

## Kapitel 7

# Transportmechanismen und Defekte in $\text{CuGaSe}_2$

Durch die Herstellung von identisch präparierten epitaktischen  $(001)\text{GaAs}/\text{CuGaSe}_2$  und polykristallinen  $\text{Glas}/\text{CuGaSe}_2$ -Schichten (Kap. 4 und 5) bieten sich weitreichende Möglichkeiten, die elektrischen Phänomene, die durch die Existenz von Korngrenzen und von möglicher Na-Dotierung aus dem Glassubstrat herrühren, zu untersuchen.

Bis zum Entstehen dieser Arbeit ist vor allem der direkte Einfluss der Korngrenzen auf den elektronischen Transport in  $\text{CuGaSe}_2$ , aber auch allgemein in Chalkopyriten nahezu unbekannt oder wenig untersucht worden. Dies liegt an der Schwierigkeit, temperaturabhängige Hall-Messungen an z.T. hochohmigen bzw. polykristallinen Chalkopyriten durchzuführen, die den direktesten Zugang zu den Transportmechanismen erlauben. Die beobachteten instabilen elektrischen Eigenschaften der polykristallinen Schichten sind sicherlich ein Grund für das Fehlen derartiger Studien. Die einfacher zu bestimmende temperaturabhängige Schichtleitfähigkeit zeigt, wie auch für manch andere polykristalline Halbleiter beobachtet wird, dass in der Arrhenius-Auftragung keine konstante Steigung im untersuchten Temperaturbereich vorherrscht (*curved arrhenius plots* [139]). Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, beeinflusst eine Vielzahl von Mechanismen die Schichtleitfähigkeit in polykristallinem  $\text{CuGaSe}_2$ , deren Kenntnis daher nicht ausreicht, um die Transporteigenschaften abzuleiten.

Die ermittelten temperaturabhängigen Mobilitäten von polykristallinem  $\text{CuGaSe}_2$  können durch eine Übertragung des Korngrenzenmodells für polykristallines Si verstanden werden. Es bilden sich an den Korngrenzen Potentialbarrieren aus, die den

Ladungsträgertransport einschränken. Der Einfluss von Korngrenzen auf den elektronischen Transport in einem polykristallinen Chalkopyriten wurde in dieser Arbeit erstmals klar gezeigt.

Der Verlauf der temperaturabhängigen freien Ladungsträgerkonzentration von polykristallinem  $\text{CuGaSe}_2$  kann, wie bei vergleichbarem korngrenzenfreien Material, durch Ausfrieren von Ladungsträgern im Volumen der Kristallite erklärt werden.

Bei tiefen Temperaturen wird im Fall von hohen Dotierungen und Kompensationsgraden Störbandleitung beobachtet.

Die zugrundeliegenden Transportmechanismen für den temperaturabhängigen Verlauf der Schichtleitfähigkeit wurden im gesamten untersuchten Temperaturbereich identifiziert.

Für eine bessere Probenstatistik, und um die Unabhängigkeit der Erklärungsansätze von der Präparationsmethode zu zeigen, wurde auf bereits vorhandene Hall- und Leitfähigkeitsmessungen MOCVD-präparierter epitaktischer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zurückgegriffen, die neu ausgewertet wurden. Unter Einbeziehung dieser Proben entstand ein extrem weiter Bereich an intrinsischen Dotierkonzentrationen, anhand denen der Mechanismus der Selbstkompensation des  $\text{CuGaSe}_2$  nachvollzogen werden konnte.

Die Konsistenz dieser Untersuchungen und dafür verwendeten Erklärungsansätzen schließt sich mit der Beobachtung einer von der Dotierkonzentration unabhängigen optischen, aber thermisch abhängigen Defektionisierungsenergie für  $\text{CuGaSe}_2$ .

Aufgrund dieser Studien ist die Funktion des Na als

elektrisch aktiver Punktdefekt eher unwahrscheinlich, bisher diskutierte Ansätze können die hier gemachten Beobachtungen jedoch ebenso nicht vollständig erklären.

Die in der Literatur meist diskutierte Rolle der Cu-Vakanz als *flacher* Akzeptor in Cu-basierenden Chalkopyriten, der die p-Leitung verursacht, konnte in der vorliegenden Arbeit bei den untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$ -Proben nicht bestätigt werden.

## 7.1 Experimenteller Aufbau und Messverfahren

Der am HMI neu aufgebaute Hall-Messplatz verfügt über einen heliumdurchströmten Kryostaten, der für Temperaturen zwischen 2 und 380 K ausgelegt ist. Zur Erzeugung hoher Magnetfelder ist eine supraleitende Magnetspule vorhanden, mit der sich Feldstärken bis zu 8 T realisieren lassen. Schematisch ist die geometrische Anordnung bei einer Hallmessung in Abb. 7.1 gezeigt<sup>1</sup>. Senkrecht zur Schicht (üblicherweise  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  Fläche, Schichtdicken zwischen 1 und  $1.5 \mu\text{m}$ ) wird ein Magnetfeld  $B_z$  bekannter Flussdichte angelegt. Prinzipiell wird über zwei gegenüberliegende Kontaktpaare ein konstanter Strom  $j_x$  eingeprägt, die elektrischen Felder dafür liegen typischerweise bei 8 V/cm. Senkrecht zu B-Feld und Stromrichtung wird die entstehende Hall-Spannung  $U_H$  über die anderen beiden der vier Kontakte ermittelt. Da die Proben- und Kontaktgeometrie direkt in die Messung eingeht, wurde ausschliesslich in der Van-der-Pauw-Konfiguration [86] gemessen, mit der Proben nahezu jeglicher Geometrie charakterisierbar sind. Die Schicht muss von konstanter Dicke und homogen sein, und die Kontakte müssen ohmsche Kennlinien aufweisen. Etwaige Unsymmetrien der Proben oder Kontaktanordnungen werden durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt, der aus Permutationen der Strom- und Spannungspfade ermittelt wird [86].

Bei jeder gewählten Temperatur wird das Magnetfeld üblicherweise zwischen 0 und  $\pm 2 \text{ T}$  variiert und die Linearität der Hallspannung kontrolliert. Der Schicht-

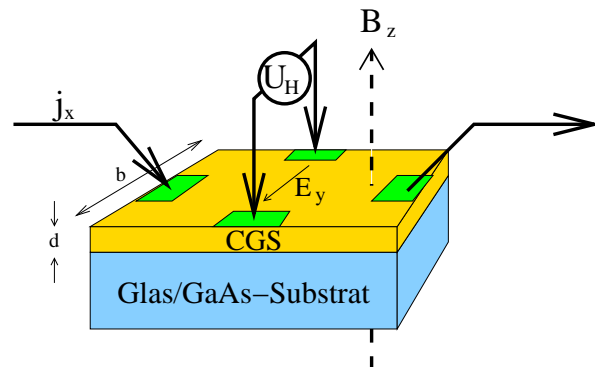


Abbildung 7.1: Geometrie zur Hall-Messung nach Van-der-Pauw.

widerstand der Probe wird jeweils mit und ohne angelegtes Magnetfeld bestimmt.

Besonders bei tiefen Temperaturen können Kontakte nicht ohmscher Natur eine korrekte Auswertung der Messdaten verhindern. Eine Variation der Kontaktmaterialien an Teilen einer identischen Schicht zeigte, dass die für Solarzellen üblichen Ni/Al-Frontkontakte ohmsche Kennlinien bis zu den tiefsten Messtemperaturen von 100 K aufweisen. Einzelne Messungen wurden aber auch mit Gold- oder Molybdänkontakten durchgeführt.

### 7.1.1 Auswahl und Behandlung der $\text{CuGaSe}_2$ -Proben

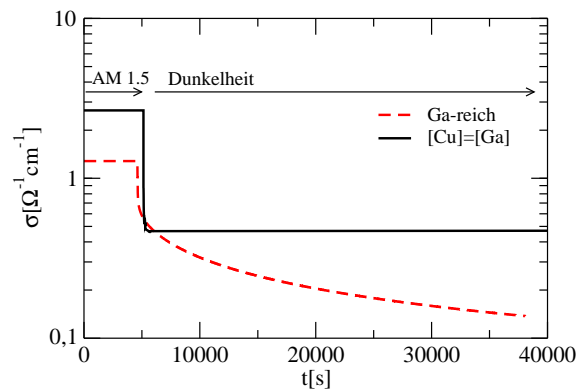
Temperaturabhängige Hall- bzw. Mobilitätsstudien, die für polykristalline Chalkopyrite zu schlüssigen Modellen führen, existierten bis zur Entstehung dieser Arbeit nicht [33, 34, 35]. Drei wesentliche Punkte wurden in dieser Arbeit identifiziert, die die Bestimmung definierter elektrischer Eigenschaften der polykristallinen Schichten erschweren und zu nicht reproduzierbaren Experimenten führen können.

1. Abklingen der persistenten Photoleitfähigkeit (PPC) mit extremen Zeitkonstanten
2. Luftkontakt über mehrere Stunden
3. Zusammensetzungen fern der idealen 1:1:2-Stöchiometrie

Punkt 1 beschränkt die Wahl der zu messenden Proben auf stöchiometrische Zusammensetzungen, da sich

<sup>1</sup>Tatsächlich befinden sich die Kontaktpunkte an den Ecken der Proben, da diese Geometrie etwas vorteilhafter für Van-der-Pauw-Messungen ist. Aus Gründen der besseren Anschauung wurde hier die leicht veränderte Darstellung gewählt.

Ga-reiche Proben nach Beleuchtung auch nach mehreren Stunden Dunkelheit in der Leitfähigkeit beträchtlich ändern können, wie in Abb. 7.2 gezeigt ist. Das Auftreten der persistenten Photoleitfähigkeit wurde in der Literatur bereits an polykristallinem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [140] und  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristallen beobachtet [141]. Die Möglichkeit von Hall-Messungen unter Beleuch-



**Abbildung 7.2:** Abklingverhalten der Leitfähigkeit einer stöchiometrischen und einer Ga-reichen polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht bei 350 K nach Beleuchtung. Die Ga-reiche Schicht zeigt persistente Photoleitfähigkeit.

tung, um die Leitfähigkeit zu stabilisieren, bzw. Abklingeffekte zu studieren, wird z.Zt. experimentell realisiert.

Es wurde beobachtet, dass Luftkontakt der polykristallinen Schichten über mehrere Stunden zu elektrisch völlig instabilen Proben führt, die bei Anlegen eines B-Feldes Schwankungen der Hall-Spannung mit Amplituden weit über deren Mittelwert aufweisen. Für die Probenvorbereitung wurde der Luftkontakt daher auf maximal eine Stunde beschränkt, was sich als ausreichend erwiesen hat. Messungen unter definierten Atmosphären wären interessant, sind aber an dem hier betriebenen experimentellen Aufbau mit dem heliumdurchströmten Kryostaten nicht möglich.

Punkt 3 hängt bei Ga-reichen Proben mit Punkt 1 zusammen. Stark Cu-reich gewachsene und nach KCN-Ätzschritt stöchiometrische Proben sind ohne erkennbare Systematik elektrisch instabil. Gründe dafür mögen darin liegen, dass nach dem Ätzen an Stellen von Kupferselenidsegregationen keine geschlossene Schicht mehr vorliegt und sich die Strompfade bei Anlegen eines Magnetfeldes nicht ungestört ausbilden

können.

