

Kapitel 6

Dotierung – Magnetotransport und Leitfähigkeit

Die Dotierung hat entscheidenden Einfluß auf die Bandverbiegung und damit die Weite der Raumladungszone im Absorber: Je höher sie ist, um so schmaler fällt die Raumladungszone aus, in der Ladungsträger durch das elektrische Feld getrennt werden können. Um so kleiner ist aber auch der Bereich, in dem wegen $n \approx p$ die Rekombinationswahrscheinlichkeit am größten ist.

Zur Bestimmung der Dotierung können zwei physikalische Effekte ausgenutzt werden: Der Hall-Effekt (s.a. Abschnitt 3.2), bei dem die Wirkung des magnetischen Feldes auf bewegte Ladungen als Hall-Spannung gemessen wird, und die Kapazitätsmessung an Raumladungszonen (s.a. Abschnitt 3.3).

Für den Stromtransport spielt darüber hinaus die Beweglichkeit der Ladungsträger eine entscheidende Rolle. Für die Majoritätsladungsträger ist sie aus der Kombination von Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Damit ist auch zumindest ein Anhaltspunkt für die Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger gegeben, die die Funktion einer Solarzelle bestimmen.

Im Folgenden werden dazu Vierpunktmessungen der Leitfähigkeit und Hall-Messungen diskutiert. Beide wurden sowohl als Funktion der Temperatur also auch der inte-

gralen Schichtzusammensetzung durchgeführt, was weitergehende Aussagen zu den Ursachen der Dotierung ermöglicht. Die daraus bestimmten Beweglichkeiten werden ebenfalls diskutiert.

Anschließend werden vergleichend Ergebnisse aus der Kapazitätsmessung vorgestellt, die vor allem bei polykristallinen Schichten ihre Anwendung finden.

6.1 Epitaktische Filme

Epitaktische Filme zeichnen sich durch eine besonders geringe Dichte struktureller Defekte aus, wie durch die geringe Halbwertsbreite der Röntgenreflexe Abschnitt 2.4.2 gezeigt wurde, so daß sich an ihnen Materialeigenschaften weitgehend ohne störende Einflüsse studieren lassen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dazu Leitfähigkeits- und Hall-Messungen an 400 nm dicken CuGaSe₂-Filmen auf semiisolierenden GaAs(001)-Substraten in Abhängigkeit von ihrer integralen Zusammensetzung und der Temperatur durchgeführt. Sie entsprechen in der Herstellung und ihrem Schichtaufbau den Proben PL1-PL4 in Tabelle B. Die Zusammensetzung wurde dabei, wie in Abschnitt 2.3 erläutert, sowohl durch den im

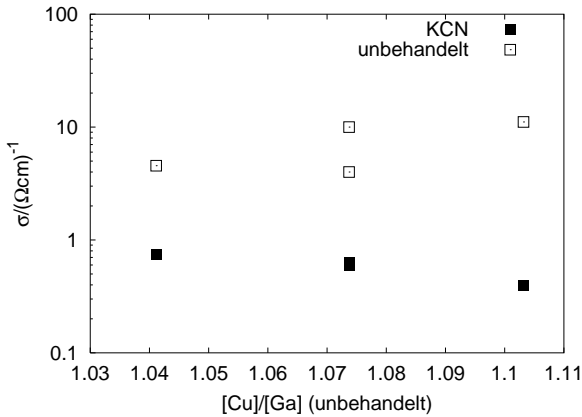


Abbildung 6.1: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Komposition bei der Herstellung – Vergleich zwischen unbehandelten und mit KCN geätzten Proben (wie PL1-PL4, Tab. B)

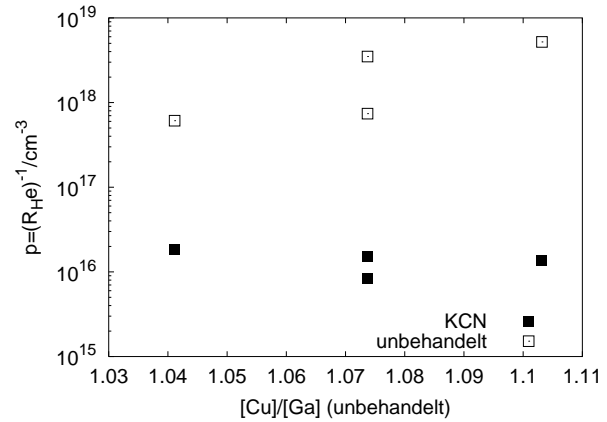


Abbildung 6.2: Effektive Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Komposition bei der Herstellung – Vergleich zwischen unbehandelten und mit KCN geätzten Proben (wie PL1-PL4, Tab. B)

MOCVD-Reaktor herrschenden Kupfergradienten als auch durch Veränderung der Partialdrücke der Ausgangsverbindungen variiert. Zusätzlich wurden wegen der damit erreichbaren höheren Homogenität einige Proben unter Rotation des Substrats hergestellt, die als homogene Referenz gegenüber den mit Kupfergradient hergestellten Proben dienen.

