

Kapitel 3

Ladungsträgertransport und Hall-Effekt

Der Hall-Effekt stellt eine Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte von Festkörpern dar. Ausgenutzt wird hierbei die Ablenkung von bewegten Ladungsträgern in einem senkrecht zur Bewegungsrichtung angelegten Magnetfeld durch die Lorentzkraft.

Im Folgenden sollen kurz die Grundlagen des Ladungsträgertransports in Halbleitern und des Hall-Effektes behandelt werden. Hierbei interessiert insbesondere der Hall-Effekt bei Halbleitern mit gleichzeitigem Einfluss von Löchern und Leitungselektronen auf den Hall-Koeffizienten.

3.1 Halbleiter Grundlagen

3.1.1 Bandstruktur

Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass das so genannte Fermi-niveau in einer Bandlücke liegt. Die Bänder unter- und oberhalb der Bandlücke werden als Valenz- und Leitungsband bezeichnet. In ihnen kann ein elektrischer Transport von Ladungsträgern erfolgen. Voraussetzung hierfür ist, dass die Bänder nicht vollständig entleert bzw. nicht vollständig besetzt sind. Die Energie eines Elektrons in einem Festkörper hängt davon ab, in welchem Band sich das Elektron befindet und welchen Impuls es hat. In Abbildung 3.1 ist die Bandstruktur für CuGaSe_2 zu erkennen. Der Punkt der höchsten Symmetrie wird als Gammapunkt (Γ) bezeichnet.

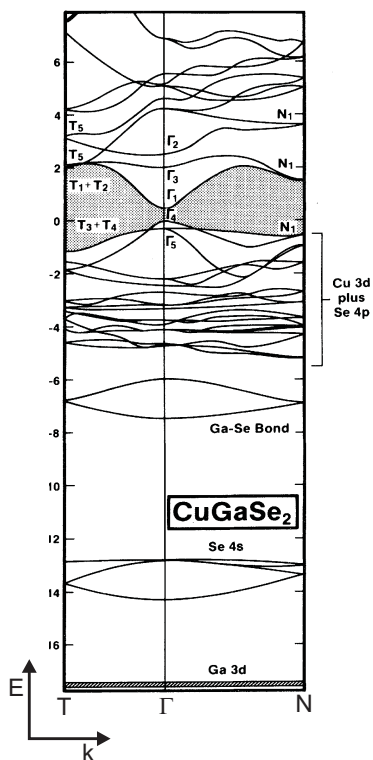


Abbildung 3.1: Dispersionsrelation der Elektronen in CuGaSe_2 aus [Jaf83]. Der Punkt T bezeichnet den Schnittpunkt der Brillouinzonegrenze mit der k_z -Achse, N ist der Randpunkt in [011]-Richtung. Die Lage der Punkte im reziproken Raum findet sich in Abbildung 3.2.

In CuGaSe_2 liegen sowohl das Leitungsbandminimum als auch das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt. CuGaSe_2 ist damit ein so genannter „direkter Halbleiter“. Der Γ -Punkt bezeichnet auch das Zentrum der Brillouinzone. Diese ist in Abbildung 3.2 für die Zinkblende- und die Chalkopyritstruktur abgebildet.

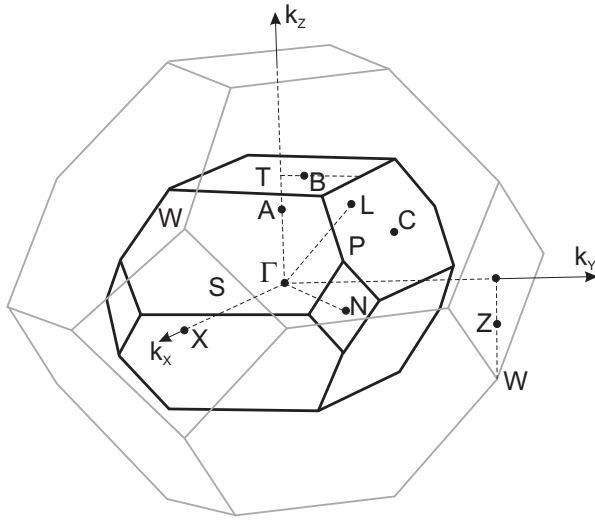


Abbildung 3.2: Brillouinzone von Chalkopyrit (dunkle Linien)- und Zinkblende (helle Linien). Die Buchstaben bezeichnen markante Punkte in der Struktur (aus [Sha75b]).

Die effektive Masse der Leitungselektronen (m_n^*) ist definiert durch die Inverse der zweiten Ableitung des Leitungsbandes nach dem Kristallimpuls k . Korrekterweise ist die effektive Masse als Tensor zu betrachten. Allerdings ist dieser im Fall von CuGaSe_2 symmetrisch, sodass es ausreicht, die x -Richtung zu betrachten:

$$m_n^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_C(k_x)}{\partial k_x^2} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Das Valenzband besitzt eine negative Krümmung für Elektronen mit dem Maximum von $E_{V,max}$. Aus Konvention wird diese wieder mit -1 multipliziert und als positive effektive Masse eines „Loches“ (m_p^*) bezeichnet. Der äquivalente Ausdruck für Löcher in einem Halbleiter lautet daher:

$$m_p^* = - \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_V(k_x)}{\partial k_x^2} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

3.1.2 Ladungsträgerstatistik

In einem Halbleiter ist die Besetzungswahrscheinlichkeit (f) eines Energiezustandes mit einem Elektron durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (3.3)$$

E_F ist hierbei das Ferminiveau der Elektronen. Um die Dichte der freien Ladungsträger in den Bändern zu erhalten, muss diese Wahrscheinlichkeit mit der energieabhängigen Zustandsdichte (Z_C für das Leitungsband, Z_V für das Valenzband) multipliziert und über den gesamten Energiebereich des Bandes integriert werden. $E_{C,max}$ bezeichne das Maximum des Leitungsbandes, $E_{C,min}$ das Minimum. Für die Dichte der Leitungselektronen gilt dann:

$$n = \int_{E_{C,min}}^{E_{C,max}} Z_C(E) f(E) dE \quad (3.4)$$

Für das Valenzband wird ein Ladungstransport durch so genannte Löcher betrachtet. Das Vorhandensein eines Loches bedeutet, dass ein Zustand nicht von einem Elektron besetzt ist. Die Dichte der Löcher im Valenzband ist daher gegeben durch:

$$p = \int_{E_{V,min}}^{E_{V,max}} Z_V(E)[1 - f(E)]dE \quad (3.5)$$

Die Integrale 3.4 und 3.5 lassen sich nähern. Für das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum wird ein parabolischer Verlauf der Bänder angenommen. Die resultierende Zustandsdichte hängt somit wurzelförmig von der Energie ab:

$$Z_C(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{C,min}} \quad (3.6)$$

$$Z_V(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_{V,max} - E} \quad (3.7)$$

m_n^* und m_p^* sind wieder die effektiven Massen, wie durch Gleichung 3.1 und 3.2 definiert. Da die Fermi-Dirac-Verteilung für hohe Energien im Leitungsband sehr schnell gegen null geht, bzw. $1-f$ für niedrige Energien sehr schnell gegen null geht lassen sich die Formeln 3.4 und 3.5 nähern durch:

$$n = \int_{E_{C,min}}^{\infty} Z_C(E) f(E)dE \quad (3.8)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{V,max}} Z_V(E) [1 - f(E)]dE \quad (3.9)$$

