmaterials erfolgt vor allem anhand der Auswertung der IV-Charakteristik und der Quanteneffizienz. Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, ist es wichtig, dass die Resultate hauptsächlich von der Epitaxie abhängen und nur sehr wenig von der Prozessierung der Solarzelle beeinflusst werden. Vor diesem Hintergrund wurde die Solarzellenprozessierung an der UW evaluiert, indem sie mit dem Prozess der AS verglichen wurde. Der Prozess der AS wird mit hoher Reproduzierbarkeit in der industriellen Solarzellenfertigung eingesetzt und kann hinsichtlich seiner Qualität als Referenz angesehen werden.

Es wurden zwei GaAs-Einfachsolarzellen auf Vollwafern hergestellt. Die Verbindung GaAs bietet sich hierfür an, weil sich dieses Material mit einer hohen Reproduzierbarkeit herstellen lässt. Der Schichtaufbau ist in Tab. B.1 zusammengefasst. Als Substrat wurde Zn-dotiertes GaAs in (100) Orientierung ohne Verkippung verwendet, da diese Orientierung für den MBE-Prozess am besten etabliert ist. Nach der Pufferschicht folgt das mit  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  C-dotierte  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Rückseitenfeld. Die mit  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  C-dotierte Basis ist 3  $\mu\text{m}$  dick und absorbiert Photonen mit einer Energie knapp oberhalb der GaAs-Bandkante mit über 96 % Wahrscheinlichkeit. Der mit  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierte Emitter ist 150 nm dick und wird von einer mit  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierten und 30 nm dicken  $\text{Al}_{0,83}\text{Ga}_{0,17}\text{As}$ -Fensterschicht bedeckt. Die Probe wird von einer 500 nm dicken, mit  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierten, GaAs-Deckschicht abgeschlossen. Die Wachstumstemperatur lag bei dem für GaAs typischen Wert von 580 °C. Die Wachstumsgeschwindigkeit war auf den Standardwert von 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  eingestellt und das V/III-Verhältnis betrug 30. Zur Definition der Kontaktmuster im Prozess der UW und bei AS wurden identische 3" Masken verwendet. Die Verteilung der Kontaktmuster über den 3" Wafer ist in der Abb. 4.1 (a) dargestellt. Ein Viertel der Maske (links unten) bleibt ohne Muster, sodass nach der Prozessierung des Vollwafers genügend freie Halbleiterfläche für eine weiterführende Materialanalyse vorhanden bleibt. Die Maske enthält insgesamt 14 Kontaktmuster für Solarzellen mit einer aktiven Fläche von 1 cm x 1 cm und eines für eine Solarzelle mit einer Abmessung von 2 cm x 2 cm. Die jeweiligen Zellen werden von 15  $\mu\text{m}$  breiten Kontaktfingern überzogen, die in einem Abstand von etwa 1 mm die aktive Oberfläche der Zellen gleichmäßig abdecken. An zwei gegenüberliegenden Seiten sind die Kontaktfinger mit 450  $\mu\text{m}$  breiten, senkrecht dazu angeordneten Kontaktpads verbunden. Inhomogenitäten der



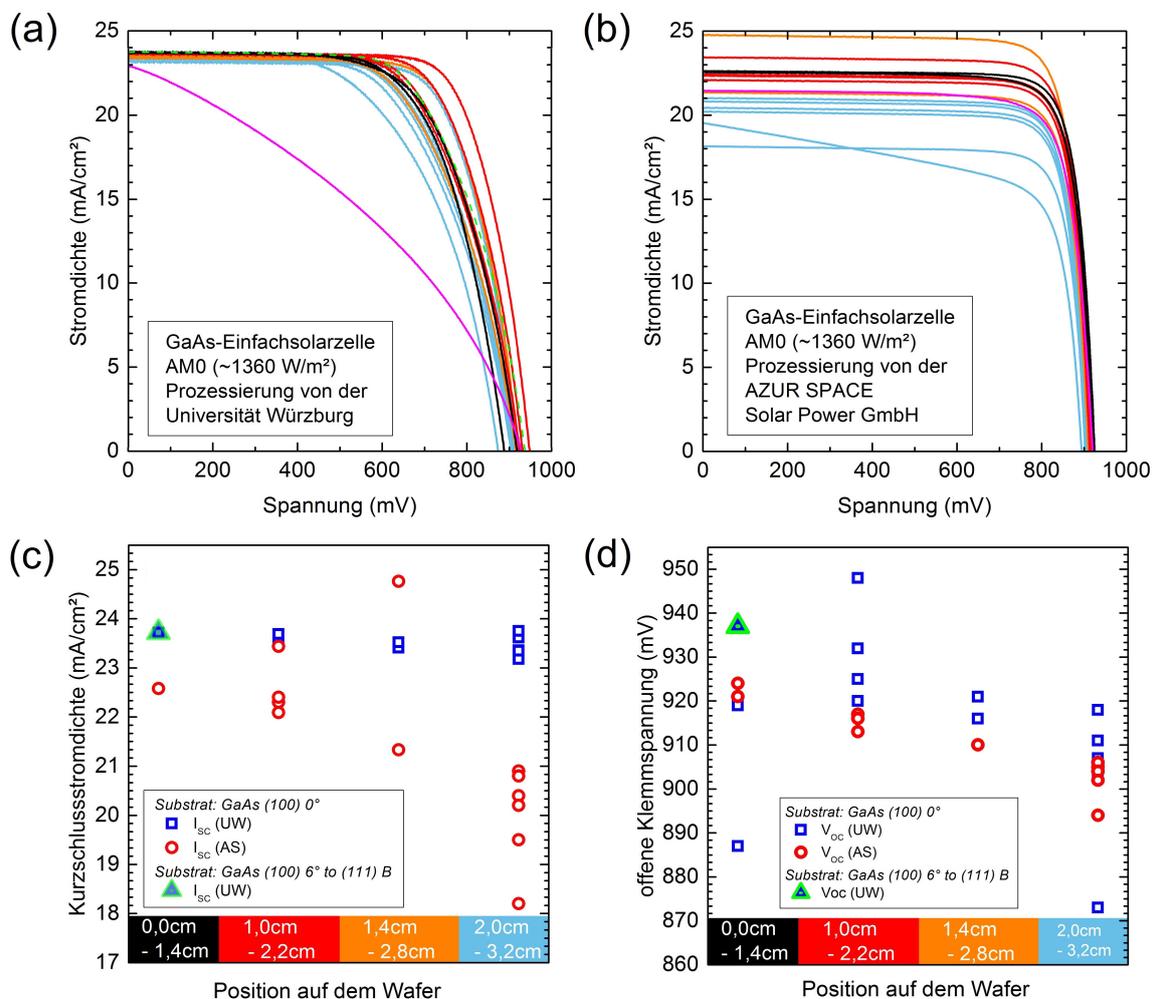
**Abbildung 4.1.:** (a) Waferkarte mit den Kontaktmustern für die Vorderseitenmetallisierung der Solarzellen. (b) IQE-Verlauf von ausgewählten Solarzellen aus den verschiedenen Prozessierungen.

Epitaxie über den Wafer können durch die Anordnung der Kontaktmuster erkannt werden. Vom Waferinneren nach außen liegen die Zellen (9 & 10 in schwarz), (4 & 5 & 8 & 11 in rot), (3 & 6 in orange) und (1 & 2 & 7 & 12 & 13 & 14 in blau) auf dem selben Radius. Der Einfluss von eventuell vorhandenen Flussgradienten der Effusionszellen, die ortsabhängige Qualität des Epi-Wafers oder die inhomogene Verteilung der Substratheizleistung kann somit nachvollzogen werden. Die folgenden Prozessdetails beziehen sich auf die Prozessierung der UW. Details zum Prozess bei der AS können aus Gründen des Betriebsgeheimnisses nicht genannt werden. Die Kontaktmuster wurden mit optischer Lithographie auf die Wachstumsoberfläche übertragen. Die Metallisierung erfolgte durch Aufdampfen von 15 nm Ni, 175 nm Au-Ge, 23 nm Ni und 260 nm Au auf der Epi-Seite und flächig 170 nm Au-Ge, 70 nm Ni und 450 nm Au auf der Substratseite. Die Kontakte wurden bei 380 °C eine Minute lang einlegiert. Die Definition der Gräben (Mesaätzgräben) zwischen den Solarzellen zur elektrischen Isolierung der einzelnen Strukturen erfolgte ebenfalls mittels optischer Lithographie und die Mesaätze wurde naßchemisch mit einer Ammoniakwasserlösung ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ , 1:1:50) durchgeführt. Abschließend wurde die GaAs-Deckschicht selektiv mit verdünnter Zitronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}$ , 4:1) von der  $\text{Al}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{As}$  Fensterschicht entfernt. Die Vorderseitenkontakte dienen hierbei als Ätzmaske. Es erfolgte keine Entspiegelung der Solarzellenoberfläche.

Die folgenden Messungen wurden von AS bei standardisierten Bedingungen unter einer Beleuchtung mit AM0 bei 25 °C aufgenommen. Die Reflexion der Solarzellenoberfläche wurde mit einem UV/Vis-IR-Spektrophotometer (Perkin Elmer) unter Verwendung des Messprinzips der Ulbricht-Kugel gemessen. Die Abb. 4.1 (b) zeigt die IQE, die aus der EQE nach Abzug der Reflexion erhalten wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind

nur ausgewählte Zellen dargestellt. Bei allen Kurven erkennt man die Absorptionskante von GaAs bei etwa 860 nm. Die IQE steigt ab der Bandkante rasch auf 0,90 an und nimmt bis zu einer Wellenlänge von etwa 640 nm langsam auf maximal 0,96 zu. Für noch kleinere Wellenlängen nimmt die IQE wieder ab. Hierfür sind Rekombinationsverluste über Oberflächenzustände der oberflächennah absorbierten, hochenergetischen, Photonen verantwortlich. Im direkten Vergleich zeigen die an der UW prozessierten Solarzellen (gestrichelte schwarze Linie) nahezu identisch hohe IQE-Werte wie die bei AS prozessierten Solarzellen auf demselben Waferradius (durchgezogene schwarze Linie). Solarzellen, die in der Nähe des Waferrandes liegen (hellblaue Linien), zeigen insgesamt eine etwas geringere IQE. Durch den Vergleich der IQE ist zu erkennen, dass die verwendete MBE-Wachstumschamber in der Lage ist hochqualitative GaAs-Schichten reproduzierbar abzuscheiden. Denn in den gewachsenen GaAs-Schichten auf beiden Wafern (AS- und UW-Prozessierung) ist die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger offensichtlich so hoch, dass die IQE einer GaAs-Einfachsolarzelle dadurch nicht limitiert wird. Für das Wachstum von hochqualitativen GaInNAs-Schichten ist damit eine notwendige, wenn auch noch nicht hinreichende Voraussetzung erfüllt. Zwischen den IQE-Spektren der unterschiedlichen Prozessierungen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, sodass eine aussagekräftige Bewertung der beiden Prozesse möglich ist.

Die Abb. 4.2 (a) zeigt die IV-Charakterisierungen der beleuchteten Solarzellen nach dem Prozess an der UW und 4.2 (b) nach dem Prozess bei der AS. In den Abb. 4.2 (c) und (d) sind die daraus abgelesenen  $V_{OC}$ - und  $J_{SC}$ -Werte im direkten Vergleich gegenübergestellt. Die Farbkodierung entspricht der Waferkarte und die angegebenen Längen sind die vom Wafermittelpunkt aus gemessenen Radien, zwischen denen sich das Solarzellenmaterial auf dem Wafer befindet. Zunächst fällt generell auf, dass die  $V_{OC}$ -Werte der UW-Prozessierung etwas weiter um ihren Mittelwert (914 mV) streuen als die  $V_{OC}$ -Werte der Solarzellen aus dem AS-Prozess um den ihren (910 mV). Unter den Solarzellen der UW-Prozessierung ist sowohl der höchste (948 mV) als auch der geringste Wert (873 mV) aller Proben. Vom Waferinneren nach außen nimmt der  $V_{OC}$  der AS-Prozessierung kontinuierlich um insgesamt etwa 20 mV ab. Der  $V_{OC}$  der UW-Prozessierung zeigt, bis auf die innersten Zellen, ein ähnliches Verhalten mit einem Rückgang von etwa 30 mV im Mittel. Da dieser Effekt bei beiden Prozessierungen auftritt, kann daraus geschlossen werden, dass es sich um einen Qualitätsgradienten in dem gewachsenen Material handelt. Höchstwahrscheinlich ist hierfür die Wachstumsgeometrie der MBE-Kammer verantwortlich. Zudem ist es möglich, dass die Substrattemperatur am Rand der Substrates durch den direkten Kontakt des Halbleiters mit dem Metallhalter geringer ist. Die Maximalwerte der  $V_{OC}$  aus beiden Prozessierungen weisen auf eine sehr gute Qualität des GaAs hin. Das praktische Maximum für eine GaAs-Solarzelle, ohne photonische Optimierungen unter AM0-Beleuchtung, liegt bei etwa 1000-1050 mV [GEHW10].



**Abbildung 4.2.:** Auswertung von GaAs-Einfachsolarzellen als Grundlage der Evaluation des Solarzellenprozesses an der Universität Würzburg (UW) im Vergleich zum Referenzprozess bei der AZUR SPACE Solar Power GmbH (AS). Die in hellgrün eingezeichnete Solarzelle wurde auf einem GaAs-Substrat mit einer Orientierung von (100) 6° in Richtung (111)B hergestellt. (a) und (b) IV-Charakterisierung unter Beleuchtung der Solarzellen nach dem Prozess an der UW und bei AS. (c) und (d) Auswertung der Kurzschlussstromdichte und der offenen Klemmspannung der Solarzellen aus beiden Prozessierungen in Abhängigkeit von ihrer Position auf dem Wafer.

Die  $J_{SC}$ -Werte der UW-Prozessierung weichen nur sehr wenig von ihrem Mittelwert ( $23,5 \text{ mA/cm}^2$ ) ab. Die  $J_{SC}$ -Werte der AS-Prozessierung streuen dagegen deutlich stärker um ihren Mittelwert ( $21,5 \text{ mA/cm}^2$ ), wobei sich darunter der höchste ( $24,8 \text{ mA/cm}^2$ ) und der niedrigste Wert ( $18,2 \text{ mA/cm}^2$ ) Wert befinden. Bei der UW-Prozessierung lässt sich keine Abhängigkeit von der Position der Probe auf dem Wafer erkennen. Die AS-Prozessierung zeigt dagegen abnehmende  $J_{SC}$ -Werte vom Waferzentrum nach außen hin um bis zu  $4 \text{ mA/cm}^2$ . Auffällig ist der deutlich höhere und homogenere FF der Zellen aus der AS-Prozessierung mit einem Mittelwert von  $0,81$  (maximal:  $0,83$ ). Die Zellen aus der UW-Prozessierung haben verglichen dazu einen geringen FF mit  $0,66$  im Mittel (maximal:  $0,74$ ) und eine größere Streuung. Diese deutliche Diskrepanz kann mit unterschiedlichen Serienwiderständen der Proben erklärt werden. Dessen Auswertung ergab einen relativ einheitlichen Wert von etwa  $0,4 \Omega$  für die Proben aus der AS-Prozessierung und einen Wert von  $4,1 \Omega$  im Mittel (Minimal:  $3,0 \Omega$ , Maximal:  $5,1 \Omega$ ) mit breiter Streuung für die Proben der UW-Prozessierung. Die Ursache hierfür liegt in der geringeren Materialstärke der Vorderseitenkontakte der Solarzellen. Während die Kontaktfinger der AS-Prozessierung eine Querschnittsfläche von etwa  $115 \mu\text{m}^2$  haben, sind es bei den Kontakten der UW-Prozessierung nur  $11 \mu\text{m}^2$ . Der spezifische Widerstand der beiden Metallisierungen ist in etwa vergleichbar (UW:  $0,32 \Omega \mu\text{m}$ , AS:  $0,41 \Omega \mu\text{m}$ . Gemessen an Kontakttestmustern). Noch deutlich ausgeprägter ist der Einbruch im FF ( $0,37$ ) bei der  $4 \text{ cm}^2$  großen Zelle (4.2 (a) und (b) Magenta) der UW-Prozessierung. Hier kommt der Widerstand der Vorderseitenkontakte wegen ihrer größeren Länge noch stärker zum Tragen. Die selbe Zelle besitzt nach der Prozessierung bei der AS einen FF von  $0,80$ . An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass eine größere Materialstärke im Prozess an der UW zwar wünschenswert wäre, aber zur Beurteilung des  $V_{OCs}$  und  $J_{SCs}$  von Zellen mit einer Größe von bis zu  $1 \text{ cm}^2$  nicht erforderlich ist. Beide Werte werden erst von noch deutlich höheren Serienwiderständen beeinträchtigt. Aufgrund der Ergebnisse des durchgeführten Vergleichs kann der Solarzellenprozess an der UW mit gut bewertet werden. Zum Erreichen der maximal möglichen Energiekonversionseffizienz ist er aber aufgrund der hohen Serienwiderstände der Kontaktfinger nicht geeignet. Die zuverlässige Bewertung der Optimierungsarbeiten an GaInNAs-Komponentensolarzellen lässt er allerdings zu.

Die eben charakterisierten GaAs-Einfachsolarzellen wurden aufgrund der bereits diskutierten Gründe auf (100) orientiertem GaAs ohne Verkippung gewachsen. Die GaInNAs-Solarzelle aus dieser Arbeit wurden allerdings auf GaAs-Substraten mit einer Orientierung von (100) und  $6^\circ$  Verkippung in Richtung (111)B hergestellt, um die Kompatibilität zum MOVPE-Prozess zu erhalten. Da sich Abweichungen in der Materialqualität des GaAs auf Substraten mit unterschiedlicher Orientierung nicht ausschließen lassen, wurden zusätzlich GaAs-Einfachsolarzellen mit dem gleichen Schichtaufbau auf Substraten mit der eben erwähnten Verkippung epitaxiert und zum Vergleich in die bereits diskutierten Ergebnisse

eingefügt. Die Prozessierung wurde hierbei an der UW durchgeführt. In der Abb. 4.2 (a) ist die IV-Kennlinie einer repräsentativ ausgewählten Solarzelle auf verkipptem Substrat gezeigt (hellgrün gestrichelte Linie). Die  $V_{OC}$  und die  $J_{SC}$  dieser Probe wurden zusätzlich in der Abb. 4.2 (c) und (d) eingetragen (hellgrüne Dreiecke). Die  $J_{SC}$  und die  $V_{OC}$  liegen mit  $23,72 \text{ mA/cm}^2$  und mit  $938 \text{ mV}$  jeweils nahe bei den Solarzellen auf den unverkippten Substraten. Diese Ergebnisse zeigen, dass die sehr gute Materialqualität des GaAs auch auf dem für den MBE-Prozess untypischen verkippten Substrat erhalten bleibt. Damit ist eine notwendige Voraussetzung für die Epitaxie von hochqualitativem GaInNAs auf Substraten mit Verkippung erfüllt. In Kap. 7.2 ist zusätzlich der direkte Vergleich von GaInNAs auf Substraten mit und ohne Verkippung gezeigt.

## 5. GaInNAs-Epitaxie auf GaAs-Substraten

### 5.1. Gitteranpassung und Einfluss der Substratverkipfung

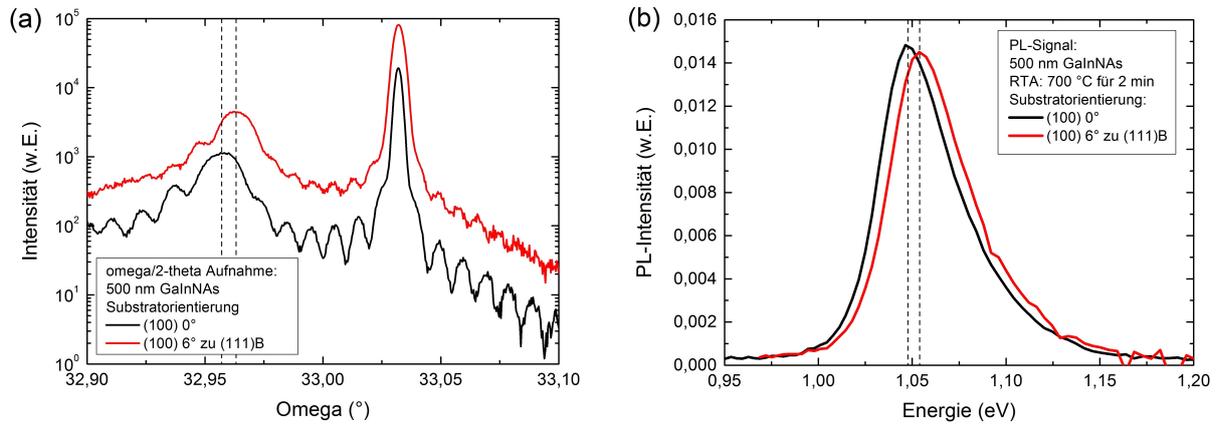
Die Verbindung GaInNAs kann mit einem In:N-Verhältnis von etwa 2,8:1 auf GaAs gitterangepasst werden. Die Stöchiometrie des GaInNAs bleibt auch nach dem Ausheilen des Materials bei den dafür üblichen Temperaturen erhalten. Im Regelfall wurden die GaInNAs-Proben nach der Epitaxie ex-situ in einem RTA-Prozess (engl. **R**apid **T**hermal **A**nnealing) ausgeheilt. Eine Energielücke von 1,0 eV (nach Ausheilen) bei gleichzeitiger Gitteranpassung ergibt sich für eine Konzentration von etwa 7,8 % In und 2,8 % N. Diese nominelle Zusammensetzung wurde in den folgenden Experimenten - außer wenn anders angegeben - ausschließlich verwendet. Das Verhältnis der Gruppe-III Elemente Ga zu In wurde sehr exakt anhand der Wachstumsraten der entsprechenden Effusionszellen eingestellt und mittels HRXRD-Charakterisierung (engl. **H**igh **R**esolution **X**-**R**ay **D**iffraction) von GaInAs-Schichten in einer GaAs-Matrix überprüft. Das Verhältnis der Gruppe-V Elemente As zu N wurde durch Regelung des Stickstoffflusses und der eingestrahlten Leistung der RF-Plasmaquelle kalibriert. Atomarer N besitzt einen nahezu konstanten Haftkoeffizienten von 1 für Substrattemperaturen unterhalb von 470 °C. In einem für das GaInNAs-Wachstum relevanten Flussbereich ist der Haftkoeffizient nur sehr wenig vom As-Fluss abhängig [OEK<sup>+</sup>01]. Da In und N eine konträre Wirkung auf die Gitterkonstante der GaInNAs-Verbindung besitzen, muss entweder das Verhältnis der Gruppe-III oder der Gruppe-V Elemente bekannt sein, um mittels HRXRD die genaue Komposition des GaInNAs-Kristalls bestimmen zu können. Aufgrund der genauen Kalibration der Gruppe-III Elemente wurde für die Bestimmung der GaInNAs-Zusammensetzung das Ga zu In-Verhältnis als bekannt vorausgesetzt und das N- zu As-Verhältnis darauf aufbauend bestimmt. Dazu wurde dieses Verhältnis in einer Simulation des HRXRD-Signals solange variiert, bis die Simulation mit dem Messsignal einer symmetrischen omega/2-theta HRXRD-Aufnahme des (004)-GaAs Reflexes einer GaInNAs-Testschicht eine gute Übereinstimmung gezeigt hat. Die Simulationen wurden mit der kommerziellen Software *PANalytical*<sup>1</sup> durchgeführt.

---

<sup>1</sup><http://www.panalytical.de>

Als Substrat wurde Zn-dotiertes (100)-GaAs mit einer Verkipfung von  $6^\circ$  in Richtung (111)B verwendet. Das MBE-Wachstum auf verkippten Substraten stellt eine Herausforderung dar, ist aber notwendig, um die volle Kompatibilität zum MOVPE-Prozess zu gewährleisten. Im MOVPE-Prozess ist auf Substraten mit  $6^\circ$  Verkipfung eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit und ein effizienterer Einbau von Dotierstoffen möglich, als auf Substraten ohne Verkipfung. Daher werden Substrate dieser Art für die industrielle Massenproduktion bevorzugt. Für das MBE-Wachstum von GaInNAs werden zu meist (100)-GaAs Substrate ohne Verkipfung verwendet [JBY<sup>+</sup>07],[APK<sup>+</sup>14]. Darauf ist ein kristallines Abscheiden von GaInNAs- und GaAs-Schichten in einem weiten Wachstumsparameterraum etabliert. Die Verkipfung von  $6^\circ$  erzeugt dagegen eine Wachstumsoberfläche mit atomaren Stufenkanten. Die Richtung der Verkipfung hin zu den (111)B Ebenen, also hin zu einer mit As-Atomen terminierten Ebene, bewirkt eine Oberfläche mit verstärkt As-artigen Charakter [Pea97]. Das Wachstum im MBE-Prozess wird durch die Diffusionskinetik der Atome auf der Substratoberfläche bestimmt. Da die Bindungswahrscheinlichkeit der Atome an atomaren Stufenkanten am höchsten ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Verkipfung einen großen Einfluss auf das Kristallwachstum besitzt. Um den Einfluss der Verkipfung auf die stöchiometrische Zusammensetzung der abgeschiedenen GaInNAs-Schichten zu untersuchen, wurde jeweils ein halbiertes (100)-GaAs Wafer ohne und mit Verkipfung von  $6^\circ$  in Richtung (111)B gleichzeitig bewachsen. Der Schichtaufbau der Proben ist in Tab. B.2 zusammengefasst. Die Substrattemperatur betrug  $360^\circ\text{C}$ , das As/III-Verhältnis lag dabei bei 30 und die Wachstumsgeschwindigkeit des GaInNAs bei  $1080\text{ nm/h}$ . Die Abb. 5.1 (a) zeigt die HRXRD-Aufnahme der Proben auf unterschiedlicher Verkipfung des Substrates.

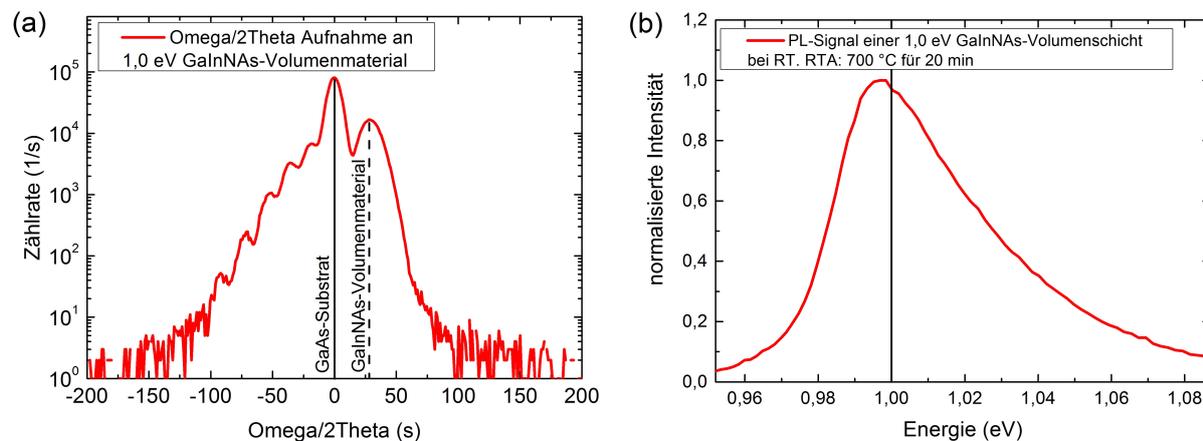
Aus messtechnischen Gründen wurden für die Messung der Probe auf dem nicht verkippten Substrat und für die der Probe auf dem Substrat mit  $6^\circ$  Verkipfung unterschiedliche Optiken verwendet. Daher sind die Intensitäten und die Ausprägung der Oszillationen des Röntgensignals nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Intensität der roten Messkurve ist deutlich höher als die der schwarzen Messkurve. Die höhere Intensität resultiert aus einer vergrößerten Blendenöffnung vor dem Detektor. Allerdings nimmt damit die Auflösung der Optik ab, sodass die Oszillationen nicht mehr so scharf dargestellt werden können. Die maximale Signalintensität der GaInNAs-Schichten ist jeweils mit einer gestrichelten Linie markiert. Es ist zu erkennen, dass die GaInNAs-Schicht auf dem Substrat ohne Verkipfung (schwarz) ein um  $1,7\%$  höheres In:N Verhältnis besitzt als die GaInNAs-Schicht, die auf das Substrat mit  $6^\circ$  Verkipfung abgeschieden wurde (rot). Die Abb. 5.1 (b) zeigt bei RT das PL-Spektrum (Anregungswellenlänge:  $532\text{ nm}$ ) beider Proben nach dem Ausheilen im RTA-Verfahren bei  $700^\circ\text{C}$  für 2 min. Es ist zu sehen, dass die Energielücke der GaInNAs-Schicht auf dem Substrat ohne Verkipfung (schwarz) um  $6\text{ meV}$  kleiner (gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien) ist als die der GaInNAs-Schicht auf dem



**Abbildung 5.1.:** Ergebnisse der Charakterisierung einer 1,05 eV GaInNAs-Volumenmaterialprobe mit einer Dicke von 500 nm. Die GaInNAs-Schicht wurde simultan auf einem Substrat mit einer Orientierung von (100)  $0^\circ$  (schwarz) und auf einem Substrat mit einer Orientierung von (100) mit  $6^\circ$  Verkippung in Richtung (111) B (rot) abgeschieden. (a) Die omega/2-theta HRXRD-Messung zeigt, dass das Singal der GaInNAs-Schicht auf dem unverkippten Substrat ein um 1,7 % höheres In:N Verhältnis besitzt als die GaInNAs-Schicht auf dem Substrat mit  $6^\circ$  Verkippung. (b) Das PL-Signal der GaInNAs-Schicht auf dem unverkippten Substrat besitzt eine um 6 meV kleinere Energielücke als die GaInNAs-Schicht, die auf dem Substrat mit  $6^\circ$  Verkippung abgeschieden wurde.

Substrat mit  $6^\circ$  Verkippung. Die absoluten Intensitäten beider PL-Signale sind nahezu identisch hoch. Die SIMS-Analysen beider Proben ergaben, aufgrund der geringen Konzentrationsunterschiede, keinen genaueren Aufschluss darüber, ob die Abweichungen, die in den PL- und HRXRD-Messungen gefunden wurden, auf die In- oder N-Konzentration zurückzuführen sind. Die kleinere Energielücke der GaInNAs-Schicht auf dem unverkippten Substrat, zusammen mit dem etwas höheren In:N Verhältnis erfordern aber, dass sowohl die N-Konzentration, als auch die In-Konzentration in der GaInNAs-Schicht auf dem unverkippten Substrat geringfügig höher sein müssen (in der Größenordnung von  $\approx + 0,05\%$  für N und  $\approx + 0,15\%$  für In) als in der GaInNAs-Schicht auf dem Substrat mit  $6^\circ$  Verkippung. Die nahezu identische PL-Intensität deutet darauf hin, dass die Rate der nichtstrahlenden Rekombination in den GaInNAs-Schichten auf beiden Orientierungen vergleichbar ist.

Die Abb. 5.2 (a) zeigt ein omega/2-theta HRXRD-Messung einer 1,0 eV GaInNAs-Volumenmaterialprobe auf einem Substrat mit  $6^\circ$  Verkippung. Der Schichtaufbau dieser Probe ist in Tab. B.3 zusammengefasst. Die Probe wurde bei einer Substrattemperatur von  $360^\circ\text{C}$  und einen As/III-Verhältnis von 30 gewachsen. Zu sehen ist neben dem intensiven (004)-Reflex des GaAs-Substrates der etwas schwächere Reflex der GaInNAs-Schicht in einem Abstand von etwa 25 s zum Substrat-Reflex. Die Höhe der Signalintensität der GaInNAs-Schicht korreliert hauptsächlich mit deren Dicke. Die Abweichung von 25 s ent-



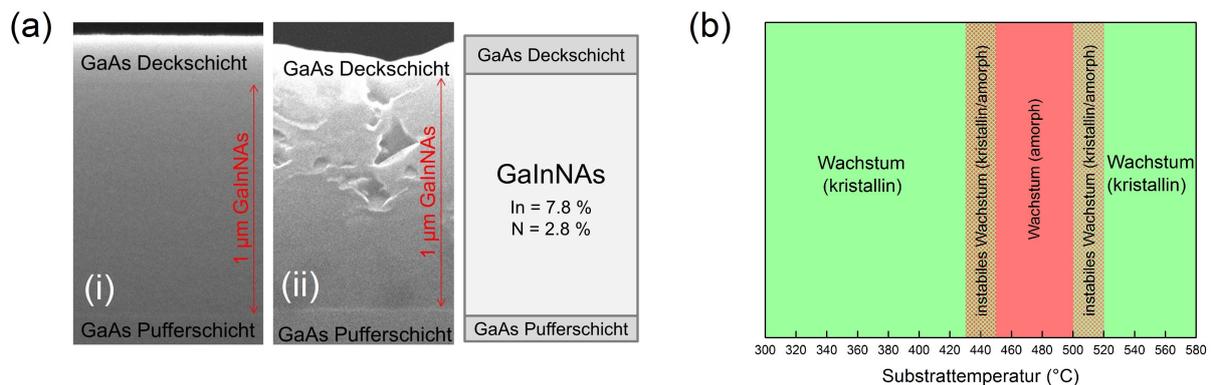
**Abbildung 5.2.:** Charakterisierung einer 1,0 eV GaInNAs-Volumenmaterialprobe mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$ . (a) Die omega/2-theta HRXRD-Messung zeigt eine Gitterfehlانpassung zum GaAs-Substrat von 0,011 %. (b) Das PL-Spektrum der GaInNAs-Volumenmaterialprobe bei RT zeigt eine Energielücke von nahezu 1,0 eV.

spricht einer tensilen Verspannung bezüglich des GaAs-Substrates mit einer Gitterfehlانpassung der GaInNAs-Schicht von 0,011 %. Nach dem Model von People und Bean [PB85] liegt die kritische Schichtdicke, ab der sich Fehlversetzungen im Kristallgitter ausbilden, bei mehreren  $\mu\text{m}$  für eine Fehlanpassung in dieser Größenordnung. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich mit dem verwendeten Wachstumsverfahren nahezu vollständige Gitteranpassung der 1,0 eV GaInNAs-Schicht an das GaAs-Substrat erreichen lässt und durch akkumulierende Gitterverspannung nur eine geringe Versetzungsdichte zu erwarten ist. Allerdings zeigt sich auch, dass die Gitterfehlانpassung extrem sensitiv von den Wachstumsraten abhängt und sich daher nur bedingt reproduzieren lässt. Im Zuge der Probenherstellung für diese Arbeit wurden auch GaInNAs-Schichten mit deutlich größeren Gitterfehlانpassungen von bis zu 0,1 % auf GaAs abgeschieden. Eine Korrelation der Quanteneffizienz bzw. der offenen Klemmspannung von prozessierten Solarzellen mit deren Gitterfehlانpassung konnte nicht festgestellt werden. Somit kann davon ausgegangen werden kann, dass andere Defektmechanismen einen größeren Einfluss auf die Kristallqualität des GaInNAs-Materials haben als Gitterfehlانpassungen bis zu einem Wert von 0,1 %. Die Abb. 5.2 (b) zeigt die Messung der Photolumineszenz an der 1,0 eV GaInNAs-Volumenmaterialprobe bei RT. Die Probe wurde für 20 min bei 700 °C im RTA-Ofen ausgeheilt. Das Ausheilen für 20 min hatte sich im Laufe der experimentellen Arbeiten als Standard etabliert (vgl. Kap. 7.4). Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm, sodass nicht nur Elektron-Lochpaare im GaInNAs, sondern auch in der GaAs-Deckschicht erzeugt wurden. Generell rekombinieren bei Raumtemperatur nahezu alle Elektron-Lochpaare im GaInNAs direkt über dessen Energielücke, sodass die Lage des PL-Maximums mit dem Betrag der Energielücke der GaInNAs-Schicht gleichgesetzt werden kann. Das Maximum der PL-Intensität liegt

mit 0,997 eV knapp unterhalb der gewünschten 1,0 eV. Die Halbwertsbreite (HWB) des Signals beträgt 43 meV. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich eine Energielücke von 1,0 eV bei gleichzeitiger Gitteranpassung der GaInNAs-Schicht auf GaAs nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell sehr exakt erreichen lässt.

## 5.2. Einfluss der Substrattemperatur

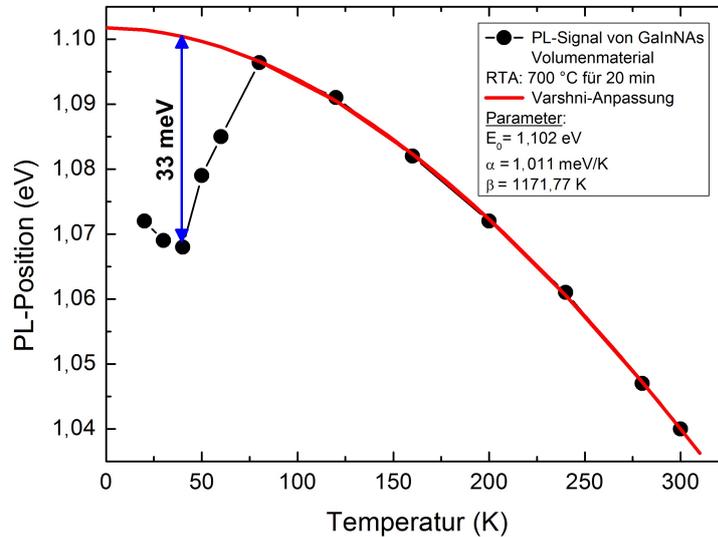
Im Rahmen der Optimierungen des Probenwachstums für diese Arbeit wurden GaInNAs-Testproben mit unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt. Die Proben wurden auf Viertelwaferstücke abgeschieden. Diese Viertelwafer liegen während des Wachstums in einer Adapterscheibe aus Molybdän. Die Wachstumsgeschwindigkeit, welche für diese Untersuchungen verwendet wurde, betrug 1,5  $\mu\text{m}/\text{h}$  bei einem As/III-Verhältnis von 30. Die Substrattemperatur wurde vor Wachstumsbeginn eingestellt und über das gesamte Wachstum nicht geändert. Der Aufbau der Teststrukturen, die eine 1  $\mu\text{m}$  dicke GaInNAs-Schicht enthalten, ist in Tab. B.4 dargestellt. Von angeätzten Spaltkanten dieser Proben wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Wenn das GaInNAs in kristalliner Qualität gewachsen wurde (vgl. Abb. 5.3 (a) Aufnahme (i)), sind scharf definierte Grenzflächen zwischen der GaInNAs-Testschicht und den angrenzenden GaAs-Schichten zu erkennen. Zusätzlich besitzt die GaInNAs-Schicht einen einheitlichen Graukontrast. Hat sich das GaInNAs dagegen amorph abgeschieden (vgl. Abb. 5.3 (a) Aufnahme (ii)), so ist nur die Grenzfläche GaAs-Pufferschicht/GaInNAs klar zu erkennen, nicht aber die Grenzfläche GaInNAs/GaAs-Deckschicht. Das bedeutet, dass die GaInNAs-Schicht nicht mehr kristallin gewachsen wurde, wodurch dann ebenfalls die GaAs-Deckschicht nicht mehr kristallin abgeschieden werden konnte. Der Graukontrast der GaInNAs-Schicht ist in diesem Fall sehr inhomogen mit unregelmäßigen Strukturen. Die Abb. 5.3 (b) zeigt die Zusammenstellung der kompletten Substrattemperaturserie. Im dargestellten Temperaturintervall wurde in Abständen von etwa 20  $^{\circ}\text{C}$  Proben auf Substraten mit 6  $^{\circ}$  Verkippung hergestellt. Dabei konnte zwischen 450  $^{\circ}\text{C}$  und 500  $^{\circ}\text{C}$  (rot) ein Bereich identifiziert werden, in dem GaInNAs amorphes Wachstum aufweist. An den Rändern dieses Temperaturintervalls (rot/grün) von 430  $^{\circ}\text{C}$  bis 450  $^{\circ}\text{C}$  und von 500  $^{\circ}\text{C}$  bis 520  $^{\circ}\text{C}$  ist das Wachstum instabil. Auf dem Wafer kommt es an einigen Stellen zu amorphem und an anderen Stellen zu kristallinem Wachstum. Möglicherweise ist eine geringe inhomogene Verteilung der Heizleistung dafür verantwortlich, sodass die Substrattemperatur bei Wachstum nahe der Wachstumslücke an manchen Stellen den kritischen Wert unter- oder überschreitet. Gerade in den Eckbereichen der Adapterscheibe hat der Viertelwafer eine große Auflagefläche auf dem Metall und dort kann es zu einem hohen Wärmeübertrag kommen. Die Wachstumslücke hängt neben der Substrattemperatur auch noch vom As/III-Verhältnis und der Wachstumsrate ab und kann sich bei anderen Parametern anders darstellen.



**Abbildung 5.3.:** Wachstum von GaInNAs im Temperaturintervall von 330 °C bis 580 °C. (a) Beispielhafte REM-Aufnahmen an GaInNAs-Testproben mit (i) kristallinem und (ii) amorphem Wachstum. Der schematische Schichtaufbau verdeutlicht die Interpretation der REM-Aufnahmen. (b) Zusammenfassung der Untersuchungen des GaInNAs-Wachstums im Temperaturbereich von 300 °C bis 580 °C. Im Intervall von 450 °C bis 500 °C (rot) weist das Material GaInNAs eine Wachstumslücke auf. Im Grenzbereich der Wachstumslücke kommt es zu nicht eindeutigen Verhalten.

### 5.3. Ladungsträgerlokalisierung

Defektzustände in GaInNAs-Schichten, die lokalisierend auf Elektron-Lochpaare wirken, lassen sich durch temperaturabhängige PL-Messungen erkennen. Die Abb. 5.4 zeigt eine temperaturabhängige PL-Messung an einer GaInNAs-Schichtstruktur im Bereich von 20 K bis 300 K (RT). Der Probenaufbau ist in Tab. B.5 zusammengefasst. Die Probe wurde bei einer Substrattemperatur von 360 °C, einem As/III-Verhältnis von 30 und einer Wachstumsgeschwindigkeit von 1 µm/h gewachsen. Über der Proben temperatur wurde die Lage des PL-Maximums aufgetragen. Bei 20 K liegt das PL-Maximum bei 1,072 eV und verschiebt dann bis 40 K zu geringeren Energien bis zu 1,068 eV. Ab diesem Wert wird die Lage des PL-Maximums rasch hochenergetischer bis zu 1,096 eV bei 80 K. Von dieser Temperatur an sinkt die Energie des PL-Signals zu geringeren Energien, bis sie bei RT 1,04 eV erreicht. Die für GaInNAs-Schichten typische „S-artige“ Änderung der PL-Energie mit der Temperatur [GBCG<sup>+</sup>00] [PT01] kann insgesamt deutlich erkannt werden. Bei der tiefsten Temperatur von 20 K sind die Elektronen hauptsächlich in den lokalen Potential-Minima (Defekten) im Leitungsband gebunden, deren Dichte am häufigsten vorkommt. Wird die Temperatur auf bis zu 40 K erhöht, können die Elektronen diese Minima aufgrund ihrer erhöhten thermischen Energie verlassen und erreichen so noch tiefere Potential-Minima, in denen sie wiederum gebunden werden. Mit zunehmender thermischer Energie können die Elektronen auch die tiefsten vorhandenen Minima verlassen und rekombinieren zunehmend mit Löchern im Valenzband über die Energielücke des GaInNAs-Materials. Gewöhnlich nimmt die Energielücke eines Halbleiters mit



**Abbildung 5.4.:** Temperaturabhängige PL-Messung an einer GaInNAs-Testprobe mit dem für GaInNAs typischen „S-artigen“ Verhalten bei geringen Temperaturen. Die Varshni-Anpassung ab 80 K und eine Extrapolation zu 0 K zeigt eine maximale Lokalisierungsenergie von 33 meV.

der Temperatur in quadratischer und bei höheren Temperaturen in linearer Weise ab. Dieser phänomenologisch Effekt ist als Varshni-Verhalten bekannt. Die in der Abb. 5.4 gezeigte Messung lässt sich ab etwa 80 K sehr gut mit der Varshni-Formel beschreiben. Daher wurde von 80 K bis RT die Varshni-Formel dem Verlauf der Messwerte angepasst und die Parameter  $\alpha = 1,01 \text{ meV/K}$ ,  $\beta = 1171,77 \text{ K}$  und  $E_0 = 1,102 \text{ eV}$  bestimmt. Die maximale Abweichung der Messwerte von dem bis zu 0 K extrapolierten Varshni-Verhalten kann bei 40 K zu 33 meV abgelesen werden. Dieser Wert entspricht der maximalen Lokalisierungsenergie der Elektron- und Lochpaare in der untersuchten Probe. Die temperaturabhängige Messung zeigt, dass durch den Einbau von N-Atomen lokale Minima im Leitungsband oder lokalisierte Zustände nahe der Leitungsbandkante des GaInNAs-Kristalls entstehen. Die Ladungsträgerlokalisierung im Valenzband kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber weit weniger wahrscheinlich, da die lokalisierten N-Zustände hauptsächlich mit dem Leitungsband wechselwirken [SWA<sup>+</sup>99]. Hinweise in der Literatur auf einen ähnlichen Effekt in N-freien Ga(In)As Proben gibt es nicht. Hier zeigt die PL-Energie mit der Temperatur bis hin zu 0 K das Varshni-Verhalten. Mögliche Ursachen für die Lokalisierung können lokale Kompositions- und Verspannungsschwankungen sein oder sogar Defekte, die wie bei der untersuchten Probe bis zu 33 meV unterhalb der Leitungsbandkante, innerhalb der Energielücke, liegen [NHB11]. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen, dass es Ladungsträger-Lokalisierung an Defekten in den untersuchten Proben gibt.

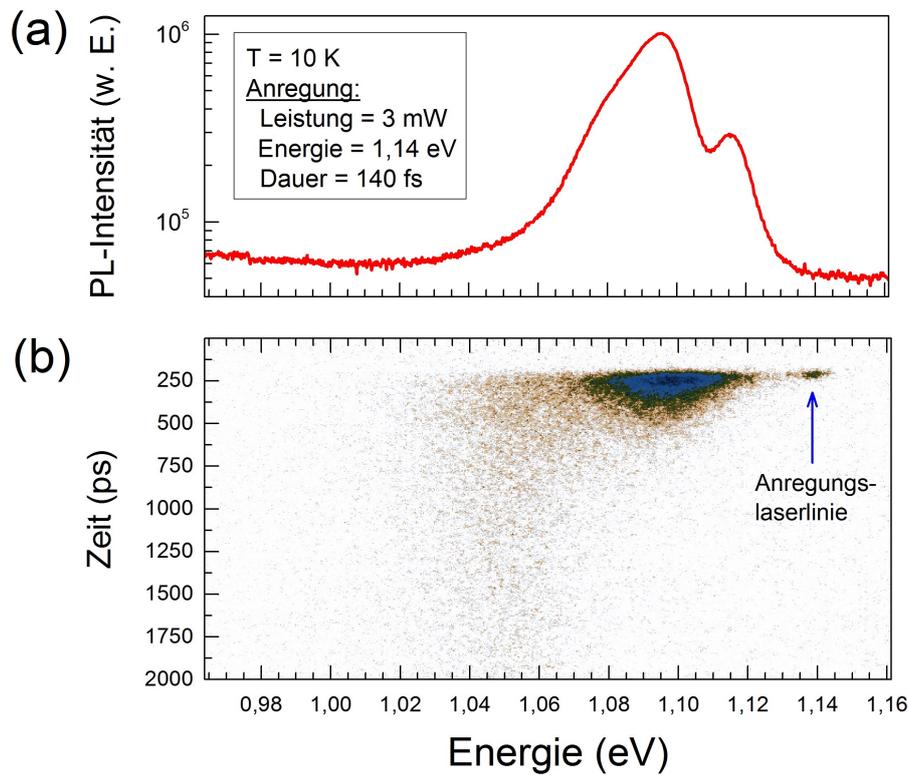
Diese Defekte spielen mit hoher Wahrscheinlichkeit auch beim Ladungstransport im Betrieb einer GaInNAs-Solarzelle eine Rolle und tragen dazu bei, dass die Diffusionslänge der Ladungsträger geringer als im Ga(In)As ist.

