Kapitel 5

Hall-Messapparatur und -methode

Ziel dieser Arbeit ist die Erlangung eines besseren Verständnisses der elektrischen Transporteigenschaften in $CuGaSe_2$. Als Standardmethode zur Untersuchung des elektrischen Transports hat sich die Hall-Messung durchgesetzt. Sie liefert die Ladungsträgerdichte (n oder p) einer Halbleiterschicht. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit (σ) der Schicht ermittelt. Aus diesen beiden Messgrößen ist es möglich, die Beweglichkeit der Ladungsträger (μ) über Formel 3.40 zu berechnen. Über die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte lassen sich Aktivierungsenergien dotierender Defekte bestimmen [Sch90].

In diesem Kapitel wird auf die Details zur Durchführung der Hall-Messungen eingegangen. Die verwendete van der Pauw-Methode wird kurz erklärt, der Versuchsaufbau beschrieben und die auftretenden Messfehler abgeschätzt.

5.1 van der Pauw-Methode

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hall-Messungen wird die van der Pauw-Methode [vdP58a] verwendet. Diese ermöglicht Messungen an Schichten von nahezu beliebiger Form. Voraussetzungen für die Anwendung der van der Pauw-Methode sind:

- Die Dicke der Probe muss homogen und klein im Verhältnis zu den Abständen zwischen den Kontakten sein.
- Die Probe muss eine im mathematischen Sinne einfach zusammenhängende Form besitzen. Die Schicht darf daher keine Löcher oder Inseln aus hochleitfähigem Material aufweisen.
- Die vier Kontakte müssen sich am Rand der Probe befinden
- Die Größe der Kontakte muss klein gegenüber der Fläche der Probe sein (siehe [Chw74]).

Die van der Pauw-Methode bietet den Vorteil, dass die Strukturen leicht herstellbar sind. Außerdem bietet sie die Möglichkeit, zwei verschiedene Messkonfigurationen zu verwenden, die jeweils mit zwei verschiedenen Stromrichtungen betrieben werden können. Dadurch ergibt sich eine einfache Möglichkeit, die Anzahl der Messwerte zu erhöhen und ihre Signifikanz zu testen.

Es werden Vier-Pol-Messungen verwendet, d.h. zwei Kontakte werden genutzt, um einen Strom einzuprägen, während an den anderen beiden Kontakten eine Spannung abgegriffen wird. Fließt der Strom beispielsweise zwischen Kontakt 2 und 1 (siehe Abbildung 5.1), so wird der Quotient aus Spannung und Strom mit $R_{21,34}$ bezeichnet. Fließt der Strom dagegen zwischen den ebenfalls benachbarten Kontakten 3 und 2 und wird die Spannung zwischen den Kontakten 4 und 1 gemessen, ergibt sich ein Wert, der mit $R_{32,41}$ bezeichnet wird. In den Originalveröffentlichungen von van der Pauw [vdP58a][vdP58b] wird über eine Argumentation mittels konformer Abbildungen gezeigt, dass die so genannte van der Pauw-Formel gilt:

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{21,34}}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{32,41}}{R_S}\right) = 1 \tag{5.1}$$

R_S bezeichnet hierbei den Schichtwiderstand der Probe.

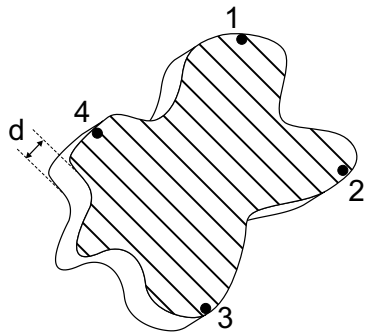


Abbildung 5.1: *Unregelmäßig geformte Probe für van der Pauw-Messungen.*

5.1.1 Berechnung des Hall-Koeffizienten

Zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten R_H wird ein Strom (I) zwischen den Kontakten 1 und 3 oder 2 und 4 eingeprägt. Wird nun ein Magnetfeld B senkrecht zur Ebene der Probe angelegt, ändern sich die Strompfade nur kurzzeitig, bis sich eine Hall-Spannung (U_H) aufgebaut hat, die der Lorentzkraft entgegenwirkt. Der Strom fließt dann wieder auf denselben Pfaden wie ohne Magnetfeld. Dies lässt sich dadurch begründen, dass die Verteilung der Stromdichte bestimmte Gleichungen sowohl mit als auch ohne angelegtes Magnetfeld erfüllen muss [vdP58a]. Dies ist zum einen die Kontinuitätsgleichung:

$$\mathrm{div}\vec{j} = 0 \tag{5.2}$$

Sie folgt aus der Tatsache, dass die Probe sich während der Messung nicht mit elektrischer Ladung auflädt. Zum anderen ergibt sich aus dem Fehlen von Kreisströmen:

$$\mathrm{rot}\vec{j} = \vec{0} \tag{5.3}$$

Es gilt die idealisierte Annahme von punktförmigen Kontakten (ohne räumliche Ausdehnung). Die beiden Gleichungen stellen partielle Differentialgleichungen für den Stromfluss dar. Die Randbedingungen werden durch den Rand der Probe bestimmt. Es existiert eine eindeutige Lösung, durch die der Stromfluss festlegt ist.