Einsetzen von 3.7 und 3.6 liefert:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_{C,min}}^{\infty} \sqrt{E - E_{C,min}} f(E)dE \quad (3.10)$$

und

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_{V,max}} \sqrt{E_{V,max} - E} [1 - f(E)]dE \quad (3.11)$$

Mit dem Fermiintegral, benannt mit $F_{1/2}$, das definiert ist durch:

$$F_{1/2}(\eta_f) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2} d\eta}{1 + \exp(\eta - \eta_f)} \quad (3.12)$$

ergeben sich die Dichten der Leitungselektronen und Löcher zu:

$$n = N_C \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_{C,min}}{k_B T} \right) \quad (3.13)$$

und

$$p = N_V \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_{V,max} - E_F}{k_B T} \right) \quad (3.14)$$

Hierbei bezeichnen N_C und N_V die so genannten effektiven Zustandsdichten. Sie sind gegeben durch:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.15)$$

und

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.16)$$

Der Faktor $k_B T^{3/2}$ ergibt sich durch die Substitution in das Fermiintegral.

3.1.3 Boltzmann-Näherung

Das Fermiintegral lässt sich nicht in einer geschlossenen Form lösen. Wenn allerdings das Ferminiveau innerhalb der Bandlücke liegt und der Abstand zur jeweiligen Bandkante größer als $3k_B T$ ist, lässt es sich durch $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot e^{\eta f}$ nähern. Das Ergebnis entspricht einer deltafunktionsförmigen Zustandsdichte bei $E_{C,min}$ bzw. $E_{V,max}$, deren Besetzung von der Boltzmannverteilung bestimmt wird. Die Gleichungen 3.13 und 3.14 vereinfachen sich zu:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_{C,min}}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

Für Löcher gilt:

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_{V,max} - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

3.1.4 Dotanden

Defekte innerhalb der Bandlücke erzeugen zusätzlich Zustände, die mit Elektronen besetzt werden können. Zustände, die neutral oder negativ geladen sein können, werden als Akzeptoren bezeichnet, Zustände, die neutral oder positiv geladen sein können, als Donatoren.

Die Dichte der geladenen Donatoren sei mit N_D^+ bezeichnet, die der geladenen Akzeptoren mit N_A^- . Die Lage des Ferminiveaus wird durch die Ladungsneutralität bestimmt, die in einem Halbleiter im thermischen Gleichgewicht herrschen muss:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (3.19)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Defektniveaus ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g \exp\left(\frac{E_{V,max} + EA_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (3.20)$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g \exp\left(\frac{E_F - (E_{C,min} - EA_D)}{k_B T}\right)} \quad (3.21)$$

EA_A und EA_D bezeichnen hierbei jeweils die Aktivierungsenergien des Akzeptors bzw. des Donators. g ist der so genannte Degenerationsfaktor des Defektniveaus. Er sagt aus, mit wievielen Elektronen bzw. Löchern das Defektniveau besetzt sein kann. Im Fall von CuGaSe_2 beträgt $g = 2$, da die Entartung des Valenzbandes am Gammapunkt aufgehoben ist.

3.1.5 Drude-Modell

Das Drude-Modell liefert eine einfache und anschauliche Beschreibung der Stromleitung in Festkörpern. Es wird davon ausgegangen, dass quasi freie Ladungsträger innerhalb eines Halbleiters Streuung an Störstellen und Phononen unterliegen. In der Zeit zwischen zwei Stößen (τ) werden die Ladungsträger durch das anliegende elektrische Feld (\vec{E}) beschleunigt. Beim Stoß selbst werden die Ladungsträger in eine zufällige Richtung abgelenkt. Der Mittelwert der Geschwindigkeit ist daher nach einem Stoß $\vec{0}$. Im Mittel ergibt sich so eine zu τ antiproportionale Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d . Für die negativ geladenen Elektronen ist die Richtung der Driftgeschwindigkeit entgegengesetzt zur Feldrichtung, für die positiven Löcher liegt sie dagegen in Feldrichtung. Im Folgenden sollen zunächst die Leitungselektronen betrachtet werden. Im Drude-Modell wird von einem linearen Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und dem elektrischen Feld ausgegangen. Dies ist bei den

meisten Halbleitern unter nicht zu hohen elektrischen Feldstärken korrekt (z.B. für GaAs bei einem elektrischen Feld von $|\vec{E}| < 1000 \text{ V/cm}$). Die Geschwindigkeit der Elektronen ist:

$$\vec{v} = \int_0^t \vec{a} \cdot dt' \quad (3.22)$$

Als Zeit kann hierbei die Zeit zwischen zwei Stößen τ eingesetzt werden. Die Beschleunigung der Elektronen ergibt sich aus der auf sie wirkenden elektrischen Feldkraft:

$$\vec{F} = m_n^* \vec{a} = e \vec{E} \quad (3.23)$$

Die mittlere Driftgeschwindigkeit der Leitungselektronen (\vec{v}_{dn}) ist daher gegeben durch:

$$\vec{v}_{dn} = -\frac{e \tau_n}{m_n^*} \vec{E} = -\mu_n \vec{E} \quad (3.24)$$

Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Größe der effektiven Masse (m_n^*), sich invers zur Driftgeschwindigkeit v_{dn} verhält (vorausgesetzt, dass τ nicht von m^* abhängt). Die Proportionalitätskonstante μ_n wird als Beweglichkeit bezeichnet. Für Leitungselektronen gilt für die Beweglichkeit μ_n :