## 5.4. Ladungsträgerlebensdauern

Um Werte für die Ladungsträgerlebensdauern im GaInNAs zu erhalten wurde an 1,0 eV GaInNAs-Schichten zeitaufgelöste Photolumineszenz gemessen. Die dazu verwendeten Proben wurden während dieser Arbeit hergestellt und die Messungen im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation von der Universität Wrocław<sup>2</sup> durchgeführt. Die Struktur der untersuchten Probe entspricht dem in Tab. B.3 gezeigten Schichtaufbau. Die Wachstumsparameter waren eine Substrattemperatur von 360 °C, ein As/III-Verhältnis von 30 und eine Wachstumsrate von 1 µm/h. Nach dem Wachstum wurden die PL-Proben im RTA-Verfahren bei 700 °C für 20 min ausgeheilt. Die Abb. 5.5 (a) zeigt das PL-Spektrum einer GaInNAs-Volumenmaterialprobe bei einer Temperatur von 10 K. Die Probe wurde quasi-resonant bei einer Energie von 1,14 eV mit einer Leistung von 3 mW angeregt. Durch die quasi-resonante Anregung wurde gewährleistet, dass die Ladungsträger ausschließlich in der GaInNAs-Schicht entstehen und nicht in den angrenzenden GaAs-Schichten. Die Bestimmung der Lebensdauern wäre ansonsten verfälscht worden. Neben dem Hauptmaximum bei einer Energie von 1,10 eV ist ein Nebenmaximum bei einer Energie von 1,11 eV zu erkennen. Dieses Nebenmaximum erreicht etwa 30 % der Intensität des Hauptmaximums. Die Zeitauflösung der PL-Emission nach einem Anregungspuls von 140 fs Länge wurde von einer Streak-Kamera aufgezeichnet und ist in Abb. 5.5 (b) gezeigt. Es fallen zwei verschieden intensive Emissionsbänder auf. Das intensivste Band um 1,10 eV kann der Rekombination von Exzitonen über die GaInNAs- $E_g$  zugeordnet werden. Hierfür lässt sich bei 1,10 eV eine Zerfallszeitkonstante von etwa 185 ps bestimmen. Zusätzlich ist ein niederenergetisches Band um 1,05 eV mit relativ langen Zerfallszeitkonstanten von > 1 ns erkennen. Diese offenbar langlebigen Zustände liegen somit innerhalb der Bandlücke und lokalisieren Exzitonen (vgl. Kap. 5.3). Eine leistungsabhängige Messung des PL-Signales hat zudem ergeben (nicht gezeigt), dass nach dem Anregungslaserpuls zuerst die Zustände des niederenergetischeren Bandes geladen werden und erst nach deren Absättigung die ersten Exzitonen beginnen über die Bandlücke des GaInNAs-Materials zu rekombinieren. Die Abb. 5.6 zeigt, wie sich die Zerfallszeitkonstante der Exzitonen bei einer Energie von 1,10 eV mit der Laser-Anregungsleistung verändert. Für die eben diskutierte Messung mit einer Leistung von 3 mW lassen sich, wie bereits erwähnt, 185 ps bestimmen. Die Zerfallszeitkonstante verlängert sich bei einer Anregungsleistung von 10 mW auf 282 ps und bei 50 mW auf bis zu 530 ps. Eine mögliche Erklärung wäre, dass mit steigender Anregungs-

---

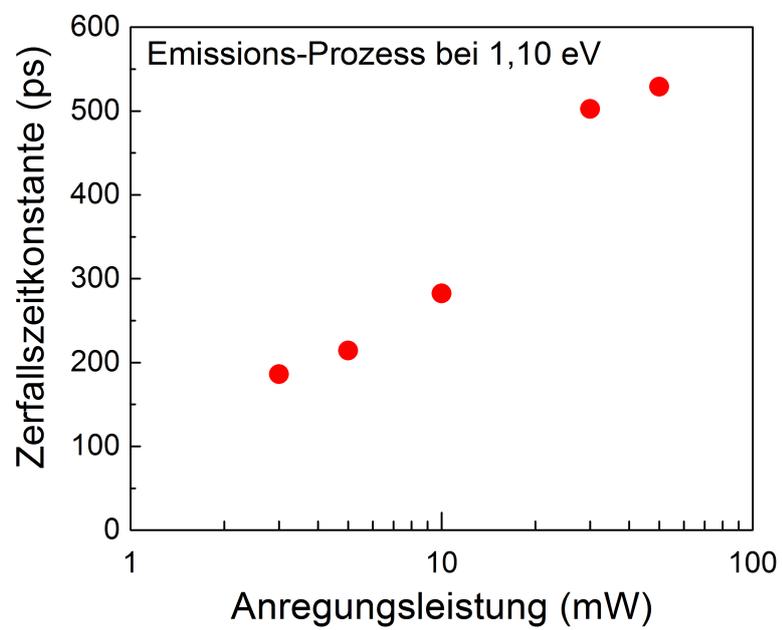
<sup>2</sup><http://www.uni.wroc.pl/>



**Abbildung 5.5.:** PL-Messung unter quasi-resonanter Anregung mit einer Energie von 1,14 eV und einer Leistung von 3 mW bei einer Temperatur von 10 K. (a) PL-Spektrum ohne Zeitauflösung. (b) PL-Messung mit Zeitauflösung. Die Anregungslaserpulsdauer beträgt 140 fs.

leistung nichtstrahlende Rekombinationskanäle abgesättigt werden können. Dadurch erreichen die Exzitonen im Mittel eine längere Lebensdauer.

Die zeitaufgelösten Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen besonders deutlich die Ladungsträgerdynamik der lokalisierten Zustände des Materials. Messungen bei RT können diese Resultate ergänzen und eine realistische Bedingung erzeugen, die dem Betriebsbedingungen von GaInNAs-Solarzellen nahe kommt. Die PL der bereits diskutierten Probe wurde daher ebenfalls bei RT zeitaufgelöst gemessen. Aufgrund der verringerten PL-Intensität bei RT konnte ein verwertbares Messsignal erst bei einer relativ hohen Anregungsleistung von 50 mW erhalten werden. Bei quasi-resonanter Anregung mit einer Energie von 1,10 eV konnte die Zerfallszeitkonstante bei 1,05 eV (Bandlückenrekombination) zu  $910 \text{ ps} \pm 50 \text{ ps}$  bestimmt werden. Dieser Wert stellt nun die mittlere Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern im GaInNAs unter den vorgestellten experimentellen Bedingungen dar. In der Literatur wird von Ladungsträgerlebensdauern im GaInNAs von um die 0,7 ns [JBY<sup>+</sup>07] [MLJ<sup>+</sup>00] berichtet. Die in dieser Arbeit gemessenen Ladungsträgerlebensdauer von 0,9 ns ist sogar etwas länger, sie liegt aber in derselben Größenordnung.



**Abbildung 5.6.:** Zerfallszeitkonstante der Exzitonen in Abhängigkeit der Anregungsleistung nach quasi-resonanter Anregung mit einer Energie von 1,14 eV bei einer Temperatur von 10 K.

## 5.5. Ga(In)NSbAs als Alternative zu GaInNAs

Ähnlich wie In vergrößert der Einbau von Sb in GaAs die Gitterkonstante und führt zur kompressiven Verspannung einer GaSbAs-Schicht auf GaAs. Deswegen ist Sb prinzipiell genauso geeignet die durch den Einbau von N in GaAs verursachte tensile Verspannung zu kompensieren wie In. Dabei haben 0,92 % Sb etwa dieselbe Wirkung auf die Gitterkonstante von GaAs wie 1,00 % In. Wird der In-Anteil reduziert, bleibt die Gitteranpassung der Ga(In)NSbAs-Schicht auf GaAs erhalten, wenn der Sb-Anteil in der eben erwähnten Relation erhöht wird. Sb verringert die Bandlücke von GaAs mit etwa 23 meV pro Kompositionsprozent und damit mehr als In mit etwa 11 meV pro Kompositionsprozent in GaAs. Folglich kann mit jedem durch Sb ersetzen Prozent In im GaInN(Sb)As der N-Anteil um etwa 0,1 % reduziert werden (N reduziert die Bandlücke von GaAs um etwa 100 meV pro Kompositionsprozent), ohne dass sich die Bandlücke vergrößert. Prinzipiell ist es auch möglich GaNSbAs auf GaAs gitterangepasst abzuscheiden. Hierfür werden dann so hohe Sb-Anteile verwendet, dass kein weiteres In zur Gitteranpassung nötig ist. In der Literatur wird auch von In-freien GaNSbAs Solarzellen berichtet [TWL<sup>+</sup>11] [TLW<sup>+</sup>14]. Noch ist es allerdings nicht gelungen, mit GaNSbAs hochqualitative Solarzellen herzustellen, die in ihrer Leistung an die besten verfügbaren GaInN(Sb)As-Solarzellen heranreichen. Zusätzlich zu diesen Eigenschaften als Kristallkomponente besitzt Sb aber auch eine Eigenschaft als Oberflächenbenetzungsmittel während des Wachstums von GaInNAs. Sb kann helfen die typischen Defekte, die durch den Einbau der N-Atome in das GaAs-Kristallgitter entstehen, zu verringern. Diese Eigenschaft wurde insbesondere beim Wachstum von Lasern mit verspannten GaInN(Sb)As Quantenfilmen im Wellenlängenbereich von bis zu 1,6  $\mu\text{m}$  bestätigt [YJHW99], [GWW<sup>+</sup>02], [Har05]. Die Wirkungsweise von Sb als Oberflächenbenetzungsmittel auf unverspanntem GaInNAs-Material wird in der Literatur allerdings nicht eindeutig geklärt. Es gibt einerseits Berichte über Solarzellen, die mit einer GaInNSbAs-Verbindung hohe Leistungen erreichen [SYW12], aber andererseits auch Berichte über GaInNSbAs-Material, dessen optische [YBHBH06] und auch elektronische [PFK07] Eigenschaften durch das Angebot von Sb während des Wachstums verschlechtert wurden. Auf Grundlage der erwähnten Literaturberichte liegt es einerseits nahe, dass Sb das Potential besitzt die GaInNAs-Materialqualität zu verbessern. Andererseits erscheinen die Verbesserungen durch das Hinzufügen von Sb nur unter bestimmten Wachstumsbedingungen erreichbar zu sein. Die Erfahrungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gesammelt wurden, bestätigen dieses Bild. Demnach verbessert Sb nicht „per se“ die GaInNAs-Qualität, sodass das GaInNAs-Wachstum speziell auf die Integration von Sb hin optimiert werden muss. Als Ergänzung zur durchgeführten Epitaxie für diese Arbeit wurde Sb punktuell als Oberflächenbenetzungsmittel und Komponente in GaInN(Sb)As-Solarzellen getestet. In diesen Tests konnten keine Leistungssteigerungen gegenüber einer

Sb-freien GaInNAs-Solarzelle festgestellt werden. Allerdings bleibt festzuhalten, dass das Wachstum im Rahmen dieser Arbeit aus Kapazitätsgründen nicht systematisch für die Verwendung von Sb optimiert werden konnte.

## 6. Wachstum von GaInN(Sb)As-Solarzellen

### 6.1. Schichtaufbau und Prozessverlauf

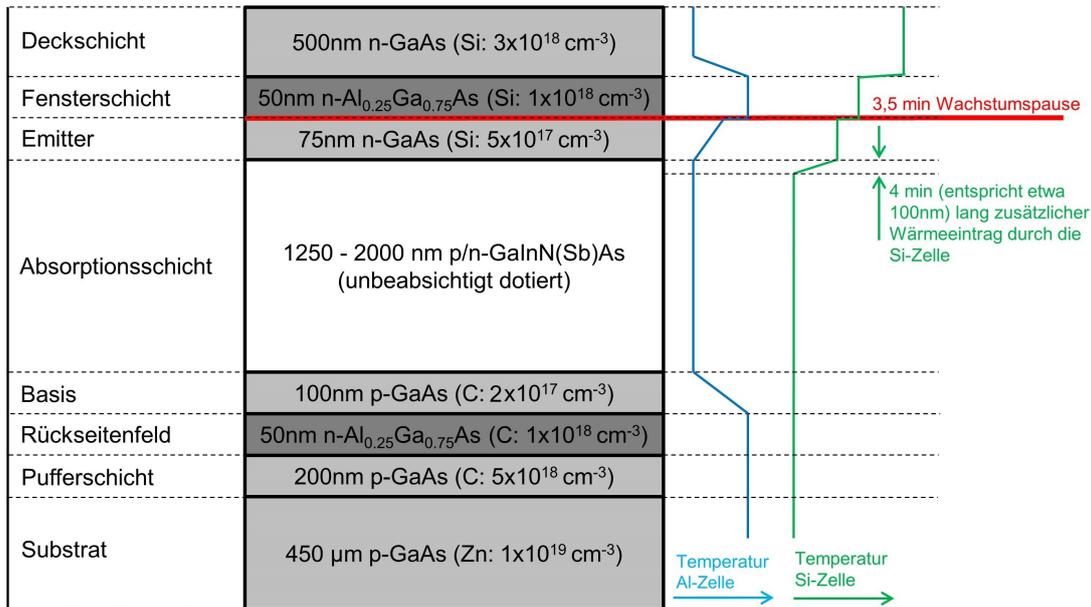
Die Abb. 6.1 gibt eine detaillierte Übersicht über den Schichtaufbau einer GaInN(Sb)As-Solarzelle. Diese Struktur wurde als Referenzdesign standardmäßig zur Materialoptimierung und Integration in eine MJSC gewachsen. Veränderungen dieser Struktur werden gesondert diskutiert, sofern sie eine Relevanz zur Interpretation von Messwerten besitzen (siehe z.B. Kap. 7.6).

Als Substrat wurde Zn-dotiertes (100) GaAs mit einer Verkippung von  $6^\circ$  Richtung (111)B verwendet. Vor jedem Wachstum erfolgte die Desorption von Oxiden von der Substratoberfläche, indem das Substrat auf  $630^\circ\text{C}$  geheizt und diese Temperatur für mindestens 1 min gehalten wurde. Anschließend wurde auf das Substrat eine 200 nm dicke, mit  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  C-dotierte, GaAs-Pufferschicht abgeschieden. Es folgt die mit  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  C-dotierte, 50 nm dicke,  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Elektronenbarriere und die 100 nm dicke mit  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  C-dotierte GaAs-Basis. Darauf wurde die gitterangepasste GaInN(Sb)As-Absorptionsschicht abgeschieden. Diese Schicht ist nur unabsichtlich dotiert (engl. **unintentionally doped**, UID) (vgl. Kap. 2.5) und besitzt je nach Probe eine Dicke zwischen 1250 nm und 2000 nm. Es folgt der 75 nm dicke und mit  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierte GaAs-Emitter und die 50 nm dicke, mit  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Si-dotierte  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensterschicht. Die Struktur wird von einer 500 nm dicken und  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hoch Si-dotierten GaAs-Deckschicht abgeschlossen. Aus Gründen der Vollständigkeit ist der Schichtaufbau in Tab. B.6 nochmals zusammengefasst.

Für die Ausbildung einer breiten Verarmungszone im GaInN(Sb)As ist es wichtig, dass sich keine dotierend wirkenden, parasitären Verunreinigungen während des Wachstums in die GaInN(Sb)As-Schicht einbauen. Dabei ist es besonders relevant den Einbau von C-Atomen aus der Anlagenatmosphäre zu verhindern. In Kap. 3.2 wurde ausführlich untersucht, bei welchen Betriebszuständen der verwendeten Epitaxieanlage es zu einem Einbau von zusätzlichen Verunreinigungen kommen kann. Demnach werden Verunreinigungen vor allem durch starken Wärmeeintrag in der Wachstumskammer frei. Der verwendete Prozessverlauf wurde daher so ausgelegt, dass nahe der Grenzfläche GaInN(Sb)As/GaAs-Emitter

ein möglichst geringer Wärmeeintrag erfolgt. Insbesondere ist dieser Teil für die Bildung einer breiten Verarmungszone in p-leitendem GaInN(Sb)As relevant. Die am GaAs-Emitter beginnende Raumladungszone erstreckt sich umso weiter in die GaInN(Sb)As-Absorptionsschicht hinein desto geringer die Dotierung in diesem Bereich ist. Standardmäßig werden die Effusionszellen der verwendeten MBE mit Temperaturrampen von 10 °C/min bis 15 °C/min betrieben, um den thermischen Stress für die Zellen gering zu halten und zu gewährleisten, dass das Quellenmaterial homogen seine Temperatur ändert. Würde für die Epitaxie der diskutierten Struktur so verfahren, wäre über einen relativ langen Zeitraum der Wärmeeintrag in der Wachstumskammer hoch. Denn direkt nach der GaInN(Sb)As-Schicht wird die Si-Zelle zur Dotierung des GaAs-Emitters benötigt und kurz darauf zusätzlich die Al-Zelle zum Wachstum der  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensterschicht. Das bedeutet, dass die Si- und Al-Zelle über mehr als 20 min vor Ende des GaInNAs-Wachstums bereits von ihrer Ruhe- auf ihre Wachstumstemperaturen geheizt werden müssten. Am oberen Teil der GaInN(Sb)As-Schicht würde so ein Betriebszustand der MBE-Anlage entstehen, bei dem fast alle Zellen auf Wachstumstemperatur wären und die Wärmelast in der Wachstumskammer hoch wäre. Eine Alternative wäre das Einfügen einer Wachstumspause direkt nach der GaInN(Sb)As-Schicht zum Heizen der Si- und Al-Zelle. Allerdings wäre diese Pause ebenfalls problematisch, da sich Fremdatome aus Restgasen des Vakuums während einer längeren Wachstumspause an Atome der Epi-Oberfläche binden können. Für die elektrische Qualität der Solarzelle muss allerdings eine Grenzfläche mit einer hohen Dichte von Verunreinigungen direkt im pn-Übergang unbedingt vermieden werden.

Für die Proben dieser Arbeit wurde daher ein optimierter Prozessverlauf verwendet, der rechts neben dem Schichtaufbau in Abb. 6.1 dargestellt ist. Der Temperaturverlauf der Si-Zelle (grüne Linie) ist schematisch dargestellt. Diese Zelle wird erst 4 min (entsprechend etwa 100 nm GaInNAs-Wachstum bei einer Wachstumsrate von 1,5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) vor Ende der GaInN(Sb)As-Schicht mit einer steilen Temperaturrampe von 100 °C/min auf ihre erforderliche Temperatur geheizt. Wegen der nur kurzen Stabilisierungsphase des Molekularflusses kann nicht ausgeschlossen werden, dass im GaAs-Emitter ein inhomogenes Si-Dotierniveau entsteht. Allerdings sind hiervon keine negativen Auswirkungen auf die Stromgeneration der GaInNAs-Teilsolarzelle zu erwarten. Die Al-Zelle (blau Linie) bleibt während des GaInN(Sb)As-Wachstums dagegen auf einer Temperatur von etwa 800 °C, und wird erst während des GaAs-Emitter Wachstums mit einer ebenfalls steilen Temperaturrampe von 50 °C/min auf ihre Wachstumstemperatur von etwa 1080 °C geheizt. Die Wachstumsdauer des GaAs-Emitters reicht allerdings nicht aus, um mit der Al-Zelle diese Temperatur auch zu erreichen. Deswegen wird nach dem GaAs-Emitter eine 3,5 min lange Wachstumspause eingefügt (rote horizontale Linie), während der die noch fehlende Heizdauer nachgeholt werden kann und sich der Materialfluss stabilisieren kann. Gleich-



**Abbildung 6.1.:** Schichtaufbau der GaInNAs-Referenzsolarzellen. Die auf GaAs gitterangepasste GaInN(Sb)As-Absorptionsschicht ist abhängig von den verwendeten Wachstumsparametern p- oder n-leitend und hat eine Dicke von 1250 nm bis 2000 nm. Als Elektronen- und Löcherbarriere sind 50 nm dicke  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Schichten eingefügt. Die blaue Linie skizziert den Temperaturverlauf der Al-Zelle und die grüne Linie den Temperaturverlauf der Si-Zelle. Zur Reduktion des Wärmeeintrages in die Wachstumskammer dient eine Wachstumspause (an der Stelle der roten Linie) während der die Al-Zelle geheizt wird.

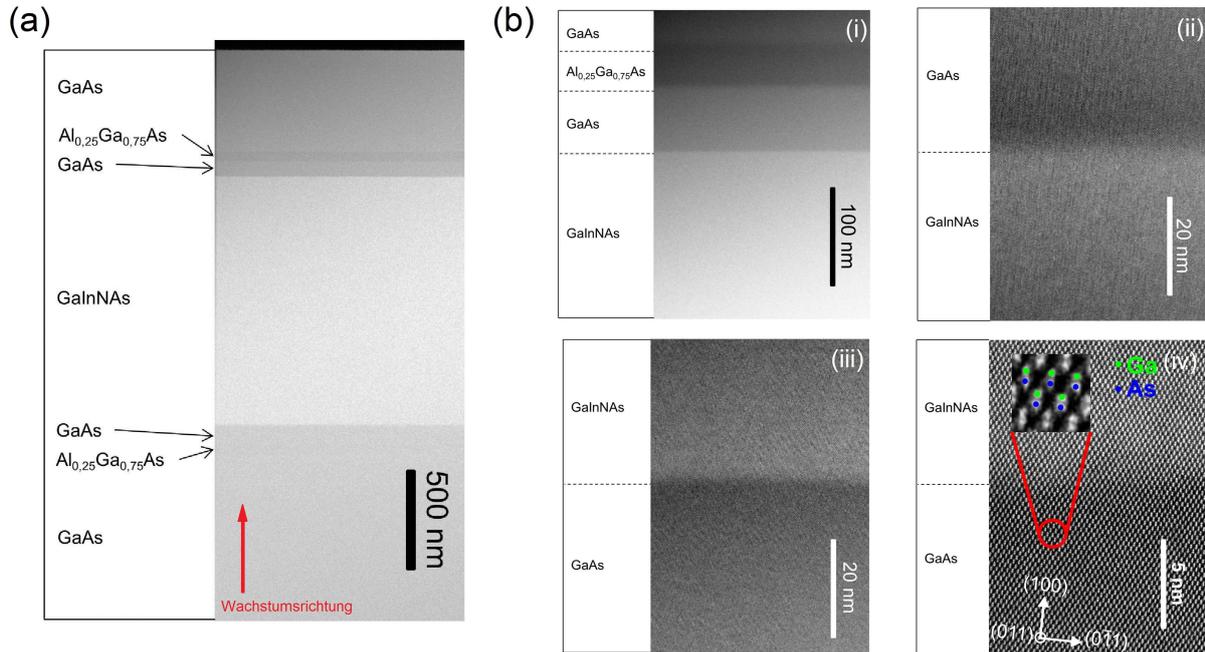
zeitig kann während der Wachstumspause die Si-Zelle auf die höhere, für die Dotierung des  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensters notwendige Temperatur geheizt werden. Eine Wachstumspause auf GaAs ist an dieser Stelle der Struktur relativ unkritisch zu bewerten, da sich eine GaAs-Oberfläche mit As-Stützdruck gut stabilisieren lässt und die Pause außerhalb des optisch aktiven Bereichs stattfindet. Der Ladungsträgertransport wird hier von den Majoritäten bestimmt.

## 6.2. Aufnahmen der Schichtstruktur mit dem Transmissionselektronenmikroskop

In Kooperation mit der Universität Marburg wurden exemplarisch einige Solarzellen dieser Arbeit mittels Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. **Scanning Transmission Electron Microscopy**, STEM) untersucht. Die vorgestellte Probe enthält kein Sb und die Dicke der GaInNAs-Schicht beträgt 1250 nm. Die Abb. 6.2 (a) zeigt eine Übersichtsaufnahme dieser GaInNAs-Solarzelle. Zur Abbildung von Elektronen, die eine besonders hohe Winkeländerung erfahren haben, wurde ein Ringdetektor verwendet (Dunkelfeld). Die De-

tektion unter besonders hohem Winkel (engl.: **H**igh **A**nge **A**nnular **D**ark **F**ield, HAADF) liefert einen starken Kontrast bezüglich der Kernladungszahl (Z-Kontrast) [PJ91]. Anschaulich werden hierbei Elektronen an schwereren Elementen tendenziell weiter gestreut als an leichten, wodurch das Signal am Detektor höher ist und schwere Elemente dadurch - bei gleicher Probendicke - im Vergleich zu leichteren heller erscheinen. Aufgrund der Präparation ist die Probe keilförmig und weist unten eine größere Dicke auf als oben. Dadurch erscheint die Probe weiter unten zunehmend heller. Der Gradient ist durch die Probenpräparation entstanden. Das Vakuum oberhalb der GaAs-Deckschicht erscheint schwarz, da hier keine Elektronenstreuung stattfindet. Die verschiedenen Graustufen unterhalb des Vakuums können dem nominellen Schichtaufbau aus der Abb. 6.1 zugeordnet werden. Die  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensterschicht und das  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Rückseitenfeld erscheinen in der Aufnahme dunkler als die GaAs-Schichten. Der Kontrastunterschied kann für diese beiden Materialien in erster Näherung mit den unterschiedlichen Kernladungszahlen erklärt werden. In den  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Schichten bestehen 25 % der Gruppe-III Atome aus Al-Atomen ( $Z=13$ ), die leichter als Ga-Atome ( $Z=31$ ) sind und daher weniger stark Elektronen streuen. Das  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Elektronenbarriere ist in der Übersichtsaufnahme nur schwer zu erkennen, da hier die Probe bereits verhältnismäßig dick ist und Materialkontraste weniger deutlich sind. Der hellste Bildbereich wird durch das GaInNAs hervorgerufen. Der Kontrastunterschied zwischen GaInNAs und GaAs lässt sich nicht alleine durch deren Kernladungszahlen erklären. Vielmehr müssen an dieser Stelle zusätzliche Einflüsse wie z.B. die lokale Gitterverzerrung durch das stark elektronegative N berücksichtigt werden [GMV<sup>+</sup>11]. Eine exakte und quantitative Auswertung könnte nur durch den Vergleich der experimentellen Bilder mit einer theoretischen Simulation durchgeführt werden. Allerdings war dies nicht Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Innerhalb der voneinander abgetrennten Graubereiche der jeweiligen Schichten sind keine Inhomogenitäten zu erkennen, sodass die Materialien in dieser Vergrößerungsstufe in ihrer chemischen Zusammensetzung homogen erscheinen. Die Abb. 6.2 (b) zeigt Aufnahmen der Grenzflächen GaInNAs/GaAs bei höherer Vergrößerung. Die Abb. 6.2 (b) (i) zeigt eine höhere Vergrößerung der Grenzfläche zwischen dem GaInNAs und dem n-GaAs Emitter und die Grenzflächen der  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensterschicht und GaAs. Alle Graustufen in dieser Aufnahme sind sauber voneinander abgetrennt. Dieser Eindruck bestätigt sich auch in der Aufnahme 6.2 (b) (ii) mit nochmals höherer Auflösung. Die Abb. 6.2 (b) (iii) zeigt die Grenzfläche zwischen der p-GaAs Basis und dem GaInNAs. Auch hier ist eine scharf definierte Grenzfläche zu erkennen. Die Abb. 6.2 (b) (iv) zeigt ebenfalls diese Grenzfläche in atomarer Auflösung. Aufgrund der Probengeometrie handelt es sich bei den Abbildungen um Projektionen entlang einer [011]-Zonenachse. Diese Blickrichtung durch den Kristall bewirkt in Kristallen der Zinkblende- oder Diamantstruktur das Auftreten von sogenannten atomaren „Hanteln“ (engl.: dumbbells) in (100) Richtung. In Zinkblende-Kristallen



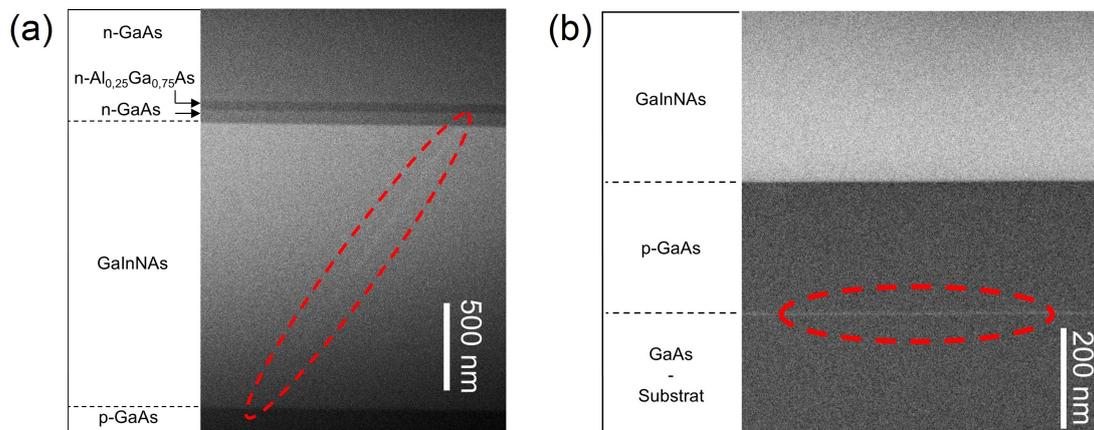
**Abbildung 6.2.:** STEM-Aufnahmen (HAADF, Z-Kontrast) an einer GaInNAs-Solarzellenstruktur. (a) Übersichtsaufnahme des gesamten Schichtaufbaus. (b) (i) Vergrößerte Aufnahme des oberen Teils der GaInNAs-Absorptionsschicht, des n-GaAs-Emitters und der  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Fensterschicht. (ii) Vergrößerte Aufnahme der Grenzfläche zwischen GaInNAs und n-GaAs-Emitter. (iii) Vergrößerte Aufnahme der Grenzfläche zwischen p-GaAs-Basis und GaInNAs. (iv) Atomar aufgelöste Aufnahme der Grenzfläche zwischen p-GaAs-Basis und GaInNAs mit Detailausschnitt.

entspricht hierbei jeweils ein heller Punkt der Hantel einer Atomsäule aus Gruppe-III bzw. aus Gruppe-V Elementen. Das Pfeilkoordinatensystem kennzeichnet die Kristallorientierung und spiegelt die Verkippung des Ausgangssubstrates wider. In der Bildebene ist das Koordinatensystem um  $6^\circ$  verkipppt, die Grenzfläche zwischen GaInNAs und p-GaAs liegt senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Hantelachsen verlaufen parallel zu der um  $6^\circ$  verkipppten (100)-Richtung. Ein hantelförmiger Kontrast kann aufgrund der Kristallstruktur jeweils einem Ga- und einem As-Atom zugeordnet werden. Die Intensitäten an den Ga- und As-Säulen müssten sich nach der Ordnungszahl in ihrer Helligkeit unterscheiden. Da Ga und As aber mit Ordnungszahlen von 31 und 33 sehr nahe beieinander liegen, ist eine zweifelsfreie Zuordnung anhand dieser Aufnahme nicht ohne Weiteres möglich. Im Mittel erscheint im GaAs das untere Ende der Hanteln etwas heller und könnte somit einem As-Atom zugeordnet werden (siehe vergrößerter Ausschnitt). Im GaInNAs erscheinen wegen der nahezu gleich großen mittleren Kernladungszahlen der Gruppe-III und Gruppe-V Elemente beide Kontraste einer Hantel in erster Näherung gleich hell. Eine mögliche Ursache dafür, dass das GaInNAs insgesamt heller als das GaAs erscheint, wurde zur Interpreta-

tion von Abb. 6.2 (a) bereits diskutiert.

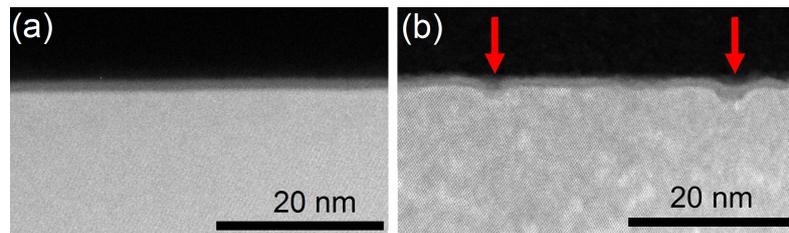
Die Abb. 6.3 (a) zeigt eine STEM-Aufnahme unter Verwendung von weniger weit gestreuten Elektronen (engl. **M**edium **A**ngle **A**nnular **D**ark **F**ield). Diese Art der Detektion ist sensitiver auf lokale Gitterverzerrungen durch kleine und elektronegative Elemente wie C und N. In der Abbildung markiert die rote Ellipse einen hellen, linienförmigen Kontrast im GaInNAs. Diese weiße Linie beginnt im GaInNAs direkt nach der p-GaAs Basis, verläuft dann schräg durch die komplette GaInNAs-Schicht und endet an der Grenzfläche zwischen dem GaInNAs und dem n-GaAs Emitter. Da es sich bei der Abbildung um MAADF-Aufnahme handelt, deutet der helle Kontrast darauf hin, dass entlang dieser Linie eine lokale Gitterverzerrung vorliegt. Der Einbau von N-Atomen und die geringe Substrattemperatur fördern mit großer Wahrscheinlichkeit die Ausbildung von planaren Defekten. Die Auswertung verschiedener TEM-Proben von GaInNAs-Solarzellen zeigte maximal einen dieser charakteristischen Kristallfehler pro Probe (durch die geringe Statistik wäre eine Hochrechnung auf die Defektdichte in der Solarzelle daher zu ungenau). Dabei traten diese Gitterfehler bei GaInNAs-Solarzellen, die mit unterschiedlichen Wachstumsparametern hergestellt wurden, auf. Es ist anzunehmen, dass diese Kristallfehler durch die Störung der Periodizität des Kristallgitters die Lebensdauer der Minderheitsladungsträger im GaInNAs beeinträchtigen können.

Die Abb. 6.3 (b) zeigt eine typische STEM-Aufnahme der Schichten unterhalb der GaInNAs-Absorptionsschicht. Die Aufnahme ist ebenso wie zuvor mittels MAADF entstanden. Die rote Ellipse kennzeichnet einen deutlich zu erkennenden hellen Bereich zwischen dem p-GaAs-Puffer und dem Substrat entlang der gesamten Grenzfläche. Die Aufhellung hat in etwa eine Dicke von 1,5 - 2,0 nm und erstreckt sich damit über 3 bis 4 atomare Monolagen im Kristallgitter. Aufgrund des Wachstumsablaufes lässt sich der Kontrast als Übergang vom GaAs-Substrat zur p-GaAs Pufferschicht identifizieren. Die Abbildung mittels MAADF setzt sich sehr komplex aus verschiedenen Einflüssen zusammen, sodass nicht direkt auf eine Ursache für die Sichtbarkeit der Grenzfläche geschlossen werden kann. Die SIMS-Analyse der chemischen Elemente an dieser Grenzfläche zeigt, neben dem typischen Oxidsignal, insbesondere auch eine hohe deltaförmige Konzentration von C-Atomen im Bereich von  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Die C-Atome stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der C-Dotierzelle. Diese Zelle wird während der Oxiddesorption, d.h. vor dem Wachstumsstart, über mehrere Minuten auf die notwendige Temperatur zur Dotierung der p-GaAs-Pufferschicht geheizt. Somit ist es naheliegend, dass trotz der geschlossenen Blende einige C-Atome auf das Substrat treffen und eindiffundieren bzw. nachfolgend überwachsen werden. An der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der ersten Epi-Schicht haben sich demzufolge Verunreinigungen in Form relativ leichter Atome eingebaut. Für die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle ist diese lokale Akkumulation von Dotierstoffatomen allerdings als unkritisch einzustufen, denn sie befindet sich in



**Abbildung 6.3.:** STEM-Aufnahmen (MAADF). (a) Die rote Ellipse markiert einen dünnen, hellen Kontrast im GaInNAs. Dieser Kontrast kann als planarer Defekt interpretiert werden. (b) An der Grenzfläche zwischen Substrat und p-GaAs-Puffer weist ein helle Linie (rote Ellipse) auf Verunreinigung mit leichten Elementen (z.B. C) hin.

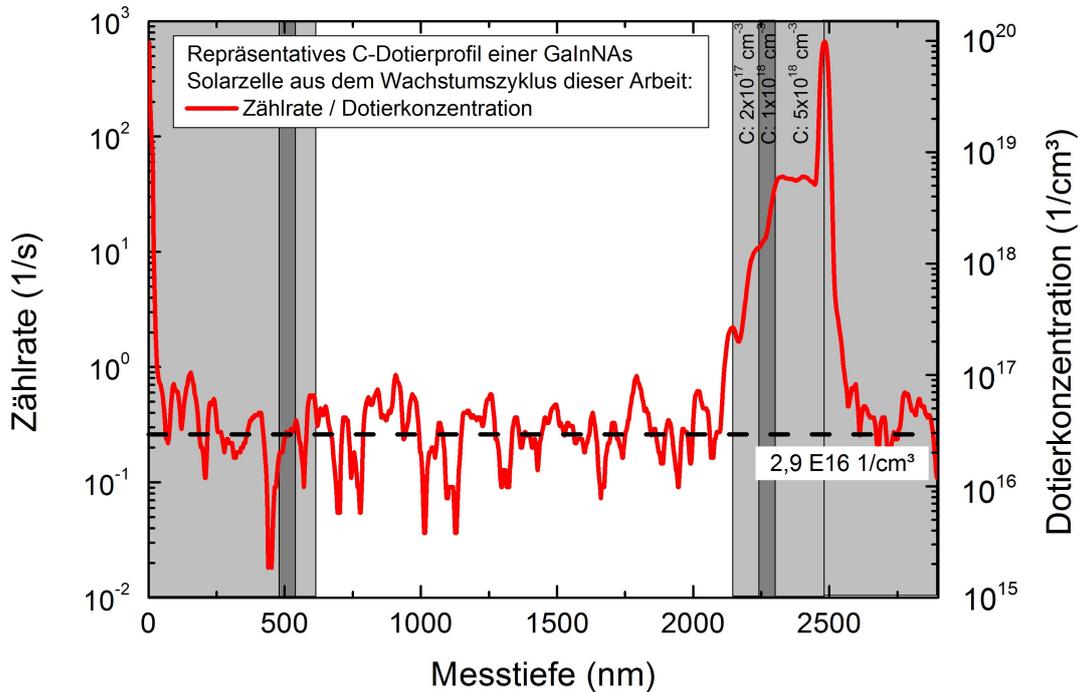
dem ohnehin hoch dotierten GaAs-Puffer und damit außerhalb des optisch aktiven Bereichs. Im Hinblick auf das Überwachsen der MBE-Proben mittels MOVPE ist es wichtig, dass die Epi-Oberfläche der GaAs-Deckschicht der MBE-Proben eine hohe Qualität aufweist und diese bis zum Wachstum in der MOVPE-Kammer beibehält. Insbesondere das Ausheilen im RTA-Ofen nach dem MBE-Wachstum kann die Epi-Oberfläche schädigen. Die Abb. 6.4 zeigt STEM-Aufnahmen des obersten Teils der GaAs-Deckschicht (grau), direkt daran schließt das Vakuum (schwarz) an. Zur Bildentstehung wurden relativ schwach gestreute Elektronen (MAADF) verwendet. Die Abb. 6.4 (a) zeigt die GaAs-Deckschicht vor dem RTA-Prozess. Die Grenzfläche GaAs-Deckschicht/Vakuum verläuft gerade und ohne erkennbare Rauheit. In Abb. 6.4 (b) ist dagegen eine Aufnahme dieser Grenzfläche nach dem RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min gezeigt. Es sind deutliche Gräben mit bis zu 2 nm Tiefe (rote Pfeile) an der Grenzfläche zu erkennen. Diese Gräben sind typischerweise nach dem Ausheilen im RTA-Ofen auf der Oberfläche des Materials aufgetreten. Möglicherweise hat die Abdeckung der Epi-Oberfläche mit einem GaAs-Wafer eine Ausdiffusion von As-Atomen nicht vollständig verhindert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die entstandene raue Oberflächenmorphologie die Qualität der mittels MOVPE überwachsenen Schichten vermindert. Die für das Überwachsen bestimmten Proben wurden deswegen vor dem MOVPE-Prozess nicht im RTA-Ofen ausgeheilt (vgl. Kap. 8.1).



**Abbildung 6.4.:** STEM-Aufnahmen (MAADF, Z-Kontrast) der Grenzfläche zwischen GaAs-Deckschicht (grau) und Vakuum (schwarz). Die Aufnahme stammen von unterschiedlichen Proben und zeigen (a) den Zustand der Oberfläche einer Probe vor dem Ausheilen und (b) die Oberfläche einer anderen Probe nach dem Ausheilen im RTA-Ofen bei 650 °C für 20 min.

### 6.3. SIMS-Charakterisierung der GaInNAs-Solarzellen

Im Verlauf dieser Arbeit wurde in regelmäßigen Abständen eine SIMS-Analyse der GaInNAs-Solarzellenproben angefertigt. Insbesondere konnte damit die C-Konzentration in der GaInNAs-Schicht über einen längeren Zeitraum des Wachstumszykluses hinweg protokolliert werden. Grundsätzlich liefert das Messsignal einer SIMS-Analyse zunächst eine Zählrate. Zur Umrechnung in die dazugehörige Konzentration der C-Atome ist die Kenntnis des relativen Sensitivitätsfaktor notwendig. Dieser kann durch SIMS-Messungen an dediziert mit Kohlenstoff dotierten GaAs-Proben bestimmt werden. Die Dotierkonzentration dieser Proben wurde durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Um relative Intensitätsschwankungen zwischen verschiedenen Proben zu berücksichtigen, wird als Referenzion das Matrixelement As verwendet. In erster Näherung kann derselbe relative Sensitivitätsfaktor auch für GaInNAs verwendet werden. Entscheidend für die Höhe der Zählrate ist, wie leicht ein C-Atom ionisiert werden kann, was entscheidend von seiner Umgebung im Kristall abhängt. Das C-Atom wird mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einem Gruppe-V Gitterplatz eingebaut und ist tetraedrisch mit Gruppe-III Atomen umgeben. Im GaAs kommt als Gruppe-III Atom nur Ga in Frage. Aber in der typischen GaInNAs-Verbindung, die in dieser Arbeit verwendet wird, wäre auch mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 8 % In zu erwarten. Daher sind Änderungen in der Ionisationswahrscheinlichkeit der C-Atome zwar möglich, sollten aber wegen der relativ geringen In-Konzentration klein ausfallen. Im GaInNAs befinden sich auf den Gruppe-V Gitterplätzen mit einer Wahrscheinlichkeit von 2,8 % N-Atome. In erster Näherung muss deswegen eine um 2,8 % verringerte Zählrate des Referenzions As berücksichtigt und die berechnete C-Konzentration korrigiert werden. Ein repräsentativ ausgewähltes Messergebnis wird in Abb. 6.5 gezeigt. Auf der linken Ordinatenachse ist die Zählrate der den C-Atomen zugeordneten atomaren Masse aufgetragen. Aus dieser Zählrate wurde, wie eben ausgeführt, die C-Konzentration berechnet. Der Schichtaufbau befindet sich im Hintergrund der Messdaten als Graukontrast (vgl. Abb. 6.1). Der Übergang vom Substrat zur GaAs-Pufferschicht ist durch die



**Abbildung 6.5.:** SIMS-Analyse einer repräsentativ ausgewählten GaInNAs-Solarzellenprobe dieser Arbeit. In der 1,6  $\mu\text{m}$  dicken GaInNAs-Schicht (weiß) wurde ein konstantes Kohlenstoffniveau gemessen. Dessen Zählrate entspricht einer Konzentration von  $2,9 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Ein Zusammenhang mit der elektrisch aktiven Akzeptorkonzentration im GaInNAs konnte nicht festgestellt werden.

