

Kapitel 8

Photo-Hall-Messungen an epitaktischen CuGaSe₂-Schichten

Für das Verständnis von Solarzellen sind die elektrischen Transporteigenschaften unter Beleuchtung von Interesse. Kupferarmes CuGaSe₂ weist nach Beleuchtung mit Licht persistente Photoleitfähigkeit auf. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit nach Beleuchtung tritt auch in kupferreichem CuGaSe₂ auf, klingt dort aber wesentlich schneller ab (siehe Abbildung 2.13 bzw. [Sch02a]). Die langen Abklingzeiten im Bereich von Tagen (für kupferarmes CuGaSe₂) deuten darauf hin, dass das Licht eine Änderung der atomaren Struktur der Defekte bewirkt [Mey02], ähnlich wie dies beispielsweise bei den sogenannten DX-Zentren in III-V-Halbleitern der Fall ist [Mit90][Red96]. Für reines CuGaSe₂ existieren bisher nur Untersuchungen an kompletten Solarzellen [Nad00]. Die Metastabilität der Leitfähigkeit von kupferarmen Cu(In,Ga)Se₂ wurde dagegen bereits mittels Hall-Effekt untersucht [Mey02].

Die elektrischen Transporteigenschaften einer reinen CuGaSe₂-Schicht unter Beleuchtung mittels Hall-Effekt wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal erforscht.

8.1 Voruntersuchungen im Dunkeln

Zunächst wurde die Probe im Dunkeln gemessen. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 8.1. Halbleiter des Cu(In,Ga)Se₂-Systems weisen in der Regel kompensierende Defekte auf [Sch04]. Würde man von einem unkompenzierten Material ausgehen, müsste die Aktivierungsenergie dem Doppelten der Steigung entsprechen. Allerdings würde in diesem Fall eine relativ hohe Akzeptordichte von ca. $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ für eine Anpassung an die Messpunkte benötigt werden. Auch das Abflachen der Kurve bei hohen Temperaturen (reziproke Temperatur $T^{-1} < 0,004 \text{K}^{-1}$) und einer Ladungsträgerdichte von ca. 10^{16}cm^{-3} ($= N_A$) ließe sich nicht erklären. Die Annahme eines unkompenzierten Materials erscheint daher nicht sinnvoll.

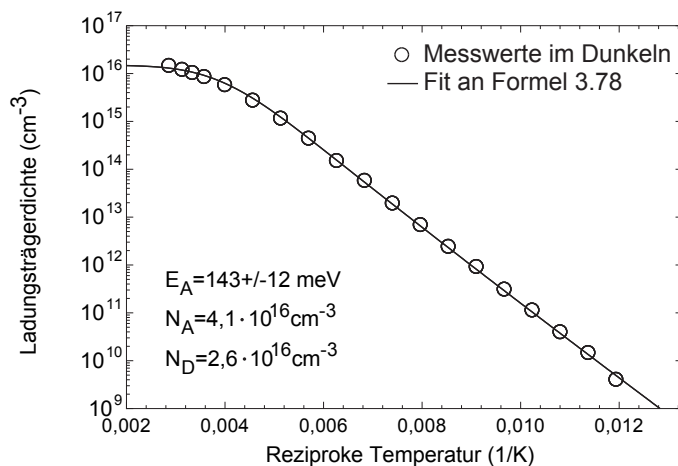


Abbildung 8.1: Hall-Messung von epitaktischen CuGaSe₂ im Dunkeln. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit von Formel 3.78 an die Messung dar.

Daher wurde unter der Annahme, dass es sich um einen kompensierten Halbleiter handelt, unter Verwendung von Formel 3.78 ein Fit an die Messdaten erstellt. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie des dotierenden Akzeptors von 143meV (siehe Abbildung 8.1). Die Steigung der Kurve bei reziproken Temperaturen über $0,004\text{K}^{-1}$ ($T < 250\text{K}$) entspricht dabei der Aktivierungsenergie des Akzeptors. Des Weiteren lieferte die Anpassung eine Akzeptordichte von $N_A = 4,1 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ und eine Donatordichte von $N_D = 2,6 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$.