Bei angelegtem Feld entsteht eine Hallspannung. Sie entsteht durch die Lorentzkraft $\vec{F}_L$, die auf die Ladungsträger wirkt. Diese ist proportional zur Feldstärke und der Geschwindigkeit der Ladungsträger mit der Ladung q (d.h. q ist $-e$ für Leitungselektronen und e für Löcher). Es gilt:

$$F_L = q\vec{v} \times \vec{B} \tag{5.4}$$

Nach dem Drude-Modell (Gleichung 3.26 bzw. 3.29) kann die Geschwindigkeit $\vec{v}$ ersetzt werden durch $\vec{j}/qn$. Die Lorentzkraft wird durch die vom Hall-Feld E_H erzeugte Kraft kompensiert. Es gilt:

$$\vec{E}_H = \frac{1}{nq}\vec{j} \times \vec{B} \tag{5.5}$$

Die Hall-Spannung ergibt sich durch Integration des Hall-Feldes $\vec{E}_H$ entlang des Weges zwischen den beiden anderen Kontakten. Für den in Abbildung 5.2 gezeigten Fall für einen Stromfluss zwischen Kontakt 2 und 4 ergibt sich:

$$U_{H42} = \int_4^2 (\vec{E}_H \cdot \mathrm{d}\vec{s}) = R_H \int_4^2 \left((\vec{j} \times \vec{B}) \cdot \mathrm{d}\vec{s} \right) = \frac{R_H B}{d} I_{42} \tag{5.6}$$

Die Forderung nach punktförmigen Kontakten ist in der Praxis nicht zu erfüllen. Für die vorgestellten

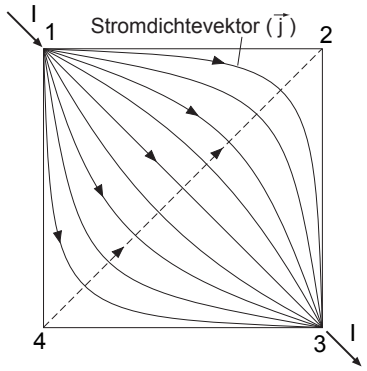


Abbildung 5.2: *Integration des Hall-Feldes $\vec{E}_H$, senkrecht zur Richtung des Stromdichtevektors $\vec{j}$ (von Kontakt 4 nach 2).*

Tabelle 5.1: *Bezeichnung der verschiedenen Hall- Spannungen*

Name	Stromrichtung	Spannung zwischen	B-Feld
U_1	$3 \rightarrow 1$	4 , 2	N
U_2	$1 \rightarrow 3$	4 , 2	N
U_3	$4 \rightarrow 2$	1 , 3	N
U_4	$2 \rightarrow 4$	1 , 3	N
U_5	$3 \rightarrow 1$	4 , 2	S
U_6	$1 \rightarrow 3$	4 , 2	S
U_7	$4 \rightarrow 2$	1 , 3	S
U_8	$2 \rightarrow 4$	1 , 3	S

Messungen werden quadratische Proben mit Kontakten in den Ecken verwendet, wie in Abbildung 5.3 abgebildet. Der durch die Ausdehnung der Kontakte entstehende systematische Fehler wird in [Chw74] bestimmt. Die in seiner Arbeit veröffentlichten Korrekturfaktoren (Abbildung 5.4) wurden vom Messprogramm automatisch zur Korrektur der Messungen eingesetzt. Es ergeben sich acht mögliche Kom-

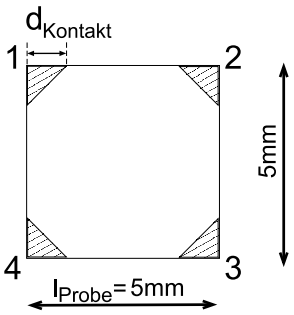


Abbildung 5.3: *Anordung der Kontakte (schraffierte Flächen) auf der Hall-Probe*

binationen, die in Tabelle 5.1 dargestellt sind. Aus diesen Spannungen werden zwei Hall-Koeffizienten wie folgt berechnet:

$$R_{HC} = \frac{d}{4B \cdot I}(U_2 - U_1 + U_5 - U_6)$$
$$R_{HD} = \frac{d}{4B \cdot I}(U_4 - U_3 + U_7 - U_8)$$

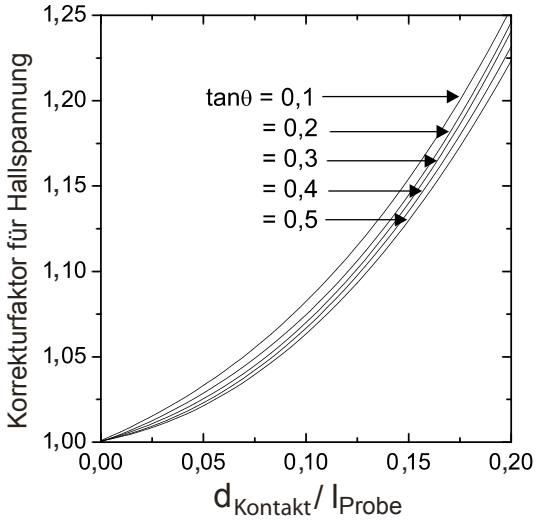


Abbildung 5.4: *Korrekturfaktoren für dreieckige Kontakte wie in Abbildung 5.3 dargestellt aus [Chw74]. θ bezeichnet den Hall-Winkel (Abschnitt 3.2.1). Die Größen $d_{Kontakt}$ und l_{Probe} bezeichnen die Kantenlänge des Kontaktes bzw. der Probe wie in Abbildung 5.3 gezeigt.*

d bezeichnet hierbei die Dicke der Probe. Mittels des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für eine von mehreren Variablen ($x_1 ... n_n$) abhängige Größe F:

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\Delta x_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_3}\Delta x_3\right)^2 + ...} \tag{5.7}$$

ergeben sich die Fehler der beiden Hall-Koeffizienten aus den Einzelfehlern der gemessenen Größen $U_1 ... U_8, B, I$ und d nach den Formeln:

$$\Delta R_{HC}^2 = \frac{d^2}{16B^2I^2}\left[\left(\Delta U_1^2 + \Delta U_2^2 + \Delta U_5^2 + \Delta U_6^2\right) + \left(\frac{\Delta I^2}{I^2} + \frac{\Delta B^2}{B^2} + \frac{\Delta d^2}{d^2}\right)\cdot(U_2 - U_1 + U_5 - U_6)^2\right] \tag{5.8}$$

und

$$\Delta R_{HC}^2 = \frac{d^2}{16B^2I^2}\left[\left(\Delta U_3^2 + \Delta U_4^2 + \Delta U_7^2 + \Delta U_8^2\right) + \left(\frac{\Delta I^2}{I^2} + \frac{\Delta B^2}{B^2} + \frac{\Delta d^2}{d^2}\right)\cdot(U_4 - U_3 + U_7 - U_8)^2\right] \tag{5.9}$$

