

## Kapitel 3

# Stromtransport – Theorie und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen zum Verständnis der Transporteigenschaften von kristallinen und polykristallinen Halbleitern dargelegt. Die dabei am einfachsten zugängliche Eigenschaft ist die Leitfähigkeit, deren Größe jedoch durch den dominierenden Transportmechanismus, der Anzahl und Art der daran beteiligten Ladungsträger und deren Beweglichkeit bestimmt wird. Wesentlichen Einfluss auf diese Parameter üben dabei die Temperatur, die kristallinen Eigenschaften und die Anwesenheit bzw. Anzahl von intrinsischen und extrinsischen Defekten bzw. Dotieratomen aus. Die Methode der Hall-Messung erlaubt, diese vielfältigen Beiträge zur Leitfähigkeit in gewissem Rahmen zu separieren.

Ausführlich werden die Auswirkungen von Korngrenzen auf den Transport der Ladungsträger in Halbleitern diskutiert, da in dieser Arbeit ihr limitierender Einfluss auf die Leitfähigkeit von polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub> identifiziert wurde. In Kap. 7 wird dann ein für polykristallines Si erstelltes Korngrenzen-Modell auf den ternären Verbindungshalbleiter CuGaSe<sub>2</sub> übertragen.

### 3.1 Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen<sup>1</sup> und Beweglichkeiten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschliesslich mit Hilfe der Van-der-Pauw Methode [86] durchgeführt. Bei einer jeweils vorgegebenen Temperatur werden die Schichtleitfähigkeit  $\sigma$  und die Hall-Konstante  $R_H$  bestimmt. Mittels der Hall-

<sup>1</sup>In von Bandtransport abweichenden Fällen werden allerdings nur scheinbare Konzentrationen und Beweglichkeiten bestimmt.

Konstanten wird die Konzentration der freien Ladungsträger berechnet und durch die Kenntnis der Leitfähigkeit ergibt sich damit die Hall-Beweglichkeit  $\mu_{Hall}$ .

#### 3.1.1 Leitfähigkeit

Nach dem klassischen Drude-Modell erfährt eine freie Ladung  $q$  der Masse  $m$  in einem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  eine konstante Beschleunigung:

$$\mathbf{a} = \frac{q}{m} \mathbf{E} \quad (3.1)$$

Aufgrund der Streuung an den Atomen des Kristallgitters stellt sich jedoch in einem Leiter nach einer charakteristischen Zeit  $\tau$ , die im Mittel zwischen zwei Streueignissen vergeht, eine konstante *Driftgeschwindigkeit* der Ladungsträger ein [87]:

$$\mathbf{v}_d = -\mu_d \mathbf{E} \quad (3.2)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen Feld und Driftgeschwindigkeit wird dabei als *Driftbeweglichkeit*  $\mu_d$  definiert:

$$\mu_d = \frac{q\tau}{m} \quad (3.3)$$

Mit der Dichte  $n$  der Ladungsträger und ihrer Ladung  $q$  kann aus der Driftgeschwindigkeit die Stromdichte

$$\mathbf{j} = -qn\mathbf{v}_d = \sigma\mathbf{E} \quad (3.4)$$

angegeben werden. Für die Leitfähigkeit ergibt sich mit Gl. 3.2  $\sigma = qn\mu$ .

Im allgemein gültigen Fall von Elektronen- und Löcherbeitrag zur Leitfähigkeit eines Halbleiters gilt nun:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p). \quad (3.5)$$

mit  $n, p$  als Ladungsträgerkonzentrationen und  $\mu_n$  und  $\mu_p$  als Beweglichkeiten. In der Regel (s.u.) überwiegt jedoch der Beitrag einer Ladungsträgersorte und für einen p-Halbleiter gilt dann:

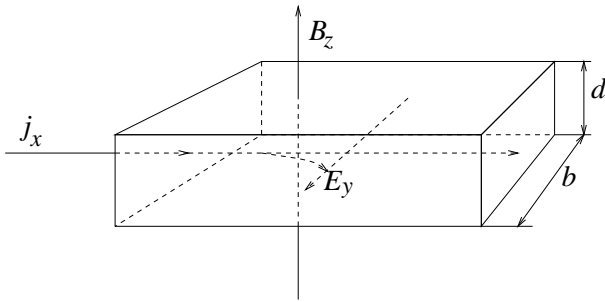
$$\sigma = q(\mu_p p) \quad (3.6)$$

### 3.1.2 Hall-Effekt

Der Hall-Effekt [87, 51] ist die direkte Konsequenz aus der im Magnetfeld wirkenden Lorentzkraft  $\mathbf{F}$  auf mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegte Ladungen  $Q$ :

$$\mathbf{F} = Q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.7)$$

Prägt man eine Stromdichte  $j_x$  in  $x$ -Richtung in einen Leiter ein und es herrscht ein Magnetfeld in  $z$ -Richtung, so bildet sich ein elektrisches Feld in  $y$ -Richtung aus, dessen Betrag proportional zu diesen beiden Größen ist (Abb. 3.1):



**Abbildung 3.1:** Entstehung der Hall-Spannung.  $b$  und  $d$  bezeichnen Breite und Dicke der Probe.

$$E_y = R_H j_x B_z \quad (3.8)$$

Die Proportionalitätskonstante  $R_H$  wird dabei als Hall-Konstante bezeichnet. Ihre Bestimmung erfolgt aus den für den Hall-Effekt relevanten Größen  $B_z$ ,  $E_y = \frac{U_y}{b}$  und  $j = \frac{I}{b \cdot d}$ , die einer direkten Messung zugänglich sind. Die Hallkonstante berechnet sich aus dem Kräftegleichgewicht

$$qB_z v_x = -eE_y \quad (3.9)$$

im allgemeinen Fall zu:

$$R_H = r \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (3.10)$$

$r$  stellt den *Hallfaktor* dar, der später diskutiert wird. Aus der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetz erfolgt in den meisten Fällen eine Vereinfachung:

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \quad (3.11)$$

wobei  $N_C$  und  $N_V$  die Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband bezeichnen,  $E_G$  die Energie der Bandlücke und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte bedeuten. Überwiegt eine der beiden Ladungsträgersorten, so folgt daraus eine entsprechende Abnahme der Dichte der anderen.