8.2 Photo-Hall-Messungen

Für die Experimente unter Beleuchtung wurde Laserlicht mit einer Wellenlänge von 514nm (grün) verwendet. Die Schichtdicke der untersuchten Probe betrug ca. 320nm. Damit werden ca. 97% des Lichtes in der CuGaSe₂-Schicht absorbiert (siehe Abschnitt 5.5.3). Es wurde davon ausgegangen, dass trotz der inhomogenen Absorption des Lichts die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger groß genug war, um die Schichten als homogen mit jeweils einer einzigen Ladungsträgerdichte betrachten zu können. Es wurden zwei verschiedene Lichtintensitäten verwendet: $10(\pm 2)\text{mW/cm}^2$ und $48(\pm 10)\text{mW/cm}^2$. Diese beiden Leistungen entsprechen Photonendflüssen von $2,6 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $1,2 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, oder 15mW bzw. 70mW Lichtleistung an der Glasfasereinkopplung des Probenstabs.

Um aus den gegebenen Photonenflüssen auf die Dichte der generierten Ladungsträger schliessen zu können, wird die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bis zur Rekombination benötigt. Hierfür fehlen leider exakte Werte. In [Key03] wird aus zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen an Cu(In,Ga)Se₂ ein Maximalwert von 18ns gefunden. Mit diesem Wert ergibt sich die Dichte der generierten Ladungsträger zu $1,3 \cdot 10^{13}\text{cm}^{-3}$ für die erste Intensität und $2,5 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ für die zweite Intensität. Diese Werte stellen allerdings nur eine sehr grobe Abschätzung dar.

Unter Beleuchtung weisen die aufgenommenen Kurven im unteren Temperaturbereich (d.h. bei hohen reziproken Temperaturen) Krümmungen auf (siehe Abbildung 8.2, jeweils fünf Messpunkte auf der rechten Seite). Diese werden mit dem Einfluss von Leitungselektronen auf den Hall-Koeffizienten

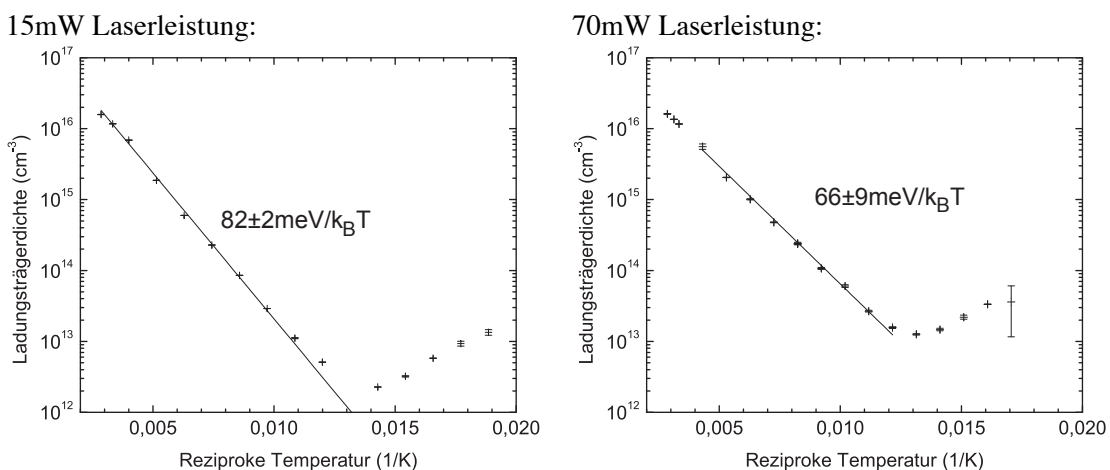


Abbildung 8.2: Ladungsträgerdichten der epitaktischen Proben unter Beleuchtung mit Fit-Geraden für Temperaturen über 125K (bzw. $T^{-1} < 0,008$).

erklärt. Wenn sowohl Löcher als auch Leitungselektronen einen Einfluss auf den Hall-Koeffizienten haben, ist dieser durch Formel 3.62 gegeben. Bei sinkenden Temperaturen nimmt die Zahl der Löcher ab, während die der photoinduzierten Elektronen in etwa gleich bleiben sollte. Kommt das Produkt