Der Hall-Koeffizient R_H ergibt sich aus dem gewichteten Mittel der beiden Einzelkoeffizienten R_{HC} und R_{HD}:

$$R_H = \left(\frac{R_{HC}}{\Delta R_{HC}^2} + \frac{R_{HD}}{\Delta R_{HD}^2}\right)\Delta R_{HSt}^2 \tag{5.10}$$

wobei das Quadrat des statistischen Fehlers des Hall-Koeffizienten gegeben ist durch:

$$\Delta R_{HSt}^2 = \left(\frac{1}{\Delta R_{HC}^2} + \frac{1}{\Delta R_{HD}^2}\right)^{-1} \tag{5.11}$$

Neben den statistischen Fehlern der Spannungsmessung treten noch systematische Fehler auf, die durch die Anisotropie der Probe, ungenaue Platzierung der Kontakte und die Größe der Kontakte verursacht werden. Diese werden dadurch berücksichtigt, dass der Unterschied der beiden Hall-Koeffizienten R_{HC} und R_{HD} quadratisch auf den statistischen Fehler aufaddiert wird. Es gilt daher:

$$\Delta R_H = \sqrt{\Delta R_{HSt}^2 + |R_{HC} - R_{HD}|^2} \tag{5.12}$$

5.1.2 Bestimmung des spezifischen Widerstands

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstands wird bei ausgeschaltetem Magnetfeld jeweils zwischen zwei benachbarten Kontakten ein Strom angelegt und die Spannung zwischen den beiden verbleibenden Kontakten bestimmt. Mittels dieser Werte und der van der Pauw Formel (Formel 5.1) lässt sich der Schichtwiderstand R_S mit der Einheit Ω durch ein iteratives Verfahren sehr schnell numerisch bestimmen [Nat05]. Die van der Pauw-Gleichung gilt auch für die folgendermaßen definierten Mittelwerte:

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4 \tag{5.13}$$

und

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})/4 \tag{5.14}$$

Diese werden zur Berechnung des Schichtwiderstands R_S eingesetzt. Aus dem Schichtwiderstand ergibt sich der spezifische Widerstand ρ (Einheit Ωcm) durch Multiplikation mit der Schichtdicke d:

$$\rho = R_S \cdot d \tag{5.15}$$

Um den relativen Fehler abschätzen zu können, werden die relativen Abweichungen verschiedener gemessener Werte voneinander bestimmt. Als Wert für den relativen Fehler des Schichtwiderstands wird dann das Maximum der Abweichungen verwendet. Es werden die Wertepaare:

$$R_{12,43}, R_{21,34} \ ; \ R_{23,14}, R_{32,41} \ ; \ R_{34,21}, R_{43,12} \ ; \ R_{41,32}, R_{14,23}$$

miteinander verglichen sowie die Summenpaare:

$$R_{12,43} + R_{21,34} \ , \ R_{34,21} + R_{43,12} \ , \ R_{41,32} + R_{14,23} \ , \ R_{23,14} + R_{32,41}$$

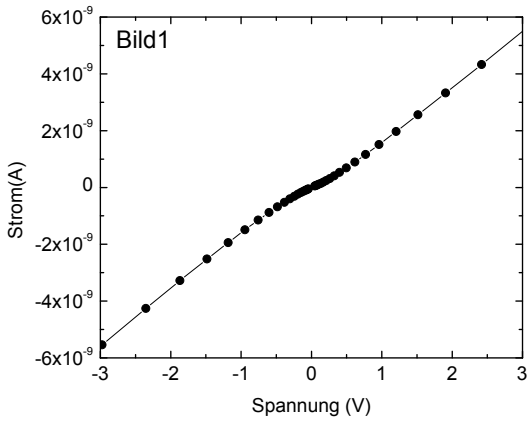
Ein weiterer systematischer Fehler ergibt sich aus der geometrischen Form der Kontakte. Die Methode von van der Pauw setzt Kontakte von vernachlässigbarer Größe voraus. Auch hier wurde der Einfluss ausgedehnter Kontakte in der bereits zitierten Arbeit von Chwang [Chw74] untersucht. Der Fehler des spezifischen Widerstands liegt allerdings für die hier verwendeten Probengeometrie weit unter einem Prozent und wird hier nicht weiter berücksichtigt.

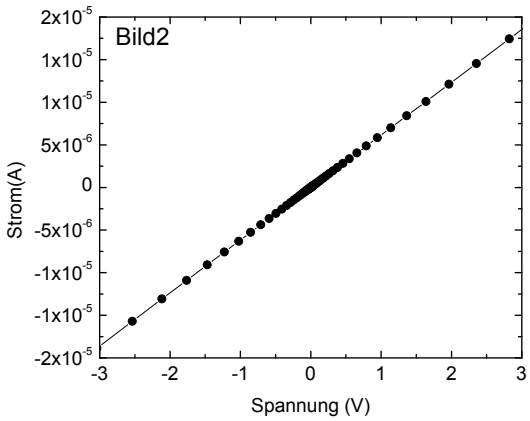
5.2 Fehlerquellen

5.2.1 Einfluss des Kontaktmaterials

Für die epitaktischen $CuGaSe_2$-Proben werden Kontakte aus NiAl verwendet. Die Kontakte zeigen ohmsche Strom-/Spannungs-Kennlinien bei Temperaturen oberhalb von 160K. Unter 160K zeigen die Kennlinien ein nicht-ohmsches Verhalten, das allerdings keine negativen Auswirkungen auf die gemessenen Werte zu haben scheint: Mittels Hall-Effekt gemessene Ladungsträgerdichten von $CuGaSe_2$-Proben liegen in dem Temperaturbereich um 160K und auch darunter auf einer geraden Linie. Einzelne Strom-/Spannungs-Kurven sind zur Verdeutlichung in Abbildung 5.5 abgebildet. Abbildung 5.6 zeigt die Strom-/Spannungs-Kennlinien in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Es ist zu erkennen, dass nur bei sehr kleinen Strömen ($I<10^{-10}$A) oder aber extrem kleinen Spannungen ($U<10^{-4}$V) die Kurven bei einigen Temperaturen etwas abknicken. Diese Störungen können auch durch Ungenauigkeiten der Messgeräte entstehen.