Im Fall des hoch kompensierten  $\text{CuGaSe}_2$ , das sich wie in Kap. 7 noch gezeigt wird, ausschließlich durch einen Akzeptor und einen flachen kompensierenden Donator beschreiben lässt, sind Akzeptor- und Donatorkonzentrationen vergleichbar. Die bei allen Temperaturen ionisiert vorliegenden flachen Donatoren geben ihre Elektronen zwar stets ab, stellen aber keine freien Elektronen im Leitungsband zur Verfügung, da sie die in höherer Konzentration vorhandenen Akzeptoren absättigen. Ein Beitrag zur Hallspannung wird also von den Elektronen nicht geleistet.

Eine andere Situation liegt jedoch bei hohen Temperaturen vor, wenn *Eigenleitung* vorliegt, d.h. Ladungsträger direkt von Band zu Band angeregt werden. Dabei wird zwar durch jedes ins Leitungsband angeregte Elektron auch ein zur Leitung beitragendes Loch im Valenzband erzeugt, da aber in aller Regel die effektiven Massen der Elektronen geringer und daher ihre Beweglichkeiten höher sind, überwiegt bei Eigenleitung der Beitrag der Elektronen.

Dies ist unter einer realistischen Annahme von  $\mu_n/\mu_p = 690$  und sonstigen für  $\text{CuGaSe}_2$  typischen Größen in [22] simuliert worden. Dabei wurde gezeigt, dass erst bei Temperaturen oberhalb 800 K ein Beitrag der Elektronen zur Hallspannung zu erwarten ist. Damit ist in (3.10)  $n \frac{\mu_n}{\mu_p}$  gegen  $p$  vernachlässigbar und die Bestimmung von  $p$  vereinfacht sich zu:

$$p = \frac{r}{eR_H} \quad (3.12)$$

Für die Berechnung der Ladungsträgerdichte muss nun noch die Größe  $r$  ermittelt werden. Sie bestimmt den Unterschied zwischen der *Hallbeweglichkeit*  $\mu_{Hall}$  und der *Driftbeweglichkeit*  $\mu_d$  und ist definiert durch

den Quotienten aus dem Ensemblemittelwert  $\langle \tau^2 \rangle$  und dem Quadrat  $\langle \tau \rangle^2$  der mittleren freien Flugzeit  $\tau$  zwischen zwei Streueignissen [51]. Für verschiedene Streumechanismen ergeben sich unterschiedliche Werte  $1 \leq r < 2$ , die z.B. zu  $r = 1$  für Streuung an neutralen Defekten, zu  $r = 1.18$  für Elektron-Phonon Streuung und zu  $r = 1.93$  für Streuung an ionisierten Störstellen bestimmt werden [51].

Allerdings kann  $r$  temperaturabhängig sein und bis zu 30 % auch bei gleichem Streumechanismus variieren (aus [88]). Da keine theoretischen Überlegungen für  $r$  bei I-III-VI<sub>2</sub> Verbindungen existieren, wird im folgenden  $r = 1$  angenommen. Für polykristalline Halbleiter ist diese Näherung üblich, da durch die Vielzahl von unterschiedlichen Streuprozessen eine theoretische Vorhersage nicht mehr zu treffen ist [89]. Schlimmstenfalls kann dies zu einer Unterschätzung der Ladungsträgerkonzentrationen und zu einer Überschätzung der Beweglichkeiten um einen Faktor zwei führen. Bei den sich oftmals im zugänglichen Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen ändernden Werten ist dies jedoch meist unerheblich.

## 3.2 Ladungsträgertransport in den Bändern

Das Kriterium für hoch dotierte Halbleiter ist  $N \cdot a^3 \gg 1$  mit der Konzentration  $N$  der Dotieratome und dem Bohrradius  $a$  (in Å)

$$a \approx 0.53 \cdot \frac{\epsilon_r}{m_{n,p}^*} \quad (3.13)$$

der näherungsweise die Ausdehnung der Wellenfunktion des Zustandes angibt. Unter der Annahme von Isotropie mit der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r = 11$  [90] und der effektiven Löcher Masse  $m_h^* = 1$  für CuGaSe<sub>2</sub> ergibt sich  $a = 5.8 \text{Å}$ . In Kap. 7 werden die maximalen intrinsischen Dotierungen für CuGaSe<sub>2</sub> zu  $N < 1e20 \text{cm}^{-3}$  bestimmt, weshalb  $N \cdot a^3 < 0.02$  ist. Intrinsisches CuGaSe<sub>2</sub> gehört somit zu den leicht dotierten Halbleitern, die durch thermisch aktivierten Transport gekennzeichnet sind.

<sup>2</sup>Die effektive Löcher Masse  $m_h^*$  in Einheiten der Elektronenmasse wurde mit 1 angenommen, da in Literaturangaben eine Vielzahl an Werten für CuGaSe<sub>2</sub> zwischen 0.5 und 1.5 gefunden wurde [22].

Entscheidend für dieses Kriterium ist jedoch die Lokalisierung der Zustände am Fermineiveau: Sind die Zustände lokalisiert, erwartet man bei tiefen Temperaturen aktivierten Transport, während delokalisierte Zustände zu metallischem Verhalten führen.

### 3.2.1 Transportgleichungen

Die in Kap. 7 diskutierten Ladungsträgerkonzentrationen lassen sich im Fall von Bandleitung durchweg unter der Annahme eines kompensierten p-Halbleiters mit einem dominierenden Akzeptor simulieren. Folgende Annahmen und Zusammenhänge wurden dafür verwendet, wobei von einem nicht-degenerierten Halbleiter ausgegangen wurde.

