

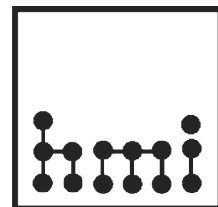
Elektrische Transporteigenschaften von epitaktischen und polykristallinen Chalkopyrit-Schichten

von
Björn Thorsten Rissom



Im Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin
eingereichte **Dissertation**

angefertigt am
Hahn–Meitner–Institut, Berlin



Mai 2007

Arbeit eingereicht am: 9. Mai 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Fumagalli

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Chalkopyrite und ihre Solarzellen	5
2.1	Solarzellen-Grundlagen	5
2.1.1	Strom-/Spannungskennlinie einer Solarzelle	5
2.1.2	Wirkungsgrad einer Solarzelle	6
2.2	Chalkopyrite	11
2.2.1	Kristallstruktur	11
2.2.2	Entartung des Valenzbandes	12
2.2.3	Intrinsische Punktdefekte im Cu(In,Ga)Se ₂ -System	13
2.2.4	Defektkomplexe und Defektphasen	14
2.2.5	Potenzialfluktuationen	15
2.2.6	Metastabilität der Leitfähigkeit	16
2.3	Chalkopyrit-Dünnschicht Solarzellen	16
2.3.1	Aufbau von Dünnschichtsolarzellen auf Chalkopyritbasis	17
2.3.2	Oberflächenphasen	18
2.3.3	Kupferselenide	19
2.3.4	Einfluss von Natrium	20
2.3.5	CdS-Pufferschicht	20
2.4	Korngrenzen in Chalkopyritschichten	20
2.4.1	Experimentelle Befunde an Korngrenzen	20
2.4.2	Theoretische Modelle von Korngrenzen	21
2.4.3	Stationäre Ladungen an den Korngrenzen	22
2.4.4	Bandlückenaufweitung an den Korngrenzen	23
3	Ladungsträgertransport und Hall-Effekt	25
3.1	Halbleiter Grundlagen	25
3.1.1	Bandstruktur	25
3.1.2	Ladungsträgerstatistik	26
3.1.3	Boltzmann-Näherung	28
3.1.4	Dotanden	28
3.1.5	Drude-Modell	28
3.1.6	Beweglichkeiten	30
3.2	Grundlagen des Hall-Effektes	31
3.2.1	Hall-Koeffizient für <i>n</i> - oder <i>p</i> -leitende Halbleiter	31
3.2.2	Hall-Koeffizient unter Einfluss von beiden Ladungsträgerarten	32
3.2.3	Störbandleitung und Hopping	34
3.2.4	Verringerung der Beweglichkeit durch Korngrenzen	35
3.3	Explizite Lösungen der temperaturabhängigen freien Ladungsträgerdichte	36
3.3.1	Freie Ladungsträgerdichte bei einem Akzeptorniveau	36
3.3.2	Freie Ladungsträgerdichte in einem kompensiertem Halbleiter mit einem Akzeptor- und einem Donatorniveau	37
3.4	Simulation	38

4	Präparation, Morphologie und Zusammensetzung der CuGaSe₂-Schichten	41
4.1	Herstellung epitaktischer CuGaSe ₂ -Schichten mittels MOVPE	41
4.1.1	Beschreibung des MOVPE-Prozesses	41
4.2	Herstellung polykristalliner CuGaSe ₂ -Schichten mittels physikalischer Verdampfung (PVD)	44
4.2.1	Beschreibung der PVD-Anlage	44
4.2.2	Dreistufenprozess	46
4.3	Präparation der Proben für Hall-Messungen	47
4.3.1	Präparation der epitaktischen Proben für Hall-Messungen	48
4.3.2	Präparation der polykristallinen Schichten für Hall-Messungen	48
4.4	Analyse der Morphologie und Zusammensetzung	49
4.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	49
4.4.2	Bestimmung der Komposition mittels RFA	49
5	Hall-Messapparatur und -methode	51
5.1	van der Pauw-Methode	51
5.1.1	Berechnung des Hall-Koeffizienten	52
5.1.2	Bestimmung des spezifischen Widerstands	55
5.2	Fehlerquellen	55
5.2.1	Einfluss des Kontaktmaterials	55
5.2.2	Einfluss von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen	56
5.2.3	Homogenität der Schichtdicke, Dotierung und Mobilität der Proben	56
5.2.4	Homogenität und Remanenz des Magnetfeldes	57
5.2.5	Erwärmung der Proben durch den Messstrom	57
5.3	Experimenteller Aufbau für Hall- und Leitfähigkeitsmessungen	58
5.3.1	Der Kryostat	58
5.3.2	Elektrischer Aufbau	59
5.4	Ablauf der Messung	61
5.5	Photo-Hall- und Photo-Widerstands-Messungen	61
5.5.1	Photo-Spannungen	61
5.5.2	Erwärmung der Probe durch das beleuchtende Licht	62
5.5.3	Eindringtiefe des Lichts unter Beleuchtung	62
6	Zwei-Pfad-Leitung in epitaktischen CuGaSe₂-Schichten	65
6.1	Zwei-Pfad-Leitung nach Erhitzen	65
6.2	Diskussion und Schlussfolgerung für die weiteren Messungen	66
7	Elektrischer Transport in polykristallinen CuGaSe₂-Schichten	67
7.1	Voruntersuchungen an polykristallinem CuGaSe ₂	67
7.1.1	Spannungsinduzierte Diffusion von Kupfer	67
7.2	Einfluss von Natrium auf polykristallines CuGaSe ₂	69
7.2.1	Kristallwachstum	70
7.2.2	Auswirkungen von Natrium auf den elektrischen Transport in polykristallinem CuGaSe ₂	71
8	Photo-Hall-Messungen an epitaktischen CuGaSe₂-Schichten	75
8.1	Voruntersuchungen im Dunkeln	75
8.2	Photo-Hall-Messungen	76

