

# GaSb-Photovoltaikzellen für die Thermophotovoltaik



## DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Thomas Schlegl**  
aus Regensburg

2005

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Werner Wegscheider angeleitet.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 11. Juni 2005.

Das Promotionskolloquium fand statt am 7. November 2005.

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. Josef Zweck

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Wegscheider

2. Gutachter: PD Dr. Gerhard Willeke

3. Gutachter: Prof. Dr. Martin Kreuzburg

*Meinem Vater*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Die ideale Diode . . . . .	3
2.2. Rekombinationsmechanismen . . . . .	4
2.2.1. Strahlende Rekombination . . . . .	4
2.2.2. Auger-Rekombination . . . . .	4
2.2.3. Rekombination an Störstellen . . . . .	5
2.2.4. Rekombination an Grenzflächen . . . . .	5
2.3. Erweiterung des Eindiodenmodells . . . . .	6
2.4. Kennparameter einer Photovoltaikzelle . . . . .	7
2.5. Spektrale Empfindlichkeit . . . . .	8
<b>3. Die Thermophotovoltaik</b>	<b>9</b>
3.1. Das Prinzip der Thermophotovoltaik . . . . .	9
3.2. Das Potential der Thermophotovoltaik . . . . .	12
3.3. Geschichte, Eigenschaften, Konkurrenten und Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	15
<b>4. Zink-Diffusion in GaSb</b>	<b>19</b>
4.1. Grundlagen . . . . .	19
4.2. Experimentelle Vorgehensweise . . . . .	23
4.3. Experimentelle Ergebnisse . . . . .	25
4.4. Diskussion der Zn-Dotierprofile . . . . .	31
<b>5. GaSb Photovoltaikzellen für die thermophotovoltaische Anwendung</b>	<b>37</b>
5.1. Aufbau und Technologie . . . . .	37
5.1.1. Photovoltaikzellen mit einem Zn-diffundierten $p$ - $n$ Übergang . . . . .	37
5.1.2. Photovoltaikzellen mit einem epitaktisch gewachsenen $p$ - $n$ Übergang . . . . .	39
5.1.3. Optimierung der optischen Eigenschaften der Photovoltaikzellen . . . . .	41
5.1.4. Minimierung des Kontaktwiderstands . . . . .	43
5.1.5. Optimierung des Griddesigns der Zellen . . . . .	44
5.2. Charakterisierung der Photovoltaikzellen . . . . .	46
5.3. Temperaturabhängigkeit der Zellparameter . . . . .	49

<b>6. Elektrische Modellierung</b>	<b>55</b>
6.1. Grundlagen . . . . .	55
6.2. Physikalische Parameter . . . . .	58
6.2.1. GaSb . . . . .	58
6.2.2. Die AlGaAsSb-Fensterschicht . . . . .	64
6.3. Anpassung der optischen Daten mittels der Reflexion . . . . .	66
6.4. Vergleich von Simulation und Experiment . . . . .	67
6.5. Einfluss der Materialparameter . . . . .	70
6.6. Der Einfluss des Photonrecyclings . . . . .	73
6.7. Änderungen der Zellstruktur . . . . .	74
<b>7. Beschleunigte Alterung von GaSb Photovoltaikzellen</b>	<b>77</b>
7.1. Grundlagen . . . . .	77
7.2. Degradation durch erhöhte Temperatur . . . . .	78
7.3. Degradation durch Oxidation . . . . .	79
7.4. Degradation durch hohe Stromdichten . . . . .	84
<b>8. GaSb basierte Module für thermophotovoltaische Anwendungen</b>	<b>89</b>
8.1. Der Thermophotovoltaik-Generator . . . . .	89
8.2. Herstellung der Module . . . . .	90
8.3. Modulcharakterisierung . . . . .	92
8.4. Module im TPV-System . . . . .	94
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>Anhang</b>	<b>105</b>
<b>A. Herstellung der Photovoltaikzellen</b>	<b>105</b>
A.1. Aus einem Zn-diffundierten <i>p-n</i> Übergang . . . . .	105
A.2. Aus einem epitaktisch gewachsenen <i>p-n</i> Übergang . . . . .	106
<b>B. Materialdaten</b>	<b>107</b>
B.1. Al <sub>0,5</sub> Ga <sub>0,5</sub> Sb . . . . .	107
B.2. MgF <sub>2</sub> . . . . .	107
B.3. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	108
B.4. SiC . . . . .	108
<b>Nomenklatur</b>	<b>109</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>111</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>121</b>
<b>Danksagung</b>	<b>123</b>

# 1. Einleitung

Vom Stromnetz abgekoppelte elektrische Geräte sind in unserem Alltag in den vergangenen Jahren - ohne dass uns dies besonders aufgefallen wäre - unentbehrlich geworden. Häuser und kleine Siedlungen in abgelegenen Regionen, aber auch immer mehr technische Anlagen wie zum Beispiel Verkehrsmessstationen an Autobahnen werden mittlerweile häufig mit autarken Energieversorgungssystemen betrieben. Photovoltaik (PV-) Anlagen gewinnen dabei zunehmend an Bedeutung.

Reine PV-Anlagen haben allerdings einen Nachteil, der ihre Einsatzmöglichkeiten einschränkt: In sonnenfreien Zeiten liefern sie keine Energie. Oftmals werden daher PV-Anlagen zur autarken Stromversorgung von interessierten Betreibern nicht installiert, da eine für den Betrieb geforderte Mindestenergie unter gegebenen Umweltbedingungen nicht gewährleistet werden kann [1]. Hier bieten sich so genannte Photovoltaik-Hybridsysteme an, die in sonnenfreien Zeiten dank einer weiteren Stromquelle eine kontinuierliche Energieversorgung garantieren. Insbesondere für den sicherheitsrelevanten Einsatz, wie zum Beispiel bei Lawinewarnstationen, ist ein ausfallsicherer Betrieb unerlässlich. Die Photovoltaik-Hybridsysteme, die heute am Markt angeboten werden, können den hohen Ansprüche an ihre Zuverlässigkeit nur mit hohem Wartungsaufwand gerecht werden. Die Kosten der Wartung können die Investitionskosten dabei leicht überschreiten [1], was die Vermarktbarkeit dieser Systeme einschränkt. Kosten sind aber nicht in jedem Fall das maßgebliche Kriterium für den Einsatz von Hybridsystemen. Je nach Verwendung können auch besondere Erwartungen bezüglich Mobilität, Flexibilität, Dimensionierung oder Umweltfreundlichkeit gefordert sein.

Eine vielversprechende Technologie, diese Anforderungen an eine Energiequelle im Kleinleistungsbereich zu erfüllen, ist die Thermophotovoltaik (TPV). Die Idee der TPV ist, aus Wärmestrahlung mittels PV-Zellen Strom zu generieren. Die TPV ist bezüglich der Wärmequelle flexibel, denkbar sind extra erzeugte Wärme oder eine hohe Abwärme im Bereich von Hochöfen. Bei Mitführung der Wärmequelle in Form eines Brenners lässt sich ein TPV-Generator mobil gestalten, ein immobiles TPV-System kann für die Kogeneration von Strom und Wärme optimiert werden. Da ein TPV-Generator ohne bewegliche Teile arbeitet, wird eine Verschleißfreiheit prognostiziert, die das System wartungsarm macht. Diese Eigenschaften prädestinieren die TPV zur Ergänzung einer PV-Anlage für den autarken Betrieb, erschließen aber auch vielfältige Verwendungsmöglichkeiten über Hybridsysteme hinaus. So eignet sich ein TPV-Generator auch für mobile oder dezentrale Anwendungen, wo es schon jetzt ein großes kommerzielles Anwendungspotential gibt [2].

Die Eigenschaften und die vielschichtigen Nutzungsmöglichkeiten der Thermophotovoltaik machen diese zu einem wichtigen Thema aktueller Forschung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit auf Galliumantimonid (GaSb) basierten Photovoltaikzellen, die zu Modu-

len verschaltet in einem Thermophotovoltaiksystem eingesetzt werden. Nach der Vorstellung der wichtigsten Grundlagen zur Beschreibung der Physik einer Photovoltaikzelle in Kapitel 2, erklärt Kapitel 3 das Funktionsprinzip der Thermophotovoltaik und zeigt zwei verschiedene Ansätze zur Realisierung eines Thermophotovoltaiksystems auf. Ein kurzer Überblick über die geschichtliche Entwicklung der TPV, Konkurrenztechnologien, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten eines TPV-Systems schließen das Kapitel ab.

Kapitel 4 zeigt mit der Zn-Diffusion aus der Gasphase eine Möglichkeit, einen  $p$ - $n$  Übergang in GaSb zu erzeugen, der zur Herstellung einer PV-Zelle verwendet werden kann. Durch die Zn-Diffusion werden charakteristische Dotierprofile erzeugt, deren genaue Form von den Rahmenbedingungen des Diffusionsprozesses bestimmt ist. Durch Änderungen dieser Bedingungen kann dabei Einfluss auf die Qualität der Diffusionsprofile genommen werden.

Kapitel 5 stellt mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie eine weitere Möglichkeit vor, eine PV-Zellstruktur herzustellen. Die beiden unterschiedlichen Halbleiterstrukturen ermöglichen zwei verschiedene Zellkonzepte, deren Aufbau und Herstellung in diesem Kapitel beschrieben werden. Die beiden Zelltypen werden hinsichtlich der Verwendung in einem TPV-System charakterisiert und aus den gemessenen Zellparametern ein Zellwirkungsgrad in einem TPV-Generator ermittelt. Durch die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten können die Auswirkungen einer im System erhöhten Zelltemperatur auf die Zelleistung abgeschätzt werden.

Kapitel 6 vergleicht die Modellierung einer aus einer epitaktisch gewachsenen Struktur hergestellten Zelle mit dem Experiment. Die für die Simulation verwendeten Materialparameter werden diskutiert und fehlende Daten physikalisch sinnvoll abgeschätzt. Durch die Simulation kann der Einfluss verschiedener Parameter auf die Zelleistung und der Effekt des Photonrecyclings dargestellt werden.

Der Einfluss von potentiell degradierenden Umgebungen auf die Photovoltaikzellen wird in Kapitel 7 untersucht. Während die Änderungen der Zellparameter bei erhöhten Temperaturen und in einer stark oxidierenden Umgebung für beide Zelltypen sehr unterschiedlich ausfallen, ist ihr Verhalten unter hohen Stromdichten ähnlich.

Kapitel 8 erläutert die Herstellung von PV-Modulen aus den einzelnen Zellen durch serielle Verschaltung mittels einer Schindeltechnik. Die Charakterisierung der Module unter Laborbedingungen dient zur Vorhersage des Verhaltens der Zellen im TPV-Generator und zum Vergleich mit der durchgeführten Charakterisierung im Thermophotovoltaik-System.

Am Ende dieser Arbeit werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche nächste Schritte gegeben.



## 2. Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die wichtigsten Grundlagen für das Verständnis einer Photovoltaikzelle vor. Die hier eingeführten Begriffe werden in den folgenden Kapiteln weiter verwendet. Verwiesen sei insbesondere auf die Standardwerke zur Beschreibung der Physik einer Solarzelle von [3, 4, 5].

### 2.1. Die ideale Diode

Der Stromdichte-Spannungs-Verlauf einer idealen, unendlich ausgedehnten Diode wird durch die sogenannte Shockley-Gleichung (Eindiodenmodell) beschrieben,

$$J = J_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung  $q$ , einer angelegten Spannung  $V$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$  der Diode. Der Diodenqualitätsfaktor  $n$  wird bei der idealen Diode  $n = 1$  gesetzt. Die Rekombinationsströme der Diode sind in der Sättigungsstromdichte  $J_0$  berücksichtigt; die verschiedenen Rekombinationsmechanismen sind in Kapitel 2.2 beschrieben. Für die Gültigkeit dieser Gleichung sind 5 Näherungen angenommen: Abrupte Übergänge am Rand zwischen den räumlich konstanten Raumladungszonen (RLZ)<sup>1</sup>, eine gleiche Größenordnung der in der RLZ einander entgegengesetzten Diffusions- und Driftströme, die Gültigkeit der Niedriginjektion (Majoritätsladungsträger  $\gg$  Minoritätsladungsträger<sup>2</sup>), hauptsächlich Transport der Minoritäten in den quasi-neutralen Regionen<sup>3</sup> durch Diffusion und das Verbot von Rekombination in der RLZ.

In einem beleuchteten  $p$ - $n$  Übergang werden Elektron-Loch-Paare mit einer Generationsrate  $G$  generiert. Gelangen die sich ungerichtet im Volumen der Diode bewegendenden Ladungsträger an den Rand der Raumladungszone, so werden dort die Minoritäten vom elektrischen Feld der RLZ auf die andere Seite des  $p$ - $n$  Übergangs gezogen. Zur elektrischen Beschreibung einer beleuchteten Diode wird Gleichung 2.1 um den Photostrom  $J_{ph}$  erweitert:

$$J = J_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (2.2)$$

Die Diodenkennlinie wird durch den lichtinduzierten Strom  $J_{ph}$  in den vierten I-V-Quadranten verschoben, die Darstellung erfolgt jedoch meist im ersten Quadranten (s. Abb. 2.2).

<sup>1</sup>Als RLZ wird der ladungsträgerfreie Raum zwischen  $n$ - und  $p$ -dotiertem Halbleitermaterial bezeichnet.

<sup>2</sup>Majoritätsladungsträger sind in  $n$ -dotiertem Material Elektronen, in  $p$ -dotiertem Löcher. Die Minoritäten sind die jeweils andere Ladungsträgerart.

<sup>3</sup>die dotierten, elektrisch neutralen Bereiche, die die RLZ umgeben.

## 2.2. Rekombinationsmechanismen

Die Sättigungsstromdichte  $J_0$  im Eindiodenmodell berücksichtigt Verlustströme, die durch Vernichtung von Elektron-Loch-Paaren durch Rekombination entstehen. Die Rekombination der Ladungsträger ist ein der Generation entgegengesetzter Vorgang, der verschiedene Ursachen haben kann. Dieser Abschnitt beschreibt kurz die in einem Halbleiter möglichen Rekombinationsmechanismen.

### 2.2.1. Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination ist der inverse Prozess zur Absorption eines Photons und Generation eines Elektron-Loch-Paares. Es rekombiniert ein Elektron aus dem Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband unter Aussendung eines Photons  $\gamma$ :



Das ausgesandte Photon hat die Energie der Bandlücke des Halbleiters. In einem Halbleiter mit direkter Bandlücke ist die strahlende Rekombination sehr viel wahrscheinlicher als bei einer indirekten Bandlücke, da diese für die Impulserhaltung die Beteiligung eines Phonons erfordert.

Die Rekombinationsrate  $R_{rad}$  ( $[cm^{-3}s^{-1}]$ ) gibt die Anzahl der rekombinierenden Ladungsträgerpaare pro Volumen und Zeit an und hängt von der Anzahl der Elektronen und Löcher und der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  ab

$$R_{rad} = B_{rad} (np - n_i^2) \quad (2.4)$$

Der Parameter  $B_{rad}$  ist eine materialspezifische Konstante ( $[cm^3/s]$ ). Die charakteristische Lebensdauer der Minoritätsladungsträger für die strahlende Rekombination ist

$$\tau_{rad} = \frac{np}{B_{rad} n_i^2 (n + p)} \quad (2.5)$$

### 2.2.2. Auger-Rekombination

Die Auger-Rekombination bezeichnet einen Rekombinationsprozess, bei dem die durch die Rekombination frei werdende Energie an einen anderen Ladungsträger abgegeben wird, der dann durch Gitterstöße auf sein ursprüngliches Energieniveau relaxiert. Die Auger-Rekombination ist besonders effektiv in hoch dotierten Halbleitern. Die Rekombinationsrate  $R_{Auger}$  ist gegeben durch

$$R_{Auger} = C_{n,Auger} n^2 p + C_{p,Auger} n p^2 \quad (2.6)$$

Die beiden Terme mit den materialabhängigen Augerkoeffizienten  $C_{n,Auger}$  bzw.  $C_{p,Auger}$  ( $[cm^6/s]$ ) berücksichtigen, ob ein zusätzliches Elektron oder Loch am Rekombinationsprozess

beteiligt ist. Die mit der Auger-Rekombination verbundene Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist

$$\tau_{n,Auger} = \frac{1}{C_{n,Auger} n^2} \quad \text{bzw.} \quad \tau_{p,Auger} = \frac{1}{C_{p,Auger} p^2} \quad (2.7)$$

### 2.2.3. Rekombination an Störstellen

Verunreinigungen und Defekte in einem Halbleiter können Energieniveaus haben, die innerhalb der Bandlücke liegen. Diese Energieniveaus begünstigen einen zweistufigen Rekombinationsprozess. So kann beispielsweise ein Elektron aus dem Leitungsband das freie Energieniveau im Leitungsband besetzen und von dort weiter ins Valenzband relaxieren. Die dadurch freiwerdende Energie wird an Phononen abgegeben. Die Störstellenrekombination, auch Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) genannt, ist von der Qualität des Kristalls des Halbleiters abhängig. Die Rekombinationsrate  $R_{SRH}$  ist

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p,SRH} (n + n_1) + \tau_{n,SRH} (p + p_1)} \quad (2.8)$$

Die Lebensdauern  $\tau_{p,SRH} = \frac{1}{\sigma_h v_h N_{trap}}$  und  $\tau_{n,SRH} = \frac{1}{\sigma_e v_e N_{trap}}$  der Ladungsträger sind von der Dichte  $N_{trap}$  der Störstellen, deren Einfangsquerschnitt  $\sigma$  und der Geschwindigkeit  $v$  der Ladungsträger abhängig. Der Einfluss der energetischen Lage  $E_{trap}$  der Störstellen wird in den Faktoren  $n_1$  und  $p_1$  deutlich.

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_{trap} - E_C}{k_B T}\right); \quad p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{trap}}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Liegen die Lebensdauern  $\tau_{h,SRH}$  und  $\tau_{e,SRH}$  in der gleichen Größenordnung, dann ist  $R_{SRH}$  maximal, wenn  $n_1 \approx p_1$ . Dies ist für  $E_{trap} \approx E_g/2$  der Fall. Verunreinigungen, die Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke anbieten, sind daher besonders effektive Rekombinationszentren.

### 2.2.4. Rekombination an Grenzflächen

An Halbleitergrenzflächen kommt es zu einer starken Störung der Kristallstruktur. Dadurch entstehen Energieniveaus in der Bandlücke, die analog zum SRH-Mechanismus effektiv zur Rekombination beitragen. Da an der Grenzfläche Halbleiter/Luft die Störungen in der Gitterperiodizität durch offene Bindungen besonders stark sind, kommt es dort auch zu besonders starken Rekombinationsverlusten. Man spricht daher auch oft nur von Oberflächenrekombination. Die Nettorekombinationsrate  $R_{front}$  ist analog zu der des SRH-Mechanismus'

$$R_{front} = \frac{S_{n0} S_{p0} (np - n_i^2)}{S_{n0} (n + n_1) + S_{p0} (p + p_1)} \quad (2.10)$$

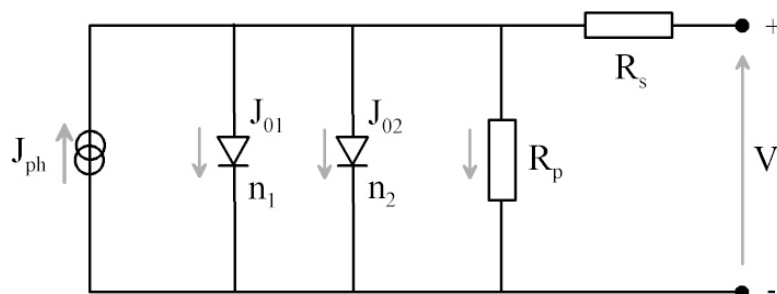
Hierbei stellen  $S_{n0}$  und  $S_{p0}$  die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeiten von Elektronen und Löchern dar.

### 2.3. Erweiterung des Eindiodenmodells

Die von den vorgestellten Rekombinationsmechanismen verursachten Verlustströme im Volumen einer PV-Zelle sind im Eindiodenmodell in der Sättigungsstromdichte  $J_0$  des Eindiodenmodells zusammengefasst. Voraussetzung für die Gültigkeit des Eindiodenmodells (Gl. 2.1 und 2.2) war unter anderem die Näherung, dass es zu keinen Rekombinationsverlusten in der RLZ kommt. Für eine genauere Analyse ist jedoch auch die Berücksichtigung der SRH-Rekombination in der ladungsträgerfreien Zone notwendig. Zusätzlich müssen im Eindiodenmodell für die Solarzelle (Gl. 2.2) bisher vernachlässigte Verluste durch serielle und parallele Widerstände berücksichtigt werden. Der Serienwiderstand  $R_s$  setzt sich aus den Widerstandsanteilen von Emitter, Basis, Metall-Halbleiter-Übergang und der Metallisierung der PV-Zelle zusammen. Der Parallelwiderstand  $R_p$  beschreibt Kriechströme am  $p$ - $n$  Übergang insbesondere auch am Rand der Zelle, die beispielsweise durch Fremdpartikel oder Inversionskanäle entstehen können. Diese Verlustmechanismen sind im Zweidiodenmodell für die Beschreibung einer beleuchteten Photovoltaikzelle integriert:

$$J = J_{01} \cdot \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + J_{02} \cdot \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{ph} \quad (2.11)$$

$J_{ph}$  ist die in der PV-Zelle generierte Photostromdichte. Die Rekombinationsstromdichte  $J_{01}$  entsteht durch strahlende, Auger- und SRH- Rekombination im Volumen einer PV-Zelle und durch Rekombination an den Grenzflächen, die Rekombinationsstromdichte  $J_{02}$  durch Rekombinationen an Störstellen in der Raumladungszone des  $p$ - $n$  Übergangs. Die Diodenqualitätsfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  werden mit  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 2$  angegeben. Im Ersatzschaltbild des Zweidiodenmodells (Abb. 2.1) repräsentieren die beiden Dioden die Rekombinationsströme im Volumen ( $J_{01}$ ) und in der RLZ ( $J_{02}$ ), die Widerstände  $R_s$  und  $R_p$  die parasitären Verluste durch serielle und parallele Widerstände. Effekte auf den am Rand der Zelle frei liegenden  $p$ - $n$  Übergang können  $J_{02}$  oder den Parallelwiderstand  $R_p$  beeinflussen.



**Abb. 2.1.:** Das Zweidiodenmodell als Ersatzschaltbild einer Photovoltaikzelle mit den Rekombinationsströmen  $J_{01}$  und  $J_{02}$  und den Widerständen  $R_s$  und  $R_p$ .

## 2.4. Kennparameter einer Photovoltaikzelle

Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Photovoltaikzelle (PV-Zelle) ist definiert als das Verhältnis von maximal entnehmbarer zu eingestrahelter Leistung

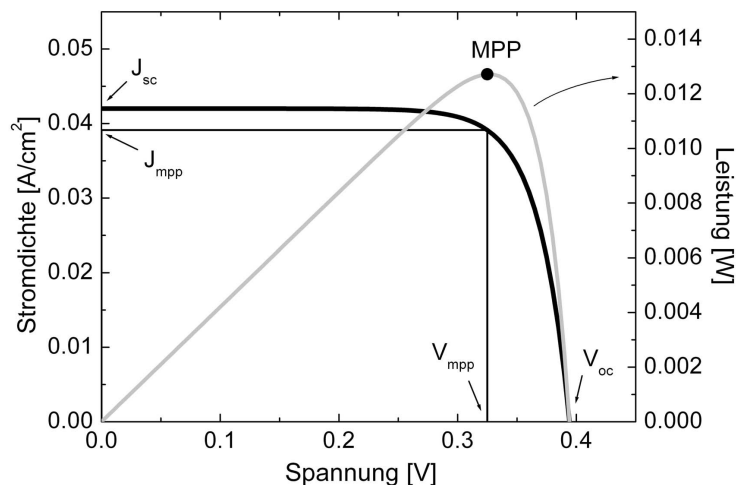
$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{in}} = \frac{J_{mpp} A V_{mpp}}{P_{in}} \quad (2.12)$$

Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, gibt es einen Punkt maximaler Leistung ( $P_{mpp}$ , *MPP*, *maximum power point*).  $J_{mpp}$  und  $V_{mpp}$  sind Stromdichte und Spannung am  $P_{mpp}$ ,  $A$  ist die Fläche der Photovoltaikzelle. Der Wirkungsgrad ist der wichtigste Parameter in der Beschreibung einer beleuchteten PV-Zelle. Für eine detaillierte Beschreibung werden jedoch drei andere Parameter verwendet, die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ , die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  und der Füllfaktor ( $FF$ ). Dieser gibt das Verhältnis von maximaler Leistung und dem Produkt von  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  und somit die „Eckigkeit“ der IV-Kennlinie an:

$$FF = \frac{V_{mpp} J_{mpp}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2.13)$$

Ein Zusammenhang zwischen  $V_{oc}$  (für  $J = 0$ ) und der Photostromdichte lässt sich aus Gleichung 2.2 bestimmen:

$$V_{oc} = \frac{n k T}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \cong \frac{n k T}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} \right) \quad (2.14)$$



**Abb. 2.2.:** Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen GaSb-Photovoltaikzelle. Der Füllfaktor bewertet die „Rechteckigkeit“ der Kurve. Der Arbeitspunkt, an dem die entnehmbare Leistung maximal ist, nennt man „MPP“.

## 2.5. Spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit ( $SR$ , engl. *spectral response*,  $[A/W]$ ) ist definiert als das Verhältnis von Photostromdichte  $J_{ph}(\lambda)$  zur eingestrahlten Leistungsdichte  $E(\lambda)$  ( $[W/m^2\mu m]$ ):

$$SR(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (2.15)$$

Die dimensionslose spektrale Quanteneffizienz ( $QE(\lambda)$ ) gibt die mittlere Anzahl der Elektron-Loch-Paare  $n_e$  an, die pro einfallendes Photon  $n_\lambda$  generiert und in der Raumladungszone voneinander getrennt werden. Die externe Quanteneffizienz (EQE) berücksichtigt Reflexions- und Abschattungsverluste, die interne Quanteneffizienz (IQE) nur interne Verluste der Photovoltaikzelle.

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e}{n_{\lambda,gesamt}} \quad (2.16)$$

Die EQE ist immer  $\leq 1$ <sup>4</sup>. Sie lässt sich aus der  $SR$  bestimmen:

$$EQE(\lambda) = \frac{h c}{q \lambda} SR(\lambda) \quad (2.17)$$

mit der Elementarladung  $q$ , dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$ . Sind die spektrale Empfindlichkeit  $SR$  bzw. die externe Quanteneffizienz EQE und die spektrale Leistungsdichte  $E(\lambda)$  bekannt, lässt sich der generierte Photostrom einer Photovoltaikzelle bestimmen:

$$J_{ph} = \int_0^\infty E(\lambda) \cdot SR(\lambda) d(\lambda) \quad (2.18)$$

Da in die EQE die externen Verluste der Reflexion einfließen, benötigt man für eine genaue Aussage über die internen Verluste einer PV-Zelle die interne Quanteneffizienz. Sie lässt sich bei Kenntnis der Reflexion  $R(\lambda)$  aus der EQE berechnen und gibt in Abhängigkeit der Wellenlänge die mittlere Anzahl der Elektron-Loch-Paare an, die pro in der PV-Zelle absorbierten Photon generiert werden:

$$IQE(\lambda) = \frac{n_e}{n_{\lambda,absorbiert}} = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda))} \quad (2.19)$$

---

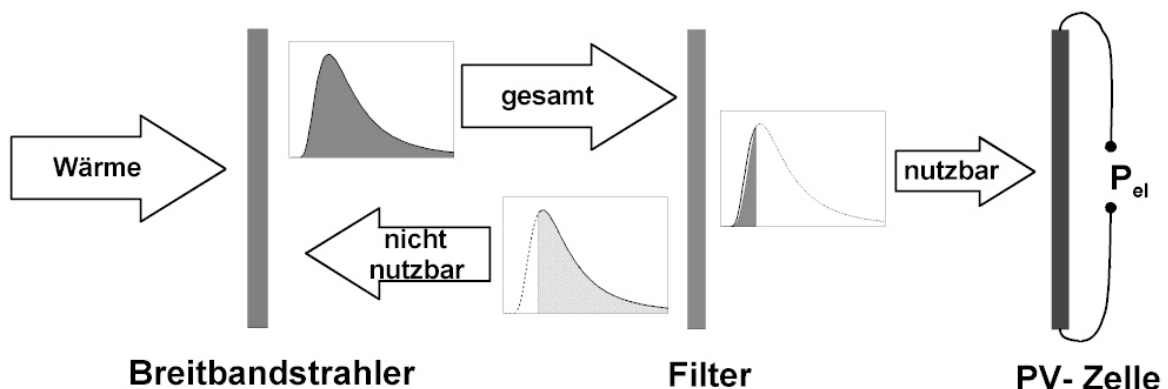
<sup>4</sup>In der Literatur finden sich auch Hinweise für  $EQE \geq 1$  [6]. Dieses auf einen inversen Auger-Effekt zurückzuführende Phänomen spielt jedoch hier keine Rolle.

# 3. Die Thermophotovoltaik

*Dieses Kapitel erklärt die prinzipielle Funktionsweise der Thermophotovoltaik und die Bedeutung des Strahlers in einem System. Die Art des verwendeten Strahlers und eines Filters sind bedeutsam für die Abschätzung des Potentials der TPV. Ein kurzer Überblick über die historische Entwicklung, den Eigenschaften, Konkurrenztechnologien und Anwendungsmöglichkeiten schließt das Kapitel ab.*

## 3.1. Das Prinzip der Thermophotovoltaik

Photovoltaik (PV) ist die allgemeine Bezeichnung der Konversion von elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie unter Ausnutzung des photovoltaischen Effektes. Photovoltaikzellen nutzen als Strahlungsquelle meist die Sonne. Die Thermophotovoltaik (TPV) bezeichnet den speziellen Fall der Stromgeneration aus Strahlung eines Spektrums, dessen Maximum bei längeren Wellenlängen liegt („Wärmestrahlung“) als das der Sonne<sup>1</sup>. Eine Wärmequelle heizt einen Strahler (auch Emitter<sup>2</sup> genannt), der seine Energie an die PV-Zellen abstrahlt.



**Abb. 3.1.:** Das Prinzip des thermophotovoltaischen Systems unter Verwendung eines Breitbandstrahlers und eines Filters.

<sup>1</sup>Genau genommen wäre die solare Photovoltaik ein Teil der Thermophotovoltaik, da die Sonnenstrahlung auch Wärmestrahlung ist.

<sup>2</sup>Nicht zu verwechseln mit dem Emitter einer PV-Zelle. Die Abgrenzung wird im Kontext deutlich.

Die Art der Wärmequelle ist beliebig, solange sie der Anforderung genügt, den Strahler dauerhaft mit Energie zu versorgen, um ihn auf der gewünschten Temperatur zu halten. Durch Verwendung eines Emitters mit gewünschten Strahlungseigenschaften kann die spektrale Anpassung sowohl auf Seite des Strahlers als auch auf der der PV-Zellen vorgenommen werden. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber der solaren Photovoltaik.

Die beidseitige spektrale Anpassung zwischen Strahler und Filter ermöglicht prinzipiell höhere Zellwirkungsgrade als bei der solaren Photovoltaik. Und obwohl ein geheizter Emitter (1200 – 1800 K) bei deutlich niedrigeren Temperaturen abstrahlt als die Sonne (ca. 5780 K), sind in einem thermophotovoltaischen System höhere Ausgangsleistungsdichten möglich als bei nicht konzentrierenden Systemen der solaren Photovoltaik. Aufgrund des großen Abstandes zur Sonne und wegen zusätzlicher Absorption in der Atmosphäre gelangt auf die Erdoberfläche Sonnenstrahlung nur mit einer Leistungsdichte von etwa  $0.1 \text{ W/cm}^2$ . Betrachtet man einen Strahler aus Siliziumkarbid (SiC) bei einer Temperatur von 1500 K, der in guter Näherung einen sogenannten grauen Strahler mit einer temperatur- und wellenlängenunabhängigen Emissivität von  $\epsilon_{gs} = 0.9$  darstellt, so fällt bis  $2.0 \mu\text{m}$  Strahlung einer Leistungsdichte von gut  $7.0 \text{ W/cm}^2$  auf die Photovoltaikzellen, unter der idealisierten Annahme, dass es im System keine sonstigen Strahlungsverluste gibt.

Um den elektrischen Wirkungsgrad eines thermophotovoltaischen Systems zu maximieren, muss eine optimale spektrale Anpassung zwischen Strahler und PV-Zellen erreicht werden. Wie erwähnt, ist diese Anpassung auf beiden Seiten durch die Wahl eines speziellen Strahlers möglich. Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt in Abhängigkeit der Temperatur die von einem schwarzen Körper abgestrahlte Leistungsdichte  $E_{sk}(\lambda, T)$  in den Halbraum eines Vakuums:

$$E_{sk}(\lambda, T) = \frac{2 \pi h c^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k T} - 1)} \quad (3.1)$$

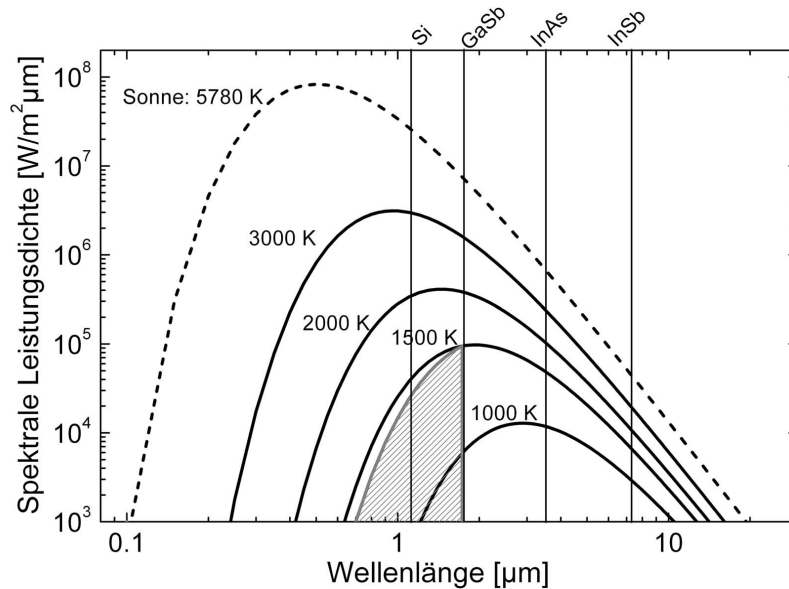
$h$  ist die Plancksche Konstante,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Durch Integration von Gleichung 3.1 über das gesamte Spektrum erhält man das Stefan-Boltzmannsche Gesetz

$$E_{sk}(T) = \int_0^\infty E_{sk}(\lambda, T) d\lambda = \frac{2 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \cdot T^4 = \sigma T^4 \quad (3.2)$$

$\sigma$  ist hier die Stefan-Boltzmann-Konstante. Abbildung 3.2 zeigt die emittierte, spektrale Leistungsdichte der Sonne und eines Schwarzkörperstrahlers bei verschiedenen Temperaturen und die den Bandlücken verschiedener Halbleiter entsprechenden Wellenlängen in doppellogarithmischer Auftragung. Da für niedrigere Temperaturen gemäß des Wienschen Verschiebungsgesetzes das Maximum des Spektrums eines Schwarzkörperstrahlers zu immer höheren Wellenlängen wandert, muss eine für das Spektrum geeignete Photovoltaik-(PV-) Zelle mit immer kleinerer Bandlücke verwendet werden. Die Wahl des für die TPV-Zellen verwendeten Halbleiters hängt daher im Wesentlichen von der Strahlertemperatur ab. Die schraffierte Fläche der spektralen Leistungsdichte eines Schwarzkörperstrahlers bei 1500 K in Abbildung 3.2 gibt den Anteil an, den eine GaSb-PV-Zelle in elektrische Energie umwandeln kann. Der



restliche Anteil ist für die Stromerzeugung verloren: Der Verlustanteil der Strahlung mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke von GaSb, ist grundsätzlicher Natur. Ein in der PV-Zelle absorbiertes Photon mit  $E_{ph} > E_g$  gibt seine gesamte Energie an ein Elektron ab. Dieses relaxiert dann bis zur Leitungsbandkante und gibt dadurch die überschüssige Energie  $E_{ph} - E_g$  an das Gitter ab. Photonen mit  $E_{ph} < E_g$  hingegen können nicht zum Photostrom beitragen. Es besteht die Gefahr, dass sie zum größten Teil „ungenutzt“ im System absorbiert werden. Um die Effektivität des Systems zu erhöhen, gilt es, diese Absorptionsverluste zu minimieren.



**Abb. 3.2.:** Die von der Sonne emittierte spektrale Leistungsdichte, die eines Schwarzkörperstrahlers bei verschiedenen Temperaturen und die den Bandlücken verschiedener Halbleiter entsprechenden Wellenlängen. Der schraffierte Bereich gibt den Anteil eines Schwarzkörperstrahlers bei 1500 K an, den eine GaSb-Photovoltaikzelle in elektrische Energie umwandeln kann.

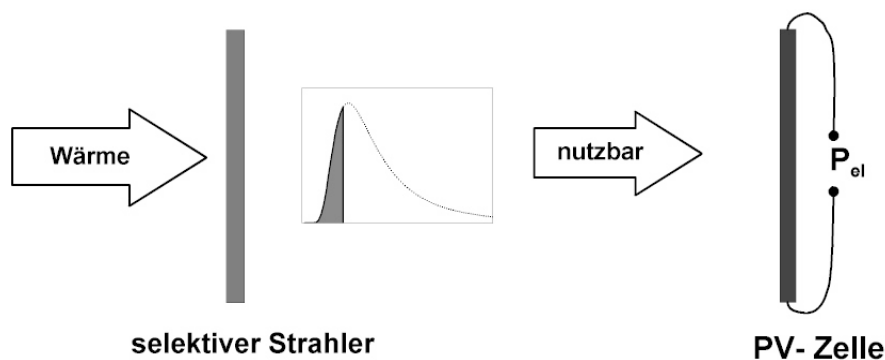
Dies kann auf zwei verschiedene Arten geschehen. Zum einen kann der nicht nutzbare Anteil durch Verwendung eines Filters zum Emittor reflektiert werden. Der Filter kann monolithisch auf den Zellen aufgebracht sein oder, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, separat vor der Zelle stehen. Eine Wärmequelle heizt einen Breitbandsstrahler auf, der auf einen idealen Filter abstrahlt. Dieser lässt nur den nutzbaren Anteil zur PV-Zelle durch und reflektiert den nicht nutzbaren. Eine ideale Zelle kann somit den antreffenden Anteil komplett in elektrische Leistung umwandeln. Der andere Anteil wird „wiederverwertet“, indem er zum Strahler reflektiert wird und diesen zusätzlich erhitzt. So kann bei verringerter Wärmeeingangsleistung eine gleiche Ausgangsleistung der PV-Zellen und damit ein höherer Gesamtwirkungsgrad des Systems erreicht werden.

Die andere Möglichkeit, parasitäre Absorption im System zu vermeiden, ist die Verwendung eines selektiven Emitters, so dass der von der PV-Zelle nicht nutzbare Anteil des Spektrums unterdrückt wird. Dies ist möglich durch eine Änderung der Emissivität (auch Emissionsgrad genannt) des Strahlers. Die Emissivität eines Körpers  $\epsilon_k(\lambda, T)$  gibt an, wie sich die abge-

strahlte, spektrale Leistungsdichte  $E_k(\lambda, T)$  dieses Körpers zu der eines schwarzen Strahlers verhält und ist definiert als

$$\epsilon_k(\lambda, T) = \frac{E_k(\lambda, T)}{E_{sk}(\lambda, T)} \quad (3.3)$$

Die abgestrahlte Leistungsdichte eines beliebigen Körpers ist also das Produkt aus Emissivität des Körpers und Leistungsdichte eines Schwarzkörperstrahlers. Abbildung 3.3 zeigt das Prinzip eines TPV-Systems mit einem idealisierten, selektivem Strahler. Die Wahl eines Strahlers aus einem Material mit natürlicher Strahlungsselektivität wie z. B. Wolfram oder seltener Erden ermöglicht eine erhebliche Verbesserung gegenüber einem schwarzen Körper in der spektralen Anpassung zwischen Strahler und Zelle [7]. Durch geeignete Behandlung wie beispielsweise Mikrostrukturierung lassen sich die optischen Eigenschaften noch weiter verbessern [8, 9]. In einem realen System ist eine Kombination aus Filter und selektivem Strahler möglich.



**Abb. 3.3.:** Das Prinzip des thermophotovoltaischen Systems unter Verwendung eines selektiven Strahlers.

## 3.2. Das Potential der Thermophotovoltaik

Eine genaue Evaluation der einzelnen Komponenten eines thermophotovoltaischen Systems und detaillierte Überlegungen zur thermodynamischen Obergrenze des Wirkungsgrads und zur spektralen Strahlungsanpassung gibt Zenker [7]. Der Wirkungsgrad in der Thermophotovoltaik wird definiert als

$$\eta_{TPV} = \frac{\text{elektrische Ausgangsleistung der PV-Zellen}}{\text{Primärleistung}} \quad (3.4)$$

Er ist das Produkt der Einzelwirkungsgrade der im System beteiligten Komponenten Wärmequelle ( $\eta_{WQ}$ ), optischer Filter ( $\eta_F$ ) und Photovoltaikzellen ( $\eta_{PV}$ )

$$\eta_{TPV} = \eta_{WQ} \cdot \eta_F \cdot \eta_{PV} \quad (3.5)$$

mit den Wirkungsgraden der einzelnen Komponenten im System:

$$\eta_{WQ} = \frac{\text{netto emittierte Strahlungsleistung}}{\text{Primärleistung}} \quad (3.6)$$

$$\eta_F = \frac{\text{in PV-Zellen absorbierte Strahlung}}{\text{netto emittierte Strahlungsleistung}} \quad (3.7)$$

$$\eta_{PV} = \frac{\text{elektrische Ausgangsleistung der PV-Zellen}}{\text{in PV-Zellen absorbierte Strahlung}} \quad (3.8)$$

Die Primärleistung ist die in das System einfließende Energie pro Zeiteinheit, im Falle eines Brenners die chemische Energie. Die netto emittierte Leistung eines Strahlers ist die Differenz aus der gesamten emittierten Leistung der Wärmestrahlung und der vom Strahler wieder absorbierten Strahlung. Diese kann vom Filter reflektiert oder emittiert werden oder bei Verzicht auf Verwendung eines Filters (d. h.  $\eta_F = 1$ ) von der Zelle selbst reflektiert werden.

Die maximale Leistungsdichte einer PV-Zelle kann mit den folgenden beiden Annahmen berechnet werden:

- $EQE = 1$  für  $E_{Ph} > E_g$ : Jedes auf die Zelle treffende Photon mit  $E_{Ph} > E_g$  wird von der PV-Zelle absorbiert und erzeugt ein Elektron-Loch-Paar.
- Der einzige Verlustmechanismus in der Zelle ist die strahlende Rekombination.

Die Leistungsdichte einer PV-Zelle der Temperatur  $T_{PV}$  im Strahlungsgleichgewicht mit einem Strahler der Temperatur  $T_{St}$  ist dann

$$P_{PV}(V, E_g, T_{St}, T_{PV}) = qV \cdot \frac{2\pi}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} E^2 \cdot \left( \frac{\epsilon_{St}(E)}{e^{E/kT_{St}} - 1} - \frac{\epsilon_{PV}(E)}{e^{(E-qV)/kT_{PV}} - 1} \right) dE \quad (3.9)$$

mit der Zellspannung  $V$ , der Elementarladung  $q$  und den Emissivitäten  $\epsilon_{St}(E)$  und  $\epsilon_{PV}(E)$  von Strahler und PV-Zelle. Der negative Term in der Klammer ist die durch strahlende Rekombination emittierte Lumineszenzstrahlung der Zelle.

Für die netto emittierte Leistung des Strahlers wird angenommen, dass nur Photonen mit einer Energie höher als die der Bandlücke,  $E_{Ph} > E_g$ , auf die PV-Zellen gelangen. Strahlung mit  $E_{Ph} < E_g$  wird entweder vom Strahler nicht emittiert, d.h.  $\epsilon_{St}(E < E_g) = 0$ , oder von einem idealen Filter zwischen Strahler und PV-Zellen perfekt reflektiert. Die vom Strahler netto emittierte Leistung lässt sich dann bestimmen zu

$$P_{St}(V, E_g, T_{St}, T_{PV}) = \frac{2\pi}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} E^3 \cdot \left( \frac{\epsilon_{St}(E)}{e^{E/kT_{St}} - 1} - \frac{\epsilon_{PV}(E)}{e^{(E-qV)/kT_{PV}} - 1} \right) dE \quad (3.10)$$

Somit beträgt das thermodynamische Limit des Zellwirkungsgrades

$$\eta_{PV}(U, E_g, T_{St}, T_{PV}) = \frac{P_{PV}(U, E_g, T_{St}, T_{PV})}{P_{St}(U, E_g, T_{St}, T_{PV})} \quad (3.11)$$

Bei Verwendung eines selektiven Strahlers oder eines Filters steigt der Zellwirkungsgrad mit der Bandlücke des Halbleiters an, da Thermalisationsverluste von Photonen mit einer deutlich größeren Energie als die der Bandlücke weniger bedeutend werden. Andererseits bedeutet eine größere Bandlücke eine geringere Ausgangsleistungsdichte, da weniger Photonen mit  $E > E_g$  zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren zur Verfügung stehen.

Tabelle 3.1 aus der Arbeit von Zenker [7] zeigt die charakteristischen Werte, Teilwirkungsgrade und Systemwirkungsgrade für aus idealisierten und realistischen Komponenten zusammengesetzten TPV-Systeme und für die thermodynamische Obergrenze. Der realistische Fall betrachtet ein System mit selektivem Strahler und einen Breitbandstrahler mit Filter. Eine Strahlertemperatur von  $T_{St} = 1500$  K für das System wird gewählt, da es bei Verbrennungsprozessen in diesem Temperaturbereich kaum zu einer Bildung von Stickoxiden kommt. Bei höheren Verbrennungstemperaturen  $T_V$  steigt die Stickoxidbildung stark an.

	Obergrenze	idealisiert	realistisch (1)	realistisch (2)	
Brenner	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> vorgewärmt	Propan + Luft Luftvorwärmung	Propan + Luft Luftvorwärmung		
Wärmeübergang	ideal	ideal	realistisch		
Strahler	schwarz	grau ( $\varepsilon_{st} = 0.95$ )	W (strukt.)	SiC	
Filter	Kante ( $1.73 \mu\text{m}$ )	-	-	Plasma + Interf.	
GaSb-Zelle	Obergrenze	idealisiert	realistisch		
$T_{PV}$ [K]	300	300	330		
$T_F$ [K]	300	-	-	300	1086
$P_{St}$ [W/cm <sup>2</sup> ]	5.01	6.0	4.9	8.7	7.5
$T_V$ [K]	1500	1500	2081	2451	2338
$\eta_{WQ}$	100%	92%	83%	68%	74%
$\eta_F$	100%	-	-	55%	100%
$\eta_{PV}$	60.5%	37%	23%	24%	16%
$P_{el}$ [W/cm <sup>2</sup> ]	3.03	2.2	1.1	1.2	1.2
$\eta_{TPV}$	60.5%	34%	19%	9.1 %	12%

**Tabelle 3.1.:** Vergleich der Systemparameter, Wirkungsgrade und Leistungsdichten für die thermodynamische Obergrenze und für TPV-Systeme mit idealisierten und realistischen Komponenten nach Zenker [7].

Für diesen Temperaturbereich ist es vorteilhaft, einen Halbleiter mit einer geringeren Bandlücke als Silizium zu wählen, welches das gebräuchlichste Material für PV-Zellen ist. Si-PV-Zellen könnten nur einen geringen Anteil des Spektrums eines Strahlers bei 1500 K nutzen und hätten daher eine geringe Leistungsdichte. Beim Aufbau eines thermophotovoltaischen

Systems am Fraunhofer ISE und bei den laufenden Untersuchungen werden PV-Zellen basierend auf GaSb verwendet. Diese PV-Zellen können relativ einfach mit einer hohen Qualität hergestellt werden [10, 11, 12, 13, 14] und übertreffen die Leistungsdichte der Si-PV-Zellen bei dieser Anwendung.

Der Rückgang der Leistungsdichte und des Wirkungsgrades beim Übergang von thermodynamischer Obergrenze zu idealisiertem System ist durch die Verschlechterung der Zellparameter dominiert. Die Abnahme des Wirkungsgrades der Wärmequelle, in der Tabelle auch ersichtlich aus dem Anstieg der Verbrennungstemperatur  $T_V$ , um den Strahler konstant bei  $T_{St} = 1500\text{ K}$  zu halten, fällt dagegen kaum ins Gewicht. Bei den realistischen Komponenten zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Variante mit selektivem Strahler und der mit Breitbandstrahler plus Filter. Aufgrund der deutlich besseren Nettoemission von effektiver Strahlung ist der selektive Strahler klar von Vorteil. Bei Verwendung eines Filters wird 45 % der Strahlung vom Filter absorbiert. Dieser Teil geht bei einer Kühlung des Filters verloren. Verzichtet man auf die Kühlung, sinkt der Zellwirkungsgrad, da der Filter nun auch selbst ineffektiv auf die Zelle strahlt. Wegen der entfallenden Kühlungsverlusten ist aber der Gesamtwirkungsgrad höher als mit Kühlung. Filtersysteme, die bei diesen hohen Temperaturen eine Langzeitstabilität aufweisen, werden jedoch nicht zu finden sein.