6.1.1 Oberflächenphasen

An unter Kupferüberschuß hergestellten unbehandelten Schichten werden schon bei Raumtemperatur zum Teil sehr hohe Dotierkonzentrationen (Abbildung 6.2) und eine entsprechend hohe Leitfähigkeit (Abbildung 6.1) verbunden mit niedrigen Beweglichkeiten gefunden (Abbildung 6.3, jeweils offene Symbole; Proben wie PL1-PL4, Tab. B). In Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich zudem eine sehr langsame Abnahme der Leitfähigkeit (Abb. 6.4), die Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 6.5 nimmt nach einem Minimum bei etwa 160 K sogar – scheinbar – wieder zu. Beide Beobachtungen passen nicht zu den sonst

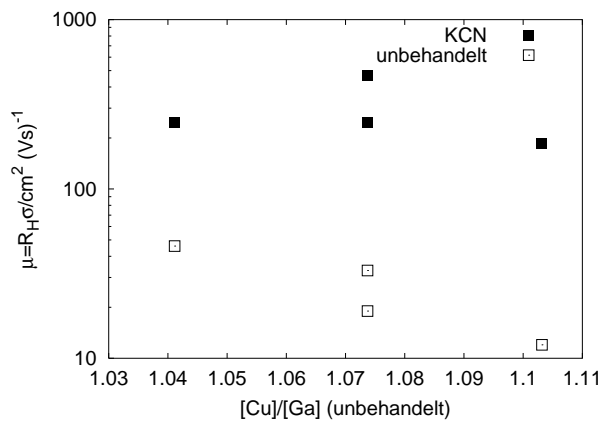


Abbildung 6.3: Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger in Abhängigkeit von der Komposition bei der Herstellung – Vergleich zwischen unbehandelten und mit KCN geätzten Proben (wie PL1-PL4, Tab. B)

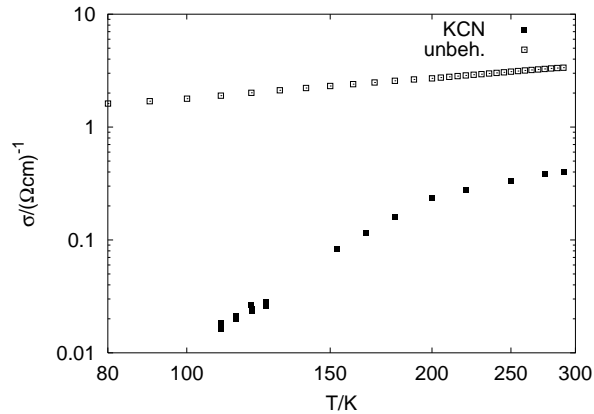


Abbildung 6.4: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur – Vergleich zwischen unbehandelten und mit KCN geätzten Proben (wie PL1-PL4, Tab. B)

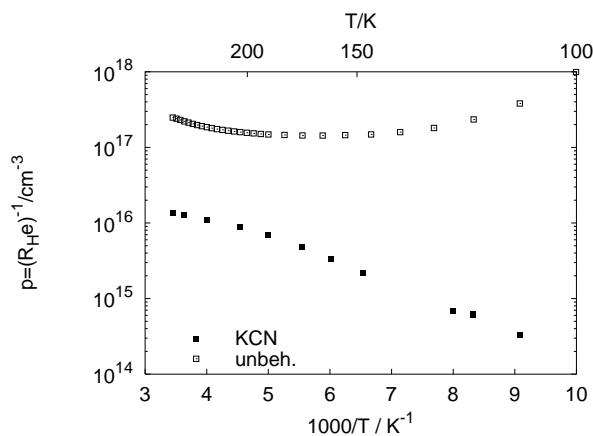


Abbildung 6.5: Effektive Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperatur – Vergleich zwischen unbehandelten und mit KCN geätzten Proben (wie PL1-PL4, Tab. B)

beobachteten Eigenschaften von CuGaSe_2 , die eher eine moderate p-Dotierung im Bereich einiger 10^{16}cm^{-3} und eine spezifische Leitfähigkeit von weniger als $1 (\Omega \text{cm})^{-1}$ erwarten lassen [59, 117].