Die Ladungsneutralität eines kompensierten p-Halbleiters mit  $N_A$  Akzeptoren und  $N_D$  Donatoren fordert

$$p + p_a = N_A - N_D \quad (3.14)$$

wobei  $p$  die Dichte der freien Löcher im Valenzband und  $p_a$  die Dichte der mit Löchern besetzten Akzeptoren ist. Die Besetzung von Akzeptoren mit Löchern und die Anzahl der freien Löcher im Valenzband wird beschrieben [91, 92] durch

$$p_a = N_A \left( \frac{1}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)} \right) \quad (3.15)$$

und

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (3.16)$$

wobei  $E_F$  die Fermi Energie,  $E_V$  das Valenzbandmaximum und  $E_a$  die Akzeptorenergie bezeichnen. Mit  $\beta$  wird die Entartung des Akzeptor-Grundzustandes berücksichtigt. Da bei CuGaSe<sub>2</sub> die Entartung der Valenzbandkante aufgehoben ist, gilt  $\beta = 1/2$ .  $N_V$  ist die effektive Zustandsdichte im Valenzband und gegeben durch:

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} M_V \quad (3.17)$$

$M_V$  ist die Anzahl der äquivalenten Bandextrema und für direkte HL mit einem Extremum am  $\Gamma$ -Punkt gilt  $M_V = 1$ .

Aus Gl. 3.14 bis 3.17 resultiert die folgende Gleichung für  $p$ :

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \beta N_V \exp\left(-\frac{E_a - E_V}{kT}\right) \quad (3.18)$$

mit der Akzeptorionisierungsenergie  $E_a - E_V$ . Dies liefert eine in  $p$  quadratische Gleichung:

$$p^2 + p(N_D + N'_V) - (N_A - N_D)N'_V = 0 \quad (3.19)$$

mit

$$N'_V = \beta N_V \exp\left(-\frac{E_a - E_V}{kT}\right) \quad (3.20)$$

Bevor Gl. 3.19 vollständig nach  $p$  aufgelöst wird, wird ihr Verhalten für bestimmte Temperaturbereiche kurz diskutiert.

Bei hohen Temperaturen, d.h. für  $kT \gg (E_a - E_V)$ , also  $N'_V \gg N_A$  sind alle Akzeptoren ionisiert und  $p$  strebt gegen den Erschöpfungsbereich:

$$p = N_A - N_D. \quad (3.21)$$

Im Bereich geringerer Temperatur, für den  $N_D < p < N_A$  gilt, ergibt sich

$$p \approx (\beta N_V N_A)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a - E_V}{2kT}\right). \quad (3.22)$$

Dort hat  $\log p$  vs.  $1/T$  eine Steigung, die der halben Akzeptoraktivierungsenergie  $\frac{E_a - E_V}{2k}$  entspricht. Bei noch niedrigerer Temperatur, wenn schließlich  $p < N_D < N_A$  ist, gilt

$$p \approx \frac{\beta N_V (N_A - N_D)}{N_D} \exp\left(-\frac{E_a - E_V}{kT}\right) \quad (3.23)$$

und die Steigung entspricht der vollen Aktivierungsenergie  $\frac{E_a - E_V}{k}$ .

Dieses Verhalten ist in Abb. 3.2 illustriert. Der Bereich, in dem die der halben Aktivierungsenergie entsprechende Steigung erkennbar wird, kann nur für geringe Kompensation, d.h.  $N_D \ll N_A$  aufgelöst werden.

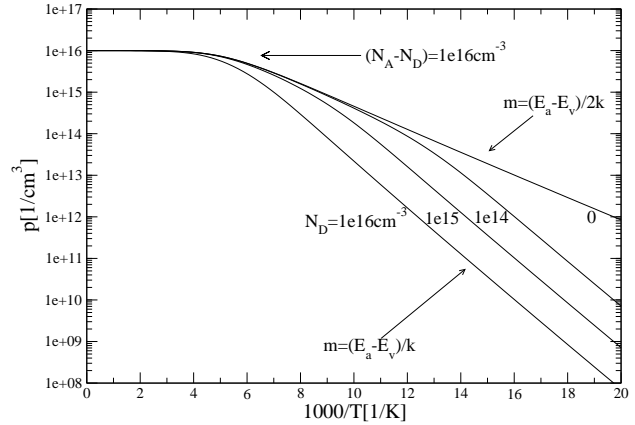
Vollständige Auflösung von Gl. 3.19 führt zu:

$$p = -A + \sqrt{A^2 + \beta N_V (N_A - N_D) \exp(-E_A/kT)} \quad (3.24)$$

wobei  $A$  gegeben ist durch:

$$A = 1/2 (N_D + \beta N_V \exp(-E_A/kT)) \quad (3.25)$$

Durch Anpassen dieser Gleichung mit den gemessenen Daten können die Materialparameter  $N_A$ ,  $N_D$  und  $E_A = E_a - E_V$  extrahiert werden.



**Abbildung 3.2:** Semilogarithmische Darstellung der freien Löcherdichte gegen  $1/T$  für den Fall  $(N_A - N_D) = 1e16 \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_A = 100 \text{ meV}$  und verschiedenen Kompensationsgraden.

Der Fall, dass sogar zwei Akzeptoren  $A_1$  und  $A_2$  den Ladungsträgertransport bestimmen, wurde in [22] simuliert. Aus PL-Untersuchungen wurde, wie bereits in Kap. 2 erläutert, auf die Existenz von zwei Akzeptoren in  $\text{CuGaSe}_2$  geschlossen. Um zu klären, ob auch beide Akzeptoren Löcher für eine thermische Anregung ins Valenzband zur Verfügung stellen, müssen folgende Überlegungen angestellt werden.

Im Fall vorliegender Kompensation legt die Konzentration des Donators die untere Nachweisgrenze  $N_A > N_D$  eines Akzeptors fest. Wie in Kap. 7 noch gezeigt wird, sind die untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten hoch kompensiert und es bleibt daher nur ein sehr kleines Fenster für die Konzentration eines zweiten Akzeptors, dessen Aktivierungsenergie in einer Hallmessung erkennbar ist.

Für den Fall  $N_D < N_{A1} < N_{A2}$  und einer höheren Dichte des tieferen Akzeptors, sind die Aktivierungsenergien beider Akzeptoren auflösbar. Der tiefe Akzeptor bestimmt  $p(T)$  bei hohen Temperaturen, bis er mit fallender Temperatur unter die Konzentration des flacheren Akzeptors ausgefroren ist. Dann erst schließt sich ein Bereich mit der halben bzw. vollen Aktivierungsenergie des flachen Akzeptors an. Dieses Temperaturverhalten konnte z.B. bei In-dotiertem Si nachgewiesen werden (aus [88]). Ist jedoch der flachere Akzeptor der häufigere, dominiert dessen Steigung im gesamten Temperaturbereich.