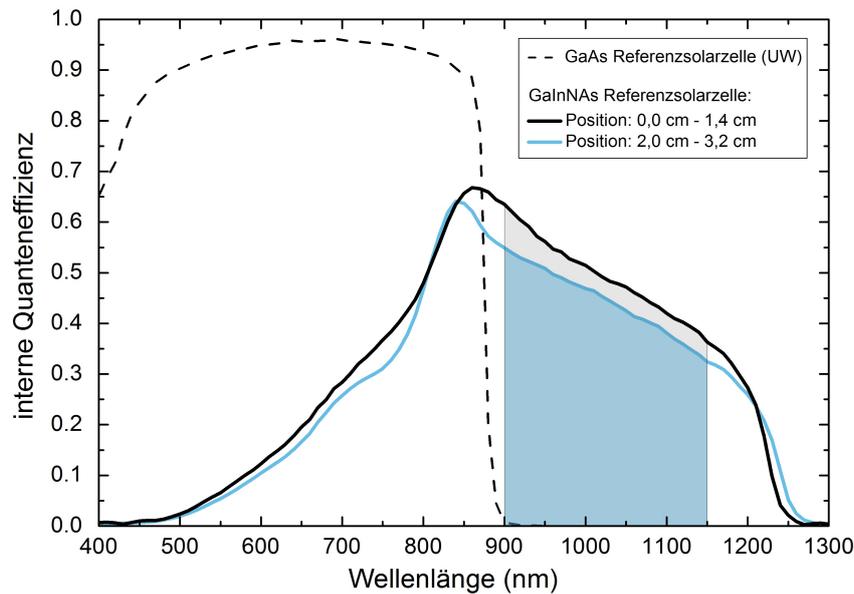
deltaförmigen C-Signalspitze in einer Messtiefe von 2488 nm zu erkennen. Es sind die nominellen C-Dotierkonzentrationen der darauf folgenden, aktiv C-dotierten, Schichten angegeben. Im Einzelnen ist das die GaAs-Pufferschicht mit nominell  $5,0 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$  (SIMS:  $5,7 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ ), das  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Rückseitenfeld mit nominell  $1,0 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$  (SIMS: Zwischen  $1,55 \times 10^{18}$  und  $5,7 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ ) und die GaAs-Basis mit nominell  $2,0 \times 10^{17} \text{ 1/cm}^3$  (SIMS: Zwischen  $1,5 \times 10^{17}$  und  $1,5 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ ). Da nach der GaAs-Pufferschicht die C-Dotierzelle ohne Wachstumspause auf die Temperatur entsprechend der geringeren Dotierungen abgekühlt wird, bildet sich im  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ -Rückseitenfeld und in der GaAs-Basis kein konstantes Dotierniveau aus. Da die C-Zählrate beim Übergang vom GaAs in das  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$  stetig verläuft, kann davon ausgegangen werden, dass sich der relative Sensitivitätsfaktor beim Übergang ebenfalls nur vernachlässigbar ändert. Nach der GaAs-Basis wird die Verschlussblende der C-Dotierstoffquelle geschlossen und die C-Zählrate fällt rasch auf ein gleichbleibend, im Zählratenbereich von etwa 0,02 1/s bis 1 1/s stark verrauschtes, Niveau ab. Die Zählrate erreicht im Mittel 0,26 1/s im GaInNAs (weißer Ausschnitt). Diese Zählrate entspricht einer C-Dotierkonzentration von  $2,9 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Kurz vor der Probenoberfläche steigt die C-Zählrate stark an. Durch die Lagerung der

Probe unter Umgebungsbedingungen hat sich auf der Probe eine Kontaminationsschicht ausgebildet, welche unter anderem auch kohlenstoffhaltige Moleküle beinhaltet. Zur Aussagekraft der gezeigten Messung muss angemerkt werden, dass nach Herstellerangaben die Nachweisgrenze der verwendeten SIMS-Anlage für C-Atome in der Größenordnung von  $10^{16}$   $1/\text{cm}^3$  liegt. Für Zählraten nahe dieser Nachweisgrenze spielen Kontaminationseffekte in der Analysechamber der SIMS eine zunehmende Rolle. So ist es wahrscheinlich, dass das C-Messsignal in der GaInNAs-Schicht nicht hauptsächlich durch eine elektrisch aktive C-Dotierung hervorgerufen wird, sondern auch durch den Restgashintergrund der SIMS-Anlage. Beide Einflüsse lassen sich nur schwer trennen. Während der Durchführung dieser Arbeit wurde zudem keine Korrelation des durch SIMS bestimmten C-Dotierstoffniveaus und der mittels ECV gemessenen elektrisch aktiven Dotierung der GaInNAs-Schicht gefunden. Zum Beispiel konnten elektrisch aktive p-Dotierungen bis über  $1,0 \times 10^{17}$   $1/\text{cm}^3$  gefunden werden, wobei die selben Proben keine signifikante Erhöhung des hier gezeigten typischen C-Dotierstoffniveaus in der SIMS-Analyse zeigten. Ein starker Zusammenhang zwischen der elektrisch aktiven Dotierung und der gemessenen Verunreinigung der GaInNAs-Schichten durch parasitären C-Einbau kann daher mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

## 6.4. GaInNAs-Referenzsolarzellen

Als Ausgangsbasis für die Optimierungen des GaInNAs-Materials wurde eine GaInNAs-Referenzsolarzelle hergestellt. In Kap. 6.1 wurde der verwendete Wachstumsverlauf und Schichtaufbau (die Dicke der GaInNAs-Schicht beträgt 1250 nm) bereits vorgestellt. Die Substrattemperatur während des Wachstums betrug  $380$  °C. Das verwendete As/III-Verhältnis von 30 und die GaInNAs-Wachstumsrate von  $1,1$   $\mu\text{m}/\text{h}$  orientierten sich an den Parametern, die üblicherweise für das Wachstum von GaAs verwendet wurden (vgl. Kap. 4). Der Wafer wurde nach dem Wachstum in situ in der MBE-Kammer bei  $650$  °C für 20 min unter einem As-Stützdruck von  $1,0 \times 10^{-5}$  torr BEP ausgeheilt und als Vollwafer prozessiert. Die Metallisierung wurde analog dem in Kap. 4 diskutierten Prozess an der UW durchgeführt. Die Abb. 4.1 (a) zeigt die Waferkarte mit den Kontaktmustern auf dem Vollwafer.

Die Solarzellen wurde bei AS unter standardisierten Messbedingungen (AM0,  $25$  °C) charakterisiert. Die Abb. 6.6 beinhaltet die Spektren der IQE von repräsentativ ausgewählten Zellen. Als Vergleich ist die IQE einer GaAs-Einfachsolarzelle (UW) (vgl. Kap. 4) als gestrichelte Linie eingezeichnet. Zudem sind zwei IQE-Spektren von GaInNAs-Referenzsolarzellen dargestellt. Dabei wurde ein Spektrum von einer Solarzelle aus dem Innenbereich (schwarze Linie) und eines von einer Solarzelle aus dem Außenbereich (hellblaue Linie) des Wafers (vgl. Waferkarte) ausgewählt. Der Einfluss der 500 nm dicken

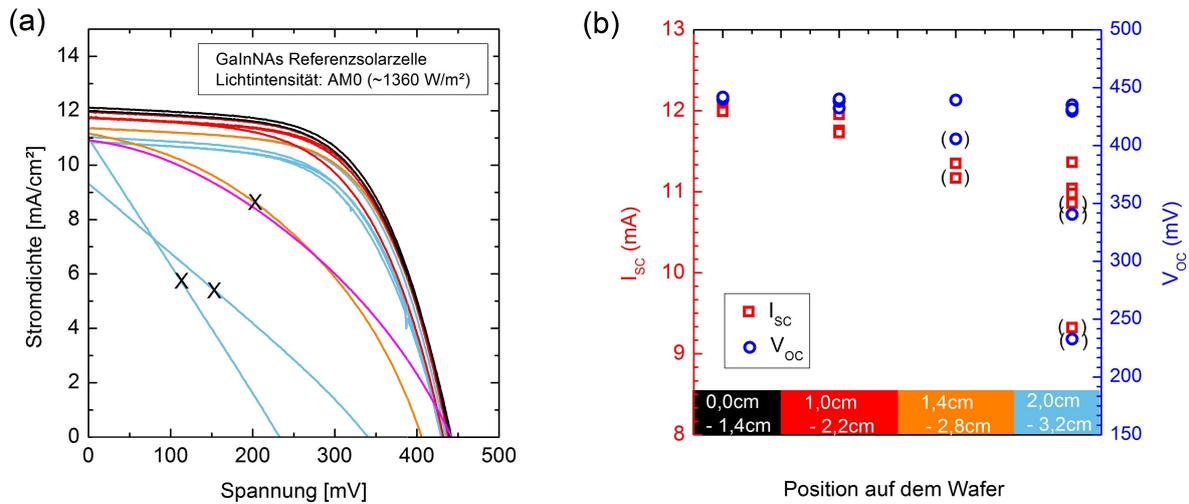


**Abbildung 6.6.:** IQE-Spektren von ausgewählten Solarzellen aus dem Innenbereich des Wafers (schwarze Linie) und aus dem Außenbereich des Wafers (blaue Linie) der GaInNAs-Referenzsolarzelle. Die gestrichelte Linie stellt das IQE-Spektrum einer GaAs-Einfachsolarzelle als Referenz dar. In dem ausgefüllten Intervall von 900 nm bis 1150 nm erhält man eine mittlere IQE von 0,49 für die Solarzelle aus dem Innenbereich und 0,44 für die Solarzelle aus dem Außenbereich.

GaAs-Deckschicht ist im kurzwelligeren Bereich bis etwa 900 nm deutlich zu erkennen. In diesem Bereich absorbiert GaAs sehr effektiv, wie die IQE der GaAs-Einfachsolarzelle bestätigt. Photonen aus diesem Wellenlängenbereich erreichen zum Teil nicht die optisch aktive GaInNAs-Schicht, da sie zuvor bereits absorbiert werden. Ab 900 nm gelangt das Licht dann nahezu ohne Abschwächung in die GaInNAs-Schicht, wodurch die IQE ihren maximalen Wert von 0,67 für die Solarzelle aus dem Innenbereich (0,59 für die Solarzelle aus dem Außenbereich) erreichen kann. Es ist deutlich zu erkennen, dass die IQE mit zunehmender Wellenlänge rasch abfällt. Ab einer Wellenlänge von etwa 1240 nm besitzen die Photonen nicht mehr genügend Energie, um Elektronen über die Energielücke in das Leitungsband anzuregen. Die Energielücke der Probe aus dem Außenbereich des Wafers ist spektral um etwa 10 nm kleiner. Eine mögliche Erklärung könnte die inhomogene Verteilung der Substratheizleistung während des *in situ* Ausheilens sein. Das Material aus dem Innenbereich könnte dadurch etwas heißer ausgeheilt worden sein, womit sich die etwas größere Energielücke erklären würde. Aber auch der Materialflussgradient (vgl. Kap. 3.1) käme dafür als Ursache in Frage. Im Intervall von 900 nm bis 1150 nm (ausgefüllter Bereich) erreicht die Probe aus dem Innenbereich im Mittel eine IQE von 0,49 (die Proben aus dem Außenbereich 0,44). Die Materialqualität, in Gestalt einer höheren Minoritätsla-

dungsträgerdiffusionslänge oder einer geringeren Hintergrunddotierung im GaInNAs, ist folglich im Innenbereich des Vollwafers etwas höher als im Außenbereich. Dieser Trend hat sich bei nahezu allen während dieser Arbeit hergestellten GaInNAs-Solarzellen bestätigt. Die ECV-Charakterisierung von Material aus dem Innenbereich dieser Probe ergab eine effektive, elektrisch aktive Dotierung ( $N_{eff,active}$ ) von  $7 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ . Die Raumladungszone erstreckt sich damit etwa 140 nm (vgl. Abb. 2.6) weit in die GaInNAs-Absorptionsschicht hinein. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt, dass nach den durchgeführten Materialoptimierungen die Breite der Raumladungszone deutlich ausgedehnt werden konnte (vgl. Kap. 7.1, 7.4 und 7.5). In Abb. 6.7 (a) sind die IV-Kennlinien unter Beleuchtung (AM0) aller auf dem Wafer definierten Solarzellen dargestellt. Die Farbkodierung ist analog der Waferkarte aus Abb. 4.1 (a). Mit einem „X“ markiert und nicht weiter berücksichtigt sind die Kennlinien der Solarzellen, deren pn-Übergang offensichtlich kurzgeschlossen ist. Auch die magentafarbene Kennlinie der 2 cm x 2 cm Zelle soll hier nicht weiter ausgewertet werden. Wie bereits in Kap. 4 diskutiert, wird der Serienwiderstand bei dieser Probengröße zu hoch. Die abgelesenen  $V_{OC}$ - und  $J_{SC}$ -Werte sind über der Position der Solarzellen auf dem Waferradius in Abb. 6.7 (b) aufgetragen. Im Maximum erreicht die  $V_{OC}$  Werte von bis zu 442 mV und die  $J_{SC}$  Werte von 12,2 mA/cm<sup>2</sup>. Die  $V_{OC}$  ist nur relativ gering von der Position der Probe auf dem Wafer abhängig. Im Mittel nimmt die  $V_{OC}$  von 441 mV für Proben aus dem Innenbereich bis auf gemittelte 432 mV für Proben aus dem Außenbereich ab. Die  $J_{SC}$  nimmt vom Innenbereich des Wafers von gemittelten 12,1 mA/cm<sup>2</sup> zum Außenbereich des Wafers auf gemittelte 11,1 mA/cm<sup>2</sup> ab und zeigt damit ein mit der IQE-Messung konsistentes Verhalten. Der FF erreicht im Mittelwert 0,58 und im Maximum 0,61. Wie bereits in Kap. 4 diskutiert, verhindert die geringe Querschnittsfläche der Kontaktfinger höhere Werte.

Die Ergebnisse der GaInNAs-Referenzsolarzelle zeigen bereits eine sehr gute offene Klemmspannung. Die interne Quanteneffizienz und damit auch die Kurzschlussstromdichte sind allerdings relativ gering, so dass dieses GaInNAs-Material - würde es in eine 3J-Mehrfachsolarzelle integriert werden - den Gesamtstrom limitieren würde. Dafür verantwortlich ist bei dieser Probe in erster Linie die mit  $7 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$  relativ hohe elektrisch aktive Dotierung des GaInNAs-Materials. Dadurch erreicht die Raumladungszone nur eine geringe Ausdehnung und die Trennung der erzeugten Ladungsträger erfolgt effektiv ebenfalls nur in diesem kleinen Bereich. Die im Folgenden vorgestellten Optimierungen des GaInNAs-Materials zielen hauptsächlich darauf ab, die elektrisch aktive Hintergrunddotierung im GaInNAs zu reduzieren. Für die Berechnung der Quanteneffizienz der an der UW charakterisierten Solarzellen wurde für gewöhnlich eine der eben diskutierten Proben als Referenzsolarzelle verwendet.

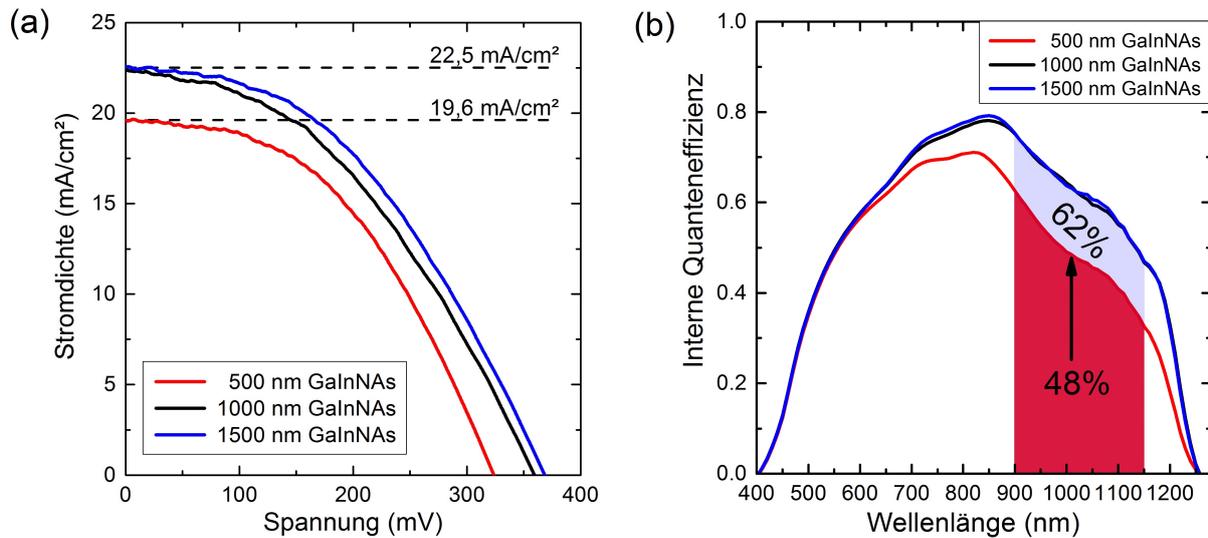


**Abbildung 6.7.:** (a) IV-Charakterisierung der GaInNAs-Referenzsolarzellen unter Beleuchtung mit einem AM0-Spektrum. Kurzgeschlossene Zellen sind mit einem „X“ markiert. (b) Die abgelesenen  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$ -Werte sind über der Probenposition auf dem Waferradius aufgetragen. Im Maximum werden eine  $V_{OC}$  von 442 mV und eine  $J_{SC}$  von 12,2 mA/cm<sup>2</sup> erreicht.

## 6.5. Diffusionslänge im GaInNAs

In Kap. 2.5 wurde auf Grundlage von Literaturparametern die mittlere Diffusionslänge der Minoritätsträger (Elektronen)  $D_e$  zu 0,5  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. Die Diffusionslänge der Ladungsträger ist für die Leistung der GaInNAs-Solarzellen von großer Bedeutung. Daher wurde eine Probenserie hergestellt, um zusätzlich zur theoretischen Erwartung eine experimentelle Abschätzung auf Basis des epitaxierten Materials vornehmen zu können. Die Serie besteht aus drei Solarzellen mit unterschiedlich dicker (500 nm, 1000 nm und 1500 nm) GaInNAs-Absorptionsschicht. Der Schichtaufbau entspricht dem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6) mit dem Unterschied, dass die GaAs-Deckschicht nur eine Dicke von 100 nm besitzt. Dadurch gelangt deutlich mehr Licht mit Wellenlängen unterhalb von 900 nm in die GaInNAs-Schicht. Die Substrattemperatur, das As/III-Verhältnis und die Wachstumsgeschwindigkeit der Proben waren analog der in Kap. 6.4 vorgestellten GaInNAs-Referenzsolarzellen. Das Ausheilen wurde ex situ in einem RTA-Prozess bei 700 °C für 20 min durchgeführt. Die ECV-Charakterisierung der GaInNAs-Absorptionsschicht aus der Probe mit einer GaInNAs-Schichtdicke von 1000 nm zeigte eine p-Leitung mit einer Akzeptorkonzentration von etwa  $2 \times 10^{16}$  1/cm<sup>3</sup>. Die Höhe der Dotierung liegt damit in derselben Größenordnung wie die der Referenzsolarzelle, welche unter ähnlichen Wachstumsbedingungen epitaxiert wurde. Dass sich dennoch nicht der selbe Wert reproduzieren lässt, liegt zum einen an den unterschiedlichen Ausheilprozessen der Proben (in situ und ex situ) und an der Tatsache, dass die Strukturen aus verschiedenen Wartungszyklen der

MBE-Anlage stammen. Die Breite der Raumladungszone im GaInNAs der Proben mit der Schichtdickenvariation beträgt damit in etwa 280 nm (vgl. Abb. 2.6). Da die Proben direkt hintereinander und unter identischen Bedingungen epitaxiert und prozessiert wurden, sind auch die Dotierungen der GaInNAs-Schichten dieser Serie in guter Näherung als identisch anzunehmen. Die Abb. 6.8 (a) zeigt die Ergebnisse der IV-Charakterisierung, durchgeführt von AS unter standardisierten Messbedingungen (AM0, 25 °C). Beim Vergleich mit den GaInNAs-Referenzsolarzellen muss hier die geringere Dicke der GaAs-Deckschicht beachtet werden, sodass ein direkter Vergleich der Stromdichten an dieser Stelle nicht möglich ist. Die Solarzelle mit einer GaInNAs-Schichtdicke von nur 500 nm produziert mit 19,6 mA/cm<sup>2</sup> auch die geringste  $J_{SC}$  der Serie. Die Solarzelle mit 1000 nm GaInNAs produziert mit 22,4 mA/cm<sup>2</sup> dagegen eine größere  $J_{SC}$ . Allerdings steigt die  $J_{SC}$  mit zusätzlichen 500 nm GaInNAs nur noch kaum erkennbar an und die Solarzelle mit einer GaInNAs-Schichtdicke von 1500 nm erreicht eine fast identische  $J_{SC}$  von 22,5 mA/cm<sup>2</sup>. Die Stromdichte bleibt also gleich, obwohl insgesamt mit den zusätzlichen 500 nm im 1,0 eV GaInNAs nochmal 13 % mehr Photonen absorbiert werden, als in den obersten 1000 nm GaInNAs (vgl. Abb. 2.4). Die  $V_{OC}$  der Solarzelle mit 500 nm GaInNAs beträgt 323 mV, die der Zelle mit 1000 nm 358 mV und die der Probe mit 1500 nm 368 mV. Berücksichtigt man zusätzlich den geringeren  $J_{SC}$  der Probe mit 500 nm GaInNAs, so liegen die drei  $V_{OC}$ s relativ nahe beieinander, sodass ein direkter Vergleich der Proben sinnvoll durchgeführt werden kann. Die Spannungen sind aber insgesamt etwas geringer als von GaInNAs mit einer Energielücke von 1,0 eV erwartet werden kann. Die IQE-Spektren der Proben sind in Abb. 6.8 (b) gezeigt. Es ergibt sich qualitativ ein ähnliches Bild wie bei der Auswertung der IV-Charakteristik. Die Probe mit 500 nm GaInNAs erreicht im Intervall von 900 nm bis 1150 nm eine mittlere IQE von 0,48. Die beiden Proben mit 1000 nm und 1500 nm erreichen beide 0,62. Bei der Interpretation der Ergebnisse der Probenserie kann auf Grundlage der ECV-Messung von einer Raumladungszone mit 280 nm Ausdehnung im GaInNAs ausgegangen werden. Damit bleibt in der Probe mit 500 nm GaInNAs noch eine Distanz von maximal 220 nm, die die Ladungsträger durch Diffusion überwinden müssen, um in Raumladungszone zu gelangen. Der  $J_{SC}$  steigt nun deutlich an, wenn die Dicke der GaInNAs-Schicht von 500 nm auf 1000 nm vergrößert wird. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die  $D_e$  deutlich mehr als 220 nm beträgt, da Ladungsträger aus den zusätzlichen 500 nm GaInNAs ebenfalls die Raumladungszone erreichen. Eine weitere Steigerung der Schichtdicke von 1000 nm auf 1500 nm bleibt dagegen ohne Effekt. Das bedeutet weiterhin, dass die Ladungsträger eine Distanz von mehr als 720 nm (= 1000 nm - 280 nm) nicht überwinden können und Ladungsträger, die in einer Probentiefe von 1000 nm und mehr erzeugt werden, nicht die Raumladungszone erreichen können. Zusammenfassend konnte die experimentell bestimmte Diffusionslänge im GaInNAs der vorliegenden Probenserien auf das Intervall von 220 nm bis 720 nm eingegrenzt werden.



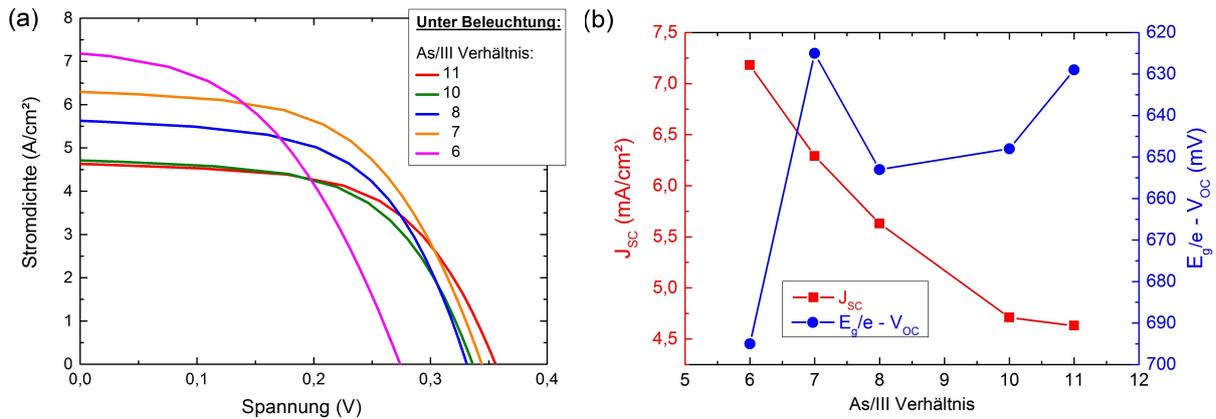
**Abbildung 6.8.:** Charakterisierung einer 1,0 eV GaInNAs-Solarzellenserie mit unterschiedlicher Dicke (500 nm, 1000 nm und 1500 nm) der GaInNAs-Absorptionsschicht unter AM0. (a) IV-Charakteristik. Ab einer Dicke des GaInNAs von 1000 nm steigt der  $J_{SC}$  nicht weiter an. (b) Die interne Quanteneffizienz sättigt ab einer GaInNAs-Dicke von 1000 nm. Im farbigen Bereich werden 49 % (500 nm GaInNAs) und 62 % (1000 nm und 1500 nm GaInNAs) erreicht.

Der auf Basis von Literaturwerten errechnete Wert von 500 nm liegt innerhalb dieses Intervalls.

## 7. Optimierung von GaInNAs-Solarzellen

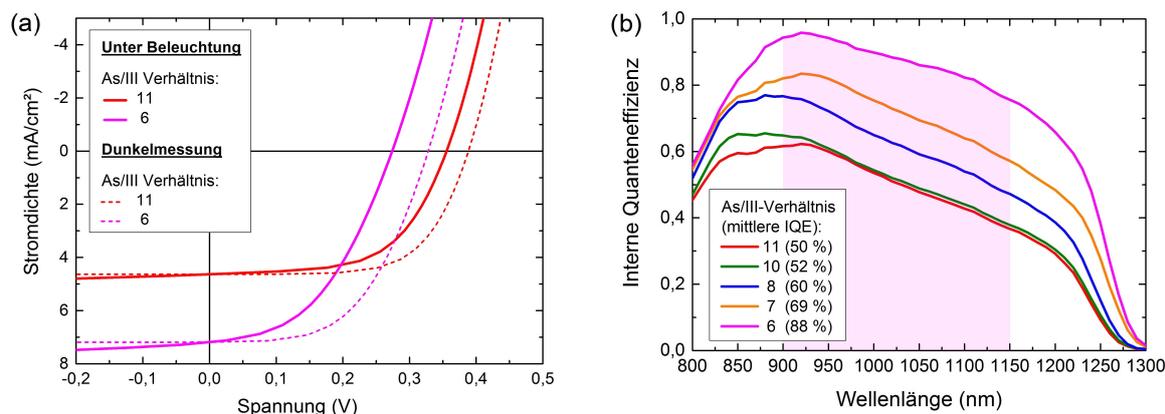
### 7.1. Optimierung des As/III-Verhältnisses und der Substrattemperatur

Das Wachstum von III-V Halbleitern mittels MBE erfolgt normalerweise bei einem hohen Überangebot von Gruppe-V Elementen. Üblicherweise werden 10-30 mal mehr Gruppe-V als Gruppe-III Atome angeboten. Die Gruppe-V Atome bauen sich dabei fast ausschließlich auf freien Gruppe-V Plätzen in das Kristallgitter ein. Gruppe-III Atome werden dagegen nahezu vollständig abgeschieden. Bei fehlenden Gruppe-V Bindungspartnern kann diese Eigenschaft bis zur Bildung von Flüssigkeitströpfchen führen. Das Angebot von Gruppe-III Atomen limitiert und steuert folglich die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls. Bei einer gegebenen Wachstumsrate bleibt daher ein Freiheitsgrad in der Wahl des atomaren Flusses von Gruppe-V Elementen bestehen. Allerdings stellt das Material GaInNAs hier eine Besonderheit dar. Denn atomarer N als Gruppe-V Element besitzt einen sehr hohen Haftkoeffizienten von nahezu 1 [OEK<sup>+</sup>01] und zeigt damit eine relativ geringe Abhängigkeit seines Einbauverhaltens vom As-Angebot. Das bedeutet aber auch, dass sich so gut wie jedes auf die Substratoberfläche treffende N-Atom in das Kristallgitter einbaut und N daher nicht im Überfluss angeboten werden kann, so wie es bei As der Fall ist. Allerdings kann der As-Fluss während des GaInNAs-Wachstums in einem relativ großen Intervall geändert werden, ohne dass sich das As:N Verhältnis im Kristallgitter stark ändert. Für die Beschreibung der folgenden Experimente wird daher nur das As/III-Verhältnis verwendet. Generell kann der As-Fluss eine große Auswirkung auf das Wachstum des GaInNAs-Kristalls haben. Wird zum Beispiel relativ viel As angeboten, so ändern sich die Bindungszustände auf der Wachstumsoberfläche und damit die Oberflächenrekonstruktion, wodurch die Wachstumsdynamik stark beeinflusst werden kann. Zusätzlich finden Gruppe-III Atome schneller einen Bindungspartner, was eine Reduktion der Oberflächendiffusionslänge zur Folge hat. Ist das Überangebot von As-Atomen dagegen relativ klein, so bleiben freie Gruppe-V Gitterplätze länger unbesetzt, wodurch Atome aus Restgasverbindungen mehr Zeit haben diese Plätze parasitär zu besetzen. Zudem steigt



**Abbildung 7.1.:** GaInNAs-Solarzellenserie gewachsen mit einem As/III-Verhältnis von 11, 10, 8, 7 und 6 während des Abscheidens der GaInNAs-Absorptionsschicht. (a) IV-Charakteristik unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lichtquelle. (b)  $J_{SC}$  und  $E_g/q - V_{OC}$  der einzelnen Solarzellen aufgetragen über dem zugehörigen As/III-Verhältnis.

die Wahrscheinlichkeit, dass sich Defekte, wie z.B. As-Leerstellen bilden. Im Zusammenhang mit dem reaktiven, atomaren N ergeben sich daher für das GaInNAs-Wachstum potentiell signifikante Auswirkungen auf die Kristallqualität durch die Änderung des As-Überangebotes. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des As/III-Verhältnisses auf die Kenndaten von GaInNAs-Solarzellen näher untersucht. Die vorgestellte Probenserie wurde bei einer Substrattemperatur von 320 °C und einer GaInNAs-Wachstumsrate von 1,6  $\mu\text{m}/\text{h}$  abgeschieden. Die Schichtstruktur und der Prozessverlauf entsprechen dem Referenzlayout (vgl. Kap. 6.1 und Tab. B.6). Die Serie besteht aus fünf Solarzellen, deren GaInNAs-Schichten mit unterschiedlichen As/III-Verhältnissen von 11, 10, 8, 7 und 6 epitaxiert wurden. Der Stickstofffluss und die eingestrahlte Leistung in die Plasmaquelle war für alle Proben gleich. Die Proben wurden einheitlich ex situ bei 700 °C für 20 min ausgeheilt und identisch prozessiert. Die Abb. 7.1 (a) zeigt die IV-Charakterisierung der Solarzellen unter Beleuchtung. Die Messungen sind an der UW an dem in Kap. 3.3 vorgestellten Solarzellenmessplatz entstanden. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den Zellen zu erkennen. Die Solarzelle, welche mit dem höchsten As/III-Verhältnis von 11 gewachsen wurde, erzeugt mit nur 4,6 mA/cm<sup>2</sup> die geringste  $J_{SC}$ . Allerdings erreicht diese Zelle die höchste  $V_{OC}$  mit 355 mV. Nach der Erniedrigung des As/III-Verhältnisses auf 10 ändert sich der Kurzschlussstrom zuerst nur sehr wenig auf 4,7 mA/cm<sup>2</sup>, die offene Klemmspannung nimmt dagegen bereits merklich ab und erreicht nur noch 336 mV. Eine weitere Verringerung des As/III-Verhältnisses auf 8, 7 und 6 steigert den Kurzschlussstrom dann deutlich und sukzessive auf 5,6 mA/cm<sup>2</sup>, 6,3 mA/cm<sup>2</sup> und schließlich auf 7,2 mA/cm<sup>2</sup>. Der  $V_{OC}$  hingegen nimmt, bis auf die Ausnahme eines Zwischenhochs von 343 mV bei einem As/III-Verhältnis von 7, weiter ab und erreicht bei einem As/III-



**Abbildung 7.2.:** (a) IV-Charakterisierung mit und ohne Beleuchtung der Solarzellen, welche mit einem As/III-Verhältnis von 11 (rot) und 6 (magenta) gewachsen wurden. Die Dunkelkennlinien wurden um den Wert der  $J_{SC}$  verschoben. (b) Interne Quanteneffizienz der Solarzellenserie mit einem As/III-Verhältnis von 11, 10, 8, 7 und 6 während des Abscheidens der GaInNAs-Absorptionsschicht.

Verhältnis von 8 nur noch 331 mV und bricht bei 6 schlussendlich auf 271 mV ein. Die Abb. 7.1 (b) fasst diese Ergebnisse nochmals graphisch zusammen. Die  $V_{OC}$  wurde darin mithilfe der Differenz  $E_g/e - V_{OC}$  ausgewertet, um die geringen Unterschiede in der  $E_g$  der Solarzellen (siehe Abb. 7.2 (b)) zu berücksichtigen. Je näher die  $V_{OC}$  ihr praktisches Maximum, den Wert  $E_g/e$ , erreicht, desto kleiner wird der eben genannte Ausdruck. Zusätzlich muss angemerkt werden, dass die  $V_{OC}$  der Zellen, die nur eine vergleichsweise geringe Stromdichte erzeugen, etwas unterschätzt werden, da die  $V_{OC}$  auch abhängig von der  $J_{Ph}$  ist. In der Abb. 7.1 (b) ist zu erkennen, dass die Änderung des As/III-Verhältnisses eine gegensätzliche Wirkung auf den  $J_{SC}$  und auf den  $V_{OC}$  der GaInNAs-Solarzellen zeigt. Wenn weniger As angeboten wird, verringert sich tendenziell die  $V_{OC}$ , obwohl die  $J_{SC}$  ansteigt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Erhöhung der  $J_{SC}$  nicht auf einer Steigerung der  $J_{Diffusion}$  beruhen kann. Denn eine größere  $J_{Diffusion}$  würde, bei unveränderter Raumladungszone, auf einer Steigerung der Diffusionslänge beruhen, die sich über die Ladungsträgerlebensdauer oder den Diffusionskoeffizienten in einer Erhöhung des  $V_{OC}$  der Solarzelle auswirken müsste. Die gesteigerte  $J_{SC}$  lässt sich folglich nur mit einer erhöhten  $J_{Drift}$  erklären. Eine direkte Gegenüberstellung der IV-Kennlinien der Solarzellen mit einem As/III-Verhältnis von 11 und 6 unter Beleuchtung und im Dunkeln ist in Abb. 7.2 (a) gezeigt und verdeutlicht diese Schlussfolgerung nochmals. Die Dunkelkennlinien sind darin um den Wert der  $J_{SC}$  verschoben, sodass sich die Dunkelkennlinien mit den zugehörigen Kennlinien unter Beleuchtung bei  $U = 0$  V schneiden. Es ist zu erkennen, dass die Hell- und die darüber gelegten Dunkelkennlinien der beiden gezeigten Solarzellen unterschiedlich stark voneinander abweichen. Angenommen die  $J_{Ph}$  wäre fast

gleich der  $J_{Diffusion}$  und die Stromgeneration der Solarzellen würde fast ausschließlich auf Diffusion der generierten Ladungsträger beruhen, so müssten die um die  $J_{SC}$  verschobenen Dunkelkennlinien nahezu identisch mit der zugehörigen Hellkennlinie sein. Denn die  $J_{Diffusion}$  ist nahezu unabhängig von der angelegten Vorwärtsspannung über der Solarzelle unterhalb der  $V_{OC}$  bei vernachlässigbarer  $J_{Drift}$ . Die gemessenen Kennlinien zeigen eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten. Somit lässt sich darauf schließen, dass ein signifikanter Anteil an der Photo- auf der Driftstromdichte beruht. Beide Solarzellen zeigen unter Beleuchtung eine deutliche Abnahme der Photostromdichte mit ansteigender Vorwärtsspannung. Diese Abhängigkeit wirkt sich unter anderem negativ auf den FF der Solarzellen aus. Geht man von der um den  $J_{SC}$  verschobenen Dunkelkennlinien aus, so würde man von der Solarzelle mit einem As/III = 11 (6) einen FF von 0,64 (0,54) erwarten. Allerdings erreicht der tatsächliche FF unter Beleuchtung nur 0,58 (0,46). Dieses Ergebnis zeigt, dass eine große Abhängigkeit der  $J_{Ph}$  von der  $J_{Drift}$  deutliche Einbußen beim FF mit sich bringen kann und die Solarzellen unter Realbedingungen daher weniger leisten, als durch die Betrachtung der  $J_{SC}$  und der  $V_{OC}$  erwartet wird. Der Einfluss der Raumladungszone auf die Stromerzeugung ist an dieser Stelle ebenfalls deutlich zu erkennen. Wird die Spannung erhöht, dann wird die Raumladungszone kleiner und die  $J_{Drift}$  sinkt. Die  $J_{Diffusion}$  steigt zwar geringfügig an, weil durch den Rückgang der Raumladungszone die ausschließlich diffundierenden Minoritäten aus einem Bereich des GaInNAs mit höherer Absorption stammen, als es bei einer breiteren Raumladungszone der Fall wäre. Allerdings überwiegt insgesamt die Abnahme der  $J_{Drift}$ . Dieser Effekt ist bei der Solarzelle, welche mit einem As/III-Verhältnis von 6 gewachsen wurde, stärker ausgeprägt, als bei der Solarzelle, die unter einem deutlich höheren As/III-Verhältnis gewachsen wurde. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die  $J_{Drift}$  bei der Solarzelle mit As/III = 6 einen größeren Anteil am  $J_{Ph}$  besitzt als bei der Solarzelle mit As/III = 11. Das bedeutet sowohl für diese beiden Proben als auch für die Probenserie insgesamt, dass die Raumladungszone im GaInNAs mit Verringerung des As/III-Verhältnisses größer geworden sein muss. Die einzig mögliche Erklärung hierfür ist, dass die elektrisch aktive Dotierung  $N_{eff,active}$  des GaInNAs-Materials gesunken ist. Dafür kann sowohl eine gesunkene Akzeptorkonzentration, als auch eine angestiegene Donatorkonzentration, die kompensierend wirkt, verantwortlich sein. Als Dotierung in Erscheinung treten können sowohl dotierend wirkende Atome wie z.B. Si oder C, als auch elektrisch aktive Kristalldefekte. Betrachtet man alleine die IV-Charakterisierung der vorgestellten Solarzellen, kann daraus nicht ohne Weiteres abgeleitet werden, was genau ursächlich für die Reduzierung der  $N_{eff,active}$  mit geringer werdendem As-Angebot ist. Allerdings können auf argumentativem Wege die möglichen Ursachen eingegrenzt werden. So ist es sehr unwahrscheinlich, dass Änderungen im Einbauverhalten von dotierend wirkenden, parasitären Atomen für das gefundene Verhalten verantwortlich sind. Dagegen spricht unter anderem, dass die Rest-

gaszusammensetzung in der Wachstumskammer für alle Proben vergleichbar war. Am plausibelsten kann an dieser Stelle noch eine Reduktion der C-Konzentration angesehen werden, da C als Atom in einer Vielzahl von Restgasverbindungen vorkommen kann und im GaInNAs p-dotierend wirkt. Allerdings entkräftet sich diese Vermutung, wenn man in Betracht zieht, dass der  $V_{OC}$  der Solarzellen offenbar zusammen mit  $N_{eff,active}$  abnimmt. Dieser Effekt stünde im Widerspruch zur einer alleinigen Verringerung der Konzentration von C-Atomen. Es ist dagegen am wahrscheinlichsten, dass durch die Variation des As/III-Verhältnisses die Konzentration und die Zusammensetzung von elektrisch aktiven Kristalldefekten im GaInNAs-Material modifiziert wird. Es ist bekannt, dass GaInNAs je nach Wachstumsbedingung eine Vielzahl von tiefen Störstellen und elektrisch aktiven Defekten ausbildet. Identifiziert wurden unter anderem bereits Gallium-Leerstellendefekte ([THS<sup>+</sup>03], [LPAD01], [JWZK03]). Es wird in der Literatur plausibel begründet, dass diese Defekte p-dotierend wirken und hauptverantwortlich für die oftmals gefundene p-Leitung des GaInNAs-Materials sind. Es existieren allerdings auch Literaturberichte über GaInNAs mit n-Leitung ([JBY<sup>+</sup>07]), die nahe legen, dass auch Kristalldefekte im GaInNAs auftreten können, die n-leitend wirken (siehe auch Kap. 2.5). Allerdings wurden diese Defekte bisher nur unzureichend charakterisiert. Die Messergebnisse der vorliegenden Solarzellenserie lassen nun folgende Schlüsse zu: Die Reduzierung des As/III-Verhältnisses während des GaInNAs-Wachstums bewirkt, dass die  $N_{eff,active}$  abnimmt, weil

- (i) weniger p-leitende Defekte und zusätzlich elektrisch nicht aktive Defekte entstanden sind.
- (ii) zusätzlich zu den vorhandenen p-leitenden Defekten noch kompensierende n-leitende Defekte entstanden sind.
- (iii) weniger p-leitende Defekte bei gleichzeitiger Zunahme von n-leitenden Defekten und ggf. elektrisch inaktive Defekten entstanden sind.

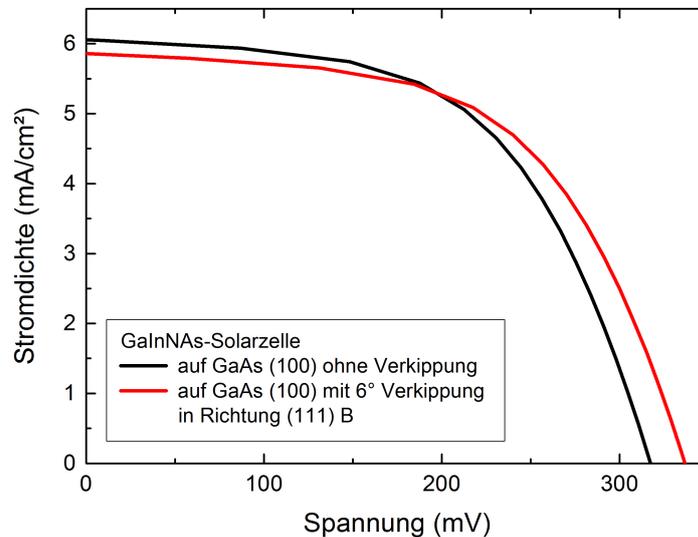
Welcher dieser Fälle auftritt, kann auf Grundlage der vorhandenen Messungen nicht mit Sicherheit gesagt werden. Betrachtet man die Änderung der  $V_{OC}$ , dann fällt auf, dass deren Wert erst relativ wenig mit der Reduzierung des As/III-Verhältnisses von 11 auf 7 abnimmt und dann nochmals deutlich schneller mit der Reduzierung von 7 auf 6. Es erscheint nun möglich, dass bei sehr geringen As-Flüssen zusätzlich eine Art von Defekten auftritt, die sich deutlich stärker auf die Diffusionslänge der Elektronen auswirkt als die Defekte, welche mit der Reduktion der  $V_{OC}$  im Bereich des As/III-Verhältnisses von 11 auf 6 einhergehen. Die Abb. 7.2 (b) zeigt Messungen der internen Quanteneffizienz von der in diesem Kapitel diskutierten Solarzellenserie. Die relativen Unterschiede der Quanteneffizienzen zwischen den einzelnen Zellen sind in guter Näherung konsistent mit ihren relativen Unterschieden in ihren  $J_{SC}$ . Die Zellen mit einem As/III-Verhältnis von 7 und 6 zeigen eine

leicht langwelligere Absorptionskante bei etwa 1280 nm, wobei die Absorption der Zellen mit einem As/III-Verhältnis von über 9 bei etwa 1260 nm einsetzt. Es ist denkbar, dass sich durch den relativ geringen As-Fluss während des Wachstums der Zellen mit einem As/III-Verhältnis von 7 und 6 die Zusammensetzung des GaInNAs-Materials etwas geändert hat. Die leicht unterschiedliche  $E_g$  wurde bei der Auswertung der IV-Charakteristik in Abb. 7.1 (b) durch Verwendung des Ausdrucks  $E_g/e-V_{OC}$  berücksichtigt. Der Verlauf des IQE-Spektrums ist gekennzeichnet durch die Absorption der GaAs-Deckschicht unterhalb von 900 nm und dem geringer werdenden GaInNAs-Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Wellenlänge. Im kurzwelligen Bereich bis zu etwa 830 nm fällt auf, dass die IQE der Zellen mit einem As/III-Verhältnis von 7 und 6 identisch ist, obwohl die Effizienzen beider Zellen für längere Wellenlängen unterschiedlich hoch sind. Das bedeutet, dass dieses kurzwellige Licht nach Abschwächung durch die GaAs-Deckschicht von beiden Proben mit einer IQE von nahezu 1 in Stromfluss umgewandelt wird. Wäre das nicht der Fall, so würde die IQE der Zelle mit einem As/III-Verhältnis von 8, die insgesamt die höchste IQE erzeugt, auch im Bereich unterhalb von 830 nm über der IQE der Zelle mit einem As/III-Verhältnis von 7 liegen. In dem vorliegenden Fall sättigt die IQE hier aber bereits bei der Zelle mit einem As/III-Verhältnis von 7. Das Vergleichsintervall von 900 nm bis 1150 nm ist durch die farbige Fläche hervorgehoben. Angefangen bei einer mittleren IQE von 0,5 in diesem Intervall, welche die Solarzelle mit As/III-Verhältnis 11 erreicht, erhöht sich die Effizienz der Proben mit der Reduktion des As-Flusses bis auf mittlere 0,88, welche von der Solarzelle mit einem As/III-Verhältnis von 7 erreicht wird. Wie am Anfang dieses Kapitels bei den Wachstumsbedingungen aufgeführt ist, wurde die eben diskutierte Probenserie bei einer Substrattemperatur von 320 °C epitaxiert und auf diese Temperatur beziehen sich die angegebenen As/III-Verhältnisse. Generell ist das effektive As/III-Verhältnis von der Substrattemperatur abhängig. Denn die Desorptionsrate der bereits auf der Substratoberfläche absorbierten As-Atome (und weniger stark auch der Gruppe-III Atome) steigt mit der Substrattemperatur an. Das bedeutet aber auch, dass die nominellen As/III-Verhältnisse, wie sie bisher angegeben sind, nicht den tatsächlichen As/III-Verhältnissen entsprechen, so wie sie auf der Waferoberfläche während des Wachstums vorherrschen, sondern eine Funktion der Substrattemperatur sind. Dieser Zusammenhang macht die Optimierung der Substrattemperatur herausfordernd, da eine Änderung dieser Temperatur auch immer mit einer Änderung des effektiven As/III-Verhältnisses einhergeht. Wie bereits gezeigt wurde, können die Kenndaten der GaInNAs-Solarzellen äußerst sensibel auf Variationen des As/III-Verhältnisses reagieren. Deswegen kann allein durch Variation der Substrattemperatur bei festem nominellen As/III-Verhältnis noch keine sinnvolle Aussage hinsichtlich der Materialeigenschaften getroffen werden. Vielmehr muss für jede geänderte Substrattemperatur das As/III-Verhältnis neu justiert werden. Im Rahmen der Materialoptimierungen für diese Arbeit wurden in ei-

ner Temperaturserie die Werte 300 °C, 320 °C (in diesem Kapitel vorgestellt), 360 °C, 400 °C und 440 °C und 460 °C getestet. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Bei einer gegebenen Substrattemperatur wurde das As/III-Verhältnis sukzessive so lange reduziert, bis die  $V_{OC}$  der GaInNAs-Solarzelle begonnen hat deutlich abzufallen (vgl. Abb. 7.1 (a), As/III-Verhältnis von 7 auf 6). Das Optimum bzgl. der Kombination aus  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  für die getestete Substrattemperatur liegt dann geringfügig oberhalb dieser Schwelle des As/III-Verhältnisses. Für die vorgestellten Proben aus diesem Kapitel wurde eine Substrattemperatur von 320 °C verwendet, denn dieser Wert wurde während dieser Optimierungen als Bestwert identifiziert. Bei einer Temperatur von 300 °C konnten noch ähnlich gute elektrische Eigenschaften erreicht werden, allerdings bildete sich eine wellige Struktur auf der Substratoberfläche. Offensichtlich ist diese Temperatur zu gering um ein Wachstum im Franck-van der Merwe Modus aufrechtzuerhalten. Substrattemperaturen über 360 °C zeigten tendenziell etwas geringere  $V_{OC}$ - und  $J_{SC}$ -Werte, auch nach Verwendung eines optimierten As/III-Verhältnisses.