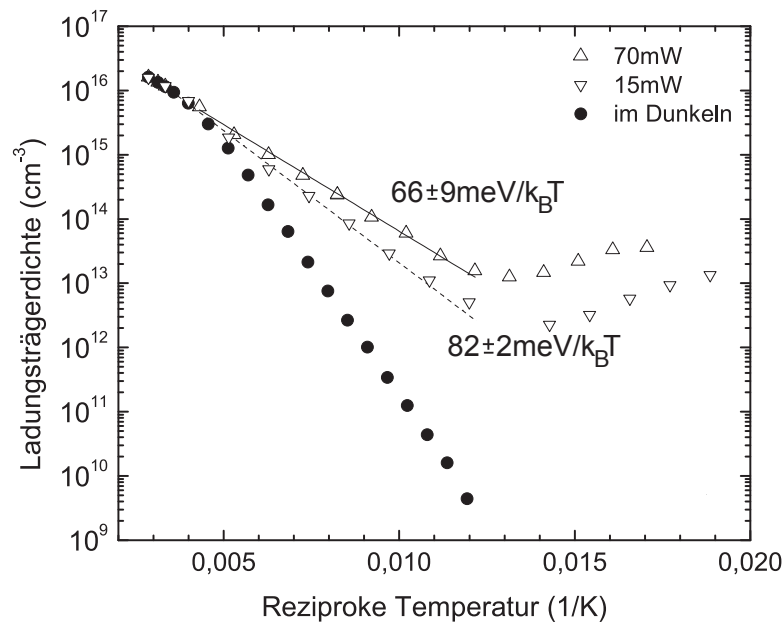


Abbildung 8.3: Photo-Hall-Messung an epitaktischem CuGaSe_2 . Die Steigungen im Arrheniusplot sind unter Beleuchtung geringer als im Dunkeln. Die Fehlerbalken der Messungen finden sich in Abbildung 8.2. Für die hohen Temperaturen ($T > 300\text{K}$ bzw. $1/T < 3,125 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$) liegen die Werte der drei Messungen übereinander.

aus der Dichte der Leitungselektronen und dem Quadrat ihrer Beweglichkeit ($n\mu_n^2$) in denselben Größenordnungsbereich wie das Produkt aus der Dichte der Löcher und dem Quadrat ihrer Beweglichkeit ($p\mu_p^2$), nimmt der Hall-Koeffizient merklich ab. Die scheinbare gemessene Ladungsträgerdichte erhöht sich. Bei den vorgestellten Messungen (Abbildung 8.2) ist dies ab einer reziproken Temperatur von ca. $T^{-1} = 0,012\text{K}^{-1}$ der Fall. Bei noch tieferen Temperaturen wird der Hall-Koeffizient negativ. Bei höheren Temperaturen dagegen liegen die Messpunkte auf einer gedachten Gerade. Exponentielle Fits im Arrhenius-Plot liefern Steigungen von $66 \pm 9\text{meV}/k_B T$ und $82 \pm 2\text{meV}/k_B T$ für die Messung mit 70mW und 15mW Laserleistung.

Während in kompensierten Halbleitern die Aktivierungsenergie der Steigung im Arrheniusplot entspricht, ist sie für unkompenzierte Halbleiter doppelt so groß (siehe Abschnitt 3.4). Die Änderung der Steigung im Arrheniusplot unter Beleuchtung, die ziemlich genau einer Halbierung entspricht, lässt darauf schließen, dass die kompensierenden Donatoren in diesem Fall nicht mehr aktiv sind. Möglicherweise werden die Donatoren in andere Defekte umgewandelt. Die Theorie der Selen-Fehlstellen (siehe Abschnitt 2.2.6) liefert eine Erklärung für diesen Vorgang: die im Grundzustand als doppelt geladene kompensierende Donatoren wirkenden Selen-Fehlstellen können durch freie Elektronen in neutrale Defekte oder gar Akzeptoren umgewandelt werden. Allerdings wird in diesem Fall für alle Temperaturen eine Zunahme der Löcherdichte um die Dichte der umgewandelten Defekte erwartet. Bei den gemessenen Ladungsträgerdichten liegen aber die Hell- und Dunkelkurven etwa ab 250K übereinander, obwohl die Hellkurve um die Dichte der kompensierenden Donatoren größer sein müsste. Abbildung 8.4 verdeutlicht das Problem. Sie zeigt eine Simulation der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte im Arrheniusplot mit und ohne kompensierende Donatoren. Eine gleichzeitige Verringerung der dotierenden Akzeptoren vermag die gemessene Kurvenform ebenfalls nicht zu erklären, da in diesem Fall das Abknicken der Kurve durch das Sättigungslimit schon bei den gemessenen Temperaturen sichtbar wird (siehe Abbildung 8.5).