### 3.2.2 Streumechanismen in Kristallen

Aus der Analyse der temperaturabhängigen Beweglichkeiten kann auf die Streumechanismen der Ladungsträger geschlossen werden. Neben der effektiven Masse beeinflussen vor allem die Stoßzeiten die Beweglichkeit. Elektron-Elektron-Streuung spielt wegen der vergleichsweise geringen Ladungsträgerdichte in Halbleitern keine Rolle.

Üblicherweise sind die Beweglichkeiten in kristallinen Halbleitern durch ein Beweglichkeitsmaximum unterhalb der Raumtemperatur charakterisiert. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Streuung am Potential geladener Störstellen, die auch in diesem Temperaturbereich ionisiert vorliegen können. Da bei Halbleitern die Abschirmung aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte nicht sehr ausgeprägt ist, ist dieser Mechanismus viel effektiver als in Metallen. Nach [93] ist die Mobilität durch Streuung an ionisierten Störstellen gegeben durch

$$\mu \sim \frac{T^{3/2}}{(m_{n,p}^*)^{1/2} \cdot N_I} \quad (3.26)$$

wobei  $N_I$  die Anzahl der ionisierten Störstellen bedeutet. Für Halbleiter, deren Eigenschaften weitergehend erforscht sind, wie z.B. Si, InP oder GaAs, ist es üblich, die Dotierkonzentration über die Beweglichkeit bei  $1N_2$ -Temperatur abzuschätzen [88].

Die Streuung an neutralen Störstellen liefert dagegen einen nicht explizit temperaturabhängigen Beitrag:

$$\mu \sim \frac{m_{n,p}^*}{N_A - N_D - p} \quad (3.27)$$

Oberhalb des Beweglichkeitsmaximums dominiert die Streuung der Ladungsträger an Phononen, die bei Raumtemperatur mit der Debye-Frequenz dominieren, und deren Zahl proportional zur Temperatur ansteigt. Für akustische Phononen gilt die Proportionalität

$$\mu \sim \frac{T^{-3/2}}{(m_{n,p}^*)^{5/2}} \quad (3.28)$$

während für polare Materialien mit teilweise ionischem Charakter der Bindungen auch piezoelektrische Streuung auftritt:

$$\mu \sim \frac{T^{-1/2}}{(m_{n,p}^*)^{3/2}} \quad (3.29)$$

Die oben besprochenen Streumechanismen sind im wesentlichen elastisch. Streuung an optischen Phononen hingegen ist im allgemeinen inelastischer Natur, da die Phononenenergie im Bereich der thermischen Energie der Ladungsträger liegt. Die Temperaturabhängigkeit ist dann nicht mehr durch ein einfaches Exponentialgesetz zu beschreiben. Für eine eingehendere Diskussion dieser Streumechanismen sei auf [94] verwiesen.

Fällt die Beweglichkeit bei Temperaturen unterhalb des Beweglichkeitsmaximums stärker als  $\mu \sim T^{3/2}$  ab, ist dies ein starker Hinweis darauf, dass ein Übergang zur *Hopping*-Leitfähigkeit vorliegt. Ladungsträger tunneln dabei thermisch aktiviert in den Defektbändern und ihre Beweglichkeit ist stark reduziert (siehe Kap. 3.4).

Liegen mehrere Streumechanismen vor, dann muss ihr Beitrag gemäß der Matthiessen-Regel

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1} \quad (3.30)$$

addiert werden.

### 3.3 Streuung an Korngrenzen

Korngrenzen stellen den wesentlichen Unterschied zwischen polykristallinen und epitaktischen oder kristallinen Halbleitern dar, und beeinflussen gewöhnlicherweise in hohem Maße deren elektrische Eigenschaften. Bei polykristallinen Halbleitern werden die Zustände an den Korngrenzen durch Ladungsträger aus dem Volumen der Kristallite besetzt. Im wesentlichen existieren drei Mechanismen, die die elektrischen Eigenschaften verändern:

- (i) Ladungsträgern werden infolge von Gitterfehlpassungen an den Korngrenzen gestreut.
- (ii) Lokalisierte Grenzflächenladungen führen möglicherweise zur Bandverbiegung an den Korngrenzen.
- (iii) Häufig findet Segregation von Fremdatomen an den Korngrenzen statt.

Die lokalisierten Ladungen an den Korngrenzen verursachen unter gewissen Umständen Potentialbarrieren für den Ladungstransport, da sie an den Grenzflächen

eine Bandverbiegung hervorrufen.

Potentialbarrieren an den Korngrenzen können gebildet werden, falls die Korngrenzenregion gegenüber dem Volumenmaterial ein verringertes chemisches Potential für Majoritätsträger aufweist. Dabei entsteht in der Region der Korngrenze eine Verarmungszone, die sich in bestimmtem Ausmaß ins Volumen der Kristallite erstreckt.

Obwohl auch der Fall einer Ladungsträgerakkumulation auftreten kann, ist die Ladungsträgerverarmung für intrinsische Korngrenzen bei weitem wahrscheinlicher [95]. In Kap. 7 wird gezeigt, dass dies bei den hier untersuchten polykristallinen Schichten auch zutrifft. Deshalb wird im folgenden nur dieser Fall diskutiert.

Im Fall von Potentialbarrieren, die den Majoritätstransport behindern, ist eine thermisch aktivierte Hall-Mobilität die Folge, deren Aktivierungsenergie mit der Barrierenenergie korreliert ist.

Die Theorie des Hall-Effekt für polykristalline Halbleiter wurde erstmals von Seto 1975 [96] an polykristallinem Silizium über einen weiten Dotierbereich experimentell nachgewiesen. Schon von Petritz wurde 1956 ein Modell [97] entwickelt, in dem gezeigt wurde, dass der Ladungsträgertransport durch die Korngrenzen limitiert ist und dass die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Bandverbiegung an den Korngrenzen entspricht.