## 7.2. GaInNAs-Solarzellen auf (100) GaAs-Substraten ohne Verkippung

In Kap. 5.1 wurden bereits GaInNAs-Volumenschichten gezeigt, die simultan auf einem (100) GaAs-Substrat ohne Verkippung und auf einem (100) GaAs-Substrat mit Verkippung von 6 ° in (111) B Richtung abgeschieden wurden. Dabei wurden weder in der Bandlücke noch in der Gitterverspannung oder in der PL-Intensität der Schichten signifikante Unterschiede festgestellt. Im Folgenden soll als Ergänzung dazu der Einfluss der Substratorientierung auf die Solarzellencharakteristik untersucht werden. Hierfür wurde ein halber Vollwafer mit und ein halber Vollwafer ohne Verkippung in einem Epitaxieprozess simultan mit einer GaInNAs-Solarzelle bewachsen. Durch die exakt gleichen Wachstumsbedingungen können auch kleine Unterschiede in der Solarzellencharakteristik auf die Substratorientierung zurückgeführt werden. Der Schichtaufbau entspricht dem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6). Die Substrattemperatur betrug 320 °C und das As/III-Verhältnis war auf 7 eingestellt. Von beiden Proben wurde jeweils ein Viertelwafer bei 700 °C für 20 min ausgeheilt und identisch prozessiert. Die Charakterisierung wurde an der UW durchgeführt. Die Abb. 7.3 zeigt die IV-Charakterisierung unter Beleuchtung von zwei repräsentativ ausgewählten Solarzellen, die sich an der selben Position auf beiden Viertelwafern befinden. Messwerte von der Solarzelle auf dem Substrat ohne Verkippung sind in schwarz dargestellt und Messwerte von der Solarzelle auf dem verkippten Substrat in rot. Die Solarzelle auf dem nicht verkippten Substrat erzeugt eine  $V_{OC}$  von 318 mV (FF: 56 %) und eine  $J_{SC}$  von 6,05 mA/cm<sup>2</sup>. Die Solarzelle, die sich auf dem verkippten Sub-

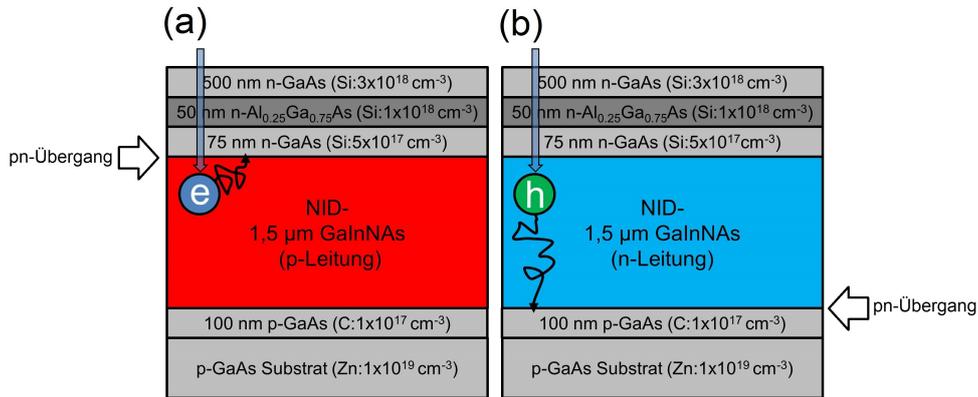


**Abbildung 7.3.:** Die GaInNAs-Solarzellen wurden in einem Epitaxieprozess gleichzeitig auf Substraten mit unterschiedlichen Orientierungen abgeschieden. Die GaInNAs-Solarzelle auf verkipptem Substrat (rot) erreicht eine etwas höhere  $V_{OC}$ , aber auch eine etwas geringere  $J_{SC}$  als die Solarzelle auf dem Substrat ohne Verkipfung (schwarz).

strat befindet erreicht dagegen eine etwas höhere  $V_{OC}$  von 337 mV (FF: 57 %), aber dafür eine etwas geringere  $J_{SC}$  von 5,81 mA/cm<sup>2</sup>. Die unterschiedlichen Substratorientierungen beider Proben lassen nun eine Interpretation dieser Ergebnisse zu. Die (111) B Ebenen sind per Definition Ebenen, bei denen die oberste Lage durch ein Gruppe-V Element (As im Fall von GaAs) bedeckt ist [Pea97]. Eine Verkipfung um 6 ° in diese Richtung erzeugt dementsprechend eine Wachstumsfläche, die einen stärker As-artigen Charakter besitzt als die Wachstumsfläche des Substrates ohne Verkipfung. Wie die in Kap. 7.1 diskutierte Solarzellenserie gezeigt hat, bewirkt die Erhöhung des As-Flusses während des Wachstums von GaInNAs-Solarzellen tendenziell eine Steigerung der  $V_{OC}$  bei gleichzeitiger Verringerung der  $J_{SC}$ . Der stärkere As-artige Charakter der Oberfläche des verkippten Substrates wirkt sich nun offenbar wie eine effektive Erhöhung des As/III-Verhältnisses aus und zeigt eine dementsprechende Wirkung auf den  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  der Solarzellen. Folglich muss das As/III-Verhältnis für das Wachstum von GaInNAs-Solarzellen nicht nur in Abhängigkeit der Substrattemperatur, sondern auch in Abhängigkeit von der Substratorientierung optimiert werden.

### 7.3. P- und n-Leitung des GaInNAs in Abhängigkeit vom As/III-Verhältnis

In diesem Abschnitt wird, aufbauend auf den Ergebnissen des Kap. 7.1, die Auswirkung des As/III-Verhältnisses auf das GaInNAs-Solarzellenmaterial näher untersucht. Es wird dabei gezeigt, wie ein kontrollierter Übergang von p-Leitung zur n-Leitung der GaInNAs-Schicht allein durch Änderung des As-Flusses erreicht werden kann. Die hier vorgestellten Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 440 °C gewachsen, da diese Experimente noch im Vorfeld der Substrattemperaturoptimierungen durchgeführt wurden. Die Differenz der effektiven zu den angegebenen nominellen As/III-Verhältnissen sind daher etwas größer als bei einer Temperatur von z.B. 320 °C. Die Wachstumsrate des GaInNAs betrug, wie zuvor, etwa 1,6  $\mu\text{m}/\text{h}$ , wobei der Prozessverlauf und der Schichtaufbau identisch mit dem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6) sind. Wie die Abb. 7.4 veranschaulicht, sind die elektronischen Prozesse innerhalb der GaInNAs-Schicht in einer GaInNAs-Solarzelle sehr unterschiedlich, je nachdem ob das GaInNAs p- oder n-leitend ist. Die Abb. 7.4 (a) zeigt GaInNAs mit p-Leitung. Die Absorption von Licht mit Energien knapp unterhalb der GaAs-Bandkante (blauer Pfeil) erfolgt überwiegend bereits am oberen Ende der GaInNAs-Schicht. Die meisten erzeugten Minoritätselektronen überwinden nun den relativ kurzen Weg bis zum pn-Übergang zwischen dem n-GaAs Emitter und dem p-GaInNAs durch Drift oder Diffusion großteils innerhalb ihrer Lebensdauer und tragen somit zum  $J_{Ph}$  bei. Da der Absorptionskoeffizient  $\alpha(E)$  des GaInNAs für abnehmende Energien der Photonen kleiner wird (vgl. Kap. 2.3), ist die Quanteneffizienz der Solarzelle für kurze Wellenlängen, die das GaAs gerade noch ungehindert durchdringen können, am höchsten. Die Abb. 7.4 (b) zeigt nun die Variante, in der das GaInNAs n-leitend ist. Der sonstige Schichtaufbau ist mit dem in Abb. 7.4 (a) dargestellten identisch. Das Absorptionsprofil des einfallenden Lichtes ändert sich durch die Leitfähigkeit nicht. Daher wird, wie bei (a), das meiste kurzwellige Licht bereits im oberen Teil des GaInNAs absorbiert. Die erzeugten Minoritäten sind nun allerdings Löcher. Abgesehen von einer geänderten Diffusionslänge, haben diese Ladungsträger nun eine erheblich längere Strecke durch Diffusion oder Drift bis zum pn-Übergang zu überwinden als wie im Fall von Abb. 7.4(a) gezeigt die Elektronen. Denn der pn-Übergang liegt für n-leitendes GaInNAs zwischen der p-GaAs Basis und dem n-GaInNAs. Innerhalb ihrer Lebensdauer schaffen es daher weitaus weniger dieser Ladungsträger getrennt zu werden als im Falle der p-Leitung, wodurch gerade die Quanteneffizienz der kurzwelligen Photonen stark abnimmt. Die Quanteneffizienz für die langwelligeren Photonen nimmt bis zur Bandkante des GaInNAs ebenfalls ab. Allerdings erfolgt diese Abnahme weniger ausgeprägt, da aufgrund des Verlaufs des  $\alpha(E)$  diese Photonen tendenziell weiter im unteren Teil des GaInNAs absorbiert werden und damit Ladungsträger erzeugen, die sich bereits näher am pn-Übergang befinden. Anhand des

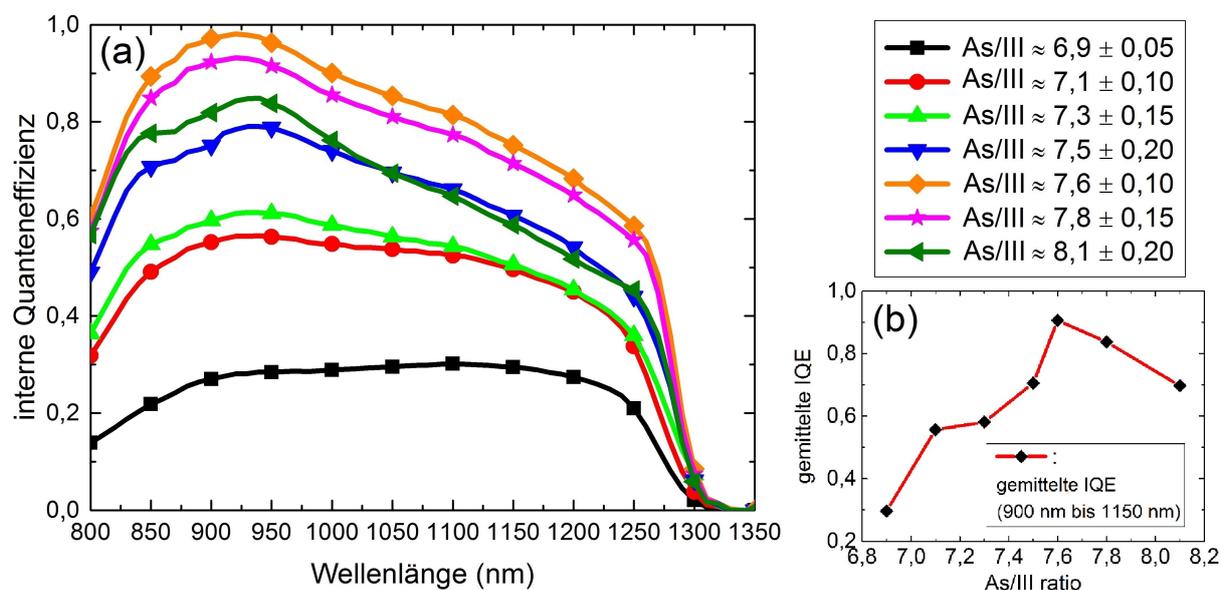


**Abbildung 7.4.:** Schichtaufbau der GaInNAs-Solarzelle analog dem Referenzlayout. Die Richtung des Lichteinfalls ist durch den blauen Pfeil gekennzeichnet. Die Minoritäten  $e$  (Elektronen) und  $h$  (Löcher) bewegen sich in Richtung des pn-Übergangs. (a) Das GaInNAs ist p-leitend. Der pn-Übergang befindet sich zwischen n-GaAs-Emitter und p-GaInNAs. (b) Das GaInNAs ist n-leitend. Der pn-Übergang befindet sich zwischen n-GaInNAs und p-GaAs-Basis.

spektralen Verlaufs der Quanteneffizienz kann folglich darauf geschlossen werden, ob die GaInNAs-Absorptionsschicht p- oder n-leitend ist.

Experimentell tritt der Übergang von p- zur n-Leitung in einem sehr schmalen Parameterintervall auf. Daher musste das Probenmaterial in einer besonderen Art und Weise ausgewählt werden, um eine entsprechend fein abgestufte Serie von As/III-Verhältnissen zu erhalten. Die spezielle Geometrie der Wachstumskammer ermöglichte es dabei, auf nur einem 3 Zoll Substrat das GaInNAs mit einer kontinuierlichen Serie von As/III-Verhältnissen zu epitaxieren. In Kap. 3.1 wurde in Abb. 3.2 bereits die Abhängigkeit des Quotienten As/III von der Position des Materials auf dem Wafer dargestellt. Es wurden nun zwei Wafer mit leicht unterschiedlichen Ga-Wachstumsraten hergestellt. Die in der Legende der Abb. 7.5 dargestellten As/III-Verhältnisse wurden erhalten, indem von diesen Wafern Probenstücke von unterschiedlichen Radien bezüglich der Wafermitte ausgewählt wurden. Die angegebenen Fehlerintervalle wurden anhand der Position des Probenstücks auf dem Wafer abgeschätzt. Aufgrund der Anordnung der Effusionszellen ändert sich die Wachstumsrate der Gruppe-III Elemente in der Mitte des Wafers weniger als an dessen Rand (vgl. Abb. 3.2) und somit ergeben sich, je nach Position, unterschiedlich große Intervalle. In Abb. 7.5 sind die dazugehörigen IQE-Spektren der jeweiligen Solarzellen gezeigt.

Die Absorptionskante der Solarzellen liegt bei einer Wellenlänge von 1280 nm. Zusätzlich ist unterhalb von 900 nm die Absorption der GaAs-Deckschicht zu erkennen. Trotz der absolut gesehen nur geringen Änderungen des As/III-Verhältnisses treten große Unterschiede zwischen den Quanteneffizienzen der Zellen auf. Die Zelle der Serie mit dem höchsten As/III  $\approx 8,1$  (dunkelgrün) zeigt ein ausgeprägtes Maximum in der IQE bei



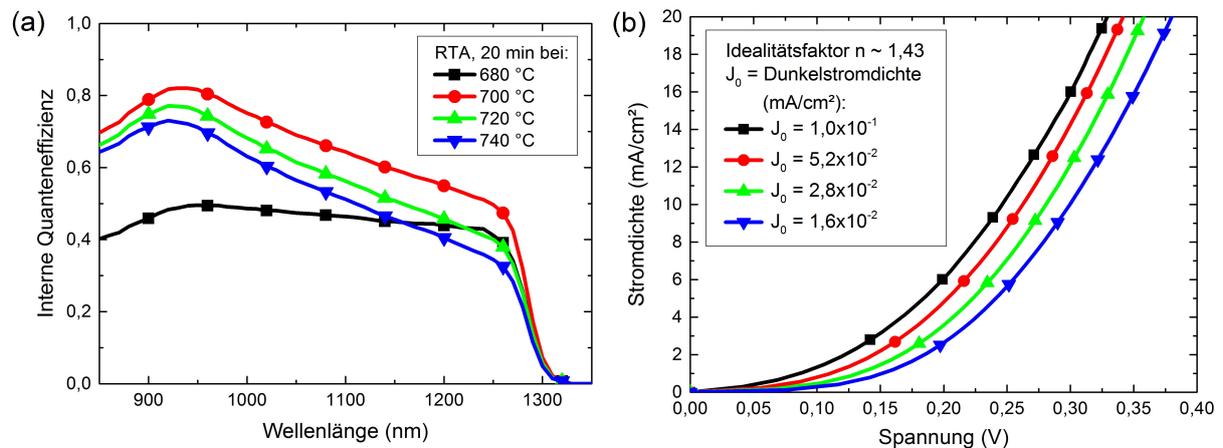
**Abbildung 7.5.:** GaInNAs-Solarzelle mit einer fein abgestuften Variation des As/III Verhältnisses. (a) IQE-Spektren der As/III-Serie. Angefangen bei einem As/III  $\approx 8,1$  (dunkelgrün) bis zu einem As/III  $\approx 6,9$  (schwarz) zeigt das GaInNAs einen Übergang von p- zur n-Leitung. (b) Mittlere IQE im Bereich von 900 nm bis 1150 nm. Die Probe mit einem As/III  $\approx 7,6$  (orange) erreicht einen Wert von 0,9.

920 nm und ein rasches Abfallen der Effizienz bis zur GaInNAs-Bandkante. Dieser Verlauf weist auf eine p-Leitung im GaInNAs hin (vgl. Diskussion zu Abb. 7.4). Bei Erniedrigen des As/III über  $\approx 7,8$  (magenta) bis auf  $\approx 7,6$  (orange) bleibt dieser Verlauf generell erhalten, die Absolutwerte der IQE erhöhen sich jedoch deutlich. Die Probe mit As/III  $\approx 7,6$  erreicht eine IQE von nahezu 1 im Wellenlängenbereich um 920 nm. Eine weitere Verringerung des As/III auf  $\approx 7,5$  (blau),  $\approx 7,3$  (hellgrün),  $\approx 7,1$  (rot) und schließlich auf  $\approx 6,9$  (schwarz) verringert neben der Effizienz insgesamt vor allem die Effizienz im kurzwelligen Spektralbereich. Besonders signifikant ist die Zelle mit einem As/III  $\approx 6,9$ , die ihr IQE-Maximum bei einer Wellenlänge von 1125 nm besitzt. Dieser Verlauf lässt auf eine GaInNAs-Absorptionsschicht schließen, die n-leitend ist (vgl. Abb. 7.4 (b)). Die Verringerung des As/III-Verhältnisses hat offensichtlich dazu beigetragen, dass das GaInNAs seine Leitfähigkeit von p zu n geändert hat.

Die Leitfähigkeit des GaInNAs kann zunächst nur allgemein mit Gleichung (2.5) beschrieben werden. Wie bereits in Kap. 7.1 unter Berücksichtigung von drei möglichen Fällen (i)-(iii) diskutiert, kann die Ursache für den Übergang der Leitfähigkeit nicht ohne Weiteres bestimmt werden. Allerdings deuten die Ergebnisse dieses Kapitel darauf hin, dass sich n-leitend wirkende Kristalldefekte im GaInNAs gebildet haben (ii), deren Konzentration empfindlich vom As/III-Verhältnis während des Wachstums abhängt. Die n-artigen Defekte würden in diesem Fall kompensierend auf vorhandene p-artige Defekte wirken.

Somit kann das GaInNAs sehr weit verarmt werden, die Raumladungszone dehnt sich stark aus, die  $J_{Drift}$  nimmt zu und wird der dominierende Beitrag zur  $J_{Ph}$ . Die Tatsache, dass offensichtlich die Diffusionslänge der Minoritäten abnimmt (erkennbar durch die verringerte  $V_{OC}$ ) spielt für die  $J_{Ph}$  dann nur noch eine untergeordnete Rolle, da die Ladungsträger durch das ausgedehnte interne Feld sehr effizient extrahiert werden können. In Abb. 7.5 (b) ist die über den Bereich 900 nm bis 1150 nm gemittelte IQE über das As/III-Verhältnis aufgetragen. Die Probe mit einem As/III  $\approx 7,6$  (orange) erreicht hier 0,9. Die IV-Kennlinien der Solarzellen aus dieser Serie zeigen eine sehr ähnliche Charakteristik, wie die Kennlinie der Probe mit einem As/III von 6 in Abb. 7.2 (c) (magenta) aus Kap. 7.1. Die  $V_{OC}$  Werte liegen im Bereich von 200 mV mit FF um die 0,4.

Im Folgenden wird gezeigt, dass sich der Übergang von n- zu p-Leitung im GaInNAs auch durch thermisches Ausheilen induzieren lässt. Die verwendeten Proben wurden von einem Vollwafer ausgewählt, der mit einem As/III  $\approx 7,6$  bei einer Substrattemperatur von 440 °C gewachsen worden ist. Dabei wurde darauf geachtet, dass das verwendete Material vom selben Waferradius entnommen wurde. Dadurch wird gewährleistet, dass das GaInNAs der vier Probenstücke mit dem exakt gleichen As/III-Verhältnis gewachsen wurde. Die vier Proben wurden für 20 min bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilt, ansonsten aber identisch prozessiert. Die Abb. 7.6 zeigt die IQE-Spektren und Dunkelkennlinien dieser Solarzellen. Die bei einer Temperatur von 680 °C ausgeheilte Solarzelle ist in schwarz dargestellt. Zusätzlich ist die bei 700 °C ausgeheilte Solarzelle in rot, die bei 720 °C ausgeheilte Solarzelle in grün und die bei 740 °C ausgeheilte Solarzelle in blau abgebildet. Der Verlauf des IQE-Spektrums der bei der geringsten Temperatur von 680 °C ausgeheilten Solarzelle in Abb. 7.6 (a) deutet darauf hin, dass diese Zelle zumindest teilweise GaInNAs mit n-Leitung enthält. Ein deutlicher Hinweis dafür ist die verringerte IQE im Bereich der kurzen Wellenlängen. Dieser Zusammenhang wurde zuvor bereits ausführlich diskutiert (vgl. Abb. 7.4). Wenn die Ausheiltemperatur auf 700 °C erhöht wird, steigt die IQE insbesondere im kurzwelligen Spektralbereich stark an. Bei dieser Temperatur wird insgesamt die höchste IQE der gezeigten Proben erreicht. Der charakteristische Verlauf der IQE ändert sich dann auch nach einer weiteren Steigerung der Ausheiltemperatur auf 720 °C und auf 740 °C nicht mehr. Allerdings wird die IQE insgesamt geringer und es liegt nahe, dass die bei 740 °C ausgeheilte Probe die höchste p-Dotierung aufweist. Auch wenn andere Einflüsse nicht vollständig ausgeschlossen werden können, so lässt sich das beobachtete Verhalten mit dem sukzessiven Ausheilen von n-leitenden Kristalldefekten erklären. Demnach wären diese Defekte in der Probe mit der niedrigsten Ausheiltemperatur in der höchsten Konzentration vorhanden und könnten die für GaInNAs übliche p-leitende Hintergrunddotierung überkompensieren. Bei einer Steigerung der Ausheiltemperatur heilen die n-leitenden Defekte dann zunehmend aus. Hierbei wird bei einer Temperatur von 700 °C der höchste Grad an Kompensation von n-



**Abbildung 7.6.:** Die Abbildungen zeigen eine Solarzellenserie mit unterschiedlichen Ausheiltemperaturen. Die Dauer des RTA-Prozesses betrug jeweils 20 min bei 680 °C (schwarz), 700 °C (rot), 720 °C (grün) und 740 °C (blau). (a) IQE-Spektren der Solarzellenserie. (b) Dunkelkennlinien mit den Diodenparametern Idealitätsfaktor ( $n$ ) und Dunkelstromdichte ( $J_0$ ) der Solarzellen.

leitenden Defekten und p-Hintergrunddotierung (p-leitende Defekte) erreicht wird. Nach einem Ausheilen bei 720 °C und 740 °C verringert sich die Kompensation, weil die Konzentration der n-leitenden Defekte weiter abnimmt. In Abb. 7.6 (b) sind Dunkelkennlinien der vier unterschiedlich heiß ausgeheilten Proben gezeigt. Die Auswertung der Diodenparameter ergibt einen Idealitätsfaktor  $n \approx 1,43$ . Die höchste Dunkelstromdichte  $J_0$  von  $1,0 \times 10^{-1}$  mA/cm² kann für die bei 680 °C ausgeheilten Probe bestimmt werden. Die  $J_0$  nimmt mit zunehmender Ausheiltemperatur ab und erreicht  $5,2 \times 10^{-2}$  mA/cm² bei 700 °C,  $2,8 \times 10^{-2}$  mA/cm² bei 720 °C und schließlich  $1,6 \times 10^{-2}$  mA/cm² bei 740 °C. Die Abnahme der Dunkelstromdichte erscheint konsistent mit der Abnahme der n-leitenden Defekte zu erfolgen. Aber auch hier können andere, ggf. elektrisch inaktive Defekte, eine Rolle spielen. Die Schlussfolgerung, dass die n-leitenden Defekte effektive Streuzentren für Minoritätsladungsträger sind und deren Lebensdauer drastisch verkürzen ist dennoch naheliegend. Die kurzen Lebensdauern resultieren dann in einer geringen  $V_{OC}$  von um die 200 mV. An dieser Stelle wird deutlich, dass es möglich ist die Dotierung der GaInNAs-Schicht mit elektrisch aktiven Defekten zu kompensieren. Allerdings erscheint es dann herausfordernd, eine hohe  $V_{OC}$  zu erreichen.

## 7.4. Thermisches Ausheilen von GaInNAs-Solarzellen

### 7.4.1. Atomare Prozesse während des Ausheilens von GaInNAs

Der thermische Ausheilprozess beeinflusst ganz wesentlich die optischen und elektrischen Eigenschaften von GaInNAs-Solarzellen. Während des Ausheilens treten im GaInNAs-Kristall eine Reihe von atomaren Umordnungsprozessen auf. In der Epitaxie des GaInNAs-Kristalls entstehen zunächst vor allem Ga-N Bindungen [KTTP05]. Hierbei ist die Ga-N Bindung (Bindungsenergie: 2,24 eV/Bindung) stabiler als ihre konkurrierende In-N Bindung (Bindungsenergie: 1,93 eV/Bindung), da für ionische Bindungen allgemein gilt, dass geringe Atomradienquotienten  $r_{\text{Anion:Ga/In}}/r_{\text{Kation:N}}$  zu hohen Bindungsenergien führen [HKK03]. Dieser Quotient ist für das kleinere Ga-Atom geringer als für das größere In-Atom. Allerdings basiert die stabilere Ga-N Bindung (Bindungslänge: 1,94 Å) auf geringeren Bindungsabständen der Atome und erzeugt damit eine höhere Gitterverspannung bzgl. der Ga-As Bindungen (Bindungslänge: 2,45 Å) als In-N Bindungen (Bindungslänge: 2,15 Å). Während des Wachstums spielen diese Verspannungsfelder noch eine untergeordnete Rolle, sie sind nach dem Wachstums im Inneren des Kristalls aber energetisch ungünstig. Die lokale Verspannung kann sich nun minimieren, wenn sich die Ga-N Bindungen zu In-N Bindungen umorganisieren. Das ist während des Ausheilvorgangs durch die zugeführte thermische Energie möglich [KWG<sup>+</sup>01] [KKS04] [VTRS08]. Dieser Effekt wird hauptsächlich für die bekannte Vergrößerung der Bandlücke in ausgeheiltem GaInNAs-Material verantwortlich gemacht. Zusätzlich wird berichtet, dass durch das Ausheilen die kettenförmige N-N Anordnung der Stickstoffatome teilweise aufgelöst werden kann. Die N-N Ketten erzeugen in der GaAs-Matrix ein hohes Spannungsfeld und bilden dadurch effektive Streuzentren für Ladungsträger aus [VKK<sup>+</sup>07].

Neben der Betrachtung von Prozessen auf atomarer Skala, hervorgerufen durch das thermische Ausheilen, existiert eine Vielzahl von Literaturberichten, die sich mit der Bauteilcharakteristik von GaInNAs-Strukturen vor und nach dem Ausheilen auseinandersetzen. So steigert insbesondere das Ausheilen von GaInN(Sb)As Quantenfilmen deren Photolumineszenz [YBB<sup>+</sup>06] [BYW<sup>+</sup>05] [YBW<sup>+</sup>04] und, integriert in langwellige Halbleiterlaser, deren Leistung [HGB<sup>+</sup>02] [GWW<sup>+</sup>02] [BBG<sup>+</sup>07]. Das thermische Ausheilen von GaInNAs-Solarzellen ist bisher weitaus weniger intensiv untersucht. Dennoch existieren Veröffentlichungen, die verschiedene Ausheilverfahren in Zusammenhang mit der optischen Leistung von GaInNAs-Solarzellen setzen [VLN<sup>+</sup>08]. Zusätzlich gibt es Berichte über ein optimiertes Ausheilverfahren, durch das eine breite Verarmungszone erzeugt werden kann [STS<sup>+</sup>11]. Von GaInNAs-Material mit einer  $E_g > 1,15$  eV wird zudem berichtet, dass durch relativ hohe Substrattemperaturen ohne zusätzliches Ausheilen während des Schichtwachstums hohe Quanteneffizienzen erreicht werden können [PFKR05]. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, diese Ergebnisse mit  $\approx 1,0$  eV GaInNAs-Material zu

reproduzieren. GaInNAs-Solarzellen mit einer  $E_g$  von 1,0 eV werden für gewöhnlich nach dem Wachstum ausgeheilt und erreichen erst danach ihre maximale Leistung [APK<sup>+</sup>14] [JBY<sup>+</sup>07] [KAJ<sup>+</sup>99].

Neben den Parametern Temperatur und Zeit ist im Ausheilprozess ebenfalls die Atmosphäre, in der das Ausheilen statt findet, relevant. Wird das GaInNAs-Material z.B. in situ in der MBE-Kammer ausgeheilt, geschieht dies normalerweise unter As-Stützdruck und in Abwesenheit anderer Gase. In einem RTA-Ofen, wie er standardmäßig für den Ausheilprozess in dieser Arbeit verwendet wurde, existiert allerdings kein Vakuum, sondern die Ausheilkammer wird mit einem Prozessgas geflutet. Als Prozessgas wurde in dieser Arbeit standardmäßig das Inertgas  $N_2$  verwendet.

Auch wirkt sich das Überwachsen der GaInNAs-Proben in einem MOVPE-Prozess bei Temperaturen von über 600 °C auf die GaInNAs-Schichten effektiv wie ein komplexer Ausheilprozess aus. Der aus den Prozessgasen  $AsH_3$  und  $PH_3$  abgespaltete H erzeugt dabei in dem MOVPE-Reaktor eine Wasserstoffatmosphäre. Aufgrund der geringen Größe der H-Atome und der hohen Gittertemperatur des Kristalls während des Wachstums sind die H-Atome im Kristall der GaInNAs-Solarzelle beweglich und können bis in die GaInNAs-Absorptionsschicht diffundieren. Dort ist es möglich, dass die H-Atome mit N-Atomen eine Bindung eingehen und somit Defektzentren entstehen [KWG<sup>+</sup>01] [BFG03]. Aber auch der Ablauf des Wachstumsprozesses in der MBE beeinflusst die Ergebnisse des Ausheilverfahrens von GaInNAs-Schichten. So hat sich z.B. durch PL-Intensitätsmessungen bei GaInNAs-Quantenfilmen gezeigt, dass das As/III-Verhältnis während deren Wachstum Einfluss auf die optimale Ausheildauer hat [BPF<sup>+</sup>09].

Zusammenfassend zeigen die genannten Literaturverweise unter anderem, dass für das Ausheilen von GaInN(Sb)As-Schichten kein allgemein gültiges optimales Verfahren für alle Verwendungen von GaInNAs-Verbindungen existiert. Vielmehr muss der Ausheilprozess individuell auf die Probenanforderungen angepasst und optimiert werden.

### 7.4.2. Einfluss der Ausheiltemperatur auf die GaInNAs-Dotierung

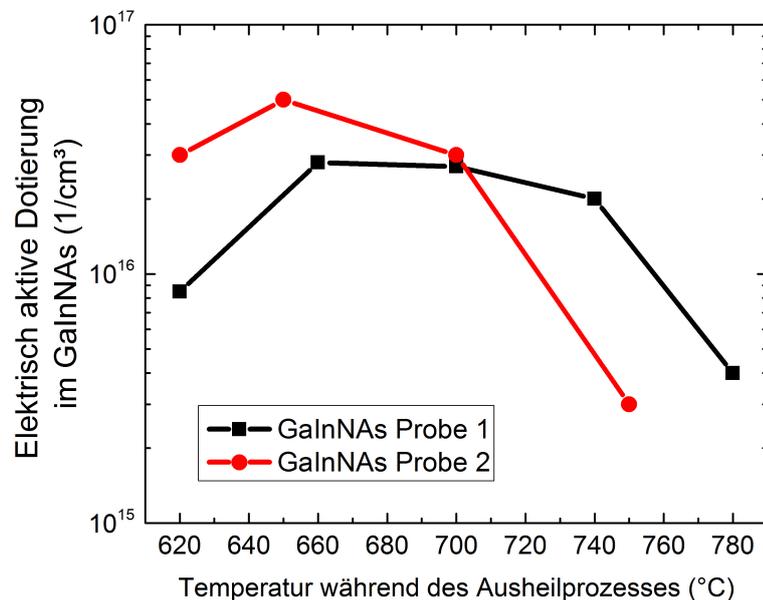
In den vorherigen Kapiteln wurde sich des Standard-Ausheilverfahrens (700 °C für 20 min im RTA-Ofen) bedient, das sich am Lehrstuhl der Technischen Physik durch die Erfahrungen mit hochverspannten GaInNAs-Quantenfilmen in Halbleiterlasern etabliert hatte. Allerdings ist dieses Verfahren nicht notwendigerweise ideal für GaInNAs-Solarzellen und wurde daher speziell für diese Anwendung optimiert. Die Ausheildauer von 20 min wurde im Verlauf der Arbeit nicht variiert und somit standardmäßig verwendet. Durch eine optimierte Ausheildauer könnten zwar ggf. Verbesserungen erzielt werden. Es ist aber letztendlich zu erwarten, dass der Optimierungsspielraum hier geringer ist als bei Variation der Ausheiltemperatur, da die atomaren Umordnungsprozesse exponentiell mit der Tem-

peratur, aber maximal linear mit der Zeit skalieren. Wird dem Kristall Energie zugeführt, so können die Atome eine für sie energetisch günstigere Position im Gitter einnehmen. Hierfür gibt es - je nach Art der Umordnung - eine bestimmte Aktivierungsenergie. Es ist zu erwarten, dass die möglichen Umordnungsprozesse sich mit der Zeit erschöpfen.

Die Stabilisierung der Probenoberfläche während des Ausheilvorgangs im RTA-Ofen erfolgte durch die Abdeckung der Proben mit einem unbewachsenen GaAs-Wafer. Die Epi-Seite des unbehandelten Wafers lag dabei direkt auf der Epi-Seite der Probe. Die Ausdiffusion von As-Atomen aus beiden Wafern kann sich somit bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Dennoch hat es sich gezeigt, dass die Probenoberfläche nach dem Ausheilen im RTA-Ofen eine veränderte Oberflächenmorphologie aufweist.

Die Kriterien der Ausheiloptimierungen für die GaInNAs-Solarzellen dieser Arbeit sind in erster Linie die Steigerung der offenen Klemmspannung und der Kurzschlussstromdichte. Die  $V_{OC}$  steht dabei in erster Linie über die Lebensdauer der Ladungsträger mit der Materialqualität des GaInNAs in Verbindung. Wobei die  $J_{SC}$  in der p-i-n GaInNAs-Struktur zum einen von der Diffusionslänge der Ladungsträger (welche mit deren Lebensdauer korreliert) abhängt und zum anderen in besonders starkem Maße von der Dotierung der GaInNAs-Schicht. Wie in Kap. 2.7 bereits ausgeführt, basiert die Dotierung im GaInNAs zu einem signifikanten Anteil auf elektrisch aktiven Kristalldefekten. Die Abb. 7.7 zeigt nun zwei Probenserien (Probe 1 (schwarz) und Probe 2 (rot)) mit 1,0 eV GaInNAs-Schichten aus verschiedenen Wachstumszyklen. Das GaInNAs-Material beider Proben wurde mit unterschiedlichen Wachstumsparametern gewachsen. Probe 1 wurde mit einer Substrattemperatur von 360 °C ( $As/III \approx 11$ ) gewachsen und Probe 2 bei 320 °C ( $As/III \approx 8$ ).

Die Proben wurden identisch für jeweils 20 min bei Temperaturen im Intervall zwischen 620 °C und 780 °C ausgeheilt. Die Dotierkonzentrationen der beiden Probenstücke wurden mittels ECV bestimmt. Die Charakterisierung ergab in beiden Fällen p-Leitung. Auch ohne eine detaillierte Beschreibung der beiden Proben werden wichtige Aussagen erkennbar. Die messbare Dotierung des GaInNAs-Materials in beiden Proben ist sehr sensitiv auf die Temperatur des Ausheilprozesses. Bei beiden Proben nimmt die Dotierkonzentration mit Erhöhung der Ausheiltemperatur von 620 °C auf 650 °C zuerst zu und dann durch weitere Steigerung auf bis 780 °C (Probe 1) bzw. 750 °C (Probe 2) wieder ab. Ab 740 °C (Probe 1) bzw. ab 700 °C (Probe 2) erfolgt die Abnahme deutlich rascher als zuvor. Absolut ändert sich die Dotierung im Fall von Probe 2 in einem Bereich von mehr als einer Größenordnung. Diese Probe erreicht ihr Maximum von  $5 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$  bei 650 °C und ihr Minimum von  $3 \times 10^{15} \text{ 1/cm}^3$  bei 750 °C. In dem Verlauf der Dotierkonzentration mit der Ausheiltemperatur beider Proben sind gewisse Ähnlichkeiten erkennbar. Die Tatsache, dass bei gleichen Ausheilbedingungen nicht die selben Dotierkonzentrationen erhalten werden lässt sich mit den unterschiedlichen Wachstumsparametern erklären, die für das

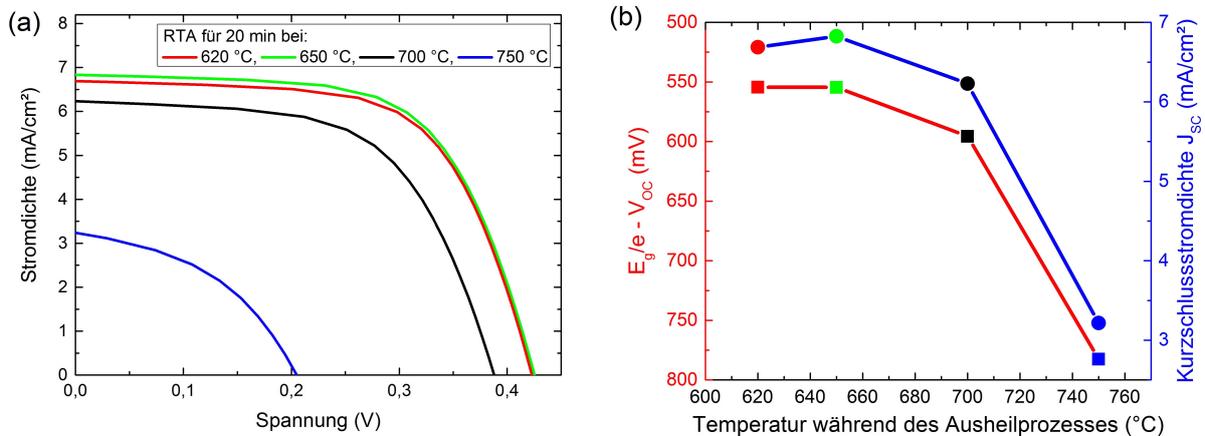


**Abbildung 7.7.:** Elektrisch aktive Dotierung im GaInNAs von zwei unterschiedlichen Proben, hergestellt mit unterschiedlichen Wachstumsparametern, in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur. Das GaInNAs zeigt p-Leitung und wurde mittels ECV charakterisiert.

Wachstum der beiden Proben verwendet wurden. Die Tatsache, dass die Ausheiltemperatur einen Einfluss auf die Dotierung des GaInNAs zeigt, bestätigt die Existenz von elektrisch aktiven Kristalldefekten. Durch ein alleiniges Ausdiffundieren von Dotierstoffen wie C oder dessen Passivierung kann dieses Verhalten nicht erklärt werden. Vielmehr besitzt der Ausheilvorgang einen Einfluss auf die Zusammensetzung der elektrisch aktiven n- und p-leitenden Defekte in der GaInNAs-Schicht. Betrachtet man nun alleine die absoluten Werte der Dotierkonzentration, so lässt sich der Schluss zu, dass entweder sehr geringe Ausheiltemperaturen (620 °C) oder relativ hohe Ausheiltemperaturen (> 750 °C) zu besonders geringen Dotierungen führen können. Im Folgenden wird allerdings gezeigt, dass das Leistungsoptimum der untersuchten GaInNAs-Solarzelle nicht durch Ausheilen in diesen beiden Temperaturbereichen erreicht wird. Die Hintergrunddotierung ist für sich genommen noch nicht ausreichend, um die Materialqualität des GaInNAs zu bewerten.

### 7.4.3. Einfluss der Ausheiltemperatur auf die Leistung von GaInNAs-Solarzellen

Es wird nun beschrieben, wie sich die verschiedenen Ausheiltemperaturen auf die Leistung einer GaInNAs-Solarzelle auswirken. Dazu wurde ein Vollwafer mit einer GaInNAs-

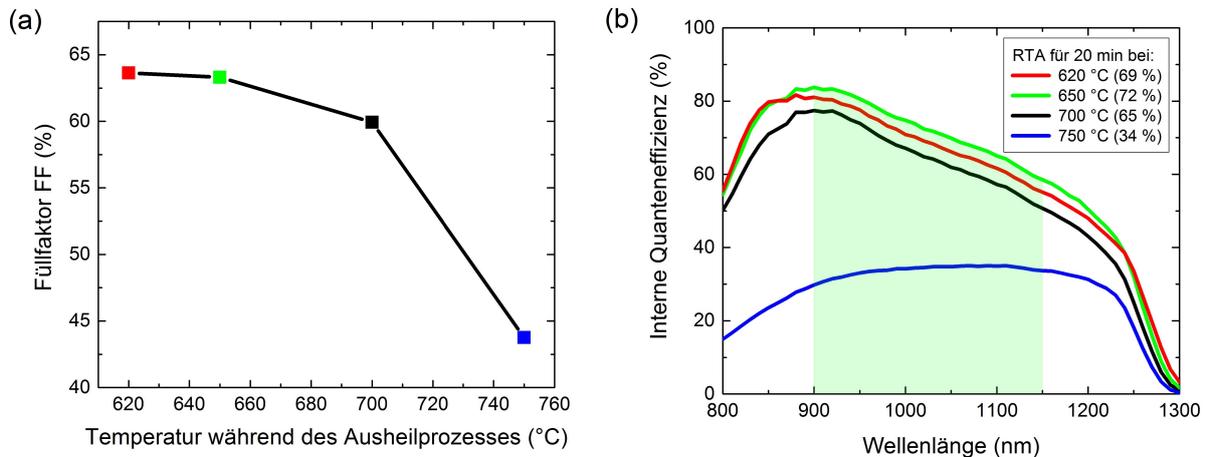


**Abbildung 7.8.:** Vier identisch gewachsene GaInNAs-Solarzellen wurden bei verschiedenen Temperaturen von 620 °C (rot), 650 °C (grün), 700 °C (schwarz) bzw. 750 °C (blau) jeweils 20 min lang ausgeheilt. (a) IV-Charakterisierung der Solarzellen. Die bei 650 °C ausgeheilte Probe erreicht insgesamt die höchste Leistung. (b) Graphische Auswertung des Ausdrucks  $E_g/e - V_{OC}$  und der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ .

Solarzelle nach dem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6) gewachsen. Das As/III-Verhältnis wurde, basierend auf den in Kap. 7.1 vorgestellten Optimierungen, auf einen Wert von 7 eingestellt. Die Substrattemperatur betrug 320 °C. Der Vollwafer wurde nach dem Wachstum in Viertelstücke gespalten und jedes Viertel im RTA-Ofen für 20 min bei einer anderen Temperatur (620 °C, 650 °C, 700 °C bzw. 750 °C) ausgeheilt. Anschließend wurden die Viertelstücke identisch prozessiert. Zum Vergleich wurde auf jedem Probenstück dieselbe Zellen ausgewählt und charakterisiert. Abb. 7.8 (a) zeigt die IV-Charakterisierung der vier Solarzellen. Jetzt und im Folgenden werden die Daten der bei 620 °C ausgeheilten Probe in rot, die bei 650 °C ausgeheilten Probe in grün, die bei 700 °C ausgeheilten Probe in schwarz und die bei 750 °C ausgeheilten Probe in blau dargestellt. Die bei 620 °C und die bei 650 °C ausgeheilte Solarzellen erreichen fast die gleichen  $V_{OC}$  von 422 mV. Etwas darunter liegt mit 387 mV die bei 700 °C ausgeheilte Solarzelle und deutlich darunter die bei 750 °C ausgeheilte Probe mit einem  $V_{OC}$  von 204 mV. Eine solche Degradation nach Überausheilen ist vor allem von hoch verspannten GaInN(Sb)As QW bekannt [YBB<sup>+</sup>06] und tritt - nicht überraschenderweise - auch in unverspanntem 1,0 eV GaInNAs-Material auf. Die leicht unterschiedliche  $E_g$  der Solarzellen wird durch den Ausdruck  $E_g/e - V_{OC}$  berücksichtigt, welcher zusammen mit der  $J_{SC}$  in Abb. 7.8 (b) über der Ausheiltemperatur aufgetragen ist. Die Differenz  $E_g/e - V_{OC}$  spiegelt den durch die  $V_{OC}$  gewonnenen Eindruck wieder: Für die bei 620 °C und die bei 650 °C ausgeheilten Proben errechnet sich hier derselbe Wert von 554 mV; die heißer ausgeheilten Proben liegen dagegen deutlich darüber. Die offene Klemmspannung steht in engem Zusammenhang mit der Lebensdauer der Ladungsträger im GaInNAs und folglich mit dessen Materialqualität. Somit kann

gesagt werden, dass die Kristallqualität ab einer Ausheiltemperatur von 650 °C zuerst langsam und dann zunehmend schneller abnimmt. Die bei 650 °C ausgeheilte Solarzelle erreicht mit 6,82 mA/cm<sup>2</sup> die höchste Kurzschlussstromdichte der Serie. Die Kurzschlussstromdichte der bei 620 °C ausgeheilten Solarzelle ist dagegen mit 6,68 mA/cm<sup>2</sup> etwas geringer. Merkwürdigerweise erzeugt die Solarzelle nach dem Ausheilen bei 700 °C mit 6,23 mA/cm<sup>2</sup> und nach dem Ausheilen bei 750 °C mit 3,21 mA/cm<sup>2</sup>. Der Füllfaktor ist in Abb. 7.9 (a) über der Ausheiltemperatur dargestellt. Der höchste Füllfaktor von 0,64 wird von der bei 620 °C ausgeheilten Solarzelle erreicht. Die bei 650 °C ausgeheilte Probe erreicht 0,63. Der Füllfaktor nimmt mit zunehmender Ausheiltemperatur vor allem aufgrund der geringeren werdenden offenen Klemmspannung rasch ab. Die IQE-Spektren aller Proben dieser Serie sind in Abb. 7.9 (b) abgebildet. Durch die verschiedenen Ausheiltemperaturen sind die  $E_g$  der Solarzellen ebenfalls unterschiedlich. Diese Tatsache kann an der Lage ihrer Absorptionskante erkannt werden. Mit steigender Ausheiltemperatur kann die für verdünnte Nitride typische Blauverschiebung wiedergefunden werden [KK02]. Der mit der geringsten Temperatur von 620 °C ausgeheilten Solarzelle kann eine  $E_g$  von 0,976 eV zugeordnet werden. Mit ansteigender Temperatur auf 650 °C, 700 °C und 750 °C vergrößert sich die Energielücke der Solarzellen dann sukzessive auf 0,979 eV, 0,983 eV und 0,986 eV. Die Solarzelle die im Prozess mit 650 °C ausgeheilt wurde, erreicht mit 0,72 die höchste mittlere IQE im Intervall von 900 nm bis 1150 nm (hellgrün hervorgehobene Fläche). Konsistent zur  $J_{SC}$  ist die IQE der übrigen Proben im selben Intervall geringer. So erreicht die bei 620 °C ausgeheilte Solarzelle 0,69, die bei 700 °C ausgeheilte Solarzelle 0,65 und die bei 750 °C ausgeheilte Probe 0,34. Am spektralen Verlauf der bei 750 °C ausgeheilten Probe fällt auf, dass diese Probe ihr Maximum in der IQE im Wellenlängenbereich um 1100 nm erreicht. Wie bereits in Kap. 7.3 diskutiert wurde, ist diese Tatsache ein Indiz dafür, dass das GaInNAs dieser Probe n-leitend ist. Es wäre möglich, dass sich durch die hohe Temperatur n-leitende Defekte im GaInNAs gebildet haben, die zudem für die geringe offene Klemmspannung dieser Probe verantwortlich sind.