Um die Leitfähigkeit des Silberleitlackes, mit dem die Proben kontaktiert werden, zu testen, wurde eine Probe bestehend aus einer ca. 5mm langen, 1mm breiten Spur aus Silberleitlack hergestellt. Diese verhielt sich bis zu 1,5K (der tiefsten mit dem Kryostaten erreichbaren Temperatur) ohmsch und war hochleitfähig (d.h. $R<1\Omega$). Da die Proben Widerstände im Bereich von einigen hundert kΩ bis einigen MΩ aufwiesen, ist Einfluss des Silberleitlacks vernachlässigbar.





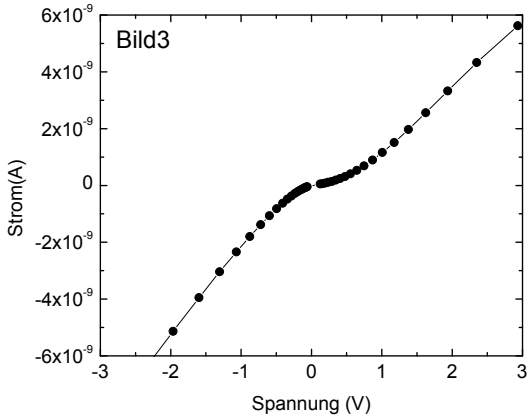


Abbildung 5.5: *Strom-/Spannungs-Kennlinien von Kontakt zu Kontakt. Bild 1: NiAl-Kontakte bei 120K, Bild 2: NiAl-Kontakte bei 300K und Bild 3: Gold-Kontakte bei 120K.*

5.2.2 Einfluss von Oberflächen- und Grenzflächenzuständen

Oberflächen- und Grenzflächenzustände können die gemessenen Ladungsträgerdichten verfälschen. Wird das Ferminiveau des Halbleiters durch eine hohe Zustandsdichte in der Bandlücke an der Grenzfläche zur Mitte der Bandlücke hin verschoben („pinning“), unterschätzt die mit Halleffekt gemessene Ladungsträgerdichte die wahre Ladungsträgerdichte [Cha79]. Dies liegt daran, dass sich an der Grenzfläche eine Raumladungszone bildet, in der keine freien Ladungsträger vorhanden sind. Ein Teil des Volumens der Probe steht somit nicht mehr für den elektrischen Transport zur Verfügung. Dieser Effekt spielt besonders bei niedrigen Dotierungen eine Rolle. Bei den betrachteten Dotierkonzentrationen im Bereich von 10^{16}cm^{-3} und den verwendeten Schichtdicken (300nm bis 1,6μm) wird die reale Nettodotierkonzentration um bis zu 10% unterschätzt (siehe Graph in [Cha79]).

Der Fehler bei der Bestimmung der Dicke der Probe ist ebenfalls ein systematischer Fehler. Bei der üblichen logarithmischen Auftragung der Ladungsträgerkonzentration bewirkt er eine konstante Verschiebung der Messkurven. Dieser Fehler hat daher keine Auswirkungen auf gemessene Aktivierungsenergien.

5.2.3 Homogenität der Schichtdicke, Dotierung und Mobilität der Proben

Inhomogenitäten der Schichtdicke, Dotierung, Mobilität oder aber ein leicht asymmetrisches Aufbringen der Kontakte verursachen Offsetspannungen während der Messung. Diese werden durch das Auswerteverfahren wieder kompensiert. Allerdings können sie bei kleinen Hall-Spannungen zu einem starken Rauschen der Messwerte führen, da es experimentell sehr schwierig ist, eine kleine Spannung von

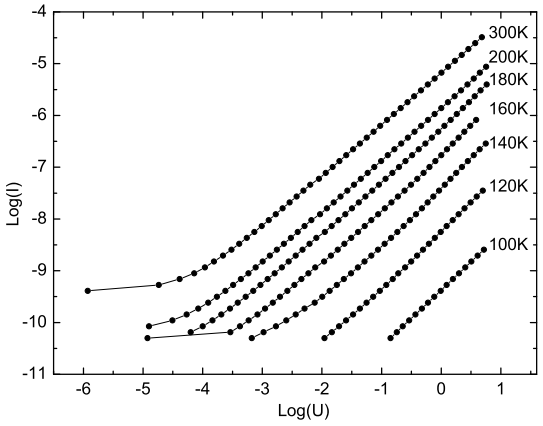


Abbildung 5.6: *Doppelt logarithmische Auftragung der Strom-/Spannungs-Kennlinien für Proben mit NiAl-Kontakte, gemessen von Kontakt zu Kontakt.*