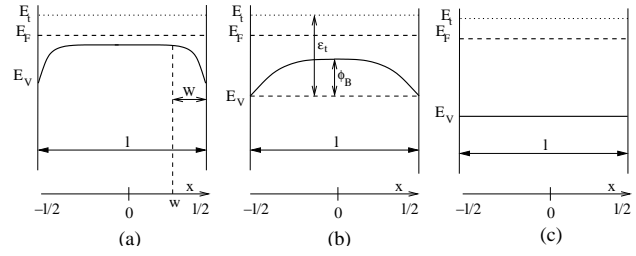
Setos Korngrenzenmodell liegt die Annahme thermionischer Emission der Ladungsträger über die Korngrenzen nach [98] zugrunde. Danach ist die Stromdichte über die Korngrenze eines Kristalliten (Abb. 3.3), die durch eine Bandverbiegung  $\Phi_B$  charakterisiert ist, gegeben durch

$$J_{th} = q^2 p \left( \frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) V_a \quad (3.31)$$

falls die angelegte Spannung über einen Kristalliten  $V_a \ll kT$  ist. In diesem Fall ist die Strom-Spannungs-Relation linear.

Seto nimmt für sein Modell eine  $\delta$ -förmige Verteilung der Korngrenzenzustände über der Energie an. Dieses Modell wurde von Baccarani [99] mit einer kontinuierlichen Energieverteilung der Zustände erweitert und schließlich wurden von Orton und Powell [89] die Modelle vervollständigt. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt für p-Halbleiter dargestellt.

Eine entscheidende Frage ist, welche Größe bei einer



**Abbildung 3.3:** Valenzbandprofile in einzelnen Kristalliten eines p-Halbleiters nach [89]. (a)  $n_t < Pl$ , (b)  $n_t \approx Pl$ ,  $L_D < l/2$ , (c)  $n_t \approx Pl$ ,  $L_D > l/2$

Hall-Messung durch die Ladungsträgerkonzentration  $1/qR_H$  tatsächlich bestimmt wird. Durch die Annahme eines einfachen geometrischen Zwei-Phasen Modells kann gezeigt werden, dass bei einer viel größeren Ausdehnung und Leitfähigkeit der Volumenregion gegenüber der Korngrenzenregion  $\bar{p} = 1/qR_H$  die räumlich gemittelte Ladungsträgerkonzentration im Korninnern bestimmt [97, 89, 96, 100]. Für eine genauere Betrachtung wird zunächst qualitativ diskutiert, welche Bandverläufe sich in den Kristalliten unter verschiedenen Gegebenheiten einstellen.

Die entscheidenden Größen, die die Korngrenzenzustände charakterisieren, sind ihre energetische Lage  $\epsilon_t$ , die flächenbezogene Anzahl der Zustände  $N_t$  und die Flächendichte der sie besetzenden Ladungen  $n_t$ .

Prinzipiell können drei unterschiedliche Situationen eintreten, die in Abb. 3.3 skizziert sind. In Abhängigkeit der Größe  $n_t$  in Relation zu der flächenbezogenen Nettodotierdichte  $Pl$  (Kristallitdurchmesser  $l$ , Nettodotierung  $P = N_A - N_D$ ) im Kristallit und der Relation der Debye-Länge  $L_D = (\epsilon kT / Pq^2)^{1/2}$  zu  $l$  bilden sich die unterschiedlichen Bandprofile aus.

Für den Fall  $n_t < Pl$  (Abb. 3.3a) führt der Einfang von Löchern aus dem Volumen des Kristalliten an den donatorartigen Korngrenzenzuständen zu einer Verarmungszone der Ausdehnung  $W = (\frac{1}{2}l - w)$  in der Region der Korngrenzen. Alle Zustände dort sind mit Löchern besetzt, falls sich ihre energetische Lage über dem Fermi-niveau befindet. Die Verarmungszone dehnt sich weniger als  $l/2$  in die Körner aus. Die Ladungsträgerdichte in den Kristalliten ist fast überall konstant bei dem Wert  $p_0$  des unverarmten Volumenmaterials. Daher gibt  $\bar{p} = 1/qR_H$  den nahezu unverarmten Wert

des Volumenmaterials wieder [89, 100]. Die Mobilität ist thermisch aktiviert gemäß [97, 96, 89, 100]

$$\mu = \mu_0 \exp(-\phi_B/kT) \quad (3.32)$$

wobei die Aktivierungsenergie direkt mit der Bandverbiegung  $\phi_B$  korreliert.

Eine andere Situation stellt sich ein, falls sich die Verarmungszone über  $l/2$  hinaus erstreckt (Abb. 3.3b) und das gesamte Korn teilweise verarmt ist, auf Werte, die sich beträchtlich von  $p_0$  unterscheiden. Dieser Fall ergibt sich für  $n_t \approx Pl$  und  $L_D < l/2$ .  $\bar{p} = 1/qR_H$  bestimmt einen Wert, der sich geringfügig von dem in der Mitte eines Kornes unterscheidet und mit der Differenz der Barrierenhöhe und der Defekttiefe  $\varepsilon_t$  aktiviert ist [89]. Die Mobilität ist ebenfalls mit  $\phi_B$  aktiviert.

Für den Fall  $n_t \approx Pl$  und  $L_D > l/2$  (Abb. 3.3c) ist der gesamte Kristallit vollständig verarmt und die Bänder sind durch den gesamten Kristalliten nahezu flach. Daher existieren keine Barrieren an den Korngrenzen. Diese Situation tritt nur in sehr gering dotierten Halbleitern auf. Die Mobilität ist – abgesehen von Streumechanismen im Volumen der Kristallite – konstant, wohingegen die Ladungsträgerkonzentration mit der vollen Defekttiefe  $\varepsilon_t$  aktiviert ist [89].

Für die in Kap. 7 charakterisierten polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten kommen die in Abb. 3.3a,b dargestellten Fälle in Betracht. Um für diese beiden Fälle den Potentialverlauf innerhalb eines Kornes zu berechnen, wird die Poisson-Gleichung in Verbindung mit der *depletion approximation* für das Potential  $V$  gelöst, damit die Barrierenhöhe  $\phi_B$  bestimmt werden kann. Aus

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{qP}{\varepsilon} \quad (3.33)$$

folgt mit den Randbedingungen

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=w} = 0, w < |x| < l/2 \quad (3.34)$$

der Potentialverlauf zwischen  $w$  und  $l/2$  zu

$$V(x) = -\frac{qP}{2\varepsilon}(x-w)^2 + V_{V0} \quad (3.35)$$

wobei  $V_{V0}$  das Potential der Valenzbandkante im Zentrum des Kristalliten bezeichnet. Im weiteren muss eine Unterscheidung der beiden in Abb. 3.3a und b erläuterten Fälle erfolgen.