Bei tiefen Temperaturen wird generell beobachtet, dass sich bei Einprägung eines Stromes die Zeitdauer bis zum Erreichen einer stabilen Hall-Spannung erhöht, was darauf hindeutet, dass Einfangen oder Emission von Ladungsträgern aus tiefen Störstellen eine Rolle spielt.

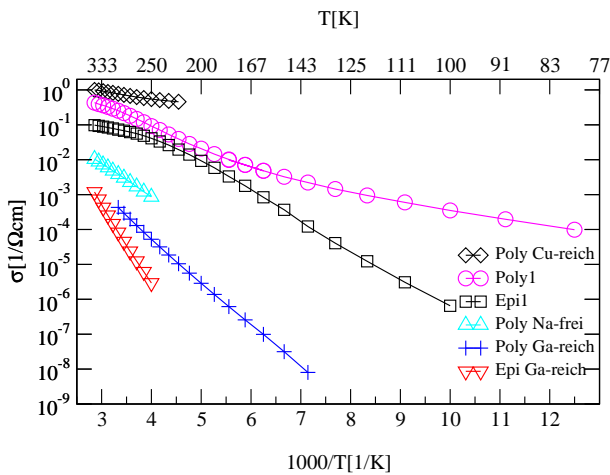
Hilfreich ist in diesen Fällen, die Hall-Spannung unter hohen Magnetfeldern zu messen, damit das Signal bestmöglich vom Hintergrund separiert werden kann und bei tiefen Temperaturen Messzeiten zu wählen, die der Äquilibrationsdauer gerecht werden. Vor der Messung werden die Proben einige Stunden bis Tage in die dunkle Messapparatur eingeschleust und vorsichtig, d.h. ohne irreversible Veränderungen hervorzurufen, einige Stunden bei 350 K ausgeheizt, bis ein linearer und reproduzierbarer Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Hall-Spannung vorliegt.

Nur geringste Abweichungen der Zusammensetzung von der Stöchiometrie führen zu drastisch veränderten Schichtleitfähigkeiten, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Um über möglichst vergleichbare stöchiometrische Proben für die Transportanalysen zu verfügen, wurden die im folgenden analysierten Proben unter leichtem Cu-Überschuss  $0.48 < [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{Cu}]) < 0.5$  präpariert, und der Cu-Überschuss wurde anschließend mit dem selektiven KCN-Ätzschritt entfernt (Kap. 4). Nach diesem Ätzschritt sind mittels XRD keine Cu-Fremdphasen mehr nachweisbar und innerhalb der Messgenauigkeit der RFA-Zusammensetzungsanalyse liegen stöchiometrische Proben vor.

## 7.2 Vorbetrachtung anhand der Schichtleitfähigkeit

*Um einen Überblick der untersuchten Proben zu geben, werden die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der polykristallinen und epitaktischen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt.*

Obwohl die Zusammensetzung der in Abb. 7.3 dargestellten Proben nur sehr wenig von der Stöchiometrie abweicht, werden je nach Temperatur Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen drei und sechs Größenordnungen beobachtet.



**Abbildung 7.3:** Leitfähigkeiten einiger epitaktischer und polykristalliner  $\text{CuGaSe}_2$ -Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Falls nicht in der Probenbezeichnung anders vermerkt, sind die Zusammensetzungen stöchiometrisch und die polykristallinen Proben auf Na-haltigem Glas präpariert. Die Schichtdicken liegen zwischen 1 und  $1.5 \mu\text{m}$ .

Die leicht Cu-reiche polykristalline Probe „Poly Cu-reich“ zeigt die höchste Leitfähigkeit (etwa  $1(\Omega\text{cm})^{-1}$ ), die von degenerierten, p-leitenden Kupferseleniden ( $p \sim 1e20\text{cm}^{-3}$  [112]) dominiert wird, und daher kaum temperaturabhängig ist. Es liegt hierbei Leitung in einem zwei-Schicht System vor, wie später anhand von Hall-Messungen gezeigt wird.

Die polykristalline stöchiometrische Probe „Poly1“ zeigt geringere Leitfähigkeit, die jedoch stärker temperaturabhängig ist. Die Leitfähigkeit ist in keinem Temperaturbereich durch eine konstante Aktivierungsenergie charakterisierbar (*curved arrhenius plot*). Die abnehmende Steigung bei tiefen Temperaturen ist ein erster Hinweis, dass Störbandleitung von Bedeutung sein kann.

Die Leitfähigkeit der Ga-reichen polykristallinen Probe „Poly Ga-reich“ ist wesentlich schlechter und zeigt ein ausgeprägtes Verhalten persistenter Photoleitfähigkeit (PPC). Die hier gezeigten Messdaten wurden nach drei Tagen Lagerung im Dunklen aufgenommen. Bei 300 K direkt nach Beleuchtung ist die Leitfähigkeit mit der von stöchiometrischen Proben vergleichbar.

Den Effekt des Na auf die Leitfähigkeit zeigt die Probe, die auf alkalifreiem AF45-Glas abgeschieden

wurde („Poly Na-frei“). Sie leitet um ca. zwei Größenordnungen schlechter bei 300 K als die auf Na-haltigem Glas präparierten Schichten. Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Ergebnissen speziell bei  $\text{CuGaSe}_2$  [85, 83], aber auch bei  $\text{CuInSe}_2$  [15]. SEM-Aufnahmen zeigen, dass ohne Na die Korngrößen etwa halbiert sind und die Korngrößenverteilung weniger homogen ist, wie auch in [72, 71] beobachtet wurde.

Die dargestellte stöchiometrische epitaktische Probe „Epi1“ liegt in ihrer Leitfähigkeit bei allen Temperaturen unter der von polykristallinen Proben gleicher Zusammensetzung. Geht man davon aus, dass ihre Beweglichkeiten – da nicht von Korngrenzen eingeschränkt – höher sind, dann ist dies schon ein Hinweis darauf, dass die freie Ladungsträgerdichte deutlich niedriger ist. Sie zeigt bei tiefen Temperaturen ein thermisch aktiviertes Ausfrieren der Leitfähigkeit. Wiederum ist die Leitfähigkeit bei Ga-reichen Kompositionen („Epi-Ga-reich“) stark verringert, allerdings nicht wie bei den Ga-reichen polykristallinen Proben wegen des Abklingverhaltens der PPC.

Aus dieser vorangestellten Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen wird ersichtlich, wie vielfältig und drastisch die verschiedenen Einflüsse der Zusammensetzung, des Substrats und der Kristallinität auf die elektrischen Eigenschaften des  $\text{CuGaSe}_2$  sind. Eine systematische Untersuchung der unterschiedlichen Effekte wurde in dieser Arbeit, die als Ausgangspunkt für weitergehende Studien betrachtet werden muss, an stöchiometrischen Proben durchgeführt.

### 7.3 Ladungsträgertransport in epitaktischen Schichten

Für die Grundlagen des elektrischen Transports sei hier auf Kap. 3 verwiesen.

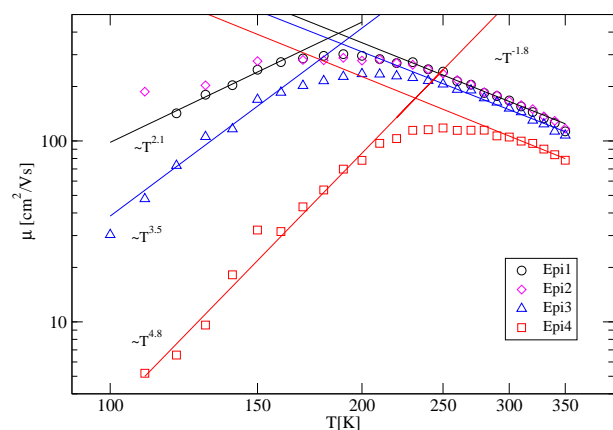
In diesem ersten Abschnitt werden die Beweglichkeiten der korngrenzenfreien Epitaxieschichten vorgestellt. Durch den späteren Vergleich mit polykristallinen Schichten wird der Einfluss der Korngrenzen auf die Beweglichkeiten offensichtlich.

Es ergibt sich durch die Diskussion der Beweglichkeiten, dass bei tiefen Temperaturen Störbandleitung vorliegt. Der Temperaturbereich, in dem Ladungsträ-

gertransport in den Bändern dominiert, ist daher z.T. eingeschränkt, und eine Auswertung der temperaturabhängigen freien Ladungsträgerdichte wie in Kap. 3.2.1 beschrieben wurde, kann nur innerhalb des entsprechenden Temperaturintervalls erfolgen.

### 7.3.1 Beweglichkeiten in epitaktischem $\text{CuGaSe}_2$

In Abb. 7.4 sind die temperaturabhängigen Beweglichkeiten der epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten gezeigt. Bei 300 K liegen sie im Bereich von 100-170  $\text{cm}^2/\text{Vs}$



**Abbildung 7.4:** Mobilitäten der Löcher in epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten. Von Probe Epi1 zu Epi4 nimmt die Bedeutung der Störbandleitung zu.

und sind vergleichbar mit MOCVD-präparierten epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Proben [142], jedoch deutlich höher als die von Einkristallen [143, 144]. Sie sind charakterisiert durch ein Maximum bei Temperaturen zwischen 190 und 260 K.

Für Temperaturen oberhalb des Maximums wurde der Verlauf jeweils mit  $\sim T^{-1.8}$  angepasst, was auf einen Streumechanismus deutet, der durch akustische Phononen dominiert wird ( $\mu \sim T^{-1.5}$ ).

Das Extremum verschiebt sich mit abnehmender Maximalbeweglichkeit zu höheren Temperaturen, und gleichzeitig ist zu erkennen, dass der Abfall in der Beweglichkeit zu niedrigeren Temperaturen steiler verläuft.

Der Leitungsmechanismus, der die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen einschränkt, gewinnt also von Probe Epi1 zu Epi4 auch bei höheren Temperaturen bis etwa 200 K an Bedeutung. Für Temperaturen un-

terhalb des Extremums wurde für Probe Epi1 ein Exponent des Potentialgesetzes von 2.1 bestimmt, für Epi3 und 4 jedoch 3.5 bzw. 4.8. Ein Temperaturverhalten  $\mu \sim T^{1.5}$  ist gegeben, wenn Streuung an ionisierten Störstellen vorliegt, höhere Werte werden erwartet, wenn ein Übergang zur Störbandleitung bzw. Hopping der Ladungsträger stattfindet und die Beweglichkeiten stark eingeschränkt werden (Kap. 3).

Dies legt nahe, dass von Probe Epi1 zu Epi4 die Störbandleitung an Bedeutung gewinnt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass der zunehmende Beitrag der Störbandleitung von Probe Epi1 zu Epi4 mit viel höherer Defektkonzentration, höherer Nettodotierung und stärkerer Kompensation einhergeht.