Die Betrachtung zeigt, dass die Verwendung eines selektiven Strahlers viele Vorteile bietet. Der am Fraunhofer ISE errichtete Prototyp ist daher so ausgelegt, dass sowohl ein grauer Strahler (SiC) als auch ein Emitter mit selektiven Strahlungseigenschaften verwendet werden kann [15]. Als selektiver Strahler wird ein SiC-Rohr verwendet, das wahlweise mit Wolfram besputtert oder mit einer mikrostrukturierten Wolframfolie ummantelt werden kann. Um eine Oxidation von Wolfram bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffeinfluss zu vermeiden, muss Wolfram in einem TPV-System unter Vakuum oder Schutzgas betrieben werden. Da das Konzept des Vakuumbetriebs technologisch bei hohen Temperaturen, wenn überhaupt, nur sehr schwer und unter hohem finanziellen Aufwand zu realisieren wäre, wurde die Variante des Schutzgases gewählt. Für das am Fraunhofer ISE realisierte System gibt Aschaber [15] einen realistischen Wirkungsgrad von 18.9 % bei Verwendung eines mikrostrukturierten Wolframstrahlers an.

## 3.3. Geschichte, Eigenschaften, Konkurrenten und Anwendungsmöglichkeiten

### Geschichtliche Entwicklung

In „A brief history of thermophotovoltaic development“ gibt R. Nelson einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Thermophotovoltaik [16]. Demnach ist die eigentliche „Geburtsstunde“ der TPV unklar. Das erste bekannte TPV-System wurde 1956 von H. Kolm am MIT Lincoln Laboratory konstruiert. Das System bestand aus einer kommerziellen Coleman Camping-Laterne und Silizium-Zellen als Photokonverter.

Bis Mitte der 70er wurden Forschungsarbeiten zu allen Teilbereichen der TPV, neben Sys-

temmentwicklungen auch grundlegende Materialuntersuchungen z. B. im Hinblick auf selektive Emittler oder die Entwicklung von Silizium- und Germanium-PV-Zellen durchgeführt. Eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Thermophotovoltaik bis in die Gegenwart spielt das US-amerikanische Militär. Seit es zu Beginn der 60er Jahre das Potential der TPV für eine mobile und zuverlässige Stromversorgung erkannt hatte, beobachtete und sponserte es nicht nur zivile Forschungsaktivitäten in Universitäten und der Industrie, sondern betrieb auch eigene Forschungsarbeit.

Nachdem aufgrund eines wieder erwachten Interesses an der Thermo-elektrik die Thermophotovoltaik aus dem Blickfeld gerückt war, konnte diese mit dem Schwerpunkt solare TPV von den beiden Ölkrisen profitieren. Nach einem abermaligen Rückgang des Interesses gibt es seit den 90er kontinuierliche Forschungsaktivitäten nun nicht mehr nur in den USA sondern auch verstärkt in Europa, seit Mitte/Ende der 90er auch in Japan. Zur selben Zeit entwickelte die Arbeitsgruppe um L. Fraas GaAs/GaSb-Stapelsolarzellen für den konventionellen solaren Einsatz [17]. Aufgrund dieser Forschungsaktivitäten wurde GaSb im Laufe der Zeit der am meisten benutzte Halbleiter zur Herstellung von PV-Zellen für den Einsatz in einem TPV-System.

#### **Vorteile der Thermophotovoltaik**

Die Umwandlung von Primärenergie in elektrische Energie verläuft in einem TPV-Generator ohne bewegliche Teile. Die Stromerzeugung durch einen TPV-Wandler ist daher sehr geräuscharm. Außerdem wird erwartet, dass ein TPV-System verschleiß- und wartungsarm betrieben werden kann. Die TPV ist sehr flexibel gegenüber potentiellen Wärmequellen. Möglich sind daher ebenso fossile wie regenerative Brennstoffe, Abwärme aus der glas- oder metallverarbeitenden Industrie oder Radioisotopen. Auch die Sonne ist als Wärmequelle denkbar. Ein Strahler wird dabei durch konzentriertes Sonnenlicht geheizt, wofür das gesamte Sonnenspektrum für die Stromerzeugung ausgenutzt wird. Bei Verwendung von Brennstoffen kann der Temperaturbereich der Verbrennung so gewählt werden, dass es zu einer sehr schadstoffarmen, stickoxidfreien Stromerzeugung kommt. Der Einsatz eines TPV-Generators ist in den Bereichen sinnvoll, in denen die TPV gegenüber Konkurrenztechnologien Vorteile bietet.

#### **Konkurrierende Technologien**

Die Effizienz von Generatoren mit Gas-, Dampfturbinen oder Verbrennungsmotoren kann im Leistungsbereich von 10 MW bei über 50% liegen [18]. Mit sinkender Größe der Systeme fällt jedoch auch deren Effizienz, im Bereich von 10 kW in eine Größenordnung von 10 – 20 %. Für noch kleinere Leistungsbereiche müssen Generatoren entweder unter ihrem optimalen Leistungsbereich eingesetzt werden oder kleinere Aggregate verwendet werden, bei denen Verluste anteilmäßig stark ansteigen. TPV-Generatoren können daher im Kleinleistungsbereich eine zuverlässige, kompakte und leise Alternative darstellen.

Brennstoffzellen haben je nach Art der Zelle einen elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 60%. Dieser hohe Wirkungsgrad ist mit reinem Wasserstoff erreichbar, dessen Verfügbarkeit

durch Lagerung oder durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen sichergestellt werden muss. Die Lagerung von reinem Wasserstoff ist sehr aufwändig, durch die Reformierung sinkt der Gesamtwirkungsgrad. Ein wartungsfreier Betrieb der Brennstoffzellen ist bisher noch nicht gewährleistet.

Energieumwandlung mittels thermoelektrischer Wandler ist eine etablierte, jahrzehntelange Technologie. Die Thermoelektrik nutzt den Seebeck-Effekt, um mit einem Thermopaar, dessen Enden auf verschiedenen Temperaturniveaus sind, elektrische Energie zu gewinnen. Die Effizienz eines Thermopaars hängt von den verwendeten Materialien und der Temperaturdifferenz der Enden des Thermopaars ab. Ähnlich wie die TPV kommt die Thermoelektrik ohne bewegliche Teilchen aus. Experimentell konnte ein Wirkungsgrad von 10% erreicht werden, weitere Verbesserungen sind mit neuartigen Materialien möglich [19]. Der Wirkungsgrad berücksichtigt jedoch noch nicht die Bereitstellung der Wärmeenergie, z. B. in Form von Verbrennung.

#### **Anwendungspotential von TPV-Generatoren**

Das größte kommerzielle Anwendungspotential von TPV-Generatoren sieht Fraas [2] bei einem Einbau in Heizungsanlagen. Bei den in Nordamerika immer wieder passierenden Stromausfällen kommt es auch zum Ausfall der Heizungen, da diese für die Luft- und Wasserzirkulation Strom benötigen. Ein in die Heizung integriertes TPV-System würde die Heizungen vom Stromnetz unabhängig machen [20].

Bei einem Einsatz als reiner Stromerzeuger bietet sich der Einsatz eines TPV-Systems zur Versorgung eines netzfernen Verbrauchers an. In PV-Hybridssystemen können in Verbindung mit Solarzellen und einer Batterie sonnenarme Zeiten mit Hilfe eines TPV-Systems überbrückt werden. Wird ein TPV-Generator für den mobilen Einsatz ausgelegt, so ließen sich Benzin- oder Dieselgeneratoren oder in einem PKW die Lichtmaschine ersetzen. Für alle Anwendungen eines TPV-Generators muss die Zuverlässigkeit gewährleistet und dem jeweiligen Konkurrenzprodukt in wirtschaftlicher Hinsicht überlegen sein. Dafür müssen ein möglichst hoher elektrischer Wirkungsgrad und niedrige Systemkosten erreicht werden.





## 4. Zink-Diffusion in GaSb

*Dieses Kapitel erläutert die Möglichkeit, einen p-n Übergang in GaSb durch Zink-Diffusion aus der Gasphase herzustellen. Es gibt einen kurzen Überblick über die Grundlagen der Diffusion, beschreibt den verwendeten Aufbau für die Zn-Gasphasendiffusion und die damit erhaltenen Dotierprofile, die abhängig von der Probenpräparation sind. Die erzielten Diffusionsprofile werden im letzten Abschnitt diskutiert.*

### 4.1. Grundlagen

Auf Galliumantimonid (GaSb) basierende Halbleiterbauelemente sind von wachsender Bedeutung nicht nur für photovoltaische und thermophotovoltaische Anwendungen, sondern beispielsweise auch für Laserdioden mit geringer Schwellenspannung, Photodetektoren mit hoher Quanteneffizienz oder Hochfrequenz-Bauelemente [21]. Um ein breites Spektrum von Anwendungen GaSb-basierten Technologien zugänglich zu machen, ist es notwendig, Produktionstechniken zu etablieren, die bei hohem Durchsatz präzise reproduzierbar, kostengünstig und sicher sind. Für die Herstellung eines p-n Übergangs kann die Zink-Gasphasendiffusion diese Anforderungen erfüllen und wurde daher eine bewährte Methode, verschiedene Sb-basierte Halbleiter zu dotieren [22].

Zu einem Diffusionsstrom kommt es bei der Existenz eines Konzentrationsgradienten beweglicher Teilchen. Der Teilchenstrom  $J$  bewegt sich von höheren zu niedrigeren Konzentrationen  $C$  und ist proportional zum Gradienten. Der Zusammenhang zwischen Diffusionsstrom und Konzentrationsgradient lässt sich in einer Dimension schreiben als:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

Dies wird als das erste Ficksche Gesetz bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor  $D$  ist der Diffusionskoeffizient,

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-H}{kT}\right) \quad (4.2)$$

Die Aktivierungsenthalpie  $H$  muss aufgewandt werden, damit Diffusion stattfindet. Der Vorfaktor  $D_0$  ist materialabhängig. Er beinhaltet eine materialspezifische Konstante  $g$ , die Gitterkonstante  $a_0$ , die materialabhängige Anlauffrequenz  $\nu_0$  mit Information über die Bindungen im Gitter und die Entropie  $S$ :

$$D_0 = g a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S}{kT}\right) \quad (4.3)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration beweglicher Teilchen beschreibt das zweite Ficksche Gesetz,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4.4)$$

Ist der Diffusionskoeffizient  $D$  unabhängig vom Ort, so lässt es sich vereinfachen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

Die Lösung von Gleichung 4.5 hängt von den Randbedingungen während des Diffusionsprozesses ab. Eine viel genutzte Möglichkeit der Halbleiterdotierung ist, als Dotierquelle eine dünne Schicht des Dotierstoffs auf den Wafer aufzubringen. Der Wafer wird aufgrund der üblichen, vergleichsweise kurzen Dotierzeiten als halb-infinit betrachtet. Die Lösung für die Randbedingungen

$$C = 0 : x > 0, t = 0 \quad (4.6)$$

$$C = M : x = 0, t = 0 \quad (4.7)$$

kann durch eine Gaußverteilung beschrieben werden:

$$C(t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $M$  die Gesamtmenge des auf den Wafer aufgebrachten Dotierstoffs. Wird jedoch so wie im Rahmen dieser Arbeit, ein Halbleiter mit einem Dotierstoff aus einem quasi-unendlichen Reservoir der Konzentration  $C_0$  dotiert, ist für die Randbedingungen

$$C = 0 : x > 0, t = 0 \quad (4.9)$$

$$C = C_0 : x = 0, t > 0 \quad (4.10)$$

die komplementäre Fehlerfunktion die Lösung:

$$C(t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.11)$$

Auch hier gilt, dass der Diffusionskoeffizient  $D$  unabhängig von der Konzentration des diffundierenden Teilchens ist.

Das Diffusionsprofil von überwiegend auf Zwischengitterplätzen (interstitiell) gelösten Fremdatomen beispielsweise kann von einer Fehlerfunktion beschrieben werden, wenn die Diffusion nicht von einer Komplexbildung zwischen Fremdatomen und anderen Defekten beeinflusst wird [23]. In diesem Fall ist  $D$  der Diffusionskoeffizient des interstitiellen Fremdatoms. Die Diffusionsprofile von überwiegend auf Gitterplätzen (substitutionell) gelösten Fremdatomen

können dagegen häufig nicht von der Fehlerfunktion dargestellt werden.

Als Element der Gruppe II ist substitutionelles Zn ( $Zn_s$ ) auf Plätzen des Ga-Untergitters in GaSb ein flacher Akzeptor mit einer Ionisierungsenergie von 37 meV [21]. Generell wird davon ausgegangen, dass der Diffusionsmechanismus von Zn in GaSb dem von Zn in anderen III-V-Verbundhalbleitern, insbesondere GaAs, ähnlich ist [24, 25]. Man nimmt allgemein an, dass der Zn-Diffusionsprozess mit dem sogenannten interstitiell-substitutionell (I-S) Mechanismus [26] auch in GaSb beschrieben werden kann [25, 27]. In diesem Modell diffundieren die Zn-Atome interstitiell, bis sie auf Gitterplätzen im Kristall fest eingebaut werden. Die interstitiellen Zn-Atome ( $Zn_i$ ) sind nicht an GaSb-Gitteratome gebunden und können sich daher schnell im Kristall bewegen. Daher wird der Diffusionsprozess von  $Zn_i$  dominiert, dessen Diffusionskoeffizient um einige Größenordnungen höher ist als von  $Zn_s$ . Wegen der unterschiedlichen thermischen Gleichgewichtskonzentrationen von  $Zn_s$  und  $Zn_i$  [28], ist der  $Zn_i$ -Anteil an der gesamten Zn-Konzentration jedoch vernachlässigbar gering [29]. Auf Zwischengitterplätzen ist Zn in GaAs oder GaSb ein Donator. Der Wechsel von einem Zwischengitterplatz auf einen Gitterplatz kann auf zwei Arten erfolgen und involviert mindestens einen nativen Punktdefekt. Zn kann entweder vorhandene Ga-Leerstellen ( $V_{Ga}$ ) besetzen (Leerstellen- oder Frank-Turnbull-Mechanismus). Einen ähnlichen Mechanismus hatten Frank und Turnbull für Cu in Ge vorgeschlagen [30]. Die andere Möglichkeit ist der sogenannte „kick-out“-Mechanismus, bei dem  $Zn_i$  ein Ga-Atom aus dem Gitter herausschlägt [31], das dann als interstitielle Fehlstelle ( $Ga_i$ ) im Kristall verbleiben oder weiterdiffundieren kann (s. Abb. 4.1).

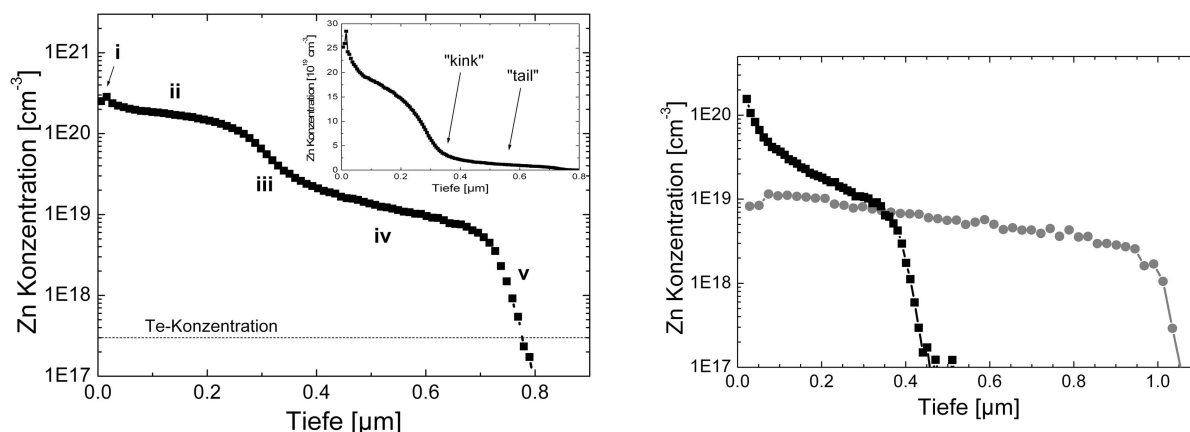


**Abb. 4.1.:** Interstitielles Zn gelangt auf einen Gitterplatz, indem es Leerstellen besetzt (Leerstellen- oder Frank-Turnbull-Mechanismus, links) oder ein Atom aus dem Gitter verdrängt (Verdrängungs- oder kick-out-Mechanismus, rechts).

Das Zn-Diffusionsprofil in einigen III-V-Halbleitern [22, 25, 27] hat einen steileren Abfall an der Diffusionsfront, als aus dem Fickschen Gesetz folgen würde. Kyuregyan und Stuchechnikov [24] zeigten bereits 1971, dass die Zn-Diffusion aus einer unendlichen Zn-Quelle in GaSb nicht mit einer komplementären Fehler-Funktion beschrieben werden kann. Vielmehr hängt der Diffusionskoeffizient von der lokalen Zn-Konzentration ab. Die komplementäre Fehler-Funktion kann daher nicht mehr die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes (Gleichung 4.4) sein. Seit dieser ersten Veröffentlichung beschäftigten sich viele Gruppen mit der Zn-Diffusion in GaSb [27, 29, 32, 33, 34, 35], jedoch konnte keine von ihnen den Diffusionsmechanismus eindeutig identifizieren.

Die Dotierung von GaSb mittels Zn-Diffusion aus der Gasphase kann zu drei verschiedenen Dotierprofilen führen, abhängig von den Diffusionsbedingungen und den daraus resultierenden

unterschiedlichen Zn-Oberflächenkonzentrationen. Die durch Sekundärionen Massenspektroskopie (SIMS) in dieser Arbeit ermittelten Tiefenkonzentrationsprofile zeigen meist das sogenannte „kink-and-tail“ Profil wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Charakteristisch für dieses Profil ist die in logarithmischer Darstellung stufenartige Form. Das Profil kann in fünf Bereiche unterteilt werden: i) Unmittelbar unter der Oberfläche ist meist eine Konzentrationspitze zu sehen, die zum Rand stark abfällt. Sie deutet auf ein Oberflächenoxid hin, das sich vor der Diffusion gebildet hat. ii) Ein hoch dotierter, in der Dotierung schwach abfallender Bereich, dessen anfängliche Zn-Konzentration die Konzentration an der Oberfläche („Randkonzentration“) angibt. Bei kink-and-tail-Profilen liegt die Oberflächenkonzentration immer oberhalb  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . iii) Ein starker Abfall in der Konzentration. Dieser Bereich „knickt“ nochmals ab („kink“) und geht in iv) mit geringem Konzentrationsgradienten („tail“) über. v) Der starke Abfall in der Konzentration am Ende des Diffusionsprofils wird als Diffusionsfront bezeichnet. Die gestrichelt eingezeichnete Linie gibt die  $n(\text{Te})$ -Dotierung ( $n = 2 - 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) der verwendeten GaSb-Substrate an. Die Bezeichnungen „kink“ und „tail“ werden bei der linearen Darstellung im kleinen Fenster in Abbildung 4.2 intuitiv klar. Als Eindringtiefe wird diejenige Tiefe bezeichnet, an der die Zn-Konzentration der Te-Konzentration des Substrates gleicht.



**Abb. 4.2.:** Durch Zn-Diffusion aus der Gasphase hergestellte Dotierprofile in GaSb. Links: Das stufenförmige kink-and-tail-Profil lässt sich in fünf Bereiche unterteilen. Rechts: Das box-shape-Profil und das S-förmige Profil im Übergang von kink-and-tail- zum box-shape-Profil haben eine niedrigere Zn-Randkonzentration [36].

Die zweite charakteristische Profilform ist das vollständig konvexe, sogenannte „box-shape“-Profil (Abb. 4.2, rechts), wie es beispielsweise von Kyuregyan et al. und Nicols et al. beschrieben wird [24, 35]. Die Zn-Randkonzentration liegt für die box-shape-Profile unter  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , für die kink-and-tail-Profile darüber. Im Übergang zwischen box-shape- und kink-and-tail-Profil kommt es dabei zur Ausbildung einer dritten Profilform, bei der einem konkaven Abfall in der Randkonzentration ein konvexer Konzentrationsabfall an der Diffusionsfront folgt. Die Zn-Oberflächenkonzentration dieser Profilform liegt zwischen der des kink-and-tail- und des box-shape-Profils (s. Abb. 4.2, rechts).

Zwei Thesen wurden aufgestellt, um die Entstehung eines kink-and-tail-Profiles zu erklären. Conibeer et al. [27] schlagen die Möglichkeit vor, dass Zn in Form von elektrisch inakti-

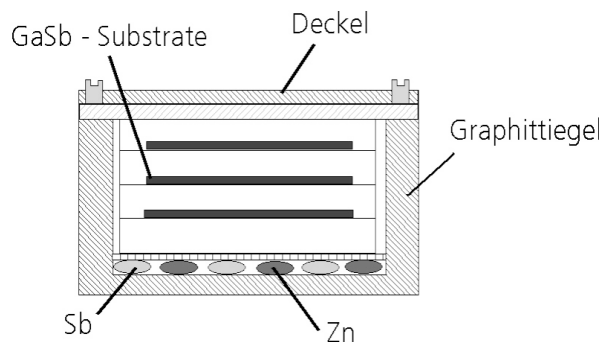
ven Dimeren, Trimeren etc. in idealisierter Weise diffundiert, bis es unter die Konzentration von substitutionellem Zn fällt. Da Cunha und Bougnot [33] halten eine mit steigender Zn-Konzentration sinkende Fermi-Energie für die charakteristische Profilform verantwortlich. Die Bildung von Donatoren ist durch das niedrigere Fermi-Niveau energetisch begünstigt, was das Verhältnis von ionisierten zu nicht ionisierten Zn verändert. Die elektrisch aktiven Donatoren diffundieren dann langsamer ein als die elektrisch neutralen Atome.

Auch Bracht unterstützt die vom Fermi-Niveau bestimmte Diffusion [37, 38]. Übersteigt die Konzentration eines elektrisch geladenen Dotierstoffs die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bei der Diffusionstemperatur, so ist der Einfluss des Ladungsträgerzustands des Dotanten auf den Diffusionsprozess von Bedeutung. Der Halbleiter ist extrinsisch, das Fermi-Niveau  $E_F$  weicht von seiner intrinsischen Lage ab. Dadurch wird die Bildung von geladenen Defekten beeinflusst und damit auch die interstitiell-substitutionelle Umwandlungsreaktion von Zink in GaSb [23].

Die Randkonzentration des Dotierstoffs ist neben der Bildungsenthalpie und Diffusionstemperatur auch vom Dampfdruck des Dotierstoffs abhängig [37]. Da die Randkonzentration die Form des Dotierprofils und den Übergang zwischen beiden oben beschriebenen Formen des Dotierprofils bestimmt [28, 38], ist durch Variation der Temperatur und des Dampfdrucks ein Einfluss auf die Art des Dotierprofils möglich.

## 4.2. Experimentelle Vorgehensweise

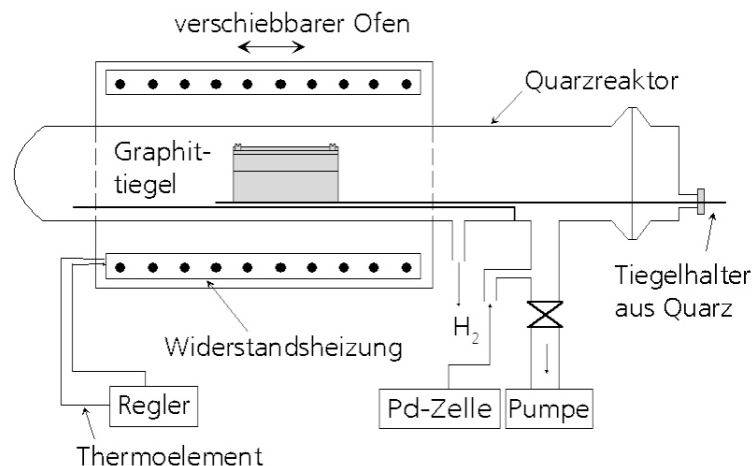
Der  $p-n$  Übergang wurde am Fraunhofer ISE durch Zn-Diffusion aus der Gasphase hergestellt. Als Substrat wurden  $450\ \mu\text{m}$  dicke,  $n$ -dotierte (100) GaSb-Wafer mit einer Te-Konzentration von  $n = 2 - 4 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  verwendet. Die GaSb-Substrate wurden aus 2-Zoll-Wafern ausgesägt, die zuvor mit einem anodischen Oxid und einer Lackschicht abgedeckt wurden. In einer Standardreinigung wurde der Lack mit einer Acetonkaskade und Isopropanol beseitigt. Die Oxidschicht wird mit HCl entfernt, das dann langsam mit DI-Wasser bis zu einer Konzentration von etwa 1:15 verdünnt wurde. Die Waferstücke wurden anschließend mit Stickstoff getrocknet und in den Graphittiegel eingebaut (s. Abb. 4.3).



**Abb. 4.3.:** Neben den GaSb-Substraten werden elementares Zink und Antimon in den Tiegel eingebracht.

Als Zinkquelle diente metallisches Zink, das im Graphittiegel unter die Wafer gelegt wurde. Um einen konstant erhöhten Sb-Dampfdruck zu gewährleisten („Sb-reiche Diffusion“), wurde elementares Sb zur Diffusion in den Tiegel beigelegt. Dadurch soll ein Abdampfen von Sb von der GaSb-Oberfläche vermieden werden. Eine Sb-Desorption führt zur Bildung von Defekten wie Sb-Leerstellen oder Ga-Eigenzwischengitteratomen und kann damit die Reproduzierbarkeit der Diffusionsprofile verschlechtern.

Der geschlossene Graphittiegel hat einen reduzierten Gasaustausch mit der  $H_2$ -Umgebung und wird daher auch als „pseudo-closed-box“ bezeichnet. Für die Diffusion wird der Graphittiegel in den Quarzreaktor eingebaut. Dieser wird vor jedem Diffusionsprozess evakuiert, um ein Oxidieren der Substratoberflächen aufgrund von Sauerstoff zu vermeiden. Um das Eindringen von Sauerstoff durch eine eventuelle Leckage während der Diffusion zu vermeiden, steht der Quarzreaktor unter  $H_2$ -Überdruck. Anfang und Ende der Diffusion sind durch das Ziehen des Ofens über das Rohr bzw. vom Rohr zurück bestimmt. Das Design des Rohrofens garantiert eine konstante und homogene Temperatur im Tiegel. Alle Diffusionen wurden für 4 Stunden bei  $495^\circ C$  durchgeführt, der Einfluss der Diffusionszeit und -temperatur wurde beispielsweise in [32, 39] untersucht. Um ein möglichst schnelles Hochheizen des Tiegels zu gewährleisten, wurde der Ofen vor Diffusionsbeginn auf  $540^\circ C$  vorgeheizt.



**Abb. 4.4.:** Der Aufbau der Anlage zur Zn-Diffusion aus der Gasphase. Die Pd-Zelle dient zur Reinigung des Wasserstoffs.

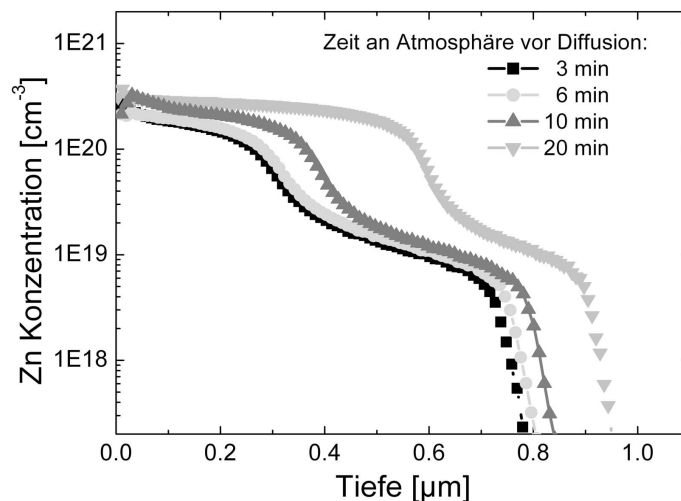
Abbildung 4.4 skizziert die für die Zn-Diffusion aus der Gasphase verwendete Anlage. Die Pumpe evakuiert das Quarzrohr, das dann mit hochreinem Wasserstoff (7N) geflutet wird. Neben dem Oxidwachstum wird durch das Evakuieren die Bildung eines  $H_2$ - $O_2$ -Knallgasgemischs reduziert. Die Temperatur des Ofens wird über ein Regelthermoelement gesteuert.

Die Zn-Konzentration in GaSb wird durch eine SIMS-Messung bestimmt [40].  $Cs^+$ -Ionen mit einer kinetischen Energie von  $5.5 \text{ keV}$  sputtern GaSb auf einer Fläche von  $150 \times 150 \mu m^2$  ab und bilden ZnCs-Cluster. Um störende Einflüsse des Kraterrands auszublenden, beträgt die analysierte Fläche des entstehenden Kraters nur  $50 \times 50 \mu m^2$ . Durch Detektion der ZnCs-Cluster wird die Zn-Konzentration ermittelt. Die Zn-Konzentration direkt unterhalb der Ober-

fläche ist geringer als der tatsächliche Wert, da das stöchiometrische Gleichgewicht zwischen Cluster-Bildung und -Zerstörung unter Cs-Beschuss erst nach etwa 20 nm erreicht wird [41]. Daher ist ein Anstieg in der dargestellten Zn-Konzentration innerhalb der ersten 20 nm zu beobachten. Ein erhöhtes SIMS-Signal in der Zn-Konzentration an der Oberfläche kann ein Zeichen für den Einbau von Sauerstoff in den Kristall sein. Ein Oxid hat eine etwas erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit und liefert daher eine erhöhte Detektionsrate der ZnCs-Cluster. Die Tiefe des durch das Absputtern entstandenen Kraters wurde mit einem Oberflächenprofilmessgerät bestimmt. Der Messfehler der Absolutkonzentration liegt bei ca. 10 %, der für die Tiefe bei 2 %, die Fehler bei Messung für ein Oxid liegen etwas höher [41]. Für eine übersichtlichere Darstellung ist bei den SIMS-Messungen nur jeder dritte Messpunkt gezeigt.

### 4.3. Experimentelle Ergebnisse

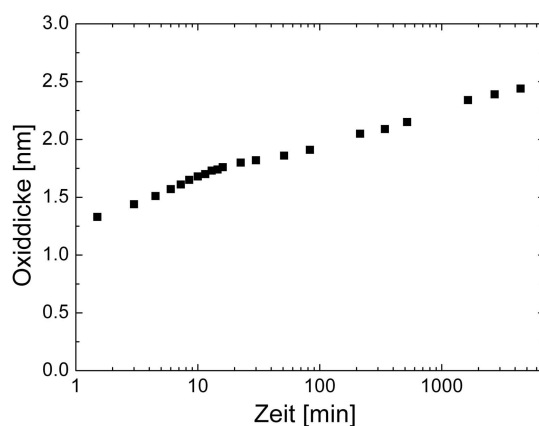
GaSb reagiert sehr empfindlich schon auf kleine Änderungen in der Probenpräparation vor dem Diffusionsprozess. In einer ersten Untersuchung wurde die Zeit variiert, in der eine frisch präparierte GaSb-Oberfläche vor der Diffusion der Atmosphäre ausgesetzt ist. Alle Proben wurden identisch nach dem oben beschriebenen Standardprozess gereinigt. Abbildung 4.5 zeigt, dass schon eine geringe Änderung der Zeit zwischen Probenreinigung und dem Einbau in den Quarzreaktor das Zn-Dotierprofil signifikant beeinflussen kann. Mit zunehmender Dauer, die die Proben vor der Diffusion an der Umgebungsluft ausgesetzt sind, steigt die Zn-Randkonzentration, die Tiefe des Gesamtdotierprofils und die Länge des ersten Plateaus, die Länge des zweiten Plateaus nimmt ab. Dagegen konnte bei mehreren Diffusionen und exakt identischer Probenbehandlung ein Profil mit einer Abweichung von nur ca. 10 nm bezüglich der Eindringtiefe reproduziert werden.



**Abb. 4.5.:** Der Unterschied in den Diffusionsprofilen illustriert die Empfindlichkeit von GaSb gegenüber Variationen in der Oberflächenbehandlung.

Der Oxidationsprozess von GaSb ist schnell genug, dass ein natives Oberflächenoxid innerhalb weniger Minuten signifikant wachsen kann. Wie Abbildung 4.6 zeigt, wächst ein natives

Oxid in Luft linear auf einer logarithmischen Zeitskala. Die Messung der Oxiddicke wurde an einem Ellipsometer durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit der oben beschriebenen Standardreinigung behandelt, um eine sich schon auf der GaSb-Oberfläche befindende Oxidschicht vollständig zu entfernen. Nach dem Trockenblasen mit  $N_2$  wurde die Schichtdicke des nativen Oxids durch Ellipsometriemessungen unter Annahme eines 2-Schichten-Systems bestimmt. Dafür wurden die  $n$ - und  $k$ -Werte für das GaSb-Substrat von [42] übernommen.



**Abb. 4.6.:** Die Zeitabhängigkeit des Wachstums eines nativen Oxids auf mit HCl gereinigtem GaSb an der Atmosphäre.

Auch wenn der Anstieg in der Oxiddicke absolut gesehen relativ gering ist, hat er dennoch einen erkennbaren Einfluss auf das Zn-Diffusionsprofil. Da das Dotierprofil von dem unkontrollierbaren nativen Oxid abhängt, wurde untersucht, ob ein exakt definiertes, dünnes künstliches anodisches Oxid eine bessere Reproduzierbarkeit des Profils gewährleisten kann.

Dazu wurden GaSb-Substrate mit einer anodischen Oxidschicht der Dicke von 13, 26 und 119 nm und ohne künstliches Oxid Zn-diffundiert. Nach der Diffusion wurden die Zn-Dotierprofile bestimmt (Abbildung 4.7), ohne dass die Proben nochmals behandelt worden waren. Die aufgrund von Interferenzeffekten ursprünglich farbigen Oxidschichten wurden während der Diffusion zerstört, die ehemals spiegelnden Oberflächen werden mit zunehmender Oxiddicke immer matter.

Die SIMS-Analyse der Zn-Dotierprofile zeigt, dass ein Oxid die Eindringtiefe und die Randkonzentration von Zn in GaSb beeinflusst. Durch ein Oberflächenoxid werden die Zn-Randkonzentration und die Tiefe des Dotierprofils erhöht. Je dicker das Oxid vor der Diffusion ist, desto tiefer sind die erste Stufe und die Eindringtiefe. Es verändert sich das Verhältnis der Längen der beiden Plateaus zu Lasten des zweiten Plateaus. Da die SIMS-Messung nur für die GaSb-Matrix geeicht wurde, lässt sich lediglich eine qualitative Aussage über die Zn-Konzentration im Bereich der Oxidschichten machen. Die mit der Oxiddicke zunehmende Spitze im Signal der SIMS-Messung an der Substratoberfläche zeigt, dass eine Oxidschicht eine steigende Zn-Randkonzentration bewirkt. Wie schon durch den Verlust der farbigen Oxidschicht mit dem bloßen Auge festgestellt werden kann, wird das Oxid durch den Diffusionsprozess in seiner ursprünglichen Form völlig zerstört. Die Zn-Konzentration liegt für das 119 nm dicke Oxid in der Größenordnung der Ga- und Sb-Konzentration. Durch Diffusion



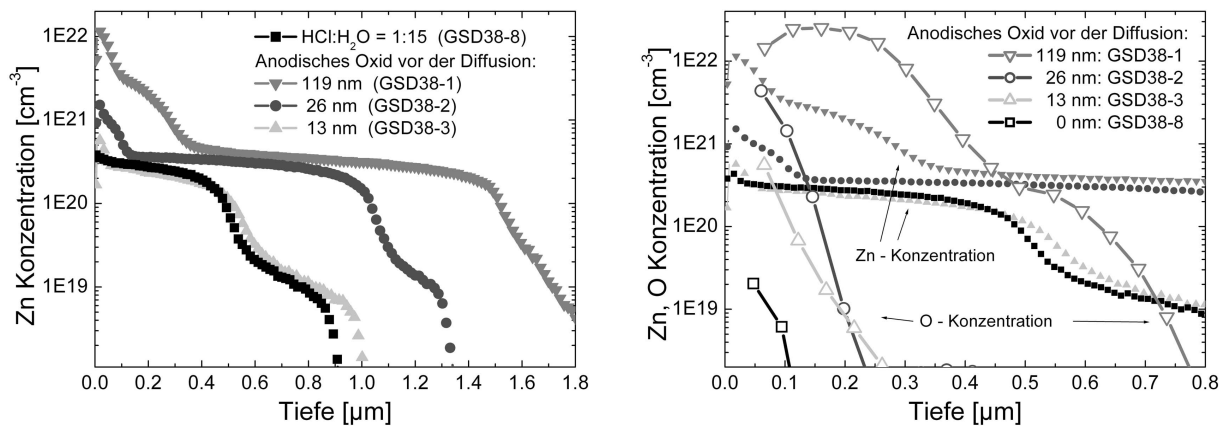


Abb. 4.7.: Zn-Diffusionsprofile für Diffusionen in GaSb mit verschiedenen Oxiddicken und ohne Oxid. Rechts: Die leeren Symbole geben die Sauerstoffkonzentration an.

verliert die Oxidschicht Sauerstoff an den Halbleiter, wie in Abbildung 4.7 rechts gezeigt. Die genaue Zusammensetzung des anodischen Oxids ist unbekannt. Jedoch ist es möglich, dass es bei einer hohen Temperatur teilweise abdampft. Dies könnte ähnlich zu dem von Giesen et al. [43] beobachteten Vorgang geschehen, dass  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und hohen Temperaturen ( $475 - 575^\circ\text{C}$ ) zu flüchtigem  $\text{Ga}_2\text{O}$  wird und desorbiert.

Aufnahmen der Substratoberfläche mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) in Abbildung 4.8 zeigen, dass es durch die Diffusion bei den Substraten mit dem 26 und 119 nm dicken Oxid zur Bildung von Kristalliten gekommen ist. Dadurch wurden die Oberflächen matt. Diese Kristallite sind bei den Proben ohne künstliches Oxid und mit dem 13 nm dicken anodischen Oxid nicht zu finden.

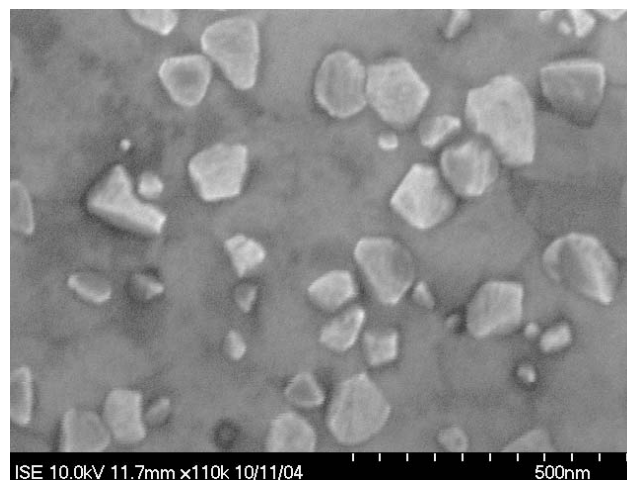
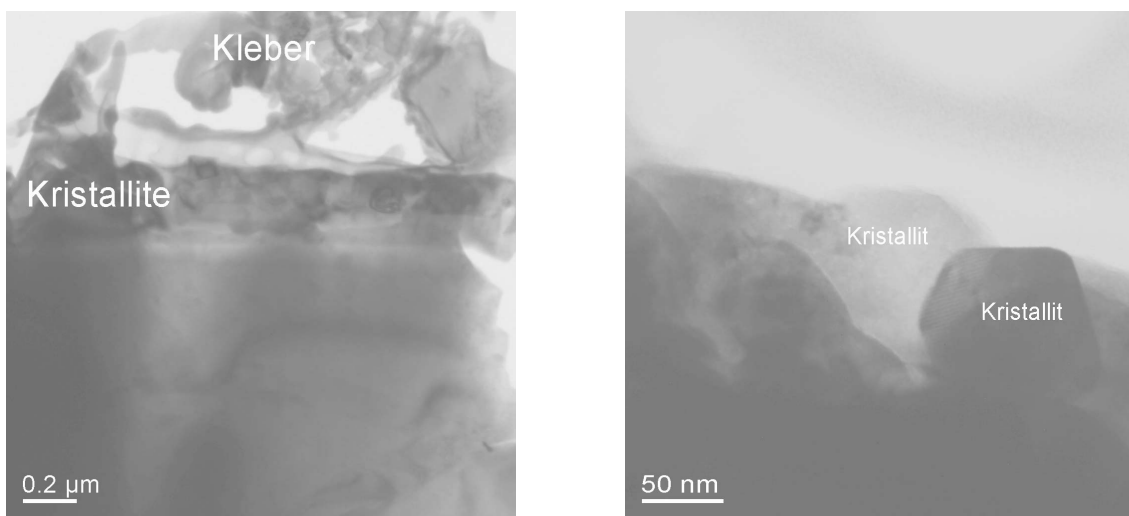


Abb. 4.8.: REM-Aufnahme der Kristallite, die sich während der Diffusion auf dem Wafer mit der 119 nm dicken Oxidschicht gebildet haben.

Die Hellfeldaufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)<sup>1</sup> in Abbildung 4.9 zeigen die Kristallite an der Oberfläche der Probe. In Abbildung 4.9 (links) ist ein Querschnitt durch die Probe zu sehen. An der Oberfläche ist eine etwa 200 nm dicke Schicht von Kristalliten zu erkennen, darüber Rückstände des zur Probenpräparation verwendeten Klebers. Im Halbleiter unterhalb der Kristallschicht sind keine Defekte zu erkennen. Es hätten Defekte bis zu einer Größe von 1 nm nachgewiesen werden können. In weiteren TEM-Untersuchungen dieser und anderer Proben der Diffusionscharge GSD 38 konnten bis in eine Tiefe von mehreren Mikrometern keine Defekte festgestellt werden. Abbildung 4.9 (rechts) zeigt die stark Zn-haltigen Kristallite an der Oberfläche der Probe.



**Abb. 4.9.:** Links: Eine Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop durch den Querschnitt der Probe zeigt, dass sich eine etwa 200 nm dicke Kristallschicht an der Oberfläche befindet. Rechts: Aufnahme einzelner Kristallite an der Probenoberfläche.

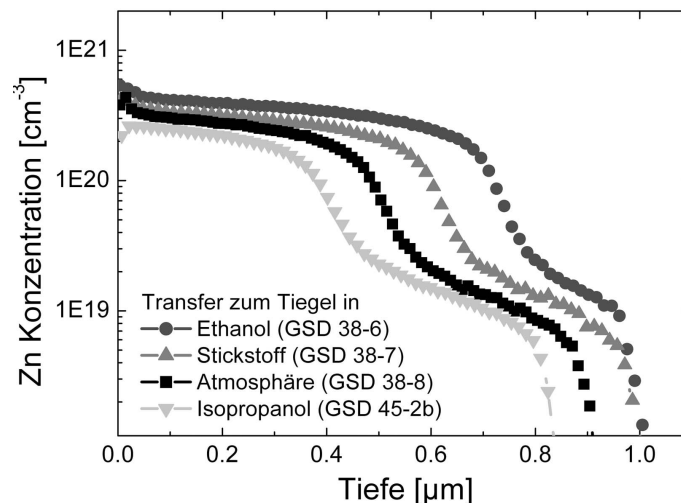
Wird ein Zn-Diffusionsprofil als Emitter einer PV-Zelle genutzt [12], wird die elektrisch tote, hochdotierte erste Stufe teilweise weggeätzt. Ziel ist ein Gradient in der Zn-Konzentration unterhalb der Oberfläche. Die zum  $p$ - $n$  Übergang abnehmende Zn-Konzentration verringert durch Ausbilden eines elektrischen Feldes die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Minoritätsladungsträger. Um den Aufwand des selektiven Ätzens gering zu halten, wird ein möglichst kurzes erstes Plateau angestrebt.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass ein Oxid die Länge der ersten Stufe erhöht. Durch Unterdrücken eines nativen Oxids wäre somit ein Profil zu erzeugen, das näher an der gewünschten Form liegt. Dies könnte zu einer vereinfachten Zellherstellung und besser reproduzierbaren Zellergebnissen führen. Es wurden daher unterschiedliche Methoden untersucht, wie die Exposition von GaSb an der Atmosphäre vermieden werden kann, indem die Sauerstoff-freien Umgebungen Ethanol, Stickstoff und Isopropanol verwendet wurden. Aus

---

<sup>1</sup>Die TEM-Aufnahmen wurden an der Universität Kiel von J. Schöne durchgeführt.

diesen Umgebungen wurden die Proben direkt in das Quarzrohr eingebracht, das dann sofort evakuiert wurde. Diese Methoden beeinflussen das Zn-Profil auf unterschiedliche Weise, wie in Abbildung 4.10 gezeigt. Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Ergebnisse wird erwartet, dass diese Experimente zu einem dünneren nativen Oxid und damit zu einem flacheren Diffusionsprofil als bei der Standard-Probenpräparation (GSD 38-8) führen. Überraschenderweise sind die Profile im Falle von Ethanol und Stickstoff tiefer. In diesen beiden Fällen weist ein kleiner Peak in der Zn-Konzentration direkt unterhalb der Oberfläche darauf hin, dass die Bildung eines Oxids durch Ethanol und Stickstoff nicht effektiv verhindert wurde. Bei der in Isopropanol zum Tiegel transportierten Probe ist keine Spitze im SIMS-Signal an der Oberfläche zu erkennen. Dies ist ein Hinweis, dass Isopropanol die Entstehung eines Oxids unterbindet. Auch diese Profile zeigen, dass die Zn-Oberflächenkonzentration mit der Länge der beiden Stufen und der Eindringtiefe korreliert. Je höher die Randkonzentration, desto tiefer liegt der  $p$ - $n$  Übergang und desto länger die erste und kürzer die zweite Stufe des Dotierprofils.



**Abb. 4.10.:** Die Umgebung, in der sich die Proben vor dem Evakuieren des Quarzreaktors befinden, beeinflusst das Zn-Dotierprofil.

Ein weiteres Experiment untersuchte den Einfluss verschiedener Reinigungsarten, mit denen das Oxid vor der Diffusion entfernt wird. Vier Proben wurden in verschiedenen Prozessen mit HCl behandelt: Die Standard-Probenpräparation mit DI-Wasser, unverdünntes HCl, HCl einmal sukzessive von H<sub>2</sub>O und einmal von Isopropanol verdrängt. Eine fünfte Probe wurde in verdünnter Flußsäure (HF:H<sub>2</sub>O = 1:20) gereinigt. In allen Fällen wurde die Probe mit Stickstoff getrocknet. Vor der Diffusion waren die HCl-gereinigten Proben zwischen 16 und 19 Minuten der Atmosphäre ausgesetzt, die mit HF gereinigte 6 Minuten. Die Probe, bei der HCl vollständig von DI-Wasser verdrängt wurde, lag 20 min im Wasser, wobei sich ein etwa 14 nm dickes Oxid auf der Oberfläche bilden konnte. In Abbildung 4.11 sind die sich daraus ergebenden Zn-Profile abgebildet. Das durch H<sub>2</sub>O gebildete natürliche Oxid beeinflusst das Diffusionsprofil in ähnlicher Weise wie ein anodisches Oxid. Keine der Reinigungsarten mit HCl bringt das Dotierprofil näher an die gewünschte Form, nur die Behandlung mit Flußsäure scheint das Oxidwachstum zu hemmen. Das entsprechende Profil weist keinen Peak an der

Oberfläche auf und besitzt die niedrigste Randkonzentration und die kürzeste erste Stufe. Auch diese Dotierprofile zeigen einen Zusammenhang zwischen Zn-Randkonzentration, Länge des ersten Plateaus und Eindringtiefe.

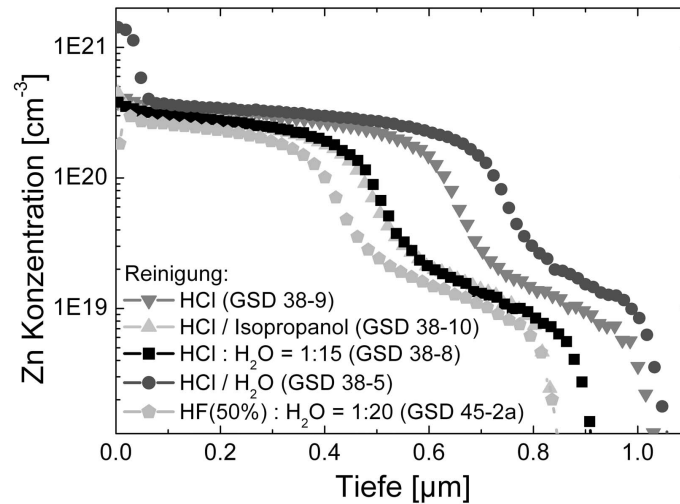


Abb. 4.11.: Verschiedene Reinigungsarten resultieren in unterschiedlichen Diffusionsprofilen.