Im Fall b, also  $Pl < N_t$  liegt das Maximum des Potentialverlaufs  $\frac{dV}{dx} = 0$  bei  $x = 0$  und es ist  $w = 0$ .  $\phi_B$  ist die Differenz zwischen  $V(0)$  und  $V(l/2)$ :

$$\phi_B = qV(x = \frac{l}{2}) - qV(x = 0) = \frac{q^2Pl^2}{8\varepsilon} \quad (3.36)$$

Die Potentialbarriere steigt daher linear mit  $P$ .

Im Fall  $Pl > N_t$  erstreckt sich die Verarmungszone nicht mehr durch das ganze Korn und es gilt nicht mehr  $w = 0$ . Mit Gl. 3.35 und  $PW = n_t/2$  ist die Barrierenhöhe dann:

$$\phi_B = qV(x = \frac{l}{2}) - qV(x = w) = \frac{q^2n_t^2}{8\varepsilon P} \quad (3.37)$$

Laut Theorie steigt also bei steigender Dotierung bis zu  $N_t = Pl$  die Barrierenhöhe linear mit  $P$  bis zu dem Maximalwert  $\Phi_B(max)$  an, um dann bei  $Pl > n_t$  mit  $1/P$  abzufallen, wie in Abb. 3.4 gezeigt ist. Dies ist korreliert mit einem Minimum der Beweglichkeit bei  $n_t = Pl$ . Für polykristallines Si konnte dies experimentell klar bewiesen werden [96], bei Verbindungshalbleitern ist der Zusammenhang jedoch nicht immer deutlich [100, 89].

Zusätzlich ist in Abb. 3.4 gezeigt, wie sich die bei einer Hallmessung bestimmte, räumlich gemittelte Ladungsträgerkonzentration  $\bar{p}$  sehr schnell an  $P$  annähert, falls  $Pl > n_t$  wird.

Eine eindimensionale Berechnung der gemittelten freien Ladungsträgerkonzentration nach [96, 99] in einem Kristalliten in Abhängigkeit von den Größen  $n_t$ ,  $l$  und  $p_0$  ergibt:

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \left(1 - \frac{n_t}{lP}\right) + \frac{1}{ql} \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_r kT\pi}{P}\right)^{1/2} \operatorname{erf} \left[ \frac{qn_t}{2} \left(\frac{1}{2\varepsilon\varepsilon_r kTP}\right)^{1/2} \right] \quad (3.38)$$

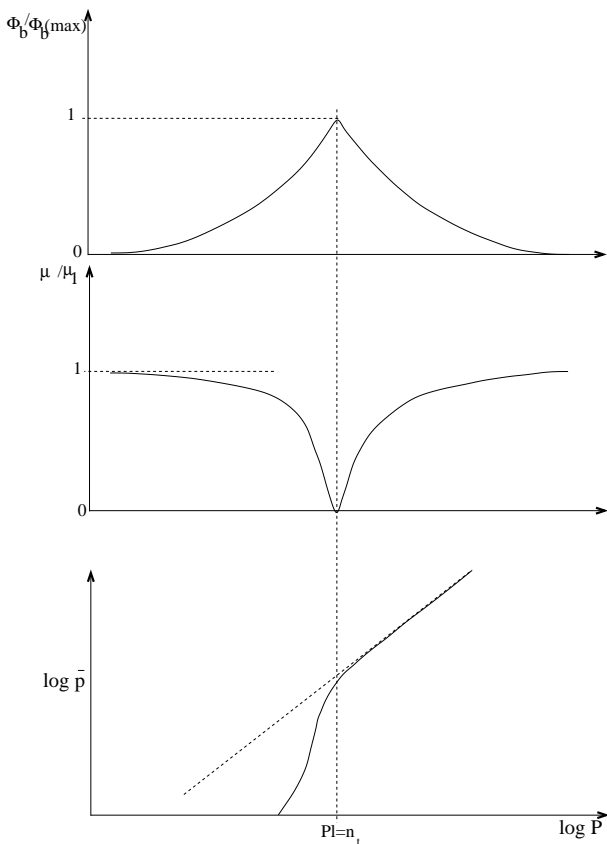
Diese Berechnung wird in Kap. 7 benutzt, um die gemittelte freie Ladungsträgerdichte in einem Kristalliten mit der eines korngrenzenfreien Volumenmaterials zu vergleichen.

Mit Hilfe von verschiedenen geometrischen Zwei-Phasen-Modellen [97, 101, 100], bei denen Volumenmaterial und Korngrenzenregionen durch verschiedene Leitfähigkeiten und Dimensionen gekennzeichnet sind, lässt sich schließen, dass der präexponentielle

Faktor der Mobilität in Gl. 3.32

$$\mu_0 = ql(8kT\pi m_p^*)^{-1/2} \quad (3.39)$$

proportional zur Korngröße  $l$  ist und leicht von der Temperatur abhängt [89]. Lediglich die numerischen Vorfaktoren differieren leicht unter verschiedenen geometrischen Annahmen der mikroskopischen Modelle.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Verlauf der Potentialbarriere an den Korngrenzen, der Beweglichkeit und der durch  $\bar{p} = 1/qR_H$  gemessenen räumlich gemittelten Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Nettodotierung, übernommen aus [100] für eine zylinderförmige Geometrie der Kristallite und der Vereinfachung  $p=P$  (Erschöpfungsbereich).  $\Phi_B(max)$  bezeichnet die maximale Barrierenhöhe und  $\mu_1$  die Beweglichkeit im Volumen der Kristallite. Die gestrichelte Linie im untersten Bild zeigt den Fall  $\bar{p} = P$ .