### 7.3.2 Ladungsträgerkonzentration in epitaktischem $\text{CuGaSe}_2$

Die durch eine Hall-Messung bestimmten freien Ladungsträgerdichten der hier untersuchten Schichten lassen sich in dem Temperaturbereich, in dem Transport in den Bändern überwiegt, ausschliesslich und in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten nach Gl. 3.24 anpassen. Die in die Anpassung einfließenden Annahmen sind, dass ein nicht-degenerierter, kompensierter p-Halbleiter mit einem dominierenden Akzeptor vorliegt, und dass bei den analysierten Temperaturen kein Einfluss der Eigenleitung vorherrscht. Die freien Parameter dieser Anpassung sind die Konzentration des Akzeptors, des kompensierenden Donators und die Aktivierungsenergie des Akzeptors.

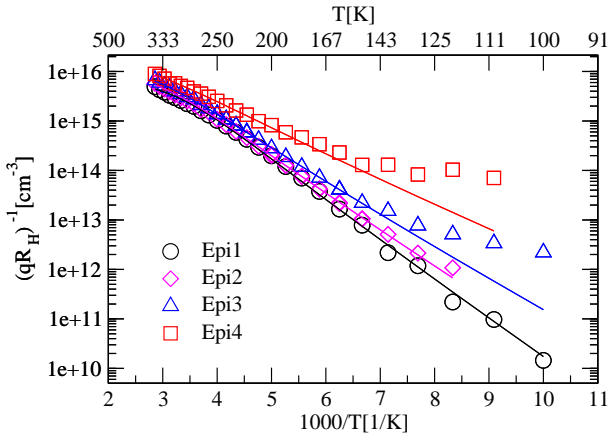
In einer vorigen Arbeit [22] wurde der Ansatz verfolgt, die temperaturabhängige freie Ladungsträgerdichte mit zwei Akzeptoren der Energie  $E_{A1} \approx 134 \text{ meV}$  und  $E_{A2} \approx 80 \text{ meV}$  und variablen Konzentrationen zu erklären. Die Gründe hierfür liegen darin, dass aus umfassenden PL-Studien [31] auf die Existenz zweier Akzeptoren mit konstanter optischer Ionisierungsenergie geschlossen wurde.

Dieser Ansatz wurde aufgegeben, da auch die Ergebnisse der Hall-Messungen in [22] prinzipiell sehr gut mit nur einem Akzeptor variabler Aktivierungsenergie erklärbar sind, d.h. mit einer verringerten Anzahl der freien Parameter in der Anpassung.

Dies führt in der vorliegenden Arbeit dazu, dass – wie auch von anderen halbleitenden Materialien her

bekannt – eine systematische Abhängigkeit der thermischen Defektionisierungsenergie von der Dotierung des Halbleiters gefunden wurde [145].

Die temperaturabhängigen (scheinbaren)<sup>2</sup> Konzentrationen freier Löcher in den epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Proben aus Abb. 7.4 sind in Abb. 7.5 zu sehen. Probe



**Abbildung 7.5:** (Scheinbare) Konzentrationen freier Löcher der in Abb. 7.4 gezeigten Schichten (Punkte) und nach Gl. 3.24 angepasste Funktionen (durchgezogene Linien). Von Probe Epi1 zu Epi4 nimmt die Störbandleitung bei tiefen Temperaturen zu. Bei Probe Epi4 ist unterhalb von 150 K kein Ausfrieren der Ladungsträger mehr zu erkennen.

Epi1, die durch den flachsten exponentiellen Abfall der Beweglichkeiten unterhalb des Maximums gekennzeichnet ist (Abb. 7.4), zeigt ein Ausfrieren der freien Ladungsträger über nahezu sechs Größenordnungen, und bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen ist kein systematisches Abweichen von der angepassten Funktion zu erkennen. Bei den Proben Epi3 und Epi4, die in der Beweglichkeit (Abb. 7.4) am deutlichsten von dem  $\sim T^{1.5}$ -Verlauf bei Temperaturen unterhalb des Beweglichkeitsmaximums abweichen, zeigt sich am deutlichsten die Tendenz, dass unterhalb einer bestimmten Temperatur kein Ausfrieren der freien Ladungsträger mehr stattfindet.

Nach Gl. 3.48 ist dieses Verhalten zu erwarten, wenn die Beiträge von Störstellen- und Bandleitung gleich sind. Bei tiefen Temperaturen müsste die scheinbare Ladungsträgerkonzentration gemäß Gl. 3.48 wieder

<sup>2</sup>Im Fall eines Beitrages der Störbandleitung darf nur von scheinbaren Konzentrationen gesprochen werden.

ansteigen. Durch den hohen Schichtwiderstand bei tiefen Temperaturen in Verbindung mit langen Äquilibrationszeiten der Hall-Spannung bei Einprägung eines Stromes werden weitere Messungen zu tieferen Temperaturen allerdings praktisch unmöglich. Bei Probe Epi4 ist dies auch an der starken Streuung der Messpunkte zu erkennen.

In der Literatur wurde dieses für Störbandleitung typische Verhalten von  $1/qR_H$  an Cu-basierten Chalkopyriten ebenfalls schon beobachtet [143, 146].

Um die Defektkonzentrationen und Aktivierungsenergie aus den  $p(T)$ -Daten zu extrahieren, wurde Gl. 3.24 konsequenterweise nur in dem Temperaturbereich angepasst, in dem der Verlauf der freien Ladungsträgerdichte nicht durch Störbandleitung beeinflusst wird, d.h. kein Abflachen der Steigung in der Arrheniusdarstellung bei tiefen Temperaturen zu erkennen ist. Die aus der Anpassung extrahierten Parameter sind für die Proben Epi1-4 in Tab. 7.1 zusammengefasst. Die frei-

**Tabelle 7.1:** Freie Ladungsträgerdichte  $p$  bei 300 K, Akzeptor- und Donatorkonzentration  $N_A$  bzw.  $N_D$ , Nettodotierung  $P = N_A - N_D$ , Akzeptoraktivierungsenergie  $E_A$  und Kompensation  $K = N_A/N_D$  der epitaktischen Proben Epi1-Epi4.

Probe	$p$ bei 300K	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	$P$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_A$ [meV]	$K$ [%]
Epi1	2.6e15	8.05e16	7.37e16	6.8e15	141	91
Epi2	2.9e15	2.22e17	2.12e17	1.0e16	128	95
Epi3	3.5e15	5.51e17	5.35e17	1.6e16	112	97
Epi4	5.1e15	1.71e18	1.69e18	2.0e16	83	98

en Ladungsträgerdichten bei 300 K variieren von  $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , die Nettodotierungen von  $7.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Die Akzeptoraktivierungsenergie  $E_A$  der untersuchten epitaktischen Proben liegt zwischen 141 meV und 83 meV. Generell wurde festgestellt, dass alle Proben durch einen sehr hohen Kompensationsgrad von über 90 % charakterisiert sind.

Die aus den  $p(T)$ -Daten ermittelten Größen aller untersuchter Proben, der Temperaturbereich der Anpassung und die  $\chi^2$ -Werte sind in Anhang A zusammengefasst.

Drei Tendenzen werden aus obiger Diskussion offensichtlich:

1. Mit einer höheren Akzeptorkonzentration steigt

der Kompensationsgrad. So führt eine etwa 20-fache Erhöhung der Akzeptordichte zu einer nur etwa 3-fachen Nettodotierung und zu einer verdoppelten freien Ladungsträgerdichte bei 300 K.

2. Gleichermaßen sinkt die thermische Ionisierungsenergie der Akzeptoren von etwa 140 meV auf 80 meV.
3. Begleitet wird diese Tendenz von einem deutlichen Beitrag der Störbandleitung bei tiefen Temperaturen.

Punkt 1 kann mit dem in Kap. 2 in Abb. 2.4 erläuterten Verhalten der Selbstkompensation erklärt werden. Einer höheren p-Dotierung, die zu einer geringeren Fermi-Energie führt, wirkt entgegen, dass dadurch die Bildungsenthalpie für Donatoren reduziert wird. Dieser Aspekt wird nochmals in Abschnitt 7.8 aufgegriffen.

Punkt 2 wird in Kap. 7.7 ausführlich besprochen.

Punkt 3 ist plausibel, da mit einer höheren Defektkonzentration die Abstände der Defekte geringer werden und ein Überlapp der Wellenfunktionen den Hüpfprozess (siehe Kap. 3.4) der Ladungsträger begünstigt.

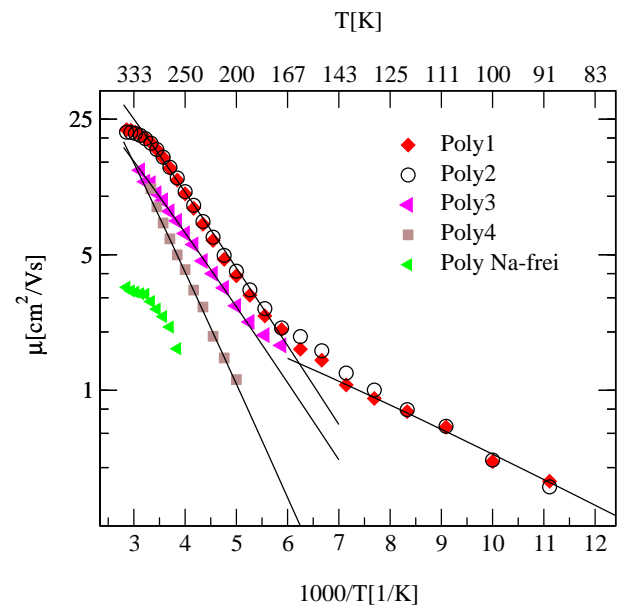
Hall- und Widerstandsmessungen von MOCVD-präparierten epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten aus [22] wurden unter der Annahme nur eines Akzeptors neu ausgewertet und fügen sich praktisch nahtlos in obiges Bild, wie in Kap. 7.7 und 7.8 noch gezeigt wird.

## 7.4 Ladungsträgertransport in polykristallinem $\text{CuGaSe}_2$

In diesem Abschnitt werden die elektrischen Transportmessungen der polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten diskutiert. Zwischen Raumtemperatur und etwa 150-200 K liegen thermisch aktivierte Mobilitäten vor. Diese können auf Basis des für polykristallines Si entwickelten Korngrenzenmodells erklärt werden, wonach die Ladungsträger durch thermionische Emission die Potentialbarrieren an den Korngrenzen überwinden [96]. Die Übertragbarkeit dieses Modells auf einen Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals gezeigt.

### 7.4.1 Beweglichkeiten in polykristallinem $\text{CuGaSe}_2$

Im Vergleich zu den epitaktischen Proben sind die Beweglichkeiten der Löcher in polykristallinen Schichten deutlich geringer und bei 300 K auf Werte unterhalb von  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beschränkt. Dies ist in Abb.



**Abbildung 7.6:** Beweglichkeiten der Löcher in einigen polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten in der Arrhenius-Darstellung. Zwischen Raumtemperatur und etwa 150-200 K liegen aktivierte Mobilitäten vor, die mit thermionischer Emission der Löcher über die Korngrenzenbarrieren erklärt werden. Eine thermische Aktivierung nach Gl. 3.32 ist jeweils angepasst.

7.6 zu erkennen, in der die Beweglichkeiten einiger Proben in der Arrhenius-Auftragung gezeigt sind.