9 Photo-Hall-Messungen an polykristallinen CuGaSe₂-Schichten	81
9.1 Photo-Hall-Messungen an polykristallinen CuGaSe ₂ -Schichten	81
9.2 Diskussion	82
10 Zusammenfassung und Ausblick	83
10.1 Wachstum und Probenpräparation	83
10.2 Transport in polykristallinen CuGaSe ₂ -Schichten	83
10.3 Transport in epitaktischen CuGaSe ₂ -Schichten	84
Literaturverzeichnis	84
Anhang	90
A Literaturwerte	91
A.1 Materialparameter von CuGaSe ₂	91
A.2 Materialparameter von Cu _{2-x} Se	92
A.3 Materialparameter von CuInSe ₂	92
A.4 Materialparameter von GaAs	92
A.5 Materialparameter von ZnSe	93
A.6 Materialparameter von CdS	93
B Quelltext	95
C Fit-Graphen	97
C.1 Graphen der Leitfähigkeiten der polykristallinen Proben mit Fit-Parametern	97
C.2 Graphen der Ladungsträgerdichten der polykristallinen Proben mit Fit-Parametern . . .	98
C.3 Graphen der Ladungsträgerdichten der polykristallinen Proben unter Beleuchtung . . .	99
C.4 Ladungsträgerdichten der polykristallinen Proben unter Beleuchtung mit Fit-Geraden für Temperaturen über 125K (bzw. 1/T<0,008)	100
D Probenübersicht	101
E Experimentelle Fallstricke	103
Lebenslauf	105
Veröffentlichungen	107
Danksagung	109

Rechengrößen

Übersicht über die verwendeten Größen

A	: Fläche der Solarzelle (m^2)
a, b, c	: Kantenlängen der Chalkopyrit-Einheitszelle (m)
f	: Fermifunktion
p	: Dichte der Löcher (m^{-3})
k	: Kristallimpuls der Ladungsträger (kg m/s)
B_x, B_y, B_z	: Komponenten der magnetischen Flussdichte (T)
d	: Dicke der Halbleiterschicht (m)
e	: Elementarladung (C)
\vec{E}	: Elektrisches Feld (V/m)
E_g	: Bandlücke (eV)
E_{gA}, E_{gB}, E_{gC}	: Einzelbandlücken der Subbänder (eV)
\vec{E}	: Elektrisches Feld (V/m)
E_x, E_y, E_z	: Komponenten des elektrischen Feldes (V/m)
$E_{C,min}, E_{C,max}$: Leitungsbandminimum bzw. -maximum (eV)
$E_{V,min}, E_{V,max}$: Valenzbandminimum bzw. -maximum (eV)
EA_A, EA_D	: Aktivierungsenergien des Akzeptors bzw. Donators. (eV)
c	: Lichtgeschwindigkeit ($2,99792458 \cdot 10^8$ m/s)
C	: Konstante zur Berechnung des maximalen Wirkungsgrades
\vec{F}_l	: Lorentzkraft(N)
$F_{1/2}$: Fermiintegral der Ordnung 1/2
g	: Degenerationsfaktor
I_x	: Strom in x -Richtung (A)
j	: Stromdichte (A/m^2)
j_0	: Sättigungsstromdichte (A/m^2)
j_{ph}	: Photostromdichte (A/m^2)
$j_{SC} = j(V = 0)$: Kurzschlussstromdichte (A/m^2)
j_m	: Stromdichte am Maximum Power Point (A/m^2)
\vec{j}_n	: Durch Leitungselektronen getragene Stromdichte (A/m^2)
\vec{j}_p	: Durch Löcher getragene Stromdichte (A/m^2)
k_B	: Boltzmannkonstante ($1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K)
l	: Mittlerer Korndurchmesser (m)
L_D	: Debye-Wellenlänge (m)
m	: Ganze Zahl für Interferenzkriterium (0,1,2,3,...)
m_0	: Elektronen-Ruhemasse ($9,10938897 \cdot 10^{-31}$ kg)
m^*	: Effektive Masse (kg)
m_n^*	: Effektive Masse der Elektronen (kg)
m_p^*	: Effektive Masse der Löcher (kg)
n	: Dichte der Leitungselektronen (m^{-3})
n_S	: Brechungsindex des Halbleiters
n_t	: Grenzflächenladungsdichte (m^{-2})
n_{ph}	: Photonenstromdichte (m^{-2}/s)