Die Untersuchung des Wachstums eines nativen Oxids auf HF-gereinigtem GaSb in Abbildung 4.12 zeigt, dass das Oxidwachstum langsamer verläuft als bei der Reinigung mit HCl (s. Abb. 4.6). Das Wachstum des Oxids von einem höheren Niveau aus erklärt sich durch eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit. Die Rauigkeit der Oberfläche kann bei gleichen Materialien zu Fehlern in den Ergebnissen einer ellipsometrischen Messung führen [42]. Diese Untersuchung bestätigt, dass durch die Bildung eines Oxids die Höhe der Zn-Oberflächenkonzentration beeinflusst wird. Da unterschiedliche Reinigungsarten und Umgebungen zu verschiedenen Oxiddicken führen, kommt es dadurch zu Änderungen im Dotierprofil. Ein Oxid beeinflusst die maximale Zinkkonzentration, die sich im oberflächennahen Bereich einstellt, und damit das Diffusionsverhalten von Zn in GaSb.

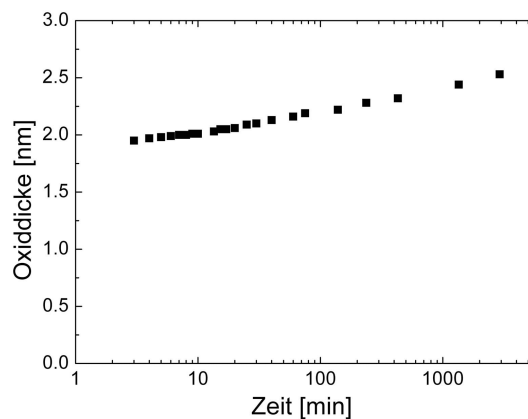


Abb. 4.12.: Die Zeitabhängigkeit des Wachstums eines nativen Oxids an der Atmosphäre auf mit verdünnter Flusssäure gereinigtem GaSb.

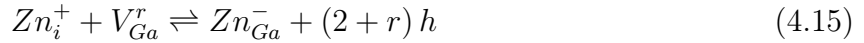
## 4.4. Diskussion der Zn-Dotierprofile

Mit einer Kombination aus Leerstellen- und Kick-out-Mechanismus

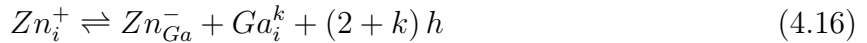


können Bracht et al. [44] kink-and-tail-Profil vollständig darstellen. Dieses Modell beschreibt exakt die Diffusionsprofile und die Ga-Eigendiffusion für As-reiche Diffusionsbedingungen bei Eindiffusion von Zn oder Cd in GaAs. Der tatsächlich ablaufende Diffusionsmechanismus von Zn in GaSb ist Thema von zur Zeit laufenden detaillierten Analysen und wird dem in GaAs analog sein [45]. Die Reaktionen 4.12 - 4.14 können präzise die in [35] beschriebenen, bei Sb-reichen Diffusionsbedingungen hergestellten Zn-Profil in GaSb abbilden [44]. Auf der Grundlage dieses Modells ist die erste Stufe eine Folge der von  $V_{Ga}^0$  und  $V_{Ga}^+$  kontrollierten interstitiellen-substitutionellen Austauschreaktionen. Die Höhe der zweiten Profilstufe ist wesentlich durch die Diffusion der neutralen Ga-Eigenzwischengitteratome  $Ga_i^0$  bestimmt.

Für die Modellierung der Zn-Diffusion werden der Leerstellen-Mechanismus

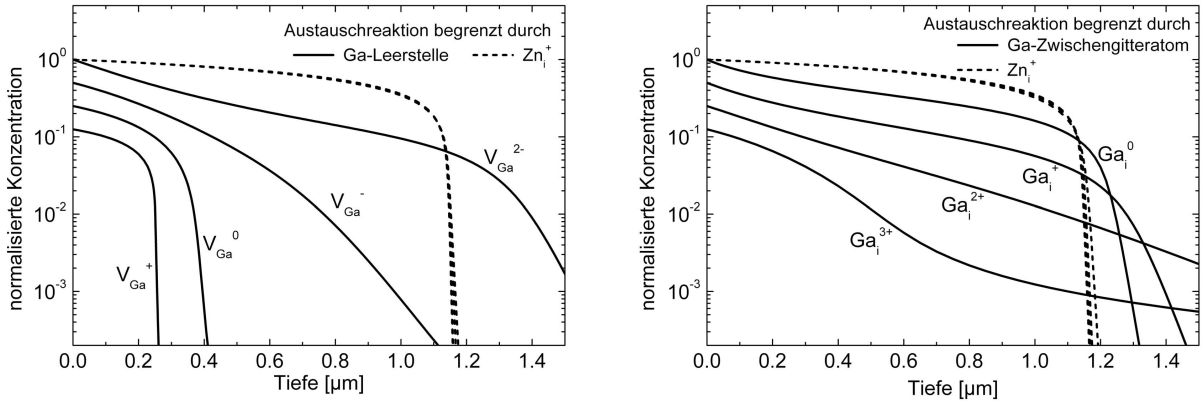


und der Kick-out-Mechanismus



in Abhängigkeit des Ladungszustands  $r$  und  $k$  der beteiligten Defekte  $V_{Ga}^r$  und  $Ga_i^k$  betrachtet. Abbildung 4.13 aus [38] zeigt die erwarteten Diffusionsprofile, wenn Zn über die Austauschreaktionen 4.15 und 4.16 diffundiert. Die Reaktionen können auf zwei unterschiedliche Weisen begrenzt werden: Durch die Fremdatome  $Zn_i^+$  oder durch die nativen Punktdefekte der Leerstellen  $V_{Ga}^r$  bzw. der Ga-Atome  $Ga_i^k$ . Im ersten Fall begrenzt der „Nachschub“ von  $Zn_i^+$  von der Oberfläche die Austauschreaktionen. Wie die Simulationen zeigen, ist dann das Dotierprofil unabhängig vom Ladungszustand der nativen Defekte (gestrichelte Linien in Abbildung 4.13). Im anderen Fall erfolgt der Nachschub von  $Zn_i^+$  schneller als die Generation von  $V_{Ga}^r$  bzw. der Abtransport von  $Ga_i^k$ . Die Gestalt des Dotierprofils ist dann stark von den Ladungszuständen der beteiligten Defekte abhängig (durchgezogene Linien in Abb. 4.13) [38]. Aus der Form eines Diffusionsprofils lassen sich damit Rückschlüsse auf die an der Diffusion beteiligten Mechanismen ziehen.

Die beiden Konfigurationen der Ga-Leerstellen in 4.12 und 4.13 besetzen Energieniveaus in der Bandlücke von GaSb. Die Besetzung der Energieniveaus der positiven geladenen Leerstellen hängt von der Lage der Fermi-Energie ab, nicht jedoch die Konzentration von  $V_{Ga}^0$ . Folglich ist auch das Verhältnis der Konzentrationen von neutralen zu geladenen Leerstellen



**Abb. 4.13.:** Normalisierte Konzentrationsprofile berechnet auf Basis der Reaktionen 4.15 und 4.16 für verschiedene Ladungszustände der beteiligten, nativen Defekte  $V_{Ga}^r$  bzw.  $Ga_i^k$ . Die Rechnungen demonstrieren, dass die Profilform nur dann vom Ladungsträgerzustand der nativen Defekte abhängt, wenn diese die Austauschreaktionen begrenzen (durchgezogene Linien). Ist der Nachschub von  $Zn_i^+$  begrenzend, zeigt sich die Profilform unabhängig vom Ladungszustand der jeweiligen Defekte (gestrichelte Linien). Für eine bessere Darstellung der Profilform nahe der Oberfläche ( $\leq 0.05 \mu\text{m}$ ) sind die berechneten Profile der durch  $V_{Ga}^+$ ,  $V_{Ga}^0$ ,  $V_{Ga}^-$  bzw.  $Ga_i^{3+}$ ,  $Ga_i^{2+}$  und  $Ga_i^+$  kontrollierten Reaktionen durch 8, 4, bzw. 2 geteilt (aus [38]).

von der Lage des Fermi-Niveaus abhängig [37, 46]:

$$\frac{[V_{Ga}^+]_{eq}}{[V_{Ga}^0]_{eq}} = \exp\left(\frac{E_{V_{Ga}^+} - E_F}{kT}\right) \quad (4.17)$$

Eckige Klammern bezeichnen die Konzentration der darin notierten Spezies. So sind  $[V_{Ga}^+]_{eq}$  und  $[V_{Ga}^0]_{eq}$  die thermischen Gleichgewichtskonzentrationen der neutralen und einfach positiv geladenen Leerstellen.  $E_F$  ist die Fermi-Energie,  $E_{V_{Ga}^+}$  bezeichnet das Energieniveau von  $V_{Ga}^+$ . Im Gegensatz zu  $[V_{Ga}^+]_{eq}$  ist  $[V_{Ga}^0]_{eq}$  unabhängig von der Lage des Fermi-Niveaus.  $[V_{Ga}^0]_{eq}$  hängt von der Bildungsenthalpie und den experimentellen Diffusionsbedingungen Temperatur und Sb-Dampfdruck ab [37].

Die Gesamtkonzentration aller Ga-Leerstellen im thermischen Gleichgewicht,  $[V_{Ga}]_{eq}$ , ist die Summe der einzelnen Konzentrationen beider Ladungszustände und daher auch von der Lage der Fermi-Energie abhängig:

$$[V_{Ga}]_{eq} = [V_{Ga}^0]_{eq} + [V_{Ga}^+]_{eq} = [V_{Ga}^0]_{eq} \cdot \left(1 + \frac{[V_{Ga}^+]_{eq}}{[V_{Ga}^0]_{eq}}\right) \quad (4.18)$$

Eine steigende  $p$ -Dotierung lässt die Fermi-Energie sinken:

$$E_F = E_V - kT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4.19)$$

mit  $p_0 = \left(\frac{m_p^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{2/3}$ . Die Fermi-Energie  $E_F$  liegt energetisch unterhalb  $E_{V_{Ga}^+}$ , es kommt daher bei steigender  $p$ -Dotierung nach Gleichung 4.17 zu einer bevorzugten Bildung der positiv geladenen Leerstellen  $[V_{Ga}^+]_{eq}$  gegenüber den neutralen Leerstellen  $[V_{Ga}^0]_{eq}$ . Da  $[V_{Ga}^0]_{eq}$  von den experimentellen Diffusionsbedingungen abhängt und konstant ist, steigen sowohl  $[V_{Ga}^+]_{eq}$  als auch nach Gleichung 4.18 die Gesamtkonzentration  $[V_{Ga}]_{eq}$ .

Wie Nicols et al. [35] zeigen, ist der Diffusionskoeffizient von Ga in GaSb geringer als der von Zn in GaSb, die Reaktionen 4.12 - 4.14 sind daher von den nativen Defekten  $V_{Ga}^0$ ,  $V_{Ga}^+$  und  $Ga_i^0$  kontrolliert. Dies bedeutet, dass der Nachschub von  $Zn_i$  schneller erfolgt, als der Abtransport von  $Ga_i^0$  bzw. der Nachschub von  $V_{Ga}$  von den GaSb-Oberflächen. Wie in Abbildung 4.13 gezeigt, ist die Form des Diffusionsprofils damit vom Ladungszustand der an der Diffusion beteiligten Defekte abhängig. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Ga,  $D_{Ga}$ , setzt sich aus den Beiträgen der verschiedenen geladenen Eigenpunktdefekte zusammen. Unter der Annahme, dass bei GaSb analog zu GaAs  $D_{Ga_i} \ll D_{Ga}$  gilt [38], der Beitrag des Diffusionskoeffizienten von interstitiellem Ga damit vernachlässigbar ist, lässt sich  $D_{Ga}$  schreiben als

$$D_{Ga} = \frac{1}{C_0} \cdot \left( f_0 [V_{Ga}^0]_{eq} D_{V_{Ga}^0} + f_+ [V_{Ga}^+]_{eq} D_{V_{Ga}^+} \right) \quad (4.20)$$

$C_0$  ist die Dichte von Ga-Atomen in GaSb ( $C_0 = 1.765 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Die Diffusionskorrelationsfaktoren  $f_0$  und  $f_+$  berücksichtigen den bevorzugten Rücksprung des Ga-Traceratoms<sup>2</sup> in die Leerstelle. Für die Ga-Selbstdiffusion über das Ga-Untergitter haben die Korrelationsfaktoren den Wert  $0.78146$ <sup>3</sup> [47]. Eine steigende Zn-Konzentration erhöht damit nicht nur  $[V_{Ga}^+]_{eq}$  bzw.  $[V_{Ga}]_{eq}$ , sondern auch den Ga-Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{Ga}$  durch eine Zunahme des Beitrages  $[V_{Ga}^+]_{eq} \cdot D_{V_{Ga}^+}$ .

Der Nachschub der Ga-Leerstellen, festgelegt durch das Produkt von Ga-Selbstdiffusionskoeffizient und Ga-Leerstellenkonzentration,  $D_{V_{Ga}} \cdot [V_{Ga}]_{eq}$ , die sogenannte Transportkapazität, bestimmt die Tiefe der ersten Stufe [44, 45]. Eine Variation der Zn-Oberflächenkonzentration verändert nach Gleichungen 4.18 und 4.20 die Transportkapazität der Ga-Leerstellen und damit die Tiefe der ersten Stufe.

Die Art des Diffusionsprofils ist prinzipiell auch von der Diffusionstemperatur abhängig. Ist die Temperatur so hoch, dass die Ladungsträgerdichte sehr viel größer ist als die Defektdichte, so ist die Lage des Fermi-Niveaus von Defekten nicht beeinflusst, da der Halbleiter als intrinsisch gilt. Mit den in Kapitel 6 vorgestellten Werten, liegt die intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  in der Größenordnung von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Die Diffusion erfolgt also unter extrinsischen Dotierbedingungen. Diese Bedingungen bleiben im ganzen Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt von GaSb bei  $712^\circ\text{C}$  bestehen, mit  $n_i(712^\circ\text{C}) < 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Bei den in den Abbildungen 4.5, 4.7, 4.10 und 4.11 gezeigten Dotierprofilen ist deutlich zu er-

<sup>2</sup>Atom eines Ga-Isotops in  $^{69}\text{Ga}^{121}\text{Sb}/^{71}\text{Ga}^{123}\text{Sb}$  Isotopen-Heterostruktur zur Untersuchung der Ga-Selbstdiffusion

<sup>3</sup>Dies entspricht dem Wert für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, der Struktur, die jedes der beiden Untergitter in GaSb besitzt.

kennen, dass die Diffusionstiefe und die Proportion des Profils mit der Zn-Randkonzentration korrelieren. Je höher die Oberflächenkonzentration desto tiefer diffundiert Zink ein und desto länger wird die erste Stufe des Profils. Eine unterschiedliche Probenpräparation beeinflusst offensichtlich den Einbau von substitutionellem Zn an der GaSb-Oberfläche und damit die Bildung von  $[V_{Ga}^+]$  und die Diffusion via Gleichung 4.13. Da die erste Stufe im Dotierprofil eine Folge der Ga-Leerstellen ist, wird diese immer dominierender.

Dagegen hat die Zn-Konzentration auf das elektrisch neutrale Ga-Eigenzwischengitteratom der Austauschreaktion 4.14 keinen Einfluss. Dies wird durch die von der Zinkkonzentration nahezu unabhängige Höhe der zweiten Profilstufe bestätigt, die weitestgehend durch die Diffusion von  $Ga_i^0$  bestimmt wird.

Alle Diffusionen dieser Arbeit wurden bei den gleichen, während der Diffusion konstanten Temperaturen und unter Zugabe von elementarem Sb durchgeführt. Daher sollte für alle Proben  $[V_{Ga}^0]_{eq}$  als konstant während eines Diffusionsprozesses angenommen werden können. Eine Oxidschicht kann diese Annahme falsch machen, da das Oberflächenoxid durch Bildung von flüchtigem  $Ga_2O$  teilweise abdampft. Durch die Desorption von  $Ga_2O$  wird eine zusätzliche Bildung von Ga-Fehlstellen begünstigt. Ein Oberflächenoxid kann daher Ga-Leerstellen generieren, was die Eindiffusion von Zn über die  $V_{Ga}^0$  und  $V_{Ga}^+$  kontrollierten interstitiellen-substitutionellen Austauschreaktionen erhöht und damit auch die Konzentration von substitutionellem Zn. Je dicker die Oxidschicht ist, desto mehr Fehlstellen können gebildet werden. Es wird zu keiner thermischen Gleichgewichtskonzentration von  $V_{Ga}^0$  bzw.  $V_{Ga}$  kommen, so lange genügend Sauerstoff an der Oberfläche zur Verfügung steht, dass  $Ga_2O$  desorbieren kann.

Die Generation der Ga-Leerstellen und die Zn-Randkonzentration ist dabei offensichtlich nicht nur von der Dicke der Oxidschicht sondern auch von deren Beschaffenheit abhängig. Dies kann die Diskrepanz in Abbildung 4.7 erklären, dass die Probe mit dem 13 nm dicken Oxid trotz einer geringeren Oberflächenkonzentration eine geringfügig tiefere erste Stufe hat als die Referenzprobe GSD 38-8 ohne künstliches Oxid. Die durch  $H_2O$  gebildete, fast gleich dicke Oxidschicht der Probe GSD 38-5 (s. Abb. 4.11) resultiert dagegen in einer deutlich höheren Zn-Randkonzentration als beim 13 nm dicken anodischen Oxid, aber nur in einem geringfügig tieferen Dotierprofil. Die verschiedenen Arten der Probenpräparation können sich auf unterschiedliche Weise auf die Bildung von Ga-Leerstellen an der Oberfläche auswirken. Dadurch wird die Oberflächenkonzentration von Zn und damit das Diffusionsprofil beeinflusst.

Das Zn-Diffusionsprofil ist wesentlich durch die Randkonzentration bestimmt. Durch Einstellen einer geeigneten Oberflächenkonzentration kann ein Profil mit einem Gradienten in der Zn-Konzentration direkt unterhalb der Oberfläche erreicht werden. Ein so gearteter Emitter einer PV-Zelle reduziert effektiv die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Minoritätsladungsträger. Auf diese Weise könnte der Technologieprozess zur Herstellung der PV-Zellen vereinfacht werden, da das kontrollierte Rückätzen der Oberfläche unnötig würde. Die Zn-Randkonzentration lässt sich über die Diffusionstemperatur und den Zn-Partialdruck einstellen, wie beispielsweise Nicols [35] oder Bett [48] durch Verdünnen der Zn-Quelle mit Ga



zeigen. Daher sollte versucht werden, einen Diffusionsprozess zu etablieren, mit dem das gewünschte Dotierprofil reproduzierbar hergestellt werden kann.

Die Bildung eines natürlichen Oberflächenoxids scheint am effektivsten durch die Reinigung mit verdünnter Flusssäure bzw. durch die Standardreinigung in Verbindung mit Isopropanol als O-freie Umgebung gehemmt zu werden. Beide Oberflächenbehandlungen resultieren in für die gewünschte Anwendung ähnlich guten Dotierprofilen. Trotzdem haben beide Reinigungsarten Nachteile. Der Umgang mit der stark toxischen und ätzenden Flusssäure birgt Risiken und wird daher wenn möglich vermieden. Eine naheliegende Kombination von Flusssäure und Isopropanol wurde daher nicht weiterverfolgt. Der Transport in Isopropanol ist aufwändig und produziert zusätzlich zu entsorgende Lösungsmittel. Bei beiden Oberflächenbehandlungen ist der Aufwand zur Verringerung der Oberflächenkonzentration und damit der Verkürzung der ersten Stufe sehr hoch. Die bisher verwendete Standardreinigung mit HCl resultiert in einem Dotierprofil mit einer etwas höheren Zn-Randkonzentration, jedoch umgeht sie die beschriebenen Nachteile und führt erwiesenermaßen zu sehr gut reproduzierbaren Zn-Dotierprofilen. Eine Änderung dieser etablierten Oberflächenbehandlung ist daher nur zu empfehlen, wenn dies zusammen mit Änderungen der Diffusionsbedingungen reproduzierbar zu einem Profil mit Gradienten in der Zn-Konzentration direkt unterhalb der Oberfläche führt.



# 5. GaSb Photovoltaikzellen für die thermophotovoltaische Anwendung

*Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau beider verwendeten Zelltypen, gefertigt aus einem durch Zn-Diffusion bzw. Epitaxie hergestellten  $p$ - $n$  Übergang. Durch eine genaue Charakterisierung können beide Zellen miteinander verglichen und ihr Wirkungsgrad abgeschätzt werden. Der letzte Abschnitt untersucht den Einfluss der Temperatur auf das Leistungsverhalten einer Photovoltaikzelle.*

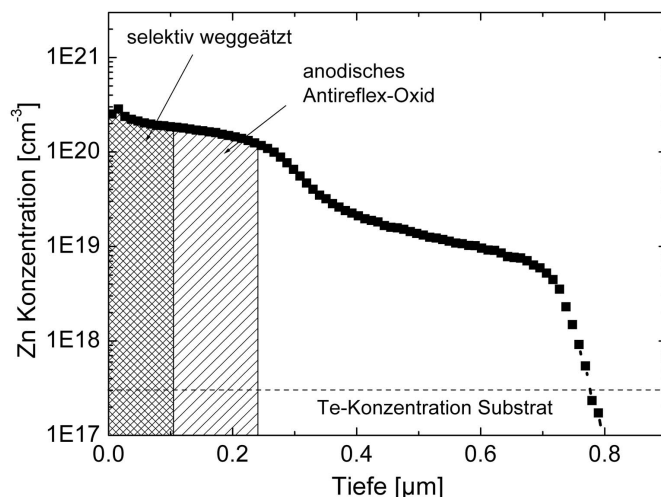
## 5.1. Aufbau und Technologie

Am Fraunhofer ISE können auf GaSb basierende PV-Zellen aus zwei unterschiedlich hergestellten  $p$ - $n$  Übergängen gefertigt werden. Neben der in Kapitel 4 vorgestellte Zn-Diffusion aus der Gasphase können mit metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE, engl. *metalorganic vapour phase epitaxy*) Heterostrukturen gewachsen werden. Beide Zellkonzepte werden im Folgenden hinsichtlich thermophotovoltaischer Anwendungen untersucht. Die sich an der Oberfläche einer Photovoltaikzelle befindende quasi-neutrale Zone wird historisch bedingt „Emitter“ genannt, die andere „Basis“. Diese Bezeichnung ist unabhängig von der Art der Dotierung.

### 5.1.1. Photovoltaikzellen mit einem Zn-diffundierten $p$ - $n$ Übergang

Durch die in Kapitel 4 beschriebene Zn-Gasphasendiffusion erhält man einen  $p$ - $n$  Übergang, der zur Herstellung von PV-Zellen verwendet wird. Eine genaue Beschreibung der Zelltechnologie gibt Anhang A. Die hohe  $p$ -Dotierung in der ersten Stufe des Dotierprofils reduziert drastisch die Lebensdauer der Elektronen. Dort absorbierte Strahlung ist daher verloren, die hoch  $p$ -dotierte erste Stufe gilt als elektrisch tot und muss entfernt werden. Durch anodische Oxidation kann präzise definiert eine Schicht beliebiger Dicke von GaSb in ein Oxid umgewandelt werden [49]. Bei Bedarf kann diese Oxid-Schicht mit HCl entfernt werden. Auf diese Weise kann die hoch dotierte Oberfläche in gewünschtem Umfang abgetragen werden. Übrig bleibt ein Zn-Dotierprofil, das vom Rand her stark in der Konzentration abfällt wie in Abbildung 5.1 gezeigt.

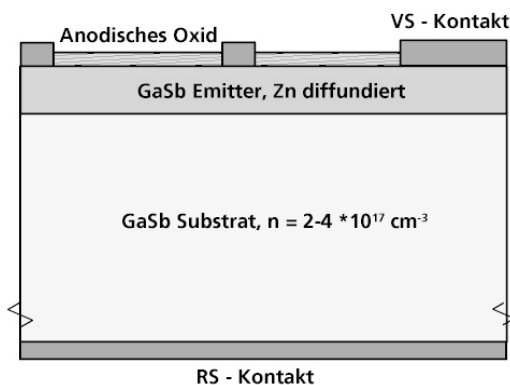
Der Strom in den quasi-neutralen Zonen auf beiden Seiten eines homogen dotierten  $p$ - $n$  Übergangs ist ein Diffusionsstrom, die Ladungsträger bewegen sich ungerichtet im Halbleiter. Minoritätsladungsträger im Emitter können somit auch an die Oberfläche der PV-Zelle gelangen, wo die Rekombinationswahrscheinlichkeit sehr hoch ist. Aufgrund des Gradienten



**Abb. 5.1.:** Die hohe Randkonzentration eines Diffusionsprofils wird so rückgeätzt, dass es zu einem starken Abfall in der Konzentration nahe der Oberfläche kommt. Ein Teil der hohen Zn-Konzentration an der Oberfläche wird entfernt. Ein weiterer wird anodisch oxidiert und steht somit als Halbleiter nicht mehr zu Verfügung, sondern dient als Antireflexoxid. Die gestrichelte Linie gibt die  $n(\text{Te})$ -Konzentration der GaSb Substrate an.

in der Dotierung der Zn-diffundierten  $p$ - $n$  Übergangs an der Oberfläche kommt es jedoch zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das die Elektronen von der Oberfläche zurücktreibt und so die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit effektiv reduziert. Da die Basis keine Rückseitenpassivierung besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass dort generierte Ladungsträger nicht zum  $p$ - $n$  Übergang gelangen, sondern durch Rekombination verloren gehen, größer als im Emitter.

Auf die Vorderseite kann ein anodisches Oxid als Antireflexschicht aufgebracht werden. Dieses dient gleichzeitig als Schutz der Zelloberfläche. Die Dicke dieser Schicht muss beim Rückätzen der Oberfläche berücksichtigt werden. Wenn gewünscht, kann durch eine zusätzliche  $\text{MgF}_2$ -Schicht die gewichtete Reflexion der Zelle über einen breiten Spektralbereich weiter reduziert werden.

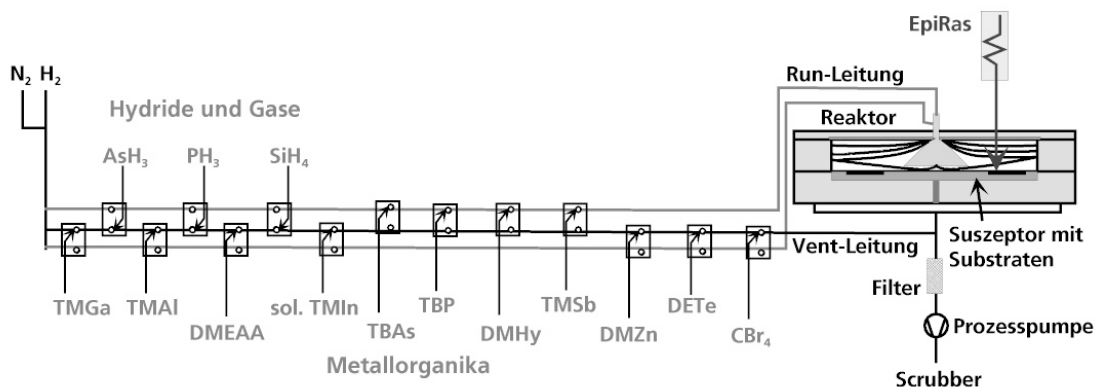


**Abb. 5.2.:** Der Aufbau einer PV-Zelle mit Zn-diffundierten  $p$ - $n$  Übergang ist vergleichsweise einfach.

Dünne Au-Vorderseiten- (VS-) und Au-Ge-Rückseiten- (RS-) Kontakte werden aufgedampft, einlegiert und in einem Au-Galvanikschritt auf eine Dicke von  $5\ \mu\text{m}$  verstärkt. Nach dem Mesa-Ätzen wird der am Zellrand frei liegende  $p$ - $n$  Übergang mit einem anodischen Oxid passiviert. Die aktive Fläche der Zelle beträgt  $1.55\ \text{cm}^2$ , wovon (ohne Berücksichtigung des Busbars) 9.2% abgeschattet werden. Den Aufbau einer PV-Zelle mit einem Zn-diffundierten  $p$ - $n$  Übergang zeigt Abbildung 5.2. Dieser Zelltyp wird abgekürzt auch als „Zn-diffundierte Zelle“ bezeichnet.

### 5.1.2. Photovoltaikzellen mit einem epitaktisch gewachsenen $p$ - $n$ Übergang

Mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie lassen sich reproduzierbar sehr homogene Schichten verschiedener Halbleiter bei hoher Kristallreinheit wachsen. Daher wird die metallorganische Gasphasenepitaxie vielfach zur Herstellung von Bauelementen aus III-V- oder II-VI-Halbleitern verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen wurden am Fraunhofer ISE in einem AIX2600-G3 MOVPE-Reaktor mit einer  $9 \times 2$ -inch Konfiguration hergestellt. Das Design des Reaktors ist für das Wachstum von Al-haltigen Antimoniden ausgelegt [43]. Als Quellmaterialien dienen Triethylgallium (TEGa), Trimethylantimon (TMSb), Trimethylindium (TMIIn), Tertiärbuthylarsin (TBAs), Dimethylethylamin-Alan (DMEAA), Dimethylzink (DMZn), Diethyltellur (DETe) und Silan ( $\text{SiH}_4 - 2\%$  in  $\text{H}_2$ ). Die Wachstumstemperatur ist  $575^\circ\text{C}$ , die Wachstumsgeschwindigkeit liegt zwischen 1 und  $2\ \mu\text{m}/\text{h}$  bei einem V/III-Verhältnis zwischen 1.0 und 5.0 und einem Reaktordruck von 100 mbar. Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Aufbau der MOVPE-Anlage. In einem sogenannten Planetenreaktor kreisen die Substrate während der Epitaxie um die Mitte des Reaktors, in den die Hydride und metallorganischen Gase eingeleitet werden. Die Prozessgase strömen über die Wafer hinweg und reagieren miteinander. Dabei scheiden sich die Reaktionsprodukte auf den heißen Substraten ab. Eine zusätzliche Eigenrotation der Wafer gewährleistet ein gute Homogenität der abgeschiedenen Schichten.



**Abb. 5.3.:** Der schematische Aufbau der für das Wachstum der GaSb-Strukturen verwendeten MOVPE-Anlage. Mit der „EpiRas“ kann das Schichtwachstum schon während des Epitaxieprozesses untersucht werden, der „Scrubber“ reinigt die Prozessgase.

Nominell undotiertes GaSb hat eine natürliche  $p$ -Leitfähigkeit ( $p \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) [21, 50, 51]. Der natürliche Akzeptor ist Thema aktueller Diskussion. Als dessen Ursache wird eine Ga-Leerstelle bzw. der  $V_{Ga}Ga_{Sb}$ -Komplex [21, 50] oder aber ein Ga-Atom auf einem Sb-Gitterplatz,  $Ga_{Sb}$ , [52, 53] für möglich gehalten. Diese natürliche Dotierung muss kompensiert werden, will man eine  $n$ -Leitfähigkeit erhalten. Anders als bei As- oder P-basierten III-V-Halbleitern, besetzt Si in GaSb Sb-Gitterplätze und ist ein Akzeptor, steht als Donator also nicht zur Verfügung. In Frage kommen daher im Wesentlichen Elemente der Hauptgruppe VI wie Se oder Te. Da Te gegenüber Se einige Vorteile wie höhere maximale Ladungsträgerkonzentration und einfachere Wahl der Quelle bietet [54, 55], wurde für die  $n$ -Dotierung der hier vorgestellten Strukturen ein DETe Bubbler verwendet. Aufgrund seiner niedrigen Ionisationsenergie ist Zn für viele III-V-Halbleiter der gebräuchlichste  $p$ -Dotierstoff. Die für diese Arbeit hergestellten Strukturen sind mit Zn  $p$ -dotiert.

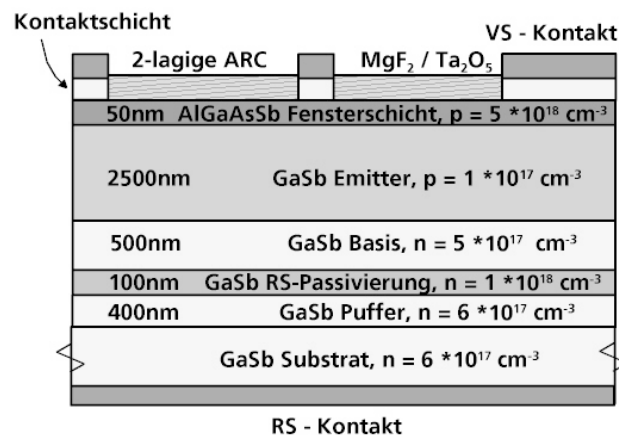
In den Aufbau der MOVPE-Strukturen fließen verschiedene Überlegungen. Die  $p$ - und  $n$ -Schichten müssen zusammen so dick sein, dass möglichst viel Licht mit einer Energie größer der Bandlücke vollständig absorbiert wird. Bei einer Eindringtiefe in undotiertes GaSb von  $2.7 \mu\text{m}$  für Licht der Wellenlänge  $1708 \text{ nm}$ , entsprechend der Bandlücke von  $0.726 \text{ eV}$ , ist eine  $3 \mu\text{m}$  dicke  $p$ - $n$  Schicht dafür geeignet. Die einzelnen Dicken der beiden Schichten müssen kleiner sein als die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger. Die Dotierung der Schichten muss einerseits niedrig gewählt werden, um Auger- und strahlende Rekombination gering zu halten, andererseits können durch eine hohe Dotierung eine höhere Zellspannung und geringere ohmsche Verluste in der PV-Zelle erreicht werden. Anders als bei der Zn-Diffusion besteht die Möglichkeit, die PV-Zelle neben einer Vorderseitenpassivierung („Fensterschicht“, engl. *front surface field, FSF*) auch mit einer Passivierung der Rückseite (engl. *back surface field, BSF*) herzustellen, um die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite zu verringern. Eine verlässliche Modellierung und damit auch Optimierung der PV-Zelle ist aufgrund fehlender, exakter Materialdaten bisher nur bedingt möglich (s. Kap. 6). Daher haben teilweise auch qualitative Abschätzungen zu der vorliegenden Zellstruktur geführt. Eine genauere Beschreibung der Strukturen und den Einfluss von Wachstumsbedingungen und verschiedener Quellen auf das Zellverhalten gibt [54]. Detaillierte Untersuchungen an MOVPE-gewachsenen, unterschiedlichen Zellstrukturen finden sich in [56, 57].

Die vorliegenden PV-Zellen wurden aus Strukturen mit einem  $p$ -Emitter hergestellt. Ein Aufbau mit dickem Emitter ist wegen geringeren Widerstandsverlusten und höheren Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger einem dünnen Emitter mit dicker Basis vorzuziehen [56]. Da im dicken Emitter der meiste Strom generiert wird, muss eine gute Vorderseitenpassivierung auch sicherstellen, dass alle photogenerierten Ladungsträger zum Photostrom beitragen. Andernfalls werden Rekombinationsverluste an der Oberfläche die Zelleistung erheblich beeinträchtigen. Zur Passivierung der Vorderseite kann bei der Epitaxie auf ein Halbleitermaterial mit einer höheren Bandlücke zurückgegriffen werden. Eine Fensterschicht mit einer höheren Bandlücke bietet den Vorteil einer geringen Absorption. Die Vorderseite wird durch eine  $50 \text{ nm}$  dicke  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$ -Schicht passiviert. Als Rückseitenpassivierung wird eine hochdotierte GaSb-Schicht verwendet. Gegenüber einer heteroepitaktischen  $n$ -AlGaAsSb-Schicht bietet diese den Vorteil, einen geringeren Serienwiderstand zu haben und

Epitaxieprobleme mit  $n$ -AlGaAsSb zu vermeiden [54]. Eine Änderung gegenüber der in [54] beschriebenen Struktur stellt die InAsSb-Schicht anstelle einer hoch-dotierten GaSb-Schicht als Kontaktschicht dar [58].

Als Substrat werden  $n$ -dotierte ( $1 - 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) (100) GaSb Wafer mit einer  $2^\circ$  off-Orientierung in (110) verwendet. Die Substrate werden 30 s in HCl (30 %) bei Raumtemperatur gereinigt, mit Isopropanol gespült und dann direkt in den MOVPE-Reaktor eingebracht. Eine genaue Beschreibung der Wachstumsbedingungen und der wichtigsten Eigenschaften von MOVPE-gewachsenen Sb-haltigen Strukturen liefert [43].

Durch einen Photolithographieschritt werden die Vorderseitenkontakte definiert. An den anderen Stellen wird die Kontakt-Schicht selektiv weggeätzt. Kontaktierung der Zellen, Grid-design und Passivierung des Zellrandes erfolgen wie bei der Zn-diffundierten Zelle (Anhang A). Die optischen Eigenschaften der Zelle werden durch die unten beschriebene, zweilagige  $\text{MgF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  Antireflexbeschichtung dem einfallenden Spektrum angepasst. Den Aufbau einer aus den mit MOVPE gewachsenen Strukturen hergestellten PV-Zellen zeigt Abbildung 5.4. Zellen dieses Typs werden verkürzt auch „MOVPE-Zellen“ genannt. Der Fehler im Wachstum der Schichtdicken liegt bei etwa 1%.



**Abb. 5.4.:** Der schematische Schnitt durch eine MOVPE-Zelle zeigt die epitaktisch gewachsene PV-Zellstruktur mit Vorder- und Rückseitenpassivierung.

### 5.1.3. Optimierung der optischen Eigenschaften der Photovoltaikzellen

Die optischen Eigenschaften der PV-Zelle müssen für den Einsatz in einem TPV-Generator mit einem Wolfram-Strahler optimiert sein. Als Materialien für eine Antireflexbeschichtung werden  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und das anodische Oxid von GaSb verwendet. Die Zn-diffundierten Zellen wurden bisher mit einer anodischen Oxiddicke von 159 nm als einlagige Antireflexbeschichtung für TPV-Anwendungen hergestellt. Mit einer zusätzlichen AR-Schicht aus  $\text{MgF}_2$  können die optischen Eigenschaften weiter verbessert werden. Dabei wird jedoch die gewichtete Reflexion um weniger als 1 % verringert. Da der Aufwand für eine zweite AR-Schicht bei

den Zn-diffundierten Zellen erheblich ist, der Zugewinn im Strom aber vergleichsweise gering, wurde darauf verzichtet. Es wurden daher nur die optischen Eigenschaften des Mehrschichtsystems der MOVPE-Zelle optimiert.

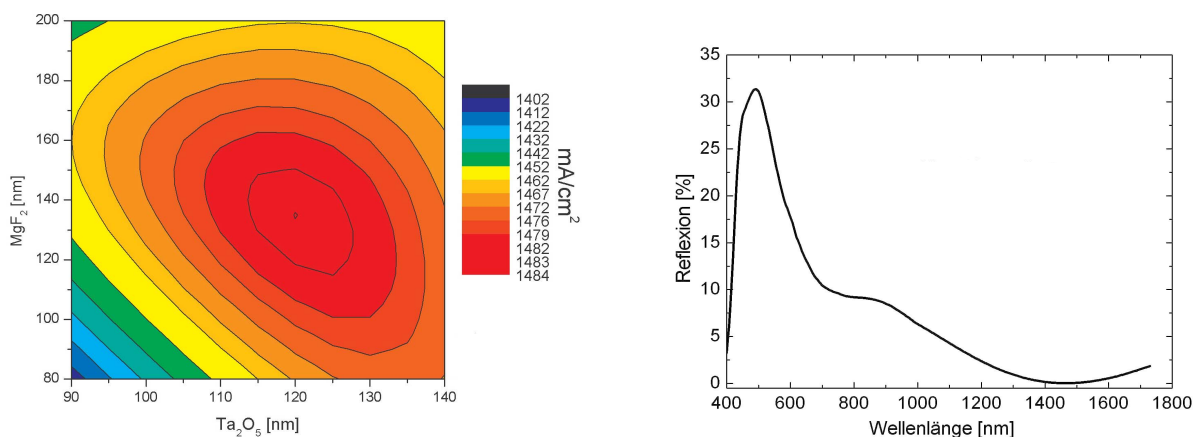
Als Zielgröße für die Optimierung wird die photogenerierte Stromdichte  $J_{ph}$  gewählt. Unter Verwendung der Photonenflussdichte  $E(\lambda)$  als Gewichtungsfunktion wurde das Integral

$$I := \frac{\int_{\lambda \leq \lambda_{gap}} E(\lambda) R(\lambda) d(\lambda)}{\int_{\lambda \leq \lambda_{gap}} E(\lambda) d(\lambda)} \quad (5.1)$$

minimiert.  $\lambda_{gap}$  ist die Wellenlänge an der Bandkante von GaSb,  $R(\lambda)$  die wellenlängenabhängige Reflexion. Die Reflexion ist mit der Photonenflussdichte gewichtet, die aus der eingestrahlten, spektralen Leistungsdichte eines Wolframstrahlers bei 1200°C bestimmt wird. Die untere Grenze des Integrals ist durch das verwendete Spektrum vorgegeben. Unter der Näherung, dass jedes nicht reflektierte Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, erhält man die photogenerierte Stromdichte  $J_{ph}$ :

$$J_{ph} = e \cdot \int_{\lambda \leq \lambda_{gap}} E(\lambda) [1 - R(\lambda)] d(\lambda) \quad (5.2)$$

Für die Optimierung wurden die Dicken der beiden Materialien der Antireflexbeschichtung in Schritten von 5 nm variiert. Die Berechnung der Reflexion für jede Kombination der Dicken erfolgte mit Hilfe der Matrixmethode mit dem Programm „Mathematica“ [59]. Über die Reflexion der jeweiligen Konfiguration wurde die Anzahl der von der Zelle absorbierten Photonen und der daraus generierte Photostrom ermittelt. Die Abweichung der so erhaltenen Stromdichte von der aus der tiefenaufgelösten Generationsrate bestimmten Stromdichte liegt unterhalb der Aufdampfungsauigigkeit der Antireflexbeschichtung von ca. 3 % [42].



**Abb. 5.5.:** Links: Berechneter Photostrom für verschiedene Dicken der AR-Schichten für einen Wolfram-Strahler bei 1200°C. Der maximale Photostrom wird bei den Schichtdicken 120 nm Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 135 nm MgF<sub>2</sub> generiert. Da das Optimum flach ist, sind kleine Änderungen in den Schichtdicken unkritisch. Rechts: Die Simulation der Reflexionseigenschaften der optimierten Schichtstruktur.

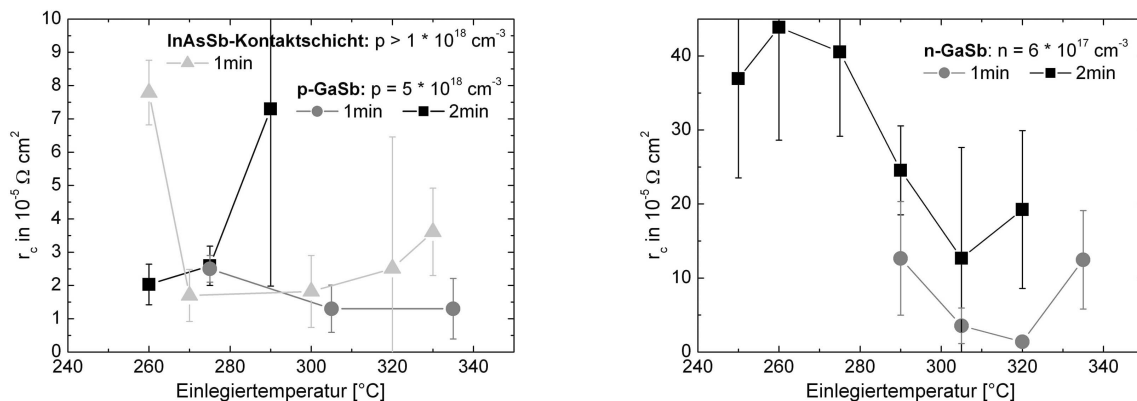


Abbildung 5.5 zeigt den sich aus der Simulation ergebenden Contourplot und die mit der Software „Essential MacLeod“ [60] berechnete Reflexion für die optimale Schichtdickenkombination von 120 nm  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und 135 nm  $\text{MgF}_2$ . Da „Essential MacLeod“ auf die gleiche Methode zur Berechnung der Reflexion zurück greift, sind die Ergebnisse direkt vergleichbar. Die Simulation der Reflexionseigenschaften der gesamten Schichtstruktur mit der optimierten Schichtkombination der Antireflexschichten (Abb. 5.5) zeigt, dass die Reflexion bei ca. 1500 nm ihr Minimum hat. Das Minimum der Reflexion fällt gut mit dem Maximum der spektralen Emissionsleistung eines planaren Wolframstrahlers bei 1200°C zusammen, wie Abbildung 5.8 zeigt.

#### 5.1.4. Minimierung des Kontaktwiderstands

Um Verluste in Kontaktwiderständen zu minimieren, wurden zur Kontaktherstellung die optimalen Einlegierparameter ermittelt. Als Kontaktmaterial für  $n$ -GaSb der Zellrückseite wird das Eutektikum  $\text{Au}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$  verwendet. Zur Kontaktierung von  $p$ -GaSb bzw.  $p$ -InAsSb der Vorderseite von Zn-diffundierten bzw. MOVPE-Zellen dient die Metallfolge Ti/Ni/Au (5/20/100 nm).

Auf semi-isolierendem GaAs wurden mit der MOVPE 1  $\mu\text{m}$  dicke GaSb-Schichten mit  $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $n = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und eine InAsSb-Schicht mit  $p > 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  abgeschieden. Durch die Herstellung von in [61] beschriebenen Transmissionline- (TML-) Messstrukturen aus  $n$ - bzw.  $p$ -dotierten Schichten können Kontaktwiderstände direkt gemessen und durch Ermittlung der geeigneten Einlegiertemperatur und -dauer optimiert werden. Die Einlegiertemperatur wurde im Bereich von 250-330°C bei 1 und 2 min Dauer variiert. Abbildung 5.6 zeigt die Kontaktwiderstände für die unterschiedlichen Einlegierparameter.



**Abb. 5.6.:** Bestimmung des Kontaktwiderstands für verschiedene Einlegierzeiten und Temperaturen. Der Kontaktwiderstand wurde für 1000 nm dicke  $n$ - bzw.  $p$ -dotierte GaSb- und  $p$ -InAsSb-Schichten an Transmissionline- (TML-) Strukturen gemessen.

Wegen der für die Diffusion spezifischen Form des Dotierprofils ist für die Zn-diffundierten Zellen eine absolute Bestimmung des Vorderseitenkontaktwiderstands mit TML-Strukturen nicht möglich. Der Kontaktwiderstand zur epitaktisch gewachsenen, homogen dotierten Schicht erlaubt jedoch eine Abschätzung der optimalen Einlegiertemperatur. Die geringsten Kontakt-

widerstände wurden für eine Einlegierdauer von 1 min erzielt und beträgt sowohl für die  $p$ -InAsSb-Cap-Schicht, als auch für  $n$ - und  $p$ -GaSb weniger als  $2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ . Da die Zellrückseite vollständig metallisiert ist, die Vorderseite aber nur zu  $< 10\%$ , ist es wichtig, die Einlegiertemperatur zu wählen, bei der der geringste Vorderseitenkontakt realisiert werden kann. Bei den Zn-diffundierten Zellen ist wegen des Fehlens der Kontaktschicht und des dünneren Emitters die Gefahr des Überbrückens des Emitters durch zu tief einlegiertes Au größer als bei den MOVPE-Zellen. Daher wird für die Zn-diffundierte Zelle die Einlegiertemperatur mit  $300^\circ\text{C}$  etwas unterhalb des optimalen Bereichs von  $310 - 330^\circ\text{C}$  gewählt. Die MOVPE-Zellen werden bei  $285^\circ\text{C}$  einlegiert, da der Widerstand zur InAsSb-Kontaktschicht im Bereich von  $270\text{-}300^\circ\text{C}$  am niedrigsten ist (s. Abb 5.6).