Die Beweglichkeiten werden in drei Temperaturbereichen durch unterschiedliche Mechanismen bestimmt. Unterhalb von etwa 300 K bis 150-200 K zeigen die Proben thermisch aktivierte Mobilitäten nach Gl. 3.32 mit Aktivierungsenergien zwischen etwa 60 und 120 meV. Dieses Verhalten einer thermisch aktivierten Mobilität in diesem Temperaturbereich ist von vielen polykristallinen Halbleiterschichten, wie z.B. Si [96], ZnO [147],  $\text{SnO}_2$  [148], CdS [149, 100], CdSe [150], InSb [151] und Te [152] bekannt.

Nach dem in Kap. 3.3 beschriebenen Modell wird dies durch thermionische Emission der Ladungsträger

über die Potentialbarrieren an den Korngrenzen hervorgerufen, die durch dort lokalisierte Ladungen verursacht werden. Die nach Gl. 3.32 ermittelten Aktivierungsenergien geben direkt die Höhe der Potentialbarriere  $\Phi_B$  an.

Bei niedrigeren Temperaturen schließt sich ein Bereich an (andeutungsweise bei Probe Poly3, deutlich<sup>3</sup> bei Poly1 und Poly2), in dem eine geringere Steigung in der semilogarithmischen Darstellung zu erkennen ist. Passt man auch diesen Bereich gemäß Gl. 3.32 an, so erhält man eine Aktivierungsenergie von ca. 25-30 meV. Bei tiefen Temperaturen muss also eine Änderung des Transportmechanismus vorliegen.

Dieses Verhalten wird ebenfalls bei manch anderen polykristallinen Halbleitern beobachtet und wird normalerweise tunnelunterstützter Emission der Ladungsträger über die Korngrenzenbarrieren zugeschrieben [89, 149, 100], dies wird später noch erörtert (Kap. 7.6). In Verbindung mit den temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten (Kap. 7.4.2) ist die alternative Erklärung eines Übergangs zur Störbandleitung wahrscheinlicher, da ein gleichzeitiges Abflachen im  $p(T)$ -Verlauf beobachtbar ist.

Bei hohen Temperaturen zeigen Proben wie Poly1 und Poly2 eine Sättigung der Beweglichkeit bei etwa 20-25 cm<sup>2</sup>/Vs. Ein ähnliches Sättigungsverhalten wurde auch bei polykristallinem InSb [151] und CdS [153] beobachtet und Streuung der Ladungsträger an Phononen im Volumen der Kristallite zugeordnet.

Bei den in dieser Arbeit identisch präparierten epitaktischen Schichten liegen die (Volumen)-Beweglichkeiten bei Raumtemperatur (Abb. 7.4) bei über 100 cm<sup>2</sup>/Vs, eine Sättigung wäre von daher bei einem Wert von 20-25 cm<sup>2</sup>/Vs nicht zu erwarten. Messungen bei höheren Temperaturen sind in dem verwendeten experimentellen Aufbau leider nicht möglich, daher muss eine Erklärung dieses Verhaltens spekulativer Natur bleiben. Aus der Literatur sind jedoch bei Chalkopyrit-Einkristallen wesentlich geringere Beweglichkeiten von etwa 10-60 cm<sup>2</sup>/Vs bei 300 K bekannt [25, 144, 146]. Man kann daher eine Begrenzung durch die Volumenbeweglichkeit in den Kristalliten annehmen.

Die Beweglichkeit der in Abb. 7.6 ebenfalls gezeigten

Na-freien Probe ist bei 300 K um den Faktor 4-6 gegenüber den Na-haltigen Proben reduziert. Ein Faktor zwei kann durch die etwa halbierten Korngrößen erklärt werden. Im steilsten Bereich bei tiefen Temperaturen entspricht die Aktivierungsenergie etwa 135 meV. Ob aber tatsächlich eine aktivierte Beweglichkeit vorliegt, kann wegen des geringen Temperaturbereichs, der einer Messung zugänglich ist, letztlich nicht geklärt werden<sup>4</sup>. Auch diese Probe zeigt die Tendenz einer sättigenden Beweglichkeit oberhalb der Raumtemperatur.

Die angepassten Barrierenenergien der polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten sind in Tab. 7.2 wiedergegeben. Die Werte für die Höhe der Potentialbarrieren

**Tabelle 7.2:** Beweglichkeiten bei Raumtemperatur  $\mu_{RT}$ , Barrierenhöhe  $\Phi_B$  und präexponentieller Faktor der Mobilität  $\mu_0$  verschiedener polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Proben.

Probe	$\mu_{RT}$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$\Phi_B$ [meV]	$\mu_0$ [cm <sup>2</sup> /Vs]
Poly1	18.9	85	502
Poly2	18.8	82	445
Poly3	11.7	74	204
Poly4	11.0	123	1269
Poly5	15.7	64	186
Poly6	15.5	62	170
Na-frei	3.1	~135	~731

an den Korngrenzen liegen zwischen etwa 60 und 130 meV und sind als typisch für polykristalline Halbleiter einzustufen [89].

Der durch Gl. 3.39 gegebene exponentielle Vorfaktor der Mobilität  $\mu_0 = ql(8kT\pi m_h^*)^{-1/2}$  ist proportional zum Korndurchmesser  $l$ . An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass  $\mu_0$  daher nicht in Verbindung mit der Beweglichkeit des Volumenmaterials steht.

Mit einem für alle Proben vergleichbaren Kristallitdurchmesser von etwa 1  $\mu$ m sollte man einen konstanten Wert in der Größe von ca. 1e4 cm<sup>2</sup>/Vs erwarten.

Die Werte in Tab. 7.2 sind jedoch weder in dieser Größenordnung, noch annähernd konstant, sondern

<sup>3</sup>Beweglichkeiten der Löcher unter 1 cm<sup>2</sup>/Vs sind nur bei elektrisch sehr stabilen Proben zuverlässig messbar.

<sup>4</sup>Na-freie Proben zeigen starke elektrische Instabilitäten. Eine reproduzierbare Bestimmung der Hall-Spannung bei einer jeweiligen Temperatur ist nur nach langen Äquilibrationszeiten und einer extremen Änderung des Magnetfelds von  $\pm 4$  T möglich.



nehmen tendenziell mit höherer Barrierenenergie zu. Auf dieses nicht der Theorie entsprechende Verhalten wurde in der Literatur schon des öfteren hingewiesen [89], wobei allerdings in manchen Fällen (z.B. InSb [151]) auch eine gute Korrelation von  $\mu_0$  und  $l$  gefunden wurde. Eine Erklärung dafür können temperaturabhängige Barrierenhöhen sein, wie mittels photo-Halleffekt an polykristallinem CdS gezeigt wurde [154].

#### 7.4.2 Ladungsträgerkonzentration in polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub>

Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerdichten untersucht. Die freie Ladungsträgerkonzentration unterscheidet sich beträchtlich von den im vorigen Abschnitt vorgestellten epitaktischen Proben. Wie auch bereits bei den epitaktischen Proben beobachtet, liegt bei tiefen Temperaturen Störbandleitung vor. Bei höheren Temperaturen wird der Verlauf von  $p(T)$  wie bei den epitaktischen Proben dahingehend interpretiert, dass Ladungsträger im Volumen der Kristallite ausfrieren. Dies ist möglich, da die flächenbezogene Nettodotierung in den Kristalliten deutlich höher als die Zustandsdichte an den Korngrenzen ist und daher die Weite der Verarmungszone in der Region um die Korngrenzen gegenüber dem Kristallitdurchmesser vernachlässigbar wird. Hierfür folgt zunächst eine ausführliche Begründung.

##### Ladungsträgerkonzentration in den Kristalliten

Bei einer Bestimmung der freien Ladungsträgerkonzentration mittels Hall-Effekt wird im Fall von polykristallinen Halbleitern davon ausgegangen, dass mit  $1/qR_H$  die gemittelte freie Ladungsträgerdichte  $\bar{p}$  in den Kristalliten ermittelt wird [97, 89, 96, 100]. Es gilt die Frage zu beantworten, inwiefern diese mittlere Ladungsträgerdichte der Kristallite von dem Wert des korngrenzenfreien Volumenmaterials abweicht, um die temperaturabhängigen freien Ladungsträgerkonzentrationen interpretieren zu können.

Der erste Schritt hierfür ist, zu entscheiden, wie sich der Bandverlauf qualitativ innerhalb eines Kristalliten gestaltet. Hierbei sind die drei in Kap. 3.3, Abb. 3.3 diskutierten Fälle zu unterscheiden. Die relevanten

Größen dafür sind die Debye-Länge  $L_D$ , die Korngröße  $l$ , die Nettodotierung  $P = N_A - N_D$ , und die Dichte der Grenzflächenladungen an den Korngrenzen  $n_t$  (siehe Kap. 3.3).

Hier entsteht das Problem, dass die Nettodotierung  $P$  zunächst nicht zugänglich ist, da unter den vorliegenden Dotierungen bei den untersuchten Temperaturen der Erschöpfungsbereich nicht erreicht wird und die freie Ladungsträgerdichte  $p$  nie gleich der Nettodotierung  $P$  ist. Daher erfolgt zuerst eine Abschätzung der Größen.

Die Nettodotierung  $P$  muss auf jeden Fall größer als die freie Ladungsträgerdichte bei den untersuchten Temperaturen sein und wie sich später noch als plausibel herausstellt, ist  $P \approx 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eine vernünftige Abschätzung.

Damit ergibt sich für die Debye-Länge  $L_D$  bei 300 K ein Wert von weniger als 10 nm. Mit Korngrößen von  $1 \mu\text{m}$  ist  $L_D < l/2$  und damit ist Fall c in Abb. 3.3 ausgeschlossen<sup>5</sup>.

Nun ist zu klären, ob sich die Verarmungszone an den Korngrenzen bis in die Mitte des Kristalliten erstreckt, d.h. ob die freie Ladungsträgerdichte im Zentrum eines Kornes  $p_0$  gegenüber dem Wert des freien Volumenmaterials reduziert ist. Dafür muss die Grenzflächenladungsdichte an den Korngrenzen ermittelt werden. Mit der *depletion approximation* errechnet sich unter Benutzung der Poisson Gleichung die Dichte der besetzten Grenzflächenzustände nach Gl. 3.37 [96, 89], die die Proportionalität

$$n_t \sim \sqrt{P\Phi_B} \quad (7.1)$$

aufweist. Eine mittlere Korngrenzenpotentialbarriere  $\Phi_B = 90 \text{ meV}$  (siehe Tab. 7.2) führt zu Werten der besetzten Grenzflächenzustände von  $n_t \approx 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Der Vergleich mit der flächenbezogenen Nettodotierung im Volumen der Körner  $Pl$  ergibt:

$$Pl \approx 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} > 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \approx n_t.$$

Daher wird davon ausgegangen, dass der in Kap. 3.3 diskutierte Fall in Abb. 3.3a eintritt und deswegen im Zentrum der Körner die freie Löcherkonzentration gleich der des vergleichbar dotierten Volumenmaterials ist.