Die Werte der elektrisch aktiven Dotierkonzentration des GaInNAs in Abhängigkeit von dessen Ausheiltemperatur lassen sich nun in Verbindung mit den Leistungsdaten der eben vorgestellten Solarzellen bringen. Dazu soll nochmals die Probe 1 betrachtet werden (vgl. Abb. 7.7). Die charakterisierte GaInNAs-Schicht dieser Probe ist in einer GaInNAs-Solarzelle enthalten, die nominell unter identischen Bedingungen epitaxiiert wurde, wie das Material der eben vorgestellten Solarzellenserie. Es fällt nun auf, dass die GaInNAs-Solarzelle mit der höchsten Leistung bei 650 °C ausgeheilt wurde. Bei dieser Temperatur zeigte die GaInNAs-Schicht der Probe 1 ihre maximale Dotierkonzentration. Diese Tatsache erscheint zunächst widersprüchlich, da insbesondere die Abnahme der Dotierkonzentration bei 620 °C keine Steigerung der  $J_{SC}$  der Solarzelle mit sich bringt. Allerdings muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass sich die unbeabsichtigten Dotierungen



**Abbildung 7.9.:** Die verschiedenen Ausheiltemperaturen bei gleicher Ausheildauer von 20 min sind folgendermaßen farbkodiert: 620 °C (rot), 650 °C (grün), 700 °C (schwarz) bzw. 750 °C (blau). (a) Füllfaktor der Solarzellen über ihrer Ausheiltemperatur. (b) Interne Quanteneffizienz aller vier Solarzellen. Die bei 650 °C ausgeheilte Probe erreicht einen mittleren Wert von 72 % im Intervall zwischen 900 nm und 1150 nm.

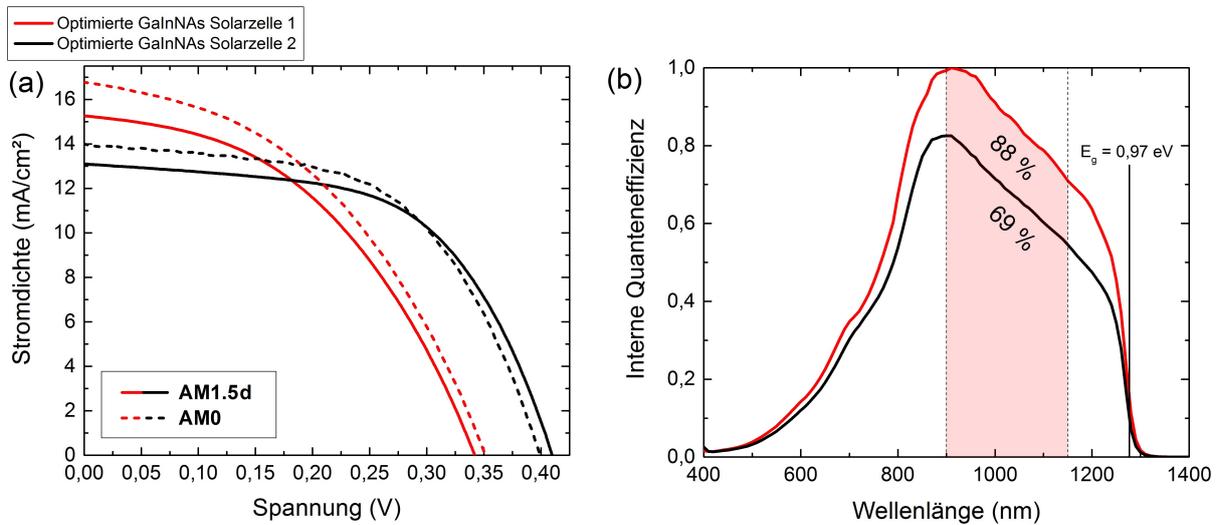
des GaInNAs nicht exakt reproduzieren lassen. Insbesondere wenn die Proben nicht direkt hintereinander gewachsen wurden. Es ist also denkbar, dass der genaue Verlauf der Dotierkonzentration mit der Ausheiltemperatur für die untersuchte GaInNAs-Solarzelle ein etwas anderer ist. Wiederum konsistent erscheint die Verringerung der Kurzschlussstromdichte trotz Abnahme der Dotierkonzentration bei 700 °C. Denn die offene Klemmspannung der entsprechenden Solarzelle ist im Gegensatz zu der bei 620 °C und 650 °C ausgeheilten Probe ebenfalls reduziert, wodurch auf eine verringerte Diffusionslänge der Ladungsträger geschlossen werden kann. Die IQE-Kurve und die offene Klemmspannung der bei 750 °C ausgeheilten Solarzelle bestätigt den Verdacht, dass die geringe Dotierung bei Ausheiltemperaturen von  $> 700$  °C durch die Ausbildung von n-artigen Defekten hervorgerufen wird. Je nachdem, in welcher Konzentration die n-leitenden Defekte entstehen, ist die GaInNAs-Schicht dann schwach p-artig (wie im Fall der ECV-Charakterisierung der Probe 1 und 2) oder, wenn die p-Dotierung bereits überkompensiert ist, n-leitend (wie im Fall der bei 750 °C ausgeheilten Solarzelle).

Die Optimierungen der Ausheiltemperatur von 650 °C brachte gegenüber dem zuvor verwendeten Referenzprozess bei 700 °C eine signifikante Verbesserung der Kurzschlussstromdichte und der offenen Klemmspannung der GaInNAs-Solarzellen. Es muss aber beachtet werden, dass die optimalen Ausheiltemperaturen von den Wachstumsparametern des GaInNAs-Materials abhängen. Die gezeigten Optimierungen wurden daher an GaInNAs-Solarzellen durchgeführt, deren Substrattemperatur identisch mit der optimierten Substrattemperatur und nahe des optimierten As/III-Verhältnis war (vgl. Kap. 7.1).

## 7.5. Optimierte GaInNAs-Solarzellen beleuchtet mit AM1.5d & AM0

Im Folgenden werden zwei optimierte GaInNAs-Solarzellen (Solarzelle 1 und 2) vorgestellt und in Bezug auf ihre Tauglichkeit für die Integration in eine Mehrfachsolarzelle diskutiert. Der Schichtaufbau beider Proben entspricht dem Referenz-Schichtaufbau (vgl. Tab. B.6). Die Solarzelle 1 wurde basierend auf den vorgestellten Optimierungen der Wachstumsparameter mit einem As/III-Verhältnis von 6 hergestellt. Wie bereits diskutiert wurde, führt das relative geringe As/III-Verhältnis tendenziell zu einer höheren  $J_{SC}$  und einer geringeren  $V_{OC}$ . Diese Wahl wurde getroffen, um in der Solarzelle eine Stromerzeugung zu erreichen, die zur Demonstration der Stromanpassung an eine MJSC ausreichend ist. Die Solarzelle 2 wurde hingegen mit einem As/III-Verhältnis von 7 hergestellt. Auf Grundlage der bereits vorgestellten Ergebnisse lässt diese Einstellung eine etwas geringere Kurzschlussstromdichte, aber dafür eine etwas höhere offene Klemmspannung erwarten. Die Substrattemperatur betrug während des Wachstums beider Proben 320 °C. Die ECV-Charakterisierung der GaInNAs-Schicht in der Solarzelle 1 zeigt eine elektrisch aktive Dotierung im Bereich von  $10^{14}$  1/cm<sup>3</sup> bis  $10^{15}$  1/cm<sup>3</sup> (p-Leitung). Die GaInNAs-Schicht in der Solarzelle 2 ist dagegen etwas höher dotiert und erreicht Konzentrationen im Bereich von etwa  $2 \times 10^{16}$  1/cm<sup>3</sup> (p-Leitung). Insbesondere die Dotierkonzentration der Solarzelle 1 ist für GaInNAs-Material extrem niedrig. In der Literatur wird üblicherweise von Dotierungen im Bereich von  $10^{16}$  1/cm<sup>3</sup> berichtet [KAJ<sup>+</sup>99] [JBY<sup>+</sup>07] [LPAD01]. Die Breite der Verarmungszone in der Solarzelle 1 kann damit zu über 1 µm abgeschätzt werden und erstreckt sich folglich über fast die komplette GaInNAs-Absorptionsschicht. In Solarzelle 2 beträgt die Breite der Verarmungszone nur etwa 300 nm, womit das GaInNAs nur sehr unvollständig verarmt ist (vgl. Abb. 2.6). Beide Solarzellen wurden mit der optimierten Ausheiltemperatur bei 650 °C für 20 min ausgeheilt (vgl. Kap. 7.4) und mit dem Standardprozess prozessiert. Es wurde keine Entspiegelung der Solarzellenoberfläche vorgenommen. Die Solarzellen wurden vom Projektpartner AS charakterisiert. Dabei wurden die Solarzellen mit einem Sonnensimulator beleuchtet, der ein AM0- bzw. AM1.5d-Spektrum erzeugen kann. Die Abb. 7.10 (a) zeigt die IV-Charakterisierung unter Beleuchtung mit einem Spektrum nach AM1.5d (mit einer auf 1000 W/m<sup>2</sup> normierten Intensität) (durchgezogene Linie) und einem Spektrum nach AM0 (1367 W/m<sup>2</sup>) (gestrichelte Linie). In der Tab. 7.1 sind die wichtigsten Messgrößen aus dieser Abbildung zusammengefasst.

Die erwartete konträre Auswirkung des As/III-Verhältnisses auf die  $V_{OC}$  und die  $J_{SC}$  der GaInNAs-Solarzellen wird durch diese beiden Solarzellen bestätigt: Die Solarzelle 1 wurde mit dem geringeren As/III-Verhältnis gewachsen und zeigt gegenüber der Solarzelle 2 eine geringere  $V_{OC}$  aber eine höhere  $J_{SC}$ . Unter AM0 erreichen beide Solarzellen



**Abbildung 7.10.:** (a) Kennlinien der GaInNAs-Solarzelle 1 (rot) und 2 (schwarz) unter Beleuchtung mit einem AM1.5d-Spektrum (durchgezogen) und AM0- (gestrichelt). (b) IQE-Spektren der Solarzelle 1 und 2. Die Solarzelle 1 erreicht im Intervall von 900 nm bis 1150 nm eine mittlere IQE von 88 %.

	$V_{OC}$ (mV)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		FF (%)	
	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0
GaInNAs-Solarzelle 1	341	351	15,2	16,8	45	43
GaInNAs-Solarzelle 2	410	399	13,1	14,1	57	56

**Tabelle 7.1.:** Zusammenfassung der  $V_{OC}$ , der  $J_{SC}$  und des FF der optimierten GaInNAs-Solarzelle 1 und 2 unter Beleuchtung mit einem Spektrum nach AM1.5d und AM0.

eine höhere  $J_{SC}$  als unter AM1.5d. Überraschenderweise erzeugt aber nur die Solarzelle 1 zusätzlich auch eine höhere  $V_{OC}$ . Der FF beider Proben ist unter AM1.5d höher als unter AM0. Die Auswertung der Diodenparameter durch Anpassung der Shockley-Gleichung an die IV-Kennlinie der Solarzelle 1 ergibt eine Dunkelstromdichte  $J_0$  von etwa  $4 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> und einen Idealfaktor  $n$  von 1,8 für den Bereich der geringen Strominjektion ( $< 5$  mA/cm<sup>2</sup>). Das  $n$  zeigt sich für diese Solarzelle stark abhängig von der angelegten Spannung und steigt für hohe Strominjektion ( $> 20$  mA/cm<sup>2</sup>) auf Werte über 2 an. Ein Idealfaktor von  $> 2$  kann z.B. auf einen hohen Serienwiderstand zurückgeführt werden, der mit steigender Stromdichte zunehmend dominierend wird. Die Diodenparameter der Solarzelle 2 ergeben eine  $J_0$  von etwa  $5 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> und einen Idealfaktor von 1,8. Dieser ist im selben Messbereich deutlich weniger von der Spannung abhängig und bis zum maximalen verfügbaren Messstrom nahezu konstant. Der Serienwiderstand  $R_S$  lässt sich zu  $2,4 \Omega$  bestimmen. Die unterschiedliche Spannungsabhängigkeit des Idealfaktors der beiden Solarzellen könnte sich dadurch erklären lassen,

dass die GaInNAs-Dotierung der Solarzelle 1 deutlich geringer ist als die der Solarzelle 2 und so die Solarzelle 1 im LED-Betrieb eher den Zustand der hohen Strominjektion erreicht. Eine hohe Strominjektion tritt per Definition ein, wenn die injizierten Ladungsträgerdichte die Dotierkonzentration überschreitet. In diesem Zustand ist zu erwarten, dass der Idealitätsfaktor gegen den Wert 2 strebt, so wie es bei Solarzelle 1 zu beobachten ist.

Die Abb. 7.10 (b) zeigt die IQE-Spektren der beiden Solarzellen. Die  $E_g$  der beiden GaInNAs-Schichten wurde mittels Photolumineszenz zu 1277 nm (0,971 eV) bestimmt. Dieser Wert zeigt sich konsistent mit den Absorptionskanten der Solarzellen. Im Intervall von 900 nm bis 1150 nm (rote Fläche) erreicht die Solarzelle 1 einen mittleren Wert von 88 % (83 % bei  $E_g + 0,2$  eV) und die Solarzelle 2 einen Wert von 69 % (65 % bei  $E_g + 0,2$  eV). Die Solarzelle 1 erreicht bei Photonen mit Energien knapp unterhalb der GaAs-Bandlücke IQE-Werte von nahezu 100 %. Da der  $V_{OC}$  der Solarzelle 1 geringer ist als der  $V_{OC}$  der Solarzelle 2 liegt die Vermutung nahe, dass die Unterschiede in der IQE nahezu vollständig auf einer breiteren Verarmungszone in der GaInNAs-Schicht der Solarzelle 1 beruhen. Die bereits erwähnten Unterschiede in der GaInNAs-Dotierkonzentration der beiden Solarzellen sind dafür ebenfalls ein starkes Indiz. Die bereits in Abb. 2.4 dargestellte Berechnung zeigt, dass unter Beleuchtung mit AM0 in einer 1,0 eV GaInNAs-Schicht mit 1,6  $\mu\text{m}$  Dicke etwa 90 % der Photonen zwischen 880 nm und  $E_g$  absorbiert werden. Die mittlere IQE der Solarzelle 1 erreicht beinahe diesen Wert. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Solarzelle 1 durch die Dicke ihrer GaInNAs-Schicht limitiert wird und sich die IQE mit Erhöhung deren Schichtdicke, insbesondere im langwelligen Bereich, weiter steigern lassen würde.

Die IQE der Solarzelle 1 liegt im Vergleich mit Literaturwerten für eine 1,0 eV GaInNAs-Solarzelle bei den höchsten bisher berichteten Werten. Von Jackrel et al. wird eine GaInNAs-Solarzelle mit einer IQE von 72 % bei  $E_g + 0,2$  eV und einer  $V_{OC}$  von 280 mV gezeigt [JBY<sup>+</sup>07]. Desweiteren berichten Kurtz et al. von einer GaInNAs-Solarzelle mit einer IQE von 74 % bei  $E_g + 0,2$  eV [KGF<sup>+</sup>05] und Aho et al. von einer GaInNAs-Solarzelle mit einer IQE von etwa 70 % bei  $E_g + 0,2$  eV und einer  $V_{OC}$  von  $> 350$  mV [ATPG14]. Neben diesen Ergebnissen von forschungsnahen Einrichtungen bietet die US-amerikanische Firma Solar Junction<sup>1</sup> als kommerzielles Produkt eine 3J-GaInP/GaAs/GaInNAs MJSC an. Kenndaten der einzelnen Teilsolarzellen sind nicht öffentlich zugänglich. Allerdings deutet die Leistung dieser Mehrfachsolarzelle darauf hin, dass die darin enthaltene GaInNAs-Teilsolarzelle eine IQE bei  $E_g + 0,2$  eV von  $> 80$  % erreicht. Andernfalls wäre die Stromanpassung an die übrigen Teilsolarzellen kaum zu erreichen.

Auf Grundlage der IQE-Messung erscheint nur die Solarzelle 1 direkt geeignet den notwendigen hohen Photostrom zu erzeugen, damit eine MJSC durch deren Integration nicht im

---

<sup>1</sup>[www.sj-solar.com](http://www.sj-solar.com)

Stromfluss limitiert werden würde. In einer solchen 3J-MJSC wäre die übliche Ge-Teilzelle durch eine GaInNAs-Solarzelle ersetzt. Die GaInNAs-Teilsolarzelle steigert die Leistung der Gesamtsolarzelle aber nur, wenn die GaInNAs-Teilsolarzelle eine höhere Spannung erzeugt als eine Ge-Solarzelle an gleicher Stelle. Eine typische Ge-Solarzelle erreicht, abhängig von der Passivierung ihres Emitters und ihrer Dotierung, eine  $V_{OC}$  von 150 - 180 mV (FF:  $\approx 60\%$ ) ohne oder bis zu 240 mV (FF:  $\approx 65\%$ ) mit der Verwendung einer Fensterschicht [SCM<sup>+</sup>13] [FO01]. Die Solarzelle 1 erzeugt demzufolge eine um etwa 100 mV höhere offene Klemmspannung und besitzt dadurch das Potential, die Gesamtleistung einer 3J-MJSC zu steigern. Der Füllfaktor der Solarzelle 1 und 2 wird unter anderem durch deren Vorderseitenkontakte limitiert (vgl. Kap. 4) und kann daher nur bedingt verglichen werden. Die Leistungsdaten der Solarzelle 2 entsprechen in etwa den in Kap. 7.4 gezeigten Ergebnissen der bei 650 °C für 20 min ausgeheilten Solarzelle. Diese beiden Solarzellen wurden unter identischen Bedingungen hergestellt und liefern daher konsistente Ergebnisse. Obwohl die Solarzelle 2 durch ihre höhere offenen Klemmspannung und ihren höheren Füllfaktor ein höheres Potential zur Leistungssteigerung einer Mehrfachsolarzelle bietet, reicht der von ihr erzeugte Photostrom nicht aus, um die Stromanpassung an die übrigen Solarzellen zu erreichen. Eine Absenkung der Bandlücke des GaInNAs-Materials in den Bereich von 0,9 eV würde die Absorptionskante dieser Solarzelle weit genug ins Infrarote verschieben, sodass ein ausreichender Photostrom erzeugt werden könnte (vgl. Kap. 2.1). Durch die Verringerung der Energielücke ist dann wiederum ein Abfallen der offenen Klemmspannung auf Werte von um die 340 mV zu erwarten, ähnlich wie bei der Solarzelle 1. Durch den Füllfaktor wäre jedoch ein Leistungsgewinn möglich, denn es wäre zu erwarten, dass der Photostrom der Solarzelle 2 weitaus weniger schnell mit der Vorwärtsspannung abnimmt als das bei der Solarzelle 1 der Fall ist.

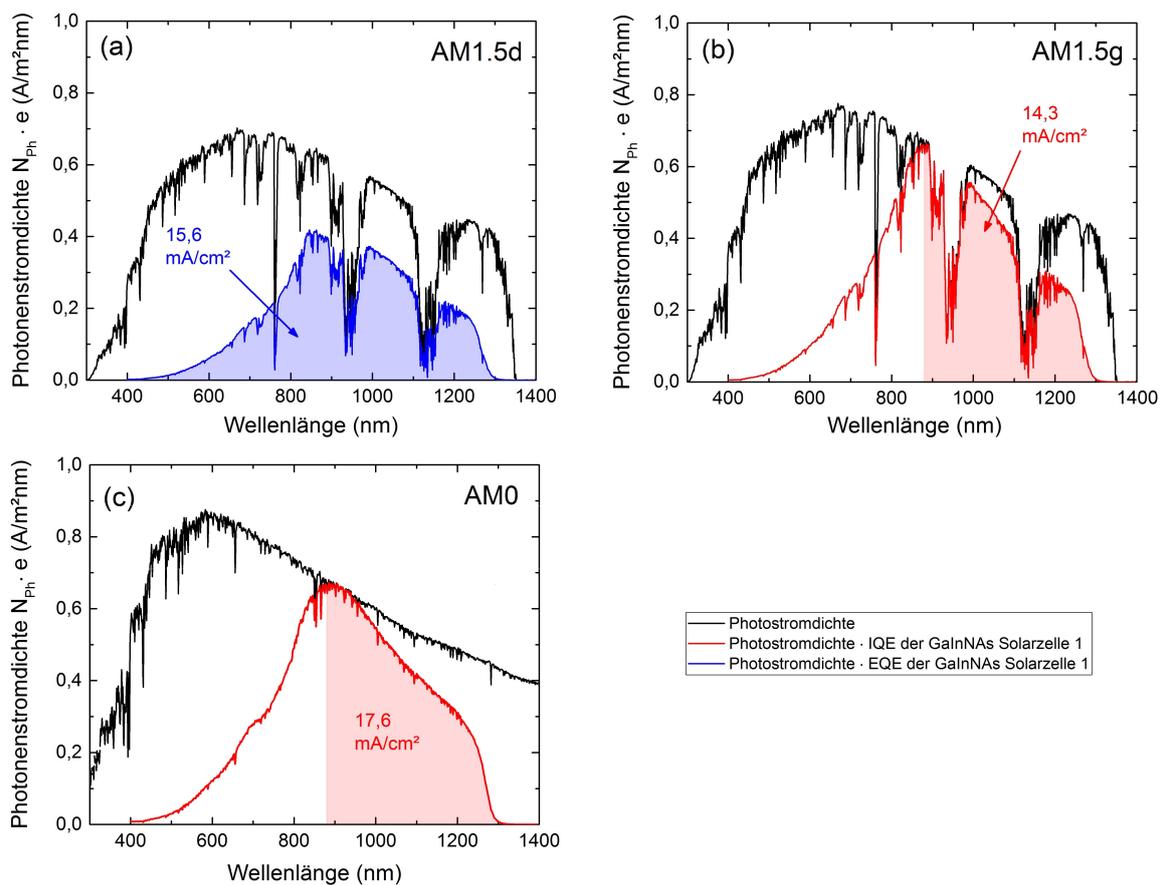
Die Abb. 7.11 zeigt eine Abschätzung von Stromdichten, welche die Solarzelle 1 auf Grundlage ihrer EQE bzw. IQE in einer MJSC unter Beleuchtung mit einem (a) AM1.5d<sup>-2</sup>, (b) AM1.5g<sup>-3</sup> oder (c) AM0-Spektrum<sup>4</sup> erzeugen würde. Analog wie in Kap. 2.1 bereits gezeigt wurde, wurde aus dem AM0- bzw. dem AM1.5d/g-Spektrum die Photostromdichte  $N_{Ph}$  berechnet (schwarz). Multipliziert mit der EQE (IQE) der Solarzelle und der Elementarladung  $e$  ergeben sich daraus die in blau (rot) eingezeichneten Kurven. Integriert über die Wellenlänge liefern diese Kurven eine Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup>. Integriert man z.B. die mit der EQE der Solarzelle 1 multiplizierte  $N_{Ph}$  des AM1.5d-Spektrums (Abb. 7.11 (a)) über den kompletten Absorptionsbereich (blaue Fläche), so erhält man eine Stromdichte von 15,6 mA/cm<sup>2</sup>. Dieser Wert liegt relativ nahe bei der gemessenen  $J_{SC}$  dieser Solarzelle unter dem simulierten AM1.5d-Spektrum des Sonnensimulators (vgl. Tab. 7.1).

---

<sup>2</sup>ASTM G173-03

<sup>3</sup>ASTM G173-03

<sup>4</sup>ASTM E490



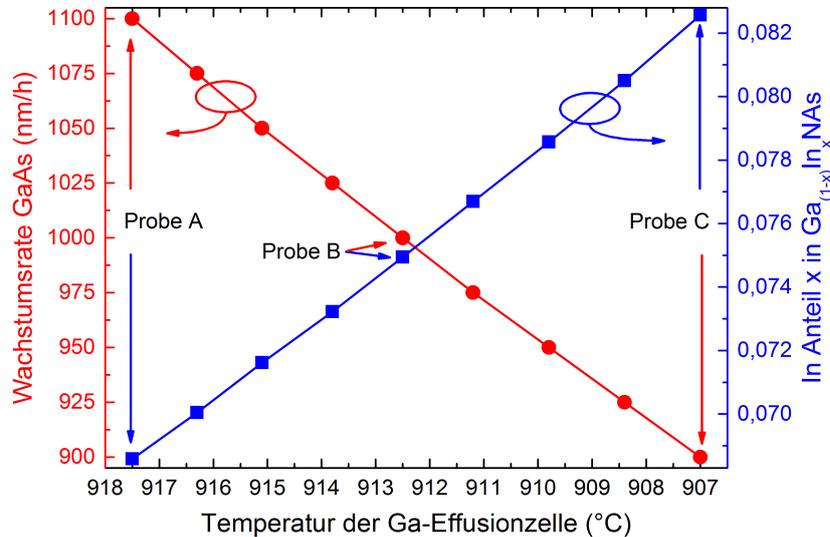
**Abbildung 7.11.:** Photonenstromdichte des (a) AM1.5d-, (b) AM1.5g- und (c) AM0-Spektrums (schwarz). Die Photonenstromdichte wurde mit der IQE (rot) bzw. der EQE (blau) der Solarzelle 1 gefaltet. Berücksichtigt man den kompletten Absorptionsbereich und die EQE von Solarzelle 1, dann errechnet sich zusammen mit dem AM1.5d-Spektrum eine Stromdichte von 15,6 mA/cm<sup>2</sup> (blaue Fläche). Auf Grundlage ihrer IQE würde die Solarzelle 1 eine Stromdichte von 14,3 mA/cm<sup>2</sup> bei Verwendung des AM1.5g-Spektrums bzw. 17,6 mA/cm<sup>2</sup> bei Verwendung des AM0-Spektrums im Wellenlängenintervall von 880 nm bis zu ihrer Absorptionskante (rote Fläche) erzeugen.

Begrenzt man das Integrationsintervall auf den Wellenlängenbereich, der einer GaInNAs-Solarzelle in einer MJSC für die Absorption von Photonen zur Verfügung steht, so kann abgeschätzt werden, welche Stromdichte diese Solarzelle in einer MJSC erzeugen würde. In einer MJSC erreichen die GaInNAs-Absorptionsschicht fast nur noch Photonen mit Energien unterhalb der GaAs-Bandkante. Das Integrationsintervall beginnt daher bei 880 nm und endet bei 1300 nm (rote Fläche), in einem Bereich in dem die Quanteneffizienzen gegen 0 streben. Die Verwendung der IQE setzt voraus, dass die Solarzelle 1 in einer MJSC mit einer perfekten Entspiegelung der Oberfläche integriert wäre. Wenn man nun ein AM1.5g-Spektrum (Abb. 7.11 (b)) verwendet, errechnet sich für die Solarzelle 1 eine Stromdichte von  $14,3 \text{ mA/cm}^2$  ( $14,0 \text{ mA/cm}^2$  bei durchschnittlichen Reflexionsverlusten von 2 %). Der Vergleich dieses berechneten Wertes mit experimentell bestimmten Stromdichten von GaInP/GaAs/Ge-MJSC zeigt, dass die Solarzelle 1 unter AM1.5g genügend Strom erzeugen kann, um eine Ge-Teilsolarzelle zu ersetzen. Die typische Stromdichte einer solchen MSJC unter AM1.5g liegt bei etwa  $14,3 \text{ mA/cm}^2$  [Gre03]. Die Verwendung des AM0-Spektrums trägt der Anwendung im Weltraum Rechnung. Wenn man eine analoge Berechnung für das AM0- wie für das AM1.5g-Spektrum durchführt (Abb. 7.11 (c)), so erhält sich die Stromproduktion der Solarzelle 1 in einer MJSC zu  $17,6 \text{ mA/cm}^2$  (rote Fläche) ( $17,2 \text{ mA/cm}^2$  mit 2 % Reflexionsverlusten). Die Stromdichte einer GaInP/GaAs/Ge-MJSC unter AM0 auf Produktionsebene beträgt etwa  $17,2 \text{ mA/cm}^2$  [Gmb14]. Damit wird deutlich, dass die Solarzelle 1 in eine MJSC integriert werden könnte und auch unter Beleuchtung mit AM0 den Gesamtstrom nicht limitieren würde. Die GaInNAs-Solarzelle 1 erfüllt somit eine wesentliche Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, denn sie bietet durch ihre hohe Stromproduktion und offene Klemmspannung das Potential, die Ge-Teilsolarzelle in einer Mehrfachsolarzelle leistungssteigernd zu ersetzen.

An dieser Stelle soll noch das bisher verwendete Referenzintervall von 900 nm bis 1150 nm zur Beurteilung der Quanteneffizienzen der Solarzellen begründet werden. Berechnet man aus dem AM0-Spektrum die maximal mögliche Stromdichte im Intervall 880 nm bis 1240 nm, so erhält man  $20,1 \text{ mA/cm}^2$ . Die Solarzelle 1 erreicht dagegen ab 880 nm bis zu ihrer Absorptionskante eine Stromdichte von  $17,6 \text{ mA/cm}^2$ , also etwa 88 % davon. Dieser Anteil ist konsistent mit der mittleren IQE von 88 % der Solarzelle 1 im Wellenlängenintervall von 900 nm bis 1150 nm. Die Verwendung dieses Intervalls berücksichtigt also - in guter Näherung - die Tatsache, dass die Photostromdichte des AM0-Spektrums mit zunehmender Wellenlänge geringer wird und somit höhere IQE-Werte bei relativ kleinen Wellenlängen ab 900 nm stärker gewichtet werden müssen als die geringeren IQE-Werte bei längeren Wellenlängen von über 1150 nm. Durch das Berechnen der mittleren IQE im Intervall von 900 nm bis 1150 nm erhält man folglich eine schnelle Abschätzung welcher Anteil der Photonenstromdichte im Intervall von 880 nm bis 1240 nm (unter Beleuchtung mit AM0) in eine Stromdichte umgewandelt werden kann.

## 7.6. Energielückengradient in GaInNAs-Solarzellen

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits deutlich wurde stellt die vollständige Verarmung der GaInNAs-Schicht hohe Anforderungen an das Wachstum des Materials. In diesem Kapitel wird eine Möglichkeit aufgezeigt, wie ein Potentialgradient in den Bereich des GaInNAs eingefügt werden kann, der durch das elektrische Feld der Verarmungszone nicht erreicht wird. Hierfür kommen vor allem zwei verschiedene Ansätze in Frage: Möglich wäre zum einen ein Gradient im Dotierprofil oder zum anderen ein Gradient in der Energielücke des GaInNAs. Die erste Variante ist wachstumstechnisch gesehen herausfordernd, da das GaInNAs normalerweise von vorneherein eine relativ hohe Dotierung (im Bereich von mittleren  $10^{16}$   $1/\text{cm}^3$ ) aufweist. Diese Dotierung stellt dann die unterste erreichbare Grenze des Gradienten dar, wodurch der maximal mögliche Gradient stark eingeschränkt wird, denn besonders für hohe Dotierungen im Bereich von  $10^{20}$   $1/\text{cm}^3$  ändert sich die Lage des Fermi-niveaus nur noch wenig. Zusätzlich würde man durch die aktive Dotierung ggf. die Verarmungszone verkleinern, wenn die Breite der Verarmungszone nicht exakt bekannt ist. Mehr Erfolg verspricht die zweite Variante, der Gradient in der Energielücke des GaInNAs-Materials, die im Folgenden experimentell vorgestellt werden soll. Diese Technik wurde bereits in  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ - und CIGS-Solarzellen mit Erfolg verwendet [WS84] [DHRS01]. Die Herausforderungen dieser Variante bestehen darin, dass der Gradient durch eine Änderung in der Komposition des GaInNAs erzeugt werden muss, ohne dass die Gitteranpassung an GaAs verloren geht. Im Zuge dieser Arbeit konnte eine Wachstumstechnik entwickelt werden, mit deren Hilfe diese Randbedingungen erfüllt bleiben. Die Zusammensetzung des GaInNAs wurde dabei alleine durch Variation der Ga-Wachstumsrate gesteuert. Die Vorgehensweise lässt sich zunächst qualitativ erklären: Wird z.B. die Temperatur der Ga-Effusionszelle linear über einen relativ kleinen Temperaturbereich verringert, während die übrigen Materialflüsse konstant bleiben, so ändert sich zunächst das Gruppe-III Verhältnis In:Ga. Die Abb. 7.12 zeigt diese Abhängigkeit quantitativ. Aus der bekannten GaAs-Wachstumsrate von 1000 nm/h bei einer Temperatur der Ga-Zelle von 912,5 °C und der gemessenen Flusskurve der Ga-Zelle wurden die Wachstumsraten für weitere Temperaturen berechnet. Generell ändert sich die Flussrate einer Effusionszelle exponentiell mit ihrer Tiegeltemperatur. Wird die Temperatur allerdings nur über einen relativ kleinen Bereich verändert (wie hier z.B. über 10,5 °C), so ändert sich der Materialfluss in guter Näherung nur linear (rote Gerade). Die InAs-Wachstumsrate wurde bestimmt, indem die Gitterverspannung von GaInAs-Quantenfilmen in GaAs-Mantelschichten mittels HRXRD bestimmt und ausgewertet wurde. Mit einer konstanten InAs-Wachstumsrate ergibt sich bei linearer Änderung der Temperatur der Ga-Zelle aus dem Zusammenhang  $\text{InAs-Wachstumsrate}/(\text{GaAs-Wachstumsrate}+\text{InAs-Wachstumsrate})$  das Verhältnis der Gruppe-III Elemente In:Ga (blaue Gerade).



**Abbildung 7.12.:** GaAs-Wachstumsrate (rot) und In-Anteil im GaInNAs (blau). Grundlage der Berechnungen sind jeweils eine bekannte GaAs- und InAs-Wachstumsrate und die Flusskurve der Ga-Effusionszelle. Die verwendeten Temperaturen der Ga-Effusionszelle während des Wachstums der Proben A, B und C sind gekennzeichnet.

Zusätzlich zur Relation In:Ga wird ebenfalls das N:As Verhältnis der Gruppe-V Elemente mit der Ga-Wachstumsrate gesteuert. Aufgrund des hohen Einbaukoeffizienten des atomaren N wird nahezu jedes angebotene N-Atom in das Kristallgitter eingebaut. Das bedeutet, dass sich in erster Näherung mit linearer Abhängigkeit mehr N einbaut, wenn die Ga-Wachstumsrate verringert wird. Der zusätzliche N-Anteil vermindert den Einbau von As-Atomen und erhöht das N:As Verhältnis in guter Näherung mit reziproker Abhängigkeit zur Ga-Wachstumsrate. Zusammengefasst ändern sich mit der Ga-Wachstumsrate die Verhältnisse der Gruppe-III und Gruppe-V Atome in guter Näherung in derselben Relation. Dadurch bleibt insbesondere das Verhältnis In:N, welches für die Gitteranpassung relevant ist, erhalten. Die eben skizzierte Wachstumstechnik wurde verwendet, um 1  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  Schichten mit Materialgradient abzuschneiden. Der Schichtaufbau der Proben ist in Tab. B.7 zusammengefasst. Die Substrattemperatur betrug 380 °C und das As/III-Verhältnis lag, je nach Ga-Wachstumsrate zwischen 25 und 30. Die experimentellen Arbeiten an diesen Proben wurden durchgeführt bevor das As/III-Verhältnis optimiert wurde. Daher sind die As-Flüsse an den Werten, welche für die GaInNAs- und GaAs-Referenzsolarzelle verwendet wurden, orientiert. Die Tab. 7.2 fasst die hergestellten Proben zusammen. Es wurden zuerst Proben mit konstanter Komposition abgeschieden, um die Energielücken an beiden Enden der folgenden Gradientenschichten bestimmen zu können. Die Probe A wurde mit einer Ga-Wachstumsrate von 1100 nm/h gewachsen,

Probe B mit 1000 nm/h und Probe C mit 900 nm/h. Die entsprechenden Temperaturen der Ga-Effusionszelle sind in Abb. 7.12 eingezeichnet. Da der As-Fluss während des Wachstums der Proben identisch war, ergibt sich ein As/III-Verhältnis von 25 für Probe A, 27 für Probe B und 30 für Probe C. Die nominellen Konzentrationen des Elements In sind mit  $x$  angegeben und wurden auf Grundlage der Wachstumsraten berechnet. Die N-Konzentration im GaInNAs wird mit  $y$  angegeben und wurde mittels HRXRD unter Verwendung der In-Konzentration bestimmt. Die Proben mit Materialgradient A→C (A→B) wurden hergestellt, indem die Materialkonfiguration der Probe A als Startpunkt verwendet wurde und die Ga-Wachstumsrate linear über die komplette Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  bis zur Probe C (B) als Endkonfiguration des GaInNAs-Gradienten erniedrigt wurde.

Probe	Ga-Wachstumsrate (nm/h)	As/III-Verhältnis	$x/\Delta x$	$y/\Delta y$	$E_g/\Delta E_g$ (eV)	Gitterfehl-anpassung (%)
A	1100	25	0,069/0	0,0230/0	1,050/0	0,012
B	1000	27	0,075/0	0,0250/0	1,038/0	0,005
C	900	30	0,083/0	0,0277/0	1,011/0	0,008
A→B	1100→1000	25→27	-/0,006	-/0,0020	-/0,012	0,005
A→C	1100→900	25→30	-/0,014	-/0,0047	-/0,039	0,027

**Tabelle 7.2.:** Zusammenfassung der Proben ohne (A, B und C) und mit (A→B und A→C) Materialgradient. Die angegebenen Kompositionen der  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ -Schichten sind nominell berechnete Werte auf Grundlage der Ga-Wachstumsrate. Die  $E_g$  wurde mittels Photolumineszenz bestimmt. Die Gitterfehlanspassungen der GaInNAs-Schicht bzgl. des GaAs-Substrates wurde mittels HRXRD ausgemessen. Die Angaben  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und  $\Delta E_g$  beziehen sich auf die Schichten mit Materialgradient und geben die absolute Änderung von  $x$ ,  $y$  und  $E_g$  vom Anfang der GaInNAs-Schicht bis zu deren Ende an.

Um die Gitterfehlanspassung zu bestimmen, wurden von allen Proben mittels HRXRD  $\omega/2$ -theta-Aufnahmen angefertigt. Die Abb. 7.13 zeigt die Messungen für die Proben A, C und A→C. Die Gitterfehlanspassung in Wachstumsrichtung aller drei Proben bzgl. des GaAs-Substrates ist sehr gering. Die höchste Fehlanpassung zeigt die Probe A→C mit einer Abweichung von 0,027 %. Allerdings muss beachtet werden, dass bei der Probe mit Kompositionsgradient nur die mittlere Fehlanpassung der gesamten GaInNAs-Schicht gemessen werden kann. Es ist folglich möglich, dass die Verspannung lokal an manchen Stellen höher ist, aber sich tensile und kompressive Einflüsse insgesamt kompensieren können. Trotzdem erzeugt die vorgestellte Wachstumstechnik, zumindest im Mittel, gitterangepasste GaInNAs-Schichten bei einer gleichzeitigen Änderung der Komposition und damit der Energielücke des GaInNAs-Materials.

Für die Abschätzung des Profils der Bandkanten ist vor allem der Tiefenverlauf der Konzentration von N-Atomen im GaInNAs relevant. N verkleinert die Bandlücke des GaAs um

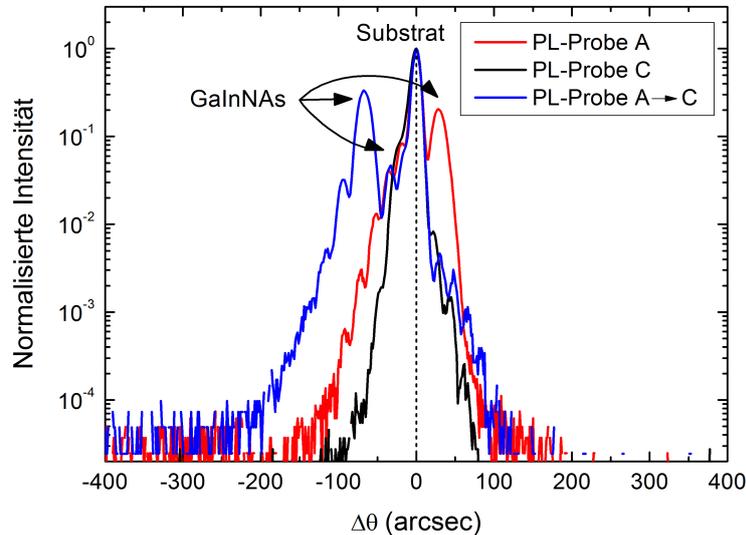
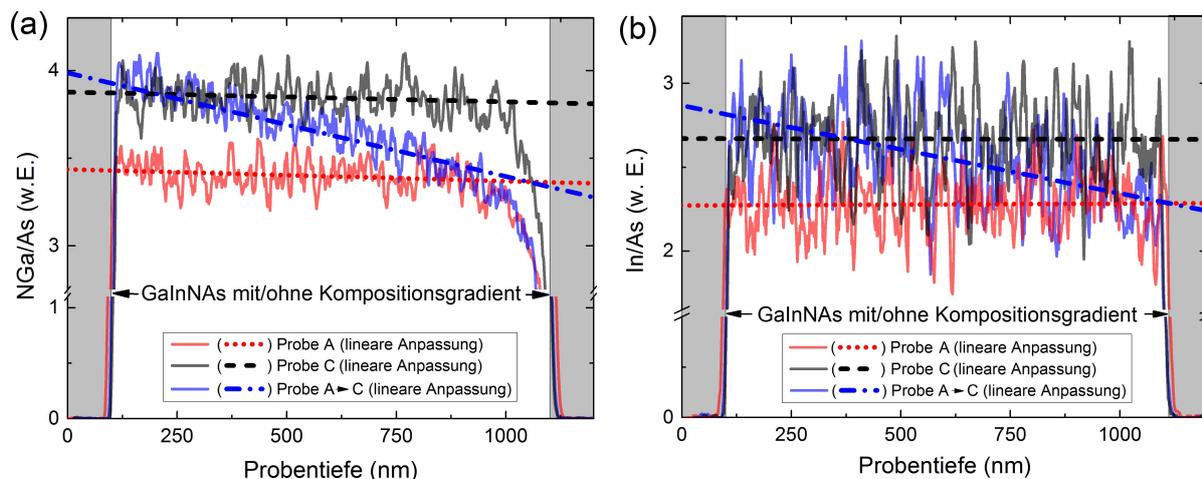


Abbildung 7.13.: HRXRD  $\omega/2\text{-theta}$ -Aufnahme der Proben A, C und A $\rightarrow$ C.

etwa 120 meV/% [Hen05] [WMH92] und ist damit hauptsächlich für die Verringerung der  $E_g$  in gitterangepasstem 1,0 eV GaInNAs verantwortlich. Dagegen ist die Abnahme der  $E_g$  durch den Einbau von In-Atomen in GaAs mit etwa 10 meV/% vergleichsweise gering. Die durch N-Atome erzeugten Defektzustände im Ga(In)As-Kristall wechselwirken vorwiegend mit Zuständen aus dem Leitungsband, wodurch sich die Abnahme der Bandlücke zum großen Teil durch Absenken der Leitungsbandkante bemerkbar macht [SWA<sup>+</sup>99]. Der Einbau von In-Atomen beeinflusst dagegen sowohl die Lage des Leitungs- als auch des Valenzbandes. Wobei etwa 75 % der Änderungen in der  $E_g$  auf das Leitungsband entfallen [NLCW89]. Zusammenfassend bildet sich durch den N- und In-Kompositionsgradienten im GaInNAs ein Potentialgradient aus, der fast ausschließlich im Leitungsband lokalisiert ist und somit auf die Leitungsbandelektronen wirkt. Die Abb. 7.14 zeigt Tiefenprofilmessungen mittels SIMS der Proben A (rot), C (schwarz) und A $\rightarrow$ C (blau).

In der Abb. 7.14 (a) ist die Zählrate des Moleküls NGa normiert auf die As-Zählrate dargestellt. Die 1000 nm dicke GaInNAs-Schicht ist weiß, die 100 nm dicke GaAs-Deckschicht und die GaAs-Pufferschicht sind dagegen grau unterlegt. Die lineare Anpassung an den Quotienten  $N_{\text{Ga}}/\text{As}$  der Probe A (gepunktete, rote Linie) im Bereich der GaInNAs-Schicht (100 nm - 1100 nm) liegt nahezu waagrecht bei einem Verhältnis von 3,43 und die lineare Anpassung im selben Bereich an den Quotienten der Probe C (strichpunktierete, schwarze Linie) liegt nahezu waagrecht bei Verhältnis von 3,87. Geht man von einem linearen Zusammenhang zwischen der normierten Zählrate und der Konzentration von N-Atomen in der GaInNAs-Schicht aus, dann bedeutet das, dass in der GaInNAs-Schicht der Probe C durch die geringere Wachstumsrate etwa 13 % mehr N eingebaut wurde, als



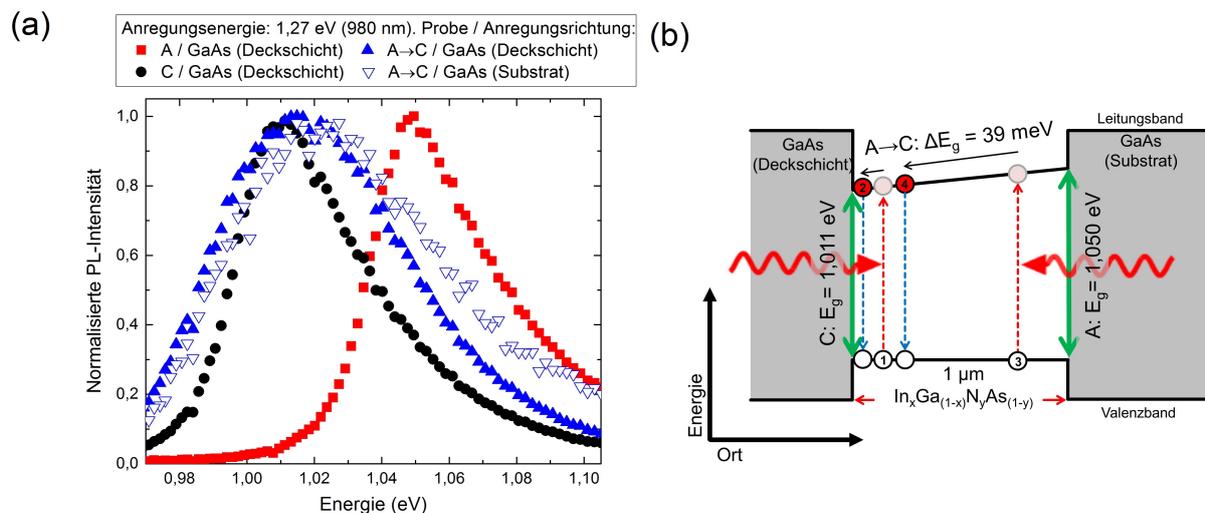
**Abbildung 7.14.:** SIMS-Tiefenprofil der Proben A (rot), C (schwarz) und A→C (blau). Die 1  $\mu\text{m}$  dicke GaInNAs-Schicht ist weiß unterlegt und GaAs grau. (a) Signalverlauf des Moleküls NGa normiert auf das As-Signal. (b) Signalverlauf von In normiert auf das As-Signal.

in der Probe A. Durch die nominelle Änderung der Ga-Wachstumsrate (vgl. Tab. 7.2) wären hier in etwa 20 % zu erwarten gewesen. Das Verhältnis  $NGa/As$  der Probe A→C liegt beim Wachstumsstart der GaInNAs-Schicht in einer Proben-tiefe von 1100 nm auf Höhe der Probe A und erhöht sich mit zunehmender GaInNAs-Schichtdicke bis zu einer Tiefe von circa 100 nm etwa auf den Wert der Probe C. Zwischen Anfang und Ende der GaInNAs-Schicht lässt sich die Tiefenabhängigkeit des Quotienten  $NGa/As$  in guter Näherung durch eine lineare Anpassung (strichpunktierte, blaue Linie) beschreiben. In Abb. 7.14 (b) ist eine Tiefenprofilaufnahme des In-Signals, welches ebenfalls auf das As-Signal normiert wurde, für die Proben A, C und A→C dargestellt. Die lineare Anpassung im Bereich 100 nm bis 1100 nm an den Quotienten der Probe A (gepunktete Linie) liegt mit verschwindend kleiner Steigung bei einem Wert von 2,27 und die lineare Anpassung an den Quotienten der Probe C (strichpunktierte, schwarze Linie) ebenfalls nur mit sehr kleiner Steigung bei 2,66. Wird eine lineare Abhängigkeit vorausgesetzt, dann ist somit in der Probe C 17 % mehr In enthalten als in der Probe A. Dieser Unterschied liegt relativ nahe an den 20 %, welche auf Grund der verschiedenen Wachstumsraten als Differenz erwartet wurden. Wegen des relativ geringen Signal-zu-Rauschverhältnisses dieser Messung lässt sich eine lineare Abhängigkeit des Quotienten  $In/As$  mit der Proben-tiefe der Probe A→C nicht so klar erkennen, wie beim Quotienten  $NGa/As$  in (a). Allerdings liegt das  $In/As$ -Signal der Probe A→C in einer Proben-tiefe von 1100 nm deutlich auf der Höhe der Probe A und in einer Proben-tiefe von 100 nm deutlich auf Höhe der Probe C. Eine lineare Anpassung an die Rohdaten (strichpunktierte, blaue Linie) ist eingezeichnet. Wie bereits deutlich gemacht wurde, hat die Änderung des In-Anteils in der beobachteten Größenordnung auf die  $E_g$  des GaInNAs einen wesentlich kleineren Einfluss,

als es die gemessene Änderung des N-Anteils besitzt. Auf Grundlage des Signalverlaufs N<sub>Ga</sub>/As kann daher in guter Näherung von einem linearen Energielückengradient über die komplette 1000 nm dicke GaInNAs-Schicht ausgegangen werden. Gitterfehlanspassungen innerhalb der GaInNAs-Schicht der Probe A→C können auch mithilfe der SIMS-Messung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Teilt man das Signal N<sub>Ga</sub>/As durch das Signal In/As und rechnet somit das N:In-Signalverhältnis aus, so erhält man für die gitterangepassten Proben A und B (vgl. Abb. 7.13) den Wert 1,51 und 1,45. Diese Werte liegen relativ nahe beieinander und bestätigen daher die erwartete gute Gitteranpassung auf Grundlage der HRXRD-Aufnahme. Somit müsste auch die Probe A→C an jeder Stelle der GaInNAs-Schicht gitterangepasst bleiben, solange dieses Verhältnis nicht wesentlich abweicht. Aufgrund des geringen Signal-zu-Rauschverhältnisses der In/As-Messung kann dieses Verhältnis allerdings nicht aussagekräftig genug an mehreren Stellen gebildet werden und es bleibt eine Restunsicherheit bzgl. der vollständigen Gitteranpassung der GaInNAs-Schicht der Probe A→C bestehen.