$$\mu_n = \frac{e \tau_n}{m_n^*} \quad (3.25)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Streuzeit τ_n von der effektiven Masse m_n^* abhängig sein kann. Die durch Leitungselektronen verursachte Stromdichte (\vec{j}_n) ist das Produkt der Elektronendichte (n), der negativen Elementarladung ($-e$) und der Driftgeschwindigkeit der Elektronen (\vec{v}_{dn}):

$$\vec{j}_n = -e \vec{v}_{dn} n = e \mu_n n \vec{E} \quad (3.26)$$

Nach dem ohmschen Gesetz gilt weiterhin:

$$\vec{j}_n = \sigma_n \vec{E} \quad (3.27)$$

Die durch die Elektronen verursachte Leitfähigkeit σ_n ist also:

$$\sigma_n = e \mu_n n \quad (3.28)$$

Die Herleitung der Gleichungen für die Leitung durch Löcher im Valenzband verläuft äquivalent. Einen Unterschied gibt es für das Vorzeichen der Ladung in der Stromdichte:

$$\vec{j}_p = e \vec{v}_{dp} p = e \mu_p p \vec{E} \quad (3.29)$$

Die Leitfähigkeit für die Löcher ist also definiert durch:

$$\sigma_p = e \mu_p p \quad (3.30)$$

Die Gesamtleitfähigkeit der Probe ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten für Elektronen und Löcher:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e(\mu_p p + \mu_n n) \quad (3.31)$$

3.1.6 Beweglichkeiten

Ladungsträger in einem Halbleiter sind einer Reihe verschiedener Streuprozesse ausgesetzt. Jeder einzelne Prozess (i) besitzt eine mittlere Zeit zwischen zwei Streuvorgängen (τ_i), aus denen sich über Formel 3.25 eine Einzelbeweglichkeit für ihn definieren lässt. Die Streuvorgänge lassen sich auch über Streuquerschnitte (ζ_{Si}) beschreiben. Allgemein gilt dann:

$$\frac{1}{\tau_i} = v_{th} N_{Si} \zeta_{Si} \quad , \quad i \in \{1, 2, 3, \dots\} \quad (3.32)$$

Hierbei ist v_{th} die Geschwindigkeit der Ladungsträger, N_{Si} die Dichte der Streuzentren für den jeweiligen Streuvorgang und ζ_{Si} der Streuquerschnitt des jeweiligen Streumechanismus. Die Streuquerschnitte ζ_{Si} lassen sich durch quantenmechanische Streutheorie theoretisch berechnen. Einen guten Überblick über die einzelnen Modelle liefert [See04]. Es folgt eine kurze Aufzählung verschiedener Streumechanismen:

- **Streuung an neutralen Defekten:** Diese lässt sich über den Wasserstoffradius der Defekte im Halbleiter abschätzen [Erg50]. Hieraus ergibt sich eine direkte Proportionalität der Einzelbeweglichkeit μ zu m^* . Die Beweglichkeit ist, bei konstanter Dichte von neutralen Defekten, nicht von der Temperatur abhängig.
- **Streuung an geladenen Defekten:** Hierfür liefert die Abschätzung von Brooks und Herring einen Ausdruck für die Beweglichkeit [Bro51]. Es ergibt sich $\mu \sim m^{*-1/2}$ für die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der effektiven Masse. Die Temperaturabhängigkeit ist gegeben durch $\mu \sim T^{3/2}$.
- **Streuung am Deformationspotenzial akustischer Phononen:** Phononen bewirken eine lokale Deformation des Kristallgitters, die zu einer lokalen Verschiebung der Bandkanten führt. Für akustische Phononen ergibt sich eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von der effektiven Masse von $\mu \sim m^{*-5/2}$. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist proportional zu $T^{-3/2}$.
- **Streuung am Deformationspotenzial optischer Phononen:** Für die Streuung der Ladungsträger am Deformationspotenzial der optischen Phononen ergibt sich eine Abhängigkeit von der effektiven Masse von: $\mu \sim m^{*-5/2}$. Die Temperaturabhängigkeit ist proportional zu: $T^{-1/2} \exp(T^{-1/2})$.
- **Piezelektrische Streuung:** Die Akustischen Phononen bewirken bei polaren, nicht punktsymmetrischen Kristallen eine Polarisierung. Die entsprechende Streuung wird als piezelektrische Streuung bezeichnet. Die Abhängigkeit von der effektiven Masse ist proportional zu $m^{*-3/2}$. Die Temperaturabhängigkeit ist proportional zu $T^{-1/2}$.
- **Polare Optische Streuung:** Auch die optischen Phononen bewirken eine Polarisierung. Der Effekt wird als polare optische Streuung bezeichnet. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der effektiven Masse ergibt sich zu $\mu \sim m^{*-3/2}$ und die Temperaturabhängigkeit zu proportional zu $\exp(1/T)$.
- **Streuung an Versetzungen:** Streuung an Versetzungen der Gitterebenen ist abhängig von der kristallinen Qualität des Halbleiters. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der effektiven Masse ist proportional zu $m^{*-1/2}$. Die Temperaturabhängigkeit ist gegeben durch $\mu \sim T^{3/2}$.

Für die Beweglichkeit der Ladungsträger in CuGaSe_2 scheinen die Streuung durch geladene Defekte und die Streuung über das Deformationspotenzial der optischen und akustischen Phononen [Sie05] den größten Einfluss zu haben.

Die Gesamtbeweglichkeit ist dann näherungsweise über die Matthiesen-Regel aus den Einzelbeweglichkeiten (μ_i) zu berechnen [Sze79]:

$$\mu = \left(\sum_i \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (3.33)$$

3.2 Grundlagen des Hall-Effektes

An dieser Stelle sollen kurz die Grundlagen des Hall-Effektes behandelt werden. Auf Besonderheiten der van der Pauw-Methode, die für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde, wird in Abschnitt 5.1 noch näher eingegangen.

3.2.1 Hall-Koeffizient für n - oder p -leitende Halbleiter

In dem in Abbildung 3.3 gezeigten Versuchsaufbau wird eine Barrengometrie verwendet. Ein angelegter Strom fließt von der hinteren schmalen Seite in x -Richtung zur vorderen schmalen Seite. Seine Dichte wird mit j_x , der Gesamtstrom mit I_x bezeichnet. d bezeichnet die Dicke der Halbleiterschicht, w ihre Breite. B_z ist die in z -Richtung angelegte magnetische Flussdichte. Die Hall-Spannung U_H wird in y -Richtung gemessen. E_x und E_y sind die x - und y -Komponenten des elektrischen Feldes.