Die Raumladungszonenweite an den Korngrenzen be-

<sup>5</sup>Eigentlich ist dieser Fall bereits mit der Beobachtung thermisch aktivierter Beweglichkeiten ausgeschlossen.

rechnet sich [89] mit

$$W = n_t/2P \quad (7.2)$$

zu etwa 15nm und erstreckt sich daher nur geringfügig in den Bereich des Kornvolumens. Der Bereich eines Kornes, der an freien Ladungsträgern verarmt ist, ist daher in Relation zur gesamten Ausdehnung von 1μm vernachlässigbar. Bei den hier untersuchten Proben kann somit davon ausgegangen werden, dass mit  $1/qR_H$  in guter Näherung die freie Ladungsträgerkonzentration ermittelt wird, die mit dem Wert des korngrenzenfreien Volumenmaterials übereinstimmt.

Mit den oben abgeschätzten Größen von  $n_t$  und  $P$  berechnet sich mit Gl. 3.38 (Kap. 3.3) eine maximale Verfälschung von  $\bar{p}$  gegenüber  $p_0$  um 2.5% im analysierten Temperaturbereich.

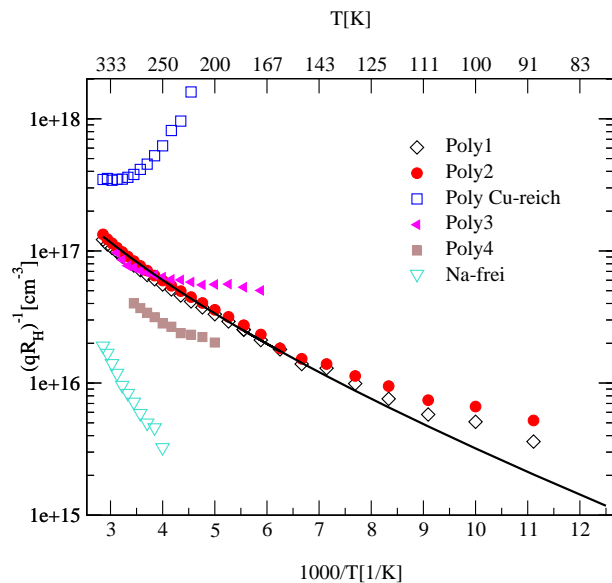
Diese Überlegungen führen dazu, dass die ermittelten temperaturabhängigen freien Ladungsträgerkonzentrationen der polykristallinen Schichten als nahezu identisch mit denen eines korngrenzenfreien Volumenmaterials angenommen werden können.

Unter der damit plausiblen Annahme  $\bar{p}(T) = p_0(T)$  spiegelt die Veränderung der freien Ladungsträgerdichte mit der Temperatur diejenige eines gleichermaßen dotierten Volumenmaterials wieder.

### Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration

Die Anpassung der  $p(T)$ -Daten der polykristallinen Schichten kann also aus oben genannten Gründen nach dem gleichen Verfahren wie für die epitaktischen Proben (Kap. 7.3.2 und 3.2.1, Gl. 3.24) erfolgen. Wie schon in Kap. 7.3.2 und 3.4 festgestellt wurde, ist diese Anpassung nur erlaubt, falls der  $p(T)$ -Verlauf nicht wegen Störbandleitung abflacht.

Dies wird anhand der  $p(T)$ -Daten der polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten in Abb. 7.7 erörtert. Für Proben, deren Messung zu ausreichend tiefen Temperaturen möglich war, ist der schon besprochene „Knick“ bei den Beweglichkeiten (Abb. 7.6) zwischen 150 und 200 K mit einem gleichzeitigen Abflachen der Ladungsträgerkonzentrationen korreliert. Dieses Verhalten in der Mobilität ist sehr gut beobachtbar und kann als zusätzlicher Hinweis hinzugezogen werden, ob eine Änderung des dominierenden Transportmechanismus stattfindet. Daher wurden die  $p(T)$ -Verläufe nach



**Abbildung 7.7:** (Scheinbare) freie Ladungsträgerkonzentration einiger polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Proben in der Arrhenius-Darstellung. Für Probe Poly2 ist die Anpassung nach Gl. 3.24 (durchgezogene Linie) zwischen 350 und 160 K gezeigt.

Gl. 3.24 nur in dem Temperaturbereich oberhalb des „Knick“ in der Beweglichkeit angepasst.

Für Probe Poly2 ist diese Anpassung in dem Temperaturbereich von 350-160 K gezeigt. Die Mobilitäten weisen in diesem Intervall eine konstante Aktivierungsenergie auf, und unterhalb dieser Temperaturen ist eine Abflachung des  $p(T)$ -Verlaufs zu erkennen.

Die aus dieser Anpassung gewonnenen Daten sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Polykristallines Na-haltiges CuGaSe<sub>2</sub> ist demnach gekennzeichnet durch geringe Akzeptoraktivierungsenergien im Bereich von 10-30 meV, eine hohe Akzeptorkonzentration, die mehr als zwei Größenordnungen über der freien Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur liegt und dementsprechenden Kompensationsgraden von nahezu 100%.

Die Proben Poly1 und Poly2 liefern hierbei die verlässlichsten Ergebnisse, da der Fit in dem größten Temperaturintervall möglich ist.

Die Proben „Na-frei“ und „Cu-reich“ weichen in ihrem  $p(T)$ -Verhalten deutlich von den anderen Proben ab.

Die leicht Cu-reiche Probe „Cu-reich“ zeigt schon

**Tabelle 7.3:** Freie Ladungsträgerdichte  $p$  bei 300 K, Akzeptorkonzentration  $N_A$ , Nettodotierung  $P = N_A - N_D$ , Akzeptoraktivierungsenergie  $E_A$  und Kompensation  $K = N_A/N_D$  der Proben Poly1-Poly6 und Na-frei.

Probe	$p$ bei 300K	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$P$ [cm <sup>-3</sup> ]	$E_A$ [meV]	$K$ [%]
Poly1	8.4e16	1.88e19	4.4e17	26	98
Poly2	9.1e16	1.96e19	4.9e17	26	98
Poly3	7.7e16	2.07e19	3.8e17	20	98
Poly4	5.2e16	1.06e19	2.0e17	32	98
Poly5	1.2e17	2.48e19	4.8e17	13	98
Poly6	6.2e16	4.17e19	4.4e17	18	99
Na-frei	8.5e15	7.28e18	1.8e17	91	98

bei 300 K mit sinkender Temperatur ein Ansteigen der scheinbaren Ladungsträgerkonzentration. In diesem Fall wird dies nicht auf Störbandleitung, sondern auf die Existenz eines zwei-Schicht Systems Cu<sub>2-x</sub>Se/CuGaSe<sub>2</sub> zurückgeführt, welches durch die degenerierte Kupferselenidphase (siehe XRD-Spektrum Abb. 5.1) unterhalb der Raumtemperatur dominiert wird. Die Na-freie Probe zeigt eine signifikant niedrigere freie Ladungsträgerkonzentration, in Verbindung mit einer größeren Akzeptoraktivierungsenergie.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das  $p(T)$ -Verhalten der polykristallinen Schichten stark von dem der epitaktischen abweicht. Sie sind gekennzeichnet durch eine deutlich höhere Akzeptorkonzentration, höhere Kompensation und eine viel geringere thermische Akzeptoraktivierungsenergie. Es wirft sich die Frage auf, ob und wie dies mit einer etwaigen Na-Dotierung der polykristallinen Schichten in Verbindung steht, und ob die zusätzliche Existenz eines flacher Akzeptors bei den polykristallinen, Na-haltigen Schichten in Betracht zu ziehen ist.

Das Verhalten der thermisch bestimmten Akzeptoraktivierungsenergie folgt jedoch einer Systematik, die in Abschnitt 7.7 detailliert behandelt wird.

## 7.5 Korngrenzen-Modell

Mit der Diskussion der in den vorangegangenen Abschnitten ermittelten Größen ist nun die Übertragung des für polykristallines Si entwickelten Korngrenzen-

modells (Kap. 3.3) möglich.

Die entscheidenden Werte der effektiven Dotierung  $P$  im Volumen der Kristallite und die Bandverbiegung an den Korngrenzen  $\Phi_B$  bestimmen, wie in Kap. 3.3, Gl. 3.37 beschrieben, die Flächenladungsdichte an den Korngrenzen. Die Ergebnisse für die verschiedenen polykristallinen Schichten sind in Tab. 7.4 zusammengefasst. Die Dichte der besetzten Korngrenzenzustän-

**Tabelle 7.4:** Freie Ladungsträgerdichte  $p$  und Beweglichkeit  $\mu$  bei 300 K, effektive Dotierung  $P = N_A - N_D$ , Barrierenhöhe  $\Phi_B$  und Flächenladungsdichte an den Korngrenzen  $n_t$  der Proben Poly1-Poly6 und Na-frei.

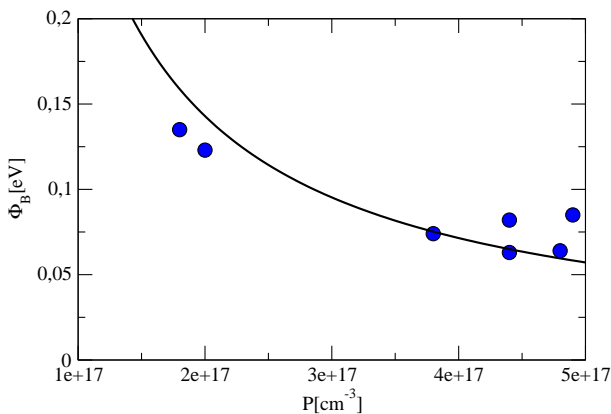
Probe	$p(300\text{ K})$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\mu(300\text{ K})$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$P$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\Phi_B$ [meV]	$n_t$ [q cm <sup>-2</sup> ]
Poly1	8.4e16	18.9	4.4e17	85	1.3e12
Poly2	9.1e16	18.8	4.9e17	82	1.4e12
Poly3	7.7e16	11.7	3.8e17	74	1.2e12
Poly4	5.2e16	11.0	2.0e17	123	1.1e12
Poly5	1.2e17	15.7	4.8e17	64	1.2e12
Poly6	6.2e16	15.5	4.4e17	62	1.2e12
Na-frei	8.5e15	3.1	1.8e17	135	1.1e12

de liegt bei allen untersuchten Proben bei dem sehr konstanten Wert  $(1.2 \pm 0.1)e12\text{ cm}^{-2}$ . Nach Gl. 7.2 ist die Ausdehnung der Raumladungszone an den Rändern der Körner im Bereich von etwa 15 nm.

Eine wichtige Feststellung ist, dass  $n_t$  nicht systematisch mit der freien Ladungsträgerdichte variiert, d.h. der Position der Fermienergie. Dies wird dahingehend interpretiert, dass die relevanten Zustände an den Korngrenzen auf eine energetische Lage oberhalb der Fermienergie eingeschränkt werden können und daher vollständig mit Löchern besetzt sind.

Da die Zustände mit Löchern besetzt sind, kann ein donatorischer Charakter angenommen werden. Hier lässt sich eine Übereinstimmung mit dem Cahen-Noufi-Modell [155] herstellen, gemäß dem sich an den Oberflächen der Kristallite Selenleerstellen befinden, deren unabgesättigte Bindungen donatorartige Defekte darstellen.