Die Bandlücke der Proben A, C und A→C wurden charakterisiert, indem ihre Photolumineszenz beim RT gemessen wurde. Dabei wurde ein Anregungslaser mit einer Wellenlänge von 980 nm (1,27 eV) verwendet. Damit ist sichergestellt, dass die Absorption der Laserphotonen ausschließlich in der GaInNAs-Schicht erfolgt und nicht in der GaAs-Matrix. Die Anregungsleistungsdichte lag in der Größenordnung von  $10^{-7}$  W/ $\mu\text{m}^2$ . Die Abb. 7.15 (a) zeigt die aufgenommenen, normalisierten Spektren (Die Messungen wurden von der AS durchgeführt und vom Verfasser dieser Arbeit ausgewertet). Um die Asymmetrie der GaInNAs-Schicht in der Probe A→C sichtbar zu machen, wurde das PL-Signal von allen Proben unter Anregung durch die GaAs (Deckschicht)-Schicht und zusätzlich unter Anregung durch die GaAs (Substrat)-Schicht aufgenommen (vgl. Abb. 7.15 (b)). Zur Verringerung des Signalverlustes durch das dicke Substrat wurde dieses auf etwa 100  $\mu\text{m}$  abgedünnt und anschließend poliert. Die energetische Lage des PL-Signals der Proben A (rote Vierecke) und C (schwarze Kreise) zeigt keine Abhängigkeit von der Anregungsrichtung. Die Probe C erreicht ihr PL-Maximum bei einer Energie von 1,011 eV (HWB: 44 meV) und die Probe A bei 1,050 eV (HWB: 42 meV). Die Differenz  $\Delta E_g$  beträgt damit 39 meV.

Mittels SIMS wurde in der Probe C eine um 13 % höhere N-Konzentration bestimmt als in Probe A. Geht man nun von absolut 2,77 % N-Anteil in Probe C aus, so wären auf Grundlage der Literaturangaben und der SIMS-Messungen ein  $\Delta E_g$  für die Proben A und C von 43 meV zu erwarten. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem experimentell bestimmten Ergebnis überein. Eine schematische Skizze des Leitungs- und Valenzbandverlaufs der Probe A→C ist in Abb. 7.15 (b) dargestellt. Wie durch die Auswertung der SIMS-Tiefenprofilmessungen bestätigt, besitzt diese Probe nahe der Grenzfläche GaAs (Deckschicht)/GaInNAs eine N-Konzentration, die mit der Probe C vergleichbar ist. Folglich

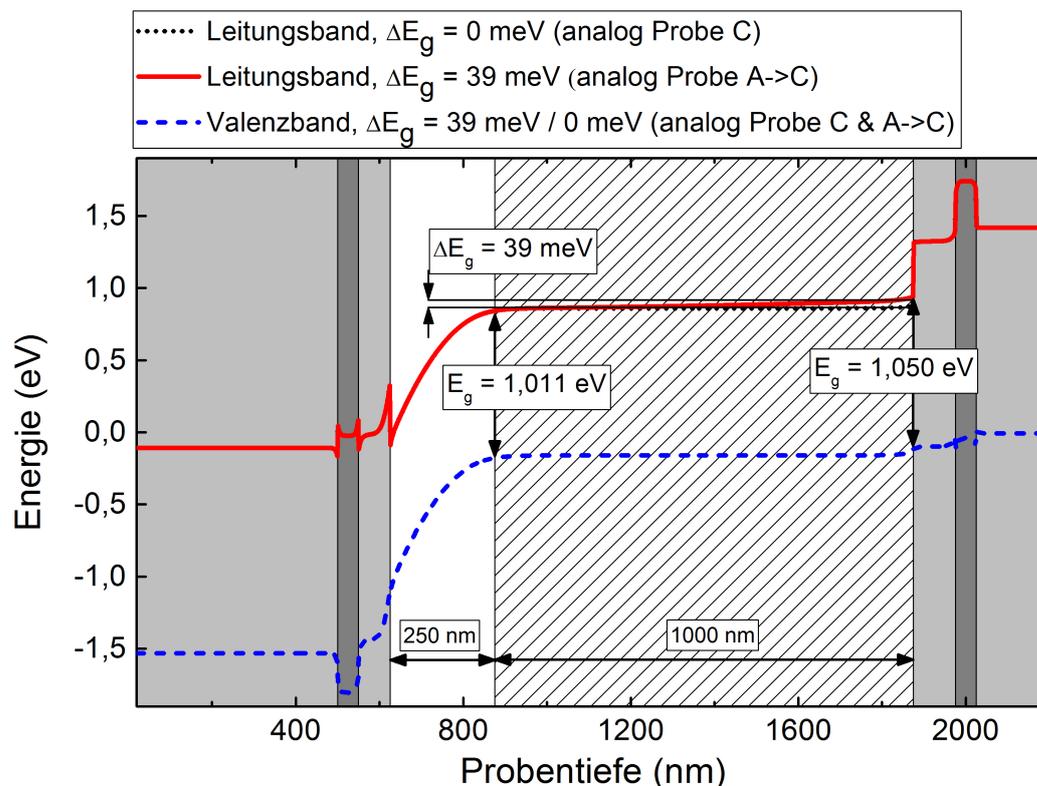


**Abbildung 7.15.:** (a) PL-Spektren der Proben A (rot), C (schwarz) und A→C (blau) bei RT unter Anregung mit einem 980 nm Laser. Nur die Probe A→C zeigt eine andere energetische Lage des PL-Signals in Abhängigkeit der Anregungsrichtung (nach oben gerichtete Dreiecke: durch GaAs (Deckschicht), nach unten gerichtete Dreiecke: durch GaAs (Substrat)). (b) Schematische Skizze des Valenz- und Leitungsbandverlaufs der Probe A→C. Die Asymmetrie der GaInNAs-Schicht (weiß) wird unter Anregung von verschiedenen Richtungen deutlich. Die Ladungsträger bewegen sich entlang des Energielückengradienten und rekombinieren nahe des Energielückenminimums.

muss die  $E_g$  der Probe A→C an dieser Stelle eine wie die Probe C eine  $E_g$  von 1,011 eV aufweisen. Nahe der Grenzfläche GaInNAs/GaAs (Substrat) besitzt diese Probe allerdings eine N-Konzentration, die mit der Probe A vergleichbar ist und sollte damit, wie die Probe A, an dieser Position eine  $E_g$  von 1,050 eV aufweisen. Mit dem experimentell bestimmten Wert  $\Delta E_g$  lässt sich nun das mittlere interne elektrische Feld in der 1 μm dicken GaInNAs-Schicht zu 390 V/cm berechnen. Wie erwartet unterscheiden sich nun die PL-Signale der Probe A→C (blaue Dreiecke) je nach Anregungsrichtung von einander. Findet die Anregung durch die GaAs (Deckschicht) statt, so werden in etwa 2/3 der Laserphotonen in den obersten 500 nm der GaInNAs-Schicht absorbiert (skizziert durch Prozess „1“, basierend auf einem  $\alpha_{\text{GaInNAs}}$  von  $2,0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Die erzeugten Elektronen driften durch den Potentialgradienten im GaInNAs in Richtung der Grenzfläche GaAs (Deckschicht)/GaInNAs und rekombinieren nahe der kleinsten  $E_g$  (Prozess „2“).

Das PL-Signal bei Anregung durch die GaAs (Deckschicht)-Schicht (blaue nach oben zeigende Dreiecke) liegt bei 1,015 eV und ist energetisch dem PL-Signal der Probe C sehr nahe. Aufgrund der nicht konstanten Bandlücke des GaInNAs besitzt das PL-Signal dieser Probe im Vergleich zu dem PL-Signal der symmetrischen GaInNAs-Schichten der Proben A und C eine deutliche größere HWB von 67 meV. Auf der niederenergetischen Seite liegt

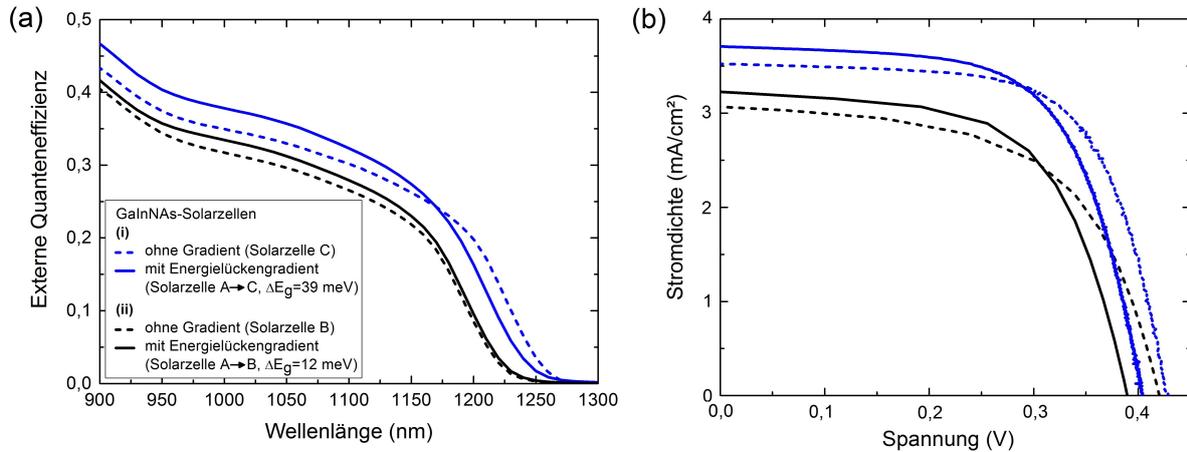
das Signal der Probe A→C bei Anregung durch die GaAs (Deckschicht)-Schicht beim halben Maximum um etwa 9 meV bei kleineren Energien. Da die kleinste Bandlücke in dieser Probe aber der Bandlücke der Probe C entsprechen sollte, könnte die niederenergetischere Emission auf zusätzliche Ladungsträgerlokalisierung und damit auf die Ausbildung von Defektzuständen durch das komplexere Wachstum der Gradientenschichten hinweisen. Findet die Anregung nun durch das GaAs (Substrat) statt, so muss wegen der etwas höheren Bandlücke des GaInNAs in dieser Anregungsrichtung von einem etwas kleineren  $\alpha_{\text{GaInNAs}}$  von etwa  $1,75 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ausgegangen werden. Damit wird eine Absorption von 2/3 der Laserphotonen erst nach etwa 650 nm erreicht (skizziert durch den Prozess „3“). Die erzeugten Ladungsträger diffundieren entlang des Potentialgradienten in Richtung der Grenzfläche GaAs (Deckschicht)/GaInNAs und rekombinieren nach ihrer Lebensdauer unter Aussendung eines Photons (skizziert durch den Prozess „4“). Das Maximum des PL-Spektrums unter dieser Anregungsrichtung findet sich bei 1,018 eV und liegt somit energetisch deutlich näher an der  $E_g$  nahe der GaAs (Deckschicht) anstatt bei der  $E_g$  nahe der Grenzfläche GaInNAs/GaAs (Substrat), obwohl dort der Großteil der Absorption stattfindet. An dieser Stelle wird der Elektronendrift durch den erzeugten Energielückengradienten besonders deutlich. Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger oder das erzeugte interne elektrische Feld genügen aber offensichtlich nicht, um einen Drift durch die komplette GaInNAs-Schicht bis zu deren Bandlückenminimum ermöglichen. Verwendet man für die Elektronenbeweglichkeit  $\mu_e = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und Ladungsträgerlebensdauern  $\tau_e = 0,5 \text{ ns}$  (vgl. Kap. 2.5), dann ergibt sich zusammen mit der berechneten internen elektrischen Feldstärke  $E = 390 \text{ V/cm}$  eine Elektronendriftstanz  $x_d = 390 \text{ nm}$ . Dieses Ergebnis erscheint anhand der ausgewerteten PL-Signale plausibel. Unter Anregung durch die GaAs (Substratseite)-Schicht werden innerhalb der ersten 400 nm GaInNAs über 50 % der Photonen absorbiert. Legen diese Photonen dann anschließend mindestens 390 nm in Richtung des Energielückengradienten durch Drift zurück, so rekombinieren sie etwa 210 nm unterhalb der Grenzfläche GaAs (Deckschicht)/GaInNAs. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der experimentellen Abschätzung, denn die Bandlückenänderung von 39 meV verteilt sich näherungsweise linear über die gesamte Schichtdicke und das Maximum der PL-Emission unter Anregung durch die GaAs (Substrat)-Seite liegt bei 1,018 eV. Damit kann abgeschätzt werden, dass der Schwerpunkt der Ladungsträgerrekombination etwa 200 nm unterhalb der GaAs (Deckschicht)-Schicht stattfindet. Die HWB des PL-Signals der Probe A→C unter Anregung von der GaAs (Substrat)-Seite ist, wie schon beim PL-Signal unter der Anregung durch die GaAs (Deckschicht)-Schicht beobachtet, deutlich verbreitert und kann zu 77 meV abgelesen werden. Besonders in seinem hochenergetischen Ausläufer unterscheidet sich das Signal stark von dem der Probe C und liegt stets deutlich über diesem. Denn nicht alle erzeugten Ladungsträger erreichen die abgeschätzte mittlere Driftstanz, sondern rekombinieren bereits zuvor in Bereichen des



**Abbildung 7.16.:** Simulation des Leitungs- (rot durchgezogen) und Valenzbandverlaufs (blau gestrichelt) der GaInNAs-Solarzelle A→C mit einem  $\Delta E_g = 39$  meV und der Referenzsolarzelle C mit  $\Delta E_g = 0$  meV (schwarz gepunktet).

GaInNAs mit höherer  $E_g$ .

Weiterführend wurden die GaInNAs-Schichten der Proben C, B, A→C und A→B ebenfalls in Solarzellenstrukturen integriert. Die Abb. 7.16 zeigt eine nextnano++ Simulation des Valenz- und Leitungsbandverlaufs der hergestellten Solarzellen A und A→C. Der Schichtaufbau basiert auf dem Referenzdesign (vgl. Tab. B.6) mit einer 1250 nm dicken GaInNAs-Schicht. Für die Dotierung des GaInNAs wurde ein typischer Wert von  $p = 2,0 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$  angenommen. Damit dehnt sich die Raumladungszone vom n-GaAs Emitter bis über 280 nm in das GaInNAs hinein aus. In diesem Bereich existiert bereits eine hohe Bandverbiegung und ein zusätzlicher Gradient ist hier nicht erforderlich. Aus diesem Grund wurde für die in Wachstumsrichtung letzten 250 nm der GaInNAs-Schicht eine konstante Komposition verwendet (weißer Bereich in Abb. 7.16). Die in Wachstumsrichtung ersten 1000 nm GaInNAs der Solarzellen A→C(B) (schraffierter Bereich) enthalten allerdings einen Energielückengradient, der durch einen analogen Wachstumsprozess erzeugt wurde, wie er auch für die Proben A→C(B) verwendet wurde. Die Bandlücke am niederenergetischen Ende des Gradienten ist mit der Bandlücke im GaInNAs ohne Gra-



**Abbildung 7.17.:** (a)/(b) EQE/(IV-Charakteristik) der Solarzelle A→C mit  $\Delta E_g = 39$  meV (blau durchgezogen) und ihrer Vergleichssolarzelle C (blau gestrichelt), sowie der Solarzelle A→B mit  $\Delta E_g = 12$  meV (schwarz durchgezogen) und ihrer Vergleichssolarzelle B (schwarz gestrichelt).

dient identisch. Zusätzlich wurden die Solarzellen A und B ohne Energielückengradient hergestellt. Die Bandlücke des GaInNAs dieser Proben ist gleich dem Bandlückenminimum der entsprechenden Gradientsolarzelle. In der Simulation des Bandverlaufs ist der Gradient von  $\Delta E_g = 39$  meV im Leitungsband (rote Linie) zu erkennen. Das Leitungsband steigt im schraffierten Bereich kontinuierlich bis zur p-GaAs Basis an. Im Vergleich dazu ist das flach verlaufende Leitungsband (schwarz gepunktete Linie) der Solarzelle A ohne Gradient eingezeichnet. Das Valenzband (blau gestrichelte Linie) der Solarzellen A und A→C ist nahezu identisch. Wie zuvor bereits diskutiert, wirkt sich der Gradient fast ausschließlich auf das Leitungsband aus.

Die Solarzellen mit Gradient und als Vergleich dazu ohne Gradient wurden direkt hintereinander epitaxiiert. Anschließend wurden sie zusammen durch RTA bei 700 °C für 20 min ausgeheilt und identisch prozessiert. In der Abb. 7.17 (a) sind die EQE-Messungen dieser Proben gezeigt. Die blauen Spektren wurden an der Solarzelle A→C mit  $\Delta E_g = 39$  meV (durchgezogene Linie) und an der Solarzelle C mit  $\Delta E_g = 0$  meV (gestrichelte Linie) gemessen. Es lassen sich signifikante Unterschiede erkennen. Im kurzwelligen Spektralbereich von 900 nm bis 1150 nm erreicht die Solarzelle A→C im Mittel eine EQE von 0,366 und liegt damit deutlich über dem Mittelwert der Solarzelle C von 0,340. Diese Steigerung kann durch die beschleunigte Extraktion der erzeugten Ladungsträger, hervorgerufen durch den Energielückengradienten, erklärt werden. Ab einer Wellenlänge von 1170 nm liegt das Spektrum der Solarzelle C über dem der Solarzelle A→C. Die Absorptionskante der Probe A→C mit Gradient ist in etwa 10 nm kurzwelliger als die ihrer Vergleichsprobe. Hier ist die Einfluss der teilweise etwas erhöhten  $E_g$  im GaInNAs mit Gradient im

Vergleich zum GaInNAs ohne Gradient deutlich zu erkennen. Gerade für Photonen nahe der Bandkante fällt die Absorptionswahrscheinlichkeit rasch ab, auch wenn die Energielücke nur relativ wenig vergrößert wird. Die schwarzen Spektren wurden an der Solarzelle A→B (durchgezogene Linie) mit einem  $\Delta E_g = 12$  meV und ihrer Vergleichsprobe ohne Gradient, der Solarzelle B (gestrichelte Linie), gemessen. Im direkten Vergleich der EQE-Spektren dieser beiden Proben ist der Einfluss des relativ kleinen Gradienten zu erkennen. So errechnet sich für die EQE der Solarzelle A→B im Spektralintervall von 900 nm bis 1150 nm im Mittel ein Wert von 0,322. Die EQE liegt stets über dem Niveau ihrer Vergleichsprobe, der Solarzelle B, die im selben Intervall nur einen Wert von 0,307 erreicht. Im Gegensatz zu dem Vergleich der Solarzellen mit und ohne den Gradienten A→C fällt die EQE im Falle der Solarzelle A→B nahe der Bandlücke des GaInNAs nicht unter den Wert der Gradient-freien Vergleichsprobe ab. Dieses zunächst unerwartete Verhalten kann mit den relativ geringen absoluten EQE Werten der Solarzelle A→B erklärt werden. Das bedeutet nämlich, dass die Ladungsträger, welche den pn-Übergang erreichen können, hauptsächlich im GaInNAs nahe dem n-GaAs-Emitter absorbiert worden sind. Das Material in diesem 250 nm breiten Bereich besitzt sowohl in der Solarzelle mit, als auch in der Solarzelle ohne Gradient eine konstante Energielücke. Eine mögliche Interpretation der Ergebnisse ist daher, dass Photonen, die im Inneren des Gradienten der Solarzelle A→B absorbiert werden nicht den pn-Übergang erreichen können und daher die Auswirkung, die die Vergrößerung der  $E_g$  für Photonen nahe der Bandkante haben sollte, nicht in der Messung erkannt wird. Der Gradient wirkt sich in diesem speziellen Fall womöglich eher als Diffusionsbarriere für Ladungsträger, die noch vor dem Gradient erzeugt worden sind. Die Abb. 7.17 (b) zeigt die IV-Charakterisierung aller oben diskutierten Solarzellen. Die Solarzelle A→C erreicht eine  $J_{SC}$  von 3,71 mA/cm<sup>2</sup> und die entsprechende Vergleichsprobe, die Solarzelle C, dagegen eine  $J_{SC}$  von 3,51 mA/cm<sup>2</sup>. Die Solarzelle A→B generiert eine  $J_{SC}$  von 3,21 mA/cm<sup>2</sup> und ihre Vergleichsprobe, die Solarzelle B, eine  $J_{SC}$  von 3,05 mA/cm<sup>2</sup>. Die relativen Abstände der  $J_{SC}$  sind damit in etwa so, wie es von den EQE-Werte der Solarzellen zu erwarten war. Beim Vergleich zwischen den Zellen müssen allerdings deren jeweils unterschiedliche Absorptionskanten beachtet werden. Im Gegensatz zu den Verbesserungen im  $J_{SC}$  zeigen sich in der Messung der  $V_{OC}$  keine Verbesserungen bei den Solarzellen mit Gradient. So erreicht die Solarzelle A→C eine  $V_{OC}$  von 0,40 V, wogegen die entsprechende Vergleichsprobe, Solarzelle C, eine  $V_{OC}$  von 0,42 V erreichen kann. Das gleiche Bild zeigt sich bei Solarzelle A→B, diese Probe erreicht eine  $V_{OC}$  von 0,39 V und ihre Vergleichsprobe, die Solarzelle B, eine  $V_{OC}$  von 0,42 V. Die Tatsache, dass der  $V_{OC}$  der Solarzellen mit Gradient, trotz ihres höheren  $J_{SC}$ , etwas geringer ist, lässt auf eine verkürzte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im GaInNAs mit Kompositionsgradient schließen. Obwohl die Gitterfehlpassung der Gradientenschichten insgesamt gering ist, wäre es dennoch möglich, dass lokal höhere Gitterverspannungen

auftreten und Versetzungen entstanden sind. Durch die etwas geringere  $V_{OC}$  erreichen die Solarzellen mit Gradient einen etwas geringeren Füllfaktor als ihre Vergleichsproben ohne Gradient. Die Solarzelle A→C besitzt einen Füllfaktor von 0,63 und die Solarzelle C liegt mit 0,65 knapp darüber. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Solarzelle A→B, für die sich ein Füllfaktor von 0,60 errechnen lässt. Diesem Wert steht der Füllfaktor von 0,63 der Solarzelle B als direkter Vergleich gegenüber.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieses Kapitels, dass sich ein Kompositionsgradient im GaInNAs - trotz der herausfordernden Beibehaltung der Gitteranpassung - wachstumstechnisch realisieren lässt. Eine Steigerung der Ladungsträgerextraktion durch das erzeugte Gradientenfeld steht in einer Gradientensolarzelle allerdings einer effektiven Verschiebung deren Absorptionskante gegenüber. Dieser Kompromiss lässt sich durch die Verwendung eines nur relativ kleinen Gradienten vermeiden, allerdings bleiben dann die erzielbaren Verbesserungen bei der Ladungsträgerextraktion ebenfalls nur gering. Das Wachstum der Gradientenschichten bietet noch Raum für weitere Optimierungen. Insbesondere wird die Abnahme der GaInNAs-Materialqualität in den Gradientensolarzellen durch den Rückgang ihrer Leerlaufspannung deutlich.

---

## 8. Überwachsen von MBE-GaInNAs Solarzellen mittels MOVPE

### 8.1. Allgemeiner Ablauf des MBE/MOVPE-Hybridprozesses

Ein zentraler Baustein der vorliegenden Arbeit war es, die vom Verfasser dieser Arbeit mittels MBE hergestellten GaInNAs-Solarzellen in einem MOVPE-Prozess zu überwachsen und zu charakterisieren. Da ein Hybridprozess bestehend aus MBE und MOVPE zur Materialherstellung für Solarzellen noch nicht Stand der Technik ist, ist es insbesondere von Interesse wie sich die MOVPE-Reaktoratmosphäre auf die Qualität des MBE-Materials auswirkt. Im Rahmen eines gemeinsamen Projektes der UW und der AS konnten die experimentellen Arbeiten so aufgeteilt werden, dass die AS für die Durchführung des MOVPE-Wachstums verantwortlich war. Dort wurden MOVPE-Anlagen verwendet, die auch zur Serienproduktion von III-V Solarzellen genutzt werden. Da sowohl die verwendeten Präkursoren als auch die exakten Epitaxieparameter des MOVPE-Prozesses von der AS als Betriebsgeheimnis eingestuft sind, wird der MOVPE-Prozess im Folgenden nur schematisch skizziert. Die MBE-Arbeiten und die Messergebnisse werden allerdings wiederum detailliert diskutiert. Sämtliche GaInNAs-Solarzellen wurden mittels MBE auf 3 Zoll GaAs-Substraten mit Verkippung von  $6^\circ$  in Richtung (111)B abgeschieden. Deren Schichtaufbau entspricht dem bereits mehrfach diskutiertem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6). Insbesondere soll nochmals deutlich gemacht werden, dass alle auf diese Art hergestellten GaInNAs-Solarzellen im MBE-Prozess mit einer hoch n-dotierten GaAs-Deckschicht abgeschlossen wurden. Das MOVPE-Wachstum begann folglich stets auf dem mittels MBE gewachsenen GaAs. Mehrere Untersuchungen des Anwachsverhaltens auf MBE-Material im MOVPE-Reaktor hatten ergeben, dass der Proben transfer von der Ladekammer der MBE bis in den MOVPE-Reaktor nicht unbedingt im Vakuum erfolgen muss. Die Proben können daher nach dem Ausbauen aus der MBE der Atmosphäre ausgesetzt werden. Dabei bildet sich zwar üblicherweise eine dünne Galliumoxidschicht auf der Epi-Oberfläche. Allerdings hat es sich gezeigt, dass die Oxiddesorption vor dem Wachstumsstart im MOVPE-Reaktor ausreichend ist, um das MBE-Material kristallin zu überwachsen. Auf das Ausheilen mit-

tels RTA vor dem Überwachsen im MOVPE-Reaktor wurde verzichtet. Hierbei könnte die Epi-Oberfläche der Proben durch die Ausdiffusion von As-Atomen degradieren. Zudem konnte auf diese Weise untersucht werden, inwieweit der MOVPE-Prozess zum Ausheilen der Proben bereits ausreichend ist. Ferner besteht immer die Möglichkeit die Proben nach dem Überwachsen noch auszuheilen. Allerdings ist es dann unvermeidbar, dass die aufgewachsenen Materialien ebenfalls hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Der MBE/MOVPE-Hybridprozess, so wie er in dieser Arbeit als technologischer Ansatz verwendet wurde, verspricht gegenüber dem vollständigen Prozess mittels MBE (wie er aktuell z.B. von der Firma „Solar Junction“<sup>1</sup> zur Herstellung von MJSC mit GaInNAs verwendet wird) Vorteile in der Wachstumszeit und in den Gesamtbetriebskosten. Denn in der MOVPE können Wachstumsraten von 20-30  $\mu\text{m}/\text{h}$  erreicht werden, wohingegen in der MBE nur Wachstumsraten von etwa 4  $\mu\text{m}/\text{h}$  etabliert sind. Zudem haben MBE-Anlagen relativ lange Standzeiten während Wartungen und Verbrauchsmaterialien (wie z.B. flüssiger Stickstoff) tragen signifikant zu den laufenden Kosten einer MBE bei [Hen13]. Auch für den Hybridprozess werden MBE-Anlagen benötigt, allerdings bräuchte man in der Summe weniger dieser Anlagen, um die gleiche Anzahl von Solarzellen in der selben Zeit zu produzieren. Es ist auch ohne eine exakte betriebswirtschaftliche Kalkulation anzunehmen, dass die zusätzlichen MOVPE-Anlagen in den Gesamtbetriebskosten günstiger sind als die eingesparten MBE-Anlagen und dass der Zeitverlust durch den Probentransfer zwischen der MBE- und MOVPE-Anlage durch die genannten Vorteile überkompensiert werden kann.

Die Prozessierung der überwachsenen Proben war deutlich herausfordernder als die Prozessierung der GaInNAs-Einfachsolarzellen, denn die überwachsenen Proben enthielten neben GaInNAs und (Al)GaAs nun auch phosphorhaltige Schichten (z.B. GaInP oder Aluminiumindiumphosphid (AlInP)). Die bisher verwendete Ammoniakwasserlösung zum Ätzen der Mesagräben war daher nicht mehr geeignet, da diese Materialien von ihr nicht angegriffen werden [Cla01]. Der in Kap. 4 beschriebene Referenzprozess für die Prozessierung von GaAs- und GaInNAs-Einfachsolarzellen musste also im Laufe des Projektes modifiziert werden, sodass das Ätzen der Mesagräben vom Projektpartner der AS durchgeführt wurde. Die verwendete Ätzlösung wird auch in der Solarzellenserienfertigung eingesetzt und zeichnet sich durch eine saubere Definition der Ätzflanken aus. Die Zusammensetzung der Ätzlösung kann als Betriebsgeheimnis der AS nicht veröffentlicht werden. Die Solarzellenoberfläche wurde nicht entspiegelt und die Probengröße betrug 1  $\text{cm}^2$ .

Sämtliche überwachsenen Solarzellen wurden von der AS charakterisiert. Als Lichtquelle wurde ein Sonnensimulator verwendet, der sowohl die Beleuchtungsverhältnisse eines AM1.5d- (normiert auf eine Intensität von 1000  $\text{W}/\text{m}^2$ ) als auch die eines

---

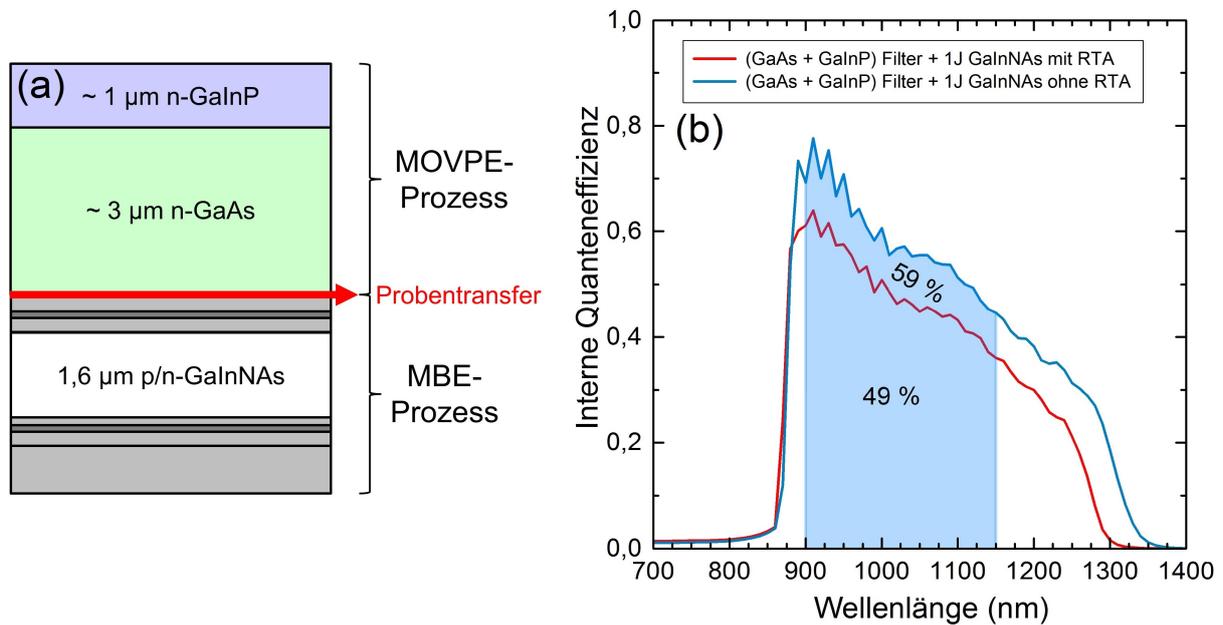
<sup>1</sup>[www.sj-solar.com](http://www.sj-solar.com)

AM0-Spektrums simulieren kann. Allerdings ist insbesondere für Solarzellen abseits von Standard-Strukturen die exakte Kalibration des Sonnensimulators auf die Leistungsverteilung dieser Spektren herausfordernd, da hierfür noch keine Primärreferenzen existieren. Als Primärreferenzen werden Solarzellen bezeichnet, die unter realem Sonnenlicht oder unter Primärspektren (z.B. zur Verfügung gestellt von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt) gemessen wurden und in ihrer Struktur der zu messenden Solarzelle möglichst ähnlich sind. Die spektrale Leistungsverteilung des Sonnensimulators kann anhand dieser Referenzen sehr genau auf eine bestimmte Solarzellenstruktur eingestellt werden. Das wird erreicht, indem die Intensitäten bei verschiedenen Wellenlängen so lange variiert werden, bis die IV-Charakteristik der Primärreferenz unter dem Sonnensimulator der IV-Charakteristik dieser Zelle unter dem realen Sonnenlicht oder dem Primärspektrum gleicht. Im Ergebnis entspricht dann die spektrale Verteilung des Lichtes für die zu messende Solarzelle sehr genau den Verhältnissen unter realen Bedingungen. Für die 3J-MJSC aus dieser Arbeit waren aufgrund der relativ neuen Struktur noch keine geeignete Primärreferenz vorhanden. Deswegen kann es bei der Kalibration des Sonnensimulators zu Unsicherheiten kommen, die in einer Abweichung der Leistungsverteilung des Messlichtes vom realen Sonnenspektrum resultieren.

## 8.2. GaInNAs-Solarzellen mit überwachsenen GaAs- und GaInP-Schichten

Das MOVPE-Wachstum findet in einer H-Atmosphäre und bei relativ hohen Temperaturen statt. Im Vorfeld zur Herstellung einer 3J-MJSC war eine wesentliche Fragestellung, ob es dadurch zu einer Degradation der mittels MBE gewachsenen GaInNAs-Solarzellen kommen kann. Für die Überprüfung dieser These wurden am selben Wachstumstag mit identischen Parametern zwei Wafer mit einer GaInNAs-Einfachsolarzelle als Ausgangsmaterial bewachsen. Die Wachstumsparameter in der MBE waren eine Substrattemperatur von 320 °C und ein As/III-Verhältnis von 8. Das As/III-Verhältnis wurde etwas höher eingestellt als es der Optimalwert (hinsichtlich dem besten Kompromiss aus  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$ ) von 6-7 für diese Temperatur gewesen wäre (vgl. Kap. 7.1). Diese Wahl wurde getroffen, um eine möglichst hohe Ergebnissicherheit zu erreichen. Es war aus Kapazitätsgründen der verwendeten MOVPE-Anlage nur einmal möglich, eine MBE-Probe mit Filterschichten zu überwachsen. Aufgrund der normalen Parameterschwankungen der verwendeten MBE-Anlage sollte vermieden werden, dass sich das gewählte As/III-Verhältnis im Nachhinein als zu niedrig herausstellt und dadurch Defekte entstanden sind.

Einer der beiden hergestellten Wafer mit einer GaInNAs-Solarzelle wurde ohne Überwachsen im RTA-Verfahren ausgeheilt, um aus dessen Material Solarzellen unter Ver-



**Abbildung 8.1.:** Gezeigt ist eine GaInNAs-Solarzelle aus dem MBE-Verfahren die mittels MOVPE mit einer GaInP- und GaAs-Filterschicht überwachsen wurde. (a) Schichtaufbau der Solarzellenprobe nach dem Überwachsen mit einer GaInP- und GaAs-Filterschicht. (b) IQE der überwachsenen GaInNAs-Solarzelle (blau) und der überwachsenen und nachträglich im RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min ausgeheilten GaInNAs-Solarzelle (rot).

wendung des Standardprozesses (vgl. Kap. 4) zu prozessieren. Diese Solarzellen werden im weiteren Verlauf als Vergleichsreferenz für die überwachsenen Proben dienen. Auf dem anderen Wafer wurde das MBE-Material im MOVPE-Prozess mit optisch inaktiven Schichten überwachsen. In der Abb. 8.1 (a) ist der Schichtaufbau der überwachsenen GaInNAs-Solarzellen gezeigt. Die hinzugefügte etwa 3  $\mu\text{m}$  dicke n-GaAs- (grün) und die etwa 1  $\mu\text{m}$  dicke n-GaInP-Schicht (blau) simulieren die Bedingungen in einer MJSC für die darunter liegende GaInNAs-Teilsolarzelle. Diese GaAs- und GaInP-Schichten sorgen dafür, dass so gut wie keine Photonen mit Energien oberhalb der GaAs-Bandlücke in die GaInNAs-Schicht vordringen können. Da in der Gesamtstruktur neben dem pn-Übergang am GaInNAs kein weiterer pn-Übergang existiert, handelt es sich bei der überwachsenen Probe immer noch um eine Einfach solarzelle; die GaInP- und GaAs-Schichten dienen gewissermaßen nur als elektrische Zuleitung. Ein Teil dieses Materials wurde nach dem Überwachsen im RTA-Verfahren bei 650 °C für 20 min ausgeheilt und ein anderer Teil wurde im Zustand wie gewachsen belassen. Von beiden Varianten wurden Solarzellen nach dem in Kap. 8.1 erläuterten modifizierten Standardprozess hergestellt.

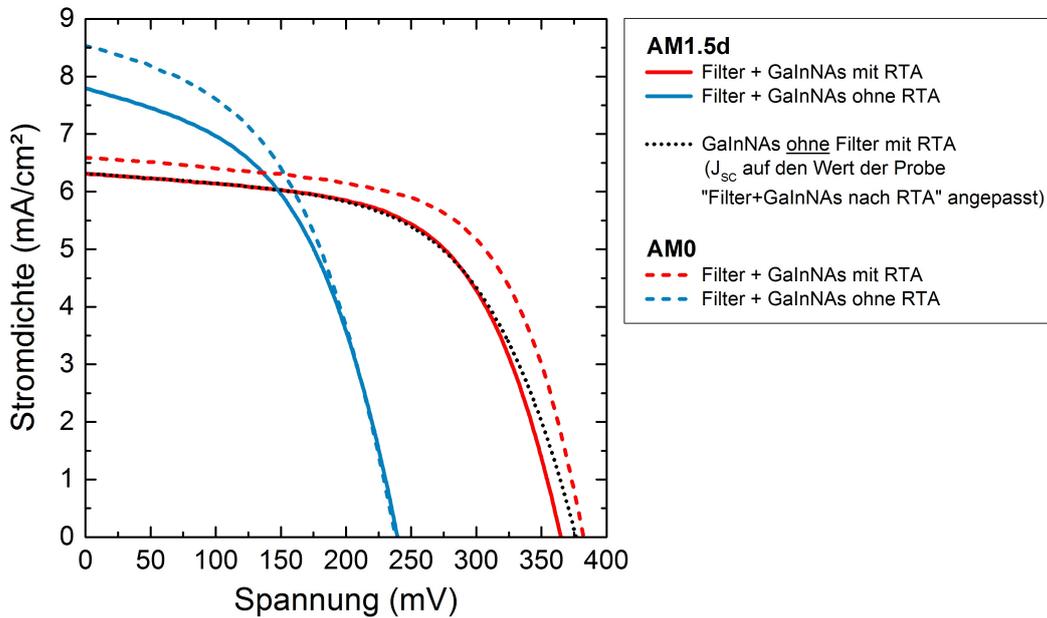
In der Abb. 8.1 (b) ist die IQE-Messung der überwachsenen Proben gezeigt. Dargestellt sind die Spektren einer nach dem Wachstum im RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min ausgeheilten Probe (rot) und einer Probe die ohne RTA prozessiert wurde (blau). Die

	$V_{OC}$ (mV)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		FF (%)	
	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0
Filter + GaInNAs (m. RTA)	364	382	6,3	6,6	60	62
Filter + GaInNAs (o. RTA)	239	238	7,8	8,6	48	47
GaInNAs o. Filter (m. RTA)	375	-	-	-	-	-

**Tabelle 8.1.:** Zusammenfassung der  $V_{OC}$ , der  $J_{SC}$  und des FF der mit GaInP- und GaAs-Filterschichten im MOVPE-Prozess überwachsenen GaInNAs-Solarzellen unter Beleuchtung mit einem Spektrum nach AM1.5d (1000 W/m<sup>2</sup>) und AM0 (1353 W/m<sup>2</sup>).

geringfügige Oszillation der Spektren ist auf ein Messartefakt der Reflexionsmessung zurückzuführen. Deutlich ist zu erkennen, dass durch die Filterschichten nur sehr wenige Photonen mit Wellenlängen unterhalb von 860 nm das GaInNAs erreichen. Die Absorptionskante der ausgeheilten Probe liegt bei 1290 nm (0,96 eV) und die der nicht ausgeheilten Probe bei 1330 nm (0,93 eV). Durch das nachträgliche Ausheilen verschiebt sich die Absorptionskante um etwa 40 nm (30 meV). Diese Tatsache deutet darauf hin, dass das GaInNAs-Material nach dem Wachstum im MOVPE-Reaktor noch nicht vollständig ausgeheilt ist, da offenbar noch atomare Umordnungsprozesse ablaufen können, welche die Bandlücke vergrößern. Die durchwegs höheren IQE-Werte der nicht ausgeheilten Solarzelle lassen sich nur zum Teil mit deren höheren Absorptionskoeffizienten durch deren geringere  $E_g$  erklären. Während der folgenden Interpretation der IV-Kennlinien dieser Probe wird hierauf nochmals eingegangen. Diese Solarzelle erreicht im Intervall von 900 nm bis 1150 nm einen mittleren Wert von 59 % und die ausgeheilte Solarzelle einen mittleren Wert von 49 %. Die Absolutwerte der IQE sind etwas geringer als durch das verwendete As/III-Verhältnis zu erwarten wäre. Für die ausgeheilte Probe liegt der Zielwert etwa bei einer IQE von 60 %. Die Abb. 8.2 zeigt die IV-Charakteristik dieser Proben unter Beleuchtung mit einem AM1.5d- (normiert auf eine Intensität von 1000 W/m<sup>2</sup>) bzw. AM0-Spektrum. In der Tab. 8.1 sind die daraus entnommenen Kenngrößen  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  und FF zusammengestellt.

Die ausgeheilte Probe (rot) erreicht mit beiden Beleuchtungsspektren eine höhere offene Klemmspannung und einen höheren Füllfaktor, aber eine geringere Kurzschlussstromdichte als die nicht ausgeheilte Probe (blau). Unter Beleuchtung mit einem AM0-Spektrum erhöht sich die  $J_{SC}$  beider Zellen leicht. Aber nur die ausgeheilte Solarzelle erzeugt auch eine höhere  $V_{OC}$ . Zusätzlich ist die Messung der ausgeheilten Referenzsolarzelle (schwarz gepunktet) unter einem AM1.5d-Spektrum eingezeichnet. Da die nicht überwachsene Referenzprobe keine Filterschichten enthält, wurde ihre IV-Kennlinie um die Differenz der  $J_{SC}$  zwischen dieser Probe und der ausgeheilten und überwachsenen Solarzelle verschoben. Dadurch kann die  $V_{OC}$  der Referenzsolarzelle für dieselbe Stromdichte wie sie die überwachsene und ausgeheilte Solarzelle erreicht zu 375 mV abgeschätzt werden. Dieser



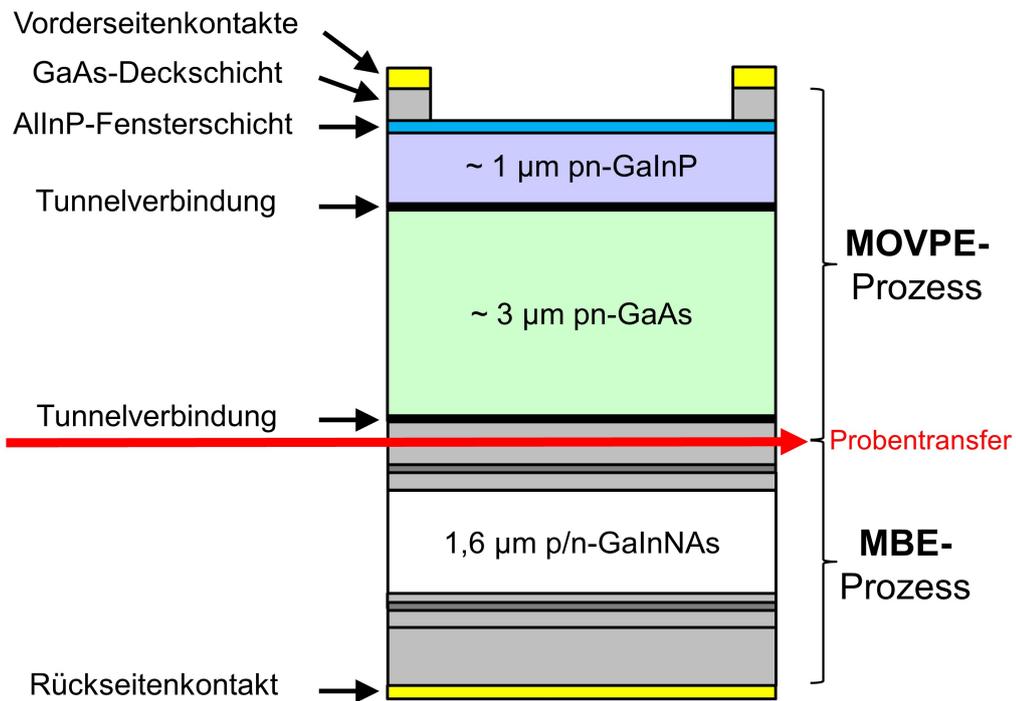
**Abbildung 8.2.:** IV-Charakteristik der mit GaInP- und GaAs-Filterschichten (Filter) mittels MOVPE überwachsenen GaInNAs-Solarzellen unter Beleuchtung mit einem AM1.5d-Spektrum (durchgezogene Linien) bzw. AM0-Spektrum (gestrichelte Linien). Es ist sowohl eine nicht ausgeheilte Probe (blau), als auch eine im RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min ausgeheilte Probe (rot) dargestellt. Zum Vergleich ist die IV-Kennlinie unter Beleuchtung mit AM1.5d einer nicht überwachsenen aber ausgeheilten GaInNAs-Solarzelle (schwarz gepunktet) eingezeichnet. Deren Kennlinie wurde bei 0 V auf den Wert der  $J_{SC}$  der überwachsenen Solarzelle nach dem RTA verschoben.