### 3.4 Hopping-Transport

Wenn bei tiefen Temperaturen viele Defekte nicht mehr ionisiert sind und keine Elektronen oder Löcher als freie Ladungsträger für den Stromtransport in den Bändern zur Verfügung stellen, überwiegt bei hinreichend geringer Temperatur und/oder entsprechender Anzahl von Zuständen in der Bandlücke auch bei Kristallen die Leitung in den Defektzentren. Bei genügender Defektkonzentration überlappen die Wellenfunktionen der Defektatome, sodass sich ein sog. *Defekt- oder Störstellenband* in der Bandlücke ausbildet. In diesem Fall kann die *Defektband- oder Störbandleitung* auftreten, die in gewisser Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie die metallische Leitung aufweist.

Wenn der Störstellenabstand verglichen mit dem Atomabstand groß ist, bildet sich ein sehr schmales Band mit einer entsprechend hohen effektiven Masse der Ladungsträger aus.

Sind die Zustände der Ladungsträger lokalisiert, findet bei entsprechend tiefen Temperaturen das *Hopping* der Ladungsträger über Defekte statt. Der Überlapp der Wellenfunktionen ist gering, sodass die Ladungsträger durch thermisch aktiviertes Tunneln von Defekt zu Defekt gelangen müssen. In dieser Arbeit wird sich dem allgemeinen Sprachgebrauch angeschlossen und der Begriff des Defektbandes auch für den Fall verwendet, in dem sich die Wellenfunktionen der Ladungsträger nicht über den gesamten Kristall verteilen sondern lokalisierte Zustände vorliegen.

Die Gleichstromleitfähigkeit eines Halbleiters kann, wie bei kristallinem Ge erstmals beobachtet, näherungsweise durch

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-\epsilon_1/kT) + \sigma_2 \exp(-\epsilon_2/kT) + \sigma_3 \exp(-\epsilon_3/kT) \quad (3.40)$$

beschrieben werden [102]. Der erste Beitrag entspricht der thermischen Anregung von Ladungsträgern in die Bänder, die weiteren Beiträge beschreiben den mit Störstellen verbundenen Transport. Die  $\epsilon_2$ -Leitfähigkeit ist nur bei schwacher Kompensation und niedriger Dotierung zu beobachten und auf die thermische Anregung von Ladungsträgern vom unteren in das obere sog. *Hubbardband* zurückzuführen. Das untere Hubbardband wird von neutralen, d.h. einfach besetzten  $D^0$ -Zuständen gebildet, das obere Hubbardband von  $D^-$ -Zuständen.



Die  $\epsilon_3$ -Leitfähigkeit wird durch Hüpfprozesse der Ladungsträger von besetzten in den nächsten unbesetzten Defektzustand verursacht. Dieser Vorgang wird *Miller-Abrahams Hopping* oder *Nearest-Neighbour Hopping* [103] genannt. Nur bei kompensierten Halbleitern ist ein relevanter Beitrag zu erwarten, da auch bei tiefen Temperaturen unbesetzte Zustände benötigt werden, in die die Ladungsträger „hüpfen“ können.

Das Hopping der Ladungsträger setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen: Zuerst nehmen die Ladungsträger thermische Energie  $W$  aus dem Gitter auf, um die sich Anfangs- und Endzustand unterscheiden, um dann aus ihrer Potentialmulde heraus durch die verbleibende Barriere zu dem nächsten Zustand zu tunneln. Die Sprungrate ist näherungsweise gegeben durch

$$v = v_0 \exp(-W/kT) \exp(-2\alpha_L R) \quad (3.41)$$

Hierbei ist  $v_0$  die Versuchsfrequenz, mit der der Ladungsträger gegen die Potentialbarriere anläuft, und bei der es sich um die Frequenz der Gitterschwingungen handelt.  $R$  ist der Abstand zum nächsten Nachbarn, mit  $\exp(-2\alpha_L R)$  wird der Überlapp der Wellenfunktionen der benachbarten Zustände beschrieben, und  $\alpha_L^{-1}$  kann als Lokalisierungslänge der Ladungsträger betrachtet werden. Die Leitfähigkeit dieses Beitrages ist gegeben durch [103]

$$\sigma = 2e^2 R^2 N(E_F) v_0 \exp(-2\alpha_L R) \exp(-W/kT) \quad (3.42)$$

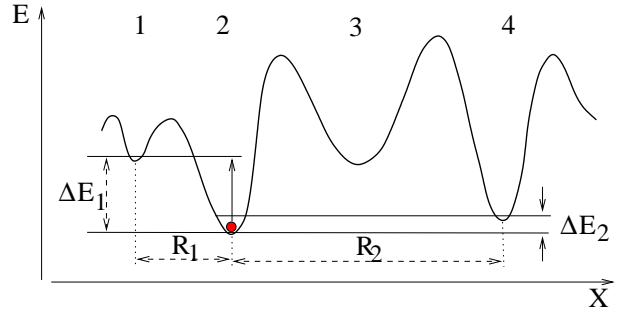
und ist damit thermisch aktiviert. Nearest-Neighbour Hopping wird nur erwartet, falls  $\alpha_L R_0 \gg 1$ , wobei  $R_0$  den gemittelten Abstand zum nächsten Nachbarn bezeichnet. Die charakteristische Hopping-Energie ist

$$W \approx 1/R_0^3 N(E_F) \quad (3.43)$$

Bei tieferen Temperaturen oder falls  $\alpha_L R_0 < 1$  tritt der Sprungprozess in modifizierter Form auf und für die Ladungsträger ist es „einfacher“, über weitere Abstände zu tunneln, wenn dafür die Energiedifferenz der Anfangs- und Endzustände geringer ist. Dies ist in Abb. 3.5 illustriert. Die Sprungrate ist daher geändert und durch

$$v = \exp(-const./T^{1/4}) \quad (3.44)$$

zu beschreiben. Dieser Mechanismus wird *Variable-Range Hopping* [104] genannt und der Beitrag zur



**Abbildung 3.5:** Ein Elektron in Potentialmulde 2 nimmt thermische Energie  $\Delta E_1$  aus dem Phononenbad auf und tunnelt beim Nearest-Neighbour Hopping über die Barriere zu Mulde 1. Bei tieferen Temperaturen könnte das Variable-Range Hopping „günstiger“ sein und das Elektron würde zu Mulde 4 tunneln.