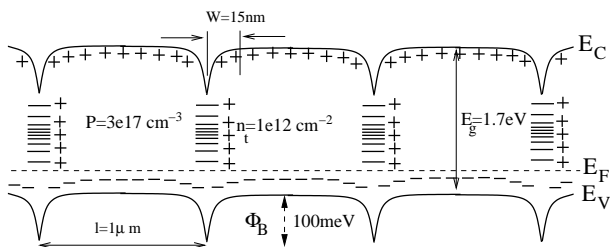
Wichtig ist nun noch, ob die Barrierenhöhe mit der effektiven Dotierung korreliert, wie es nach Gl. 3.37 in dem Fall gefordert wird, dass sich die Bandverbiegung an den Korngrenzen nicht bis ins Zentrum eines Kri-



**Abbildung 7.8:** Barrierenhöhe an den Korngrenzen vs. effektive Dotierung polykristalliner  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten. Ein inverser Zusammenhang, wie nach Gl. 3.37 gefordert, ist eingezeichnet.

stalliten erstreckt (Abb. 3.3a). Dies ist in nachfolgender Abb. 7.8 untersucht. Eine klare inverse Korrelation von  $P$  und  $\Phi_B$ , wie in Abb. 7.8 gezeigt, konnte bisher bei Verbindungshalbleitern nur an polykristallinem  $\text{CdS}$  [100] nachgewiesen werden.

In Abb. 7.9 ist nun schließlich das vom polykristallinen  $\text{Si}$  auf  $\text{CuGaSe}_2$  übertragene Korngrenzenmodell abgebildet. Eine Erweiterung besteht in der Hin-



**Abbildung 7.9:** Korngrenzen Trapping Modell für polykristallines  $\text{CuGaSe}_2$ .

sicht, dass es durch die Kombination von Nettodotierung und Kristallitgröße im Fall des hier untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$  erlaubt ist, die temperaturabhängigen freien Ladungsträgerdichten unter der Annahme auszuwerten, dass die Ladungsträger im Volumen der Kristallite ausfrieren.

Erstmals wurden in dieser Arbeit an polykristallinen Chalkopyriten, die nunmehr seit zwanzig Jahren verstärkt Gegenstand der Forschung sind, temperaturabhängige Hall- und Mobilitätsstudien durchgeführt, die

sich im theoretischen Rahmen von bestehenden Modellen einordnen lassen.

## 7.6 Transport bei tiefen Temperaturen

Sowohl bei epitaktischem als auch polykristallinem  $\text{CuGaSe}_2$  konnte bei tiefen Temperaturen der Übergang zur Störbandleitung beobachtet werden. Es wird mit Hilfe einer einfachen Modellvorstellung versucht, die bei den polykristallinen Schichten gefundene Korrelation zwischen dem Abflachen der scheinbaren freien Ladungsträgerkonzentration und der verringerten Aktivierungsenergie der Mobilität zu erklären

Das Auftreten der Störbandleitung bei den untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ist gekoppelt an eine mindest-Akzeptorkonzentration ( $N_A > 5e17 \text{ cm}^{-3}$ ) in Verbindung mit hoher Kompensation von über 95 % (Abb. 7.5 und Tab. 7.1).

Wie in Kap. 3.4 diskutiert, sind dies die beiden Voraussetzungen, dass Hopping von Löchern in dem Akzeptorband stattfinden kann. Dementsprechend wurde bei Übergang zur Störbandleitung beobachtet, dass die scheinbare Ladungsträgerkonzentration abflacht, d.h. die zur Hall-Spannung beitragende Komponente der im Akzeptorband hüpfenden Ladungsträger positiv ist und daher von Löchern herrührt.

Bei den polykristallinen Schichten ist mit dem Abflachen der scheinbaren Ladungsträgerkonzentration ein „Knick“ in der Beweglichkeit bei etwa 150-200 K verbunden. In der Literatur wird dieser „Knick“ auch bei manch anderen Verbindungshalbleitern beobachtet und wird mit dem Auftreten tunnelunterstützter Emission der Ladungsträger über die Korngrenzen in Verbindung gebracht [89].

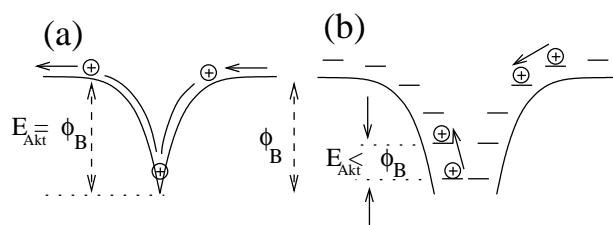
Nach [156, 147] ist das entscheidende Kriterium für einen tunneldominierten Strom über einen Schottky-Kontakt die Größe  $E_{00}$ , die gegeben ist durch:

$$E_{00} = 18.5 * 10^{-12} (N/m^* \epsilon_r)^{1/2} eV \quad (7.3)$$

Ein Stromfluss wird überwiegend durch tunnelnde Ladungsträger verursacht, wenn  $E_{00} \gg kT$  ist. Mit den für  $\text{CuGaSe}_2$  typischen Werten für  $m^* \approx 1$ ,  $\epsilon_r = 11$  [90] und  $N_{max} = 5e17 \text{ cm}^{-3}$  erhält man einen maximalen Wert von  $E_{00}$ , der einer Temperatur von 50 K ent-

spricht. Der beobachtete „Knick“ liegt jedoch bei polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub> bei 150-200 K.

In dieser Arbeit ist der beobachtete „Knick“ bei polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub> mit dem Übergang zur Störbandleitung korreliert, daher könnte auch ein anderer Mechanismus dafür verantwortlich sein, die Aktivierungsenergie bei dem Überwinden der Korngrenzen zu verändern. Ein qualitativ zu verstehendes Modell, das bei polykristallinen Halbleitern die Verbindung zwischen verringerter Aktivierungsenergie für den Transport der Ladungsträger über die Korngrenzen und Störbandleitung herstellen kann, ist in Abb. 7.10 skizziert. Bei thermionischer Emission (Abb. 7.10a) muss



**Abbildung 7.10:** Thermionischer Emissionprozess über eine Korngrenzenpotentialbarriere mit ballistischer Bewegung eines Loches im Valenzband (a) und einzelne Hüpfprozesse von Löchern über die Akzeptorzustände (b).

bei einer elementaren Anregung eines Loches die gesamte Energie  $E_{Akt} = \Phi_B$  aus dem Phononenbad aufgenommen werden, um die Potentialbarriere an den Korngrenzen zu überwinden. Mit der vereinfachten Vorstellung, dass die Akzeptorzustände im Feld der Grenzflächenladungen dem Verlauf der Bänder auch in der unmittelbaren Korngrenzenregion folgen, ist bei Störbandleitung die Anregungsenergie für einen Sprungprozess zum nächstgelegenen Nachbarzustand kleiner (Abb. 7.10b), und aus dem Phononenbad muss nur eine Energie  $E_{Akt} < \Phi_B$  entnommen werden. Damit kann qualitativ erklärt werden, dass die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit bei Störstellentransport gegenüber Bandtransport verringert ist.

An polykristallinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten wurde mittels ac-Leitfähigkeit der Übergang zur Hopping-Leitung bei Temperaturen unter 200 K gezeigt, was eine zusätzliche Bestätigung für die hier aufgestellte Behauptung ist [157].

## 7.7 Diskussion der Akzeptoraktivierungsenergie

Die mittels Hall-Messung bestimmten Akzeptoraktivierungsenergien der untersuchten Proben differieren um maximal 130 meV, die Akzeptor- und Donatorkonzentrationen unterscheiden sich dabei um fast drei Größenordnungen (Tabellen 7.1 und 7.3). Um diese unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der polykristallinen und epitaktischen Proben weitergehend zu untersuchen, wurden an verschiedenen Proben PL-Spektren aufgenommen. Mögliche Ursachen des beobachteten unterschiedlichen optischen und thermisch bestimmten Defektspektrums werden diskutiert.

Eine grobe Abschätzung der Ionisationsenergie eines Defekts kann für einfache Fälle mit Hilfe des Wasserstoff-Modells erfolgen. Die Eigenwerte eines Defekts entsprechen demnach in einfachster Näherung den erlaubten Zuständen eines Wasserstoffatoms:

$$E_v = \frac{m_{e,h}^* e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2} \cdot \frac{1}{v^2} \quad (7.4)$$

Hierbei wird die effektive Masse  $m^*$  der Ladungsträger eingesetzt, die die Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Potential des Gitters widerspiegelt. Durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  wird pauschal die Abschirmung des Coulomb-Feldes durch die Ladungen der übrigen Atome des Halbleiters berücksichtigt und  $v = 1$  liefert die Ionisationsenergie. In dieser einfachen Betrachtung ist die Ionisationsenergie nicht von dem Dotierelement abhängig und stimmt für flache Zustände in der Regel überraschend gut mit den experimentellen Werten überein. Mit  $\epsilon_r = 11$  und  $m_h^* \approx 1$  für CuGaSe<sub>2</sub> erhält man einen Wert von etwa 110 meV für die Ionisierungsenergie eines Defekts.

Obige Näherung gilt jedoch nur, wenn der Bohrradius  $r_0$  (Gl. 3.13) viel größer als die Gitterkonstante ist und daher  $\epsilon$  als Skalar angenommen werden kann. Mit  $r_0 = 5.8 \text{ \AA}$  gilt dies für CuGaSe<sub>2</sub> sicherlich nicht.

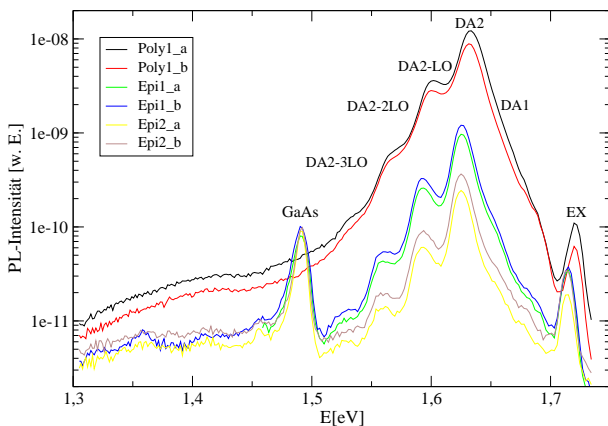
Im Fall eines ternären Verbindungshalbleiters sind die Verhältnisse wesentlich komplizierterer Natur, die Vielzahl der möglichen Eigendefekte wurden bereits in Kap. 2.1.2 erörtert. Für die in Tab. 2.1.2 aufgeführten Defekte  $V_{Cu}$ ,  $V_{Ga}$  und  $Cu_{Ga}$ , die nach [20] als Ak-

zeptor in CuGaSe<sub>2</sub> in Frage kommen, wurde eine energetische Lage von 0.01 eV, 0.19 eV und 0.29 eV bei einfacher Besetzung oberhalb des Valenzbandes berechnet.

### 7.7.1 Bestimmung der optischen Defektionierungsenergie mittels PL

Ein umfassendes Defekt-Modell für CuGaSe<sub>2</sub> wurde von Bauknecht [31, 19] mittels temperatur- und intensitätsabhängiger PL-Untersuchungen erstellt. Für MOCVD-präparierte polykristalline und epitaktische Proben und für Einkristalle wurde dasselbe, kompositionsabhängige Defektspektrum beobachtet (siehe Abb. 2.5). Demnach sind an der Entstehung der charakteristischen Lumineszenzspektren zwei Donator-Akzeptor Übergänge DA1 und DA2 beteiligt. Die energetische Lage der Akzeptoren wurde zu  $60 \pm 10$  meV und  $100 \pm 10$  meV oberhalb des Valenzbandes, die des flachen Donators zu  $12 \pm 5$  meV unterhalb des Leitungsbandes bestimmt.