### 5.1.5. Optimierung des Griddesigns der Zellen

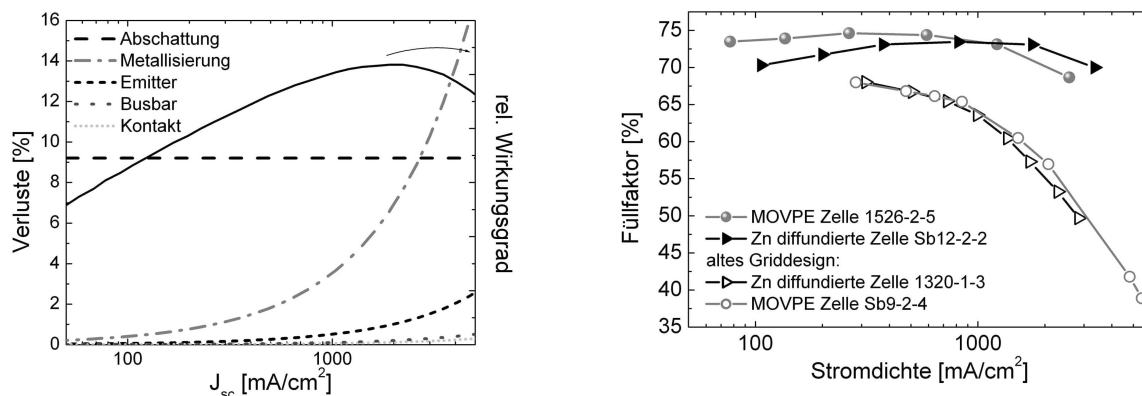
Beim Entwurf eines Grid kommt es darauf an, die Summe der Verlustleistungen durch Serienwiderstände und durch Abschattung zu minimieren [62]. Der Serienwiderstand einer Photovoltaikzelle setzt sich aus dem Widerstand der Metallisierung, den Metall-Halbleiter-Übergängen und den Schichtwiderständen der Halbleiterschichten zusammen.

- **Vorderseite der PV-Zelle:** An den Vorderseitenkontakten kann es aufgrund der kleinen Kontaktfläche zum Halbleiter zu hohen Stromdichten und damit zu einem hohen Spannungsabfall kommen. Eine Erhöhung der Kontaktfläche verringert zwar sowohl den Kontaktwiderstand als auch die ohmschen Verluste in den Gridfingern, vergrößert jedoch die Abschattungsverluste. Dafür muss ein geeigneter Kompromiss gefunden werden. Um die ohmschen Widerstandsverluste im Grid auch bei hohen Strömen gering zu halten, eignet sich eine Metallisierung mit hohem Aspektverhältnis. Dafür werden die aufgedampften und einlegierten Titan-Nickel-Gold-Kontakte ( $5/20/100 \text{ nm}$ ) bis auf eine Höhe der Gridfinger von  $5 \mu\text{m}$  galvanisch verstärkt.
- **Emitter:** Bedeutend für die Optimierung des Grids sind auch die Eigenschaften des Emitters. Bei einem zu dicken Emitter sinkt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron-Loch-Paar zu trennen, bevor es rekombiniert, und damit auch die interne Quanteneffizienz. Ist der Emitter zu dünn, kommt es zu einem erhöhten Serienwiderstand, da der Strom im Emitter hauptsächlich in horizontaler Richtung fließt. Außerdem kommt es zu einer erhöhten Absorption in der Basis. Für die Zn-diffundierte Zelle bedeutet dies erhöhte Rekombinationsverluste, da sie keine Rückseitenpassivierung besitzt. Widerstandsverluste im Emitter können durch geringere Abstände der Gridfinger reduziert werden. Um dabei die Abschattung nicht zu erhöhen, muss gleichzeitig die Fingerbreite verringert werden. Technologisch bedingt ist aber eine minimale Fingerbreite vorgegeben. Daher muss für eine vorgegebene Stromstärke im technologisch machbaren Rahmen das Minimum der Verluste von Serienwiderstand und Abschattung gefunden werden.
- **Basis und Rückseitenkontakt:** Die untersuchten PV-Zellen haben einen flächigen Rückseitenkontakt. Der Stromfluss in der Basis ist vertikal, die Stromdichten am Metall-Halbleiterübergang geringer als an der Vorderseite. Der Beitrag der Basis zum Gesamt-

widerstand spielt daher keine Rolle, auch der Kontaktwiderstand ist gegenüber dem Vorderseitenkontakt wegen seiner großen Fläche vernachlässigbar.

Die Optimierung des Grids erfolgte mit einem von Blieske und Stollwerck [62] erstellten Programm, das die Verlustleistung durch Serienwiderstand und Abschattung minimiert. Im Gesamtserienwiderstand sind die Anteile von Kontaktwiderstand, Metallisierung, Emitter und Basis berücksichtigt. Die Bestrahlung der Zelle wurde als homogen, der spezifische Widerstand von Gold konstant als  $4.5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  angenommen. Um die Zellen später auch durch eine Schindeltechnik seriell verschalten zu können, wurden sie mit einem 1 mm breiten Busbar versehen. Die Zellbreite wurde auf 20 mm festgelegt. Das Griddesign für beide Zelltypen ist für eine Stromdichte von  $1.5 \text{ A/cm}^2$  ausgelegt.

Das berechnete Verhalten des Wirkungsgrades einer PV-Zelle und die Anteile der einzelnen Verlustanteile für das optimierte Griddesign sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit der generierten Stromdichte gezeigt. Bis zu einer Kurzschlussstromdichte von etwa  $2.7 \text{ A/cm}^2$  ist die Abschattung durch die Zellfinger der größte Verlustmechanismus. Bei höheren Stromdichten dominieren die ohmschen Verluste im Grid. Diese könnten ohne zusätzliche Abschattung durch eine höhere Griddicke verringert werden, der Wirkungsgrad einer Zelle würde dann erst bei einem noch höheren Strom zurückgehen. Dies ist jedoch technologisch problematisch, da bei einem höheren Aspektverhältnis die Festigkeit des Grids leidet. Abbildung 5.7 zeigt das Verhalten des Füllfaktors beider Zelltypen für zwei unterschiedliche Griddesigns. Für hohe Stromdichten ist beim alten Grid der Verlust im Emitter dominierend. Durch Verringerung des Fingerabstands von  $333 \mu\text{m}$  auf  $133 \mu\text{m}$  bei gleichzeitig dünneren Fingern steigt zwar die Abschattung um 1.5 % leicht an, ein vorzeitiger Einbruch im Füllfaktor kann damit jedoch vermieden werden. Wegen des höheren Widerstandes des Emitters aufgrund der geringeren Dotierung fällt der  $FF$  bei den MOVPE-Zellen schon bei kleineren Stromdichten im Vergleich zu den Zn-diffundierten. Das Grid kann daher für die MOVPE-Zellen weiter optimiert werden.

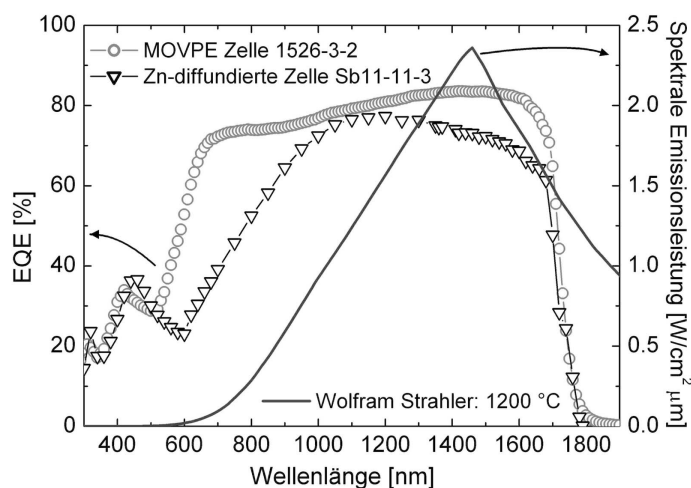


**Abb. 5.7.:** Die berechneten Anteile der ohmschen Verluste einer Zn-diffundierten Zelle (links) und das Verhalten des  $FF$  für beide Zelltypen und zwei verschiedene Griddesigns.

## 5.2. Charakterisierung der Photovoltaikzellen

Die Charakterisierung der Zelleigenschaften für thermophotovoltaische Anwendungen erfordert die Angabe der Quanteneffizienz, der Leerlaufspannung und des Füllfaktors in Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte [63]. Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen externen Quanteneffizienzen für beide Zelltypen und die abgestrahlte Leistungsdichte eines Wolframstrahlers bei 1200°C, berechnet aus den optischen Eigenschaften von Wolfram [64].

Für Wellenlängen von etwa 600 – 1000 nm ist die EQE der MOVPE-Zelle höher als die der Zn-diffundierten Zelle. Durch die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene Optimierung der Antireflexbeschichtung kann erreicht werden, dass die EQE der MOVPE-Zelle ihr Maximum in dem Bereich hat, in dem die abgestrahlte Leistungsdichte des Wolframstrahlers am höchsten ist. So kann ein maximaler Photostrom generiert werden. Da die EQE der Zn-diffundierten Zelle im Bereich der höchsten Strahlungsintensität geringer ist, wird der generierte Photostrom niedriger sein. Der Unterschied der EQE beider Zellen unterhalb 1000 nm spielt wegen der geringen abgestrahlten Leistungsdichte nur eine untergeordnete Rolle. Der Fehler in der Reproduzierbarkeit einer EQE und damit Vergleichbarkeit<sup>1</sup> liegt bei 1%.

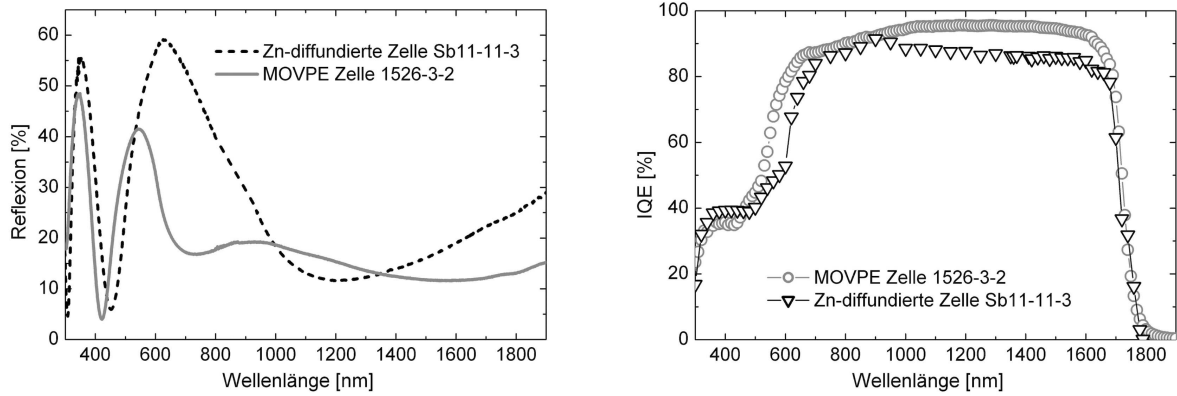


**Abb. 5.8.:** Die gemessenen externen Quanteneffizienzen der MOVPE- und Zn-diffundierten Zelle und die spektrale Emissionsleistung eines Wolframstrahlers bei 1200°C.

Die beiden Zelltypen haben wegen verschiedener Antireflexbeschichtungen unterschiedliche Reflexionseigenschaften, wie Abbildung 5.9 (links) zeigt. Aufgrund der aufwändigeren, zweilagigen Antireflexbeschichtung ist die Reflexion der MOVPE-Zelle im Bereich kürzerer Wellenlängen und oberhalb 1400 nm deutlich geringer. Durch die oben beschriebene Optimierung der gewichteten Reflexion fällt das Minimum der Reflexion der MOVPE-Zelle mit dem Maximum der spektralen Emissionsleistung zusammen.

Die optischen Unterschiede der PV-Zellen fließen in die EQE mit ein und machen diese ungeeignet, die „eigentlichen“ PV-Zellen miteinander zu vergleichen. Nach Gleichung 2.19 kann bei Kenntnis der Reflexion aus der EQE die IQE berechnet werden. Der Vergleich der

<sup>1</sup>Der Fehler zur Bestimmung der absoluten EQE liegt bei 5%.



**Abb. 5.9.:** Links: Die deutlich höhere Reflexion der Zn-diffundierten Zelle ist Ursache für die niedrigere EQE. Rechts: Der Unterschied in der IQE ist daher geringer als in der EQE.

IQE beider Zelltypen in Abbildung 5.9 (rechts) zeigt einen deutlich geringeren Unterschied beider Zellen als in der EQE.

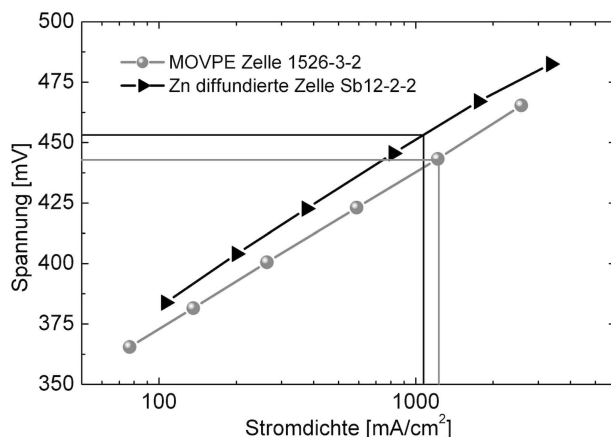
Für Wellenlängen ab etwa 1000 nm bis zur Bandkante ist die IQE der MOVPE-Zelle höher als die der Zn-diffundierten Zelle. Da die Zn-diffundierte Zelle im Gegensatz zur MOVPE-Zelle keine Rückseitenpassivierung besitzt, haben bei der Zn-diffundierten Zelle in der Basis erzeugte Elektron-Loch-Paare eine reduzierte Wahrscheinlichkeit, am  $p$ - $n$  Übergang getrennt zu werden.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, kann aus der EQE bzw. SR einer PV-Zelle und der auf die Zelle einfallenden spektralen Leistungsdichte die Kurzschlussstromdichte bestimmt werden:

$$J_{sc} = \int E(\lambda)SR(\lambda)d(\lambda) \quad (5.3)$$

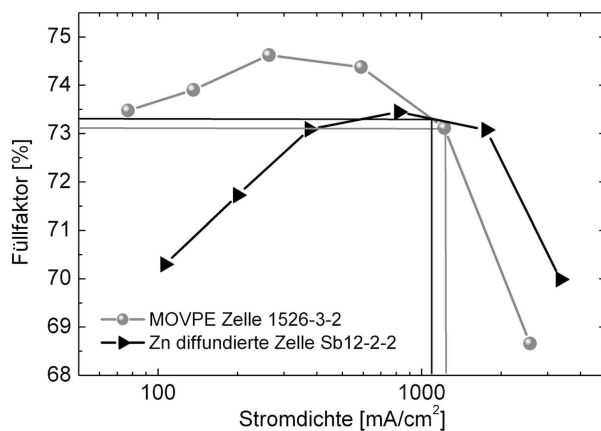
Bei Verwendung eines Wolframstrahlers bei 1200°C ergibt sich für die MOVPE-Zelle ein Kurzschlussstrom  $J_{sc} = 1.23 \text{ A/cm}^2$  und für die Zn-diffundierte Zelle  $J_{sc} = 1.07 \text{ A/cm}^2$ . Diese Werte dienen im Folgenden als Referenzwerte, da diese Werte in einem realen System erwartet werden [65]. Einen Vergleich von  $V_{oc}$  gegen  $J_{sc}$  beider Zelltypen zeigt Abbildung 5.10. Die Werte wurden durch Messungen der IV-Kurven unter einem in der Strahlungsstärke variablen Blitzlicht ermittelt. Der Messfehler im Strom ist geringer als 0.5%, der Fehler in der Spannung ist dominiert durch Unsicherheiten in der Temperatur ( $\pm 1.5^\circ\text{C}$ ) der Zelle (s. Abschnitt 5.3). Die eingezeichneten Linien markieren die oben ermittelten Stromdichten und die dazugehörigen Spannungen. Gemäß Gleichung 2.14 steigt  $V_{oc} \propto \ln J_{sc}$  an. Dieser Anstieg im  $V_{oc}$  ist dafür verantwortlich, dass auch der Wirkungsgrad einer PV-Zelle bei erhöhter Einstrahlung steigt. Ein Vergleich zeigt, dass die MOVPE-Zelle bei vorgegebener Stromdichte eine geringere Spannung aufweist.

Die Abhängigkeit des Füllfaktors von  $J_{sc}$  ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Wie schon in Abbildung 5.7 gezeigt, ist für niedrige Stromdichten bis etwa  $1 \text{ A/cm}^2$  der  $FF$  der MOVPE-Zelle höher als der der Zn-diffundierten, bricht aber bei hohen Stromdichten stark ein. Die Linien markieren wieder die oben ermittelten Stromdichten. Die Zn-diffundierten Zellen kön-



**Abb. 5.10.:** Die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Kurzschlussstromdichte. Die Linien markieren die erwarteten Stromdichten unter dem Spektrum eines Wolframstrahlers bei 1200°C und die dazugehörigen Spannungen.

nen im System bei ihrem maximalen  $FF$  betrieben werden, wobei der  $FF$  der MOVPE-Zellen schon abgenommen hat.



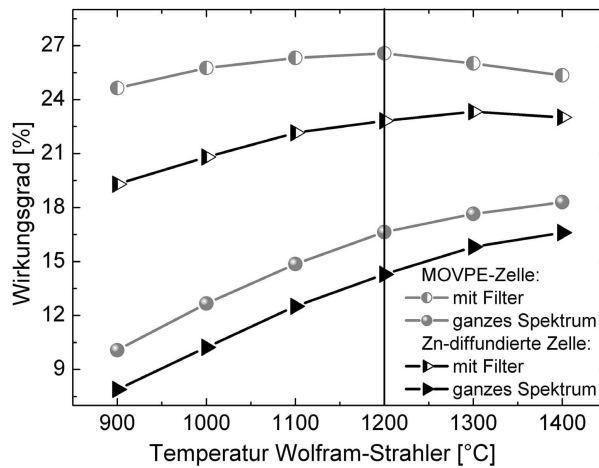
**Abb. 5.11.:** Verhalten des Füllfaktors beider Zellen bei unterschiedlichen Stromdichten. Die Linien markieren die erwarteten Stromdichten unter dem Spektrum eines Wolframstrahlers bei 1200°C und die dazugehörigen Füllfaktoren.

Da IV-Kennlinien nicht vom Strahlungsspektrum abhängen sollten, solange gleiche Stromdichten generiert werden, erlauben die bisher gezeigten Messergebnisse eine Bestimmung des Zellwirkungsgrads für jedes beliebige Spektrum. Abbildung 5.12 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsgrads beider Zellen von der Temperatur eines planaren Wolframstrahlers. Es wird von einem Strahlungsverlust von 30% aufgrund von Reflexionen im System ausgegangen. Diese Verluste drücken sich in einer geringeren Photostromdichte aus und haben damit einen Einfluss auf den  $FF$  und auf den Zellwirkungsgrad  $\eta$ . Beim Leistungseintrag auf die PV-Zellen

werden die Verluste auch berücksichtigt:

$$\eta = \frac{0.7 J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF(0.7 J_{sc})}{0.7 P_{rad}} \quad (5.4)$$

Die maximalen Wirkungsgrade für die MOVPE- und die Zn-diffundierte Zelle liegen bei 18.1% bzw. 17.0% für eine Strahlertemperatur von 1400°C. Die erwarteten Zellwirkungsgrade für die Referenzstromdichten sind 16.6% bzw. 14.5%. Durch Abschneiden des Spektrums bei 1800 nm wird ein perfekter Filter simuliert. Dadurch kann der Zellwirkungsgrad gesteigert werden, die Ausgangsleistung ändert sich dabei nicht. Die erreichbaren maximalen Wirkungsgrade sind 26.6% bei 1200°C für die MOVPE-Zellen und 23.3% bei 1300°C für die Zn-diffundierten Zellen. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der Entwicklung von geeigneten Filtern. Der Zellwirkungsgrad beider Zelltypen in Abhängigkeit der Strahlertemperatur, ermittelt aus den oben vorgestellten Messwerten, zeigt Abbildung 5.12. Die MOVPE-Zellen sind aufgrund ihrer aufwändigeren Struktur den Zn-diffundierten Zellen im Leistungsverhalten überlegen.



**Abb. 5.12.:** Der Wirkungsgrad beider Zelltypen unter einem Wolframspektrum in Abhängigkeit der Strahlertemperatur mit und ohne idealisierten Filter.

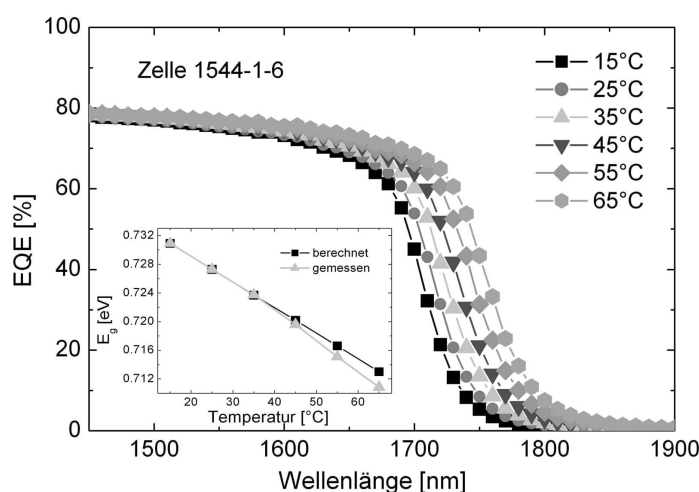
### 5.3. Temperaturabhängigkeit der Zellparameter

Wegen der nicht idealen optischen Eigenschaften und der Antireflexbeschichtung wird auch Strahlung in der Zelle absorbiert, die nicht in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dies hat eine Erwärmung der PV-Zelle zur Folge, die einen Einfluss auf die Zellparameter hat, da Materialeigenschaften und damit die Zellparameter temperaturabhängig sind. Für GaSb lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke gut beschreiben durch

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.5)$$

mit  $E_g(0) = 0.813 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 3.78 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 94 \text{ K}$  [66]. Durch die sinkende Bandlücke

mit steigender Temperatur kann ein größerer Teil des Spektrums absorbiert werden. Dadurch verschiebt sich die EQE zu längeren Wellenlängen, wie Abbildung 5.13 illustriert. Während im Bereich von 15 - 35°C experimentell und aus der Rechnung nach Gleichung 5.5 bestimmte Werte gut übereinstimmen, weichen sie für Temperaturen darüber immer stärker voneinander ab (Fenster in Abbildung 5.13). Die Temperatur der Zelle wurde mit einem Thermoelement auf der Zelloberfläche bestimmt, der Fehler in der Temperaturmessung liegt bei  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Da die Zellen mit einem Peltierelement von der Unterseite geheizt wurden, kam es zu einem Temperaturgradienten in der Zelle. Dieser ist für höhere Temperaturen stärker und es kommt daher zu einer immer stärkeren Abweichung zwischen gemessenen und rechnerisch bestimmten Wert.



**Abb. 5.13.:** Die mit steigender Temperatur sinkende Bandlücke bewirkt eine Ausdehnung der EQE zu längeren Wellenlängen.

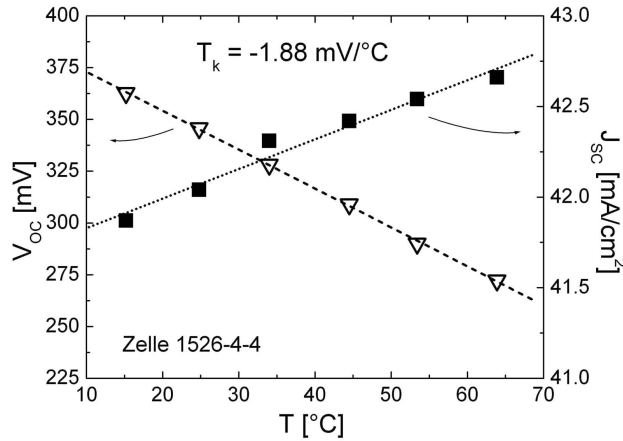
Aufgrund der sinkenden Bandlücke mit steigender Temperatur sinkt die Leerlaufspannung. Die Änderung von  $V_{oc}$  in Abhängigkeit der Temperatur kann in guter Näherung dargestellt werden durch [3]:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = - \frac{\left( \frac{E_g(0)}{q} - V_{oc} \right) + 3 \frac{kT}{q}}{T} \quad (5.6)$$

Abbildung 5.14 zeigt den Einfluss der Temperatur auf  $V_{oc}$  und  $J_{sc}$  einer MOVPE-Zelle. Die Messungen wurden unter einem Sonnensimulator, Spektrum AM1.5g, durchgeführt, die Temperatur wie oben eingestellt und bestimmt, die Messungenauigkeiten sind  $\pm 2.5\%$  im Strom und  $\pm 1.0\%$  in der Spannung. Die temperaturbedingte Änderung von  $V_{oc}$  liegt bei  $-1.88 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ . Aus Gleichung 5.6 erhält man für  $V_{oc} = 345.7$  bei  $25^\circ\text{C}$  in guter Übereinstimmung mit den Messwerten eine Änderung von  $-1.83 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ .

Der Anstieg des Kurzschlussstroms ist gering, er beträgt lediglich  $0.016 \text{ mA}/^\circ\text{C}$ . Der Zugesinn des  $J_{sc}$  reicht daher nicht aus, um den Einbruch im  $V_{oc}$  zu kompensieren. Hinzu kommt ein Rückgang im Füllfaktor, der aus den gemessenen IV-Kurven zu  $-0.137\%/^\circ\text{C}$  bestimmt





**Abb. 5.14.:** Das Verhalten von Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom in Abhängigkeit von der Temperatur. Während  $V_{oc}$  mit  $-1.88 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  abnimmt, steigt  $J_{sc}$  um  $0.016 \text{ mA}/^\circ\text{C}$ .

wird. Damit lässt sich der Einfluss einer Temperaturänderung auf den Wirkungsgrad einer GaSb-PV-Zelle bestimmen, der allgemein als relative Änderung angegeben wird [67]:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{1}{V_{oc}} \frac{\partial V_{oc}}{\partial T} + \frac{1}{J_{sc}} \frac{\partial J_{sc}}{\partial T} + \frac{1}{FF} \frac{\partial FF}{\partial T} \quad (5.7)$$

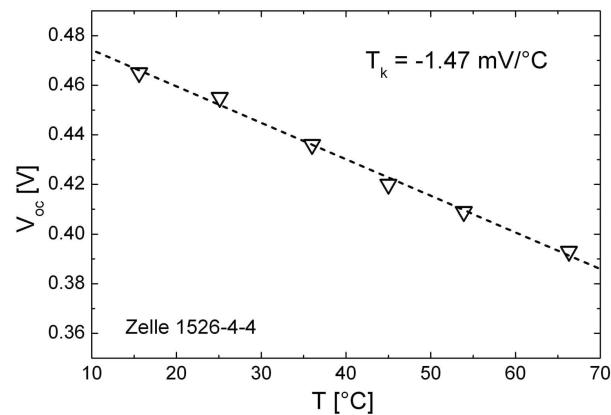
Tabelle 5.1 gibt die aus den Messungen bestimmten temperaturabhängigen Zellparameter  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und  $FF$  für das simulierte Sonnenspektrum AM1.5g an. Der Rückgang des Wirkungsgrads beträgt  $-0.069 \text{ } \%/^\circ\text{C}$ .

T [°C]	$E_g$ [eV]	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA]	FF [%]	$\eta$ [%]
15	0.731	363.6	41.9	70.6	10.8
25	0.727	344.8	42.1	69.2	10.0
35	0.724	326.0	42.2	67.9	9.3
45	0.720	307.2	42.4	66.5	8.7
55	0.717	288.4	42.6	65.1	8.0
65	0.713	269.7	42.7	63.7	7.3

**Tabelle 5.1.:** Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von GaSb und von  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und  $FF$  der MOVPE-Zelle 1544-1-6, gemessen unter dem Sonnenspektrum AM1.5g.

Eine erhöhte Einstrahlungsleistung beeinflusst neben dem Wirkungsgrad auch das Temperaturverhalten der Zellparameter. Abbildung 5.15 zeigt das Verhalten von  $V_{oc}$  bei einer Lichtintensität von etwa  $5.7 \text{ W}/\text{cm}^2$ , entsprechend dem 57-fachen der Sonnenintensität. Über den gezeigten Temperaturbereich fällt  $V_{oc}$  mit  $-1.47 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ . Da  $V_{oc}$  nach Gleichung 2.14 logarithmisch mit dem generierten Strom zunimmt, ist nach Gleichung 5.6 der Einfluss der Temperatur bei höherem  $J_{sc}$  aber sonst gleichen Bedingungen geringerer.

Für die Messungen ist es nicht möglich, bei dem in der Lichtintensität variablen Blitz eine



**Abb. 5.15.:** Unter hoher Einstrahlungsintensität ( $5.7 \text{ W/cm}^2$ ) ist der temperaturbedingte Rückgang der Leerlaufspannung geringer.

exakt definierte Lichtleistung einzustellen. Der durch die Stromschwankung verursachte Fehler in der Spannung beträgt  $\pm 2\%$ . Der ermittelte Rückgang im  $FF$  beträgt nun  $-0.167\%/^{\circ}\text{C}$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Photostroms hängt nicht von der Strahlungsleistung, sondern vom eingestrahlteten Spektrum ab. Nach Gleichung 5.6 ergibt sich bei Verwendung eines Wolframstrahlers bei  $1200^{\circ}\text{C}$  für die in Abbildung 5.10 gezeigte Zelle 1526-3-2 eine Temperaturabhängigkeit der Spannung von  $-1.50 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von  $-1.47 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$  einer vergleichbaren Zelle. Die aus der temperaturbedingten Änderung der EQE (Abb. 5.13) berechneten Stromdichten für einen Wolframstrahler sind in Tabelle 5.2 angegeben. Der Zugewinn im Kurzschlussstrom liegt mit  $1.68 \text{ mA}/^{\circ}\text{C}$  deutlich höher als bei dem Sonnenspektrum, da im Bereich der Bandlücke der Wolframstrahler mehr Strahlungsleistung emittiert als die Sonne. Mit dem für die hohe Strahlungsleistung ermittelten Verhalten des  $FF$  kann der Rückgang des Zellwirkungsgrades bestimmt werden. Er fällt mit  $-0.064\%/^{\circ}\text{C}$  etwas geringer aus als bei Bestrahlung mit einem Sonnenspektrum.

T [°C]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]
15	458.2	1127	74.4	16.0
25	443.2	1139	72.8	15.3
35	428.2	1159	71.1	14.7
45	413.2	1177	69.4	14.1
55	398.2	1192	67.8	13.4
65	383.2	1209	66.1	12.8

**Tabelle 5.2.:** Die Temperaturabhängigkeit von  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  und  $FF$  einer MOVPE-Zelle unter Verwendung des Spektrums eines Wolframstrahlers bei  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Um den Temperaturanstieg der Module im System gering zu halten, müssen Absorption an photovoltaisch inaktiven Stellen und konvektiver Wärmeübertrag zu den Modulen so weit wie möglich vermieden werden. Zusätzlich ist eine effektive Kühlung der Zellen essentiell. Durch einen Betrieb mit einer möglichst hohen Einstrahlungsleistung und einem geeigneten Spektrum lässt sich der Rückgang im Wirkungsgrad begrenzen.



# 6. Elektrische Modellierung

*Dieses Kapitel beschreibt die elektrische Modellierung einer MOVPE-Zelle. Die verwendete Simulationsumgebung wird vorgestellt und die Materialparameter der beteiligten Halbleiter diskutiert. Durch die Simulation werden Einflüsse verschiedener Simulationsparameter auf das Zellverhalten erörtert.*

## 6.1. Grundlagen

Eine ausschließlich experimentelle Untersuchung und Optimierung von Photovoltaikzellen hergestellt aus komplexen Heterostrukturen verschiedener Verbundhalbleiter ist sehr zeitintensiv und teuer. Eine genaue Modellierung solcher PV-Zellen kann die Optimierung einer Zellstruktur wesentlich beschleunigen und vereinfachen. Für die Modellierung von Si-Solarzellen hat sich am Fraunhofer ISE eine PVObjects [68] genannte Simulationsumgebung bewährt. Diese bildet auch die Grundlage zur Beschreibung von Photovoltaikzellen aus III-V-Verbundhalbleiter.

Die strahlende Rekombination ist in Halbleitern mit direkter Bandlücke im Gegensatz zu Si ein relevanter Verlustmechanismus. Anders als bei der Auger- oder SRH-Rekombination wird die durch die Rekombination freiwerdende Energie nicht komplett an den Kristall abgegeben, sondern als Photon emittiert. Solange sich das Photon im Halbleiter befindet, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass es wieder absorbiert wird und doch zur Stromgeneration beiträgt. Dabei muss das Photon nicht wieder in der selben Schicht absorbiert werden, von der es emittiert wurde. Dieses Phänomen der neuerlichen Absorption eines durch strahlende Emission emittierten Photons wird Photonrecycling genannt. Das Photonrecycling bewirkt eine effektiv reduzierte strahlende Rekombination. Vielfach wurde der Effekt des Photonrecyclings durch einen Photonrecyclingfaktor  $\Phi_{PR}$  berücksichtigt [69, 70].  $\Phi_{PR}$  ist dabei der Faktor, um den sich die strahlende Rekombination verringert.

Um Photovoltaikzellen aus III-V-Halbleitern genau beschreiben zu können, wurde ein Werkzeug zur Berechnung des Photonrecyclings in PVObjects implementiert. Damit untersuchte Letay [71] erstmalig die optische Umverteilung durch Photonrecycling innerhalb einer Solarzelle zwischen verschiedenen Schichten. Die am Fraunhofer ISE verwendete Methode beschreibt das Photonrecycling mit einer Generationsrate  $G_{PR}$ , die mit der Ausgangsgenerationsrate  $G_0$  zur Gesamtgeneration  $G$  beiträgt:

$$G = G_0 + G_{PR} \tag{6.1}$$

Das zur Ermittlung von  $G_{PR}$  verwendete Verfahren wird von Letay [71] detailliert beschrieben. Aus einem gegebenen Rekombinationsprofil  $R_{rad}(x)$  wird die aus einer Schicht emittierte

Photonenflussdichte  $n_{em}(x, \lambda)$  bestimmt. Die emittierten Photonen können in der selben oder in anderen Schichten wieder absorbiert werden und liefern so einen Beitrag zu  $G_{PR}$ . Treten Photonen hingegen aus der Schichtstruktur aus, so tragen sie nicht zu  $G_{PR}$  bei.

Das Rekombinationsprofil  $\mathbf{R}_{rad}(\mathbf{x})$  kann sich bei Variation der Spannung innerhalb einer IV-Kennlinie über mehrere Größenordnungen ändern. Daher muss die Ladungsträgerverteilung für die elektrische Beschreibung einer Solarzelle für jede Spannung der IV-Kennlinie berechnet werden. Für eine typische Simulation sind dies etwa 50 Spannungen. Die Berücksichtigung des Photonrecyclings würde daher die Rechenzeit dramatisch erhöhen. Durch eine Trennung der elektrischen und optischen Rechnung zur Beschreibung einer PV-Zelle lässt sich der Rechenaufwand stark reduzieren. Dies kann durch die Einführung einer optischen Kopplungsmatrix  $\Xi$  erreicht werden, die einmalig berechnet wird und die Berechnung der Umverteilungsgeneration  $G_{PR}$  durch eine einfache Matrixmultiplikation ermöglicht. Für die Kopplungsmatrix wird die Ladungsträgerverteilung tiefenabhängig diskretisiert, um den Beitrag jedes einzelnen Punktes  $x_i$  zur Umverteilungsgeneration an einem Punkt  $x_j$  zu bestimmen. Diese Information für alle Punkte  $N$  lässt sich mit einer Matrix darstellen. Für ein beliebiges Rekombinationsprofil lässt sich dann die Umverteilungsfunktion berechnen:

$$\mathbf{G}_{PR} = \mathbf{R}_{rad} \cdot \Xi = \begin{pmatrix} G_1 \\ \vdots \\ G_j \\ \vdots \\ G_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 & \cdots & R_i & \cdots & R_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Xi_{1,1} & \cdots & \Xi_{1,j} & \cdots & \Xi_{1,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ \Xi_{i,1} & \cdots & \Xi_{i,j} & \cdots & \Xi_{i,N} \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Xi_{N,1} & \cdots & \Xi_{N,j} & \cdots & \Xi_{N,N} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Mit der Austrittswahrscheinlichkeit  $\Psi(\mathbf{x})$  werden analog dazu die aus der Gesamtstruktur austretenden Photonen berechnet. Die Kopplungsmatrix ist nur für die spezielle Struktur gültig, für die sie bestimmt wurde. Bei einer Änderung der Geometrie oder Dotierung der Halbleiterstruktur muss  $\Xi$  neu berechnet werden. Ein deutlicher Rechenzeitgewinn ergibt sich bei der Berechnung der Quanteneffizienz, der beleuchteten IV-Kennlinie oder bei Parametervariationen, die keine Auswirkungen auf die optische Kopplung haben.

Das Zentrum der in Abbildung 6.1 dargestellten Simulationsumgebung ist das objektorientierte `PVObjects`, das die Materialparameter aus der Datenbank einliest, die einzelnen Rechnungen über das Objekt `solarCellModel` an die anderen Programme verteilt und die Simulationsergebnisse ausgibt (s. Abb. 6.2). `MagicMatrix` berechnet mit der Matrixmethode Reflexion und Transmission der Schichtstruktur, `plTracer` die Kopplungsmatrix. Die kommerziell erhältlichen Programme `MESH` und `DESSIS` [72] diskretisieren die Halbleiterstruktur bzw. lösen die Transport- und Kontinuitätsgleichungen. Alle bisher beschriebenen Rechnungen werden für das kleinste Symmetrieelement durchgeführt, aus dem sich die PV-Zelle zusammensetzen lässt. Die Verschaltung dieser Symmetrieelemente zur PV-Zelle erfolgt mit dem Netzwerksimulator `CIRCUS`.

Die Integration der optischen Kopplung in die elektrische Simulation zeigt Abbildung 6.2.

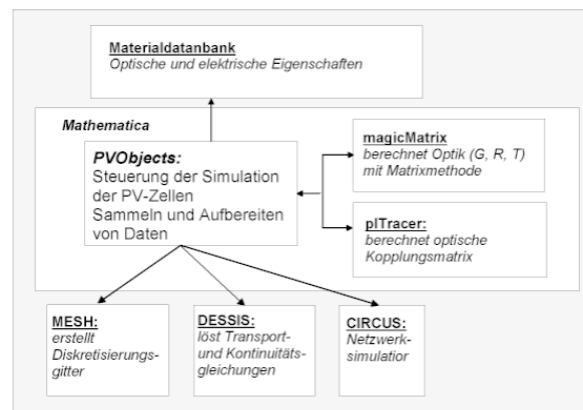


Abb. 6.1.: Programmstruktur und Aufgabenverteilung der für die Modellierungen verwendeten Simulationsumgebung (nach [71]).

*SolarCellModel* gibt den Befehl der Berechnung einer IV-Kennlinie weiter. Wenn die optische Generationsfunktion  $G_0$ , das Diskretisierungsgitter und die optische Kopplungsmatrix  $\Xi$  noch nicht existieren, werden sie berechnet ①. Die Ladungsträgerverteilung wird im ersten Schritt mit der Generation  $G = G_0$  bestimmt ②. Soll die optische Umverteilung berücksichtigt werden, wird das strahlende Rekombinationsprofil  $R_{rad}$  aus DESSIS ausgelesen ③. Mit der Umverteilungsgeneration wird die neue Generationsfunktion  $G = G_0 + G_{PR}$  berechnet, für die DESSIS eine neue Ladungsträgerverteilung bestimmt ④. Die Schritte ② bis ④ werden solange wiederholt, bis die Lösung konvergiert.

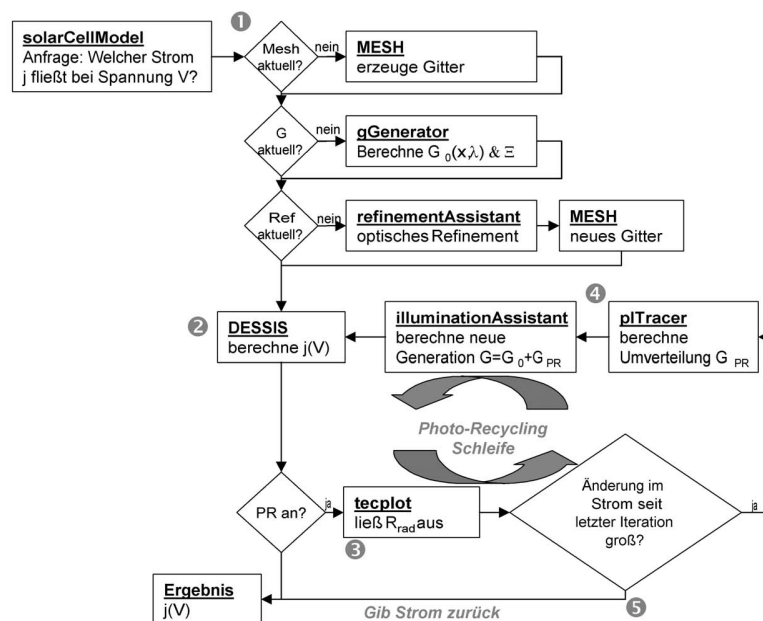


Abb. 6.2.: Ablaufdiagramm zur Berechnung der Stromverteilung für eine gegebene Spannung unter Berücksichtigung des Photonrecyclings [71].

Ziel der Simulation der MOVPE-Zellen ist es, mit sinnvoll abgeschätzten physikalischen Materialparametern die PV-Zelle darzustellen und den Einfluss einzelner Parameter auf das Zellverhalten zu bestimmen, um eine Aussage über eventuelle Verbesserungen der Zellstruktur und bezüglich eines Vergleichs zwischen vorhandener Struktur mit  $p$ -dotiertem Emitter und einer „ $n$  auf  $p$ “-Struktur machen zu können. Außerdem erlaubt die vorgestellte Simulationsumgebung eine Abschätzung des Effektes des Photonrecyclings.

## 6.2. Physikalische Parameter

Für eine zuverlässige Simulation ist eine möglichst genaue Kenntnis der in den PV-Zellen enthaltenen Materialien nötig. Im Folgenden werden die für die Modellierung benötigten Materialparameter von GaSb und AlGaAsSb diskutiert.

### 6.2.1. GaSb

GaSb ist für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen von zunehmender Bedeutung. Es entwickelte sich erst in der Zeit nach 1990 zum am meisten verwendeten Material zur Herstellung von TPV-Zellen. Verglichen mit den für die solare Photovoltaik verwendeten Halbleitern wie Si oder GaAs gibt es noch viele Unsicherheiten bei bisher untersuchten Materialparametern von GaSb. Dieser Abschnitt stellt existierende Modelle und experimentelle Daten vor. Einen guten Überblick und eine Evaluation veröffentlichter Materialparameter von GaSb gibt Stollwerck [70], der eine Zn-diffundierte Zelle modelliert und für einige hier benutzter Parameter als Referenz dient. Gesammelte Materialdaten von GaSb sind auch bei Dutta [21] und Levinshtein [66] zu finden.

#### Die Bandstruktur

Die Kristallstruktur von GaSb ist wie bei den meisten III-V-Halbleiter die Zinkblende-Struktur, die Gitterkonstante beträgt  $6.09593 \text{ \AA}$ , die Atomdichte  $3.53 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [66]. Abbildung 6.3 zeigt die Bandstruktur von GaSb mit den wichtigsten Energieniveaus von Leitungs- und Valenzband. GaSb ist ein direkter Halbleiter mit einer Energielücke von  $E_g = 0.726 \text{ eV}$  bei  $300 \text{ K}$ . Vom  $\Gamma$ -Punkt aus befindet sich in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung ein weiteres Minimum ( $E_L$ ), das nur wenig oberhalb des Minimums am  $\Gamma$ -Punkt liegt.  $\Delta E_{\Gamma L}$  bezeichnet die Differenz dieser beiden Minima. Die in der Literatur angegebenen Werte von  $\Delta E_{\Gamma L}$  liegen im Bereich  $0.80 - 0.85 \text{ meV}$  [21, 73] (und Referenzen darin), der von [66] angegebene Wert ist  $\Delta E_{\Gamma L} = 0.84 \text{ meV}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke  $E_g$  wurde bereits in Kapitel 5.3 angegeben:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (6.3)$$

mit  $E_g(0) = 0.813 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 3.78 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 94 \text{ K}$  [66].



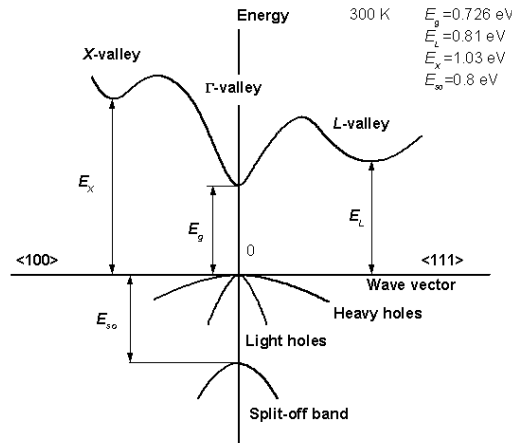


Abb. 6.3.: Die vereinfachte Bandstruktur von GaSb bei 300 K aus [66].

### Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration

Die genaue Kenntnis der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  ist Voraussetzung für eine gute Beschreibung eines Halbleiterbauelements. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist abhängig von den effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und Valenzbands  $N_C$  und  $N_V$ , der Bandlücke  $E_g$  und der Temperatur  $T$ :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2 k_B T}\right) \quad (6.4)$$

In der Literatur werden jedoch meist nicht die Zustandsdichten sondern die effektiven Massen der Elektronen und Löcher angegeben. Daraus lässt sich  $n_i$  bestimmen [74]:

$$n_i = 2 \left(\frac{2 \pi m_0 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\left(m_{eL}^* \exp\left(\frac{-\Delta E_{\Gamma L}}{k_B T}\right) + m_{e\Gamma}^*\right) \cdot (m_{hh}^* + m_{lh}^*)} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2 k_B T}\right) \quad (6.5)$$

Hierbei sind  $m_{eL}^*$  und  $m_{e\Gamma}^*$  die effektiven Massen der Elektronen im L bzw.  $\Gamma$  Leitungsband,  $m_{lh}^*$  und  $m_{hh}^*$  bezeichnen die effektiven Massen der leichten bzw. schweren Löcher. Die effektiven Massen sind ausgedrückt in der freien Elektronenmasse  $m_0$ . Stollwerck [70] gibt eine Übersicht veröffentlichter Werte der effektiven Massen, die Maximal-, Minimal- und Durchschnittswerte sind in Tabelle 6.1 angegeben. Die publizierten Werte der effektiven Massen bei 300 K streuen über einen großen Bereich und ergeben einen Wertebereich für  $n_i$  von  $1.01 - 1.76 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus den Mittelwerten der effektiven Massen lassen sich die effektiven Zustandsdichten bei 300 K für das Leitungsband zu  $N_C = 6.834 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und für das Valenzband zu  $N_V = 4.778 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  berechnen. Daraus ergibt sich eine intrinsische Ladungsträgerkonzentration von  $n_i = 1.421 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

	$m_{e\Gamma}^*$	$m_{eL}^*$	$m_{lh}^*$	$m_{hh}^*$	$N_c$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_v$ [cm <sup>-3</sup> ]	$n_i$ [cm <sup>-3</sup> ]
Maximalwert	0.052	0.67	0.06	0.37	$8.32 \cdot 10^{17}$	$6.02 \cdot 10^{18}$	$1.76 \cdot 10^{12}$
Minimalwert	0.041	0.50	0.044	0.23	$5.53 \cdot 10^{17}$	$3.00 \cdot 10^{18}$	$1.01 \cdot 10^{12}$
Durchschnitt	0.0469	0.5775	0.0528	0.3167	$6.834 \cdot 10^{17}$	$4.778 \cdot 10^{18}$	$1.421 \cdot 10^{12}$

**Tabelle 6.1.:** Die aus [70] entnommenen maximalen, minimalen und durchschnittlichen Werte der effektiven Massen ausgedrückt in der freien Elektronenmasse und die sich daraus ergebenden Werte der effektiven Zustandsdichten und der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration.

### Bandgap-Narrowing

Der Einbau einer genügend großen Konzentration von gezielten Verunreinigungen durch Dotierstoffe in einen Halbleiter bewirkt eine Verringerung der Bandlücke. Diese durch Fremdatome verursachte Änderung der Bandlücke wird Bandgap-Narrowing (BGN) genannt. Anders als bei Si oder GaAs existieren für das relativ „junge“ GaSb bisher nur wenige Arbeiten, die sich mit BGN befassen. Jain [75] gibt für verschiedene Halbleiter die Abhängigkeit der Bandlücke von der Dotierstoffkonzentration  $N$  mit einer Exponentialreihe an:

$$\Delta E_g = A N^{1/3} + B N^{1/4} + C N^{1/2} \quad (6.6)$$

Verschieden ermittelte Werte der numerischen Fitparameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  gibt unten stehende Tabelle.