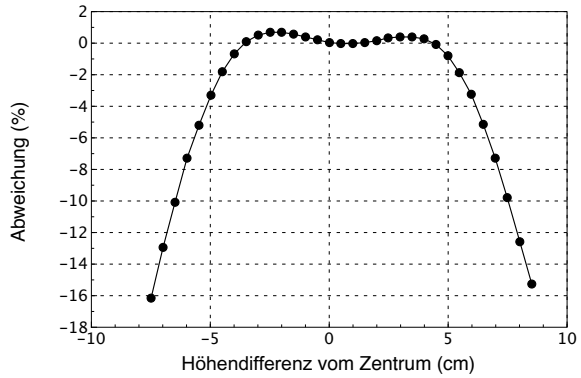


Abbildung 5.7: *Axiale Feldstärkeverteilung des Magneten (aus [Oxf00])*

einem großen Untergrund zu trennen. Besonders die polykristallinen Proben sind in dieser Beziehung problematisch. Verändert sich die Leitfähigkeit der Probe mit der Zeit, beispielsweise durch persistente Photoleitung (Abschnitt 2.2.6) oder Ionenleitung (in $CuGaSe_2 : Cu^+$-Ionen), funktioniert auch die Kompensation durch das Auswerteverfahren nicht mehr und die Messung wird unbrauchbar. Eine solche unbrauchbare Messung lässt sich durch abwechselnd alternierende Messpunkte erkennen, da das Messprogramm bei jedem Temperaturschritt die zeitliche Reihenfolge der Polaritäten des Magneten vertauscht. Eine zeitliche Änderung der Offsetspannungen verschiebt daher für jeden zweiten Punkt die gemessen Ladungsträgerdichte hin zu höheren Werten bzw. zu niedrigeren Werten.

5.2.4 Homogenität und Remanenz des Magnetfeldes

Die Feldverteilung des Magneten wurde von der Herstellerfirma gemessen und ist dokumentiert. Abbildung 5.7 zeigt die axiale Feldverteilung. Konstruktionsbedingt befinden sich die Hallproben ca. vier Zentimeter oberhalb des Feldzentrums. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, ergibt sich daher eine maximale Abweichung von ca. 1% von der eingestellten Feldstärke. Eigene Messungen, bei denen die Probe auf dem untersten Ende des Stabes befestigt und dann in Schritten von einem Millimeter nach oben bewegt wurde, liefern eine Abweichung von maximal 2%. Die Stärke des Magnetfeldes wird aus dem durch den Magneten fließenden Strom berechnet. Der Magnet besitzt eine gewisse Remanenz, die von seiner Vorgeschichte abhängt. Laut Betriebsanleitung[Oxf00] beträgt dieser Effekt für den verwendeten Magneten maximal 0,0012 Tesla. Bei den verwendeten Feldstärken von 0,5 bis 3 Tesla ist der Effekt somit gegenüber den anderen Fehlerquellen vernachlässigbar.

5.2.5 Erwärmung der Proben durch den Messstrom

Um eine Erwärmung der Proben durch den Messstrom zu verhindern, wird vom Programm die an der Probe abfallende elektrische Leistung überprüft. Die Leistung wird dabei automatisch auf ein Milliwatt

begrenzt. Dabei wird nicht zwischen der direkt an der Schicht abfallenden Leistung und den Verlusten innerhalb der Zuleitungen unterschieden. Durch die Beschränkung der Anlage auf Spannungen kleiner als 8 Volt und den hohen elektrischen Widerstand der untersuchten $CuGaSe_2$-Schichten ist die Begrenzung für die hier vorgestellten Messungen nicht zum Tragen gekommen.

5.3 Experimenteller Aufbau für Hall- und Leitfähigkeitsmessungen

Das Messsystem für Hall-Messungen war schon zu Beginn dieser Arbeit vorhanden. Allerdings waren einige größere Modifikationen notwendig, um Hall-Messungen unter Beleuchtung durchführen zu können: Ein neuer Probenstab mit einer Glasfaserdurchführung wurde in Betrieb genommen und mehrfach umgebaut, die gesamte Software zur Steuerung der Anlage wurde neu geschrieben, ein weiterer Temperaturregler eingebaut und das Verfahren zur Regelung der Temperatur geändert. Des Weiteren wurde eine automatische Stickstoffnachfüllung installiert, die den Betrieb der Anlage stark vereinfacht. Ein automatisches Warnsystem wurde programmiert, so dass rechtzeitig vor einem Auftauen des Kryostaten eine Warnung per SMS erfolgt. Im Folgendem soll der Aufbau näher beschrieben werden.

5.3.1 Der Kryostat

Alle Hall-Messungen wurden in einem Kryostaten der Firma Oxford durchgeführt. Innerhalb des Kryostaten befindet sich ein supraleitender Magnet, der eine maximale Magnetflussdichte von acht Tesla erreicht. Der Magnet wird durch flüssiges Helium gekühlt. Der Aufbau des Kryostaten sowie des Probenstabes ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Beschreibung der Einzelteile findet sich in der Bildunterschrift. Die Temperatur der Probe lässt sich von 1,5K bis 350K einstellen. Die Regelung erfolgt über

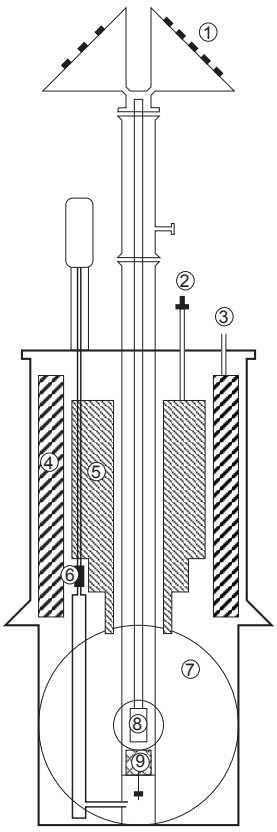


Abbildung 5.8: *Skizze des verwendeten Kryostaten. 1: elektrische Anschlüsse des Probenstabes, 2: Einfüllstutzen für flüssiges Helium, 3: Einfüllöffnung für flüssigen Stickstoff, 4: Tank für flüssigen Stickstoff, 5: Tank für flüssiges Helium, 6: Nadelventil zur Kontrolle des Heliumflusses, 7: Supraleitender Magnet, 8: Probenhalter, 9: Diffusor für Heliumgasstrom.*

eine Kühlung mittels eines Heliumgasstroms und Gegenheizung des Probenhalters durch eine eingebettete elektrische Heizwendel. Die Abweichung der Probentemperatur von der Solltemperatur liegt unter 0,5K. Die Temperatur des kühlenden Heliumgasstromes wurde zehn Grad unter der Solltemperatur der Probe gewählt (bei Temperaturen über 50K).