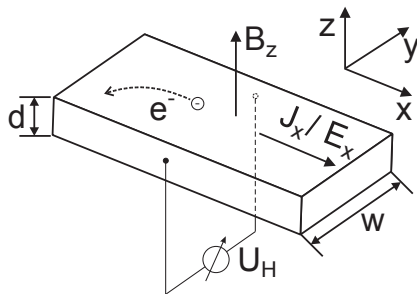


Abbildung 3.3: Einfache Barrengometrie zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte mittels Hall Effektes.

Der Hall-Koeffizient R_H ist definiert durch die Messgrößen:

$$R_H = \frac{U_H d}{I_x B_z} = \frac{E_y w d}{j_x w d B_z} = \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (3.34)$$

Die Lorentzkraft auf einen einzelnen Ladungsträger wirkt senkrecht zum Stromfluss und zum magnetischen Feld. Sie ist gegeben durch:

$$\vec{F}_l = \pm e \vec{v} \times \vec{B} \quad (3.35)$$

Das Vorzeichen ist positiv für Löcher und negativ für Leitungselektronen. Die Lorentzkraft muss durch die elektrische Feldkraft in y -Richtung kompensiert werden. Aus Gleichung 3.34 und 3.35 ergibt sich deshalb für Leitungselektronen:

$$R_H = \frac{v_x B_z}{j_x B_z} = -\frac{1}{ne} \quad (3.36)$$

und für Löcher:

$$R_H = \frac{v_x B_z}{j_x B_z} = \frac{1}{pe} \quad (3.37)$$

Die verschiedenen Streumechanismen wirken sich unterschiedlich auf die Impulsverteilung der Ladungsträger aus. Die Berechnung des Hall-Koeffizienten mit der mittleren Geschwindigkeit ist daher

fehlerhaft. Dieser Sachverhalt wird durch die Einführung des so genannten Hall-Faktors (r_n, r_p) berücksichtigt. Er beschreibt das Verhältnis der in Hall-Messungen gemessenen Hall-Beweglichkeit (μ_H) und der Driftbeweglichkeit (μ_d) der Ladungsträger im Festkörper. Der Hall-Koeffizient ist daher gegeben durch:

$$R_H = -r_n \frac{1}{ne} \quad (3.38)$$

für Leitung durch Leitungselektronen und

$$R_H = r_p \frac{1}{pe} \quad (3.39)$$

für Leitung durch Löcher.

Der Wert des Hall-Faktors liegt für alle bekannten Streuprozesse und ihren Kombinationen zwischen 1 und 2. Da sich die Ladungsträgerdichten in den vorgestellten Messungen über mehrere Größenordnungen ändern, kann der Einfluss des Hall-Faktors vernachlässigt werden. Er wird daher im Folgenden gleich eins gesetzt ($r_n = r_p = 1$).

Über die gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit σ lässt sich die Beweglichkeit über die Formel:

$$\mu = |R_H| \sigma \quad (3.40)$$

bestimmen.

Eine weitere Größe, die oft zur Beschreibung des Hall-Effektes herangezogen wird, ist der so genannte Hall-Winkel (θ). Es handelt sich hierbei um den Winkel zwischen dem von außen angelegten elektrischen Feld und dem Gesamtfeld (der Summe aus äußerem Feld und dem durch die Hall-Spannung verursachten Feld). Er ist definiert durch:

$$\tan \theta = \frac{E_y}{E_x} \quad (3.41)$$

3.2.2 Hall-Koeffizient unter Einfluss von beiden Ladungsträgerarten

Existieren in einem Halbleiter Leitungselektronen- und Löcher-Dichten in vergleichbaren Größenordnungen, haben beide einen Einfluss auf die gemessene Hall-Spannung und der Hall-Koeffizient ist nicht mehr durch die einfachen Formeln 3.38 oder 3.39 gegeben. Die folgende Rechnung liefert eine Abschätzung des Hall-Koeffizienten unter dem Einfluss von beiden Ladungsträgerarten.

Es sollen zunächst die Leitungselektronen behandelt werden, die Rechnung für Löcher verläuft analog. Die auf Leitungselektronen wirkende Kraft \vec{F}_n ist gegeben durch:

$$\vec{F}_n = -e \left(\vec{E} + \vec{v}_n \times \vec{B} \right) \quad (3.42)$$

Die Bewegungsgleichung für ein Ensemble aus Elektronen in einem Festkörper bei angelegtem Magnetfeld \vec{B} in Streuzeitnäherung ist gegeben durch [Kit96]:

$$m_n^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau_n} \right) \vec{v}_{dn} = -e \left(\vec{E} + \vec{v}_{dn} \times \vec{B}_z \right) \quad (3.43)$$

Eine anschauliche Begründung für Gleichung 3.43 ergibt sich, wenn ein plötzliches Abschalten des elektrischen Feldes betrachtet wird ($\vec{E} = 0$). Aus dem Lösen der Bewegungsgleichung mit dem verbleibenden Term ergibt sich:

$$\vec{v}_{dn} \sim \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (3.44)$$

Die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_{dn} nimmt also exponentiell mit der Zeitkonstante τ ab.

Während der Messung befindet sich die Probe in einem stationären Zustand. Es gilt daher:

$$\frac{d\vec{v}_{dn}}{dt} = 0 \quad (3.45)$$

Die Bewegungsgleichung vereinfacht sich daher zu:

$$\frac{m_n^* \vec{v}_{dn}}{\tau_n} = -e \left(\vec{E} + \vec{v}_{dn} \times \vec{B} \right) \quad (3.46)$$

Auflösung nach der Geschwindigkeit (\vec{v}_{dn}) und Einsetzen der Definition der Beweglichkeit (Gleichung 3.25) liefern:

$$\vec{v}_{dn} = -\frac{e\tau_n}{m_n^*} \left(\vec{E} + \vec{v}_{dn} \times \vec{B} \right) = -\mu_n \left(\vec{E} + \vec{v}_{dn} \times \vec{B} \right) \quad (3.47)$$

Um die Stromdichte der Elektronen \vec{j}_n zu erhalten, wird Gleichung 3.47 in Gleichung 3.26 eingesetzt:

$$\vec{j}_n = ne\mu_n \left(\vec{E} - \frac{1}{ne} \vec{j}_n \times \vec{B} \right) = ne\mu_n \vec{E} - \mu_n \vec{j}_n \times \vec{B} \quad (3.48)$$

Das magnetische Feld sei in z -Richtung ausgerichtet (d.h. $B_x = 0$ und $B_y = 0$). Darum ist das Kreuzprodukt gegeben durch:

$$\vec{j}_n \times \vec{B} = \begin{pmatrix} j_{ny} B_z \\ -j_{nx} B_z \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