Dotierung	$A$ [eV·cm]	$B$ [eV·cm <sup>3/4</sup> ]	$C$ [eV·cm <sup>3/2</sup> ]	Referenz
$n$	$1.36 \cdot 10^{-8}$	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{-10}$	[75]
$n$	$\leq 1.4 \cdot 10^{-8}$	0	0	[70]
$n$	$4.7 \cdot 10^{-8}$	0	0	[76]
$p$	$8.07 \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$4.12 \cdot 10^{-12}$	[75]
$p$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	0	0	[70]
$p$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	0	0	[77]

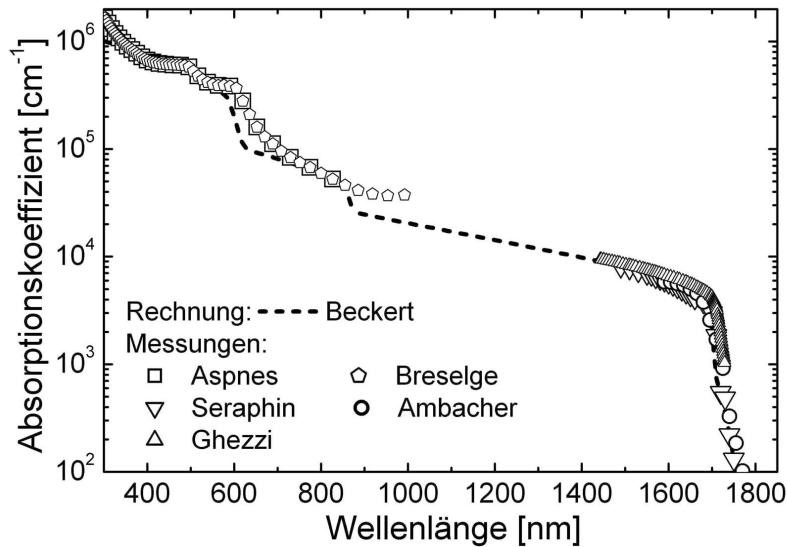
**Tabelle 6.2.:** Unterschiedliche Werte der numerischen Fit-Parameter für das BGN aus verschiedenen Arbeiten.

Eine Verkleinerung der Bandlücke aufgrund des BGN erlaubt die Absorption von Photonen, die eine etwas geringere Energie haben als die Bandlücke im undotierten Fall. Die Absorption wird in nächsten Abschnitt behandelt. Auch die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist von der Änderung der Bandlücke betroffen und lässt sich bestimmen [78] zu

$$n_{i_{\Delta E_g}}^2 = n_i^2 \exp\left(\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \quad (6.7)$$

## Der Absorptionskoeffizient

Eine zuverlässige Modellierung einer PV-Zelle setzt die genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten über das gesamte Spektrum voraus. Die Absorption ist von der Bandlücke und damit von der Temperatur und der Dotierung abhängig. Die Modellierung soll die PV-Zelle bei Raumtemperatur beschreiben, eine Temperaturabhängigkeit wird daher nicht berücksichtigt. Abbildung 6.4 zeigt verschiedene, gemessene und berechnete Werte des Absorptionskoeffizienten von GaSb.

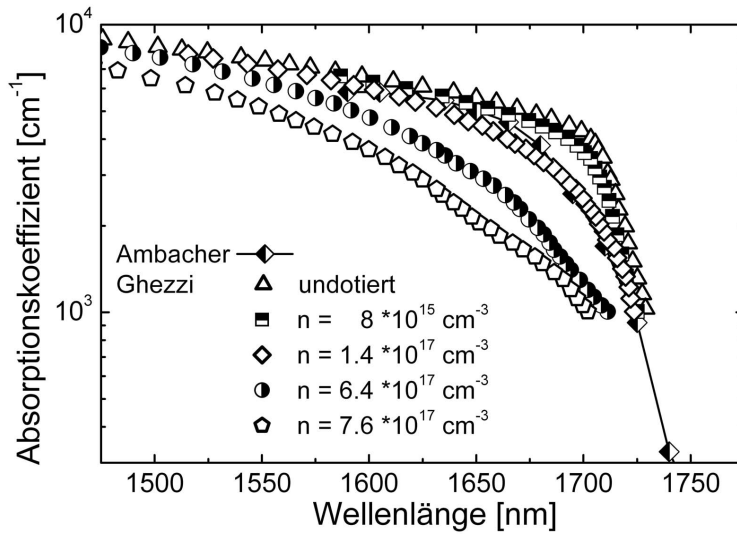


**Abb. 6.4.:** Der Absorptionskoeffizient von GaSb bestimmt von Beckert [79], Aspnes [80], Seraphin [81], Ambacher [82], Breselge [42] und Ghezzi [83].

Im Bereich kleinerer Wellenlängen zeigen die von Aspnes [80] und Breselge [42] gemessenen Werte eine sehr gute Übereinstimmung, bis etwa 550 nm beschreibt die Simulation von Beckert [79] gut die experimentell ermittelten Werte. Da die Messungen von Aspnes und Breselge gut übereinander liegen, werden sie bis 800 nm für die Modellierung übernommen. Zwischen 900 und 1500 nm stehen keine gemessenen Daten, sondern nur die simulierten Werte von Beckert zu Verfügung. Daher werden sie in diesem Bereich für die Rechnung verwendet.

Die Absorption ist im Bereich der Wellenlänge, die der Energie der Bandlücke entspricht, d. h.  $\lambda \approx \lambda_{gap}$ , besonders von der Dotierung des Halbleiters abhängig. Abbildung 6.5 zeigt Messungen der Absorption für unterschiedliche  $n$ -Dotierungen. Ambacher [82] hat den Absorptionskoeffizienten für eine  $n$ -Dotierung von  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Es stehen keine Messungen von  $p$ -dotiertem GaSb zur Verfügung, die Dotierung von Seraphin [81] ist unbekannt. Ghezzi [83] beobachtete mit steigender Elektronendichte eine Änderung der Form des Absorptionsspektrums und ein Verschieben der Absorptionskante zu höheren Energien. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Moss-Burstein-Effekt. Durch Auffüllen der Zustände im Leitungsband müssen Photonen eine etwas höhere Energie besitzen, um Ladungsträger vom Valenzband auf den untersten freien Zustand des Leitungsbands heben zu können. Der Moss-Burstein-Effekt hat nur Auswirkungen auf die Absorption, aber nicht auf die strahlende Re-

kombination. Da Ladungsträger vom unteren Ende des Leitungsbands rekombinieren können, haben durch strahlende Rekombination emittierte Photonen die Energie der Bandlücke.



**Abb. 6.5.:** Die Absorption von GaSb für unterschiedliche Dotierkonzentrationen ermittelt von Ambacher [82] und Ghezzi [83]. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messwert von Ghezzi dargestellt.

### Die Mobilitäten

In dotierten Halbleitern führt die Streuung von Ladungsträgern an geladenen Verunreinigungen zu einer Verschlechterung der Mobilität. Abbildung 6.6 zeigt Messungen der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern bei unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen [50, 56, 62, 84, 85, 86]. Mit Hilfe des Arora-Modells [72] kann die Ladungsträgerbeweglichkeit unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration beschrieben werden:

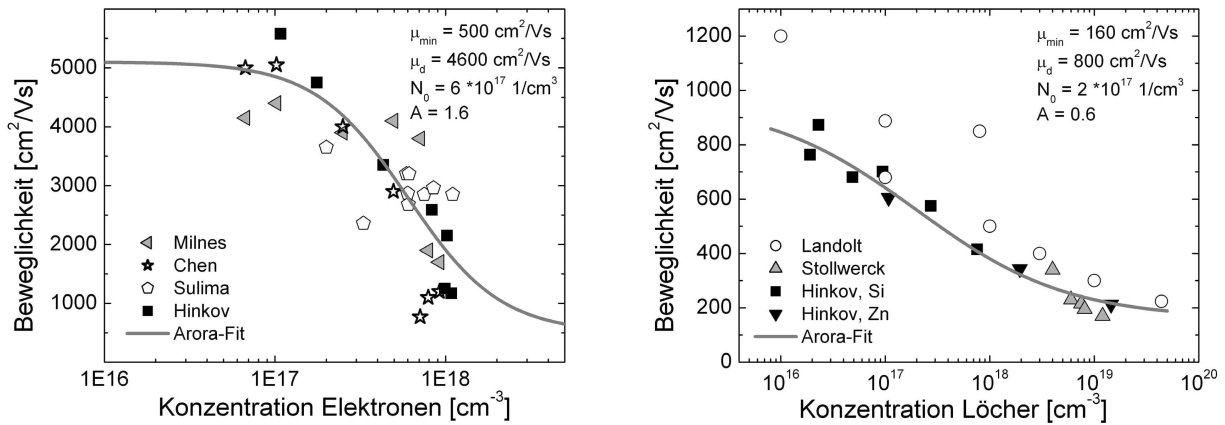
$$\mu_{dop} = \mu_{min} + \frac{\mu_d}{1 + \left(\frac{N_i}{N_0}\right)^A} \quad (6.8)$$

$N_i$  bezeichnet die Gesamtkonzentration aller ionisierten Verunreinigungen, die Parameter  $\mu_{min}$ ,  $\mu_d$ ,  $N_0$  und  $A$  ergeben sich durch die Anpassung des Modells an die Messwerte.

### Lebensdauer

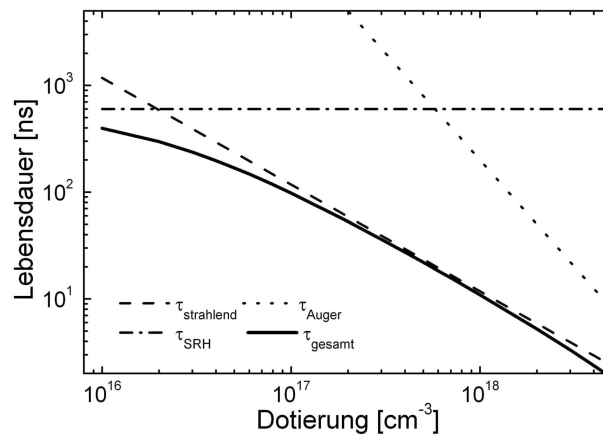
Die Gesamtlevensdauer  $\tau_{gesamt}$  der Minoritätsladungsträger wird bestimmt durch die Beiträge der einzelnen, in Kapitel 2.2 vorgestellten Rekombinationsmechanismen:

$$\frac{1}{\tau_{gesamt}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (6.9)$$



**Abb. 6.6.:** Die Beweglichkeiten der Elektronen (links - von Milnes [50], Chen [84], Sulima [85] und Hinkov [56]) und Löcher (rechts - von Landolt [86], Stollwerck [70] und Hinkov [56]) in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration.

Die Rekombination über Störstellen ist bedingt durch die Dichte  $N_{\text{trap}}$  der Störstellen und damit durch die Qualität des verwendeten Materials. Strahlende und Auger-Rekombination hingegen hängen auf unterschiedliche Weise von der Dotierstoffkonzentration ab. Je nach Dotierung ist damit ein Rekombinationsmechanismus besonders dominierend. Abbildung 6.7 zeigt die Lebensdauern, die sich aus den einzelnen Rekombinationsmechanismen ergeben, und die gesamte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration. Als Koeffizienten der strahlenden und der Auger-Rekombination wurden  $R_{\text{rad}} = 8.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$  und  $C_n = C_p = 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$  verwendet [70]. Stollwerck [70] hat die SRH-Lebensdauer für  $n$ - und durch Zn-Diffusion  $p$ -dotiertes GaSb zu  $\tau_{\text{Loch, SRH}} = 600 \text{ ns}$  und  $\tau_{\text{Elektron, SRH}} = 10 \text{ ns}$  bestimmt. Da durch die Zn-Diffusion Defekte generiert werden (s. Kap. 4), ist eine niedrigere SRH-Lebensdauer für Zn-diffundiertes GaSb plausibel, jedoch nicht für epitaktisch gewachsene Schichten. Daher wird auch für die  $p$ -Dotierung eine SRH-Lebensdauer von  $\tau_{\text{SRH}} = 600 \text{ ns}$  angenommen.



**Abb. 6.7.:** Die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger bei 300 K in GaSb in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration.

Für die bei der MOVPE-Zelle benutzten Dotierungen in Emitter ( $p = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und Basis ( $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sind die Rekombinationsverluste durch die strahlende Rekombination dominiert, der Einfluss der Auger-Rekombination kann vernachlässigt werden. Der Einfluss der SRH-Rekombination ist besonders in der nur wenig höher dotierten Basis sehr gering.

Eine Übersicht der für die Simulation verwendeten Startwerte gibt folgende Tabelle:

GaSb, physikalischer Parameter bei 300 K	numerischer Wert	Referenz
Bandlücke $E_g$	0.726 eV	[66]
Elektronenaffinität $\chi_0$	4.06 eV	[66, 21]
effektive Zustandsdichte Leitungsband $N_C$	$6.834 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
effektive Zustandsdichte Valenzband $N_V$	$4.778 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	
intrinsische Ladungsträgerkonzentration $n_i$	$1.421 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	
strahlende Rekombination für $n$ - und $p$ -GaSb $R_{rad}$	$8.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[70]
Auger-Koeffizient für $n$ - und $p$ -GaSb, $C_n$ und $C_p$	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[66]
SRH-Lebensdauer $\tau_{SRH}$	600 ns	[70]
BGN in $n$ -GaSb	$\leq 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ eV cm}$ , $B, C = 0$	[70]
BGN in $p$ -GaSb	$1 \cdot 10^{-8} \text{ eV cm}$ , $B, C = 0$	[70]
Beweglichkeit Elektronen $\mu_n$	$\mu_{min} = 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $\mu_d = 4600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $N_0 = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $A = 1.6$	
Beweglichkeit Löcher $\mu_p$	$\mu_{min} = 160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $\mu_d = 800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $N_0 = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $A = 0.6$	

**Table 6.3.:** Die sich aus den diskutierten Referenzen ergebenden Materialeigenschaften von GaSb, verwendet für die Modellierung der MOVPE-Zelle.

### 6.2.2. Die AlGaAsSb-Fensterschicht

Die Vorderseite der MOVPE-Zelle wird durch eine AlGaAsSb-Fensterschicht elektrisch passiviert. Anders als bei der Zn-diffundierten Zelle werden die Minoritätsladungsträger nicht durch ein elektrisches Feld aufgrund eines Gradienten in der Dotierung in Richtung  $p$ - $n$  Übergang getrieben, sondern durch einen Sprung in der Bandlücke zwischen Emitter und Fenster von der Oberfläche abgehalten. Auf diese Weise kann die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit des Emitters effektiv reduziert werden.

Der quaternäre Verbundhalbleiter  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ist ein bisher kaum erforschtes Material, entsprechend dürftig sind die publizierten Materialdaten. Die Suche nach geeigneten Daten ist dadurch erschwert, dass Werte unterschiedlicher Materialzusammensetzungen publiziert sind.  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  kann gitterangepasst auf GaSb gewachsen werden. Die Bedingung der Zusammensetzung für die Gitteranpassung ist [87]:

$$y = \frac{0.0396 x}{0.4426 + 0.0318 x} \quad (6.10)$$

Bei einem Al-Gehalt von  $x \simeq 0.45$  erfolgt ein Übergang von einer direkten auf eine indirekte Bandlücke, die Bandlücke steigt mit wachsendem Al-Gehalt [87, 88, 89]. Die für die Vorderseitenpassivierung verwendete Fensterschicht hat einen Al-Gehalt von  $x = 0.55$  und einen As-Gehalt von  $y = 0.05$ , besteht also aus einem direkten Halbleiter. Der Fehler im Al-Gehalt liegt bei  $\pm 4\%$  [90]. Als Wert für die Bandlücke für  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  wird  $E_g = 1.38 \text{ eV}$  angenommen [87], Ferrini gibt für  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$   $E_g = 1.35 \text{ eV}$  an [91].

Publizierte Daten der optischen Eigenschaften von  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  sind nicht bekannt. Als Näherung werden daher der von Ferrini et al. [91] ermittelte Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  verwendet (s. Anhang B). Die Elektronenaffinität wird durch den Wert von  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{Sb}$  mit  $\chi_0 = 3.83$  genähert [92].

Da bisher auch keine entsprechenden Werte für die Zustandsdichten, die Mobilitäten und die Rekombinationsmechanismen von AlGaAsSb publiziert wurden, sind die in der Simulation verwendeten Parameter aus den Werten der binären Halbleiter GaAs, GaSb, AlAs und AlSb linear interpoliert worden [66, 88, 93]. Von den Rekombinationsmechanismen wird angenommen, dass sie in der Größenordnung von GaSb liegen. Die sich daraus ergebenden Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

AlGaAsSb, physikalischer Parameter bei 300 K	numerischer Wert	Referenz
Bandlücke $E_g$	1.38 eV	[87]
Elektronenaffinität $\chi_0$	3.83 eV	[92]
effektive Zustandsdichte Leitungsband $N_C$	$1.59 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	
effektive Zustandsdichte Valenzband $N_V$	$1.17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	
intrinsische Ladungsträgerkonzentration $n_i$	$5.097 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	
strahlende Rekombination $R_{rad}$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	
Auger-Koeffizient $C_n$ und $C_p$	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	
SRH-Lebensdauer Elektronen $\tau_{SRH}$	10 ns	
Beweglichkeit Elektronen $\mu_n$	$105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	
Beweglichkeit Löcher $\mu_p$	$64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	

**Tabelle 6.4.:** Die für die elektrische Modellierung der MOVPE-Zelle verwendeten Werte für die AlGaAsSb-Fensterschicht.

### 6.3. Anpassung der optischen Daten mittels der Reflexion

Für die Modellierung der MOVPE-Zelle 1173-2-1 wird die Reflexion der fertig prozessierten PV-Zelle durch Messung bestimmt. Die experimentell ermittelte Reflexion  $R_{Mes}$  setzt sich aus dem Anteil der PV-Zelle  $R_{PV}$  und dem des Goldes der Vorderseitenmetallisierung  $R_{Au}$  zusammen, gewichtet durch die jeweiligen Flächenanteile der PV-Zellstruktur  $A_{PV}$ , des Goldes  $A_{Au}$  und der Gesamtfläche  $A_{ges}$ :

$$A_{ges}R_{Mes}(\lambda) = A_{PV}R_{PV}(\lambda) + A_{Au}R_{Au}(\lambda) \quad (6.11)$$

Daraus lässt sich die Reflexion der PV-Zellstruktur  $R_{PV}$  bestimmen:

$$R_{PV}(\lambda) = \frac{A_{ges}}{A_{ges} - A_{Au}} R_{Mes}(\lambda) - \frac{A_{Au}}{A_{ges} - A_{Au}} R_{Au}(\lambda) \quad (6.12)$$

Die mit den nominellen, bei der Epitaxie bestimmten Schichtdicken der PV-Zellstruktur berechnete Reflexion stimmt mit den um den Au-Flächenanteil korrigierten Wert der Reflexion nicht gut überein. Bei den dünnen Schichten kann es technologisch bedingt deutliche Abweichungen der tatsächlichen Schichtdicke gegenüber der nominellen Schichtdicke geben. Zusätzlich kann eine Differenz zur gewachsenen Dicke der Fensterschicht durch ein teilweises Abtragen beim Abätzen der Kontaktschicht und durch ein Oxidwachstum vor dem Aufdampfen der Antireflexbeschichtung entstehen. Daher wurden die nominellen Schichtdicken so angepasst, dass die mittlere quadratische Abweichung der modellierten Reflexion von der korrigierten Reflexionsmessung minimal wird.

Die optischen Eigenschaften einer  $MgF_2/Ta_2O_5$ -Antireflexbeschichtung sind meist nicht exakt reproduzierbar, sondern variieren mit den Aufdampfprozessen. Dieser Umstand wurde dadurch berücksichtigt, dass der Brechungsindex  $n$  beider Einzelschichten durch einen Faktor, den sogenannten „Packing-Faktor“  $f_p$ , modifiziert wurde, der den Einfluss der optischen Dichte berücksichtigen soll [71]:

$$n_{mod} = 1 - f_p + f_p n \quad (6.13)$$

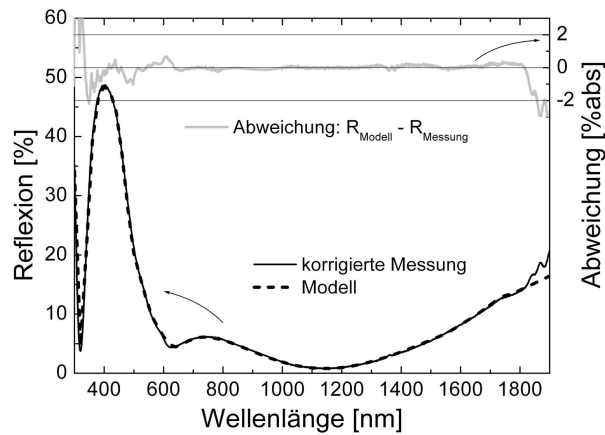
Um die Reflexion trotz der Unsicherheit in den optischen Eigenschaften der Fensterschicht an die Messung genau anpassen zu können, wurde für die AlGaAsSb-Schicht auch ein Packing-Faktor eingeführt. Die native AlGaAsSb-Oxidschicht wurde mit den Brechungsindizes des GaSb-Oxids angepasst. Aus den gleichen Gründen wie bei der Fensterschicht wurde auch hier eine Variation des Packing-Faktors zugelassen. Die gewachsenen GaSb-Schichten und das Substrat wurden als eine unendlich dicke Schicht angegeben.

Eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation wurde für die in Tabelle 6.5 angegebenen Schichtdicken erreicht. Abbildung 6.8 zeigt den Vergleich von gemessener, korrigierter mit der modellierten Reflexion der Zelle 1173-2-1. Die Abweichung zwischen Messung und Simulation für Wellenlängen oberhalb 1800 nm resultiert aus der Reflexion der nicht absorbierten Strahlung am Rückseitenkontakt.



Material	nomineller Wert [nm]	angepasster Werte [nm]	Packing-Faktor
MgF <sub>2</sub>	124.0	132.0	0.985
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	79.0	80.0	1.083
natives Oxid	2 – 3.5 [91]	8.2	0.801
AlGaAsSb	50.0	26.8	1.024
GaSb	∞	∞	1

**Tabelle 6.5.:** Die nominellen Schichtdicken der Zellstruktur 1173 und die aus der optischen Anpassung ermittelten Schichtdicken. Die als „nominell“ bezeichneten Werte geben die bei der Epitaxie ermittelten Schichtdicken an.



**Abb. 6.8.:** Ein Vergleich zwischen gemessener und modellierter Reflexion zeigt eine gute Übereinstimmung.

## 6.4. Vergleich von Simulation und Experiment

Die Charakterisierung der MOVPE-Zelle 1173-2-1 ergibt eine Leerlaufspannung  $V_{oc} = 338.9$  mV bei einem Kurzschlussstrom von  $J_{sc} = 44.5$  mA/cm<sup>2</sup> und die in Abbildung 6.9 dargestellte interne Quanteneffizienz. Die Struktur der untersuchten PV-Zelle, bereits in Kapitel 5 vorgestellt, ist in Abbildung 6.9 nochmals gezeigt.

Der Vergleich von Messung und Simulation der IQE in Abbildung 6.9 zeigt, dass sich mit den oben diskutierten Materialparametern die Quanteneffizienz nicht darstellen lässt. Für kürzere Wellenlängen liegt die simulierte IQE deutlich über der gemessenen, für Wellenlängen im Bereich der Bandlücke von GaSb bricht die IQE zu früh ein. Mit keinen der oben diskutierten Absorptionswerte kann die IQE an der Bandkante beschrieben werden, Abbildung 6.9 zeigt ein Ergebnis unter Verwendung der Werte von Ambacher [82] für alle GaSb-Schichten. Mit diesen Werten kann Stollwerck [70] jedoch eine Zn-diffundierte Zelle darstellen, deren IQE an der Bandlücke sehr ähnlich zu der der MOVPE-Zelle ist. Jene Zn-diffundierte Zelle besitzt einen  $0.55$   $\mu$ m dicken,  $p$ -dotierten Emitter und ein  $450$   $\mu$ m dickes,  $n$ -dotiertes Substrat als Basis.

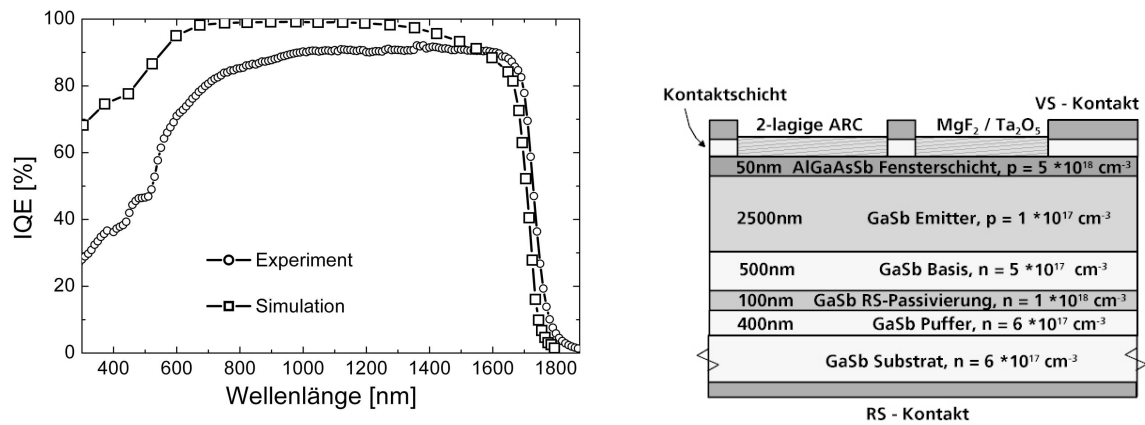


Abb. 6.9.: Links: Eine Simulation mit den oben diskutierten Parametern kann die experimentell bestimmte IQE nicht beschreiben. Rechts: Die Struktur der modellierten PV-Zelle.

Bei Betrachtung der in Abbildung 6.10 gezeigten wellenlängen- und tiefenabhängigen Generation in GaSb wird die unterschiedliche Bedeutung von Emitter und Basis in den beiden Zelltypen deutlich. Bei der Zn-diffundierten Zelle wird im  $0.55 \mu\text{m}$  dicken Emitter nur ein geringer Teil der langwelligeren Strahlung absorbiert. Die Näherung der Absorptionsdaten von  $p$ -dotiertem durch  $n$ -dotiertes GaSb bewirkt für die Zn-diffundierte Zelle daher nur einen kleinen Fehler. Die Diffusionslänge in  $n$ -GaSb gibt Stollwerck mit bis zu  $30 \mu\text{m}$  an [70]. Die durch langwellige Strahlung in dieser Tiefe in der Basis generierten Minoritätsträger haben daher noch ein gewisse Wahrscheinlichkeit, zum  $p$ - $n$  Übergang zu gelangen und dort eingesammelt zu werden. Die Quanteneffizienz der Zn-diffundierten Zelle ist daher im Bereich größerer Wellenlängen von der Absorption in der  $450 \mu\text{m}$  dicken Basis und der Diffusionslänge bestimmt.

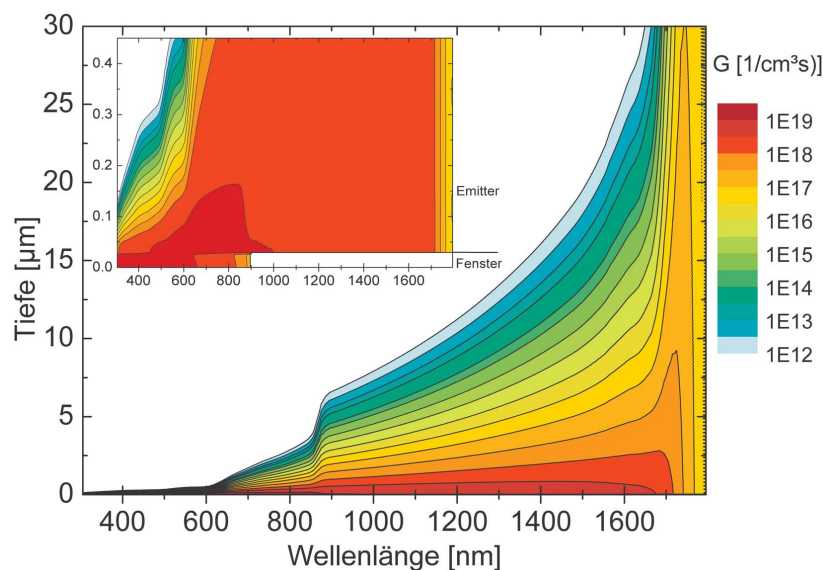
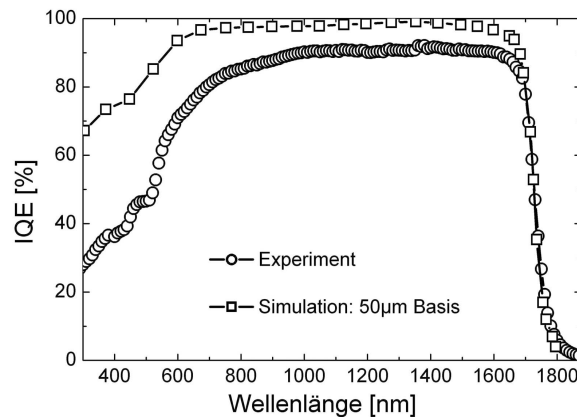


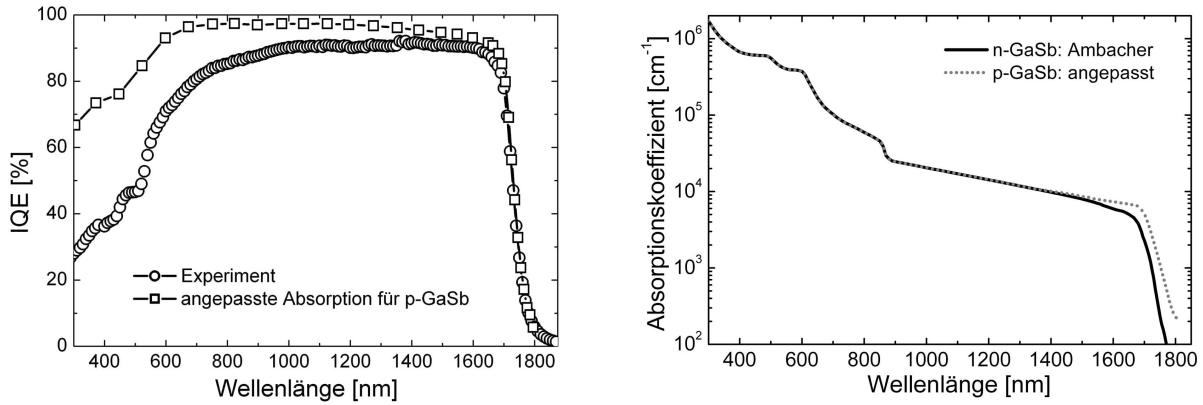
Abb. 6.10.: Die tiefenabhängige Generation zeigt, dass es im Langwelligen auch unterhalb der Basis der MOVPE-Zelle zu einer Generation von Elektron-Loch-Paaren kommt.

Durch eine Änderung der Basis lässt sich dies auch bei der MOVPE-Zelle demonstrieren. Bei einer simulierten Basisdicke von  $50\ \mu\text{m}$  schiebt sich die IQE zu größeren Wellenlängen (Abb. 6.11), da nun auch bei der MOVPE-Zelle tiefer absorbiertes Licht zur Stromgeneration beiträgt. Für diese Rechnung wurden Rekombinationsverluste an der Rückseite der Basis aufgrund der hohen Dicke ausgeschlossen. Die reale MOVPE-Zelle dagegen hat einen  $2.5\ \mu\text{m}$  dicken Emitter und eine  $0.5\ \mu\text{m}$  dicke Basis. Elektron-Loch-Paare, die unterhalb der Basis generiert werden, d. h. tiefer als  $3.027\ \mu\text{m}$ , haben wegen der Grenzflächenrekombination zwischen Basis und Rückseitenpassivierung und dem zwischen Rückseitenpassivierung und Pufferschicht entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feld kaum noch die Möglichkeit, am  $p$ - $n$  Übergang getrennt zu werden. Das Abfallen der Quanteneffizienz im Bereich der Bandlücke muss bei der MOVPE-Zelle anders als bei der Zn-diffundierten Zelle daher durch die Absorption im  $2.5\ \mu\text{m}$  dicken  $p$ -Emitter bestimmt sein.



**Abb. 6.11.:** Bei einer Basisdicke von  $50\ \mu\text{m}$  können auch tiefer absorbierte Photonen zur Stromgeneration beitragen, was eine Verbreiterung der IQE zu höheren Wellenlängen bewirkt.

Mit keinen der bisher vorgestellten Absorptionsdaten von  $n$ -dotiertem GaSb kann die Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich nahe der Bandlücke beschrieben werden. Da für  $p$ -GaSb der Moss-Burstein-Effekt keine Rolle spielt, kommt es bei längeren Wellenlängen zu einer höheren Absorption als bei  $n$ -GaSb. Dies ist auch schon für eine geringer werdende  $n$ -Dotierung in Abbildung 6.5 zu sehen. Aufgrund des Bandgap-Narrowing kommt es bei einer  $p$ -Dotierung vielmehr zu einer Verringerung der Bandlücke, so dass langwelligeres Licht als in  $n$ -dotiertem zur Stromgeneration beitragen kann. Bei Verwendung von Absorptionsdaten von  $p$ -dotiertem GaSb für den Emitter ist daher zu erwarten, dass die IQE zu langwelligerer Strahlung als bei  $n$ -GaSb reichen wird. Da bisher keine experimentell ermittelten Absorptionsdaten für  $p$ -GaSb in der Literatur zu finden sind, wurde die Absorption des Emitters für eine Wellenlänge oberhalb  $1550\ \text{nm}$  so angepasst, dass gemessene und berechnete Quanteneffizienz übereinstimmen. Abbildung 6.12 zeigt die an die Messung angeglichenen IQE und die für  $n$ - bzw.  $p$ -dotiertes GaSb verwendeten Absorptionsdaten.



**Abb. 6.12.:** Durch ein verändertes Absorptionsspektrum (rechts) für p-GaSb wird die simulierte IQE (links) an das Experiment für Wellenlängen im Bereich der Bandlücke angepasst.

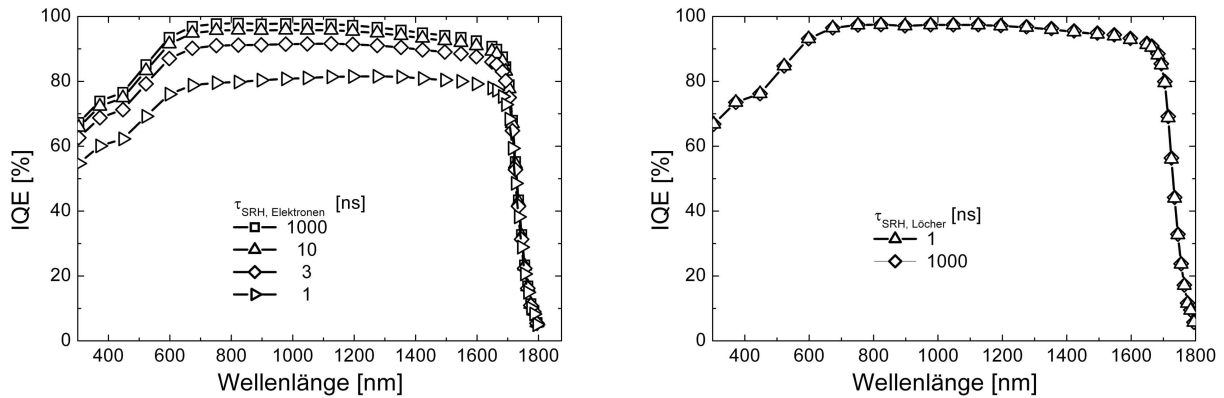
## 6.5. Einfluss der Materialparameter

Durch Variieren der Beiträge der verschiedenen Verlustmechanismen soll deren Einfluss auf die IQE abgeschätzt und versucht werden, die verbleibende Differenz zwischen Simulation und Experiment zu verringern. Die Variationen der einzelnen Rekombinationsmechanismen sind in den Abbildungen 6.13 bis 6.15 zu sehen. Für die Dotierkonzentrationen in Emitter ( $p = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) und Basis ( $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sind die Rekombinationsverluste von der strahlenden und der SRH-Rekombination bestimmt [70], die Augerrekombination spielt, wie Abbildung 6.7 zeigt, keine Rolle.

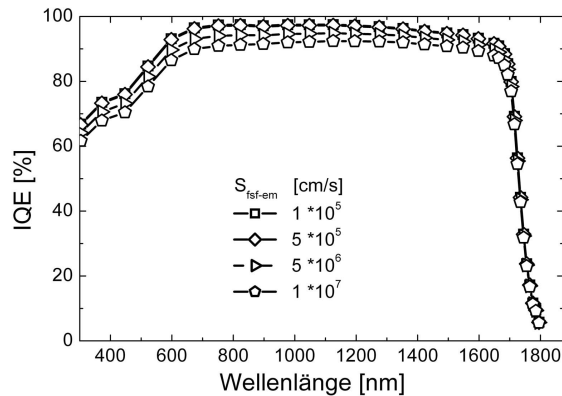
Eine Änderung der SRH-Lebensdauer der Elektronen beeinflusst die IQE nur für Werte von  $\tau_{SRH,n} < 100 \text{ ns}$ . Eine Reduzierung von  $\tau_{SRH,n}$  verringert die Quanteneffizienz über das gesamte Spektrum und kann daher keine bessere Anpassung zwischen Experiment und Simulation bringen (Abb. 6.13, links). Bei einer SRH-Lebensdauer  $\tau_{SRH,n}$  von weniger als etwa 100 ns kommt es zu einem so starken Rückgang in  $V_{oc}$ , dass die Simulation die experimentell bestimmte Leerlaufspannung auch nicht mehr im Rahmen der Unsicherheit der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration darstellen kann. Die Verlustmechanismen wären von der SRH-Rekombination dominiert, die strahlende Rekombination und damit das Photonrecycling würden keine Rolle mehr spielen. Dies rechtfertigt die vorher gemachte Annahme von  $\tau_{SRH,n} = 600 \text{ ns}$ . Änderungen der SRH-Lebensdauer der Löcher in der Basis zwischen 1 ns und 1  $\mu\text{s}$  verursachen so gut wie keine Änderungen. Dies zeigt, dass die Verlustströme der untersuchten Struktur von den Rekombinationen im Emitter bestimmt sind.

Durch Variation der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{fsf-em}$  zwischen Emitter und Fensterschicht kann die Quanteneffizienz für kleinere Wellenlängen stärker reduziert werden als für große. In Abbildung 6.14 ist zu sehen, dass  $S_{fsf-em}$  bei Werten oberhalb  $\sim 1 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$  einen erkennbaren Einfluss auf die IQE hat. Eine so hohe Grenzflächenrekombination wird für eine bloße GaSb-Oberfläche angenommen [13, 56] und ist daher für einen elektrisch passivierten Emitter nicht mehr plausibel. Für die Simulation wird der von Hinkov für diese Struktur abgeschätzte Wert  $S_{fsf-em} = 1 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$  verwendet [56].

Eine Modifizierung der strahlenden Rekombination  $R_{rad}$  verändert die IQE gleichmäßig



**Abb. 6.13.:** Eine Änderung der SRH-Lebensdauer der Elektronen beeinflusst die IQE über das gesamte Spektrum (links), der Einfluss der SRH-Lebensdauer der Löcher ist dagegen vernachlässigbar.

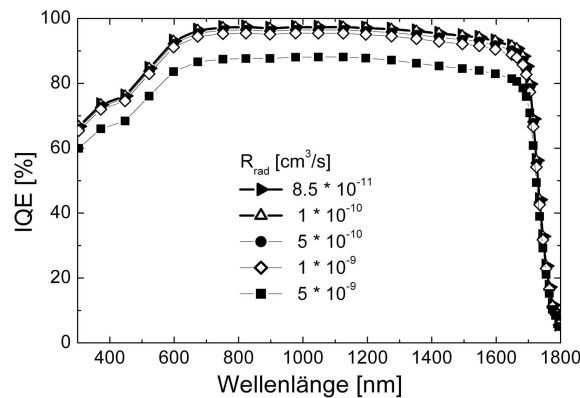


**Abb. 6.14.:** Variation der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{fsf-em}$  zwischen Emitter und Fensterschicht.

über das gesamte Spektrum (Abb. 6.15). Eine Anpassung zwischen Experiment und Simulation über die strahlende Rekombination ist daher auch nicht möglich.

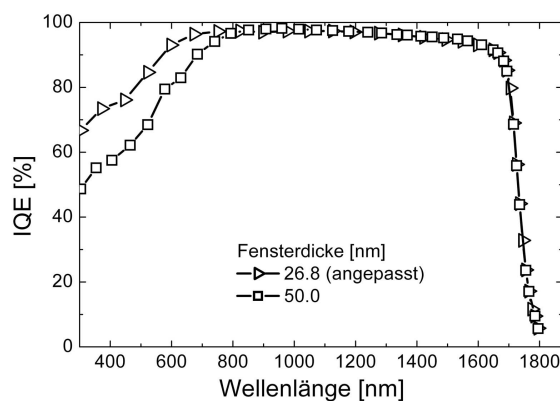
Durch eine physikalisch sinnvolle Variation der Rekombinationsmechanismen lässt sich die simulierte IQE mit der experimentell ermittelten nicht in Übereinstimmung bringen. Die deutliche Differenz zwischen Simulation und Messung vor allem bei kleineren Wellenlängen kann auf Fehler in den Materialparametern der Fensterschicht hindeuten. Die Näherung der optischen Eigenschaften von  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$  durch die Daten von  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  verfälscht den absorbierten Anteil des Lichts in der Fensterschicht. Der Fehler in den optischen Eigenschaften geht sowohl in der Simulation direkt, als auch über eine ungenaue optische Anpassung der Schichtdicken indirekt in die Absorption in der Fensterschicht ein.

Durch eine erhöhte Absorption in der Fensterschicht kommt es zu einer geringeren Generation in Emitter und Basis. Da die Fensterschicht selbst nicht elektrisch passiviert ist, muss von einer hohen Oberflächenrekombination ausgegangen werden. Eine erhöhte Absorption in der Passivierungsschicht hat daher eine geringere Quanteneffizienz in dem betreffenden Wel-



**Abb. 6.15.:** Variation des Koeffizienten  $R_{rad}$  der strahlenden Rekombination.

lenlängenbereich zur Folge. Aus diesem Grund sollte die Absorption in der Fensterschicht möglichst gering gehalten werden. Um den Einfluss einer erhöhten Generation in der Passivierungsschicht zu untersuchen, wurde der Anteil des in der Fensterschicht absorbierten Lichts durch die Dicke der Passivierungsschicht variiert. Abbildung 6.16 zeigt die simulierte IQE für die durch optische Anpassung ermittelte Dicke der Passivierungsschicht und für die bei der Epitaxie bestimmten Schichtdicke von 50 nm. Für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit wird  $S = 1 \cdot 10^6$  cm/s angenommen. Mit steigender Schichtdicke verringert sich die Quanteneffizienz bis zu einer Wellenlänge von  $898 \mu\text{m}$ , entsprechend der Bandlücke von  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$ . Der Beitrag von längerwelligen Photonen zur IQE wird dabei nicht berührt. Die Simulation kann für den Wellenlängenbereich  $< 898 \mu\text{m}$  zwar an die Messung angenähert werden, eine gute Anpassung zwischen Simulation und Experiment kann aber mit einer erhöhten Absorption in der Passivierungsschicht oder einer Variation der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nicht erreicht werden.



**Abb. 6.16.:** Eine Erhöhung des in der Fensterschicht absorbierten Lichtanteils reduziert die IQE im Bereich bis zur Bandlücke der Fensterschicht.

Die klassischen Transportgleichungen können den Stromfluss an Heteroübergängen, wie bei der hier untersuchten PV-Zellstruktur zwischen Fenster und Emitter, nur ungenau beschrei-

ben [94, 95]. An abrupten Grenzflächen werden Strom- und Energiefluss besser durch den Ansatz von thermionischen Strömen dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Modells der thermionischen Ströme geben [94, 96]. Das Modell erfordert die genaue Kenntnis der effektiven Massen und der Elektronenaffinitäten der Materialien auf beiden Seiten des Heteroübergangs. Da diese Materialparameter für die AlGaAsSb-Fensterschicht nicht bekannt sind, ist eine sinnvolle Implementierung dieses Modells für die hier beschriebene PV-Zellstruktur nicht möglich.

Die Auswirkungen der Berücksichtigung von thermionischen Strömen sind in [71] beschrieben. Minoritätsladungsträger können vom Emitter über den Heteroübergang in die Fensterschicht gelangen und dort an der Oberfläche rekombinieren. Dieses Phänomen wirkt sich besonders im kurzwelligen Bereich aus und verliert für größere Wellenlängen immer mehr an Bedeutung. Eine erfolgreiche Einführung des Modells der thermionischen Ströme könnte somit eine gute Beschreibung der vorliegenden PV-Zelle liefern, da die Quanteneffizienz im Bereich kurzer Wellenlängen stärker reduziert wird als bei größeren Wellenlängen.

## 6.6. Der Einfluss des Photonrecyclings

Alle bisher gezeigten Simulationen berücksichtigen nicht den Effekt des Photonrecyclings. Über die optische Kopplung können im Substrat absorbierte Photonen ebenso zur Stromgeneration beitragen, wie in der  $p$ - $n$  Schicht strahlend rekombinierende Elektron-Loch-Paare. Durch die abermalige Absorption dieser Photonen kommt es zu einer effektiv geringeren strahlenden Rekombination und damit zu einer Verringerung des Verluststroms.

Stollwerk [70] gibt für eine Zn-diffundierte Zelle die effektive strahlende Rekombination mit  $R_{rad} = 8.5 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$  und einen Photonrecyclingfaktor von  $\Phi_{PR} = 10$  für  $n$ -GaSb an. Ausgehend von einer strahlenden Rekombination von  $R_{rad,real} = 8.5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  ergibt sich für die MOVPE-Zelle unter Berücksichtigung des Photonrecyclings ein Zugewinn in der Leerlaufspannung von etwa 13 mV und damit eine effektive strahlende Rekombination von  $R_{rad} = 3 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ . Dies entspricht einem Photonrecyclingfaktor von  $\Phi_{PR} = 2.8$ . Der Einfluss des Photonrecyclings auf die Quanteneffizienz ist dagegen gering, wie Abbildung 6.17 zeigt. Der Kurzschlussstrom steigt lediglich um  $1.3 \text{mA}/\text{cm}^2$ .

Der Unterschied in den Photonrecyclingfaktoren der Zn-diffundierten und der MOVPE-Zelle kann durch die unterschiedliche Struktur beider untersuchten Zelltypen erklärt werden. Während bei der MOVPE-Zelle nur Photonen „wiederverwertet“ werden können, die in der  $3 \mu\text{m}$  dicken  $p$ - $n$  Schicht absorbiert werden, können bei der Zn-diffundierten Zelle auch Photonen zum Photonrecycling beitragen, die tief in der Basis absorbiert werden. Welche Tiefe dabei noch zum Photonrecycling beiträgt, ist von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bestimmt.

Die Bedeutung des Photonrecyclings hängt auch von den nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen ab. Je stärker einer dieser konkurrierenden Verlustmechanismen ist, desto geringer ist die Bedeutung der strahlenden Rekombination und damit auch des Photonrecyclings. Dies wird deutlich bei einer Verringerung der SRH-Lebensdauer auf  $\tau_{SRH} = 10 \text{ns}$ . Die Berücksichtigung des Photonrecyclings führt dann zu einem Zugewinn im  $V_{oc}$  von noch 7 mV.

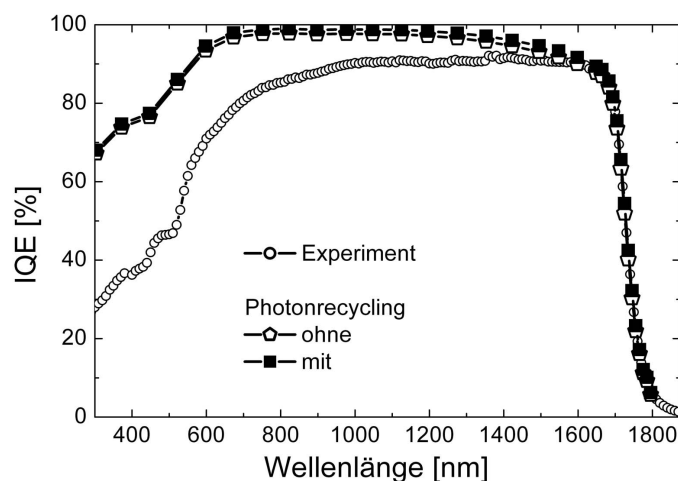


Abb. 6.17.: Die Änderung der Quanteneffizienz durch Berücksichtigung des Photonrecyclings ist gering, der Einfluss auf die Leerlaufspannung jedoch signifikant.