Der Gasstrom fließt dabei nicht direkt über die Probe, sondern ist von dieser durch eine Messingkappe getrennt. Die Probe ist auf einem Probenhalter aus Kupfer angebracht, der mittels eines Temperaturreglers auf die gewünschte Solltemperatur aufgeheizt wird. Das Programm überprüft sowohl die Temperatur des Gasstroms als auch die des Kupferprobenhalters und startet die Messung erst, wenn sich beide stabilisiert haben. Durch diese Methode kann die Temperaturrichtigkeit der Probe von ±0,5K erreicht werden. Die Temperaturstabilität wurde in einem Experiment mittels eines auf eine Probe aufgeklebten Temperatursensors (PT100) überprüft. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 abgebildet. Es zeigt sich, dass die Temperatur ca. 0,4K von Sollwert abweicht und sehr stabil ist: Die Schwankungen liegen weit unter 0,1K.

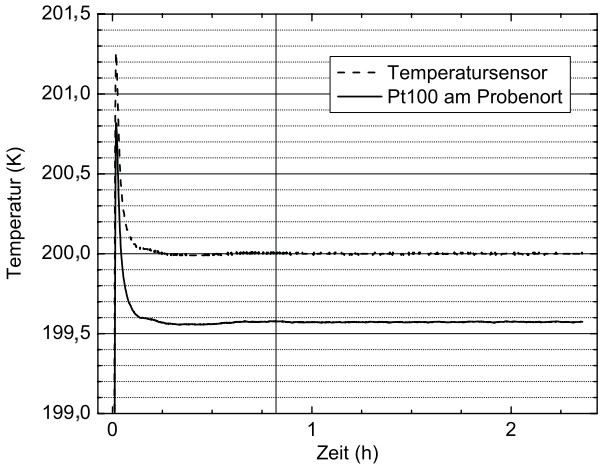


Abbildung 5.9: *Überprüfung der Temperaturstabilität mittels eines auf eine typische Probe aufgeklebten Pt100-Sensors. Die Solltemperatur wurde von 180K auf 200K geändert. Der senkrechte Strich bei $T \approx 50$min markiert die Stelle, ab der die Temperatur vom Programm als stabil bewertet wird. Der Sensor ist geringfügig kälter als die Solltemperatur. Die geforderte Richtigkeit von $\Delta T \approx \pm 0{,}5$K wird aber erreicht.*

Vor dem Umbau des Kryostaten wurde die Temperatur des Gasststroms nicht geregelt. Messungen mittels eines Pt100-Widerstands lieferten eine Temperaturrichtigkeit von ca. $\Delta T \approx \pm 5$K (siehe hierzu die Messungen in Kapitel 6.1).

Um eine Beleuchtung der Probe zu ermöglichen, ist in den Messstab ein Glasfaserbündel eingebaut. Allerdings erwärmt das beleuchtende Licht die Probe zusätzlich und kann bei sehr starker Beleuchtung auch den Kupferblock unter der Probe so stark erhitzen, dass die Kühlleistung des Helium-Gasstromes nicht ausreicht, um die gewünschte Temperatur einzustellen. Hieraus ergibt sich eine praktische Beschränkung für die anwendbare Beleuchtungsleistung. Die maximal mögliche Beleuchtungsstärke liegt daher bei ca. 70mW/cm^2. In Abschnitt 5.5.2 wird der durch die Beleuchtung entstehende Temperaturunterschied zwischen Probe und Probenhalter abgeschätzt.

5.3.2 Elektrischer Aufbau

Die prinzipielle Verschaltung der elektrischen Geräte des Versuchsaufbaus ist aus Abbildung 5.10 ersichtlich. Alle Geräte sind entweder über GPIB oder über RS232 direkt oder indirekt mit dem Steu-

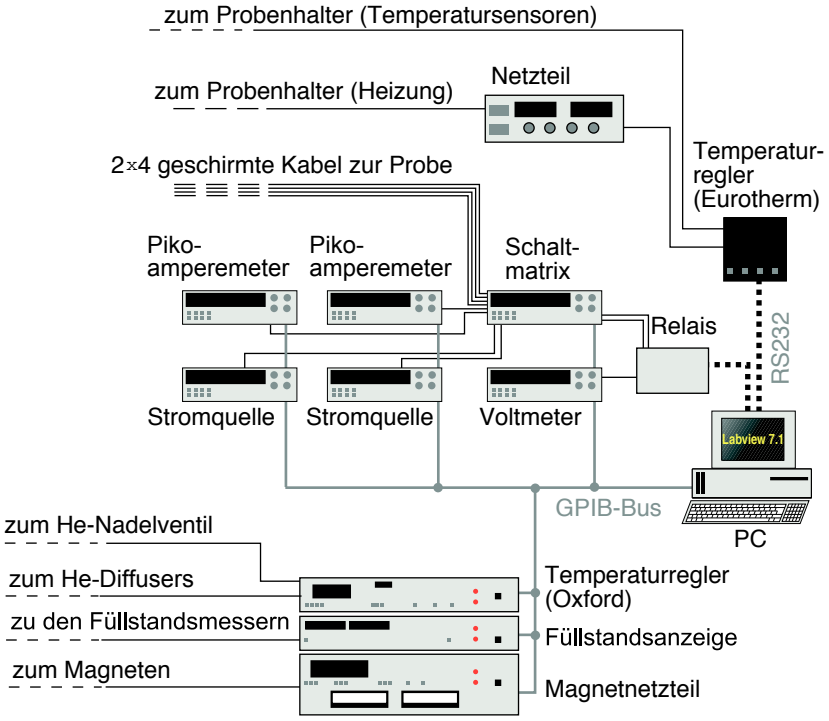


Abbildung 5.10: *Elektrische Verschaltung des Hall-Systems*

errechner verbunden. Die Software zur Steuerung der Geräte wurde mittels der graphischen Programmiersprache LabVIEW erstellt. Im oberen Teil der Skizze ist der Temperaturregler der Firma Eurotherm zu erkennen. Dieser ist mit zwei Temperatursensoren verbunden, die sich innerhalb des Probenhalters befinden. Der Temperaturregler regelt die Heizleistung des Probenhalters über ein Netzteil (Firma: Elektro-Automatik, Typ: EA-PS 7065-05A) mit einem Steuereingang für die Stromstärke.