Die elektrische Feldstärke in z -Richtung betrage 0 ($\vec{E}_z = 0$). Hieraus und Formel 3.49 ergeben sich dann die Komponenten des Stromdichtevektors für die Leitungselektronen \vec{j}_n :

$$j_{nx} = ne\mu_n E_x - \mu_n j_{ny} B_z \quad (3.50)$$

$$j_{ny} = ne\mu_n E_y + \mu_n j_{nx} B_z \quad (3.51)$$

$$j_{nz} = 0 \quad (3.52)$$

Die beiden oberen Gleichungen werden nun ineinander eingesetzt:

$$j_{nx} = ne\mu_n E_x - ne\mu_n^2 B_z E_y - \mu_n^2 B_z^2 j_{nx} \quad (3.53)$$

$$j_{ny} = ne\mu_n E_y + ne\mu_n^2 B_z E_x - \mu_n^2 B_z^2 j_{ny} \quad (3.54)$$

Im Folgenden wird die Näherung verwendet, dass $\mu_n B_z \ll 1$ gilt.

Die quadratischen Terme in $\mu_n B_z$ können daher vernachlässigt werden. Die Gleichungen 3.53 und 3.54 lassen sich in Matrix-Schreibweise darstellen:

$$\begin{pmatrix} j_{nx} \\ j_{ny} \end{pmatrix} = ne\mu_n \begin{pmatrix} 1 & -\mu_n B_z \\ \mu_n B_z & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

$$= \begin{pmatrix} \sigma_n & -\sigma_n \mu_n B_z \\ \sigma_n \mu_n B_z & \sigma_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

Der äquivalente Ausdruck für Löcher (ebenfalls unter der Voraussetzung $\mu_p B_z \ll 1$) lautet:

$$\begin{pmatrix} j_{px} \\ j_{py} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_p & \sigma_p \mu_p B_z \\ -\sigma_p \mu_p B_z & \sigma_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Aus der Addition der Stromdichten für Elektronen (Gleichung 3.56) und der für Löcher (Gleichung 3.57) ergibt sich dann:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_p + \sigma_n & -\sigma_n \mu_n B_z + \sigma_p \mu_p B_z \\ \sigma_n \mu_n B_z - \sigma_p \mu_p B_z & \sigma_n + \sigma_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

Wird jetzt die Stromdichte in y-Richtung null gesetzt, wie es der Situation bei einer Hall-Messung entspricht, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(\sigma_n \mu_n - \sigma_p \mu_p) B_z E_x = -(\sigma_n + \sigma_p) E_y \quad (3.59)$$

Dies lässt sich umformen in:

$$E_y = \frac{-\sigma_n \mu_n + \sigma_p \mu_p}{\sigma_n + \sigma_p} E_x B_z \quad (3.60)$$

Für den Hall-Koeffizienten folgt aus 3.60, 3.58 und 3.34 unter Vernachlässigung des Hall-Faktors:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{(\sigma_p \mu_p - \sigma_n \mu_n) E_x B_z}{(\sigma_n + \sigma_p)[(\sigma_n + \sigma_p) E_x B_z + (\sigma_p \mu_p - \sigma_n \mu_n) B_z^2 E_y]} \quad (3.61)$$

Der letzte Summand im Nenner ist wiederum quadratisch in μB . Daher kann er wieder vernachlässigt werden und es ergibt sich als Endergebnis für den Hall-Koeffizienten:

$$R_H = \frac{\sigma_p \mu_p - \sigma_n \mu_n}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} = \frac{p \mu_p^2 - n \mu_n^2}{e(n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (3.62)$$

3.2.3 Störbandleitung und Hopping

Bei einer hohen Dichte von Störstellen oder einer großen Ausdehnung der Störstellen ist es möglich, dass sich ihre Energiezustände zu Störbändern verbinden, über die ein Transport von Ladungsträgern erfolgt. In Analogie zu Formel 3.62 gilt für p -Halbleiter:

$$R_H = \frac{p \mu_p^2 + p_d \mu_d^2}{e(p \mu_p + p_d \mu_d)^2} \quad (3.63)$$

Wobei p_d und μ_d die Dichte und die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Defektzuständen bezeichnen. Bei sinkenden Temperaturen, wenn die Leitfähigkeiten durch die Leitung in den Defekten σ_d und in den Bändern (σ_p oder σ_n) in den Bereich vergleichbarer Größenordnungen kommen, äußert sich die Störbandleitung in einem scheinbaren Anstieg der gemessenen Ladungsträgerdichte und einem Abfall der Beweglichkeit. Im Hall-Koeffizienten tritt ein Maximum auf.

Eine Abschätzung, ob Störbandleitung in CuGaSe_2 auftreten kann, lässt sich durch die Berechnung des Radius von Störzuständen über das Wasserstoffmodell erreichen. Die effektive Masse der Löcher in CuGaSe_2 ist leider nicht bekannt. Literaturwerte liegen bei $0,69m_e$ [Lan99], $1,2m_e$ [Ger00] und $3,1m_e$ [Ama03]. In [Man79] wird sie auf $0,7m_e$ bis $1,3m_e$ abgeschätzt. Für eine untere Abschätzung der benötigten Defektdichte kann das so genannte Mott-Kriterium herangezogen werden. Wird von einer effektive Masse der Löcher in CuGaSe_2 von $0,69m_e$ ausgegangen (dem kleinsten berichteten Wert) und einer relativen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r=11$ [Syr97], ergibt sich der maximale Wasserstoffradius eines Defektes zu:

$$r_d = \frac{\epsilon_r}{m_p^*/m_e} r_B \approx 844 \text{pm} \quad (3.64)$$

mit $r_B = 5,2917725 \cdot 10^{-11} \text{m}$. Das Mott-Kriterium [Mot90] für Störbandleitung liefert einen Wert für die mindestens benötigte Defektdichte (N_d):

$$N_d^{1/3} \approx 0,25/r_d \approx 2,96 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1} \quad (3.65)$$

Die zugehörige Defektdichte beträgt also

$$N_d \approx 2,60 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \quad (3.66)$$

Dies erscheint sehr hoch. Allerdings könnte eine Leitung durch den Tunneleffekt zwischen einzelnen, benachbarten Defekten (engl.: *Hopping*) auch bei einer geringeren Dichte von Defekten möglich sein [Sch02a].