Inhaltsverzeichnis

N	: Nettodotierkonzentration (m^{-3})
N_D, N_A	: Dichte der Donatoren bzw. Akzeptoren (m^{-3})
N_D^+, N_A^-	: Dichte der ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren (m^{-3})
N_C, N_V	: Effektive Zustandsdichte des Leitungs- bzw. Valenzbandes
p_d	: Anzahl der Löcher in den Defektzuständen (m^{-3})
P_S	: Eingestrahlte solare Leistung (W)
q	: Ladung der gerade betrachteten Ladungsträger (C)
Q	: Diodenqualitätsfaktor
r	: Radius eines Defektzustandes (m)
r_B	: Bohrradius eines Wasserstoffatoms (ca. $5,2917725 \cdot 10^{-11}$ m)
T	: Temperatur (K)
u	: Parameter für die tetragonale Verzerrung der Chalkopyrit-Einheitszelle
U	: Spannung (V)
U_m	: Spannung am Maximum Power Point (V)
$U_{OC} = U(j = 0)$: Offene Klemmspannung (engl.: <i>Open Circuit Voltage</i>) (V)
U_H	: Hall-Spannung (V)
v_{th}	: Mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger (m/s)
\vec{v}_n	: Geschwindigkeit der Leitungselektronen (m/s)
\vec{v}_p	: Geschwindigkeit der Löcher (m/s)
\vec{v}_{dn}	: Driftgeschwindigkeit der Leitungselektronen (m/s)
\vec{v}_{dp}	: Driftgeschwindigkeit der Löcher (m/s)
w	: Breite der Schicht (m)
$Z_C(E)$: Zustandsdichte im Leitungsband (m^{-3})
$Z_V(E)$: Zustandsdichte im Valenzband (m^{-3})
α	: Auftreffwinkel des Laserstrahls auf die Probe ($^\circ$)
β	: Auftreffwinkel des Laserstrahls auf die Mo/Ga ₂ Se ₃ -Grenzfläche ($^\circ$)
$\Delta\lambda$: Gangunterschied der Teilstrahlen (m)
Δ_{CF}	: Aufspaltung der Subbänder durch das Kristallfeld (eV)
Δ_{SB}	: Aufspaltung der Subbänder durch Spin-Bahn-Wechselwirkung (eV)
η	: Wirkungsgrad (%)
η_f	: Argument des Fermiintegrals
ϵ_r	: Relative Dielektrizitätskonstante
μ	: Beweglichkeit (m^2/Vs)
μ_n	: Beweglichkeit der Leitungselektronen (m^2/Vs)
μ_p	: Beweglichkeit der Löcher (m^2/Vs)
μ_d	: Beweglichkeit der Ladungsträger in den Defektzuständen (m^2/Vs)
μ_0	: Vorfaktor für die Beweglichkeit durch Streuung an Korngrenzen (m^2/Vs)
μ_{Vol}	: Beweglichkeit der Ladungsträger im Volumen (m^2/Vs)
μ_b	: Durch Korngrenzen eingeschränkte Beweglichkeit (m^2/Vs)
ϕ_b	: Bandverbiegung an den Korngrenzen (eV)
σ_n	: Durch Leitungselektronen verursachte Leitfähigkeit ($1/\Omega\text{m}$)
σ_p	: Durch Löcher verursachte Leitfähigkeit ($1/\Omega\text{m}$)
τ_n, τ_p	: Mittlere Zeit zwischen zwei Streuvorgängen für Elektronen und Löcher (s)
θ	: Hall-Winkel ($^\circ$)
$\hbar = h/2\pi$: Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ($\approx 1,0545726 \cdot 10^{-34}$ Js)