## 6.7. Änderungen der Zellstruktur

Unter Verwendung der angepassten Werte der Simulationsparameter kann der Einfluss von Änderungen der Zellstruktur auf die Charakteristik der Photovoltaikzelle untersucht werden. Dazu wird die Dotierstoffkonzentration der vorliegenden Zellstruktur variiert. In einem weiteren Schritt wird untersucht, welche Leistungscharakteristik eine  $n$ - $p$  Schichtstruktur im Vergleich zur verwendeten  $p$ - $n$  MOVPE-Zelle bietet.

### Einfluss der Dotierung

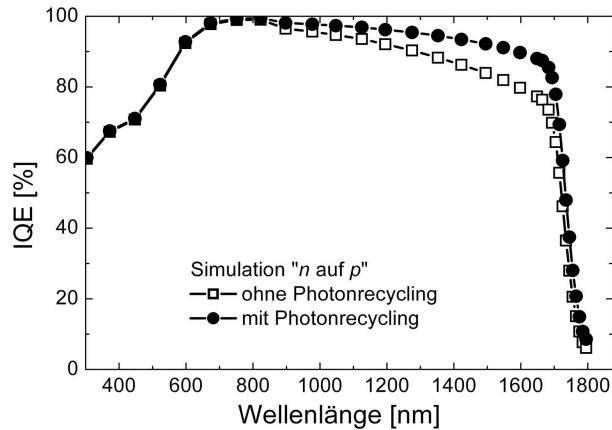
Die Variation der Emittordotierung zeigt, dass eine Dotierung im Bereich von  $p = 5 \cdot 10^{16}$  bis  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zum besten Zellverhalten führt, die verwendete Dotierung damit schon im optimalen Bereich liegt. Dies ist von Hinkov [56] für Zellstrukturen mit einer Basisdotierung von  $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  experimentell bestätigt. Durch eine Erhöhung der bisherigen Basisdotierung von  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich ein Zugewinn in  $V_{oc}$  und  $FF$ , der in einer erhöhten Zelleistung resultiert. Diese lässt sich gemäß Simulation bis zu einer Basisdotierung von  $n = 0.8 - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  verbunden mit einer Rückseitenpassivierung von  $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  weiter steigern. Die erhöhte Dotierstoffkonzentration resultiert in einer höheren strahlenden Rekombination, wodurch es zu einem geringen Rückgang der Quanteneffizienz und damit des photogenerierten Stroms kommt. Diese Änderung der IQE wird bei einer Berücksichtigung der Dotierabhängigkeit der Absorption noch etwas stärker ausfallen, kann aber von dem Zugewinn in  $V_{oc}$  und  $FF$  überkompensiert werden.

### Zellstruktur mit $n$ -dotiertem Emmitter

In der Simulation soll untersucht werden, ob eine Zellstruktur mit einem  $n$ -dotierten Emmitter eine bessere Zelleistung als die bisher verwendete Struktur verspricht. Abbildung 6.18 zeigt



die Quanteneffizienz einer Struktur mit einem  $0.5\ \mu\text{m}$  dicken Emitters der Dotierung  $n = 1 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ , einer  $2.5\ \mu\text{m}$  dicken Basis mit  $p = 7 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ , einer Rückseitenpassivierung mit  $p = 5 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  und einem Substrat mit  $p = 2 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ . Der prognostizierte Wirkungsgrad liegt um fast 7% unter dem der verbesserten  $p$  auf  $n$  Struktur.



**Abb. 6.18.:** Die Zellstruktur mit  $n$ -dotiertem Emitters zeigt eine geringere Quanteneffizienz für langwellige Photonen. Der Einfluss des Photonrecyclings ist für diese Struktur noch bedeutender.

Die IQE liegt für langwellige Photonen deutlich unterhalb der Quanteneffizienz der Zellstruktur mit  $p$ -dotiertem Emitters. Je längerwellig die Photonen sind, desto tiefer in der Basis und weiter entfernt vom  $p$ - $n$  Übergang werden die Elektron-Loch-Paare generiert. Eine Verringerung der Basisdicke zu Gunsten des Emitters führt zwar zu einer Erhöhung der Quanteneffizienz im Langwelligen aber auch zu einer Verringerung der Leerlaufspannung.

Wie Abbildung 6.18 zeigt, ist die Bedeutung des Photonrecyclings bei dieser Struktur gestiegen. Wegen der kleineren Bandlücke von  $p$ -GaSb können noch längerwellige Photonen im Substrat absorbiert werden als bei  $n$ -GaSb, was eine stärkere optische Umverteilung vom Substrat in die Basis ermöglicht. Unter Berücksichtigung des Photonrecyclings kommt es zu einem um 15 mV höheren  $V_{oc}$ , der Photonrecyclingfaktor beträgt 3.2.

Mit den vorgestellten Simulationsparametern wurde keine Zellstruktur mit einem  $n$ -dotierten Emitters gefunden, die eine bessere Zelleistung verspricht als die modifizierte, vorliegende Struktur. Dies steht im Gegensatz zu Martín [73], der für eine GaSb basierte PV-Zelle mit einem  $n$ -dotierten Emitters einen höheren Wirkungsgrad voraussagt als für eine mit einem  $p$ -Emitters. Jedoch beschreibt er keine der beiden modellierten Zellstrukturen. Eine Überprüfung des Ergebnisses ist daher nicht möglich.

## Zusammenfassung

Eine präzise Beschreibung der untersuchten PV-Zellstruktur ist ohne die genaue Kenntnis der Materialdaten, insbesondere der von der Dotierung abhängigen Absorption in GaSb und der optischen und elektrischen Eigenschaften der AlGaAsSb-Fensterschicht nicht möglich. Jedoch erlaubt die durchgeführte Modellierung qualitative Aussagen über den Einfluss einzelner Pa-

parameter auf das Zellverhalten. Mit den vorhandenen Materialparametern ist eine Anpassung der simulierten IQE an das Experiment nicht möglich, es kommt zu einem erhöhten Photostrom. Daher eignet sich die IV-Kennlinie nicht für einen Vergleich von Simulation und Experiment.

Der Photonrecyclingfaktor der untersuchten Zellstruktur wird zu  $\Phi_{PR} = 2.8$  bestimmt. Durch Änderungen der Dotierung kann das Leistungspotential der Zellstruktur gesteigert werden. Auf Basis der für die Simulation verwendeten Daten verbessert sich die Zelleistung durch eine Erhöhung der Basisdotierung auf bis zu  $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , die bisherige Emitt-dotierung von  $p = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  wird als optimal bestätigt. Eine Zellstruktur mit  $n$ -dotiertem Emitter zeigt dagegen ein geringeres Potential.

Für weiterführende Simulationen muss die Datenbasis der Materialparameter weiter verbessert werden, um die Aussagekraft der Simulationen zu erhöhen. Neben einer präzisen Charakterisierung der Dotierabhängigkeit der Absorption von GaSb und der Fensterschicht ist dazu auch eine genauere Untersuchung der Lebensdauern in den verwendeten Halbleitern wünschenswert.

# 7. Beschleunigte Alterung von GaSb Photovoltaikzellen

*Der Einsatz eines TPV-Systems ist in vielen verschiedenen Umgebungen vorstellbar. Die Zellen müssen daher unterschiedlichen äußeren Einwirkungen standhalten können. In diesem Kapitel werden Untersuchungen zum Verhalten künstlich gealterter Zellen vorgestellt. Neben dem Einfluss hoher Temperaturen auf die Zellen werden insbesondere der Einfluss einer stark oxidierenden Umgebung und hoher Stromdichten auf das Zellverhalten untersucht.*

## 7.1. Grundlagen

Wie in Kapitel 5 gezeigt, kann der Wirkungsgrad von GaSb basierten PV-Zellen in einem TPV-System bei Einsatz eines Wolfram-Strahlers und geeigneter Filter oberhalb 25 % liegen. Entscheidend ist jedoch, dass die Langzeitstabilität der Zellen gewährleistet ist. Da es viele potentielle Einsatzmöglichkeiten eines TPV-Generators gibt, können auch sehr unterschiedliche Einflüsse von außen auf die Zellen einwirken. Bisher gibt es noch keine Untersuchungen zum Alterungsverhalten von GaSb-basierten PV-Zellen, jedoch von PV-Zellen aus GaAs. So stellten Rey-Stolle et al. [97] Methoden zur künstlichen Alterung von GaAs-basierten Konzentratorsolarzellen vor. Ein hoher Strom in Durchlassrichtung wird für geeignet befunden, die Auswirkungen von hohen Photostromdichten zu simulieren. Oxidationsbedingte Probleme bei Solarzellen aus AlGaAs/GaAs Heterostrukturen aufgrund von Al-haltigen Fensterschichten konnten beobachtet werden [98]. Um diese Degradationsmechanismen zu simulieren, wurden beschleunigte Alterungsmethoden etabliert und ein Beschleunigungsfaktor für diese künstliche Alterung abgeschätzt [99].

Das Verhalten beider in Kapitel 5 vorgestellten Zelltypen bei verschiedenen künstlichen Alterungsbedingungen wurde untersucht. Für die Experimente ist jede Zelle auf einer Kupferplatte aufgebracht und mit Drähten kontaktiert, um die Messungen zu vereinfachen. Nach jedem Degradationsabschnitt wurden Dunkel- und Hell-IV-Kennlinien aufgenommen. Für die Evaluation der Zelldegradation wurden die relativen Werte der Zellparameter zu einer bestimmten Zeit  $t$  untersucht:

$$\text{relativer Wert } (t) = \frac{\text{absoluter Wert } (t)}{\text{absoluter Wert nach Herstellung } (t = 0)} \quad (7.1)$$

Die Standardabweichung einer Messreihe bezogen auf die Anzahl der Zellen ist durch Fehlerbalken in den zugehörigen Graphen dargestellt. Die Messfehler oder Ungenauigkeiten im Anpassen einer Kurve an die Messung zur Bestimmung der Parameter der Dunkel-IV-Kennlinie

sind darin nicht berücksichtigt. Zur Beschreibung der Dunkel-IV-Kennlinie wird das in Kapitel 2 vorgestellte Zweidiodenmodell verwendet:

$$J = J_{01} \cdot \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_1 k T}} - 1 \right) + J_{02} \cdot \left( e^{\frac{q(V-JR_s)}{n_2 k T}} - 1 \right) + \frac{V - J R_s}{R_p} \quad (7.2)$$

Die Dunkel-IV-Kennlinie jeder Zelle wird nach jedem Degradationsabschnitt mit Gleichung 7.2 angepasst. Die Parameter  $J_{01}$ ,  $J_{02}$ ,  $R_p$  und  $R_s$  werden durch Approximation der Kurven nach der Methode der geringsten Abweichungsquadrate ermittelt. Die Diodenqualitätsfaktoren werden über das Experiment mit  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 2$  konstant gehalten.

Für die Hell-IV-Kennlinie werden die Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$ , die Leerlaufspannung  $V_{oc}$  und der Füllfaktor  $FF$  bestimmt. Die Kennlinien werden unter einem Sonnensimulator für das Spektrum AM1.5g aufgenommen. Die relativen Fehler sind für die Strommessung  $\pm 2.5\%$ , für die Spannung  $\pm 1\%$  und den Füllfaktor  $\pm 2\%$ . Diese Fehler gelten auch für eine Eichzelle, die verwendet wird, um Intensitätsschwankungen des Sonnensimulators zu korrigieren. Nicht berücksichtigt ist dabei die alterungsbedingte Änderung der Eichzelle über einen langen Zeitraum. Die Fehler in Strom und Spannung sind bei der Dunkel-IV-Kennlinie die gleichen wie bei der Hell-Kennlinie. Die Ungenauigkeit der Reflexionsmessung liegt bei etwa  $\pm 1\%$ .

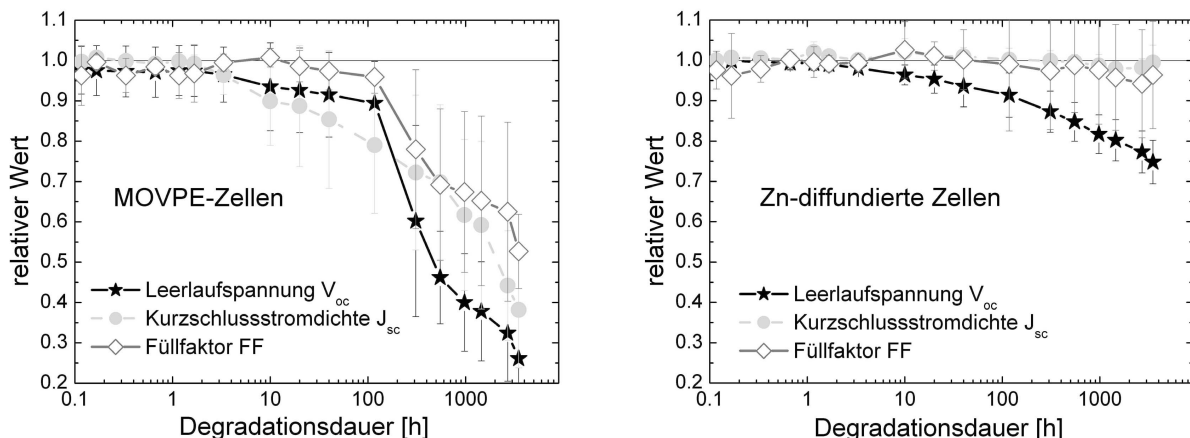
## 7.2. Degradation durch erhöhte Temperatur

Besonders für die Zelltechnologie und den Modulbau ist es wichtig zu wissen, auf welche Temperatur Zellen aufgeheizt werden dürfen, ohne dass ihre Leistungsfähigkeit Schaden nimmt. Beim Betrieb im System ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Zellparameter ohnehin auf eine möglichst niedrige Zelltemperatur zu achten (s. Kap. 5). Da die Zellen nur in begrenzter Stückzahl vorhanden waren und wegen der mit einer ausführlichen Versuchsreihe verbundenen Kosten für die Zellen wurde jedoch auf eine genaue Untersuchung der Degradation durch erhöhte Temperatur verzichtet. Der Einfluss einer erhöhten Temperatur wurde an jeweils 3 MOVPE- und 3 Zn-diffundierten Zellen untersucht. Dazu wurden die Zellen in einen Ofen gelegt, dessen Temperaturregler auf  $100^\circ\text{C}$  eingestellt wurde. Nach 3 Stunden kann bei den Zellen keine Änderungen der Zellparameter festgestellt werden. Wird der Ofen auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt, kommt es zu einer signifikanten Verschlechterung der unter einem Sonnensimulator gemessenen Parameter der Zn-diffundierten Zellen. Bei gleich bleibenden Strom sinken  $V_{oc}$  um durchschnittlich 40 % und  $FF$  um 25 %. Die Parameter der MOVPE-Zellen ändern sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Eine Erklärung dafür kann sein, dass 3 Stunden bei  $140^\circ\text{C}$  ausreichen, um eine Änderung der Au-Kontakte durch weitere Diffusion der Au-Atome zu bewirken. Dies kann erklären, warum bei den MOVPE-Zellen auch nach 3 Stunden bei  $140^\circ\text{C}$  noch keine Verschlechterung zu erkennen ist, bei den Zn-diffundierten, die keine 300 nm dicke Kontaktschicht besitzen und einen dünneren Emitter haben, aber schon. Aufgrund dieser Erfahrung wurde bisher beim Modulbau auf das Verlöten der Zellen verzichtet und stattdessen auf Kleben mit einem elektrisch leitfähigen Kleber zurückgegriffen.

## 7.3. Degradation durch Oxidation

7 MOVPE- und 4 Zn-diffundierte Zellen wurden auf Kupferplättchen geklebt, mit einem auf den Busbar geklebten, versilberten Kupferdraht kontaktiert und in einen Ofen mit einer Innentemperatur von  $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  und einem großes Wasserreservoir eingebracht. Kontinuierlich abdampfendes Wasser hielt über die Dauer des Experiments die relative Luftfeuchtigkeit im Ofen bei 100 %. Da die Luft vollständig mit Wasser gesättigt war, kam es zu einer Tröpfchenbildung auf den Zellen. Die Zellen wurden dieser stark oxidierenden Umgebung bis zu einer Gesamtdauer von 3700 Stunden ausgesetzt.

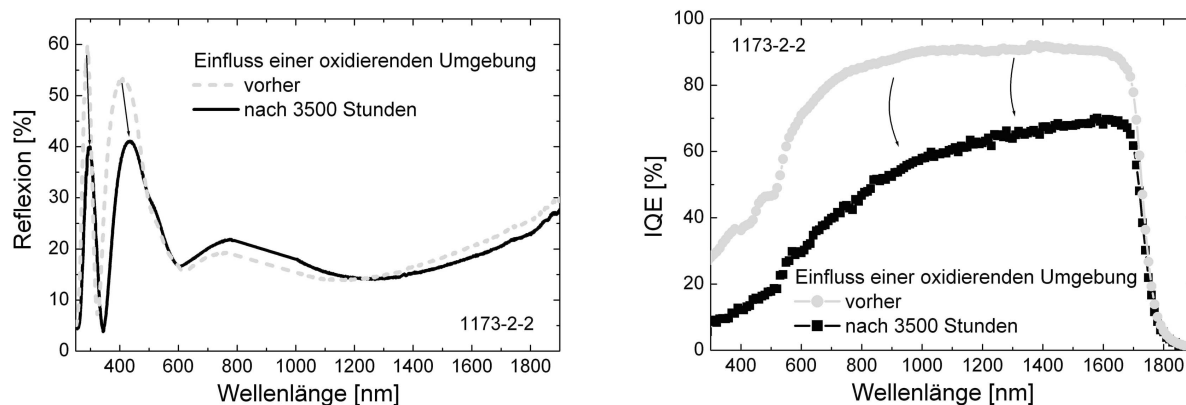
Die Entwicklung von  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  und  $FF$  von MOVPE- und Zn-diffundierten Zellen in der oxidierenden Umgebung zeigt Abbildung 7.1. Bis zu einer Stunde gibt es keine nennenswerte Änderung in irgendeinem der Parameter beider Zelltypen. Nach etwa einer Stunde erleiden die MOVPE-Zellen eine Verschlechterung aller drei Parameter. Bei den Zn-diffundierten Zellen ist lediglich ein Rückgang von  $V_{oc}$  zu beobachten,  $J_{sc}$  und  $FF$  bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit stabil.



**Abb. 7.1.:** Die Entwicklung von  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  und  $FF$  von MOVPE- (links) und Zn-diffundierten Zellen (rechts) unter dem Einfluss einer stark oxidierenden Umgebung.

Der starke Rückgang der Photostromdichte der MOVPE-Zellen kann prinzipiell Folge eines Anstiegs der Reflexion der Zelle sein. Abbildung 7.2 (links) zeigt die Reflexion einer Zelle vor und nach der Lagerung in der oxidierenden Umgebung. Das Wandern der beiden Spitzen in der Reflexion zu längeren Wellenlängen (von 290 auf 299 nm und von 405 auf 435 nm) deutet auf eine Änderung der optischen Eigenschaften der Zelle hin. Da sich die Zellen in einer stark oxidierenden Umgebung befanden, kann Oxidation der Grund für diese Änderung sein. Durch Oxidation können sich sowohl die n- und k-Werte eines Materials als auch die Gesamtschichtdicke eines Materials verändern, wie Sanfacon [100] für AlGaAs zeigt. Da jedoch die Reflexion nicht wesentlich erhöht ist, kann sie nicht die Ursache für den Rückgang des generierten Stroms sein. Grund dafür ist ein Einbruch der internen Quanteneffizienz, wie Abbildung 7.2 (rechts) verdeutlicht. Der Einbruch ist massiv, insbesondere im Bereich kürzerer Wellenlängen. Dies kann durch eine Oxidation der Fensterschicht erklärt werden. Die Eindringtiefe der Strahlung

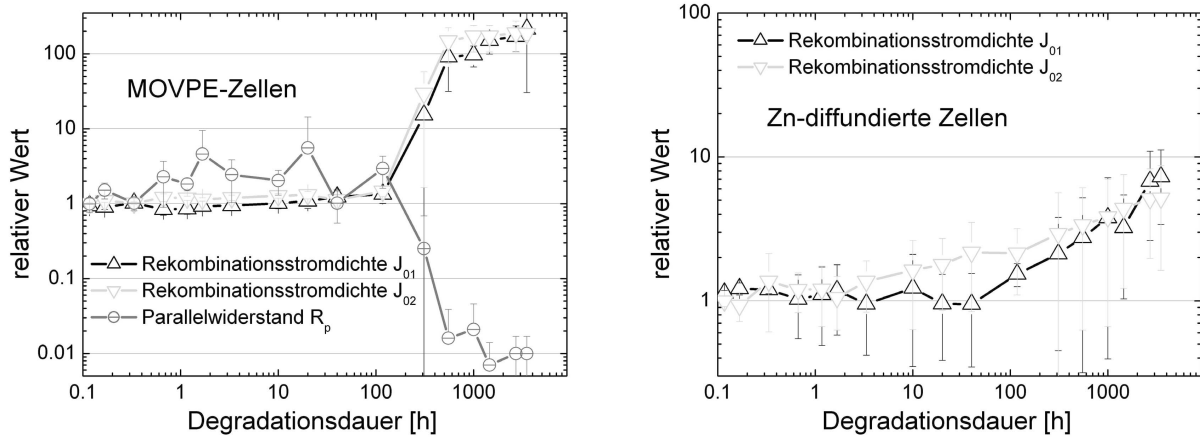
nimmt mit kürzerer Wellenlänge immer weiter ab, vor allem Photonen höherer Energie werden nahe der Oberfläche absorbiert. Verliert die Fensterschicht durch Oxidation die Fähigkeit, die Oberfläche elektrisch zu passivieren, ist der Rückgang der Quanteneffizienz für kürzere Wellenlängen besonders groß. Für die in Abbildung 7.1 (links) gezeigte Entwicklung ist demnach eine fortschreitende Oxidation der Fensterschicht verantwortlich. Eine allmähliche Oxidation lässt Spannung und Füllfaktor anfangs relativ langsam sinken. Ist die Fensterschicht komplett oxidiert, hat sie keinerlei passivierende Eigenschaften mehr und es kommt zu dem zwischen 117 und 310 Stunden gezeigten Einbruch in der Spannung und im Füllfaktor. Ein ähnliches Verhalten konnten Rey-Stolle et al. [98] für AlGaAs-Fensterschichten auf GaAs-PV-Zellen beobachten.



**Abb. 7.2.:** Reflexion (links) und EQE (rechts) der MOVPE-Zelle 1173-2-2 vor und nach dem 3700-stündigen Einfluss der stark oxidierenden Umgebung. Die Messdaten der Reflexion sind zwischen 799 und 1000 nm interpoliert.

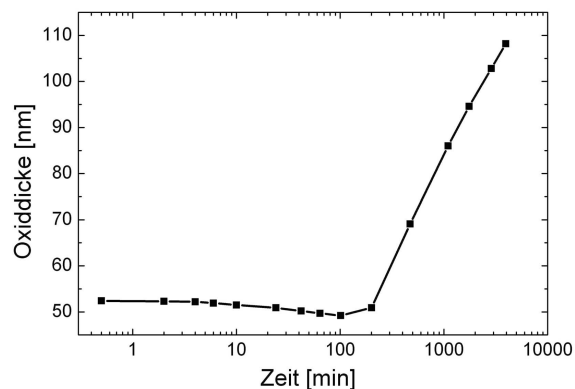
Der Einfluss der oxidierenden Umgebung auf die Rekombinationsstromdichten zeigt Abbildung 7.3. Der starke Anstieg in den Stromdichten der MOVPE-Zellen nach 117 Stunden fällt zeitlich mit dem drastischen Einbruch der Parameter der Hell-IV-Kennlinie zusammen. Zur selben Zeit bricht auch der Parallelwiderstand der MOVPE-Zellen ein. Der Serienwiderstand zeigt über den gesamten Zeitraum im Rahmen der Mess- und Anpassgenauigkeit keine Änderung und ist daher nicht eingetragen.

Der starke Anstieg des Rekombinationsstroms  $J_{01}$  ist Folge der Oxidation der Fensterschicht. Da die Emitteroberfläche nicht mehr effektiv elektrisch passiviert ist, kommt es zu verstärkter Rekombination an der Grenzfläche zum Emitter, es sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass Elektron-Loch-Paare am  $p-n$  Übergang getrennt werden, bevor sie rekombinieren. Das Verhalten von  $J_{02}$  ist dominiert durch Randeffekte [101], die Rekombination an Störstellen am nicht freiliegenden  $p-n$  Übergang spielt eine untergeordnete Rolle. Der Rand der Zellen ist lediglich durch ein gut 20 nm dickes, anodisches Oxid geschützt. Es ist zu erwarten, dass diese Oxidschicht keinen ausreichenden Schutz gegen eine weitere Oxidation gewährleisten kann. Abbildung 7.4 zeigt, wie sich ein anodisches Oxid in deionisiertem Wasser verändert. Die Oxiddicke wurde analog zu den Ellipsometriemessungen in Kapitel 4 bestimmt und hat zu Beginn eine Dicke von 53 nm. Bis etwa 200 Minuten scheint das Oxid einen guten Schutz



**Abb. 7.3.:** Der Einfluss von hoher Temperatur und Feuchtigkeit auf die Parameter der Dunkel-IV-Kennlinien von MOVPE- (links) und Zn-diffundierten (rechts) Zellen.

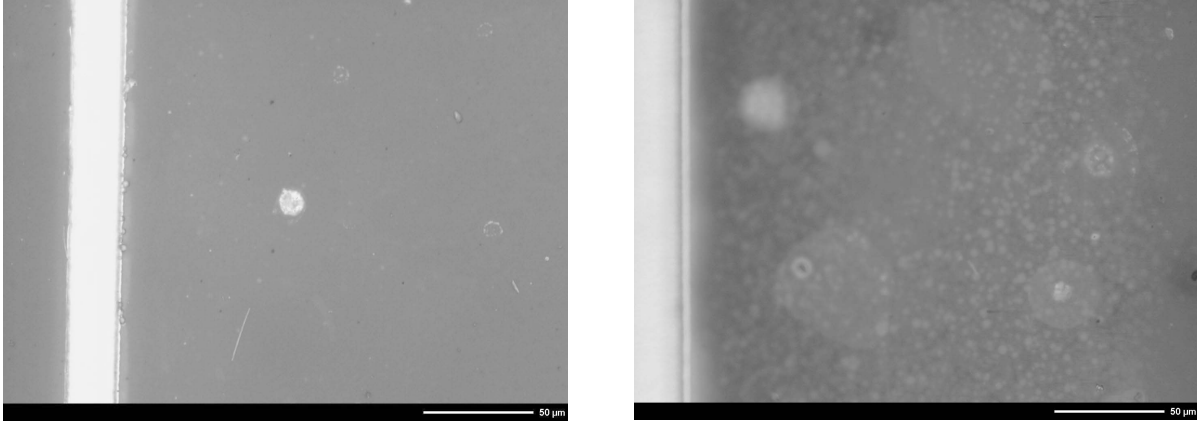
vor einer weiteren Oxidation der Halbleiteroberfläche zu bieten, die Dicke der Oxidschicht sinkt leicht. Dieser anfängliche Rückgang des Oxids ist Folge des amphoteren Charakters von Wasser.  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen versuchen, Ionen aus dem Oxid zu binden, die Oxiddicke sinkt bis auf 49 nm. Nach etwa 200 Minuten steigt die Oxiddicke durch weitere Oxidation stark an.  $\text{H}_2\text{O}$  benötigt einige Zeit, das Oxid zu durchdringen und zur weiteren Oxidation des Halbleiters beizutragen. Das Oxid kann GaSb nicht mehr vor einer weiteren Oxidation schützen. Der Anstieg von  $J_{02}$  ist offensichtlich Folge der durch die Oxidation verursachten Änderung des Randes. Die Änderungen sind so stark, dass es nicht nur zu einem sprunghaften Anstieg von  $J_{02}$  kommt, sondern auch zu einem Einbruch des Parallelwiderstands  $R_p$ .



**Abb. 7.4.:** Die zeitabhängige Änderung der Dicke eines anodischen Oxids in deionisiertem Wasser.

Die Oxidation der Fensterschicht ist möglich durch Fehler in der Antireflexbeschichtung, sogenannte „pinholes“. Abbildung 7.5 zeigt die Oberfläche einer MOVPE-Zelle vor und nach dem Oxidationsexperiment. Während des Experiments haben sich Punkte gebildet, die sich nicht auf, sondern unterhalb der Oberfläche befinden. Dies deutet ebenfalls auf eine Änderung der Passivierungsschicht hin. Auch der Bereich direkt neben den Gridfingern ist deutlich verändert. Offensichtlich bietet die Antireflexbeschichtung der Fensterschicht auch hier

keinen ausreichenden Schutz vor Oxidation. Die Tatsache, dass eine Antireflexbeschichtung Defekte ausweisen kann, von denen die Oxidation ausgehen kann und eine langsam voranschreitende Oxidation der darunter liegenden Fensterschicht ermöglichen, wurde auch schon bei  $\text{MgF}_2/\text{TiO}_x$ -Beschichtungen festgestellt [99].

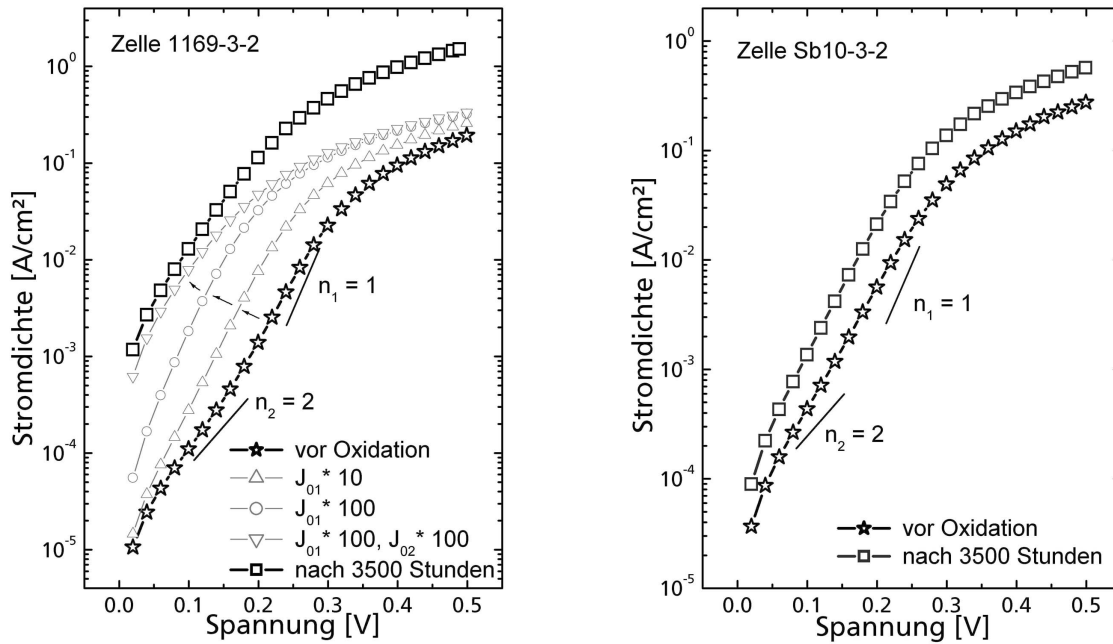


**Abb. 7.5.:** Die Oberfläche einer MOVPE- Zelle vor dem Oxidationsexperiment (links) und nach 3700 Stunden in einem Ofen bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 95°C (rechts).

Abbildung 7.6 (links) zeigt exemplarisch die Dunkelkennlinien einer MOVPE-Zelle zu Beginn und nach Beendigung des Experiments. Durch eine Erhöhung von  $J_{01}$  und  $J_{02}$  um den Faktor 10 bzw. 100 vom ursprünglichen Wert wird die IV-Kennlinie zu höheren Stromdichten in Richtung der Kennlinie nach dem Experiment verschoben. Die Widerstände  $R_s$  und  $R_p$  sind dabei konstant gehalten. Um die Dunkel-Kennlinie am Ende des Experimentes zu erhalten, müssen noch  $R_s$  von 0.5 auf 0.1  $\Omega$  und  $R_p$  um den Faktor 150 reduziert werden,  $J_{01}$  steigt nur noch geringfügig. Die Verringerung von  $R_s$  verdeutlicht die Unsicherheit des Kontaktwiderstands bei der Messung. Durch die starke Änderung aller 4 Parameter ist die Dunkelkennlinie so deformiert, dass eine Unterscheidung der Bereiche proportional  $\propto \exp\left(\frac{q(V-JR_s)}{kT}\right)$  und  $\propto \exp\left(\frac{q(V-JR_s)}{2kT}\right)$  durch die eingezeichneten Geraden mit den Steigungen  $n_1 = 1$  bzw.  $n_2 = 2$  nicht mehr eindeutig gemacht werden kann.

Da die Zn-diffundierten Zellen keine Al-haltige Passivierungsschicht besitzen, ist ein ähnliches Verhalten nicht zu erwarten.  $J_{sc}$  und  $FF$  sind über die gesamte Dauer des Experiments im Rahmen der Messgenauigkeit konstant (Abb. 7.1, rechts). Gleiches gilt für die Entwicklung der Reflexion und der internen Quanteneffizienz. Lediglich  $V_{oc}$  fällt langsam aber stetig ab und scheint sich bis zum Ende der Untersuchung nicht zu stabilisieren. Der stärkste Verlust in der Spannung passiert zu Beginn des Oxidationsexperiments, was besonders auf einer linearen Zeitskala erkennbar wird. Während der ersten 1000 Stunden beträgt er fast 20 % bei einem Gesamtverlust von 25 % bis 3700 Stunden bei Ende des Experiments. Der Spannungsverlust korreliert zeitlich mit dem Anstieg der Sättigungsstromdichten (Abb. 7.3, rechts). Der Parallelwiderstand der Zn-diffundierten Zellen zeigt im Rahmen der Mess- und Anpassgenauigkeit keine Änderung. Für einige Messungen war er so hoch, dass beim Fitten der Kennlinie





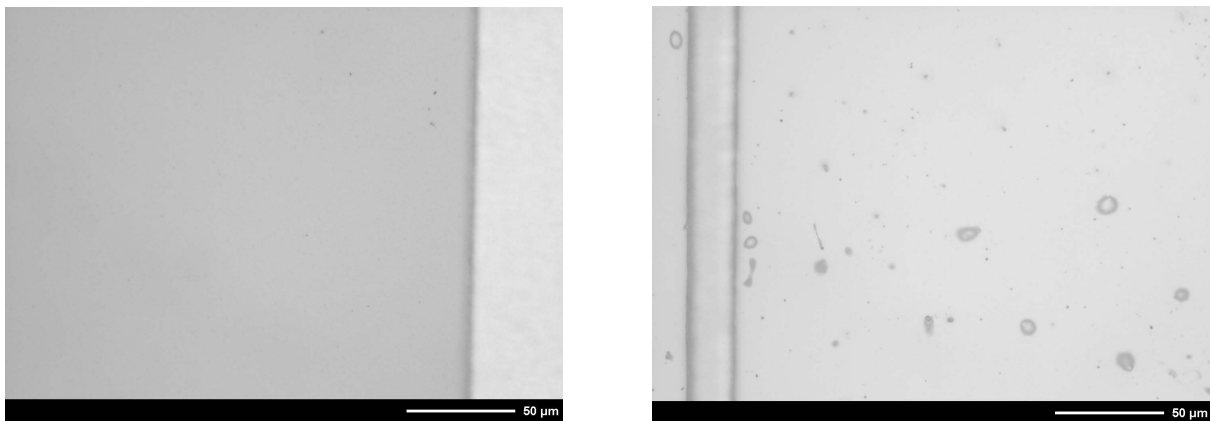
**Abb. 7.6.:** Die Dunkelkennlinien einer MOVPE-Zelle (links) und einer Zn-diffundierten Zelle (rechts) zu Beginn und am Ende des Oxidationsexperiments.

nur eine untere Grenze des Parallelwiderstands angegeben werden konnte. Aufgrund dieser Verzerrung des Durchschnittswerts wird der Parallelwiderstand im Graph nicht gezeigt. Da der Serienwiderstand keine tendenzielle Änderung im Verlauf des Experiments zeigt, ist er ebenfalls nicht eingezeichnet. Die Entwicklung der Dunkelkennlinie der Zn-diffundierten Zellen (Abb. 7.6, rechts) ist daher durch den Anstieg der Rekombinationsstromdichten nur etwas zu höheren Stromdichten verschoben. Da bei der gezeigten Zelle  $J_{01}$  ( $\propto$  Faktor 10) stärker steigt als  $J_{02}$  ( $\propto$  Faktor 3), ist die Dunkelkennlinie am Ende des Experiments stärker von  $J_{01}$  dominiert und der Bereich  $\propto \exp\left(\frac{q(V-JR_s)}{2kT}\right)$  kaum noch zu erkennen.

Verglichen mit der MOVPE-Zelle fällt der Anstieg der Rekombinationsstromdichten und der damit verbundene Rückgang in der Spannung der Zn-diffundierten Zelle sehr moderat aus. Auch hier kann der nur durch das dünne anodische Oxid (ca. 20 nm) geschützte  $p$ - $n$  Übergang am Rand weiter oxidieren. Der Anstieg von  $J_{02}$  erfolgt für beide Zelltypen von einem unterschiedlichen Niveau aus. Für die MOVPE-Zellen liegt zu Beginn der Experiments der Mittelwert bei  $J_{02} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^{-3}$ , für die Zn-diffundierten bei  $J_{02} = 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^{-3}$ . Mit der Epitaxie kann ein  $p$ - $n$  Übergang mit geringerer Defektdichte hergestellt werden als durch die Zn-Diffusion, die Defekte generiert. Durch die unterschiedliche Dotierung beider Zelltypen kommt es auch zu einer unterschiedlichen Größe der Raumladungszone. Eine Berechnung der Raumladungszone mit DESSIS (s. Kap. 6) für die verwendete Struktur der MOVPE-Zelle ergibt eine Breite von 190 nm. Nach einer Abschätzung mit dem Programm PC1D [102] ist die Raumladungszone der Zn-diffundierten Zellen nur etwa halb so breit. Sind die Defektdichten gleich hoch, so befinden sich in der Raumladungszone der MOVPE-Zelle

mehr Defekte, die zur Störstellenrekombination beitragen können als in der Zn-diffundierten Zelle.

Die durch die Alterung bedingten morphologischen Änderungen bei den Zn-diffundierten Zellen sind sehr gering (Abbildung 7.7). Sie bestehen im Wesentlichen aus während des Experiments aufgebrachtem Schmutz. Aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit im Ofen kondensiert Wasser auf der Zelloberfläche. Es ist davon auszugehen, dass die Tröpfchenbildung eine Entstehung der in der Abbildung erkennbaren Ablagerungen fördert. Diese sind bei den MOVPE-Zellen auch zu beobachten, dort aber wegen der stärkeren Änderungen unterhalb der Oberfläche nur schwer zu erkennen.



**Abb. 7.7.:** Die Oberfläche einer Zn-diffundierten Zelle vor dem Oxidationsexperiment (links) und nach 3700 Stunden in einem Ofen bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 95°C (rechts).

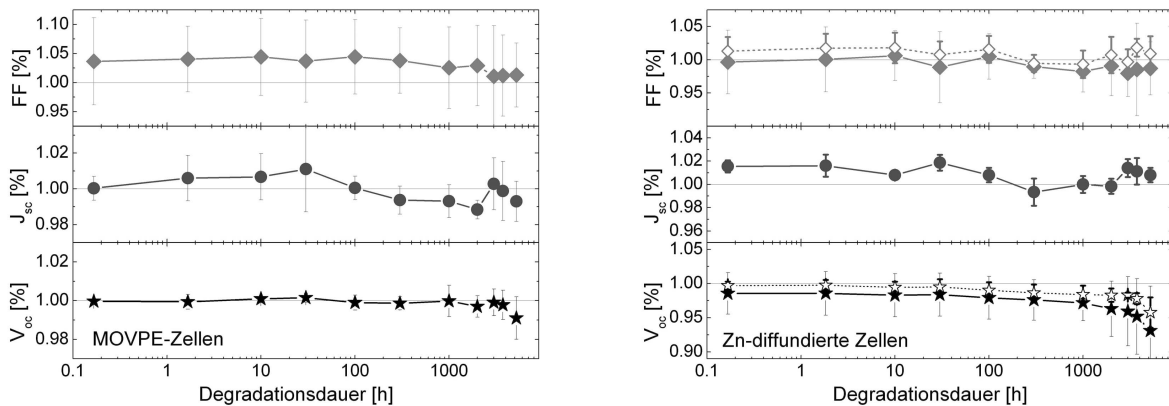
Eine Änderung der optischen Eigenschaften der Zn-diffundierten Zelle konnte nach 3700 Stunden nicht festgestellt werden. Da das Antireflexoxid der Zn-diffundierten Zellen 3 mal so dick ist wie das des in Abbildung 7.4 gezeigten Versuchs, ist bei den hier untersuchten Zellen von einem deutlich verzögerten und langsameren Weiterwachsen des Oxids auszugehen. Trotzdem kann eine Änderung des generierten Stroms aufgrund einer durch Oxidation bedingten Änderung der optischen Eigenschaften nach sehr langen Oxidationszeiten auch für die Zn-diffundierten Zellen nicht ausgeschlossen werden.

### 7.4. Degradation durch hohe Stromdichten

11 MOVPE- und 7 Zn-diffundierte Zellen wurden wie oben beschrieben auf Kupferplättchen geklebt, kontaktiert und an eine Stromquelle in Reihe geschaltet. Eine Vorwärtsspannung erzeugt die in einem TPV-System erwartete Stromdichte von  $1.5 \pm 0.05 \text{ A/cm}^2$ . Der Test wird bis zu einer Gesamtdauer von 5200 Stunden durchgeführt. Um eine erhöhte Zelltemperatur als zusätzlichen Degradationsfaktor auszuschließen, ist jede Zelle auf einen Kühlkörper gelegt. So kann sichergestellt werden, dass die Zelltemperatur während der gesamten Versuchszeit unterhalb 35°C liegt. Die Zelltemperatur wurde während des Experiments mit einem Ther-

moelement auf der Zelloberfläche überprüft.

Abbildung 7.8 zeigt die relativen Änderungen von  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  und  $FF$ , verursacht von einem hohen Stromfluss durch die MOVPE- und Zn-diffundierten Zellen. Bei den MOVPE-Zellen zeigen sich die untersuchten Parameter über den gesamten Zeitverlauf hinweg im Rahmen der Messgenauigkeit stabil. Die Füllfaktoren der MOVPE-Zellen sind bis 1000 Stunden etwas erhöht, was an niedrigeren Füllfaktoren von 6 der 11 Zellen bei der Messung vor Beginn des Degradationsexperiments liegt. Es ist wahrscheinlich, dass diese niedrigeren Füllfaktoren von einem erhöhten Serienwiderstand herrühren, hervorgerufen bei der Kontaktherstellung zur Zelle. Der Rückgang im Füllfaktor ab 3000 Stunden liegt am Einbruch einer einzigen Zelle. Der Sprung im generierten Strom zwischen 2000 und 3000 Stunden ist auf eine neue Eichzelle des Sonnensimulators zurückzuführen. Im Verlauf des Experiments sinken weder  $J_{sc}$  noch  $V_{oc}$  signifikant. Der Rückgang des  $V_{oc}$  um 0.7 % zwischen 3740 und 5200 Stunden liegt unterhalb der Messgenauigkeit. Durch ein Weiterführen des Experiments kann geklärt werden, ob es sich hierbei um eine Schwankung in den Messungen oder um den Beginn eines Trends handelt. Die ausgezeichnete Stabilität der Zellen bei hohen Stromdichten zeigt, dass die MOVPE-Zellen für einen solchen Einsatz gut geeignet sind.

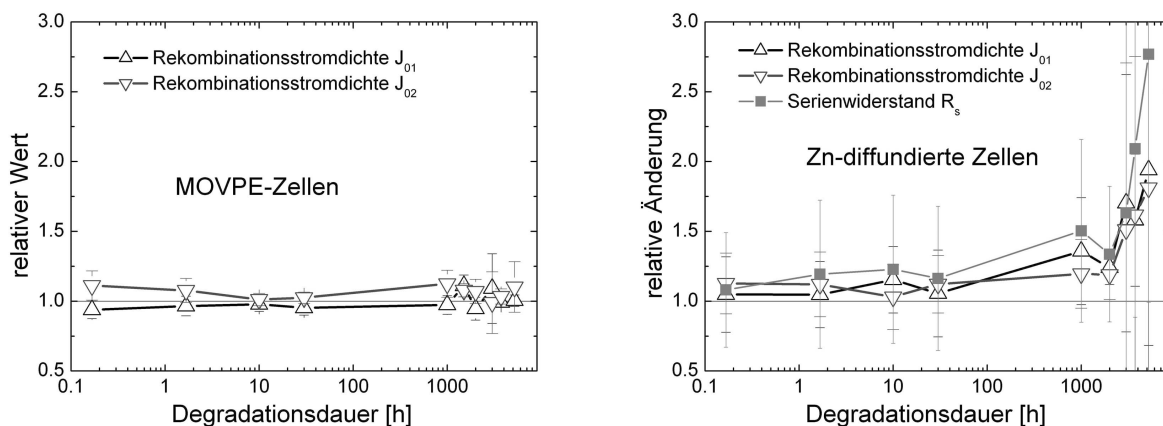


**Abb. 7.8.:** Der Effekt hoher Stromdichten auf die Hell-IV-Kennlinien von MOVPE- (links) und Zn-diffundierten (rechts) Zellen. Da die Parameter der Zn-diffundierten Zellen von zwei Zellen dominiert werden, sind sie einmal mit (volle Symbole, durchgezogene Linie) und ohne (leere Symbole, gestrichelte Linie) Berücksichtigung dieser Zellen gezeigt.

Der Verlauf der Leerlaufspannung (Abb. 7.8) der Zn-diffundierten Zellen wird von zwei Zellen dominiert: Der Abfall des Mittelwerts schon nach 10 Minuten um 1.4 % ist Folge eines Einbruchs einer Zelle um 8.2 % gegenüber der ersten Messung. Eine zweite Zelle bricht bei 1000 Stunden ein. Ohne diese beiden Zellen gäbe es einen langsamen Abfall der Spannung um lediglich 2.2 % bei 4200 Stunden. Der Graph zeigt daher die Entwicklung von  $V_{oc}$  und  $FF$  mit (volle Symbole, durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung (leere Symbole, gestrichelte Linie) dieser beiden Zellen. Der generierte Strom ist davon nicht betroffen. An den ähnlichen Verläufen von Strom und Füllfaktor zwischen Zn-diffundierten und MOVPE-Zellen

wird deutlich, dass der Einfluss der systematischen Fehler bei der Messung aufgrund von Schwankungen in Kontaktwiderständen, im Spektrum des Sonnensimulators und von wechselnden Eichzellen größer ist als die durch den hohen Stromfluss verursachten Änderungen in den PV-Zellen. Auch hier ist erkennbar, dass der Anstieg der Stromdichte bei 3000 Stunden bei beiden Zelltypen eine Folge einer neu verwendeten Eichzelle ist.

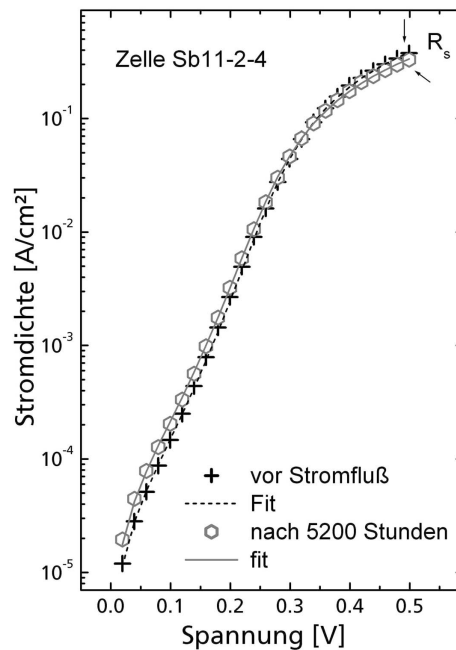
Der Verlauf der Rekombinationsströme bestätigt den Spannungsverlust der Zn-diffundierten Zellen bei der Hellmessung (Abb. 7.9). Die Dunkelstromdichten der MOVPE-Zellen ändern sich im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit nicht, ebenso der Serienwiderstand und der Parallelwiderstand, die daher nicht gezeigt sind. Hohe Ströme begünstigen das Fortschreiten von Defekten an den Stellen, an denen die Stromdichten am höchsten sind [98] und damit einen Anstieg der Rekombinationsstromdichten. Dies hat jedoch bei MOVPE-Zellen keinen Einfluss auf die Zellparameter. Durch das Ausbreiten der Defekte unter den Kontakten kommt es bei den MOVPE-Zellen zu Defekten in der Kontaktschicht, bei den Zn-diffundierten jedoch im Emmitter. Daher steigen die Rekombinationsströme der Zn-diffundierten Zellen leicht an. Das Fortschreiten der Defekte von den Kontakten aus beeinflusst offensichtlich auch den Kontaktwiderstand der Zn-diffundierten Zellen.



**Abb. 7.9.:** Der Effekt hoher Stromdichten auf die Dunkel-IV-Kennlinien von MOVPE- (links) und Zn-diffundierten (rechts) Zellen.