In [Tur01] wird in CuGaSe_2 ein tiefer Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie von 250meV gefunden. Wenn davon ausgegangen wird, dass dieser tiefe Defekt auch in dem hier untersuchten Material vorhanden ist, lässt sich die simultane Anpassung von Hell- und Dunkelkurve verbessern (siehe Ab-

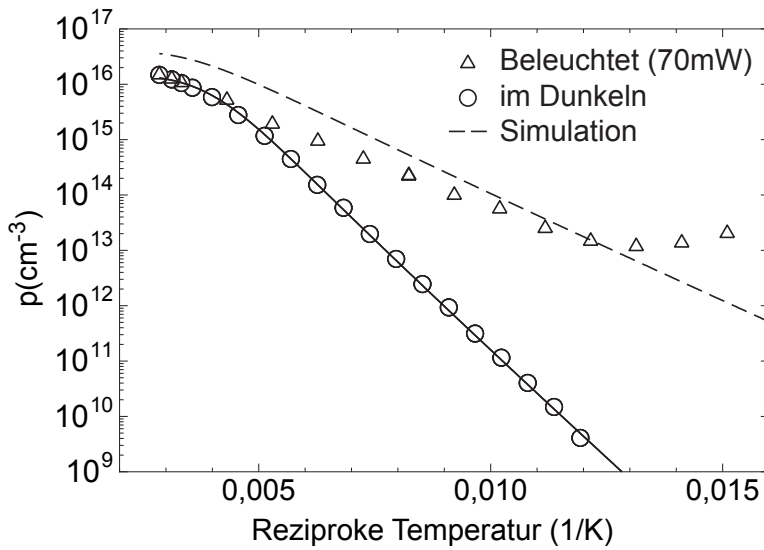


Abbildung 8.4: Messwerte und Simulation der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte für epitaktisches CuGaSe₂. Die durchgezogene Kurve stellt einen Fit an die Messung im Dunkeln (runde Punkte) dar. Die gestrichelte Linie entsteht, wenn die Dichte der kompensierenden Donatoren auf null gesetzt wird.

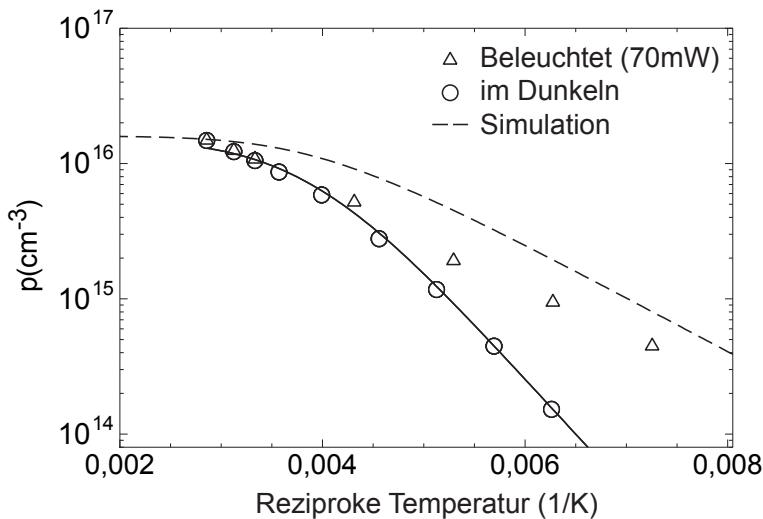


Abbildung 8.5: Messwerte und Simulation der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte für epitaktisches CuGaSe₂. Die durchgezogene Kurve stellt einen Fit an die Messung im Dunkeln (runde Punkte) dar. Die gestrichelte Linie zeigt eine Simulation, in der die Dichte der kompensierenden Donatoren auf null gesetzt wird, bei gleichzeitiger Verringerung der Akzeptoren (in diesem Fall auf $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