3.2.4 Verringerung der Beweglichkeit durch Korngrenzen

In polykristallinen Materialien ist die Beweglichkeit von Ladungsträgern durch Streuung an den Korngrenzen beeinträchtigt. Analog zu den verschiedenen Streumechanismen im Volumen lässt sich eine Größe μ_b für die Streuung an den Korngrenzen definieren, die die Einheit einer Beweglichkeit besitzt. Die Streuung im Volumen der Körner sei mit μ_{Vol} bezeichnet. Die Gesamtbeweglichkeit lässt sich dann über die an die Matthiesen-Regel angelehnte Formel [Ort80]:

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_{Vol}} + \frac{1}{\mu_b} \quad (3.67)$$

bestimmen. Im Falle von Barrieren an den Korngrenzen erfolgt der Ladungstransport entweder über thermionische Emission über die Barrieren oder aber durch Übertragung mittels Tunneleffekt durch die Barriere (siehe Abbildung 3.4). Im Falle von thermionischer Emission zeigt die Größe μ_b eine thermische Aktivierung [Ort80]:

$$\mu_b = \mu_{00} \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (3.68)$$

Hierbei bezeichnet ϕ_b die Bandverbiegung an der Korngrenze. μ_{00} ist eine Proportionalitätskonstante. Der Theorie nach ist sie gegeben durch [Ort80]:

$$\mu_{00} = \frac{ev_{th}l}{8kT} \quad (3.69)$$

v_{th} bezeichnet hierbei die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger und l die mittlere Korngröße.

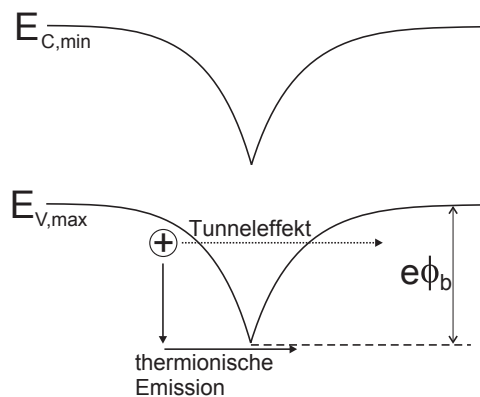


Abbildung 3.4: Die beiden Leitungsmechanismen über die Korngrenze: Thermionische Emission und quantenmechanischer Tunneleffekt. Für die thermionische Emission muss das Loch thermische Energie aufnehmen.

Für den Fall, dass die Beweglichkeit durch die thermionische Emission an den Korngrenzen bestimmt wird ($\mu_b \ll \mu_{Vol}$), ist daher $\mu_H \approx \mu_b$. In einer Arrhenius-Auftragung ergibt sich daher eine Gerade, deren Steigung direkt proportional zur Barrierenhöhe der Korngrenzen ist. An polykristallinen CuGaSe₂-Schichten ist eine solche thermisch aktivierte Beweglichkeit gemessen worden [Sie03] [Sch02a]. Die Barrierenhöhe der Korngrenze lag dabei zwischen 60 und 135meV.

Für die Übertragung mittels Tunneleffekts durch die Barriere der Korngrenze gilt die Formel [Sze81]:

$$\mu_b \sim \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(e\phi_b)^{3/2}}{3e\hbar E}\right) \quad (3.70)$$

Die Beweglichkeit ist demnach temperaturunabhängig, zeigt aber eine starke Abhängigkeit vom verwendeten elektrischen Feld (E).

3.3 Explizite Lösungen der temperaturabhängigen freien Ladungsträgerdichte

Über die temperaturabhängige Messung der freien Ladungsträger in einem Halbleiter mittels Hall-Effekt lassen sich Rückschlüsse über Dichte und Art der dotierenden Defekte gewinnen. Sind nur wenige Defektarten vorhanden, lassen sich explizite Lösungen für die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte herleiten. Um auch kompliziertere Situationen mit mehreren Sorten von Defekten interpretieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Computerprogramm erstellt, mit dem sich die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte berechnen lässt. Im Folgenden werden die expliziten Lösungen für einen unkompenzierten und einen kompenzierten p -Halbleiter hergeleitet. Danach wird näher auf die Funktionsweise des Simulationsprogramms eingegangen und es werden einige der simulierten Ergebnisse vorgestellt.

3.3.1 Freie Ladungsträgerdichte bei einem Akzeptorniveau

Wenn keine Donatoren im Halbleiter vorhanden sind und außerdem von einem p -Halbleiter mit einer vernachlässigbaren Leitungselektronendichte ausgegangen wird, vereinfacht sich Gleichung 3.19 zu:

$$p = N_A^- \quad (3.71)$$

Die Aktivierungsenergie des Akzeptors sei weiterhin mit EA_A bezeichnet. Die absolute energetische Position des Akzeptors sei als E_A bezeichnet. Es gilt daher:

$$E_A = E_{V,max} + EA_A \quad (3.72)$$

Die Dichte der geladenen Akzeptoren ist durch die Fermi-Dirac-Statistik gegeben (Gleichung 3.20). Einsetzen von 3.72 liefert:

$$N_A^- = \frac{N_A}{g \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.73)$$

Einsetzen in Gleichung 3.71 und Vergleich mit der Boltzmann-Näherung für Löcher (Gleichung 3.18) ergibt:

$$\begin{aligned} p &= \frac{N_A}{g \exp\left(\frac{E_A - E_{V,max} + E_{V,max} - E_F}{k_B T}\right) + 1} \\ &= \frac{N_A}{g \exp\left(\frac{EA_A}{k_B T}\right) \frac{p}{N_V} + 1} \end{aligned}$$

Auflösen dieser quadratischen Gleichung nach p ergibt:

$$p = \frac{N_V}{2g} \exp\left(-\frac{EA_A}{k_B T}\right) \cdot \left[\sqrt{1 + 4 \frac{N_A g}{N_V} \exp\left(\frac{EA_A}{k_B T}\right)} - 1 \right] \quad (3.74)$$

Für niedrige Temperaturen ($kT \ll EA_A$) gilt die Näherung:

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{g}} \exp\left(-\frac{EA_A}{2k_B T}\right) \quad (3.75)$$

Im Arrhenius Diagramm ergibt sich daher eine Steigung von $-EA_A/2k$. Für hohe Temperaturen ($k_B T > EA_A$) geht die Ladungsträgerdichte p gegen die Dichte der Akzeptoren (N_A).

3.3.2 Freie Ladungsträgerdichte in einem kompensiertem Halbleiter mit einem Akzeptor- und einem Donatorniveau

Sind zusätzlich zu den Akzeptoren noch kompensierende Donatoren im Material vorhanden, ergibt sich eine fundamental neue Situation mit einer anderen Kurvenform im Arrheniusdiagramm.