Wie Abbildung 7.10 bestätigt, ist der Anstieg der Rekombinationsströme bei den Zn-diffundierten Zellen nur sehr gering. Gezeigt ist die Dunkel-IV-Kennlinie einer PV-Zelle vor Beginn des Experiments und nach 5200 Stunden Stromdurchfluss. Der erhöhte Serienwiderstand ist im stärkeren Abknicken der Kurve bei einer Spannung über  $\sim 0.35$  V zu erkennen. Durch den schwachen Anstieg von  $J_{01}$  und  $J_{02}$  verschiebt sich die Kennlinie nur leicht.

Zusammenfassend ist anzumerken, dass die Zn-diffundierten Zellen nicht nur in einer einfacheren Produktionstechnologie als die MOVPE-Zellen herzustellen sind, sondern auch im Vergleich bezüglich künstlicher Alterung gegenüber diesen bestehen. Beide Zelltypen zeigen eine ausgezeichnete Stabilität im Langzeitbetrieb bei hohen Stromdichten. Zusätzlich erweisen sich die Zn-diffundierten Zellen gegenüber oxidierenden Einflüssen deutlich stabiler als die MOVPE-Zellen. Auch wenn eine so stark oxidierende Umgebung für ein reales TPV-System



**Abb. 7.10.:** Die Änderung der Dunkel-IV-Kennlinie einer Zn-diffundierten Zelle nach 5200 Stunden Stromfluss in Vorwärtsrichtung.

sicherlich nicht in Betracht gezogen werden muss, sollte die Stabilität der MOVPE-Zellen gegen oxidierende Einflüsse durch Verwendung einer geeigneten Al-freien Vorderseitenpassivierung gesteigert werden.

Ein Beschleunigungsfaktor für die Degradationsmechanismen muss noch ermittelt werden, um die Ergebnisse auf den natürlichen Alterungsprozess von GaSb-basierten PV-Zellen übertragen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit war das nicht möglich, da die MOVPE-Struktur erst kürzlich entwickelt wurde und folglich keine „natürlich gealterten“ Zellen zu Verfügung standen. Ebenso waren für die Zn-diffundierten Zellen nicht genügend Daten verfügbar. Wichtig ist in diesem Zusammenhang eine genaue Analyse der Betriebsbedingungen eines TPV-Generators hinsichtlich der äußeren Einflüsse, um die Degradationsexperimente den erwarteten Bedingungen im TPV-System noch genauer anpassen zu können.



# 8. GaSb basierte Module für thermophotovoltaische Anwendungen

*Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau des TPV-Generators und die Herstellung der dafür verwendeten PV-Module. Die Module werden unter Laborbedingungen und im TPV-System charakterisiert.*

## 8.1. Der Thermophotovoltaik-Generator

Die zentralen Komponenten des am Fraunhofer ISE aufgebauten TPV-Generators sind ein gasbetriebener Brenner, ein SiC-Rohr als Strahler und die PV-Module. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Eigenschaften des thermophotovoltaischen Generators und dessen Modellierung gibt Aschaber [15]. Um ein selektives Strahlungsverhalten des Strahlrohrs zu erreichen, kann dieses mit Wolfram besputtert oder mit einer Wolframfolie ummantelt werden. Durch Mikrostrukturierung kann die natürliche Selektivität der Strahlungseigenschaften von Wolfram nochmals deutlich gesteigert werden [8]. Für alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde ein blankes SiC-Rohr als Strahler verwendet, da ein mit Wolfram ummantelter Strahler noch nicht zur Verfügung stand.

Der Aufbau des TPV-Systems ist für den Einsatz eines Wolframstrahlers konzipiert. Wolfram oxidiert unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 400°C [103]. Daher muss es entweder im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre betrieben werden. Auch wenn das Konzept des Vakuums Vorteile aufgrund einer geringeren Wärmeleitung bietet, wurde das System für den Betrieb mit Argon als Schutzgas ausgelegt. Gegen den Betrieb mit Vakuum sprechen die extrem hohen Ansprüche an die Dichtungen und verwendeten Materialien, die eine Realisierbarkeit fraglich machen und auf jeden Fall mit sehr hohen Kosten verbunden wären [15]. Die Schutzgasatmosphäre wird von einem Quarzglasrohr gehalten, das über den Strahler aufgesetzt ist. Um das Oxidieren von Wolfram bei einer eventuellen Leckage zu verhindern, steht das System unter Ar-Überdruck. Zusätzlich reduziert das Quarzrohr die Konvektionsströmung zu den PV-Zellen. Quarz absorbiert Strahlung ab einer Wellenlänge größer als 4  $\mu\text{m}$ . Durch die Absorption kommt es zu einer Erwärmung des Quarzrohrs auf bis zu 700°C bei 1200°C Strahlertemperatur und zu einem Strahlungsgleichgewicht zwischen Quarzrohr und System.

Das System ist nicht für eine Kogeneration von Strom und Wärme ausgelegt. Bis auf die Module werden keine der Komponenten gekühlt. Abbildung 8.1 zeigt zur Veranschaulichung des Systems einen Schnitt durch den rotationssymmetrischen Aufbau des TPV-Prototyps. Im Zentrum des TPV-Systems befindet sich der gasbetriebene Brenner, der von innen das

Strahlrohr heizt. Dieses ist von einem Quarzzyylinder umgeben, der am unteren Ende gasdicht abschließt, um den Strahler in einer Ar-Atmosphäre zu halten. Die PV-Module sind in der Form eines Oktogons um den Strahler platziert. Die Kühlung ist hier nur durch Kühllamellen auf der Modulrückseite angedeutet, im Prototyp werden Wasserkühler verwendet. Um einen unnötigen Verlust der Strahlung zu vermeiden, wird die Fläche ober- und unterhalb der Module mit Strahlungsreflektoren ausgekleidet.



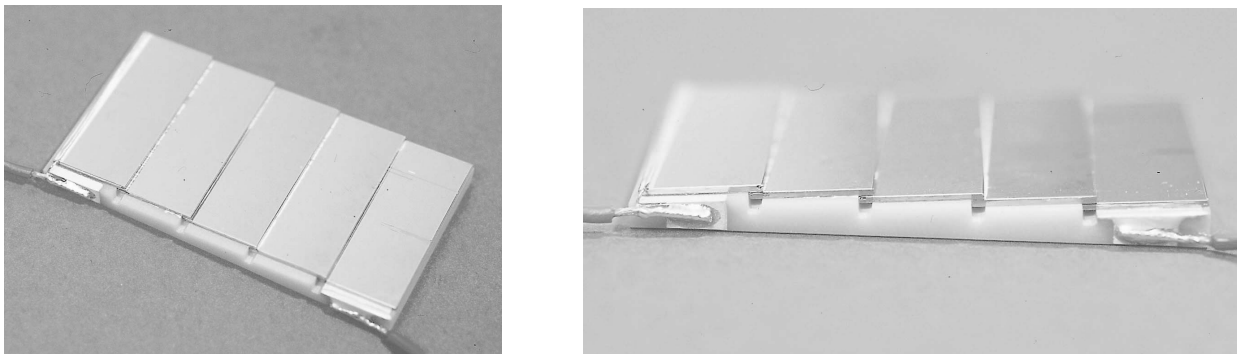
**Abb. 8.1.:** Schnitt durch den rotationssymmetrischen Aufbau des TPV-Prototyps [104].

## 8.2. Herstellung der Module

Wie in Kapitel 5.3 verdeutlicht, sinkt mit steigender Zelltemperatur der Wirkungsgrad. Eine gute Kühlung der Zellen in einem TPV-Generator ist daher essentiell, um einen hohen Zellwirkungsgrad zu erzielen. Für eine effektive Wärmeabfuhr sind ein guter Wärmekontakt und ein Modulsubstrat mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit notwendig. Da die PV-Zellen seriell verschaltet werden, muss das Substrat aber auch elektrisch isolierend sein, um ein Kurzschließen der Zellen zu vermeiden. Nur wenige Materialien erfüllen gleichzeitig diese Anforderungen der guten thermischen Leitfähigkeit und der elektrischen Isolationsfähigkeit. Die Keramik Aluminiumnitrid (AlN) besitzt einen spezifischen elektrischen Widerstand von  $10^{14} \Omega\text{m}$  und eine hohe thermische Leitfähigkeit von  $100 - 180 \text{ W/mK}$  und ist bis Temperaturen von über  $1700^\circ\text{C}$  einsetzbar. Der Ausdehnungskoeffizient liegt mit  $3.6 - 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nahe an dem von GaSb mit  $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21]. Diese Werte gelten für den Temperaturbereich von  $300 - 340 \text{ K}$ , der als Betriebstemperatur der Zellen nicht übertroffen werden soll. Ein Problem mit der Haftung der Zellen auf dem AlN-Substrat aufgrund des Unterschiedes im Ausdeh-



nungskoeffizienten ist folglich nicht zu erwarten. Nach 25 thermischen Zyklen der Module ( $120^{\circ}\text{C} / 0^{\circ}\text{C}$ ) konnten keine Änderungen in der Stabilität der Zellhaftung festgestellt werden. Um Absorptionsverluste an photovoltaisch inaktiven Stellen wie Mesarand, Kontakten und Räumen zwischen den PV-Zellen zu minimieren, bietet es sich an, die Zellen zu schindeln. Dazu wurden Moduls substrate mit einer strukturierten Keramikoberfläche verwendet<sup>1</sup> (s. Abb. 8.2). Ein thermisch und elektrisch leitfähiger Silberleitkleber wurde benutzt, um fünf TPV-Zellen auf einem strukturierten AlN-Substrat zu fixieren und elektrisch zu verschalten. Da der Kleber die Komponente mit der geringsten thermischen Leitfähigkeit ist ( $2\text{ W/mK}$ , verglichen mit  $32\text{ W/mK}$  für GaSb [66]), sollte dessen Schichtdicke möglichst gering gehalten werden, um den thermischen Kontakt nicht unnötig zu verschlechtern. Der Silberleitkleber kann beim Verschalten der Zellen auf den  $p$ - $n$  Übergang am freiliegenden Zellrand gelangen und einen Kurzschluss verursachen. Zur Vermeidung dieses Risikos wurde der Zellrand mit einem Isolierlack abgedeckt.



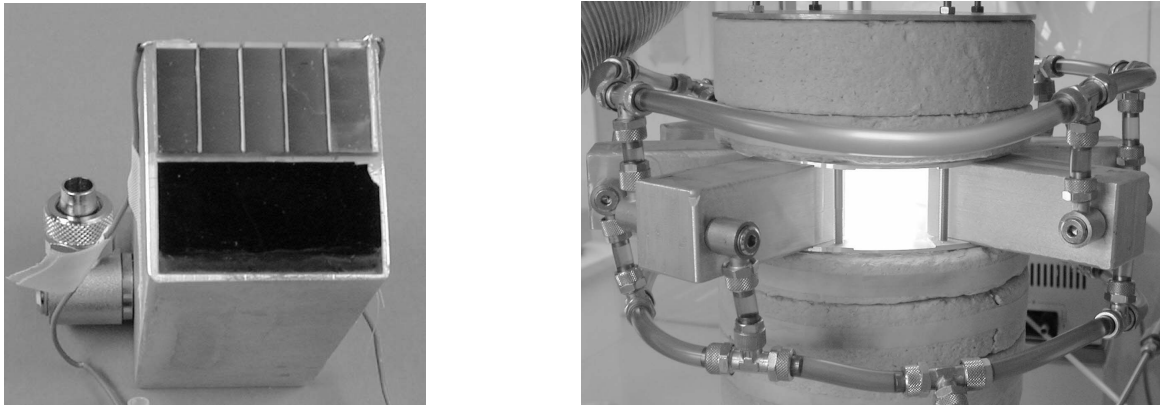
**Abb. 8.2.:** Ein fertig gestelltes Modul bestehend aus fünf PV-Zellen. In der Abbildung rechts ist gut die stufenförmige Strukturierung der Substratoberfläche zu erkennen.

Ein fertig gestelltes Modul ist in Abbildung 8.2 gezeigt. Das Modul hat eine Gesamtgröße von  $41 \times 21\text{ mm}^2$  und besteht aus fünf in Serie geschalteten Zellen mit einer gesamten aktiven Zellfläche von  $7.7\text{ cm}^2$ . Die unterste Zelle ist auf eine Ag-Pt-Schicht geklebt, die für die Rückseitenkontaktierung auf dem Substrat aufgebracht ist und von der Seite des Substrates kontaktiert wird. Für die Vorderseitenkontaktierung wird über die Länge des gesamten Busbars ein versilberter Kupferdraht geklebt, dessen Ende direkt mit dem am Substrat befestigten Draht verlötet ist. Dies erschwert zwar den Lötprozess, da gleichzeitig zwei Drähte miteinander auf der Metallisierung des Zellträgers verlötet werden müssen, aber nur so kann ein geringer Serienwiderstand in der Vorderseitenkontaktierung sichergestellt werden. Zusätzlich ist die Vorderseitenkontaktierung auf diese Weise vor Zugkräften geschützt.

Für den Einsatz im TPV-Generator werden die Module mit einem thermischen Leitkleber auf einem am Fraunhofer ISE gefertigten Wasserkühlkörper befestigt. Ein Kühlelement bietet Platz für jeweils zwei Module. Bei Belegung des Kühlkörpers mit nur einem Modul wird ein

<sup>1</sup>hergestellt von der Firma ANCerAM GmbH & Co. KG, [www.anceram.de](http://www.anceram.de)

Si-Plättchen aufgeklebt, dessen optische Eigenschaften durch eine geeignete  $\text{MgF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht-Kombination denen der PV-Zellen angepasst wurden. Es werden acht Kühlkörper sternförmig um das Strahlrohr positioniert. Abbildung 8.3 (rechts) zeigt den mit Modulen bestückten TPV-Generator im Betrieb.

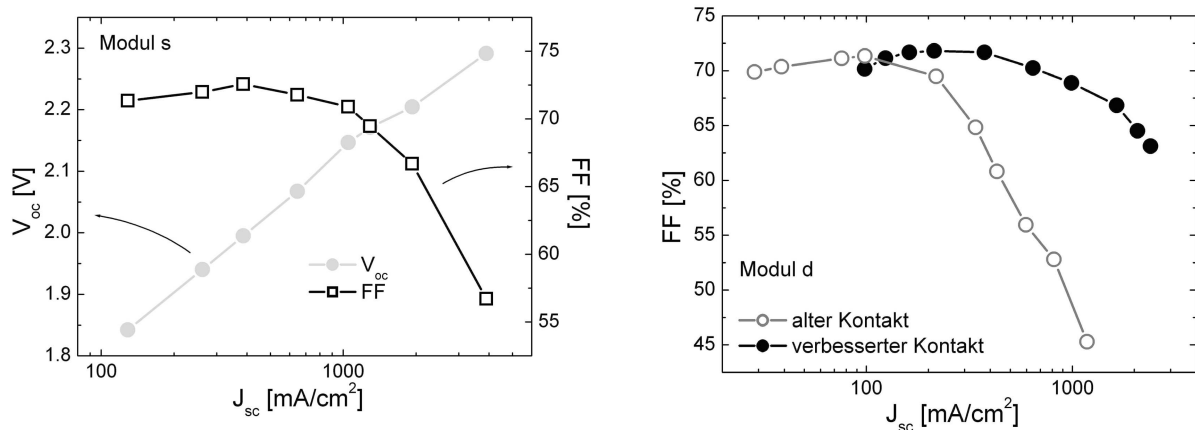


**Abb. 8.3.:** Links: Ein mit Wasser betriebener Kühlkörper bestückt mit einem Modul. Um an der unteren Hälfte des Kühlers die optischen Eigenschaften des Moduls nachzuzahlen, wurde ein  $\text{MgF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -beschichteter Si-Wafer aufgebracht. Rechts: Der Aufbau des TPV-Generators mit dem Wasserkühlungssystem. Ein Kühlkörper wurde entfernt, um den erhitzten Strahler zu zeigen.

### 8.3. Modulcharakterisierung

Für eine Anwendung im TPV-System wurden Module bestehend aus MOVPE-Zellen hergestellt und charakterisiert. Um für jedes Modul stromangepasste Zellen verwenden zu können, wurde jede Zelle einzeln unter dem hohen Photonenfluss gemessen, der im TPV-System erwartet wird. Abbildung 8.4 zeigt das Verhalten der Leerlaufspannung und des Füllfaktors in Abhängigkeit des Kurzschlussstroms gemessen bei  $27^\circ\text{C}$ .

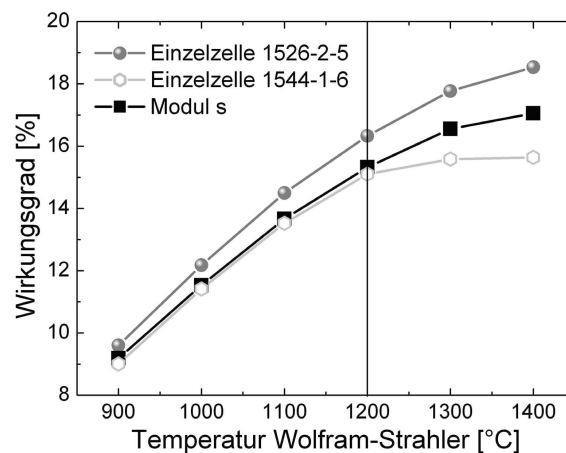
Der Füllfaktor des charakterisierten Moduls „s“ bei einer Stromdichte von  $1.23 \text{ A}/\text{cm}^2$ , die bei einem  $1200^\circ\text{C}$  heißen Wolframstrahler erwartet wird, beträgt  $69.8\%$ , verglichen mit typischerweise  $67 - 75\%$  für eine Einzelzelle. Das zeigt, dass die durch die Verschaltung bedingten Serienwiderstandsverluste gering sind. Diese dürften hauptsächlich durch die Rückseitenkontaktierung verursacht werden. Die Kontaktierung des Moduls erfolgt durch einen auf die seitliche Ag-Pt-Schicht gelöteten Draht. Die Ag-Pt-Schicht ist um die Kante auf die Vorderseite des Moduls substrates geführt, wo eine PV-Zelle mit elektrisch leitendem Kleber befestigt ist. Der Strom wird vom Rückseitenkontakt der Zelle durch die Ag-Pt-Metallisierung über die Kante zum Kabel geleitet. Die Ag-Pt-Schicht ist so dimensioniert, dass die Widerstandsverluste kleiner sind als in dem für den Vorderseitenkontakt verwendeten Draht. Das gleiche Prinzip wurde ursprünglich auch für die Vorderseitenkontaktierung vorgesehen. Wird dort der Draht aber anstelle auf die Metallisierung direkt mit dem Kontakt draht des Moduls verlötet, so kann sich wie in Abbildung 8.4 (rechts) gezeigt bei hohen Stromdichten eine deutliche Verbesserung im Füllfaktor ergeben. Dies lässt vermuten, dass auch bei der Rückseitenkontak-



**Abb. 8.4.:** Links: Das Verhalten von Leerlaufspannung und Füllfaktor in Abhängigkeit des generierten Kurzschlussstroms. Rechts: Durch Verlöten der Drähte der Vorderseitenkontaktierung kann ein deutlicher Gewinn im Füllfaktor erzielt werden.

tierung ein ähnliches Problem besteht. Bei einer Weiterentwicklung des Modulaufbaus muss dies berücksichtigt werden.

Abbildung 8.5 vergleicht den aus den gemessenen Parametern bestimmten Wirkungsgrad des Moduls mit dem zweier Einzelzellen in Abhängigkeit von der Temperatur des Strahlers. Die Zellen grenzen in etwa den Bereich ein, in dem die Mehrzahl der gut prozessierten Zellen liegt. Bei einer Einstrahlung, die eine Stromdichte von 1.23 A/cm<sup>2</sup> generiert, weist das Modul eine Leerlaufspannung von 2.15 V und einen Füllfaktor von 69.8 % auf, was bei Verwendung eines Wolfram-Strahlers einen Modulwirkungsgrad von 15.3 % bedeutet. Mit steigender Strahlertemperatur, d.h. steigendem  $J_{sc}$ , können Serienwiderstandsverluste bei einem Modul aufgrund der seriellen Verschaltung oder einer Zelle mit leicht fehlerhaftem Grid stärker anwachsen als bei einer „fehlerfreien“ Einzelzelle. Der nur noch geringe Anstieg im Wirkungsgrad der Zelle 1544-1-6 oberhalb 1200°C weist auf stark angestiegene Widerstandsverluste in der Vorderseitenmetallisierung hin, die schon durch sehr kleine Beschädigungen im Grid oder einer zu geringen Gridhöhe verursacht werden können.

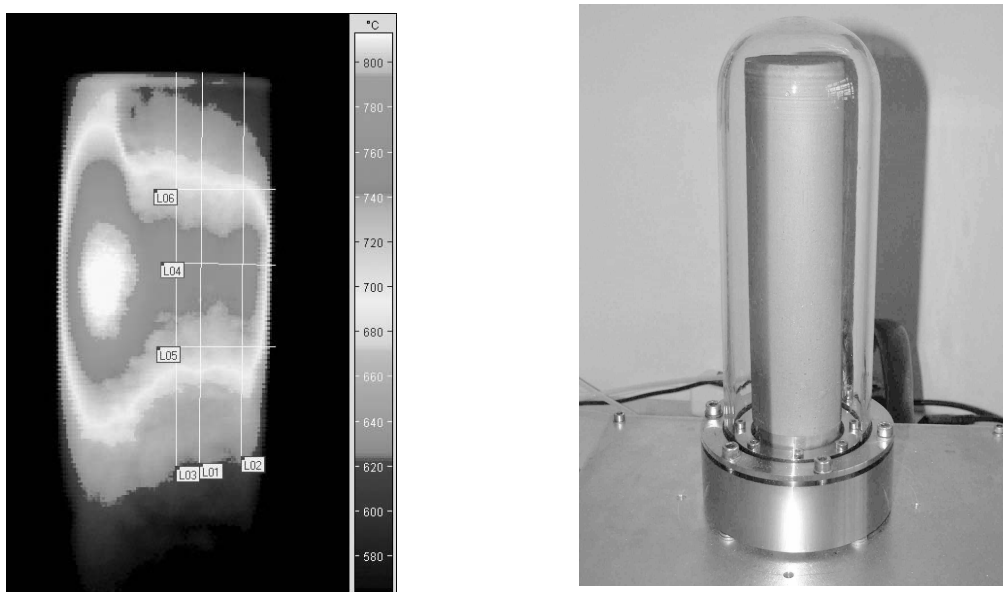


**Abb. 8.5.:** Vergleich des Wirkungsgrads einer Einzelzelle mit dem eines Moduls in Abhängigkeit der generierten Kurzschlussstromdichte bei Verwendung eines Wolfram-Strahlers.

## 8.4. Module im TPV-System

Die Charakterisierung der Module in Kapitel 5.2 unter Laborbedingungen ( $27^{\circ}\text{C}$ ) zeigte, dass eine erhöhte Einstrahlungsleistung einen Anstieg in der Leerlaufspannung bewirkt. In einem TPV-Generator wird die Strahlungsleistung durch eine Erhöhung der Strahlertemperatur erzeugt, was wegen des nicht-idealen Absorptionsverhaltens der Zellen auch einen Anstieg der Zelltemperatur bedeutet. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine reduzierte Zelleistung und kann den Leistungszugewinn bei erhöhter Einstrahlung kompensieren. Die Messung der Zelltemperatur im TPV-System erfolgt bei einer einzelnen Zelle an der Zellrückseite. Dazu wird ein Thermoelement durch ein Loch des AlN-Trägers auf die Rückseite der Zelle geklebt. Die Messgenauigkeit des Thermoelements liegt bei  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

Eine qualitative Untersuchung des Temperaturprofils des Strahlers zeigt die in Abbildung 8.6 gezeigte Aufnahme einer Thermokamera. Zu sehen sind die oberen 15 cm des insgesamt 30 cm langen Strahlrohrs mit einem Durchmesser von 6 cm, die Abbildung rechts zeigt den vom Quarzrohr eingeschlossenen Strahler vor dem Einbau in das TPV-System. Die Thermokamera wurde nicht geeicht, die Temperaturskala zeigt qualitativ die Temperaturinhomogenität über den Strahler. Die Temperatur des heißesten Bereichs in Höhe der Markierung *L04* liegt bei  $1000^{\circ}\text{C}$ . Die Markierungslinien *L01* bis *L06* dienen zur Ermittlung von Temperaturunterschieden in vertikaler und horizontaler Richtung. Die horizontalen Linien *L04* bis *L06* sind 3, 5 und 7 cm unterhalb der Oberkante des Strahlrohrs. Die Module umfassen das Strahlrohr auf der Höhe, an der die Strahlungstemperatur am höchsten ist (Markierungslinie *L04*). Die Differenz zwischen Temperaturmaximum und -minimum über den Umfang des Strahlers auf der Höhe der Module beträgt bei einer Strahlertemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  etwa  $50^{\circ}\text{C}$ . Die maximale Temperaturdifferenz innerhalb der Höhe eines Moduls ist  $20^{\circ}\text{C}$ .

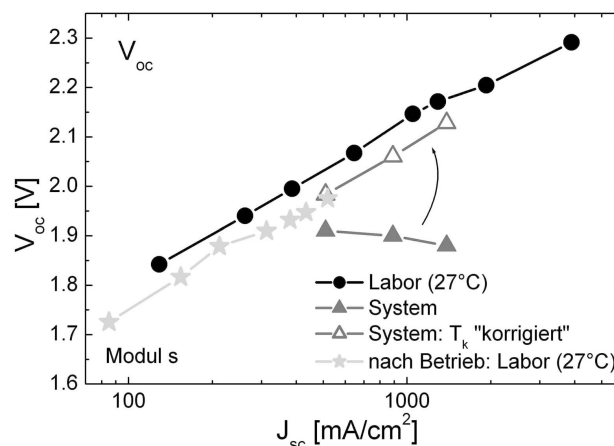


**Abb. 8.6.:** Links: Die Wärmeverteilung auf dem SiC-Strahlrohr bei  $1000^{\circ}\text{C}$  aufgenommen mit einer Thermokamera. Rechts: Der von einem Quarzrohr eingeschlossene SiC-Strahler.

Während des Betriebs des TPV-Systems ist das Strahlrohr von den Modulen und Reflektoren verdeckt, was eine Temperaturbestimmung mit einer Thermokamera ausschließt. Drei kleine Sichtfenster erlauben, die Temperatur während des Betriebs an unterschiedlichen Stellen mit einem Pyrometer zu bestimmen. Der Spektralbereich des verwendeten Pyrometers liegt bei  $0.8 - 1.1 \mu\text{m}$ . Für die Temperaturbestimmung des SiC-Strahlers wurde in diesem Bereich eine mittlere Emissivität von 0.89 eingestellt, ermittelt aus der Messung der gemessenen Reflexion von SiC (s. Anhang B). Die Temperatur wurde an der Stelle gemessen, die dem jeweils charakterisierten Modul gegenüberliegt. Als Strahlertemperatur ist die ermittelte, maximale Temperatur angegeben. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung des Strahlers liegt bei  $\pm 20^\circ\text{C}$ .

Der Grund für die horizontalen Temperaturdifferenzen ist eine inhomogene Strömung des Abgases innerhalb des Rohres, was eine unterschiedliche Aufheizung des Strahlrohrs bewirkt. Der ungleichmäßige Abgasabfluss wird durch eine einseitige Absaugung und durch eine leichte Schiefelage des Luftrohrs innerhalb des Heizrohrs verursacht. Die einseitige Absaugung ist konstruktionstechnisch bedingt, die Schiefelage kann je nach Einbau des Brenners leicht variieren. Die Unsicherheit in der radialen Temperaturmessung bestimmt den Messfehler bei der Zelltemperatur, da die Erwärmung der Zellen unterschiedlich stark sein kann, aber nur bei einer Zelle ermittelt wird. Vergleichende Messungen werden daher immer an der selben Position durchgeführt und die Zelltemperatur immer möglichst nahe des gemessenen Moduls bestimmt.

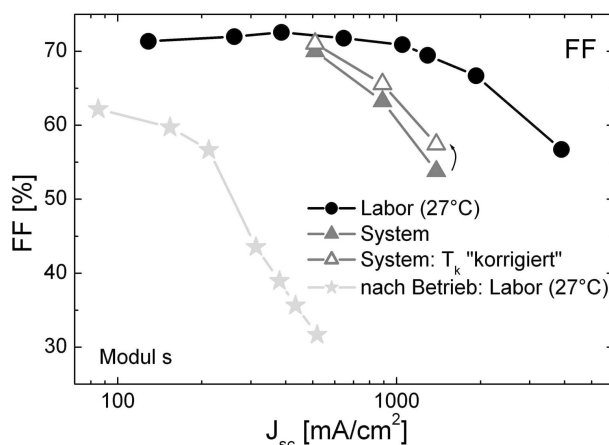
Die Messungen der Module im TPV-System wurden von R. Szolak durchgeführt. Abbildung 8.7 zeigt das Verhalten der Leerlaufspannung in Abhängigkeit des Photostroms gemessen im Labor und im TPV-System. Die Zelltemperatur der Labormessung beträgt konstant  $27^\circ\text{C}$ .



**Abb. 8.7.:** Unter Laborbedingungen bewirkt eine erhöhte Strahlungsdichte einen Anstieg in der Leerlaufspannung. Eine höhere Zelltemperatur im System macht diesen Effekt jedoch zunichte. Unter Berücksichtigung des experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten kann die Leerlaufspannung ermittelt werden, die bei einer Zelltemperatur von  $27^\circ\text{C}$  erwartet wird. Eine wiederholte Messung unter Laborbedingungen weist auf eine Verschlechterung des Moduls nach dem Einsatz im TPV-System hin.

Gegenüber der Labormessung (s. Abb. 8.7), durchgeführt vor dem Einbau in den Generator, zeigt das Modul bei Betrieb im System deutlich verringerte Leerlaufspannungen. Die Zelltemperaturen der drei Messungen im System bei Emittertemperaturen von 1015, 1115 und 1200°C betragen trotz aktiver Kühlung 35, 44 bzw. 53°C. Der Anstieg der Zelltemperatur ist so hoch, dass die Spannung trotz steigender Stromdichte sinkt. Eine „Korrektur“ der Messwerte mit dem in Kapitel 5 bestimmten Temperaturkoeffizienten von  $-1.88 \text{ mV/K}$  führt zu steigenden Spannungswerten, so wie sie bei einer Zelltemperatur von 27°C erwartet werden, jedoch nicht zu den Werten, die im Labor vor dem Einbau in das System ermittelt wurden.

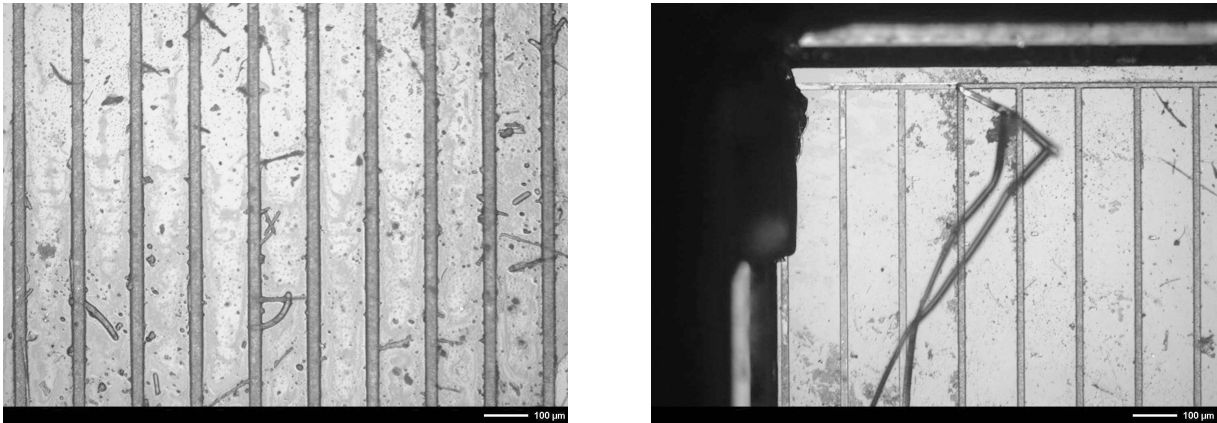
Ein ähnliches Bild zeigt die Entwicklung des Füllfaktors (Abb. 8.8). Der Einbruch des Füllfaktors im System ist deutlich stärker als unter Laborbedingungen und beginnt schon bei niedrigeren Stromdichten. Eine „Korrektur“ durch den Temperaturkoeffizienten bringt nur eine geringe Änderung. Der im System gemessene Füllfaktor bricht schon bei deutlich geringeren Stromdichten ein, als bei der Messung im Labor vor dem Betrieb des Moduls im System.



**Abb. 8.8.:** Der unter Laborbedingungen (27°C) ermittelte Füllfaktor (Kreise) liegt deutlich über dem im System bestimmten (volle Dreiecke), auch unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten (leere Dreiecke). Die erhebliche Verschlechterung von  $FF$  nach Betrieb im TPV-System weist auf eine Degradation des Moduls hin.

Der deutliche Rückgang von  $V_{oc}$  und  $FF$  lässt eine Degradation des Moduls vermuten. Eine nochmalige Charakterisierung des Moduls unter Laborbedingungen bestätigt die Verschlechterung. Das nach längerem Betrieb aus dem System ausgebaute Modul zeigt nun auch im Labor niedrigere Werte für  $V_{oc}$  und  $FF$ . Die Spannungswerte liegen bei denen im System unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten ermittelten Werte.

Bei einer Untersuchung des Moduls nach Ausbau aus dem TPV-Generator sind deutliche Schäden am Modul festzustellen, wie die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 8.9 zeigen. Während des Betriebs im TPV-System ist bei allen Modulen die Oberfläche matt geworden. Ursache dafür sind Staubpartikel und eine getrocknete Flüssigkeit, die vermutlich aus der Isolierung des Systems abgedampft ist. Die Schmutzschicht lässt sich auch in kochendem



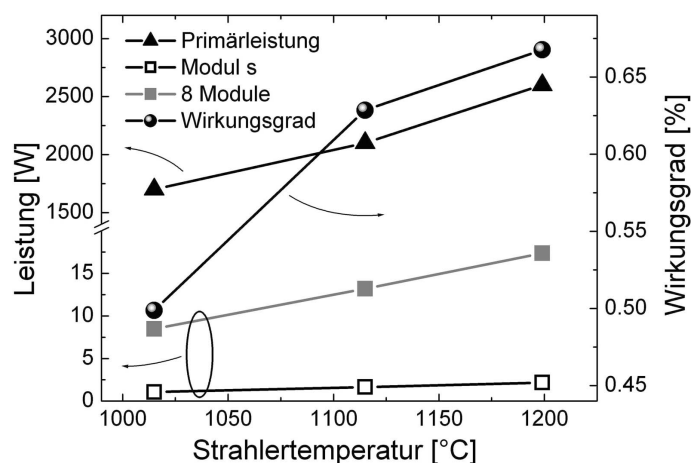
**Abb. 8.9.:** Links: Während der Messungen im TPV-System hat sich eine Schmutzschicht auf der Zelloberfläche abgeschieden. Rechts: Die mechanisch verursachten Absplitterungen am Zellrand sind immer mit einer Beschädigung des Grids verbunden.

Aceton nicht wieder entfernen. Zusätzlich können bei dem in Abbildungen 8.7 und 8.8 gezeigten Modul mechanische Schäden an vier der fünf Zellen festgestellt werden, vor allem kleine Absplitterungen an den Zellecken und -kanten. Die mechanisch verursachten Schäden sind immer mit Beschädigungen des Grids verbunden. Die Veränderungen an den Zellen erklären das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Zellparameter bei Labor- und Systemmessung. Schäden an Zellkanten verursachen einen Anstieg der Rekombinationsströme und damit einen Rückgang des  $V_{oc}$ . Ein beschädigtes Grid lässt den Serienwiderstand der PV-Zelle steigen und damit den Füllfaktor sinken. Außerdem erleichtert ein schon beschädigtes Grid ein weiteres Ablösen der Vorderseitenmetallisierung. Dies lässt den Füllfaktor weiter sinken, hat aber zunächst keine große Auswirkung auf die Spannung. Daher kommt es zu dem deutlichen Unterschied zwischen der wiederholten Labormessung des  $FF$  und der Messung im System, aber nur einen geringen beim Vergleich der Spannungen. Die wiederholte Labormessung kann daher die „korrigierte“ Messung im System beinahe reproduzieren. Dies zeigt, dass bei Kenntnis der Zelltemperatur eine Vorhersage des Modulverhaltens im System durch eine Charakterisierung des Moduls unter Laborbedingungen möglich ist.

Der erwartete Photostrom für einen SiC-Strahler bei  $1200^{\circ}\text{C}$  und einer Zelltemperatur von  $53^{\circ}\text{C}$ , analog zu Kapitel 5 ermittelt aus spektraler Empfindlichkeit, spektraler Leistungsdichte und der Emissivität von SiC, liegt bei  $3.83\text{ A/cm}^2$ . Der aus der Messung im TPV-System bestimmte  $J_{sc}$  beträgt  $1.39\text{ A/cm}^2$ . Der Strahlungsverlust durch Absorption im System an photovoltaisch inaktiven Stellen beträgt demnach 64 %. Durch eine Verbesserung der Reflexionseigenschaften der verwendeten Reflektoren im System muss der Strahlungsverlust gesenkt werden. Durch den Betrieb des TPV-Systems ist nicht nur die oben erwähnte Dreckablagerung auch auf den Reflektoren entstanden, Farbänderungen der Reflektoren weisen auf nicht stabile optische Eigenschaften hin.

Ein Spektrometer mit einem Messbereich bis einige Mikrometer stand nicht zur Verfügung, es konnte die auf die PV-Zellen eintreffende spektrale Leistungsdichte daher nicht ermittelt werden. Da dadurch eine Bestimmung der auf die Zelle auftreffenden Leistung nicht möglich ist, kann auch der Zellwirkungsgrad im TPV-System nicht bestimmt werden. Die Kenntnis

der in das TPV-System einfließenden Primärenergie erlaubt jedoch eine Abschätzung des Wirkungsgrads des Gesamtsystems. Der Primärenergieeintrag wird über die Messung des Methanvolumenstroms in den Gasbrenner ermittelt. Der TPV-Generator ist für den Einsatz von acht Modulen ausgelegt. Da keine acht gleichwertigen Module zur Verfügung standen, wird die Leistung eines Moduls extrapoliert und durch den Primärenergieeintrag geteilt. Abbildung 8.10 zeigt den so bestimmten Wirkungsgrad des TPV-Systems. Im Unterschied zur Wirkungsgradbestimmung einer Einzelzelle in Kapitel 5.2 ist der Anstieg des Wirkungsgrads zwischen 1115 und 1200°C von 0.63 % auf 0.67 % schon deutlich geringer als zwischen 1015 und 1115°C von 0.50 % auf 0.63 %. Dies liegt am vorzeitigen Einbruch des Füllfaktors, verursacht durch Beschädigungen am Modul, Serienwiderstandsverluste in der Verschaltung und einer höheren Zelltemperatur.



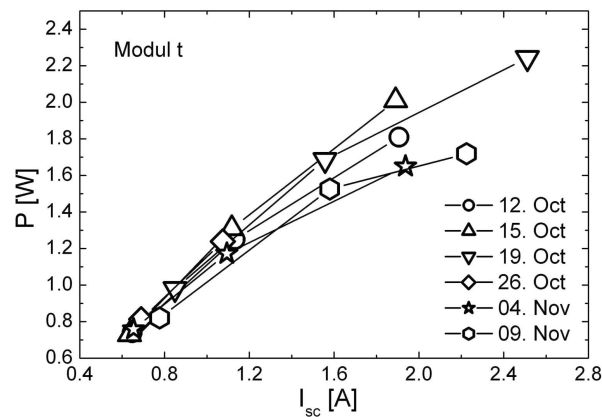
**Abb. 8.10.:** Primärenergieeintrag in das System, Ausgangsleistung von Modul s und extrapoliertes Systemwirkungsgrad für acht Module. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines SiC-Strahlers.

Zur Steigerung des Wirkungsgrads muss neben der Minimierung der Strahlungsverluste durch Verwendung geeigneter Reflektoren in einem nächsten Schritt der Einbau eines selektiven Wolframstrahlers erfolgen. So können Strahlungsverluste von prinzipiell nicht nutzbarer Strahlung vermieden und dadurch auch die Aufheizung der Module reduziert werden.

Die inhomogene Temperaturverteilung des Strahlers und die Ungenauigkeiten bei der Temperaturmessung erschweren die Reproduzierbarkeit der Messungen der Module im System, wie Abbildung 8.11 verdeutlicht. Gezeigt sind verschiedene Messungen eines Moduls im Laufe eines Monats. Jedoch ist auch hier bei den letzten beiden Messungen eine Tendenz hin zu schlechteren Ausgangsleistungen festzustellen. Eine nähere Untersuchung des Moduls zeigte wieder die oben beschriebenen Beschädigungen und Schmutzablagerungen.

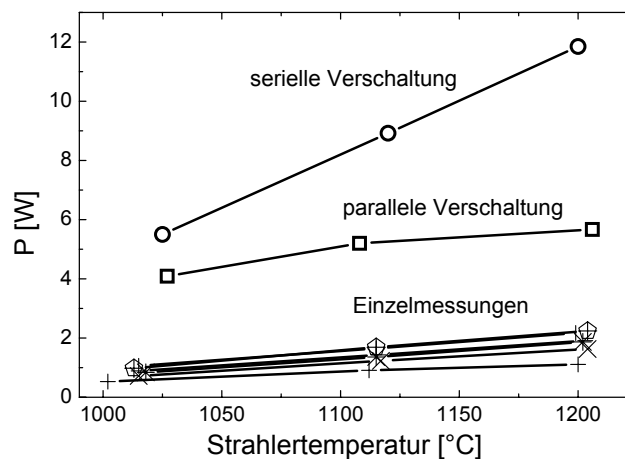
Für einen effizienten Betrieb eines TPV-Generators soll das Strahlrohr möglichst vollständig von Modulen eingeschlossen sein. Diese können seriell oder parallel miteinander verschaltet werden. In diesem TPV-System wurden 6 Module erst einzeln und dann in paralleler und serieller Verschaltung bei jeweils gleicher Temperatur des Strahlers gemessen. Bei der





**Abb. 8.11.:** Wiederholte Messungen eines einzelnen Moduls innerhalb eines Monats zeigen die Schwierigkeit, Ergebnisse in einem TPV-Generator zu reproduzieren.

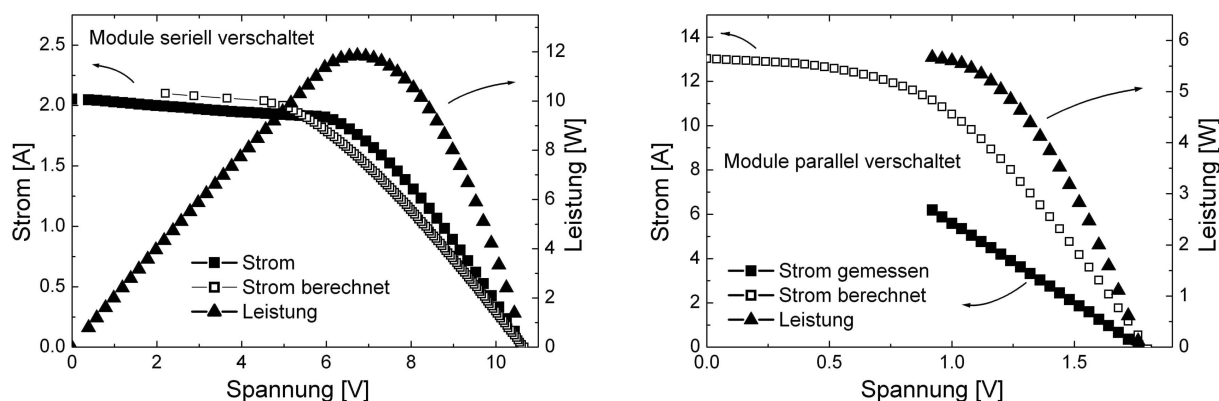
Durchführung der Messung wurde durch Regelung der Eingangsleistung des Brenners die Zieltemperatur des Strahlers eingestellt. Bei Erreichen des thermischen Gleichgewichts zwischen Brenner und SiC-Rohr wurde zu Beginn der Messreihe die Temperatur einmalig an drei verschiedenen Stellen ermittelt. Als Strahlertemperatur ist die höchste dieser Temperaturen angegeben. Abbildung 8.12 zeigt einen Vergleich der Ausgangsleistungen der einzeln gemessenen Module mit den Messungen bei Reihen- und Parallelverschaltung. Während bei serieller Verschaltung die entnehmbare Leistung leicht über der der Summe der einzelnen Module liegt, befindet sich die bei paralleler Verschaltung deutlich darunter.



**Abb. 8.12.:** Vergleich der Ausgangsleistung von 6 verschiedenen Modulen in Abhängigkeit der Strahler-Temperatur bei Einzelmessung, Reihen- und Parallelschaltung der Module.

Die IV-Kennlinie der seriell verschalteten Module bei einer Strahlertemperatur von 1200°C zeigt Abbildung 8.13 (links). Bei der seriellen Verschaltung liegt der Kurzschlussstrom der verschalteten Module etwa 0.1 A unterhalb des Kurzschlussstroms, der sich aus der Berechnung mit den Einzelmessungen der Module ergibt. Da der Strom durch alle Module fließt, wird er durch das Modul mit dem niedrigsten Strom begrenzt. Die gleiche Technologie bei allen Zellen

gewährleistet sehr ähnliche optische Eigenschaften und damit eine gute Stromanpassung der Module. Der Strom der seriell zusammen geschlossenen Module bei einer Strahlertemperatur von etwa  $1200^{\circ}\text{C}$  ist begrenzt durch das Modul r mit einem Kurzschlussstrom von  $2.03\text{ A}$ , der  $I_{sc}$  der Verschaltung beträgt  $2.05\text{ A}$ . Gemessene und aus den Einzelmessungen berechnete Leerlaufspannungen stimmen gut überein, die Summe der  $V_{oc}$  der einzelnen Module beträgt  $10.67\text{ V}$ , für die seriell verschalteten Module ist  $V_{oc} = 10.65\text{ V}$ . Ein zu beobachtender Unterschied im  $I_{sc}$  von  $0.1\text{ A}$  bedeutet eine Änderung in der Strahlertemperatur von etwa  $10^{\circ}\text{C}$ . Dieser Unterschied im  $I_{sc}$  bzw. der Strahlertemperatur kann durch die unterschiedliche Art der Messung verursacht sein: Bei Messung der einzelnen Module befinden sich die Module, die nicht charakterisiert werden, im  $V_{oc}$ -Zustand. Die von diesen Modulen absorbierte Leistung wird durch strahlende Rekombination größtenteils wieder emittiert, kann teilweise vom Strahler wieder absorbiert werden und diesen zusätzlich erwärmen. Dadurch kommt es bei der Einzelmessung der Module zu einem höheren Kurzschlussstrom als bei serieller Verschaltung. Die Differenz im generierten Strom kann den Unterschied im Serienwiderstand beider Kurven erklären, der verantwortlich ist für den unterschiedlichen  $FF$  beider Kurven. Da die gemessene IV-Kurve der seriellen Verschaltung mit  $54.2\%$  einen höheren  $FF$  hat, ist die entnehmbare Leistung höher als bei der „berechneten Verschaltung“.



**Abb. 8.13.:** Die IV-Kennlinie und Ausgangsleistung bei serieller (links) und paralleler (rechts) Verschaltung der Module.

Werden die Module parallel verschaltet, fällt über alle Module die gleiche Spannung ab, idealerweise addieren sich die Ströme der einzelnen Module. Abbildung 8.13 (rechts) zeigt neben der gemessenen auch die sich rechnerisch aus den einzelnen Modulen ergebende IV-Kennlinie und die Leistung der verschalteten Module in Abhängigkeit der Spannung. Für Ströme oberhalb  $6\text{ A}$  konnte die Messung nicht durchgeführt werden. Die gemessene flache IV-Kennlinie deutet auf sehr hohe Widerstandsverluste hin und erklärt die vergleichsweise geringe entnehmbare Leistung (Abb. 8.12). Eine starke Verschlechterung des Parallelwiderstands der Module ist durch bloßes Umstecken der Anschlüsse nicht zu erklären ist und würde außerdem  $V_{oc}$  beeinträchtigen, was nicht der Fall ist. Die Verluste sind daher offensichtlich auf einen Serienwiderstand zurückzuführen. Bei einem Strom von  $6.2\text{ A}$  beträgt die Differenz in der Spannung zwischen Messung und Rechnung aus den Einzelmessungen  $0.46\text{ V}$ . Bei der

parallelen Verschaltung wurden zusätzliche Kupferdrähte verwendet. Eine Berechnung deren Widerstands aus deren Geometrie ergibt einen Serienwiderstand von  $0.044\ \Omega$  und damit einen Spannungsabfall von  $0.27\ \text{V}$ . Noch nicht berücksichtigt sind dabei Kontaktwiderstände und erhöhte Widerstände in den Messgeräten, die die verbleibende Differenz zwischen Messung und Rechnung erklären können.