bildung 8.6). Die Dichte des flachen Akzeptors und auch des kompensierenden Donators verringern sich (Werte siehe Beschriftung von Abbildung 8.6). Für die simulierte Hellkurve wird wiederum die Dichte der kompensierenden Donatoren null gesetzt. Das Verschwinden der Donatoren verändert die Löcherzahl aber in einem geringeren Maße als ohne die tiefen Defekte und es wird somit eine bessere Anpassung an die Messdaten erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Interpretation der gemessenen Photo-Hall-Kurven aufgrund der vielen unbekannt Parameter schwierig ist. Allerdings weist die Halbierung der Steigung in den Arrheniusplots unter Beleuchtung deutlich auf eine Aufhebung der Kompensation hin. Somit weist das Experiment erstmals die von Lany [Lan05] berechnete lichtinduzierte Umladung der Selen-Fehlstelle nach.

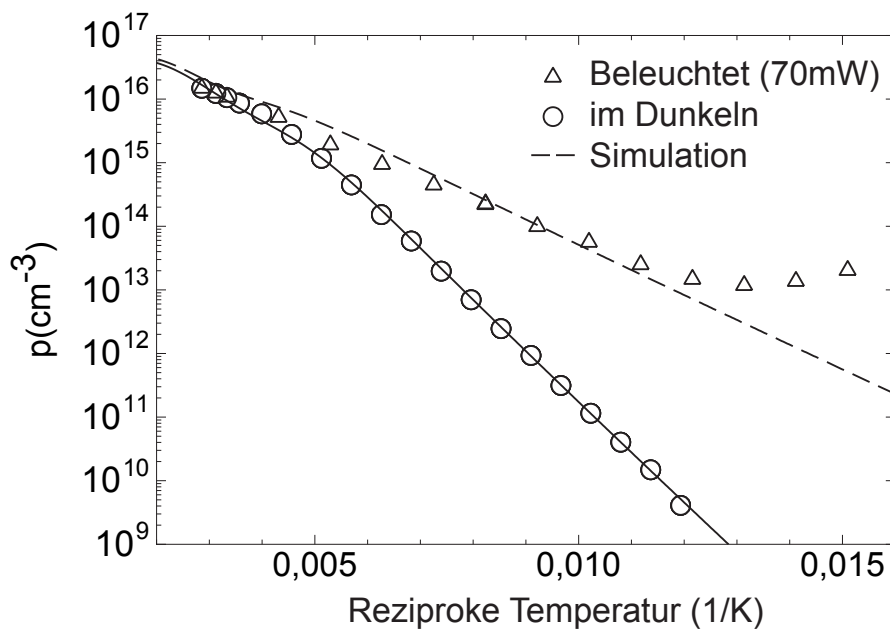


Abbildung 8.6: Messwerte und Simulation der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte für epitaktisches CuGaSe_2 . In dieser Simulation wurde der in [Tur01] nachgewiesene Defekt mit einer Aktivierungsenergie von 250meV miteinbezogen. Für die Anpassung wurden folgende Werte verwendet: Donatordichte: $N_D = 6,7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, Aktivierungsenergie Akzeptor 1: $E_{A1} = 250\text{meV}$, Dichte Akzeptor 1: $N_{A1} = 4,0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, Aktivierungsenergie Akzeptor 2: $E_{A2} = 145\text{meV}$, Dichte Akzeptor 2: $N_{A2} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Die Aktivierungsenergie des Donators spielt keine Rolle, solange seine Energie weit oberhalb des Fermi-niveaus liegt (in diesem Fall wurde eine Aktivierungsenergie von 12meV angenommen). Die durchgezogene Linie bezeichnet die Dunkelkurve, die gestrichelte die Hellkurve. Für die Hellkurve wurden lediglich die Dichte der Donatoren auf Null gesetzt.