Leitfähigkeit ist:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-1/4}\right) \quad (3.45)$$

In der Konstanten  $T_0$  sind z.B. die Lokalisierungslänge und die Zustandsdichte an der Fermienergie enthalten. Eine genaue experimentelle Bestimmung des Exponenten ist schwierig und theoretisch werden auch von  $1/4$  abweichende Werte diskutiert. Für eine eingehende Diskussion dieser Mechanismen sei auf die Bücher von Mott und Davis [104] und Shklovskii und Efros [105] verwiesen.

### Hall-Effekt bei Hopping der Ladungsträger

Über den Hall-Effekt und die Beweglichkeiten bei reinem Hoppingtransport ist relativ wenig bekannt. Die Gewinnung experimenteller Ergebnisse wird durch extrem geringe Beweglichkeiten und hohe Schichtwiderstände bei den entsprechenden Temperaturen erschwert.

Die durch  $1/qR_H$  scheinbar ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen lassen sich beschreiben, indem Ladungsträgertransport in einem zwei-Band Modell angenommen wird: Ladungsträger im Defektband mit der Beweglichkeit  $\mu_D$  und der Konzentration  $p_D$  unterstützen den Löchertransport im Valenzband mit der Beweglichkeit  $\mu_V$  und der Konzentration  $p_V$ . Der Hall-

koeffizient muss daher durch

$$R_H = \frac{(p_V \mu_V^2 + p_D \mu_D^2)}{q(p_V \mu_V + p_D \mu_D)^2} \quad (3.46)$$

beschrieben werden [106, 107]. Die Differenz zwischen der Akzeptor- und Donorkonzentration  $N_A - N_D$  ist gleich der Nettodotierung  $P$  und entspricht der Anzahl der Ladungsträger  $p_V + p_D$ , die an beiden Transportmechanismen teilnehmen:

$$P = N_A - N_D = p_V + p_D \quad (3.47)$$

Mit  $b = \mu_D/\mu_V$  ergibt sich

$$qR_H = \frac{(1 - b^2)p_V + Pb^2}{((1 - b)p_V + Pb)^2} \quad (3.48)$$

und für  $p_V \gg p_D$  folgt der bekannte Zusammenhang für ein-Band Leitung. An den Grenzen zu sehr hohen oder niedrigen Temperaturen geht  $qR_H$  gegen  $1/P$ , und  $qR_H$  hat ein Maximum

$$qR_H^{max} = \frac{(1 + b)^2}{4Pb} \quad (3.49)$$

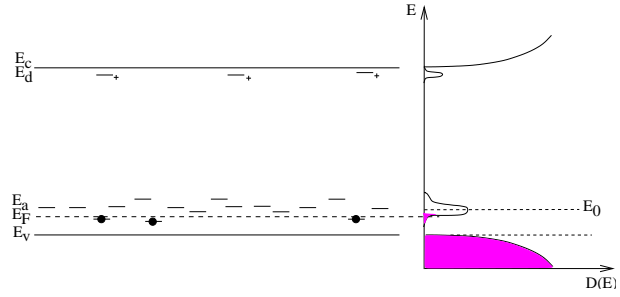
falls  $b$  nicht eine starke Funktion der Temperatur ist bei

$$p_V = \frac{Pb}{1 + b} \quad (3.50)$$

d. h. wenn  $\sigma_D \approx \sigma_V$  ist. Ein scheinbares Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration mit fallender Temperatur ist daher ein Charakteristikum der zwei-Band Leitung und typisch für den kontinuierlichen Übergang von Band-Leitung zu Hopping der Ladungsträger.

Voraussetzung für das Auftreten von Hopping der Ladungsträger ist eine gewisse Kompensation des Halbleiters, da sonst bei tiefen Temperaturen keine Zustände in der Nähe der Fermi-Energie liegen. Bei einem p-Halbleiter kommen nur die Akzeptor-Niveaus in Frage, in denen die Ladungsträger hüpfen, da die Donatoren komplett entleert sind.

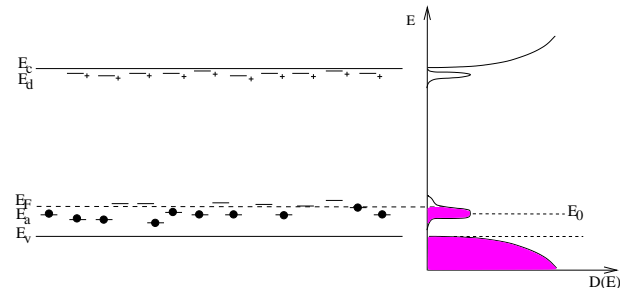
Der Fall geringer Kompensation ist in Abb. 3.6 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen sind nur wenige und energetisch tiefere Akzeptorzustände besetzt. Sie bestimmen die Lage des Fermi-niveaus. Die Zustände, die mit Löchern besetzt sind, die für einen Sprungprozess in Frage kommen, sind die wenigen, die nahe der Fermienergie liegen. Deren Wellenfunktionen



**Abbildung 3.6:** Energiediagramm eines p-Halbleiters bei geringer Kompensation. Die Punkte stellen mit Elektronen besetzte Zustände dar. Nur wenige Akzeptoren nahe des Valenzbandes sind besetzt.

überlappen jedoch kaum, und ihr Beitrag zum Stromtransport kann daher vernachlässigt werden. Vielmehr wird die Stromleitung von den Elektronen verursacht, die über die Akzeptorzustände springen, deren Energie nahe der eines isolierten Akzeptors  $E_0$  liegt [105]. Die Gleichgewichtskonzentration von Elektronen in diesen Zuständen ist proportional zu  $\exp(E_F/kT)$ .

Bei hoher Kompensation, wie in Abb. 3.7 gezeigt, ist die Konzentration der Akzeptoren, die mit einem Loch besetzt sind, viel niedriger als  $N_A$ . Daher liegt bei tiefen Temperaturen die Fermienergie überhalb von  $E_0$  und schiebt mit höherer Kompensation weiter in Richtung Bandmitte. In diesem Fall liefern die Löcher,



**Abbildung 3.7:** Energiediagramm eines p-Halbleiters bei hoher Kompensation.

die aus der Nähe der Fermienergie in das Maximum der Verteilung aktiviert werden, den Hauptbeitrag zum Transport der Ladungsträger [105].