Vergleich zeigt, dass die  $V_{OC}$  der GaInNAs-Solarzelle durch den Überwachsungsvorgang in der MOVPE nicht wesentlich verringert worden ist. Die Diskrepanz zwischen der ausgeheilten und der nicht ausgeheilten überwachsenen Solarzelle ist mit 125 mV recht deutlich und ein Indiz dafür, dass die thermische Energie während des Überwachsens nicht ausreichend ist, um das GaInNAs-Material vollständig auszuheilen. Hiermit könnte sich auch die höhere  $J_{SC}$  (bzw. höhere IQE) der nicht ausgeheilten Solarzelle erklären lassen. Denn wenn hier mehr n-leitende und noch nicht ausgeheilte Defekte (vgl. Kap. 7.1) vorhanden sind, könnte eine breitere Verarmungszone mit einer verbesserten Ladungsträgerextraktion die Folge sein. Zusätzlich hat die Messung der IQE beider Proben gezeigt, dass die nicht ausgeheilte Solarzelle eine niederenergetischere Absorptionskante besitzt. Dadurch absorbiert die GaInNAs-Schicht dieser Solarzelle im Infraroten zusätzliche Photonen. Die gemessenen Kenngrößen zeigen auch zutreffend, welche Werte diese GaInNAs-Solarzellen in einer MJSC erreichen würde.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich der überwachsenen GaInNAs-Solarzelle mit den Proben ohne Filterschichten, dass die Atmosphäre während des MOVPE-Prozesses keinen offensichtlich degradierenden Einfluss auf die offene Klemmspannung der mittels MBE hergestellten GaInNAs-Solarzelle besitzt. Die erreichte IQE der überwachsenen Proben erscheint allerdings noch nicht ausreichend, um einen Photostrom zu erzielen, der für die Stromanpassung an eine GaInP/GaAs/Ge 3J-MJSC ausreichend ist (vgl. Kap 8.3)

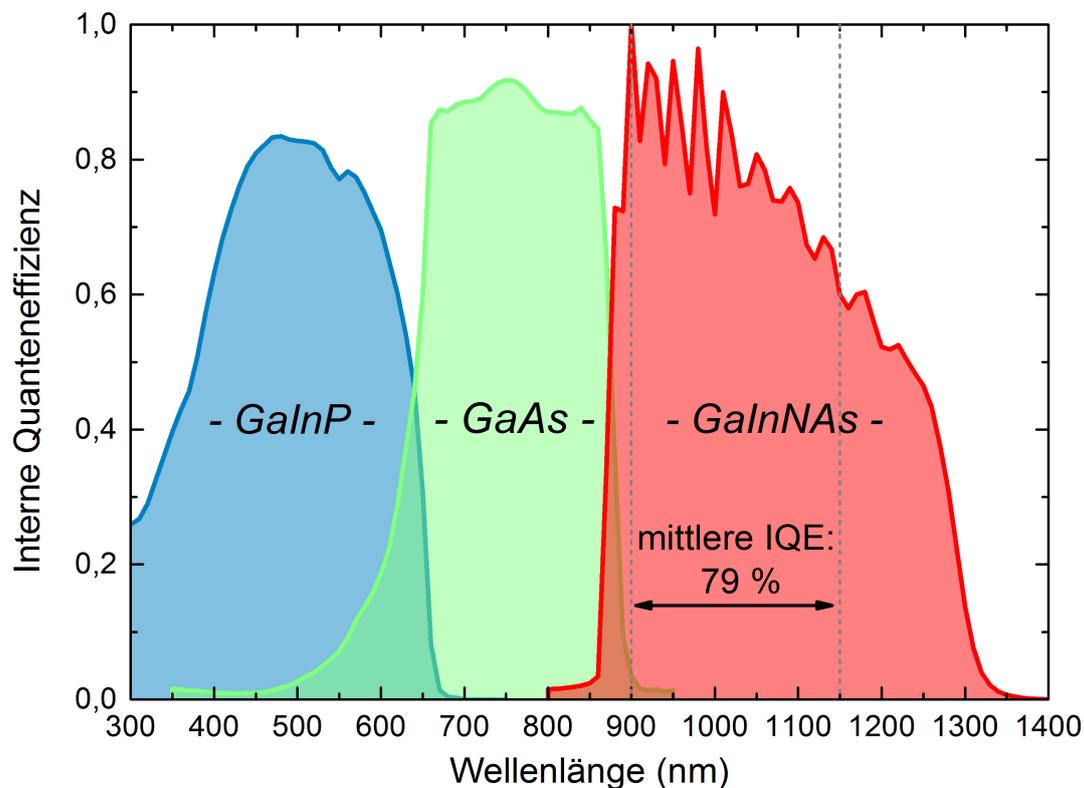
### 8.3. GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-Mehrfachsolarzelle

Die vorangegangenen Charakterisierungen der Hybridprozess-Proben zeigten keine nennenswerte Degradation des MBE-Materials. Dieses Resultat soll nun anhand einer mit dem Hybridprozess hergestellten MJSC bestätigt werden. Um hier aussagekräftige experimentelle Ergebnisse zu erhalten wurden zuerst mittels MBE zwei Wafer mit GaInNAs-Solarzellen hergestellt. Der verwendete Schichtaufbau entspricht dem Referenzlayout (vgl. Tab. B.6). Die Substrattemperatur während des MBE-Wachstums betrug dabei 320 °C und das As/III-Verhältnis wurde auf 8 kalibriert. Anschließend wurden diese zwei Wafer im MOVPE-Prozess mit einer optisch aktiven GaInP/GaAs 2J-MJSC überwachsen. Der MOVPE-Prozess wurde - wie zuvor - vom Projektpartner AS durchgeführt. GaInP- und GaAs-Solarzellen werden von AS als Bestandteil der GaInP/GaAs/Ge 3J-MJSC als kommerzielles Produkt in Serienfertigung auf „epi-ready“ Wafern produziert und bieten eine sehr hohe Materialqualität [MBF<sup>+</sup>10]. Sie eignen sich daher sehr gut, um die Stromdichte und Spannung zu beurteilen, die von einer 3J-MJSC nach dem Stand der Technik auf Produktionsebene erreicht wird. Wie bereits in Kap. 8.1 erläutert, wurde neben dem MOVPE-Wachstum auch das Ätzen der Mesagräben von der AS vorgenommen und der restliche Prozess an der UW durchgeführt. Vor der Prozessierung wurden die Proben bei 650 °C für 20 min ausgeheilt. Der Schichtaufbau der kompletten Probe nach der Metallisierung ist in Abb. 8.3 dargestellt. Aus Gründen des Betriebsgeheimnisses sind einige Details der von der AS aufgewachsenen 2J-MJSC nur schematisch dargestellt. Da das GaInP- und GaAs-Material nun einen pn-Übergang enthält, sind zwischen den Teilsolarzellen Tunnelverbindungen integriert, um die Entstehung von parasitären Dioden zu vermeiden. Die 3J-MJSC ist durch das GaInP insbesondere sensitiv auf kurze Wellenlängen, daher wurde die GaAs-Deckschicht im Prozess selektiv entfernt und die AlInP-Fensterschicht freigelegt. Auf dem so erhaltenen Material wurden mehrere 3J-MJSC hergestellt und charakterisiert. Hierbei zeigten die erhaltenen Ergebnisse eine relativ breite Streuung in wichtigen Solarzellen-Kenngrößen. Die Ursachen dafür liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit am komplexen Gesamtprozess (MBE-Wachstum → Proben transfer → MOVPE-Wachstum → Ausheilen → Prozessieren), dessen Kontrolle und Reproduzierbarkeit herausfordernd ist. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die beste hergestellte 3J-MJSC.



**Abbildung 8.3.:** GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC. Probenaufbau der mittels MOVPE überwachsenen MBE-GaInNAs-Solarzelle. Auf dem MBE-Material wurde eine GaInP/GaAs 2J-MJSC abgeschieden. Die einzelnen Komponentensolarzellen sind mit Tunnelverbindungen verbunden und die Probe wird durch eine hoch dotierte AllnP-Fensterschicht abgeschlossen.

Die Abb. 8.4 zeigt das IQE-Spektrum dieser 3J-MJSC. Da die Solarzelle keine Entspiegelung aufweist, wurde die IQE aus der EQE durch Verwendung des Reflexionsspektrums der Solarzelle berechnet. Die Oszillation auf dem IQE-Spektrum der GaInNAs-Teilsolarzelle kann auf ein Messartefakt in der Reflexionsmessung zurückgeführt werden. Das IQE-Spektrum einer Teilsolarzelle wurde gemessen, indem die übrigen Teilsolarzellen selektiv mit Licht geflutet wurden, sodass keine Stromlimitierung entstehen konnte. Die IQE-Spektren der Teilsolarzellen GaInP (grün), GaAs (blau) und GaInNAs (rot) sind deutlich voneinander getrennt. Die Absorptionskante der GaInNAs-Teilsolarzelle liegt bei etwa 1290 nm (0,96 eV). Im Referenzintervall von 900 nm bis 1150 nm errechnet sich für die GaInNAs-Solarzelle eine mittlere IQE von 79 %. Es fällt auf, dass die IQE dieser Zelle deutlich höher ist als die der in Kap. 8.2 diskutierten GaInNAs-Solarzelle mit Filterschichten. Eine naheliegende Erklärung sind natürliche Parameterschwankungen während des MBE-Wachstums, da diese Probe an einem anderen Wachstumstag angefertigt wurde. Davon könnte insbesondere das As/III-Verhältnis beeinflusst worden sein, resultierend in einer geringeren Dotierung des GaInNAs. Die GaAs-Teilsolarzelle erreicht im Intervall von



**Abbildung 8.4.:** IQE-Spektrum der hergestellten GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC. Die GaInNAs-Teilsolarzelle (rote Fläche) erreicht eine mittlere IQE von 79 % im Wellenlängenbereich von 900 nm bis 1150 nm.

660 nm bis 860 nm eine mittlere IQE von 88 % und die GaInP-Teilsolarzelle im Intervall von 460 nm bis 640 nm eine gemittelte IQE von 75 %. Die IQE der GaInP-Teilzelle erreicht in der Serienproduktion der GaInP/GaAs/Ge-Mehrfachsolarzelle üblicherweise Werte von um die 90 % und die IQE der GaAs-Teilzelle von um die 95 %. Anhand der Abweichungen der gemessenen IQE von diesen Erwartungswerten ist zu erkennen, dass die Materialqualität der aufgewachsenen 2J-MJSC (insbesondere die der GaInP-Teilsolarzelle) durch das Wachstum auf dem MBE-Material leicht verringert ist. Insbesondere der Wachstumsstart des Überwachsprozesses ist hier als kritisch zu sehen und es wäre möglich, dass sich Oberflächendefekte von der MBE-GaAs Epi-Oberfläche im MOVPE-Prozess bis in die optisch aktiven Schichten fortgepflanzt haben. Als Ursache für die Abnahme der GaInP-IQE wäre darüber hinaus denkbar, dass die thermische Last während des Ausheilens das GaInP-Material degradieren lässt und die Diffusionslänge der Ladungsträger verringert hat.

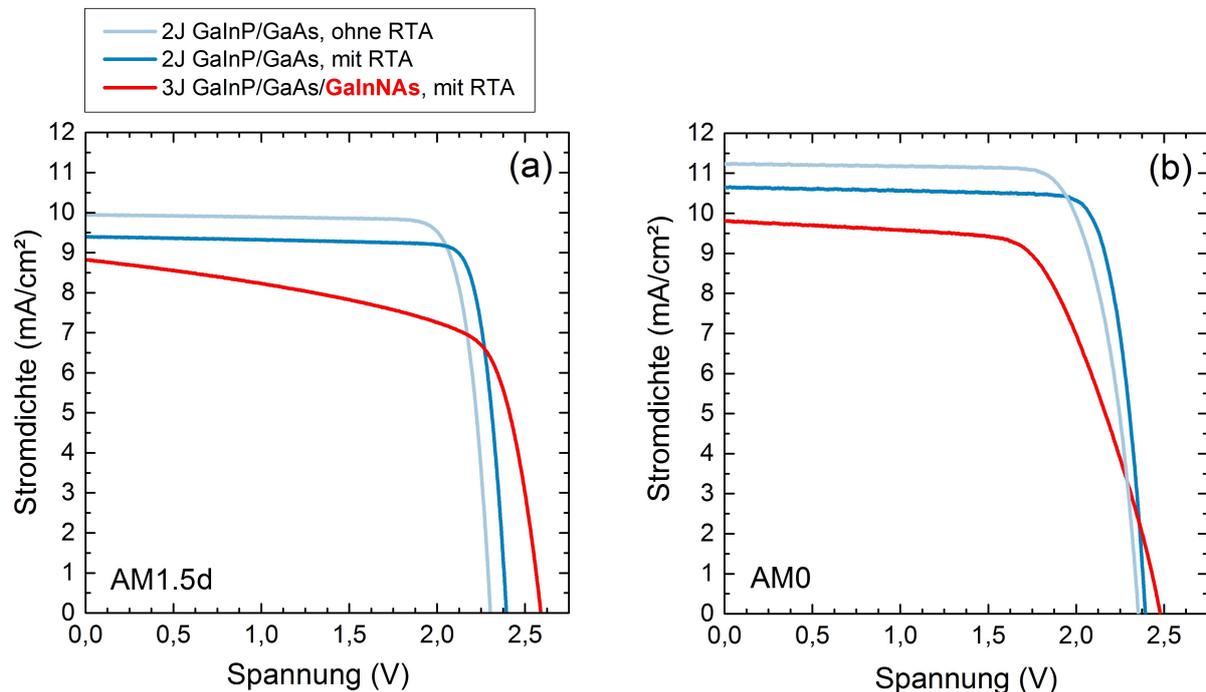
Die IQE-Spektren wurden genutzt, um die Höhe der Photoströme zu berechnen, die von den in der 3J-MJSC enthaltenen Teilsolarzellen bei Verwendung der Standardspektren AM0 (1353 W/m<sup>2</sup>), AM1.5g (1000 W/m<sup>2</sup>) und AM1.5d (900 W/m<sup>2</sup>) erwartet werden

können (vgl. Kap. 2.2). Die Ergebnisse sind in Tab. 8.2 zusammengefasst. Es fällt auf, dass sich für die GaInP-Teilsolarzelle unter allen Sonnenspektren die geringste  $J_{Ph}$  berechnet. Für die GaInNAs-Teilsolarzelle ergibt sich jeweils eine deutlich höhere Stromdichte, die allerdings unter allen verwendeten Spektren stets geringer ist als die der GaAs-Teilsolarzelle. Eine mögliche Degradation des GaInP während des Überwachsens und Ausheilens wurde bereits angesprochen. Die berechneten Stromdichten auf Grundlage der Standardspektren lassen den Schluss zu, dass die GaInP-Teilsolarzelle die 3J-MJSC limitiert.

	$J_{Ph}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		
	AM0	AM1.5g	AM1.5d
GaInP-Teilsolarzelle	15,4	12,1	10,4
GaAs-Teilsolarzelle	17,3	15,5	14,2
GaInNAs-Teilsolarzelle	16,6	13,2	12,4

**Tabelle 8.2.:** Berechnete Stromproduktion der Teilsolarzellen in der hergestellten 3J-MJSC auf Grundlage deren IQE-Werte und den Standard-Spektren AM0 (1353 W/m<sup>2</sup>), AM1.5g (1000 W/m<sup>2</sup>) und AM1.5d (900 W/m<sup>2</sup>).

Die Leistung der hergestellten GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC wird nun im Vergleich zu einer GaInP/GaAs 2J-MJSC ohne GaInNAs beurteilt werden. Dazu soll die IV-Charakterisierung der 2J- und 3J-MJSC diskutiert werden. Es muss angemerkt werden, dass die GaInP/GaAs 2J-Teilsolarzellen in der 3J-MJSC nicht selektiv charakterisiert werden können, da die GaInNAs-Teilsolarzelle elektrisch nicht von den übrigen Teilsolarzellen getrennt werden kann. Es wäre allerdings wichtig zu wissen, welche  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  die GaInP- und GaAs-Zellen für sich alleine erzeugen, um die Leistungsveränderung der 2J-MJSC durch die zusätzliche GaInNAs-Solarzelle bewerten zu können. Daher wurde im selben Epitaxieprozess in der MOVPE die GaInP/GaAs 2J-MJSC auch auf einen n-dotierten GaAs-Wafer (Zustand: „epi-ready“) abgeschieden. Eine daraus prozessierte 2J-MJSC wurde identisch wie die 3J-MJSC bei 650 °C für 20 min ausgeheilt, um eine sinnvolle Vergleichbarkeit mit der ausgeheilten 3J-MJSC zu gewährleisten. Die Materialqualität von GaAs und GaInP ist nach dem Wachstum für gewöhnlich bereits so hoch, dass ein Ausheilen eigentlich nicht erforderlich ist. Allerdings muss beachtet werden, dass die 3J-MJSC nach dem Überwachsprozess wegen dem enthaltenen GaInNAs noch ausgeheilt werden muss, um die maximale  $V_{OC}$  zu erreichen (vgl. Kap. 8.2). Dabei ist es unvermeidbar, dass die ebenfalls enthaltene 2J-MJSC mit ausgeheilt wird. Die Abb. 8.5 zeigt die IV-Charakterisierung der 2J-MJSC Referenz und der hergestellten 3J-MJSC unter Beleuchtung mit einem (a) AM1.5d- (normiert auf eine Intensität von 1000 W/m<sup>2</sup>) bzw. (b) AM0-Spektrum.



**Abbildung 8.5.:** IV-Charakterisierung der hergestellten GaAs/GaInP/GaInNAs 3J-MJSC mit RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min (rot) und der GaAs/GaInP 2J-MJSC Referenz ohne RTA-Prozess (hellblau) und mit RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min (dunkelblau). Die Solarzellen wurden (a) mit einem AM1.5d-Spektrum ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) und (b) mit einem AM0-Spektrum ( $1367 \text{ W/m}^2$ ) beleuchtet.

In der Tab. 8.3 sind die daraus entnommenen Kenngrößen  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  und FF zusammengestellt. Die nicht ausgeheilte 2J-MJSC Referenz (hellblau) erreicht unter AM1.5d eine etwas geringere  $V_{OC}$ , aber eine leicht höhere  $J_{SC}$  als die bei 650 °C für 20 min ausgeheilte 2J-MJSC Referenz (dunkelblau). Dieser Trend bleibt auch unter Beleuchtung mit AM0 erhalten. Die FF beider Solarzellen sind unter AM0 etwas geringer als unter AM1.5d. Durch die höheren Stromdichten unter AM0 fallen hier die relativ hohen Serienwiderstände der Vorderseitenkontakte stärker ins Gewicht (vgl. Kap. 4). In der Literatur finden sich hauptsächlich Messungen von MJSC ohne Konzentration unter Verwendung eines AM1.5g-Spektrums (mit einer Intensität von  $1000 \text{ W/m}^2$ ). Diese Beleuchtungsbedingung ist allerdings in guter Näherung vergleichbar mit dem für diese Arbeit verwendeten AM1.5d-Spektrum, da dessen Intensität ebenfalls auf  $1000 \text{ W/m}^2$  normiert wurde. So erreicht nach Literaturangaben eine entspiegelte, hochqualitative GaInP/GaAs 2J-MJSC eine  $V_{OC}$  im Bereich von 2,39 V - 2,49 V und eine  $J_{SC}$  von etwa  $14,0 \text{ mA/cm}^2$  -  $14,2 \text{ mA/cm}^2$  (AM1.5g) [TIKO97] [KBO94]. Geht man von etwa 30 % Verlusten durch Reflexion aus, so würde sich für eine nicht entspiegelte Solarzelle eine  $J_{SC}$  von etwa  $9,9 \text{ mA/cm}^2$  abschätzen lassen. Dieser Wert liegt sehr nahe bei der  $J_{SC}$ ,

	$V_{OC}$ (V)		$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		FF (%)	
	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0	AM1.5d	AM0
2J-GaInP/GaAs (o. RTA)	2,29	2,34	9,95	11,23	84	77
2J-GaInP/GaAs (m. RTA)	2,39	2,39	9,39	10,65	84	82
3J-GaInP/GaAs/GaInNAs (m. RTA)	2,59	2,48	8,82	9,80	66	64

**Tabelle 8.3.:** Zusammenfassung der  $V_{OC}$ , der  $J_{SC}$  und des FF der GaInP/GaAs 2J-MJSC Referenz ohne und mit RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min und der GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC mit RTA-Prozess bei 650 °C für 20 min. Die Kenngrößen wurden unter Beleuchtung mit einem AM1.5d- (1000 W/m<sup>2</sup>) bzw. AM0-Spektrum (1353 W/m<sup>2</sup>) erhalten.

die die 2J-MJSC Referenz ohne Ausheilen erzeugt. Wenn man zusätzlich berücksichtigt, dass die offene Klemmspannung leicht abnimmt, wenn die Stromdichte verringert wird, so kann man erkennen, dass die offene Klemmspannung der Literaturangaben ebenfalls sehr nahe an dem Wert der 2J-MJSC Referenz liegt. Die GaInP/GaAs 2J-MJSC Referenz dieser Arbeit erreicht damit eine sehr hohe Güte. Allerdings wird offensichtlich, dass der RTA-Prozess auch einen Einfluss auf die IV-Charakteristik der 2J-MJSC besitzt. Die möglichen Ursachen hierfür sollen im Folgenden diskutiert werden. In der Literatur finden sich keine Hinweise darauf, dass die GaAs-Materialqualität durch Ausheilen positiv beeinflusst wird, wenn das Material bereits bei hohen Temperaturen von etwa 600 °C gewachsen wurde. Es kann daher mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die Steigerung der  $V_{OC}$  auf ein Ausheilen von Materialdefekten im GaAs zurückzuführen ist. Der Rückgang der  $J_{SC}$  steht mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls nicht mit der GaAs-Komponentensolarzelle in Verbindung. Da die GaAs-Teilzelle unter AM1.5d und AM0 normalerweise etwas mehr Strom als die GaInP-Teilsolarzelle erzeugt (vgl. Kap. 2.1), wäre hier eine gewisse Toleranz vorhanden. Demzufolge müsste der Rückgang in der Diffusionslänge der Ladungsträger so stark ausfallen, dass eine negative Auswirkung auf die offene Klemmspannung der GaAs-Teilzelle und damit auf die offene Klemmspannung der 2J-MJSC zu erwarten wäre. Dieses Verhalten kann allerdings nicht beobachtet werden. Demgegenüber werden in der Literatur von möglichen Auswirkungen des RTA-Prozesses auf GaInP berichtet. Nach dem Wachstum liegt der GaInP-Kristall normalerweise in „geordneter“ Form (Cu-Pt Ordnung) vor. Das bedeutet, dass die Gruppe-III Atome (Ga und In) geordnet auf den Gruppe-III Plätzen der Untergitter liegen. Die Bandlücke für geordnetes und auf GaAs gitterangepasstes GaInP liegt bei den üblichen 1,86 eV bei Gitteranpassung auf GaAs. Werden die Gruppe-III Atome allerdings in eine ungeordnete Form gebracht (d.h. sie befinden sich in rein zufälliger Art und Weise auf den Gruppe-III Gitterplätzen), dann spricht man von „ungeordnetem“ GaInP. Die Unordnung kann z.B. durch thermisches Ausheilen erzeugt werden. Messungen haben gezeigt, dass diese GaInP-Modifikation - je nach Grad der Unordnung - eine um etwa 90 meV höhere Bandlücke

aufweist [DMH<sup>+</sup>95] [GDM<sup>+</sup>88]. Auf Grundlage dieser Literaturberichte ist es nun äußerst naheliegend, dass eine höhere Bandlücke des „ungeordneten“ GaInP den insgesamt um etwa 100 mV höhere offene Klemmspannung der ausgeheilten 2J-Solarzelle bedingt. Der Rückgang in der Kurzschlussstromdichte würde sich dann ebenfalls durch die verschobene Absorptionskante des GaInP erklären lassen. Die ohnehin bereits limitierend wirkende GaInP-Teilsolarzelle würde somit nochmals weniger Photonen absorbieren und den Gesamtstrom weiter verringern. Zusätzlich könnte hinzukommen, dass die thermische Last während des Ausheilens die GaInP-Solarzelle durch eine Verringerung der Ladungsträger-Diffusionslänge degradiert. Die Tunnelverbindungen erscheinen dagegen relativ resistent gegenüber dem durchgeführten RTA-Prozess zu sein. Ein starkes Ausdiffundieren der Dotierstoffe aus den dünnen, aber hoch dotierten Schichten würde sich mit einem parasitären Spannungsabfall bemerkbar machen. In diesem Fall müsste die  $V_{OC}$  abnehmen und nicht wie beobachtet ansteigen. In welchem Verhältnis sich die offene Klemmspannung der 2J-MJSC auf die enthaltenen Teilsolarzellen verteilt, ist nicht unmittelbar zu erkennen. Aber aufgrund von Erfahrungswerten kann die Spannungsverteilung in der nicht ausgeheilten Probe in etwa zu 1,02 V (GaAs) + 1,27 V (GaInP) = 2,29 V (2J) abgeschätzt werden. Die IV-Kurve der ausgeheilten 3J-MJSC mit dem enthaltenen GaInNAs (rot) ist ebenfalls in Abb. 8.5 dargestellt und in Tab. 8.3 enthalten. Diese Solarzelle erzeugt unter Beleuchtung mit einem AM1.5d-Spektrum die höchste offene Klemmspannung, aber auch die geringste Kurzschlussstromdichte im Vergleich mit den 2J-MJSC-Referenzen. Auch unter Beleuchtung mit einem AM0-Spektrum erreicht die 3J-Solarzelle eine höhere  $V_{OC}$  als die 2J-MJSC Referenzen. Die  $V_{OC}$  ist allerdings etwas geringer als unter AM1.5d. Die  $J_{SC}$  ist unter AM0 höher als unter AM1.5d aber insgesamt geringer als die der 2J-MJSC. Zunächst ist klar zu erkennen, dass die GaInNAs-Teilsolarzelle die Gesamtspannung der 3J-MJSC, im Vergleich zu den 2J-MJSC Referenzen, um mindestens 0,2 V unter AM1.5d und um mindestens 0,1 V unter AM0 erhöht. Ein exakter Wert kann an dieser Stelle nicht angegeben werden, denn die GaAs- und GaInP-Teilsolarzellen auf dem MBE-Material erreichen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht die Materialqualität (siehe Diskussion des IQE-Spektrums zu Abb. 8.4) und damit die offene Klemmspannung, den sie auf einem „epi-ready“ Wafer erreichen können. Der direkte Vergleich mit der 2J-MJSC Referenz unterschätzt daher den Spannungsgewinn durch das GaInNAs. Die  $J_{SC}$  ist um 0,57 mA/cm<sup>2</sup> (AM1.5d) und um 0,82 mA/cm<sup>2</sup> (AM0) geringer als die der ausgeheilten 2J-MJSC Referenzen. Insbesondere unter AM1.5d nimmt der Photostrom der 3J-MJSC mit steigender Vorwärtsspannung deutlich schneller ab als der Photostrom der 2J-MJSC Referenzen. Unter AM0 ist dieses Verhalten ebenfalls zu erkennen, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt. Unter dem verwendeten AM1.5d-Spektrum limitiert mit hoher Wahrscheinlichkeit die GaInNAs-Teilsolarzelle den Photostrom der Gesamtsolarzelle über den kompletten Spannungsbereich. Sobald mit zunehmender Vorwärtsspannung die Breite der

Verarmungszone im p-i-n Übergang der GaInNAs-Teilsolarzelle verringert wird, nimmt der Photostrom der GaInNAs-Teilsolarzelle ab. Die verringerte Stromproduktion im GaInNAs wirkt sich sofort auf die Gesamtsolarzelle aus. Die GaInP- und GaAs-Teilsolarzellen besitzen hingegen eine relativ schmale Verarmungszone. Der Photostrom in diesen Teilsolarzellen beruht zum Großteil auf der Diffusion von Ladungsträgern und ist daher weitgehend unabhängig von der angelegten Vorwärtsspannung. Die Berechnungen der Photostromdichten auf Grundlage der IQE der 3J-MJSC (vgl. Tab. 8.3) hatten erwarten lassen, dass unter einem AM1.5d-Spektrum die GaInP-Teilsolarzelle den Stromfluss limitieren würde. Diese Erwartung zeigt sich nicht in der Messung. Wegen der Neuartigkeit der hergestellten 3J-MJSC ist es möglich, dass der Sonnensimulator aufgrund der fehlenden Primärreferenz nicht optimal kalibriert werden konnte und somit die Verteilung von Leistung auf verschiedene Wellenlängenbereichen anders ist als unter realem Sonnenlicht.

Die IV-Kennlinie der 3J-MJSC unter Beleuchtung mit dem AM0-Spektrum zeigt zuerst nur eine geringer Änderung des Photostroms mit der Vorwärtsspannung. Erst ab etwa 1,6 V nimmt der Photostrom mit ansteigender Spannung rasch ab. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei Spannungen unter 1,6 V die GaInP-Teilsolarzelle den Photostrom limitiert und erst mit zunehmender Spannung die Stromerzeugung in der GaInNAs-Teilsolarzelle durch die verringerte Verarmungszone begrenzend wird. Dieses Verhalten entspricht auch der Erwartung aufgrund der berechneten Stromdichten unter AM0. Der im Gegensatz zur 2J-MJSC Referenz verringerte FF unter beiden Beleuchtungsspektren lässt sich ebenfalls hauptsächlich mit der Spannungsabhängigkeit des Photostroms erklären. Die hergestellte GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC erreicht unter AM1.5d eine Energiekonversionseffizienz  $\eta$  von 15 % (AM0: 12 %). Ohne die Spiegelverluste würde der Wirkungsgrad abgeschätzt etwa 22 % (AM0: 17 %) betragen.

Literaturberichte über GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC, die in einem MBE/MOVPE-Hybridprozess hergestellt wurden, gibt zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht. Die vorhandenen Verweise beziehen sich auf GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC, die vollständig im MBE-Prozesses entstanden sind. Wie zuvor können hier nur Messungen unter AM1.5g und AM0 zitiert werden, die aber aufgrund derselben Beleuchtungsintensität relativ konsistent vergleichbar sind. So berichten z.B. Aho et al. von einer solchen unverspiegelten Solarzelle, die neben einer offenen Klemmspannung von 2,50 V (FF: 81 %) eine  $J_{SC}$  von 9 mA/cm<sup>2</sup> erreicht (AM1.5g) [ATP<sup>+</sup>10]. Die  $V_{OC}$  dieser Solarzelle ist um etwa 90 mV geringer als die, welche die in dieser Arbeit vorgestellten 3J-Solarzelle erzeugt. Im Gegensatz dazu erreicht die Solarzelle von Aho et al. einen deutlich höheren FF und die etwas höhere  $J_{SC}$ . Diese Werte legen nahe, dass die Stromproduktion im verwendeten GaInNAs hier weniger stark von der Breite der Verarmungszone abhängig ist. Das bedeutet, dass entweder deutlich größere Diffusionslängen erzielt worden sind oder die Bandlücke des GaInNAs deutlich auf Werte von unterhalb 1,0 eV abgesenkt wurde. Die Tatsache, dass

der  $V_{OC}$  der Solarzelle allerdings vergleichsweise gering ist, machen eher letzteres wahrscheinlich. Eine hohe Diffusionslänge zusammen mit einer  $E_g = 1,0$  eV im GaInNAs sollte sich in einem relativ hohem  $V_{OC}$  der GaInNAs-Solarzelle bemerkbar machen, der dann eigentlich auch in einer relativ hohen  $V_{OC}$  der Gesamtsolarzelle resultieren sollte.

Neben diesem Literaturbeispiel gibt es aber auch bereits erste kommerziell erhältliche MJSC, die GaInNAs-Material enthalten. So bietet die US-Amerikanische Firma „Solar Junction“<sup>2</sup> als erstes Unternehmen eine GaInP/GaAs/GaInN(Sb)As 3J-MJSC an. Mit dieser Technologie gelang es der Firma im Jahr 2013 einen neuen Weltrekord in der Energiekonversionseffizienz aufzustellen. Die präsentierte Solarzelle erreichte einen Wirkungsgrad von 44 % (AM1.5d und unter 942-facher Konzentration) [GEH<sup>+</sup>13]. Zusätzliche detailliertere Messergebnisse dieser Zelle wurden nicht veröffentlicht und sind auch bzgl. der Serienprodukte nicht frei verfügbar. Eine so hohe Effizienz ist allerdings nur mit einem sehr hohen Füllfaktor  $> 80$  % und einer Kurzschlussstromdichte, die durch das GaInN(Sb)As nicht limitiert wird, zu erreichen. Es ist anzunehmen, dass die offene Klemmspannung dieser Zelle die in dieser Arbeit vorgestellten Werte bei gleichen Messbedingungen übertreffen würde. Die Ergebnisse von Solar Junction legen nahe, dass hier ein Durchbruch in der Diffusionslänge der Ladungsträger im GaInN(Sb)As erzielt worden ist. Möglicherweise wird dieser Fortschritt begünstigt durch die Verwendung von Sb als zusätzlicher Komponente im GaInNAs [SYW12].

Die US-amerikanische Firma „Spectrolab“<sup>3</sup> zeigt eine GaInP/GaAs/Ge MJSC mit Entspiegelung. Diese Solarzelle erreicht unter Beleuchtung mit AM1.5g eine  $V_{OC}$  von 2,62 V (FF: 85 %) und eine  $J_{SC}$  von 14,37 mA/cm<sup>2</sup> [GEHW11]. Bei Berücksichtigung der fehlenden Entspiegelung der GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-MJSC aus dieser Arbeit wird deutlich, dass die erreichte  $V_{OC}$  in etwa gleich der von der Spectrolab gezeigten Solarzelle ist. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass die  $V_{OC}$  der in dieser Arbeit gezeigten Solarzelle höher sein würde, wenn die GaInP- und GaAs-Teilsolarzellen auf dem MBE-Material ihr volles Leistungspotential erreichen würden. Verringert man die  $J_{SC}$  der Solarzelle von Spectrolab um 30 % auf einen Wert, den diese Zelle in etwa ohne Entspiegelung erreichen würde, dann liegt diese Stromdichte noch etwa 1 mA/cm<sup>2</sup> über der  $J_{SC}$  der 3J-MJSC dieser Arbeit bei gleicher Beleuchtungsintensität. Hierbei wirken sich sowohl das GaInNAs als auch das GaInP limitierend aus, denn beide Teilsolarzellen erreichen in der gezeigten 3J-MJSC noch nicht ihre praktisch mögliche Quanteneffizienz.

Ferner wird vom Projektpartner AS für die Serienfertigung von GaInP/GaAs/Ge MJSC mit Entspiegelung unter AM0 eine mittlere offene Klemmspannung von 2,70 V und eine mittlere Kurzschlussstromdichte von 17,2 mA/cm<sup>2</sup> angegeben [Gmb14]. Diese offene Klemmspannung ist etwas höher als die der in dieser Arbeit gezeigten 3J-MJSC. Wenn

---

<sup>2</sup>www.sj-solar.com

<sup>3</sup>www.spectrolab.com

der Hybridprozess noch weiter optimiert werden würde, sodass die GaInP- und GaAs-Schichten nicht mehr degradieren, dann wären hier mindestens gleichwertige Spannungen zu erwarten. Ein ähnlicher Schluss lässt auch der Vergleich der Stromdichten zu. Wenn man Spiegelverluste von 30 % berücksichtigt, dann liegt die mittlere  $J_{SC}$  der Seriensolarzellen unter Beleuchtung mit AM0 in etwa  $2 \text{ mA/cm}^2$  über der 3J-MJSC dieser Arbeit. Der relativ geringe Füllfaktor der Solarzellen aus dieser Arbeit verhindert zusätzlich das Erreichen eines Wirkungsgrades die mit den Solarzellen von Spectrolab und AS vergleichbar wäre. Der Wirkungsgrad der Solarzellen beider Firmen liegt bei etwa 29,5 %.

Zusammenfassend belegen die gezeigten Ergebnisse das Potential des Hybridprozesses zur Herstellung einer 3J-MJSC mit GaInNAs-Material. Der Vergleich mit MJSC nach dem Stand der Technik macht deutlich, dass der Hybridprozess noch weiter optimiert werden muss, damit alle Bestandteile der MJSC ihre maximale Leistung liefern können. Die gezeigten 3J-MJSC liefert aber schon jetzt eine höhere offene Klemmspannung als eine Vergleichsreferenz ohne GaInNAs-Teilsolarzelle. Die enthaltene GaInNAs-Teilsolarzelle darin erreicht hohe IQE-Werte und zeigt keine erkennbare Degradation durch den Überwachsvorgang mittels MOVPE.

## 9. Zusammenfassung

Das Marktpotential für hocheffiziente Solarzellen auf Basis der III-V Halbleiter ist nach wie vor sehr hoch. Die primären Anwendungsfelder für solche Solarzellen sind Konzentratorphotovoltaik-Kraftwerke (CPV) auf der Erde und Stromgeneratoren im Weltraum. Diese beiden Anwendungen profitieren direkt von einer Steigerung der Energiekonversionseffizienz der Solarzellen durch eine höhere Stromproduktion bei gleicher Systemgröße (CPV) und durch ein geringeres Leistungsgewicht (Stromgenerator). Eine vielversprechende Technologie um die Effizienz gängiger GaInP/GaAs/Ge-Mehrfachsolarzellen zu erhöhen ist die Verwendung einer GaInNAs-Verbindung mit einer Energielücke von 1,0 eV. Durch deren im Vergleich zu Ge größeren Energielücke (damit kann potentiell eine höhere offene Klemmspannung erreicht werden) steigert dieses Material als Ersatz für die Ge-Teilsolarzelle die Leistung dieser Mehrfachsolarzelle. Ein Weltrekord mit einem Wirkungsgrad von 44,0 % (942-fach konzentriertes Sonnenlicht) wurde durch die Verwendung einer GaInN(Sb)As-Verbindungen erreicht [GEH<sup>+</sup>13]. Dieses Material in der erforderlichen Qualität herzustellen ist bisher allerdings nur mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gelungen [SYW12]. Auch die darauf basierenden Mehrfachsolarzellen wurden komplett im MBE-Prozess hergestellt. Eine solche Massenfertigung von Solarzellen mit der MBE-Technologie wird aber durch relativ hohe Kosten und Prozessdauern schnell wirtschaftlich unrentabel. Zumal hochqualitative GaInP- und GaAs-Schichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) mit höherer Geschwindigkeit und kostengünstiger produziert werden können [Hen13].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden GaInP/GaAs/GaInNAs 3J-Mehrfachsolarzellen in einem MBE/MOVPE-Hybridprozess hergestellt und untersucht. Der verwendete Hybridprozess, bei dem nur die GaInNAs-Teilsolarzelle mittels MBE hergestellt wird, kombiniert diese beiden Technologien und setzt sie entsprechend ihrer jeweiligen Vorteile ein. Ermöglicht wurde dies durch eine Kooperation der Universität Würzburg mit dem Industriepartner der AZUR SPACE Solar Power GmbH, die das MOVPE-Wachstums übernommen hat. Alle MBE-Arbeiten und die damit verbundenen Experimente wurden vom Verfasser dieser Arbeit durchgeführt. Die gezeigten Ergebnisse bestätigen grundsätzlich die Machbarkeit des Hybridprozesses, denn eine Degradation des mittels MBE hergestellten GaInNAs-Materials durch die Atmosphäre im MOVPE-Reaktor konnte nicht festgestellt werden. Dieses Resultat wurde von im Hybridprozess hergestellten 3J-Mehrfachsolarzellen, die

GaInNAs-Teilsolarzellen enthalten, bekräftigt. Die offene Klemmspannung einer gezeigten Solarzelle erreichte bereits 2,59 V (AM1.5d) bzw. 2,48 V (AM0) und liegt damit jeweils über einer als Referenz hergestellten 2J-Mehrfachsolarzelle ohne GaInNAs. Die mittlere interne Quanteneffizienz der enthaltenen GaInNAs-Teilsolarzelle liegt bei 79 %. Die Berechnungen auf Grundlage dieser Effizienz unter Beleuchtung mit AM1.5d und unter Beleuchtung mit AM0 zeigten, dass nicht die enthaltene GaInNAs-Teilsolarzelle Strom limitierend wirkt, sondern die mittels MOVPE gewachsene GaInP-Teilsolarzelle. Die experimentell bestimmte Kurzschlussstromdichte der hergestellten Mehrfachsolarzelle ist wegen dieser Limitierung etwas geringer als die der 2J-Referenzsolarzelle. Der MOVPE-Überwachsungsvorgang bietet zwar noch weiteres Verbesserungspotential, aber es ist naheliegend, dass der Anwachsungsvorgang auf dem MBE-Material soweit optimiert werden kann, dass die aufgewachsenen GaInP- und GaAs-Schichten frei von Degradation bleiben. Damit bietet der Hybridprozess perspektivisch das Potential günstigerer Produktionskosten in der Epitaxie von Mehrfachsolarzellen mit verdünnten Nitriden zu erreichen als es ausschließlich mittels MBE möglich ist.

Im Vorfeld zur Herstellung der 3J-Mehrfachsolarzellen wurden umfassende Optimierungsarbeiten des MBE-Prozesses zur Herstellung der GaInNAs-Teilsolarzelle durchgeführt. So wurde insbesondere festgestellt, dass das As/III-Verhältnis während dem Wachstum einen entscheidenden Einfluss auf die elektrisch aktive Dotierung des GaInNAs-Materials besitzt. Die elektrisch aktive Dotierung wiederum beeinflusst sehr stark die Ausdehnung der Raumladungszone in den als p-i-n-Struktur hergestellten GaInNAs-Solarzellen und hat damit einen direkten Einfluss auf deren Stromerzeugung. In der Tendenz zeigte sich eine Zunahme der Stromerzeugung der GaInNAs-Teilsolarzellen bei einer gleichzeitigen Abnahme ihrer offenen Klemmspannung, sobald das As/III-Verhältnis während des Wachstums reduziert wurde. Durch eine sehr exakte Kalibration des As/III-Verhältnisses konnte ein bestmöglicher Kompromiss zwischen offener Klemmspannung und Stromerzeugung gefunden werden. Eine gezeigte GaInNAs-Einfachsolarzelle erreichte eine mittlere interne Quanteneffizienz von 88 % und eine offene Klemmspannung von 341 mV (AM1.5d) bzw. 351 mV (AM0). Berechnungen auf Grundlage der Quanteneffizienz ergaben, dass diese Solarzelle integriert in eine 3J-Mehrfachsolarzelle unter dem Beleuchtungsspektrum AM1.5g eine Stromdichte von 14,2 mA/cm<sup>2</sup> und unter AM0 von 17,6 mA/cm<sup>2</sup> erzeugen würde. Diese Stromdichten sind so hoch, dass diese GaInNAs-Solarzelle die Stromproduktion der GaInP- und GaAs-Teilsolarzellen in einer gängigen Mehrfachsolarzelle erreicht und keine Ladungsträgerverluste auftreten würden. Aufgrund ihrer höheren offenen Klemmspannung gegenüber einer Ge-Teilsolarzelle bietet diese GaInNAs-Teilsolarzelle das Potential die Effizienz der Mehrfachsolarzelle zu steigern. Messungen der Dotierkonzentration in der GaInNAs-Schicht dieser Solarzelle ergaben extrem geringe Werte im Bereich von  $1 \times 10^{14}$  1/cm<sup>3</sup> bis  $1 \times 10^{15}$  1/cm<sup>3</sup> (p-Leitung). In Ergänzung zu den Optimierungen des

As/III-Verhältnisses konnte gezeigt werden, dass sich ein Übergang von p- zu n-Leitung im GaInNAs mit der Verringerung des As/III-Verhältnisses erzeugen lässt. Nahe des Übergangsbereiches wurden sehr geringe Dotierungen erreicht, die sich durch eine hohe Stromproduktion aufgrund der Ausbildung einer extrem breiten Verarmungszone gezeigt haben. Durch eine reduzierte offene Klemmspannung der bei relativ geringen As/III-Verhältnissen hergestellten Solarzellen mit n-leitendem GaInNAs konnte auf das Vorhandensein von elektrisch aktiven Defekten geschlossen werden. Generell konnten die gemessenen elektrisch aktiven Dotierkonzentrationen im Bereich von üblicherweise  $10^{16}$   $1/\text{cm}^3$  mit hoher Wahrscheinlichkeit auf elektrisch aktive Kristalldefekte im GaInNAs zurückgeführt werden. Eine Kontamination des Materials mit Kohlenstoffatomen in dieser Größenordnung wurde ausgeschlossen.

Grundsätzlich ist es, trotz der durchgeführten Optimierungen, herausfordernd eine GaInNAs-Schicht mit einer Dicke von mehr als  $1 \mu\text{m}$  vollständig zu verarmen. Als Alternative dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Wachstumstechnik entwickelt, mit der auch in Bereichen außerhalb der Raumladungszone ein Potentialgradient erzeugt werden kann und somit die Extraktion von photogenerierten Ladungsträgern unterstützt wird. Das Potentialgefälle wurde durch einen Gradienten im Kompositionsprofil des GaInNAs-Materials erreicht, der wiederum einen Gradienten in der GaInNAs-Energielücke verursacht hat. Eine besondere Herausforderung beim Wachstum von GaInNAs-Schichten mit Kompositionsgradient war deren Gitteranpassung auf GaAs zu erhalten. Diese Aufgabe konnte gelöst werden indem der Kompositionsgradient durch die Gallium-Wachstumsrate gesteuert wurde, welche das Indium:Gallium- und das Stickstoff:Arsen-Verhältnis simultan und in vergleichbarer Relation ändert. Mit dieser Wachstumstechnik wurden GaInNAs-Schichten mit Energielückengradient von bis zu  $39 \text{ meV}$  über  $1 \mu\text{m}$  und mittlerer Gitterfehlanpassung von nur  $0,027 \%$  hergestellt. Die Untersuchung deren Photolumineszenz bei Anregung von verschiedenen Seiten zeigte eindeutig einen Ladungsträgerdrift in Richtung des Energielückengradienten, der auf das Kompositionsprofil zurückgeführt werden konnte. Die Gradientenschichten wurden in eine Solarzellenstruktur integriert und diese Solarzellen zeigten gegenüber den Referenzsolarzellen ohne Gradient eine verbesserte Extraktion von Ladungsträgern durch eine um bis zu  $8 \%$  gesteigerte mittlere externe Quanteneffizienz. Allerdings stand diesen positiven Effekten gegenüber, dass sich die Absorptionskante zu höheren Energien verschoben hat und die offene Klemmspannung um  $20 \text{ mV}$  reduziert wurde. Die Ergebnisse zeigten insgesamt das Funktionsprinzip des Kompositionsgradienten und machen deutlich, dass der komplexe Wachstumsprozess weitere Optimierungen ermöglicht, die sein Potential vollständig ausschöpfen lassen.