Es wird davon ausgegangen, dass alle Donatoren ionisiert sind ($N_D = N_D^+$). Die Ladungsneutralität fordert daher:

$$p + N_D^+ = N_A^- \quad (3.76)$$

Die Rechnung ist äquivalent zur Berechnung der Ladungsträgerdichte für einen Akzeptor. Die Dichte der geladenen Akzeptoren ist gegeben durch die Fermi-Dirac-Statistik. Gleichung 3.76 lässt sich daher schreiben als:

$$p + N_D = \frac{N_A}{1 + g \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (3.77)$$

Einsetzen der Boltzmann-Verteilung für die Dichte der Löcher liefert wieder eine quadratische Gleichung für p :

$$\begin{aligned} p + N_D &= \frac{N_A}{g \exp\left(\frac{E_A - E_{V,max} + E_{V,max} - E_F}{k_B T}\right) + 1} \\ &= \frac{N_A}{g \exp\left(\frac{EA_A}{k_B T}\right) \frac{p}{N_V} + 1} \end{aligned}$$

Auflösen nach p liefert:

$$p = -\frac{N_D g + N_V e^{-\frac{EA_A}{k_B T}}}{2g} + \frac{e^{-\frac{EA_A}{k_B T}}}{2g} \sqrt{\left(N_D g e^{\frac{EA_A}{k_B T}} + N_V\right)^2 - 4e^{\frac{EA_A}{k_B T}} g (N_D N_V - N_A N_V)} \quad (3.78)$$

Für tiefe Temperaturen lässt sich die Dichte der Löcher nähern durch:

$$p = \frac{N_V (N_A - N_D)}{g N_D} \exp\left(-\frac{EA_A}{k_B T}\right) \quad (3.79)$$

Die Steigung der Ladungsträgerdichte im Arrheniusdiagramm beträgt $-EA_A/k_B$ und ist damit doppelt so groß wie die Steigung für den unkompensierten Fall. Obwohl die kompensierenden Donatoren über den gesamten betrachteten Temperaturbereich vollständig ionisiert sind, verursachen sie eine temperaturabhängige Änderung der Ladungsträgerdichte im Vergleich zum unkompensierten Halbleiter. Abbildung 3.5 illustriert den Unterschied zwischen dem kompensierten und unkompensierten Fall. Die Kurve ohne kompensierende Donatoren weist bei tiefen Temperaturen ($T^{-1} > 0,006\text{K}^{-1}$) eine geringere Steigung auf als die Kurven mit kompensierenden Donatoren ($N_D \geq 0, 1N_A$).

3.4 Simulation

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen für zwei Akzeptoren und einen Donator lässt sich ebenfalls explizit lösen, allerdings werden die Ausdrücke sehr lang und kompliziert. Um die Einflüsse der verschiedenen Größen direkt beobachten zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte mittels eines selbstgeschriebenen Programms simuliert.

Das Programm berechnete die Lage des Fermi-niveaus, die Besetzung der Akzeptor- und Donator-niveaus und die Dichte der Löcher und Leitungselektronen. Als Eingabeparameter wurden die Bandlücke, die effektiven Massen und die Dotierkonzentrationen des Materials benötigt. Das Berechnungsverfahren basierte auf der Lösung der Gleichung für Ladungsneutralität (Gleichung 3.19) durch Intervallschachtelung. Als Startwerte dienten die Bandkanten, es wird daher von einem nicht entarteten Halbleiter ausgegangen. Die Berechnung der Dichte der freien Ladungsträger geschah über die Boltzmann-Näherung (Gleichung 3.17 und 3.18), während die Besetzung der Defekte über die Fermi-Dirac-Statistik (Gleichung 3.20 und 3.21) erfolgte. Der Quelltext der in C geschriebenen Berechnungsroutine findet sich im Anhang B. Als Materialparameter wurden Literaturwerte von CuGaSe_2 gewählt, wie sie im Anhang A angegeben sind. An dieser Stelle sollen einige Beispiele für simulierte Ladungsträgerdichten vorgestellt werden.

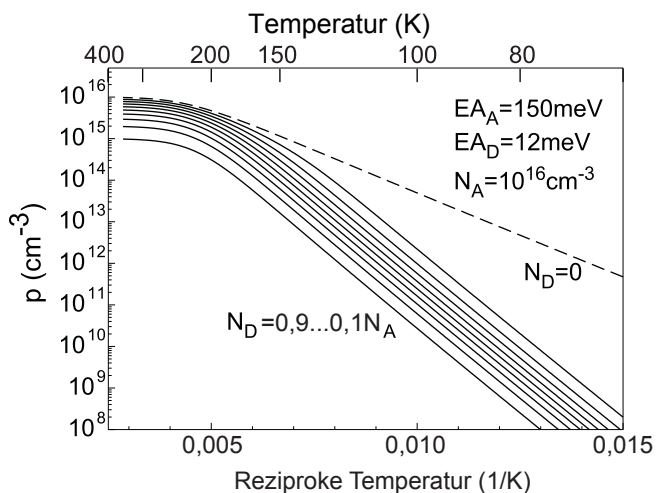


Abbildung 3.5: Arrhenius-Plot der Ladungsträgerdichte für verschiedene Grade der Kompensation. Die Dichte der Akzeptoren ist festgelegt auf $N_A = 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Der Graph wurde mit Hilfe des in Abschnitt 3.4 beschriebenen Simulationsprogramms erstellt.

In Abbildung 3.5 sind die Kurven für eine feste Akzeptordichte und verschiedene Grade der Kompensation durch Donatoren (N_D) abgebildet. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Steigung der Kurve ohne kompensierende Donatoren im Arrhenius-Plot nur halb so groß wie die der Kurven mit Kompensation ist. Die Kurven mit kompensierenden Defekten unterscheiden sich in der Gesamtdichte der freien Ladungsträger, weisen aber ansonsten einen nahezu identischen Kurvenverlauf auf.

In Abbildung 3.6 wurde ebenfalls die Dichte der Akzeptoren konstant gehalten und die Dichte der Donatoren verändert. In diesem Fall geschah dies allerdings logarithmisch, d.h. durch Änderung der Zehnerpotenz. Es zeigte sich, dass die Kurven bei tieferen Temperaturen eine andere Steigung besitzen als bei höheren. Der Punkt des Abknickens ist abhängig von der Dichte der Donatoren.