In Abb. 7.11 werden die Lumineszenzspektren der Proben Epi1, Epi2 und Poly1 jeweils an zwei verschiedenen Positionen auf den Proben verglichen. Die

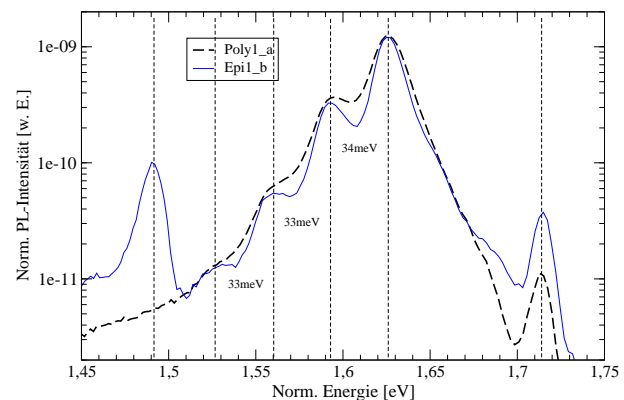


**Abbildung 7.11:** PL-Spektren polykristalliner und epitaktischer Proben bei 10 K und einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm. Die Peaks sind nach Bauknecht identifiziert. Es wurde jeweils an zwei Stellen a und b auf der Probe gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Spektren sicherzustellen. Man beachte die logarithmische Skala.

Proben Poly1 und Epi1,2 differieren in der thermischen Akzeptoraktivierungsenergie um fast 120 meV,

in der Akzeptor- bzw. Donatorkonzentration um über zwei Größenordnungen (Tab. 7.3 und 7.1). Betrachtet man die PL-Spektren dieser Proben, liegt der Hauptunterschied zum einen in der zusätzlichen Substrat-Lumineszenz des GaAs bei 1.49 eV, zum anderen sind die Spektren der polykristallinen Proben aufgrund geringeren Verspannungen um 7 meV zu höheren Energien verschoben. Bei den Peaks, deren energetische Lage jeweils um Vielfache von  $33 \pm 2$  meV relativ zu dem DA2-Peak zu niedrigen Energien verschoben sind (siehe nächste Abb. 7.12), handelt es sich um Phononenrepliken. Der Peak bei Energien über 1.7 eV entsteht durch die Anregung eines Exziton. Der DA1-Übergang lässt sich in den Spektren nur erahnen, da die Proben unter Cu-Überschuss präpariert wurden. Dies reiht sich übereinstimmend in die Beobachtungen von Bauknecht ein [19, 31].

Um die Spektren besser vergleichen zu können, sind sie in der folgenden Abbildung 7.12 in ihrer Intensität und energetischen Position auf den DA2-Peak normiert. Sogar in der logarithmischen Auftragung sind



**Abbildung 7.12:** Auf die Intensität und energetische Lage von DA2 normierte PL-Spektren.

die Spektren im wesentlichen identisch, lediglich bei der polykristallinen Probe liegt ein leicht verbreiteter DA2-Peak vor. Die relative energetische Lage des DA2 relativ zum Exziton und daher zur Bandkante ist jedoch bei beiden Proben gleich.

Die Unterschiede der Spektren bei 10 K sind jedenfalls als nicht signifikant einzuordnen und differieren nur unwesentlich im von der Probenhomogenität etwa vorgegebenen Rahmen.

Zwei Punkte sind hierbei von entscheidender Bedeu-

tung:

- Die energetische Lage des dominierenden A2-Akzeptors ist identisch.
- Zusätzliche Übergänge, die auf die Existenz eines flachen Akzeptors bei den polykristallinen, Na-haltigen Schichten hindeuten könnten, sind nicht zu beobachten.

Es ist daher davon auszugehen, dass die unter optischer Anregung betrachteten Defekte und ihre optischen Ionisationsenergien bei Na-haltigen polykristallinen und Na-freien epitaktischen Schichten identisch sind.

### 7.7.2 Defektionisierungsenergien unter thermischer Anregung

Die obige Beobachtung konstanter optischer Defekt-tiefen entspricht nicht den unterschiedlichen, mittels Hall-Messung bestimmten thermischen Ionisationsenergien.

Die Abhängigkeit der thermischen Ionisationsenergie eines Defektes in Abhängigkeit der Dotierkonzentration wurde bereits 1949 von Pearson und Bardeen [145] durch Hall-Studien an Bor- und Phosphor dotiertem Si entdeckt. Empirisch wurde eine Abhängigkeit der Art

$$E = E_0 - \alpha N^{1/3} \quad (7.5)$$

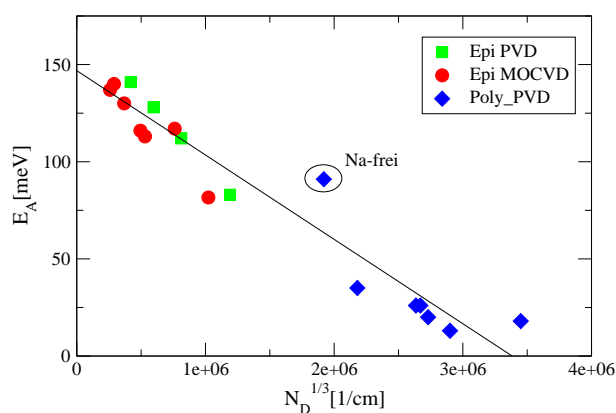
beobachtet.  $E_0$  ist hierbei die thermische Ionisationsenergie im sog. *infinite dilution limit* und  $N$  die Dichte der Defekte.

Mit Hilfe eines einfachen Modells konnte dieser Zusammenhang hergeleitet werden, indem angenommen wird, dass (hier für den Fall eines n-Halbleiters) die Leitungsbandkante aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen freien Elektronen im Leitungsband und den ionisierten Donatoren zu einer Verringerung der Energie der Leitungsbandkante führt.

Jedoch ist experimentell nicht genügend gesichert, welcher Konzentration  $N$  in Gl. 7.5 entspricht [158]. So wurden in der Literatur für  $N$  in Gl. 7.5 die Konzentration der Majoritäts- oder Minoritätsdotieratome oder aber auch der Nettodotierung eingesetzt [158]. Dies liegt daran, dass meistens Proben ähnlicher Kompensation untersucht wurden und eine Unterscheidung

der Fälle zu keiner wesentlich veränderten Abhängigkeit führt [158]. Studien von Monecke et al. an GaP und n-ZnSiP<sub>2</sub> mit stark unterschiedlichen Kompensationsgraden  $K$  zwischen 0.09 und 0.89 zeigten jedoch, dass der von Gl. 7.5 geforderte Zusammenhang nur mit der Konzentration der Minoritätsdotanden besteht. Daher wird sich dieser Interpretation von  $N$  angeschlossen.

Die aus den Tabellen 7.3 und 7.1 entnommenen Werte für  $N_D$  und  $E_A$  der polykristallinen und epitaktischen Proben sind gemäß Gl. 7.5 in Abb. 7.13 aufgetragen. Für eine bessere Statistik, und um die Unabhängigkeit



**Abbildung 7.13:** Die aus den Hall-Messungen ermittelten thermischen Akzeptoraktivierungsenergien vs. der Donatorkonzentration für PVD- und MOCVD-gewachsene epitaktische und polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten.

von der Präparationsmethode sicherzustellen, wurden die  $p(T)$ -Daten MOCVD-präparierter CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten aus [22] unter der Annahme nur eines Akzeptors mit variabler Aktivierungsenergie nach Gl. 3.24 ausgewertet.

Aus einer Anpassung von Gl. 7.5 an  $N_D$  und  $E_A$  wird die Steigung  $\alpha = (4.3 \pm 0.3)e-5$  meVcm und der y-Achsenabschnitt  $E_0 = (147 \pm 5)$  meV bestimmt. Unter der Berücksichtigung, dass sich die untersuchten Schichten in der Präparation, Schichtdicke<sup>6</sup>, Kristallinität und Substrat unterscheiden, ist die Übereinstimmung mit dem nach Gl. 7.5 geforderten Verhalten beachtlich.

<sup>6</sup>Die PVD-Proben sind durch Schichtdicken zwischen 1 und 1,6  $\mu$ m charakterisiert, die MOCVD-Proben sind nur zwischen 200 und 450 nm dick.

Die Steigung  $\alpha$  liegt für eine Vielzahl unterschiedlicher Halbleiter zwischen  $(2-6)e-5$  meVcm [158, 159]. Der hier gefundene Wert für  $\epsilon_r \alpha \approx (4.8e-4)$  meVcm für CuGaSe<sub>2</sub> liegt in etwa im Bereich der empirisch gefundenen Konstanz  $\epsilon_r \alpha = (4 \pm 0.5)e-4$  meVcm für einige II/VI- und III/V-Halbleiter [159].

Für die seit langem bekannte Korrelation zwischen Defekttiefe und Dotierung nach Gl. 7.5 werden unterschiedliche Erklärungsansätze angeführt. Eine Übersicht findet sich z.B. in [158, 160]. Hier werden unter anderem folgende Gründe diskutiert:

- *Bandtails*
- Überlapp der Wellenfunktionen der Defektzustände zu einem breiten Band
- Abschirmungseffekte durch freie Ladungsträger
- Formation eines Quasikontinuums unterhalb des Leitungsbandes aufgrund der Überlappung angeregter Defektzustände

Die Schwierigkeit besteht darin, einen Ansatz unter der Berücksichtigung zu finden, dass derartig große Verschiebungen der optischen Ionisierungsenergie nicht beobachtet werden [158], wie auch hier an den Proben Epi1 und Poly1 durch das PL-Spektrum gezeigt wurde.

In einer Studie an InP wurde die thermische Ionisierungsenergie im unendlich verdünnten Grenzfall  $E_0$  zu 7.22 meV bestimmt, was nahe an der optischen mit 7.43 meV liegt (aus [159]).

Eine qualitative Erklärung dafür, dass geringere thermische als optische Ionisierungsenergien beobachtet werden, lässt sich zwanglos auf Basis des *Frank Condon-Prinzip* herleiten. Während eines optischen Anregungsprozesses, in dem ein Elektron ein Photon absorbiert und in einen angeregten Zustand übergeht, können die umgebenden Ionen aufgrund ihrer Trägheit nicht relaxieren. Erst nach der Anregung wird das Gitter in eine wahrscheinlichere Konfiguration minimaler Energie relaxieren. Anders bei einer thermischen Anregung, in der die Anregung eines Elektrons in ein Band erst nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts detektiert wird. Um diesen Betrag der Gitterrelaxationsenergie ist die thermische Anregung verringert.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten

für CuGaSe<sub>2</sub> kann jedoch die thermische Aktivierungsenergie mit etwa 150 meV im unverdünnten Grenzfall die optische des DA2-Übergangs mit 100 meV beträchtlich übersteigen.

Es ist daher die Frage aufzuwerfen, inwiefern die mittels PL detektierten Defekte mit den elektrischen Transporteigenschaften in Verbindung stehen.