Die Verwendung von verdünnten Nitriden als Material macht üblicherweise ein Ausheilen nach dem Wachstum erforderlich. Im Zuge der Optimierungen des GaInNAs-Materials wurde die Ausheiltemperatur im „rapid thermal annealing“-Prozess speziell

für die GaInNAs-Solarzelle optimiert. Das Ausheilen der Proben bei einer Temperatur von 650 °C für 20 min erzeugte Solarzellen mit den besten Leistungen. Die Steigerung der Materialqualität äußerte sich hauptsächlich durch eine höhere offene Klemmspannung der Solarzellen. Es konnten Werte für die Differenz zwischen der Energielücke und der offenen Klemmspannung  $E_g/e - V_{OC}$  von 554 mV erreicht werden.

Weiterhin wurde die Diffusionslänge der Ladungsträger in GaInNAs-Schichten anhand von Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit unterschiedlicher GaInNAs-Schichtdicke und bekannter Dotierung zu  $470 \text{ nm} \pm 250 \text{ nm}$  abgeschätzt. Mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz konnte die Ladungsträgerlebensdauer in einer GaInNAs-Schicht zu  $0,9 \text{ ns} \pm 0,05 \text{ ns}$  bestimmt werden. Des Weiteren konnten die Gitteranpassung des Materials auf GaAs und das Einstellen einer Energielücke von 1,0 eV routinemäßig erreicht werden. Die Prozessierung von Solarzellen auf Vollwafern wurde etabliert und mit guten und reproduzierbaren Ergebnissen evaluiert. Zudem wurde die verwendete MBE-Wachstumschamber systematisch auf die Emission von Verunreinigungen während des Wachstums untersucht und die Homogenität der Solarzellen auf einem 3 Zoll Wafer ortsabhängig aufgelöst.

## 10. Summary

The market potential for high efficiency solar cells based on III-V semiconductors is still very strong. The primary areas of application for such solar cells are concentrator photovoltaic power plants (CPV) on earth and power generators in space. This applications both benefit directly from an increase of the energy conversion efficiency of the solar cells through an increased generation of electricity (CPV) or through a lower power-weight ratio (power generator). A promising technology to increase the efficiency of current GaInP/GaAs/Ge multi-junction solar cells is the utilization of a GaInNAs alloy with an energy gap of 1.0 eV. Because of the higher band gap (higher open circuit voltages are possible) compared to Ge this material increases the performance of this multi-junction solar cell as replacement for the Ge-subcell. A world record efficiency of 44,0 % (942-fold concentrated sunlight) was achieved by the usage of a GaInN(Sb)As-junction [GEH<sup>+</sup>13]. Up to now, the manufacturing of this material in the required quality was achieved only by molecular beam epitaxy (MBE) [SYW12]. Furthermore the multi-junction solar cells, in which the GaInNAs material is integrated, have been produced completely by the MBE process. However, such a mass production of solar cells with the MBE technology gets rapidly uneconomic due to its high costs and processing time. Especially high quality GaInP and GaAs layers can be fabricated by metal organic vapor epitaxy (MOVPE) resulting in lower costs and higher speeds [Hen13].

In scope of this work GaInP/GaAs/GaInNAs 3J multi-junction solar cells have been produced by a MBE/MOVPE hybrid process and were investigated. The applied hybrid process, which only produces the GaInNAs sub cell by means of MBE, combines both technologies and uses them according to their advantages. We were enabled to by the cooperation of the University of Würzburg with the industrial partner the AZUR SPACE solar power GmbH, who was responsible for the MOVPE growth. All MBE works and the associated experiments were performed by the author of this work. The shown results confirm the feasibility of the hybrid process in principle, because a degradation of the GaInNAs material grown by MBE could not be found. This result was reconfirmed by 3J multi-junction solar cells, which contain GaInNAs sub cells. The open circuit voltage of one shown solar cell already reached 2.59 V (AM1.5d) and 2.48 V (AM0), respectively and outperformed in terms of voltage a produced 2J multi-junction solar cell without GaInNAs. The averaged internal quantum efficiency of the included GaInNAs sub cell

reached 79 %. The calculations based on this efficiency under illumination with AM1.5d and under illumination with AM0 showed that not the included GaInNAs sub cell is limiting the current but the by means of MOVPE grown GaInP sub cell. The short current density under experimental conditions is somewhat lower than the one of the 2J reference solar cell due to this limitation. The MOVPE overgrowth indeed offers further potential for optimization, however, it is plausible that the initial growth procedure running on the MBE material can be optimized far enough to the point that the overgrown GaInP and GaAs layer remain degradation free. Thereby, the hybrid process offers perspective the potential to reach lower production costs in the epitaxy of multi-junction solar cells including diluted nitrides as it is possible with the MBE method only.

Previous to the production of the 3J multi-junction solar cells comprehensive optimizations of the MBE process to produce the GaInNAs sub cell have been performed. First and foremost it was found that the As/III ratio during the growth has a critical influence on the electrical active doping of the GaInNAs material. However, the electrical active doping affects the extension of the depletion layer in the as p-i-n structure produced GaInNAs solar cells very strongly, which is directly related to their current generation. In general it was found that the increase of the current generation of the GaInNAs sub cell comes along with a decrease of its open circuit voltage as soon as the As/III ratio during the growth was lowered. Due to a very precise calibration of the As/III ratio a best possible compromise between the open circuit voltage and the current generation was found. A shown GaInNAs single-junction solar cell reached an averaged internal quantum efficiency of 88 % and an open circuit voltage of 341 mV (AM1.5d) and 351 mV (AM0), respectively. Calculations based on the quantum efficiency showed that this solar cell integrated in a 3J multi-junction solar cell would produce a current density of 14.2 mA/cm<sup>2</sup> under the illumination spectrum AM1.5g and a current density of 17.6 mA/cm<sup>2</sup> under AM0. With such high current densities the GaInNAs solar cell reaches the current generation of the GaInP and GaAs sub cells in a current multi-junction solar cell and no charge carrier loss would occur. Due to its increased open circuit voltage, compared to a Ge sub cell, this GaInNAs sub cell indeed offers the potential to increase the efficiency of the multi-junction solar cell. Doping concentration measurements of the GaInNAs layer showed extremely low doping densities in the range between  $1 \times 10^{14}$  1/cm<sup>3</sup> and  $1 \times 10^{15}$  1/cm<sup>3</sup> (p-conductivity). In addition to the optimization of the As/III ratio we were able to show that a transition of p- to n-type conductivity of the GaInNAs material by reducing the As/III ratio can be induced. Close to the transition region a very low doping was achieved indicated by a high current generation due to the formation of an extreme broad depletion zone. Finding that the open circuit voltage of solar cells with n-type GaInNAs produced with relatively low As/III ratios is reduced, proved the existence of electrical active defects. So we can state, that the measured electrical active doping concentration in the range of typically

$1 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$  can be traced back to electrical active crystal defects in the GaInNAs layers with high probability. A contamination of the material with carbon atoms in this range was excluded.

Basically, despite the implemented optimizations it is challenging to completely deplete a GaInNAs layer with a thickness of more than  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . So the author of this work was focused on an alternative to support the extraction of photo generated charge carriers by developing an alternative growth technique with which a potential gradient outside the depletion layer can be formed. The potential gradient was achieved by a grading in the composition profile of the GaInNAs material which in turn generates a grading of the GaInNAs energy gap. A particular challenge during the growth of GaInNAs layers with composition grading was to maintain the lattice matching to GaAs. This challenge was solved by controlling the composition gradient with the gallium growth rate, which changes the indium:gallium and the nitrogen:arsenic ratio simultaneously and in a comparable ratio. Using this growth technique GaInNAs layers with energy gap gradings up to  $39 \text{ meV}$  across  $1 \text{ }\mu\text{m}$  and averaged lattice mismatch as low as  $0.027 \%$  were produced. The investigation of their photoluminescence under excitation from different sides showed clearly a charge carrier drift in the direction of the energy gap gradient which could be attributed to the composition profile. Moreover, the graded layers were integrated in solar cell structures. These showed an improved extraction of charge carriers, illustrated by an up to  $8 \%$  increased averaged external quantum efficiency compared to a reference solar cell without gradient. However, the onset of absorption was moved to higher energies and the open circuit voltage was reduced by  $20 \text{ mV}$ . Altogether these results show the working principle of the composition gradient and make clear that the complex growth process enables further optimizations to fully make use of its capability.

The usage of dilute nitrides as material usually requires a post growth annealing. In scope of the optimizations of the GaInNAs material the annealing temperature during the rapid thermal annealing process was optimized especially for GaInNAs solar cells. The annealing of samples at a temperature of  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $20 \text{ min}$  produced solar cells with the best performance. The increased material quality was mostly shown by an increased open circuit voltage of the solar cells. Values for the difference between the energy gap and the open circuit voltage  $E_g/e - V_{OC}$  of  $554 \text{ mV}$  were reached.

Moreover, the diffusion length of the charge carriers in GaInNAs layers was estimated to  $470 \text{ nm} \pm 250 \text{ nm}$  based on measurements of the external quantum efficiency of solar cells with different GaInNAs layer thicknesses and known doping concentrations. By means of time-resolved photoluminescence it was possible to estimate the charge carrier life time to  $0,9 \text{ ns} \pm 0,05 \text{ ns}$ . Furthermore, the lattice matching of the material to GaAs and the calibration of an energy gap of  $1.0 \text{ eV}$  were attained routinely. The processing of solar cells was established as a full wafer process with high quality and reproducible results. In

course of this work, the MBE chamber was investigated in terms of emission of contamination during the growth and the homogeneity of the solar cells on a 3 inch wafer was resolved position-dependent.

## A. Literaturverzeichnis

- [AAL<sup>+</sup>02] T. Ahlgren, E.V. Ahlgren, J. Likonen, W. Li, and M. Pessa. Concentration of interstitial and substitutional nitrogen in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. *Applied Physics Letters*, 80:2314, 2002.
- [Age] European Space Agency. URL: [http://www.esa.int/ger/ESA\\_in\\_your\\_country/Germany/Erfolgsstory\\_Raumtransport\\_Wie\\_Phoenix\\_aus\\_der\\_Asche](http://www.esa.int/ger/ESA_in_your_country/Germany/Erfolgsstory_Raumtransport_Wie_Phoenix_aus_der_Asche) (besucht am 21.09.2015).
- [Ans96] B.E Anspaugh. *GaAs Solar Cell Radiation Handbook*. JPL Publication, 1996.
- [APK<sup>+</sup>14] A. Aho, V. Polojärvi, V. M. Korpijärvi, J. Salmi, A. Tukiainen, P. Laukkanen, and M. Guina. Composition dependent growth dynamics in molecular beam epitaxy of GaInNAs solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 124:150–158, 2014.
- [ATP<sup>+</sup>10] A. Aho, A. Tukiainen, V. Polojärvi, J. Salmi, and M. Guina. MBE growth of high current dilute III-V single and triple junction solar cells. pages 220–223. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2010.
- [ATPG14] A. Aho, A. Tukiainen, V. Polojärvi, and M. Guina. Performance assessment of multijunction solar cells incorporating GaInNAsSb. *Nanoscale Research Letters*, 9(61):1–7, 2014.
- [BBG<sup>+</sup>07] S.R. Bank, H. Bae, L.L. Goddard, H. B. Yuen, M.A. Wistey, R. Kudrawiec, and J.S. Harris. Recent Progress on 1.55- $\mu$ m Dilute-Nitride Lasers. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 43(9):779–785, 2007.
- [BFG03] A.A. Bonapasta, F. Filippone, and P. Giannozzi. Nitrogen passivation by atomic hydrogen in GaAs<sub>y</sub>N<sub>1-y</sub> and In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>N<sub>1-y</sub> alloys. *Physical Review B*, 68:115202, 2003.
- [BPF<sup>+</sup>09] D. Bisping, D. Pucicki, M. Fischer, S. Höfling, and A. Forchel. Influence of arsenic flux on the annealing properties of GaInNAs quantum wells for long

- wavelength laser applications around 1.6  $\mu\text{m}$ . *Journal of Crystal Growth*, 311:1517–1518, 2009.
- [BYW<sup>+</sup>05] S.R. Bank, H.B. Yuen, M. A. Wistey, V. Lordi, H. P. Bae, and J. S. Harris. Effects of growth temperature on the structural and optical properties of 1.55  $\mu\text{m}$  GaInNAsSb quantum wells grown on GaAs. *Applied Physics Letters*, 87:021908, 2005.
- [CABPR04] H. Carrère, A. Arnoult, E. Bedel-Pereira, and A. Ricard. Influence of radio frequency plasma cell conditions on the incorporation of nitrogen into GaAsN and GaInAsN. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 22(5):2448–2453, 2004.
- [Cla01] A.R. Clawson. Guide to references on III-V semiconductor chemical etching. *Materials Science and Engineering*, 31:1–438, 2001.
- [DHRS01] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, and H.W. Schock. A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67:145–150, 2001.
- [DMH<sup>+</sup>95] M.C. DeLong, D.J. Mowbray, R.A. Hogg, M.S. Skolnick, and J. E. Williams. Band gap of "completely disordered" Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P. *Applied Physics Letters*, 66:3185, 1995.
- [DPW<sup>+</sup>10] F. Dimroth, S.P. Philipps, E. Welsch, R. Kellenbenz, T. Roesener, V. Klinger, E. Oliva, M. Steiner, M. Meusel, W. Guter, and A.W. Bett. Promises of advanced Multi-Junction Solar Cells for the use in CPV-systems. pages 1231–1236. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, 2010.
- [FLOO06] S. Fahy, A. Lindsay, H. Ouerdane, and E.P. O'Reilly. Alloy scattering of n-type carriers in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. *Physical Review B*, 74:035203, 2006.
- [FO01] D.J. Friedman and J.M. Olson. Analysis of Ge Junctions for GaInP/GaAs/Ge Three-junction Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9:179–189, 2001.
- [GBCG<sup>+</sup>00] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, and A. Chenevas-Paule. Evidence of strong carrier localization below 100 K in a GaInNAs/GaAs single quantum well. *Applied Physics Letters*, 76(16):2241, 2000.

- [GDM<sup>+</sup>88] P. Gavrilovic, F.P. Dabkowski, K. Meehan, J.E. Williams, W. Stutius, K.C. Hsieh, N. Holonyak, M.A. Shahid, and S. Mahajan. Disordering of the ordered structure in MOCVD-grown GaInP and AlGaInP by impurity diffusion and thermal annealing. *Journal of Crystal Growth*, 93:426–433, 1988.
- [GEH<sup>+</sup>13] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21:1–11, 2013.
- [GEH<sup>+</sup>14] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 44). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22:701–710, 2014.
- [GEH<sup>+</sup>15] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23:1–9, 2015.
- [GEHW10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 36). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18:346–352, 2010.
- [GEHW11] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19:84–92, 2011.
- [GF02] J. F. Geisz and D. J. Friedmann. III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 17:769–777, 2002.
- [Gmb12] AZUR SPACE Solar Power GmbH. URL: [http://azurspace.com/images/pdfs/pi-2012-AzurSpace-Rekord\\_EN.pdf](http://azurspace.com/images/pdfs/pi-2012-AzurSpace-Rekord_EN.pdf) (besucht am 23.09.2015), November 2012.
- [Gmb14] AZUR SPACE Solar Power GmbH. 30 % Triple Junction GaAs Solar Cell. URL: [http://www.azurspace.com/images/pdfs/HNR\\_0003429-01-00.pdf](http://www.azurspace.com/images/pdfs/HNR_0003429-01-00.pdf) (besucht am 16.02.2014), April 2014.
- [GMV<sup>+</sup>11] V. Grillo, K. Mueller, K. Volz, F. Glas, T. Grieb, and A. Rosenauer. Strain, composition and disorder in ADF imaging of semiconductors. *Journal of Physics: Conference Series*, 326(1):1–10, 2011.
- [Gre03] M.A. Green. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Springer, 2003.

- [GWW<sup>+</sup>02] V. Gambin, H. Wonill, M. Wistey, H. Yuen, S.R. Bank, S.M. Kim, and J.S. Harris. GaInNAsSb for 1.3-1.6- $\mu$ m-long wavelength lasers grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(4):795–800, 2002.
- [Har05] J.S. Harris. The opportunities, successes and challenges for GaInNAsSb. *Journal of Crystal Growth*, 278:3–17, 2005.
- [HDE<sup>+</sup>00] M. Hetterich, M. D. Dawson, A. Yu. Egorov, D. Bernklau, and H. Riechert. Electronic states and band alignment in GaInNAs/GaAs quantum-well structures with low nitrogen content. *Applied Physics Letters*, 78(8):1030–1031, 2000.
- [Hen05] M. Henini. *Dilute Nitride Semiconductors*. Oxford, 2005.
- [Hen13] M. Henini. *Molecular Beam Epitaxy - From Research to Mass Production*. Elsevier, 2013.
- [HGB<sup>+</sup>02] W. Ha, V. Gambin, S.R. Bank, M. Wistey, H. Yuen, K. Seongsin, and J.S. Harris. Long-wavelength GaInNAs(Sb) lasers on GaAs. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 38(9):1260–1267, 2002.
- [HKK03] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyter, 2003.
- [Inc15] Spectrolab Inc. URL: <http://www.spectrolab.com/faqs-space.htm> (besucht am 23.09.2015), September 2015.
- [JBY<sup>+</sup>07] D. B. Jackrel, S. R. Bank, H. B. Yuen, M. A. Wistey, J. S. Harris, A. J. Ptak, S. W. Johnston, D. J. Friedman, and S. R. Kurtz. Dilute nitride GaInNAs and GaInNAsSb solar cells by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 101:114916, 2007.
- [JWZK03] A. Janotti, S.H. Wei, S.B. Zhang, and S. Kurtz. Interactions between nitrogen, hydrogen, and gallium vacancies in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys. *Physical Review B*, 67:161201, 2003.
- [KAJ<sup>+</sup>99] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, and B.E. Hammons. InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. *Applied Physics Letters*, 74(5):729–731, 1999.
- [KALR08] H.P. Komsa, E. Arola, E. Larkins, and T. T. Rantala. Band offset determination of the GaAs/GaAsN interface using the density functional theory method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 2008.

- [KAS<sup>+</sup>00] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, C.H. Seager, R.M. Sieg, and E.D. Jones. Minority carrier diffusion, defects, and localization in InGaAsN with 2 % nitrogen. *Applied Physics Letters*, 77(3):400–402, 2000.
- [KBO94] D.J. Friedman A.E. Kibbler C. Kramer K.A. Bertness, S.R. Kurtz and J.M. Olson. 29.5% efficient GaInP/GaAs tandem solar cells. *Applied Physics Letters*, 65:989, 1994.
- [KGF<sup>+</sup>00] S. Kurtz, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, A. Duda, N.H. Karam, R.R. King, J.H. Ermer, and D.E. Joslin. Modeling of electron diffusion length in GaInAsN solar cells. page 1210. IEEE Photovoltaic Specialists Conference 28, 2000.
- [KGF<sup>+</sup>05] S. Kurtz, J.F. Geisz, D.J. Friedman, A.J. Ptak, R.R. King, D.C. Law, and N.H. Karam. Collection of photocarriers in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  solar cells. pages 707–710. 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 2005.
- [KK02] M. Kondow and T. Kitatani. Molecular beam epitaxy of GaNAs and GaInNAs. *Semiconductor Science and Technology*, 17:746–754, 2002.
- [KKA<sup>+</sup>02] S.R. Kurtz, J.F. Klem, A.A. Allerman, R.M. Sieg, C.H. Seager, and E.D. Jones. Minority carrier diffusion and defects in InGaAsN grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 80(8):1379–1381, 2002.
- [KKR<sup>+</sup>01] R.J. Kaplar, D. Kwon, S.A. Ringel, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, E.D. Jones, and R.M. Sieg. Deep levels in p- and n-type InGaAsN for high-efficiency multi-junction III-V solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69(1):85–91, 2001.
- [KKS04] M. Kondow, T. Kitatani, and S. Shirakata. Annealing in GaInNAs system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(31):3229, 2004.
- [KTTP05] X. Kong, A. Trampert, E. Tournié, and K.H. Ploog. Decomposition in as-grown (Ga,In)(N,As) quantum wells. *Applied Physics Letters*, 87:171901, 2005.
- [KWG<sup>+</sup>01] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, and N. Karam. Structural changes during annealing of GaInAsN. *Applied Physics Letters*, 78(6):748–750, 2001.
- [KZ01] P.R.C. Kent and A. Zunger. Nitrogen pairs, triplets, and clusters in GaAs and GaP. *Applied Physics Letters*, 79:2339, 2001.

- [Liu05] J. Liu. *Photonic Devices*. Cambridge University Press, 2005.
- [LPAD01] W. Li, M. Pessa, T. Ahlgren, and J. Decker. Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79(8):1094–1096, 2001.
- [LPHK15] F. Langer, S. Perl, S. Höfling, and M. Kamp. p- to n-type conductivity transition in 1.0 eV GaInNAs solar cells controlled by the V/III ratio. *Journal of Applied Physics*, 106:063905, 2015.
- [LPTL01] W. Li, M. Pessa, J. Toivonen, and H. Lipsanen. Doping and carrier transport in  $\text{Ga}_{1-3x}\text{In}_{3x}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$  alloys. *Physical Review B*, 64:113308, 2001.
- [MBF<sup>+</sup>10] M. Meusel, W. Bensch, D. Fuhrmann, W. Guter, R. Kern, W. Köstler, R. Löckenhoff, G. Strobl, R. Kellenbenz, V. Klinger, G. Siefer, E. Welsler, F. Dimroth, and A.W. Bett. III-V multijunction solar cells - from current space and terrestrial products to modern cell architectures. pages 16–23. 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, 2010.
- [MKR<sup>+</sup>04] J. Misiewicz, R. Kudrawiec, K. Ryczko, G. Sek, A. Forchel, J. Harmand, and M. Hammar. Photorefectance investigations of energy level structure in GaInNAs-based quantum wells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:3071–3094, 2004.
- [MLJ<sup>+</sup>00] R.A. Mair, J.Y. Lin, H.X. Jiang, E.D. Jones, A.A. Allerman, and S.R. Kurtz. Time-resolved photoluminescence studies of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ . *Applied Physics Letters*, 76(2):188–190, 2000.
- [MSO07] N. Miyashita, Y. Shimizu, and Y. Okada. Carrier mobility characteristics in GaInNAs dilute nitride films grown by atomic hydrogen-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 102:044904, 2007.
- [NHB11] T. Nuytten, M. Hayne, and B. Bansal. Charge separation and temperature-induced carrier migration in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  multiple quantum wells. *Physical Review B*, 84:045302, 2011.
- [NLCW89] S. Niki, L. Lin, W.S.C. Chang, and H.H. Wieder. Band edge discontinuities of strained layer  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  heterojunctions and quantum wells. *Applied Physics Letters*, 55(6):1339, 1989.
- [OEK<sup>+</sup>01] V. A. Odnoblyudov, A. Y. Egorov, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, N. A. Maleev, E. S. Semenova, and V. M. Ustinov. Thermodynamic analysis of the MBE

- growth of GaInAsN. *Semiconductor Science and Technology*, 16:831–845, 2001.
- [PB85] R. People and J. C. Bean. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_x \text{Si}_{1-x}$  /Si strained layer heterostructures. *Applied Physics Letters*, 47:322, 1985.
- [PBHK15] S.P. Philipps, A.W. Bett, K. Horowitz, and S. Kurtz. Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology. *NREL & ISE*, 2015.
- [Pea97] S.J. Pearton. *GaN and Related Materials*. CRC Press, 1997.
- [PFK07] A. J. Ptak, D. J. Friedman, and S. Kurtz. Effects of temperature, nitrogen ions, and antimony on wide depletion width GaInNAs. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 25:956–959, 2007.
- [PFKR05] A.J. Ptak, D.J. Friedman, S. Kurtz, and R.C. Reedy. Low-acceptor-concentration GaInNAs grown by molecular-beam epitaxy for high-current p-i-n solar cell applications. *Journal of Applied Physics*, 98:094501, 2005.
- [PJ91] S.J. Pennycook and D.E. Jesson. High-resolution Z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy*, 37(1-4):14–38, 1991.
- [PJK<sup>+</sup>03] A.J. Ptak, S.W. Johnston, S. Kurtz, D.J. Friedman, and W.K. Metzger. A comparison of MBE- and MOCVD-grown GaInNAs. *Journal of Crystal Growth*, 251(1-14):932–398, 2003.
- [PKJ<sup>+</sup>03] A.J. Ptak, S. Kurtz, S.W. Johnston, D.J. Friedman, J.F. Geisz, J.M. Olson, W.E. McMahon, A.E. Kibbler, C. Kramer, M. Young, S.-H. Wei, S.B. Zhang, A. Janotti, P. Carrier, R.S. Crandall, B.M. Keyes, P. Dippo, A.G. Norman, W.K. Metzger, R.K. Ahrenkiel, R.C. Reedy, L. Gedvilas, B. To, M.H. Weber, and K.G. Lynn. Defects in GaInNAs: What We’ve Learned So Far. pages 1–7. National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting, 2003.
- [PT01] M.-A. Pinault and E. Tournie. On the origin of carrier localization in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ /GaAs quantum wells. *Applied Physics Letters*, 78(11):1562, 2001.
- [Sag10] T. Saga. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Materials*, 2(3):96–102, 2010.

- [SCH<sup>+</sup>01] S.G. Spruytte, Ch.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, and M.C. Larson. Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal. *Journal of Applied Physics*, 89:4401, 2001.
- [SCM<sup>+</sup>13] V. Sorianoello, L. Colace, C. Maragliano, D. Fulgoni, L. Nash, and G. Assanto. Germanium-on-Glass solar cells: fabrication and characterization. *Optical Materials Express*, 3:216–228, 2013.
- [Ski02] C. Skierbiszewski. Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys. *Semicond.Sci.Technol.*, 17:803–814, 2002.
- [SN07] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [SQ61] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p/n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510, 1961.
- [STS<sup>+</sup>11] I.R. Sellers, W.S. Tan, K. Smith, S. Hooper, S. Day, and M. Kauer. Wide depletion width of 1 eV GaInNAs solar cells by thermal annealing. *Applied Physics Letters*, 99:151111, 2011.
- [SWA<sup>+</sup>99] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. *Physical Review Letters*, 82(6):1221–1224, 1999.
- [SYW12] V. Sabnis, H. Yuen, and M. Wiemer. High-Efficiency Multijunction Solar Cells employing Dilute Nitrides. *AIP Conference Proceedings*, 1477:14–19, 2012.
- [Tad82] H.Y Tada. *Solar Cell Radiation Handbook, Third ed.* JPL Publication, 1982.
- [TBC<sup>+</sup>01] N.Q. Thinh, I.A. Buyanova, W.M. Chen, H.P. Xin, and C.W. Tu. Formation of nonradiative defects in molecular beam epitaxial GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> studied by optically detected magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 79:3089, 2001.
- [TBH<sup>+</sup>01] N.Q. Thinh, I.A. Buyanova, P.N. Hai, W.M. Chen, H.P. Xin, and C.W. Tu. Signature of an intrinsic point defect in GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. *Physical Review B*, 63:033203, 2001.
- [THS<sup>+</sup>03] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Oila, and K. Saarinen. Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN. *Applied Physics Letters*, 82(1):40–42, 2003.

- [TIKO97] T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurita, and M. Ohmori. Over 30 % efficient InGaP/GaAs tandem solar cells. *Applied Physics Letters*, 70:381, 1997.
- [TKIY05] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi, and M. Yamaguchi. InGaP/GaAs-based Multijunction Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13:495–511, 2005.
- [TLW<sup>+</sup>14] K.H. Tan, W.K. Loke, S. Wicaksono, D. Li, Y.R. Leong, S.F. Yoon, P. Sharma, T. Milakovich, M.T. Bulsara, and E.A. Fitzgerald. Study of a 1eV GaNAsSb photovoltaic cell grown on a silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 104:103906, 2014.
- [TWL<sup>+</sup>11] K.H. Tan, S. Wicaksono, W.K. Loke, D. Li, S.F. Yoon, E.A. Fitzgerald, S.A. Ringel, and J.S. Harris. Molecular beam epitaxy grown GaNAsSb 1 eV photovoltaic cell. *Journal of Crystal Growth*, 335:66–69, 2011.
- [VKK<sup>+</sup>07] K. Volz, J. Koch, B. Kunert, I. Nemeth, and W. Stolz. Influence of annealing on the optical and structural properties of dilute N-containing III/V semiconductor heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, 298:126–130, 2007.
- [VLN<sup>+</sup>08] K. Volz, D. Lackner, I. Nemeth, B. Kunert, W. Stolz, C. Baur, F. Dimroth, and A.W. Bett. Optimization of annealing conditions of (GaIn)(NAs) for solar cell applications. *Journal of Crystal Growth*, 310:2222–2228, 2008.
- [VTRS08] K. Volz, T. Torunski, O. Rubel, and W. Stolz. Direct structural evidence of the change in N-III bonding in (GaIn)(NAs) before and after thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 104:053504, 2008.
- [Wir15] H. Wirth. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf> (besucht am 23.09.2015), Mai 2015.
- [WLA11] E.C. Warmann, M.S. Leite, and H.A. Atwater. Photovoltaic Efficiencies In Lattice-Matched III-V Multijunction Solar Cells With Unconventional Lattice Parameters. pages 570–574. 37th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 2011.
- [WMH92] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando. Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(7A):L853, 1992.

- [WS84] D.K. Wagner and J.R. Shealy. Graded band-gap p/n AlGaAs solar cells grown by organometallic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 45:162–164, 1984.
- [Yam01] M. Yamaguchi. Radiation-resistant solar cells for space use. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68:31–53, 2001.
- [YBB<sup>+</sup>06] H.B. Yuen, S.R. Bank, H. Bae, M. A. Wistey, and J. S. Harris. Effects of strain on the optimal annealing temperature of GaInNAsSb quantum wells. *Applied Physics Letters*, 88:221913, 2006.
- [YBHBH06] H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey H. Bae, and J. S. Harris. The role of antimony on properties of widely varying GaInNAsSb compositions. *Journal of Applied Physics*, 99:093504, 2006.
- [YBW<sup>+</sup>04] H.B. Yuen, S.R. Bank, M.A. Wistey, J.S. Harris, and A. Moto. Comparison of GaNAsSb and GaNAs as quantum-well barriers for GaInNAsSb optoelectronic devices operating at 1.3-1.55  $\mu\text{m}$ . *Journal of Applied Physics*, 96(11):6375–6381, 2004.
- [YJHW99] X. Yang, M. J. Jurkovic, J. B. Heroux, and W. I. Wang. Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers. *Applied Physics Letters*, 75(2):178, 1999.

## B. Tabellarischer Probenaufbau

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
500	n <sup>+</sup> -GaAs-Deckschicht	Si:3x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
30	n-Al <sub>0,83</sub> Ga <sub>0,17</sub> As-Fensterschicht	Si:2x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
150	n-GaAs-Emitter	Si:2x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
3000	p-GaAs-Basis	C:1x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
50	p-Al <sub>0,25</sub> Ga <sub>0,75</sub> -Rückseitenfeld	C:2x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
300	p <sup>+</sup> -GaAs-Pufferschicht	C:5x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
450 μm	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkippung nach (111)B oder: (100) 0 °	Zn: 5x10 <sup>18</sup> - 5x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>

**Tabelle B.1.:** Schichtaufbau der GaAs-Einfachsolarzellen

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
50	GaAs-Deckschicht	unbeabsichtigt dotiert (UID)
500	GaInNAs	UID
200	GaAs-Pufferschicht	UID
450 μm	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkippung nach (111)B oder: (100) 0 °	Zn: 5x10 <sup>18</sup> - 5x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>

**Tabelle B.2.:** Schichtaufbau einer GaInNAs-Volumenmaterialprobe zum Testen des Wachstums auf Substraten mit und ohne Verkippung.

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
100	GaAs-Deckschicht	unbeabsichtigt dotiert (UID)
1000	GaInNAs	UID
200	GaAs-Pufferschicht	UID
450 $\mu\text{m}$	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkippung nach (111)B	Zn: $5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

**Tabelle B.3.:** Schichtaufbau einer GaInNAs-Volumenmaterialprobe zum Nachweis einer  $E_g$  von 1,0 eV bei geringer Gitterfehlpassung.

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
200	GaAs-Deckschicht	unbeabsichtigt dotiert (UID)
1000	GaInNAs	UID
200	GaAs-Pufferschicht	UID
450 $\mu\text{m}$	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkippung nach (111)B	Zn: $5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

**Tabelle B.4.:** Schichtaufbau von GaInNAs-Volumenmaterialproben, die mit unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden.

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
100	GaAs-Deckschicht	unbeabsichtigt dotiert (UID)
3000	GaInNAs	UID
200	GaAs-Pufferschicht	UID
450 $\mu\text{m}$	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkippung nach (111)B	Zn: $5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

**Tabelle B.5.:** Schichtaufbau einer GaInNAs-Volumenmaterialprobe zur Untersuchung der Ladungsträgerlokalisierung bei tiefen Temperaturen.

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
500	n <sup>+</sup> -GaAs-Deckschicht	Si:3x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
50	n-Al <sub>0,25</sub> Ga <sub>0,75</sub> As-Fensterschicht	Si:1x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
75	n-GaAs-Emitter	Si:5x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
1250-2000	GaInNAs-Absorptionsschicht	unbeabsichtigt dotiert
100	p-GaAs-Basis	C:1x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
50	p-Al <sub>0,25</sub> Ga <sub>0,75</sub> -Rückseitenfeld	C:1x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
200	p <sup>+</sup> -GaAs-Pufferschicht	C:5x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
450 μm	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkipfung nach (111)B	Zn: 5x10 <sup>18</sup> - 5x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>

**Tabelle B.6.:** Schichtaufbau der GaInNAs-Einfachsolarzelle (Referenzlayout)

Dicke (nm)	Schicht	Dotierkonzentration
100	GaAs-Deckschicht	unbeabsichtigt dotiert (UID)
1000	GaInNAs mit oder ohne Kompositionsgradient	UID
200	GaAs-Pufferschicht	UID
450 μm	GaAs-Substrat (100) 6 ° Verkipfung nach (111)B	Zn: 5x10 <sup>18</sup> - 5x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>

**Tabelle B.7.:** Schichtaufbau der GaInNAs-Volumenmaterialproben mit und ohne Kompositionsgradient.

## C. Abkürzungen

<b>Al</b>	Aluminium
<b>Al(Ga)As</b>	Aluminium(gallium)arsenid
<b>AlInP</b>	Aluminiumindiumphosphid
<b>AM</b>	Air Mass
<b>As</b>	Arsen
<b>AS</b>	AZUR SPACE Solar Power GmbH
<b>C</b>	Kohlenstoff
<b>CO<sub>2</sub></b>	Kohlenstoffdioxid
<b>CPV</b>	Concentrator Photovoltaic
<b>E<sub>g</sub></b>	Energielücke
<b>ECV</b>	Electrochemical Capacitance Voltage
<b>EOL</b>	End of Life
<b>EQE</b>	Externe Quanteneffizienz
<b>Ga</b>	Gallium
<b>GaAs</b>	Galliumarsenid
<b>GaInAs</b>	Galliumindiumarsenid
<b>GaInNAs</b>	Gallium-Indium-Nitrid-Arsenid
<b>GaInP</b>	Galliumindiumphosphid
<b>Ge</b>	Germanium
<b>H</b>	Wasserstoff
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Wasser
<b>HAADF</b>	High Angle Annular Dark Field
<b>He</b>	Helium
<b>HRXRD</b>	High Resolution X-Ray Diffraction
<b>HWB</b>	Halbwertsbreite
<b>In</b>	Indium
<b>IQE</b>	Interne Quanteneffizienz
<b>IV-Kennlinie</b>	Strom-Spannungs-Kennlinie
<b>J</b>	Verbindung
<b>MAADF</b>	Medium Angle Annular Dark Field
<b>MBE</b>	Molekularstrahlepitaxie

**MJSC** Mehrfachsolarzelle

**MOVPE** Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy

**REM** Raster Elektronen Mikroskop

**RTA** Rapid Thermal Annealing

**Sb** Antimon

**Si** Silizium

**STEM** Scanning Tunneling Electron Microscope

**UID** unabsichtlich dotiert

**UW** Universität Würzburg

$\eta$  Energiekonversionseffizienz

## D. Veröffentlichungen des Autors

### Publikationen in Fachzeitschriften:

- A. Pfenning, F. Hartmann, **F. Langer**, M. Kamp, S. Höfling and L. Worschech, „Sensitivity of resonant tunneling diode photodetectors“, *Nanotechnology* **27**, 355202 (2016).
- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling, and M. Kamp, „Adjusting the conductivity of GaInNAs solar cells from p- to n-type with the As/III ratio“, 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015, (2015).
- M. Pieczarka, M. Syperek, L. Dusanowski, J. Misiewicz, **F. Langer**, A. Forchel, M. Kamp, Ch. Schneider, S. Höfling, A. Kavokin and G. Sek, „Ghost Branch Photoluminescence From a Polariton Fluid Under Nonresonant Excitation“, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 186401 (2015).
- A. Pfenning, F. Hartmann, **F. Langer**, M. Kamp, S. Höfling and L. Worschech, „Cavity-enhanced AlGaAs/GaAs resonant tunneling photodetectors for telecommunication wavelength light detection at 1.3  $\mu\text{m}$ “, *Proc. SPIE 9608, Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXIII*, 960810 (2015).
- A. Pfenning, F. Hartmann, M.R.S. Dias, **F. Langer**, M. Kamp, L.K. Castelano, V. Lopez-Richard, G.E. Marques, S. Höfling and L. Worschech, „Photocurrent-voltage relation of resonant tunneling diode photodetectors“, *Applied Physics Letters*, **107**, 081104 (2015).
- A. Pfenning, F. Hartmann, M.R.S. Dias, L.K. Castelano, Ch. Süßmeier, **F. Langer**, S. Höfling, M. Kamp, G. E. Marques, L. Worschech and V. Lopez-Richard, „Nanothermometer Based on Resonant Tunneling Diodes: From Cryogenic to Room Temperatures“, *ACS Nanoletters*, **9** (6), 6271-6277 (2015).
- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling, and M. Kamp, „Graded band gap GaInNAs solar cells“, *Applied Physics Letters*, **106**, 233902 (2015).

- 
- E.-H. Lee, J.-D. Song, I.-K. Han, S.-K. Chang, **F. Langer**, S. Höfling, A. Forchel, M. Kamp and J.-S. Kim, „Structural and optical properties of position-retrievable low-density GaAs droplet epitaxial quantum dots for application to single photon sources with plasmonic optical coupling“, *Nanoscale Research Letters*, **10:114**, 063905 (2015).
  - **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling and M. Kamp, „p- to n-type conductivity transition in 1.0 eV GaInNAs solar cells controlled by the V/III ratio“, *Applied Physics Letters*, **106**, 063905 (2015).
  - **F. Langer**, D. Plischke, M. Kamp and S. Höfling, „Single photon emission of a charge-tunable GaAs/Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>As droplet quantum dot device“, *Applied Physics Letters*, **105**, 081111 (2014).
  - A. Pfenning, F. Hartmann, **F. Langer**, S. Höfling, M. Kamp and L. Worschech, „Cavity-enhanced resonant tunneling photodetector at telecommunication wavelengths“, *Applied Physics Letters*, **104**, 101109 (2014).
  - M. Pieczarka, P. Podemski, A. Musial, K. Ryczko, G. Sek, J. Misiewicz, **F. Langer**, S. Höfling, M. Kamp and A. Forchel, „GaAs-Based Quantum Well Exciton-Polaritons beyond 1  $\mu\text{m}$ “, *Acta Physica Polonica A*, **124:5**, 101109 (2013).
  - K. Ryczko, G. Sek, P. Sitarek, A. Mika, J. Misiewicz, **F. Langer**, S. Höfling, A. Forchel and M. Kamp, „Verification of band offsets and electron effective masses in GaAsN/GaAs quantum wells: Spectroscopic experiment versus 10-band  $k \cdot p$  modeling“, *Journal of Applied Physics*, **113**, 233508 (2013).
  - A. Mika, G. Sek, K. Ryczko, M. Kozub, A. Musial, A. Marynski, J. Misiewicz, **F. Langer**, S. Höfling, T. Appel, M. Kamp and A. Forchel, „Oscillator strength of optical transitions in InGaAsN/GaAsN/GaAs quantum wells“, *Optica Applicata*, **43**, 233508 (2013).
  - K. Ryczko, G. Sek, J. Misiewicz, **F. Langer**, S. Höfling, and M. Kamp, „On the oscillator strength in dilute nitride quantum wells on GaAs“, *Journal of Applied Physics*, **111**, 123503 (2012).
  - F. Hartmann, **F. Langer**, D. Bisping, A. Musterer, S. Höfling, M. Kamp, A. Forchel and L. Worschech, „GaAs/AlGaAs resonant tunneling diodes with a GaInNAs absorption layer for telecommunication light sensing“, *Applied Physics Letters*, **100**, 172113 (2012).

- M. Munsch, J. Claudon, N. S. Malik, K. Gilbert, P. Grosse, J.-M. Gerard, F. Albert, **F. Langer**, T. Schlereth, M.M. Pieczarka, S. Höfling, M. Kamp, A. Forchel, and S. Reitzenstein, „Room temperature, continuous wave lasing in microcylinder and microring quantum dot laser diodes“, Applied Physics Letters, **100**, 031111 (2012).
- L. Nähle, P. Fuchs, M. Fischer, J. Koeth, A. Bauer, M. Dallner, **F. Langer**, S. Höfling and A. Forchel, „Mid infrared interband cascade lasers for sensing applications“, Applied Physics B-Lasers and Optics, **100**, 275 (2010).
- A. Bauer, **F. Langer**, M. Dallner, M. Kamp, M. Motyka, G. Sek, K. Ryczko, J. Misiewicz, S. Höfling and A. Forchel, „Emission wavelength tuning of interband cascade lasers in the 3-4  $\mu\text{m}$  spectral range“, Applied Physics B-Lasers and Optics, **95**, 251103 (2009).

#### Konferenzbeiträge:

- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling and M. Kamp, „p- to n-type conductivity transition in 1.0 eV GaInNAs solar cells controlled by the V/III ratio“, Posterpräsentation auf der 42<sup>nd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA, 2015
- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling and M. Kamp, „Formation of n-type defect levels in 1.0 eV GaInNAs layers and their influence on GaInNAs solar cell performance“, Vortrag auf DPG Frühjahrstagung, Berlin, 2015
- A. Pfenning, F. Hartmann, **F. Langer**, S. Höfling, M. Kamp and L. Worschech, „On the Photocurrent-Voltage Relations of Resonant Tunneling Photodetectors“, DPG Frühjahrstagung, Berlin, 2015
- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling and M. Kamp, „Compositionally graded GaInNAs for solar cells with enhanced photo current“, Posterpräsentation auf Symposium on Advances in Quantum Materials, Quantum Physics and Nanophotonics, Würzburg, 2015
- **F. Langer**, D. Plischke, M. Kamp and S. Höfling, „Fabrication of a charge-tunable GaAs/AlGaAs strain-free quantum dot device suitable for single dot spectroscopy“, Vortrag auf der DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2014
- **F. Langer**, S. Perl, S. Höfling and M. Kamp, „Dilute Nitride GaInNAs 1.0 eV solar cells grown by MBE“, Posterpräsentation auf dem 2<sup>nd</sup> Congress Next Generation Solar Energy, Erlangen, 2013

- A. Pfenning, F. Hartmann, **F. Langer**, D. Bisping, S. Höfling, M. Kamp, A. Forchel and L. Worschech, „Resonant cavity enhanced telecommunication wavelength light detection by resonant tunneling“, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 2013
- **F. Langer**, D. Plischke, M. Kamp and S. Höfling, „Fabrication of a charge-tunable GaAs/AlGaAs strain-free quantum dot device suitable for single dot spectroscopy“, Posterpräsentation auf dem 1<sup>st</sup> Sino-German Solid-State Quantum Information Symposium, Würzburg, 2013

## E. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Lukas Worschech für die Aufnahme am Lehrstuhl für Technische Physik.

Herrn Dr. Martin Kamp für die ausgezeichnete Betreuung und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Seine Freude an der Physik hat mich stets motiviert.

Herrn Prof. Dr. Sven Höfling für das große Vertrauen während der Begleitung meines wissenschaftlichen Werdegangs über viele Jahre. Insbesondere seine Fähigkeit im entscheidenden Moment die richtigen Impulse zu setzen haben zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Meinen Diplomanden und Masteranden Svenja Perl, David Plischke, Martin Graus, Harald Wirsching, Katarzyna Komolibus und Teresa Appel für die Unterstützung meiner Arbeit in jeglicher Hinsicht.

Meinen Doktoranden-Kollegen Vasilij Baumann, Christian Schneider, Jonas Gessler, Matthias Dallner, Matthias Heidemann, Robert Weih, Sebastian Brodbeck und Sebastian Meier für die Hilfen bei unzähligen Reparaturarbeiten der MBE-Anlage.

Meinem Doktoranden-Vorgänger an der RF-MBE Dirk Bisping, der mir auch noch lange nach Verlassen des Lehrstuhls mit vielen Ratschlägen zur Seite stand.

Den technischen Assistenten Selina Handel, Silke Kuhn, Monika Emmerling und Adriana Wolf für die stets professionelle und kompetente Unterstützung.

Margit Wagenbrenner für die hervorragende und schnelle Prozessierung meiner Solarzellen-Proben. Insbesondere ihre zuverlässige Hilfe rund um die MBE hat meine Arbeit sehr beschleunigt.

Herrn Gerhard Heller für die Hilfsbereitschaft bei unzähligen technischen Problemen.

Meinen Bacheloranden.

Frau Dr. Karla Hillerich, Herrn Dr. Tobias Roesener, Herrn Dr. Gerhard Strobel, Herrn Dr. Tobias Meusel und Herrn Dr. Victor Khorenko von der AZURSPACE Solar Power GmbH.

Der RF-MBE. Unser Verhältnis hat viele Höhen und Tiefen durchlaufen, aber in den entscheidenden Momenten hat sie mich nicht im Stich gelassen.

Meiner Frau Teresa und meinem Sohn Frederick. Danke euch beiden für die schöne und bewegende Zeit während dem Entstehen dieser Arbeit!

Meinen Eltern Norbert und Gertrud. Durch euer großes Vertrauen in mich und die richtige Weichenstellung in der Frühphase meines Bildungswegs habt ihr den Grundstein für diese Arbeit gelegt.