Bei einigen Modulen zeigte sich im Laufe der Messungen im TPV-System, dass sich zwischen AlN-Modulträger und Kühler ein Luftspalt bildet. Dies verschlechtert den thermischen Kontakt zwischen Modul und Wasserkühler erheblich. Eine Degradation der Zellen durch eine erhöhte Temperatur ist in diesem Fall möglich, da eine ausreichende Wärmeabfuhr nicht mehr gewährleistet sein muss. Bei einer Weiterentwicklung des Moduldesigns kann dies vermieden werden, wenn die Zellen direkt auf dem Kühlkörper aufgebracht werden. Dabei wird zwar die Packungsdichte der Zellen sinken, da eine Verschaltung durch Schindeln nicht mehr möglich ist, aber es ergibt sich die Möglichkeit, die Zellen zu löten. So können thermische und elektrische Kontakte weiter verbessert und deren Zuverlässigkeit und Stabilität erhöht werden. Dafür müssen ein geeignetes Niedertemperaturlot gefunden und der Einlegierprozess unter Berücksichtigung der Löttemperatur neu justiert werden.

### **Zusammenfassung**

Die auf einem thermisch sehr gut leitenden AlN-Modulträger verschalteten GaSb-PV-Zellen konnten erfolgreich in dem TPV-Prototyp vermessen werden. Durch eine genaue Charakterisierung der Module unter Laborbedingungen ist eine Vorhersage des Verhaltens der Module im System möglich. Stromangepasste Module konnten ohne hohe Verluste seriell verschaltet werden. Für eine parallele Verschaltung der Module müssen geeignete Leiter gewählt werden, da wegen sehr hoher Ströme die Gefahr von Serienwiderstandsverlusten sehr hoch ist. Zur Steigerung des Wirkungsgrads der PV-Zellen und des gesamten Systems muss neben der Minimierung der Strahlungsverluste in einem nächsten Schritt der Einbau eines selektiven Wolframstrahlers in das TPV-System erfolgen. Dann kann ein sinnvoller Vergleich der Zellcharakterisierung im Labor und im TPV-System gezogen werden.



## 9. Zusammenfassung

Zwei Typen von Photovoltaikzellen, hergestellt aus unterschiedlichen, auf GaSb-basierten Halbleiterstrukturen wurden in dieser Arbeit untersucht. Die „MOVPE-Zelle“ wird aus einer epitaktisch gewachsenen Halbleiterstruktur gefertigt, der  $p$ - $n$  Übergang der „Zn-diffundierten Zelle“ wird durch Zn-Diffusion aus der Gasphase hergestellt.

Es wurde gezeigt, dass durch die Präparation der GaSb-Oberfläche vor der Diffusion die Form des Zn-Dotierprofils bedeutend beeinflusst werden kann. Der Diffusionsmechanismus von Zn in GaSb ist bestimmt durch die Ga-Leerstellen und das Ga-Eigenzwischengitteratom. Die Form des Zn-Dotierprofils ist festgelegt durch die Anzahl der Ga-Leerstellen, deren Generation maßgeblich von der Zn-Konzentration an der Oberfläche abhängt. Diese Tatsache kann genutzt werden, um die Form des Zn-Dotierprofils in gewünschter Weise zu manipulieren.

Beide Zelltypen wurden hinsichtlich eines Einsatzes in einem Thermophotovoltaiksystem charakterisiert. Der Vergleich des Zellwirkungsgrads zeigt, dass die MOVPE-Zelle für die prognostizierten Einsatzbedingungen etwas besser abschneidet als die einfacher herzustellende Zn-diffundierte Zelle. Dies liegt im Wesentlichen an der komplexeren Antireflexbeschichtung der MOVPE-Zelle, deren optischen Eigenschaften für die gewünschte Anwendung speziell optimiert wurden. Eine genaue Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zellparameter verdeutlicht die Bedeutung der Kühlung der Zellen in einem TPV-System, da bei steigender Zelltemperatur ein signifikanter Rückgang des Wirkungsgrads droht.

Für die Simulation der MOVPE-Zelle wurden die benötigten Materialparameter vorgestellt und diskutiert. Fehlende und ungenaue Materialdaten vor allem der AlGaAsSb-Fensterschicht und der dotierstoffabhängigen Absorption von GaSb erschweren eine präzise Beschreibung der PV-Zelle. Anders als bei der Zn-diffundierten Zelle ist die Quanteneffizienz der MOVPE-Zelle durch die Absorption im  $p$ -Emitter dominiert. Die Absorption wurde durch Anpassung der Simulation an das Experiment ermittelt. Durch Variation der Beiträge der Rekombinationsmechanismen wurde der Einfluss der unterschiedlichen Verlustmechanismen gezeigt. Eine weitere Steigerung der Zelleistung wird bei einer Erhöhung der  $n$ -Basisdotierung prognostiziert. Eine grundlegende Änderung der Zellstruktur mit einem  $n$ -dotierten Emitter bringt dagegen eine Verschlechterung gegenüber der vorhandenen Struktur.

Aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede weisen die untersuchten Photovoltaikzellen ein verschiedenartiges Verhalten unter dem Einfluss einer stark oxidierenden Umgebung auf. Die Zn-diffundierte Zelle zeigt eine deutlich bessere Stabilität als die MOVPE-Zelle, deren Oxidationsbeständigkeit vor allem durch eine Al-freie Fensterschicht erhöht werden könnte. Zusätzlich würden beide Zelltypen auch von einem verbesserten Schutz des Zellrands profitieren. Für den Betrieb bei hohen Stromdichten erwiesen sich sowohl die Zn-diffundierte als auch die MOVPE-Zelle als sehr gut geeignet.

Zur Herstellung eines Moduls wurde ein strukturiertes, elektrisch isolierendes aber thermisch gut leitendes Substrat aus Aluminiumnitrid verwendet. Die PV-Zellen können dabei ohne signifikante Widerstandsverluste seriell zu einem Modul verschaltet werden. Durch eine genaue Charakterisierung der Module unter Laborbedingungen ist eine Vorhersage des Verhaltens der Module im TPV-System möglich. Um dem TPV-Generator elektrische Energie zu entnehmen, erweist sich die serielle Verschaltung der Module als vorteilhaft gegenüber der parallelen Verschaltung.

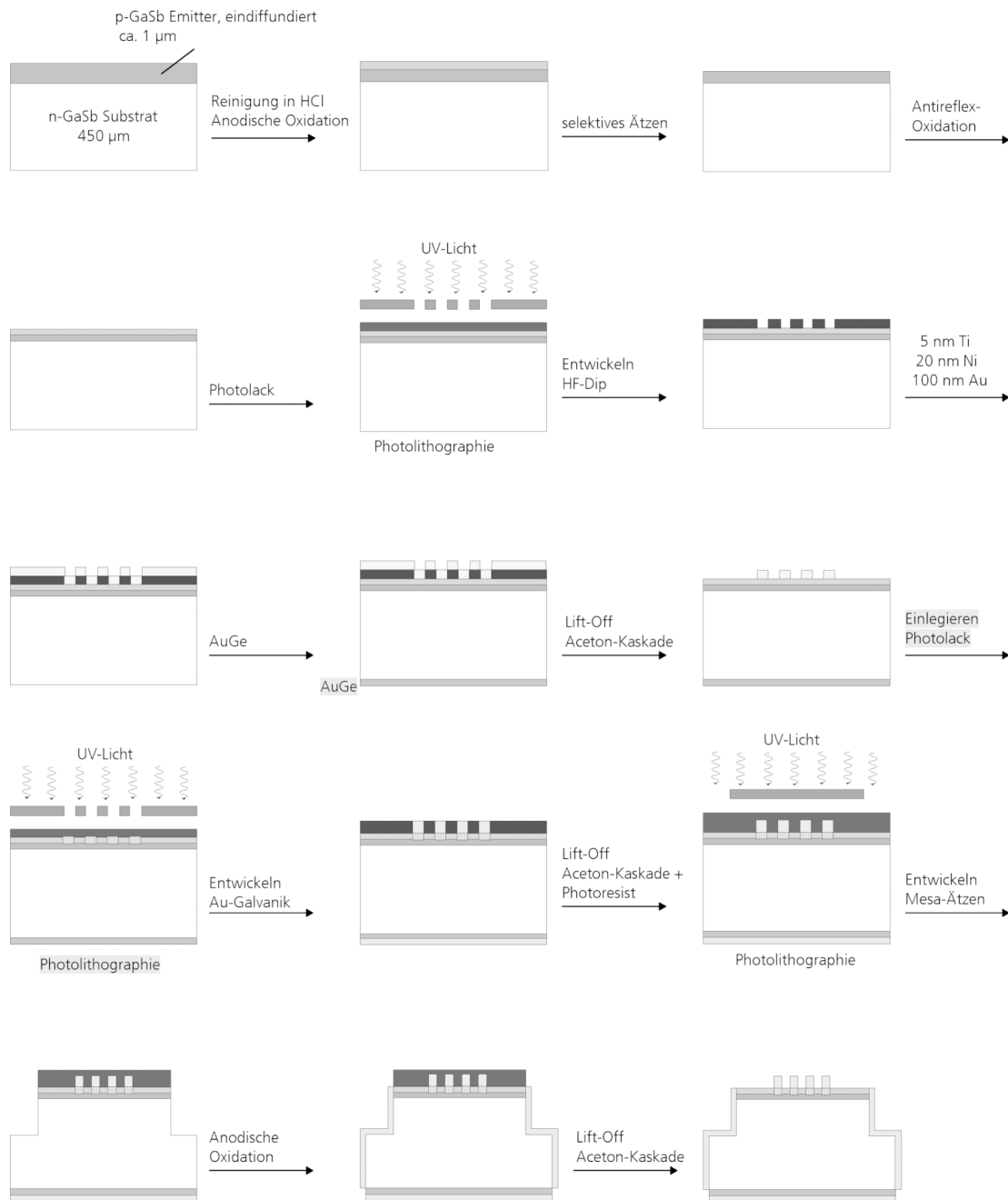
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Photovoltaik-Module gefertigt, die in ein Thermophotovoltaiksystem implementiert und dort erfolgreich charakterisiert wurden. Für den Betrieb in einem TPV-Generator mit einem Wolframstrahler wurde ein Modulwirkungsgrad von über 15 % ermittelt. Es wurde gezeigt, dass die erwarteten hohen Stromdichten weder einen signifikanten Verlust des Modulwirkungsgrads noch eine Verschlechterung der Zellen bei langem Betrieb verursachen. Die Module sind daher für einen Einsatz in einem Thermophotovoltaikgenerator sehr gut geeignet.

Bei einer Weiterentwicklung der Module muss vor dem Hintergrund einer späteren automatisierten Herstellung der Aufbau vereinfacht werden. Durch eine Reduzierung der Abwärme aus dem System kann der elektrische Wirkungsgrad eines TPV-Generators erhöht werden. Ein geringes Aufheizen der PV-Module drückt sich nicht nur in einem schwächeren Rückgang des Modulwirkungsgrads aus, sondern kann eventuell auch die umständliche aktive Kühlung vermeiden. Eine passive Kühlung erlaubt eine deutliche Vereinfachung des Systemaufbaus. Durch Verlöten der Zellen direkt auf den Kühlkörpern kann nicht nur die elektrische, sondern auch die thermische Leitfähigkeit erheblich verbessert werden, was eine effektivere Kühlung der Zellen ermöglicht.

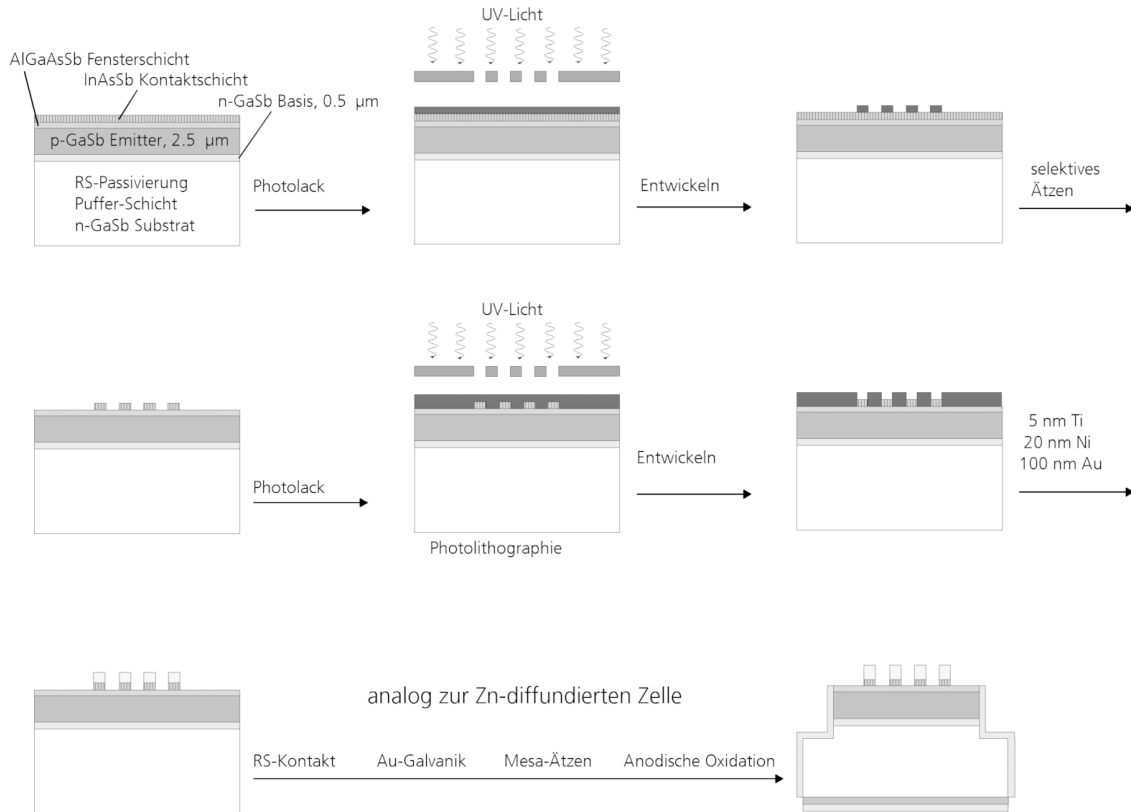
Der Anteil der Strahlung, der im System absorbiert wird und damit nicht zur Stromgeneration beiträgt, muss ebenfalls minimiert werden. Dies sollte durch Entwicklung eines geeigneten Filters realisiert werden, der monolithisch auf die Zellen aufgebracht werden kann. Auf der Systemseite ist der Einsatz eines selektiven Strahlers substantiell. Dies wird durch die Beschichtung des SiC-Strahlers mit Wolfram geschehen. Zusätzlich sind photovoltaisch inaktive Bereiche so weit wie möglich zu vermeiden oder ausreichend zu verspiegeln, um Strahlungsverluste und eine unnötige Erwärmung des Systems zu reduzieren. Mit diesen Verbesserungsschritten wird es möglich sein, das Potential der Thermophotovoltaik besser ausschöpfen zu können.

# A. Herstellung der Photovoltaikzellen

## A.1. Aus einem Zn-diffundierten $p-n$ Übergang



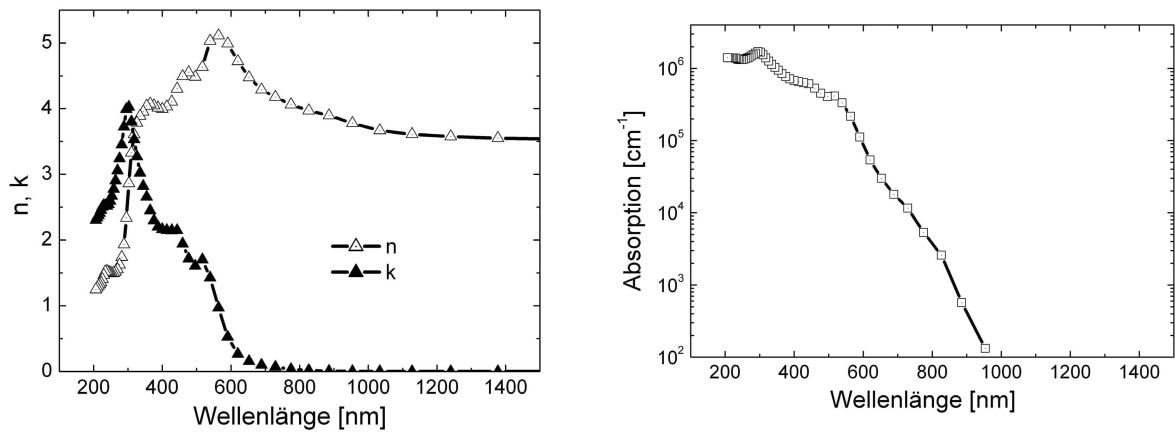
## A.2. Aus einem epitaktisch gewachsenen $p-n$ Übergang





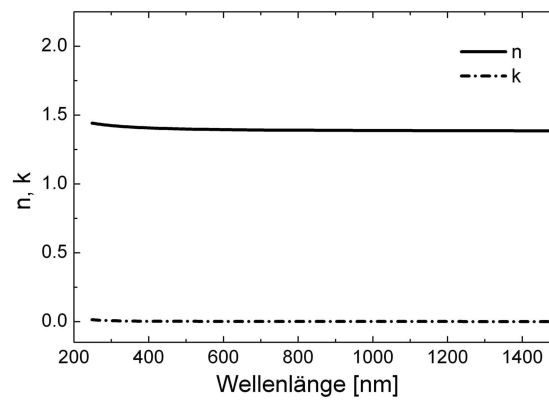
# B. Materialdaten

## B.1. $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$



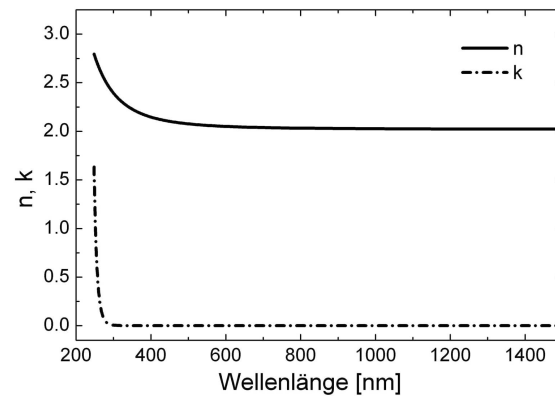
*Abb. B.1.:* Brechungsindex  $n$ , Extinktionskoeffizient  $k$  und Absorption von  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  nach Ferrini [91].

## B.2. $\text{MgF}_2$



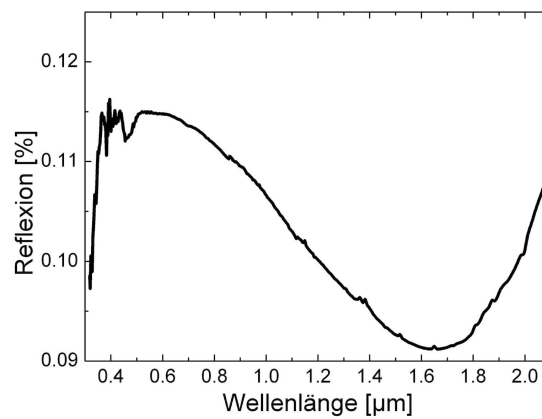
*Abb. B.2.:* Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  von  $\text{MgF}_2$  nach Breselge [42].

### B.3. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



*Abb. B.3.:* Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Breselge [42].

### B.4. SiC



*Abb. B.4.:* Reflexion von SiC nach Gombert [64].

# Nomenklatur

Bezeichnung	Einheit	Bedeutung
$a_0$	[m]	Gitterkonstante
$A, A_{ges}, A_{Au}$	[cm <sup>2</sup> ]	Fläche
$c$	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$C, C_0$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Konzentration
$C_n, C_p$	[cm <sup>6</sup> /s]	Auger-Koeffizienten Elektronen, Löcher
$D, D_0$	[cm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
$D_{Ga}, D_{V_{Ga}^0}, D_{V_{Ga}^+}$	[cm <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient der jeweiligen Spezies
$E_C$	[eV]	Energie des Leitungsbands
$E_g$	[eV]	Energie des Bandabstands
$E_V$	[eV]	Energie des Valenzbands
$E_{V_{Ga}^0}, E_{V_{Ga}^+}$	[eV]	Energieniveaus der Ga-Leerstellen
$E_{trap}$	[eV]	Energieniveau der Störstelle
$E$	[W/cm <sup>2</sup> μm]	eingestrahelte Leistungsdichte
$E_{sk}$	[W/cm <sup>2</sup> μm]	abgestrahlte Leistungsdichte
$EQE$	[%]	externe Quanteneffizienz
$f_0, f_+$		Diffusionskorrelationsfaktoren
$f_p$		„Packingfaktor“
$FF$	[%]	Füllfaktor
$g$		materialspezifische Konstante
$Ga_i$		interstitielles Ga-Atom
$h$	[Js]	Planksches Wirkungsquantum
$H$	[J]	Aktivierungsenthalpie
$I_{sc}$	[mA]	Kurzschlussstrom
$IQE$	[%]	interne Quanteneffizienz
$J_x$	[1/s]	Diffusionsstrom (1D)
$J_0$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Sättigungsstromdichte
$J_{01}, J_{02}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Rekombinationsstromdichte
$J_{ph}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	photogenerierte Stromdichte
$J_{mpp}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Stromdichte am Punkt maximaler Leistung
$J_{sc}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Kurzschlussstromdichte
$k$		Extinktionskoeffizient
$k_B$	[J/K]	Boltzmannkonstante
$m_0$	[kg]	Elektronenmasse
$m_{e\Gamma}^*, m_{eL}^*, m_{lh}^*, m_{hh}^*$	[m <sub>0</sub> ]	effektive Massen
$M$	[1/cm <sup>2</sup> ]	Menge pro Fläche
$N_C, N_V$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Zustandsdichte Leitungsband, Valenzband
$n, n_{mod}$		Brechungsindex
$n$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Elektronendichte
$n, n_1, n_2$		Diodenqualitätsfaktoren

$n_e$		Elektron-Loch-Paar
$n_i$	[1/cm <sup>3</sup> ]	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$N_{trap}$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Störstellenkonzentration
$n_\lambda$		Photonenzahl
$P_{el}, P_{PV}, P_{rad}, P_{St}$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Leistungsdichte
$R, R_{Au}, R_{Messung}, R_{PV}$	[%]	Reflexion
$R_{Auger}$	[1/cm <sup>3</sup> s]	Auger-Rekombinationsrate
$R_{front}$	[1/cm <sup>2</sup> s]	Grenzflächenrekombinationsrate
$R_p$	[ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	Parallelwiderstand
$R_{rad}$	[1/cm <sup>3</sup> s]	strahlende Rekombinationsrate
$R_s$	[ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	Serienwiderstand
$R_{SRH}$	[1/cm <sup>3</sup> s]	SRH-Rekombinationsrate
$S$	[J]	Entropie
$S, S_{n0}, S_{p0}$	[cm/s]	Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$SR$	[A/W]	spektrale Empfindlichkeit
$t$	[s]	Zeit
$T$	[°C, K]	Temperatur
$T_k$	[V/°C, A/°C, %/°C]	Temperaturkoeffizient
$V$	[V]	Spannung
$V_{Ga}, V_{Ga}^0, V_{Ga}^+$		Ga-Leerstelle
$V_{mpp}$	[V]	Spannung am Punkt maximaler Leistung
$V_{oc}$	[V]	Leerlaufspannung
$Zn_i^+$		interstitielles Zn-Atom
$Zn_{Ga}^-$		substitutionelles Zn-Atom
$\alpha$	[cm <sup>-1</sup> ]	Absorptionskoeffizient
$\Delta E_g$	[eV]	Änderung des Bandabstands
$\epsilon_k$		Emissivität
$\eta$	[%]	Wirkungsgrad
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\lambda_{gap}$	[nm]	dem Bandabstand entsprechende Wellenlänge
$\mu_{dop}$	[cm <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit in Abhängigkeit der Dotierung
$\mu_n, \mu_p$	[cm <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit Elektronen, Löcher
$\mu_{min}, \mu_d$	[cm <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit: Fitparameter im Arora-Modell
$\nu_0$	[1/s]	Anlauffrequenz
$\pi$		Kreiszahl
$\sigma$	[W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> ]	Stefan-Boltzmann-Konstante
$\tau_n, \tau_p$	[s]	Lebensdauer der Elektronen, Löcher
$\tau_{Auger}$	[s]	Lebensdauer der Auger-Rekombination
$\tau_{rad}$	[s]	Lebensdauer der strahlenden Rekombination
$\tau_{SRH}$	[s]	Lebensdauer der SRH-Rekombination
$\Phi$		Photonrecyclingfaktor
$\chi_0$	[eV]	Elektronenaffinität

# Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
Al	Aluminium
AlGaAs	Aluminiumgalliumarsenid
AlGaAsSb	Aluminiumgalliumarsenidantimonid
AlGaSb	Aluminiumgalliumantimonid
AlN	Aluminiumnitrid
AM1.5g	Geeichtes Spektrum der Globalstrahlung (Air Mass 1.5, global)
ARC	Antireflexbeschichtung (anti reflexion coating)
BB	Schwarzkörperstrahler (black body)
BGN	Bandlückenverengung (bandgap narrowing)
BSF	Rückseitenpassivierung (back surface field)
Cd	Cadmium
Cs	Cäsium
DETe	Diethyltellur
EQE	externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor
FSF	Vorderseitenpassivierung (front surface field)
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
GaSb	Galliumantimonid
Ge	Germanium
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
IQE	interne Quanteneffizienz
ISE	Institut für Solare Energiesysteme
IV	Strom-Spannung
MgF <sub>2</sub>	Magnesiumfluorid
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie (metalorganic vapour phase epitaxy)
MPP	Punkt maximaler Leistung (maximal power point)
O	Sauerstoff
PR	Photonrecycling
PV	Photovoltaik
QE	Quanteneffizienz
QNZ	Quasi-Neutrale-Zone
RLZ	Raumladungszone
Sb	Antimon
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid

SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SRH	Shockley-Read-Hall
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tantaloxid
Te	Tellur
TPV	Thermophotovoltaik
Zn	Zink

**Anmerkung:**

Nach Änderung des internationalen Standards werden die Dezimalstellen mit einem „Komma“ abgetrennt. In dieser Arbeit wurde dafür noch der „Punkt“ verwendet.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. SCHÄFFLER, F. HOLZ, M. MÜLLER: *Anforderungen an autarke Stromversorgungen am Beispiel von Umweltmessstationen*. In: *20. Symposium photovoltaischer Solarenergie*, Seiten 278–283, 2005.
- [2] L.M. FRAAS, R. BALLANTYNE, S. HUI S.-Z. YE S. GREGORY J. KEYES J. AVERY D. LAMSON B. DANIELS: *Commercial GaSb Cell and Circuit Development for the Midnight Sun TPV Stove*. In: *4th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 480–487, 1998.
- [3] M.A. GREEN: *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Applications*. University of New South Wales, Rosebery, NSW 2033, 1982.
- [4] P. WÜRFEL: *Physik der Solarzelle*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [5] A.L. FAHRENBRUCH, R.H. BUBE: *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press, New York, 1983.
- [6] S. KOLODINSKI, J.H. WERNER, T. WITTCHEN H.J. QUEISSER: *Quantum efficiencies exceeding unity due to impact ionization in silicon solar cells*. *Appl. Phys. Lett.*, 63(17):2405–2407, 1993.
- [7] M. ZENKER: *Thermophotovoltaische Konversion von Verbrennungswärme*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2001.
- [8] C. SCHLEMMER: *Selektive Emittier in der Thermophotovoltaik durch Strukturierung von Metalloberflächen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2002.
- [9] A. LICCIULLI, D. DISO, G. TORSSELLO S. TUNDO A. MAFFEZZOLI M. LOMASCOLO M. MAZZER: *The challenge of high-performance selective emitters for thermophotovoltaic applications*. *Semicond. Sci. Tech.*, 18:174–183, 2003.
- [10] L.M. FRAAS, J.E. AVERY, P.E. GRUENBAUM V.S. SUNDARAM K. EMERY R. MATSON: *Fundamental Characterization Studies of GaSb Solar Cells*. In: *Proc. 22nd IEEE PV Specialists Conference*, Seiten 80–84, 1991.
- [11] V.M. ANDREEV, V.P. KHVOSTIKOV, E.V. PALEEVA S.V. SOROKINA M.Z. SHVARTS: *GaAs and GaSb based solar cells for concentrator and thermophotovoltaic applications*.

- In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seiten 143–146, 1996.
- [12] O.V. SULIMA, A.W. BETT: *Fabrication and Simulation of GaSb Thermophotovoltaic Cells*. Sol. En. Mater. Sol. Cells, 66:533–540, 2001.
- [13] C. ALGORA, D. MARTÍN: *Modelling and Manufacturing GaSb TPV Converters*. In: *5th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 452–461, 2003.
- [14] A.W. BETT, O.V. SULIMA: *GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators*. Semicond. Sci. Tech., 18:184–190, 2003.
- [15] J. ASCHABER: *Thermophotovoltaische Energiekonversion unter Verwendung selektiver Infrarotemitter*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Konstanz, 2004.
- [16] E. NELSON, R.: *A brief history of thermophotovoltaic development*. Semicond. Sci. Tech., 18(5):S141 – S143, 2003.
- [17] L.M. FRAAS, J.E. AVERY, V.S. SUNDARAM V.T. DINH T.M. DAVENPORT J.W. YERKES J.M. GEE K.A. EMERY: *Over 35% efficient GaAs/GaSb stacked concentrator cell assemblies for terrestrial applications*. In: *Proc. 21st IEEE PV Specialists Conference*, Seiten 190–195, 1990.
- [18] SIEMENS AG: <http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/zeitschrift/heft1-00/artikel09/>.
- [19] A. LAMBRECHT, H. BÖTTNER, J. NURNUS: *Thermoelectric Energy Conversion - Overview of a TPV Alternative*. In: *6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 24–32, 2004.
- [20] G. PALFINGER, B. BITNAR, W. DURISCH J.C. MAYOR D. GRUTZMACHER J. GOBRECHT: *Cost estimate of electricity produced by TPV*. Semicond. Sci. Tech., 18:254–261, 2003.
- [21] P.S. DUTTA, H.L. BHAT, V. KUMAR: *The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material*. J. Appl. Phys., 81(9):5821–5870, 1997.
- [22] O.V. SULIMA, A.W. BETT, G.M. MAUK B.Y. BER P.S. DUTTA: *Diffusion of Zn in TPV materials: GaSb, InGaSb, InGaAsSb and InAsSbP*. In: *5th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 402–413, 2002.
- [23] H. BRACHT, H.H. SILVESTRI, I.D. SHARP E.E. HALLER J.L. HANSEN A. NYLANDSTED LARSEN: *Dopant- and self-atom diffusion in semiconductor isotope multilayer structures*. Arbeitsgruppe Bracht, Universität Münster; nicht veröffentlicht.
- [24] A.S. KYUREGYAN, V.M. STUCHEBNIKOV: *Diffusion of zinc in gallium antimonide*. Soviet Physics Semiconductors, 4(8):1365–1367, 1971.



- [25] B. TUCK: *Atomic Diffusion in III-V Semiconductors*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988.
- [26] R.L. LONGINI: *Rapid zinc diffusion in gallium arsenide*. *Solid State Electron*, 5(3):127–130, 1962.
- [27] G.J. CONIBEER, A.F.W. WILLOUGHBY, C.M. HARDINGHAM V.K.M. SHARMA: *Zinc diffusion in tellurium doped gallium antimonide*. *Materials for Optoelectronics*, 6(1-2):21–25, 1996.
- [28] S. YU, T.Y. TAN, U. GÖSELE: *Diffusion mechanism of zinc and beryllium in gallium arsenide*. *J. Appl. Phys.*, 69(6):3547–3565, 1991.
- [29] J. MIMKES, V. SESTAKOVA, K.M. NASSR M. LUEBBERS B. STEPANEK: *Diffusion mobility and defect analysis in GaSb*. *J. Crystal Growth*, 187(3-4):355–362, 1998.
- [30] F.C. FRANK, D. TURNBULL: *Mechanism of diffusion of copper in germanium*. *Phys. Rev.*, 104:617–618, 1956.
- [31] U. GÖSELE, F. MOREHEAD: *Diffusion of zinc in gallium arsenide: A new model*. *J. Appl. Phys.*, 52(7):4617–4619, 1981.
- [32] A.W. BETT, S. KESER, O.V. SULIMA: *Study of Zn diffusion into GaSb from the vapour and liquid phase*. *J. Crystal Growth*, 181:9–16, 1997.
- [33] S.F. DA CUNHA, J. BOUGNOT: *Diffusion and Solubility of Zn in GaSb*. *Phys. Stat. Sol.*, A(22):205–208, 1974.
- [34] V.S. SUNDARAM, P.E. GRUENBAUM: *Zinc diffusion in GaSb*. *J. Appl. Phys.*, 73(8):3787, 1993.
- [35] S.P. NICOLS, H. BRACHT, M. BENAMARA Z. LILIENTAL-WEBER E.E. HALLER: *Mechanism of zinc diffusion in gallium antimonide*. *Physica B*, 308-310:854–857, 2001.
- [36] O.V. SULIMA: *nicht veröffentlichte Forschungsarbeiten am Fraunhofer ISE*.
- [37] H. BRACHT, M. NORSENG, E.E. HALLER K. EBERL-M. CARDONA: *Enhanced and retarded Ga self-diffusion in Si and Be doped GaAs isotope heterostructures*. *Solid State Communications*, 112:301–314, 1999.
- [38] H. BRACHT, S. BROTZMANN: *Zinc diffusion in gallium arsenide and the properties of gallium interstitials*. *Phys. Rev. B*, 71(11), 2005.
- [39] S. KESER: *Herstellung und Charakterisierung von GaSb-Photovoltaikzellen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 1997.
- [40] SIMS-MESSUNG: *RTG Mikroanalyse GmbH, 12489 Berlin*.
- [41] M. TRAPP: *mündliche Mitteilung; RTG Mikroanalyse GmbH, 12489 Berlin*.

- [42] M. BRESELGE: *Simulation von III-V-Kaskadensolarzellen und Charakterisierung optischer Materialparameter*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2003.
- [43] CH. GIESEN, M. HEUKEN, F. DIMROTH A.W. BETT-T. HANNAPPEL Z. KOLLONITSCH K. MÖLLER M. SEIP J. KOCH A. GREILING: *MOVPE growth of Sb-based semiconductors in a 9×2-inch Planetary Reactor*. In: *6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 267–275, 2004.
- [44] H. BRACHT, M.S. NORSENG, E.E. HALLER K. EBERL: *Zinc diffusion enhanced Ga diffusion in GaAs isotope heterostructures*. *Physica B*, 308-310:831–834, 2001.
- [45] H. BRACHT: *mündliche Mitteilung*.
- [46] W. SHOCKLEY, J.L. MOLL: *Solubility of flaws in heavily-doped semiconductors*. *Phys. Rev*, 119(5):1480–1482, 1960.
- [47] J. PHILIBERT: *Atom movements diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis Cedex A, France, Les Editions de Physique Auflage, 1991.
- [48] A.W. BETT, S. KESER, G. STOLLWERCK O.V. SULIMA: *Large-area GaSb Photovoltaic cells*. In: *Proc. of 3rd NREL Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 41–53, 1997.
- [49] O.V. SULIMA, A.W. BETT, J. WAGNER: *Anodic Oxidation of GaSb in Acid-Glycol-Water Electrolytes*. *J. Electrochem. Soc.*, 147(4):1910–1914, 2000.
- [50] A.G. MILNES, A.Y. POLYAKOV: *Review: Gallium Antimonide Device Related Properties*. *Solid-State Electronics*, 36(6):803–818, 1993.
- [51] V.W.L. CHIN: *Electron mobility in GaSb*. *Solid State Electronics*, 38(1):59–67, 1995.
- [52] M. HAKALA, M.J. PUSKA, R.M. NIEMINEN: *Native defects and self-diffusion in GaSb*. *J. Appl. Phys.*, 91(8):4988–4994, 2002.
- [53] C.C. LING, M.K. LUI, S.K. MA X.D. CHEN-S. FUNG C.D. BELING: *Nature of the acceptor responsible for p-type conduction in liquid encapsulated Czochralski-grown undoped gallium antimonide*. 384-386, 85(3):384–386, 2004.
- [54] C. AGERT: *MOVPE of GaSb-based materials and solar cell structures*. Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Universität Marburg, 2001.
- [55] F. DIMROTH, C. AGERT, A.W. BETT: *Growth of Sb-based materials by MOVPE*. *J. Crystal Growth*, 248:265–273, 2003.
- [56] V. HINKOV: *Untersuchung an GaSb-basierenden MOVPE-Strukturen und Solarzellen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2001.

- [57] R. BECKERT: *Charakterisierung von Infrarot empfindlichen Photovoltaikzellen*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2001.
- [58] F. DIMROTH: *Patent beantragt*.
- [59] WOLFRAM RESEARCH: *Inc. 100 Trade Center Drive Champaign, IL, USA, www.wolfram.com*.
- [60] MACLEOD ESSENTIAL: *Thin Film Center Inc., 2745 E Via Rotonda, Tucson AZ, USA, www.thinfilmcenter.com*.
- [61] A. BLUG: *Optimierung des spezifischen Kontaktwiderstandes von GaAs-Konzentratorsolarzellen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 1995.
- [62] G. STOLLWERCK: *Entwicklung eines hocheffizienten GaAs/GaSb Tandem Konzentration Solarzellen Moduls*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 1998.
- [63] K. EMERY: *Characterizing thermophotovoltaic cells*. *Semicond. Sci. Tech.*, 18:228–231, 2003.
- [64] A. GOMBERT: *persönliche Mitteilung*.
- [65] T. SCHLEGL, F. DIMROTH, A. OHM und A.W. BETT: *TPV Modules Based On GaSb Structures*. In: *6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Seiten 285–293, 2004.
- [66] M. LEVINSHTEIN, S. RUMYANTSEV, M. SHUR: *Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb*. World Scientific Publishing, 1996.
- [67] J.C.C. FAN: *Theoretical Temperature Dependence of Solar Cell Parameters*. *Solar Cells*, 17:309–315, 1985.
- [68] J.O. SCHUMACHER: *Numerical simulation of silicon solar cells with novel cell structure*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, 2000.
- [69] R.K. AHRENKIEL, D.J. DUNLAVY, B.M. KEYES S.M. VERNON-T.M. DIXON S.P. TOBIN K.L. MILLER R.E. HAYES: *Ultralong minority-carrier lifetime epitaxial GaAs by photo recycling*. *Appl. Phys. Lett.*, 55(11):1088–1090, 1989.
- [70] G. STOLLWERCK, O.V. SULIMA, A.W. BETT: *Characterization and Simulation of GaSb Device-Related Properties*. *IEEE Trans. Electron Devices*, 47:448–457, 2000.
- [71] G. LETAY: *Modellierung von III-V Solarzellen*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Konstanz, 2003.
- [72] ISE, INTEGRATED SYSTEMS ENGINEERING: *DESSIS*. ISE Zürich, Release 8.5, Part 11 Auflage.

- [73] D. MARTÍN, C. ALGORA: *Temperature-dependent GaSb material parameters for reliable thermophotovoltaic cell modelling*. *Semicond. Sci. Tech.*, 19:1040–1052, 2004.
- [74] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN: *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.
- [75] S.C. JAIN, J.M. MCGREGOR, D.J. ROULSTON: *Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors*. *J. Appl. Phys.*, 68(7):3747–3749, 1990.
- [76] A. BIGNAZZI, A. BOSACCHI, R. MAGNANINI: *Photoluminescence study of heavy doping effects in Te-doped GaSb*. *J. Appl. Phys.*, 81(11):7540–7547, 1997.
- [77] K. HJELT, T. TUOMI: *Photoluminescence and electrical properties of MOVPE-grown zinc-doped gallium antimonide on gallium arsenide*. *J. Crystal Growth*, 170:794–798, 1997.
- [78] S.M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York.
- [79] R. BECKERT, K. BÜCHER: *Investigation of temperature effects in GaSb-based (thermo-) photovoltaic cells based on infrared spectral response measurements*. In: *Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seite 1740, 1997.
- [80] D.E. ASPNES, A.A. STUDNA: *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. *Phys. Rev. B*, 27(2):985–1009, 1983.
- [81] B.O. SERAPHIN, H.E. BENNETT: *Optical Properties of III-V Compounds*. Academ. Press Inc., New York, 1975.
- [82] O. AMBACHER: *schriftliche Mitteilung an A.W. Bett vom 6.1.1998*.
- [83] G. GHEZZI, R. MAGNANINI, A. PARISINI B. ROTELLI-L. TARRICONE A. BOSACCHI S. FRANCHI: *Concentration dependence of optical absorption in tellurium-doped GaSb*. *Semicond. Sci. Technol.*, 12:858–866, 1997.
- [84] J.F. CHEN, A.Y. CHO: *Tellurium doping study of GaSb grown by molecular beam epitaxy using SnTe*. *J. Crystal Growth*, 111:619, 1991.
- [85] O.V. SULIMA, N.N. FALEEV, A.B. KAZANTSEV A.M. MINTAIROV-A. NAMAZOV: *Low-Temperature Zn Diffusion for GaSb Solar Cell Structures Fabrication*. In: *Proc. of 4th European Space Power Conference*, Seiten 641–644, 1995.
- [86] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Num. Data and Func. Relationships in Science and Technology Vol. 17a III-V Semiconductors*. Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [87] S. ADACHI: *Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb and InPAsSb: Key properties for a variety of 2–4  $\mu\text{m}$  optoelectronic device applications*. *J. Appl. Phys.*, 61(10):4869–4876, 1987.

- [88] I. VURGAFTMAN, J. R. MEYER, L. R. RAM-MOHAN: *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*. J. Appl. Phys., 89(11):5851–5875, 2001.
- [89] F. SAADALLAH, N. YACOUBI, F. GENTY C. ALIBERT: *Photothermal investigations of thermal and optical properties of GaAlAsSb and AlAsSb thin layers*. J. Appl. Phys., 94(8):5041–5048, 2003.
- [90] F. DIMROTH: *mündliche Mitteilung*.
- [91] R. FERRINI, M. PATRINI, S. FRANCHI: *Optical functions from 0.02 to 6 eV of  $Al_xGa_{1-x}Sb/GaSb$  epitaxial layers*. J. Appl. Phys., 84(8):4517–4524, 1998.
- [92] H. AIT KACI, D. BOUKREDIMI, M. MEBARKI: *Band Discontinuities of Perfectly Lattice-Matched GaSb(n)/GaAlAsSb(p)/GaSb(p) Double Heterojunction*. Phys. Stat. Sol. a, 163(101):101–106, 1997.
- [93] CROSSLIGHT SOFTWARE INC.: <http://www.crosslight.com>; *Daten nicht mehr online verfügbar*.
- [94] K. HORIO, H. YANAI: *Numerical modeling of heterojunctions including the thermionic emission mechanism at the heterojunction interface*. IEEE Trans. Electron Devices, 37(4):1093–1098, 1990.
- [95] S. SEARLES, D.L. PULFREY, T.C. KLECKNER: *Analytical Expressions for the Tunnel Current at Abrupt Semiconductor-Semiconductor Heterojunctions*. IEEE Trans. Electron Devices, 44(11):1997, 1851–1856.
- [96] D. SCHRÖDER: *Modelling of Interface Carrier Transport for Device Simulation*. S. Selberherr, Springer-Verlag, Wien-New York, 1994.
- [97] I. REY-STOLLE, C. ALGORA: *High-Irradiance Degradation Tests on Concentrator GaAs Solar Cells*. Progress in Photovoltaics, 11(4):249–254, 2003.
- [98] I. REY-STOLLE, C. ALGORA: *Reliability and Degradation of High Concentrator GaAs Solar Cells*. In: *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seiten 2223–2226, 2001.
- [99] S. VAN RIESEN, A.W. BETT, G.P. WILLEKE: *Accelerated Ageing Tests on III-V Solar Cells*. In: *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Seiten 837–840, 2003.
- [100] M.M. SANFACON, S.T. TOBIN: *Analysis of AlGaAs/GaAs Solar Cell Structures by Optical Reflectance Spectroscopy*. IEEE Trans. Electron Devices, 37(2):450–454, 1990.
- [101] K.R. MACINTOSH: *Lumps, Humps and Bumps: Three Detrimental Effects in the Current-Voltage Curve of Silicon Solar Cells*. Doktorarbeit, University of New South Wales, Australien, 2001.

- [102] PC1D: *University of New South Wales, Australien*, <http://www.pv.unsw.edu.au/pc1d/>.
- [103] PLANSEE AG: [www.plansee.com](http://www.plansee.com).
- [104] J. ASCHABER: *Zeichnung mit ProEngineer*, <http://proe.cad.de/>.

# Veröffentlichungen

- T. Schlegl, F. Dimroth, A. Ohm, A.W. Bett: TPV modules based on GaSb structures, In: 6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, 2004, 285-293
- T. Schlegl, P. Abbott, S. van Riesen, A.W. Bett: Degradation study of MOVPE-grown and Zinc-diffused GaSb cells for thermophotovoltaic applications, In: 6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, 2004, 387-395
- T. Schlegl, O.V. Sulima, A.W. Bett: The influence of surface preparation on Zn-diffusion processes in GaSb, In: 6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, 2004, 396-403
- T. Aicher, P. Kästner, A. Gopinath, A. Gombert, A.W. Bett, T. Schlegl, C. Hebling, J. Luther: Development of a novel TPV power generator, In: 6th Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, 2004, 71-78
- T. Schlegl, P. Abbott, T. Aicher, F. Dimroth, G. Siefer, R. Szolak, A.W. Bett: GaSb based PV modules for a TPV generator system, In: Proc. of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, S. 258-261.
- G. Siefer, P. Abbott, T. Schlegl, A.W. Bett: Determination of the temperature coefficients of various III-V solar cells, In: Proc. of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, S. 495-498.





# Vielen Dank

Um diese Arbeit zum Erfolg führen zu können, durfte ich von vielen Seiten Unterstützung in Anspruch nehmen. Ganz besonders danken möchte ich

der DEUTSCHEN BUNDESSTIFTUNG UMWELT, DBU, die mir durch das Gewähren eines Stipendiums das Anfertigen dieser Arbeit ermöglichte.

PROF. DR. WERNER WEGSCHEIDER für die Betreuung dieser lehrstuhlfremden Arbeit und das wichtige Gefühl, „gut aufgehoben“ zu sein.

DR. ANDREAS BETT für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die vielen lehrreichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

HD DR. HARTMUT BRACHT für die sehr fruchtbare und freundschaftliche Kooperation bei der Erforschung der Zn-Diffusion.

DR. FRANK DIMROTH für das Wachsen der MOVPE-Strukturen zur Herstellung der PV-Zellen.

DR. JOHANNES ASCHABER für die unzähligen anregenden und aufheiternden Gespräche über thermophotovoltaische und andere Themen und für viele gemeinsame Unternehmungen außerhalb der TPV.

DR. GERGÖ LETAY für die Unterstützung bei allen denkbaren Problemen insbesondere auch bei der Simulation und die stete Hilfsbereitschaft.

MARTIN HERMLE für lehrreiche Diskussionen und die kompetente Hilfe bei der Fehlersuche in der Simulation.

SASCHA VAN RIESEN für viele abwechslungsreiche und informative Gespräche, auch physikalischen und technologischen Inhalts.

GERALD SIEFER für zahlreiche Messungen, vielfältige Hilfe und das ständige Verbreiten guter Laune.

DR. PAUL ABBOTT für hilfreiche Diskussionen und den unvergleichlich englischen Humor.

ASTRID OHM für die Unterstützung bei der Zelltechnologie und die vielen prozessierten Zellen.

ELISABETH SCHÄFER für die Zuverlässigkeit ihrer unzähligen Messungen.

JAN SCHÖNE für Untersuchungen am TEM und das gegenseitige Aufmuntern beim Schreiben.

JOHANNES SEIZ für die Unterstützung bei der erfolgreichen Herstellung der Module.

ARMIN BÖSCH für Beratung und tatkräftige Hilfe bei technischen Problemen.

ROBERT SZOLAK für die Charakterisierungen am TPV-System.

CARSTEN BAUR für viele Messungen am GIMO.

UTE SCHUBERT und DR. OLEG SULIMA für das Beibringen der Diffusions- und Zelltechnologie.

DR. CARSTEN AGERT, WERNER CEBULLA, SEBASTIAN GÖLZ, DR. JÜRGEN KUHN und STEFAN WILLKOFER für je nach Gelegenheit kritische oder aufmunternde, jedenfalls immer hilfreiche Anmerkungen und für willkommene Ablenkungen von der Arbeit.

Der ganzen III-V-Gruppe und der Abteilung SWT für die sehr angenehme Atmosphäre.

Meiner Mutter. Ihrer Unterstützung durfte ich mir jederzeit gewiss sein.

Ich möchte mich auch bei all denjenigen bedanken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die ich hier nicht namentlich erwähnt habe. Herzlichen Dank.