Mit den hier angestellten Experimenten wird klar, weshalb die Diskussion der intrinsischen Defekte in Chalkopyriten nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Das von Zunger et al. theoretisch berechnete Defektniveau der Cu-Vakanz in CuGaSe<sub>2</sub> liegt bei 10 meV [20]. Zwar wurde eine thermische Akzeptoraktivierungsenergie in den höher dotierten polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten in dem vermuteten Bereich gefunden (10-30 meV), jedoch müsste dann der nach Gl. 7.5 gefundene Zusammenhang als zufälliges Resultat betrachtet werden.

Aus den PL-Studien sind ebenfalls keine Hinweise auf einen flachen Akzeptor zu finden, die aus der Polykristallinität oder einer etwaigen Na-Dotierung herrühren.

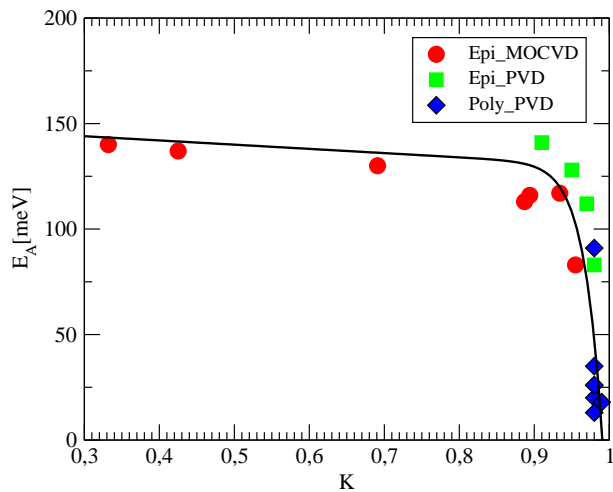
Die Cu-Vakanz, die in der Literatur einhellig als dominierender *flacher* Akzeptor betrachtet wird, der die p-Leitung hervorruft, wird in dieser Arbeit bei CuGaSe<sub>2</sub> derartig nicht beobachtet, obwohl eine typische p-Leitfähigkeit der Proben von etwa  $0.1(\Omega\text{cm})^{-1}$  bei Raumtemperatur vorliegt (Abb. 7.3).

Die in der Literatur immer wieder zitierte Korrelation zwischen der flachen Cu-Vakanz und der p-Leitung beruht hauptsächlich auf PL-Untersuchungen.

Eine in der Interpretation noch weitergehende defektchemische Zuordnung experimentell beobachteter Defekt-Anregungsenergien – ungeachtet der angewandten physikalischen Methode, wie häufig in der Literatur zu finden – ist mit diesen hier gewonnenen Erkenntnissen für CuGaSe<sub>2</sub> als äußerst kritisch zu beurteilen.

Abschließend für diese Diskussion der Defektionisierungsenergien ist eine mögliche Korrelation zwischen der thermischen Defektanregung und der Kompensation gezeigt, die in der Literatur noch nicht berücksichtigt wurde (Abb. 7.14). Bis zu einem Kompensationsgrad  $K = 0.9$  scheint die Defektaktivierungsenergie nur geringfügig abzunehmen, während bei höheren Werten ein steiler Abfall zu





**Abbildung 7.14:** Thermische Akzeptoraktivierungsenergie in Abhängigkeit des Kompensationsgrades von CuGaSe<sub>2</sub>.

erkennen ist. Es ist in Betracht zu ziehen, dass zwei verschiedene Mechanismen an der Verringerung der thermischen Akzeptoraktivierungsenergie beteiligt sind. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden.

Plausibles Resultat dieser hier angestellten Untersuchungen mittels optischer und thermischer Anregung ist also, dass die detektierten Defekte in polykristallinen und epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten identisch, jedoch wegen den unterschiedlichen Konzentrationen in ihrer thermischen Ionisationsenergie verändert sind.

## 7.8 Selbstkompensation und die Rolle des Na in CuGaSe<sub>2</sub>

Für die in der Literatur vielfach und verschiedenartig diskutierte Rolle des Na in Chalkopyritsolarzellen sei hier nochmals auf Kap. 2.2.7 verwiesen. Im folgenden werden die Hinweise, die sich mit dieser Arbeit bezüglich der Rolle des Na ergeben, in Einklang bzw. Widerspruch zu bestehenden Vorstellungen gebracht.

Die Schlussfolgerung aus den oben angestellten Überlegungen ist, dass der die Leitfähigkeit dominierende Akzeptor in Na-haltigen polykristallinen und Na-

freien epitaktischen Proben identisch ist. Die elektrische Aktivität von Na im Sinne eines zusätzlichen Punktdefektes ist in den untersuchten CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten also weitgehend auszuschließen. Ein zusätzlicher, die Transporteigenschaften und Photolumineszenz dominierender Defekt, der durch einen etwaigen indirekten Einfluss des Na gebildet wird, ist gleichfalls nicht plausibel. Hiermit wird einigen, die Funktion des Na in Chalkopyriten betreffenden Vorstellungen widersprochen, die sich hauptsächlich aus theoretischen Betrachtungen ergeben.

In dieser Arbeit wurde beobachtet, dass die Na-haltigen Schichten eine etwa 1-2 Größenordnungen höhere freie Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur aufweisen. Dies gilt sowohl für den Vergleich von Na-haltigen polykristallinen mit Na-freien polykristallinen als auch gegenüber epitaktischen Schichten. Die höhere freie Ladungsträgerkonzentration ist daher nicht in der Polykristallinität, sondern in der Anwesenheit des Na zu suchen.

Im Vergleich zwischen Na-haltigen und Na-freien Schichten kann die in der Literatur allgemein etablierte Vorstellung bestätigt werden, dass die effektive Dotierung in Chalkopyriten durch Na erhöht wird. Diese Schlussfolgerung wurde bisher hauptsächlich aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen und CV-Untersuchungen an kompletten Solarzellen getroffen, und die Ursache auf eine geringere Kompensation zurückgeführt. Eine diese These unterstützende Hall-Studie wurde an epitaktischem Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> durchgeführt [75], wobei Na nachträglich bei hohen Temperaturen in die epitaktischen Schichten eindiffundiert wurde. Na-Konzentrationen im Kornvolumen von polykristallinen Schichten sind experimentell allerdings nicht nachweisbar [69].

In den hier untersuchten CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten liegt die Ursache der höheren effektiven Dotierung der polykristallinen, Na-haltigen Schichten im Vergleich zu den epitaktischen Schichten auch nicht etwa in einer verringerten Kompensation, sondern an einer über zwei Größenordnungen höheren Akzeptorkonzentration.

Wie in 2.2.7 erläutert wurde, wird das Schichtwachstum der Chalkopyrite durch die Anwesenheit von Na beeinflusst. Na führt zu einer höheren Kristallisationstemperatur der Chalkopyritphase, zum anderen wurde beobachtet, dass Na während des Schichtwachstums hauptsächlich an Se gebunden ist, und

$\text{NaSe}_x$  ein Reservoir für den Seleneinbau in das Kristallgitter bereitstellt.

Ein mögliches Modell, das die höhere effektive Dotierung der Na-haltigen Schichten erklärt, kann daher am Wachstumsprozess des  $\text{CuGaSe}_2$  angreifen.

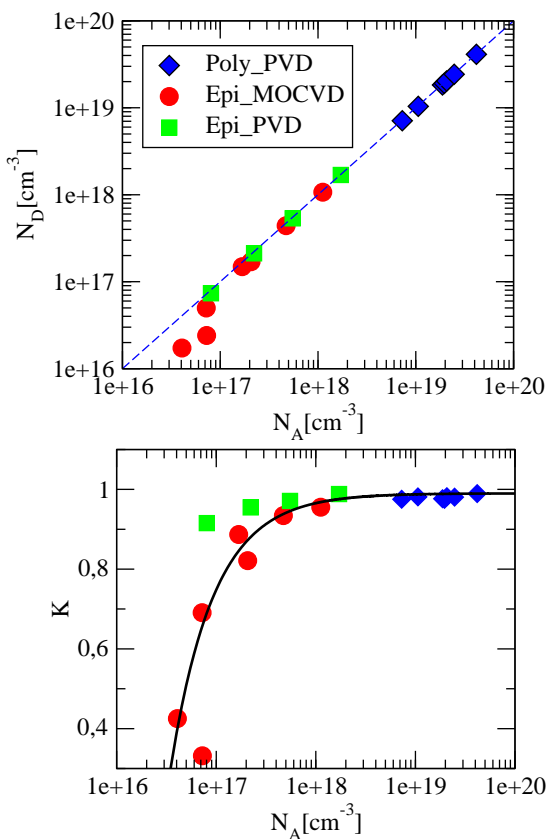
So ist vorstellbar, dass die Bildung von akzeptorischen Störstellen während der Kristallformation durch einen Na-induzierten Mechanismus begünstigt ist. Nun sind die Na-haltigen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten aber durch eine deutlich höhere Kompensation charakterisiert. Die Beobachtung der gesteigerten Kompensation bei höherer Akzeptorkonzentration ist aber nicht primär an die Anwesenheit des Na gekoppelt, sondern eine in Abb. 7.15 dargestellte Tendenz, die ebenso deutlich an den Na-freien epitaktischen Proben zu erkennen ist. Alle bis-

dicke von etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist  $\text{CuGaSe}_2$  nahezu vollständig kompensiert, jedoch ist diese Tendenz unabhängig von der Anwesenheit des Na in den polykristallinen Schichten. Der Zusammenhang scheint für die mittels MOCVD und PVD präparierten epitaktischen Proben leicht unterschiedlich zu sein, jedoch ist der Trend übereinstimmend.

Dieser Beobachtung liegt die bereits in Kap. 2.1.2 erläuterte Selbstkompensation zugrunde. Eine Beschränkung der effektiven Dotierung ist darin begründet, dass durch eine höhere Akzeptorkonzentration die Fermi-Energie näher an das Valenzband gerückt wird, wodurch die Bildungsenthalpie für Donatoren geringer wird. Deren dadurch ermöglichte spontane Bildung wirkt dem Ursprung, d.h. der höheren p-Dotierung entgegen.

Ein Widerspruch zum Kronik-Modell [16], demzufolge eine Na-induzierte Sauerstoffpassivierung von Selenleerstellen die Kompensation reduziert, kann an dieser Stelle nicht konstruiert werden. Wie in Abschnitt 7.2 besprochen, wurde versucht, die Oxidation der Proben zu vermeiden, da diese sonst einer stabilen Hall-Messung nicht mehr zugänglich waren.

Der oben diskutierte Sachverhalt kann so interpretiert werden, dass durch die Anwesenheit des Na während des Schichtwachstums eine erhöhte Anzahl von Akzeptoren gebildet wird, die Donatorformation hingegen von dem Mechanismus der Selbstkompensation kontrolliert wird, der eine höhere effektive Dotierung verhindert.



**Abbildung 7.15:** Akzeptor- vs. Donatorkonzentration bzw. Kompensation der untersuchten polykristallinen und epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten.

her diskutierten Proben sind hier wiedergegeben. Die Kompensation der Proben steigt mit zunehmender Akzeptorkonzentration, und ab einer gewissen Akzeptor-