Für die in Abbildung 3.7 abgebildeten Simulationen wurde die Netto-Dotierung ($N_A - N_D$) konstant gehalten. Gleichzeitig wurden verschiedene Grade der Kompensation eingestellt. Die Werte für die Dichten der Akzeptoren und Donatoren finden sich in Tabelle 3.1. Wieder sticht die Kurve ohne kompensierende Donatoren mit ihrer geringeren Steigung deutlich hervor. Die anderen Kurven liegen jetzt bei hohen Temperaturen übereinander und unterscheiden sich bei tieferen Temperaturen nur durch die Dichte der Ladungsträger, nicht aber durch ihre Steigung.

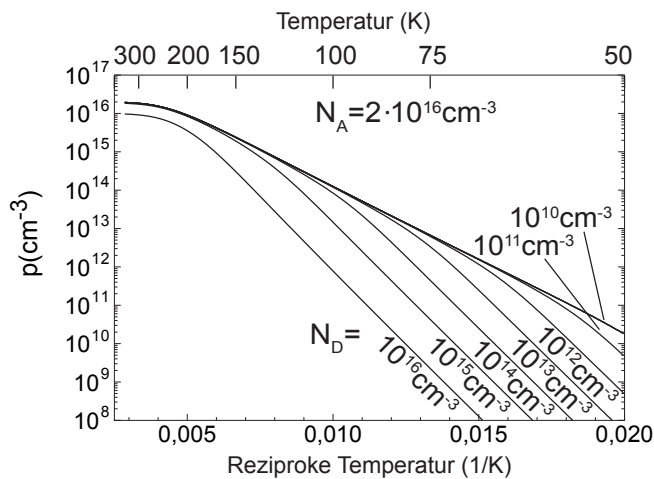


Abbildung 3.6: Arrhenius-Plot der Ladungsträgerdichte für verschiedene Dichten kompensierender Donatoren. Die Dichte der Akzeptoren ist festgelegt auf $N_A = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

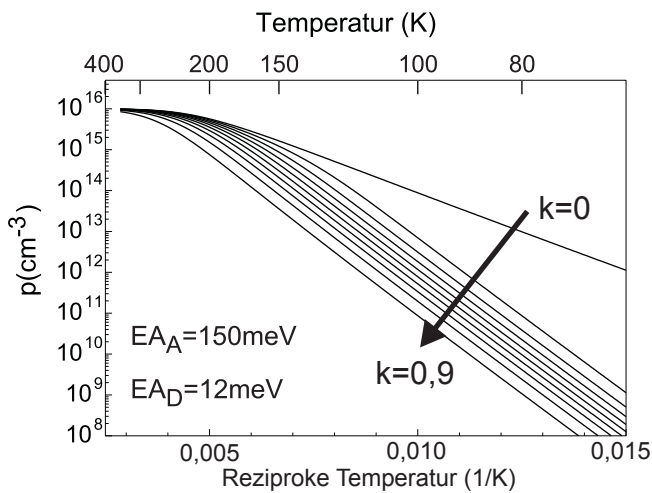


Abbildung 3.7: Arrhenius-Plot der Ladungsträgerdichte für verschiedene Grade der Kompensation. Die Nettodotierkonzentration ($N_A - N_D$) ist festgelegt auf 10^{16} cm^{-3} .

Für CuGaSe_2 wird neben dem in Hall-Messungen beobachteten Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie von ca. 150 meV mittels DLTS noch ein tiefer Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie von ca. 250 meV beobachtet [Tur01]. In Abbildung 3.8 wurde die Dichte der beiden Akzeptoren durch einen Fit an einer Messung übernommen und die Dichte der Donatoren variiert. Deutlich tritt zum einen die Kurve ohne kompensierende Donatoren mit ihrer geringeren Steigung hervor. Zum anderen fällt auch die Kurve mit einer Donatordichte von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit ihrer stärkeren Steigung ins Auge. Bei dieser Kurve werden die flachen Akzeptoren durch die Donatoren kompensiert und nur noch die tiefen Akzeptoren haben einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte.

Tabelle 3.1: Werte für die Dichten der Akzeptoren und Donatoren für verschiedene Kompensationsgrade bei konstant gehaltener Nettodotierung ($N_A - N_D$). Die temperaturabhängige Dichte der Ladungsträger findet sich in Abbildung 3.7.

N_A (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})	Kompensation (N_D/N_A)
$1,000 \cdot 10^{16}$	$0,000 \cdot 10^{15}$	0,0
$1,111 \cdot 10^{16}$	$1,111 \cdot 10^{15}$	0,1
$1,250 \cdot 10^{16}$	$2,500 \cdot 10^{15}$	0,2
$1,429 \cdot 10^{16}$	$4,286 \cdot 10^{15}$	0,3
$1,667 \cdot 10^{16}$	$6,667 \cdot 10^{15}$	0,4
$2,000 \cdot 10^{16}$	$1,000 \cdot 10^{16}$	0,5
$2,500 \cdot 10^{16}$	$1,500 \cdot 10^{16}$	0,6
$3,333 \cdot 10^{16}$	$2,333 \cdot 10^{16}$	0,7
$5,000 \cdot 10^{16}$	$4,000 \cdot 10^{16}$	0,8
$1,000 \cdot 10^{16}$	$9,000 \cdot 10^{16}$	0,9

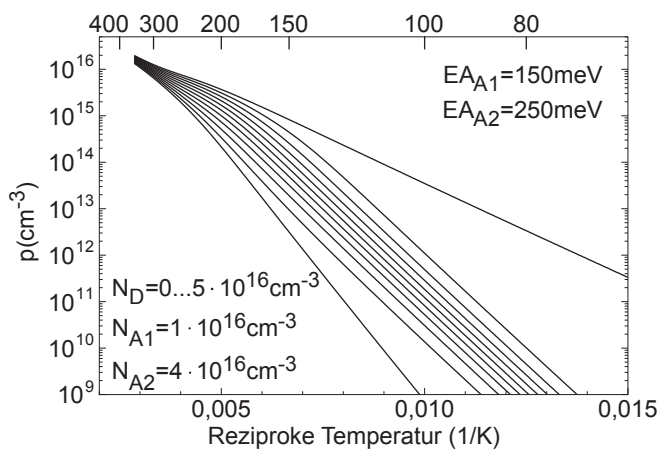


Abbildung 3.8: Arrhenius-Plot der Ladungsträgerdichte für eine steigende Dichte an Donatoren bei zwei Akzeptorniveaus mit den Aktivierungsenergien 150 meV und 250 meV.