Es besteht die Möglichkeit, zwei Proben gleichzeitig an die Apparatur anzuschließen und zu messen. Deswegen gibt es zwei Stromquellen und Pikoamperemeter. Die Schaltmatrix (Keithley 7001) ist mit zwei speziellen Hall-Messkarten (Keithley 7065) bestückt. Das Voltmeter (Keithley 2001) wird über ein Relais mit einer der beiden Proben verbunden. Da die untersuchten Chalkopyrit-Schichten oft eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, treten extrem kleine Messströme auf. Um diese noch zuverlässig messen zu können, müssen Leckströme in den Zuleitungen verhindert werden. Dazu werden die Leitungen auf dem größten Teil der Strecke in doppelt geschirmten Triax-Kabeln geführt. Der innere Schirm wird von speziellen Treibern auf den Messkarten auf dem elektrischen Potenzial der Signalleitung gehalten. Dadurch wird die Spannung zwischen dem Schirm und der inneren Leitung minimiert und ein Leckstrom über die Isolierung vermieden. Die Messkarten enthalten außerdem einen Vorverstärker, der im Bedarfsfall die Impedanz der eingehenden Signale wandelt. Der Eingangswiderstand der Messkarte beträgt bei eingeschaltetem Vorverstärker 1TΩ. Der Innenwiderstand des verwendeten Spannungsmessgerätes beträgt 1GΩ. Sobald die Impedanz (entspricht in diesem Fall dem ohmschen Widerstand) der Probe in den Bereich von ca. 1MΩ kommt, ist es sinnvoll, den Vorverstärker zu verwenden.

Für die Temperaturregelung und Regelung der Durchflussmenge des kühlenden Helium-Gasstromes (siehe Abschnitt 5.3.1) wird ein Temperaturregler der Firma Oxford verwendet (Typ ITC 503). Die Füllstände des flüssigen Heliums und des Stickstoffs werden von einer Füllstandsanzeige (Typ Oxford ILM) gemessen. Fällt der Füllstand des flüssigen Stickstoffes auf unter 20%, wird automatisch nachgefüllt. Der supraleitende Magnet wird über ein Magnetnetzteil (Typ Oxford IPS120-10, Maximalstrom 120A, Maximalspannung 10Volt) angesteuert. Die Magnetspule besitzt einen beheizbaren Schalter, mit

dem die Supraleitung unterbrochen werden kann. Auf diese Weise lässt sich der Strom des Netzteils einkoppeln und die gewünschte Feldstärke und Polung lassen sich einstellen.

5.4 Ablauf der Messung

Für die Messung einer $CuGaSe_2$-Probe wird zunächst die Probe auf die vorgesehene Temperatur gebracht. Anschließend wird der supraleitende Magnet auf die gewünschte Feldstärke eingestellt (falls er sich nicht schon bei dieser befindet). Schließlich wird der Strom eingestellt. Die Messverstärker der Hall-Karte in der Schaltmatrix können nur Spannungen bis maximal 8V verstärken. Bei Spannungen über 12V können sie zerstört werden. Die Stromquelle begrenzt die Spannung daher auf 8V. Um einen konstanten, aber auch nicht zu geringen Strom während der gesamten Messung zu gewährleisten, wird der höchste Strom ermittelt, der maximal 6V Spannung absolut zwischen einem der Kontaktpaare erzeugt. Dies geschieht für jede einzelne Messtemperatur erneut, da die Leitfähigkeit der Probe stark temperaturabhängig ist. Die verwendeten Proben zeigten einen positiven Magnetowiderstand. Daher ist die Spannung bei eingeschaltetem Magnetfeld höher als ohne Magnetfeld und der Messstrom wird sinnvollerweise bei eingeschaltetem Magnetfeld ermittelt. Im ebenfalls möglichen Fall eines negativen Magnetowiderstands [SB01] für andere Materialien als $CuGaSe_2$ müsste anders vorgegangen werden.

Nach der Ermittlung des Messstromes werden die vier möglichen Kontaktkombinationen für eine Polarität des Magnetfeldes einer Hall-Messung in der van der Pauw-Konfigurationen nacheinander eingestellt und die jeweilige Hall-Spannung ermittelt. Vor der Messung einer Hall-Spannung wird ihre Stabilität beobachtet. Erst wenn bestimmte Stabilitätskriterien erfüllt sind oder aber ein Zeitlimit überschritten ist, wird die Spannung gemessen. Für die hier vorgestellten Messungen wurde ein Spannungsdrift von 10^{-6}V/s als oberste Grenze festgelegt und Zeitlimits zwischen 45s und 180s verwendet. Nachdem die Messungen der Hall-Spannungen für eine Polarität beendet sind, wird das Magnetfeld abgeschaltet und der spezifische Widerstand bestimmt. Danach wird der Magnet zur ersten Polung entgegengesetzt betrieben und der zweite Satz Hall-Spannungen aufgenommen. Das Programm berechnet die Hall-Koeffizienten, die Nettoladungsträgerkonzentration, den spezifischen Widerstand, Schichtwiderstand und Leitfähigkeit und speichert diese zusammen mit ihren zugehörigen Fehlern ab. Anschließend wird eine andere Temperatur eingestellt und der Prozess beginnt von neuem, allerdings startet er mit der entgegengesetzten Polarität. Das Warten auf die Temperaturstabilität nimmt mit Abstand die meiste Zeit der Messung in Anspruch. Die Messzeit für einen einzelnen Temperaturschritt beträgt je nach Größe der Temperaturdifferenz zum vorherigen Messpunkt 40 bis 70 Minuten.

5.5 Photo-Hall- und Photo-Widerstands-Messungen

Bei Hall- und Widerstands-Messungen unter Beleuchtung gibt es einige Besonderheiten, die hier im Einzelnen besprochen werden sollen:

5.5.1 Photo-Spannungen

Durch Beleuchtung des Materials ändern sich die Positionen der Quasiferminiveaus im Halbleiter und es kann passieren, dass sich Photospannungen an den Kontakten ausbilden. Bei der Berechnung des Hall-Koeffizienten werden diese durch das Berechnungsverfahren eliminiert. Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit verändern sie allerdings das Ergebnis drastisch. Die Leitfähigkeit unter Beleuchtung wurde daher über Zwei-Pol-Messungen zwischen verschiedenen Kombinationen einzelner Kontakte bestimmt.

5.5.2 Erwärmung der Probe durch das beleuchtende Licht

Das beleuchtende Licht erwärmt die Probe und kann dadurch die Messung verfälschen. Bei sehr starker Lichteinstrahlung, wie sie beispielsweise durch die Verwendung einer 300W-Xe-Dampflampe erreicht werden kann, kann es sogar vorkommen, dass die Kühlung der Probe durch den Gasstrom nicht mehr ausreicht, um tiefe Temperaturen zu erreichen.

In den vorgestellten Experimenten werden Beleuchtungsstärken im Bereich von 1 bis 30mW/cm^2 verwendet. Wird ein Wärmeleitkoeffizienten von GaAs von $\kappa = 0{,}46$ W/cmK angenommen (aus[Sze81] für 300K), ergibt sich für eine Probenfläche von A=0,25cm^2 und eine Bestrahlungsleistungsdichte von P/A=30mW/cm^2 ein Temperaturunterschied auf der Probenoberfläche von:

$$\Delta T = \frac{Pd}{A \cdot \kappa} = 5mK$$

Dies liegt innerhalb der angenommenen Messungenauigkeiten des Systems und kann daher vernachlässigt werden.

5.5.3 Eindringtiefe des Lichts unter Beleuchtung

Da das beleuchtende Licht eine höhere Energie besitzt als die Bandlücke des Chalkopyrits, wird es innerhalb der Schicht stark absorbiert. Hierbei gilt das bekannte Lambert-Beersche Absorptionsgesetz. Für die verwendeten Wellenlängen 514nm (Ar-Ionenlaser) und 635nm (GaAlAs-Halbleiterlaser) betragen die jeweiligen Absorptionskoeffizienten α_{514nm}=1,05$\cdot 10^5$cm^{-1} [Alo01] und α_{635nm}=4,47$\cdot 10^4$cm^{-1}. Bei einer typischen Schichtdicke von d=300nm (für epitaktische $CuGaSe_2$-Proben) ergibt sich eine Absorption des Lichtes von 96% für grünes Licht und 74% Prozent für rotes Licht. Der Rest des Lichtes wird vom darunterliegenden GaAs-Substrat absorbiert und kann dort Ladungsträger erzeugen. Es konnten keine wesentlichen Veränderungen der Messkurven bei Verwendung von rotem Licht festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die im GaAs erzeugten Ladungsträger die Messung unbeeinflusst lassen. Bei der Verwendung einer Xenon-Lampe, die auch Licht mit Energien unterhalb der Bandlücke von $CuGaSe_2$ emittiert, ließ sich ein störender Einfluss des Substrates sehr gut beobachten.

Die Messungen an polykristallinen $CuGaSe_2$-Schichten unter Beleuchtung fanden an 1,6μm dicken Proben statt. Ein Großteil des Lichtes wurde im oberen Teil der $CuGaSe_2$-Schicht absorbiert (siehe Abbildung 5.11). Die Ladungsträger können vom Ort ihrer Entstehung aus weiter in die Schicht

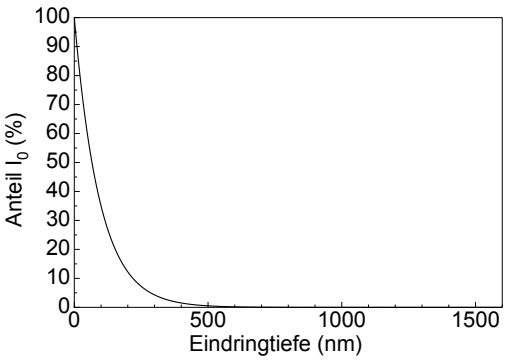


Abbildung 5.11: *Intensitätsabfall für grünes Licht (λ=514nm) in $CuGaSe_2$.*

hineindiffundieren. In [Sch02a] wurde aus Quanteneffizienz-Messungen eine Diffusionslänge von ca. 600nm für polykristallines $CuGaSe_2$ bestimmt. Bei der verwendeten Schichtdicke von 1,6μm kann daher nicht von einer homogenen Verteilung der Ladungsträger ausgegangen werden. Es handelt sich

vielmehr um ein Mehrschichtsystem. Für so ein System entspricht der gemessene Hall-Koeffizient einem Mittelwert der Hall-Koeffizienten der einzelnen Schichten. Er errechnet sich über die folgenden Formel [Sch90]:

$$\langle R_H \rangle = \frac{\int_0^t p(x)\mu_p^2(x)\mathrm{d}x}{e\left[\int_0^t p(x)\mu_p(x)\mathrm{d}x\right]^2} \tag{5.16}$$

Der spezifische Widerstand berechnet sich zu:

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{e\int_0^t p(x)\mu_p(x)\mathrm{d}x} \tag{5.17}$$

Die (Hall-) Beweglichkeit der Löcher beträgt:

$$\langle \mu_H \rangle = \frac{\int_0^t p(x)\mu_p^2(x)\mathrm{d}x}{\int_0^t p(x)\mu_p(x)\mathrm{d}x} \tag{5.18}$$