In dem in Abschnitt 2.3.1 gezeigten Phasendiagramm endet der einphasige Bereich von CuGaSe_2 bei einem Kupferanteil von 25 Atom % absolut. Darüber hinaus eingebrachtes Kupfer wird in eine binäre Verbindung mit Se umgesetzt. Auf polykristallinen Schichten konnte diese Phase im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen werden (Abbildung 2.9, Abschnitt 2.4.2). Daß sie auf den epitaktischen Schichten nicht nachweisbar ist (Abbildung 2.10), könnte mit einer feineren, quasi amorphen Struktur der Cu_xSe -Phase auf der epitaktischen Oberfläche zusammenhängen. In Kapitel 4 konnte in AES-Messungen Cu_xSe auf KCN-behandelten epitaktischen Schichten in vereinzelten Inseln nachgewiesen werden, so daß an dessen Existenz auf kupferreichen Proben vor dem Ätzen kein Zweifel besteht.

In diesem Fall würde Cu_xSe , das eine hohe p-Eigendotierung aufweist [57], die gemessenen hohen Dotierungen und Leitfähigkeiten erklären können. Es besitzt mitunter sogar metallische Leitungseigenschaften wie eine mit steigender Temperatur *abnehmende* Leitfähigkeit, die bei den vorliegenden Proben vereinzelt beobachtet werden konnte (Abbildung 6.6). Eine derartige Oberflächenschicht würde daher auch eine Hall-Messung der darunterliegenden Schicht empfindlich stören, indem sie deren Hall-Spannung herabsetzt.

Da nach Gleichung (3.7) letztere umgekehrt proportional zur Ladungsträgerdichte p ist, können so die vermeintlich hohen Ladungsträgerkonzentrationen in der CuGaSe_2 -Schicht erklärt werden.

In Abbildung 6.7 sind die Beweglichkeiten einer Reihe von Proben gegen die Ladungsträgerdichte aufgetragen. Der Kupferüberschuß

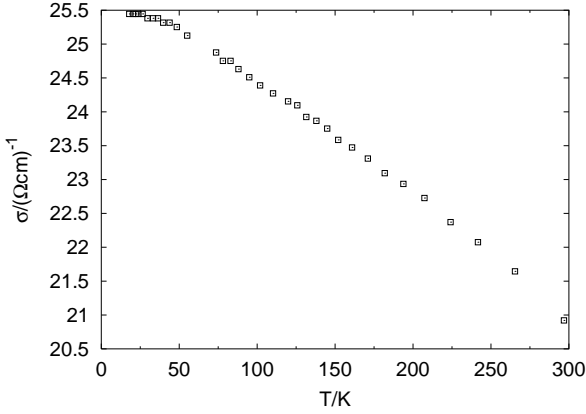


Abbildung 6.6: Metallisches Leitfähigkeitsverhalten einer unbehandelten kupferreichen Probe (wie PL1-PL4, Tab. B)

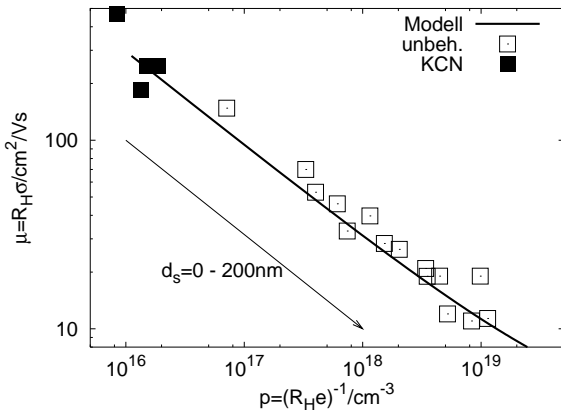


Abbildung 6.7: Korrelation von Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte. Es sind Daten von Proben (wie PL1-PL4, Tab. B) vor und nach einer Ätzbehandlung mit KCN eingetragen. Die durchgezogene Linie folgt aus einer Anpassung über die Gleichungen (6.3) und (6.4).

nimmt dabei von links nach rechts kontinuierlich zu. Daher ist es naheliegend, daß die Dicke der Kupferselenid-Oberflächenschicht ebenfalls in dieser Richtung zunimmt.

Anhand der Kirchhoffschen Regeln ist leicht zu zeigen, daß bei einem System aus n Schichten mit den spezifischen Leitfähigkeiten σ_n und den Beweglichkeiten μ_n , wenn sie elektrisch parallel geschaltet sind, wie es bei einer Schichtstruktur mit seitlichen Kontakten der Fall ist, für die Gesamtleitfähigkeit die mit der Schichtdicke gewichtete Summe der Einzel-leitfähigkeiten

$$\sigma = \frac{\sum_n \sigma_n d_n}{\sum_n d_n} \quad (6.1)$$

gilt. Analog ist die effektive Beweglichkeit gleich der mit der Leitfähigkeit $\sigma_n d_n$ der jeweiligen Schicht gewichteten Summe der Beweglichkeiten der einzelnen Schichten

$$\mu = \frac{\sum_n \mu_n \sigma_n d_n}{\sum_n \sigma_n d_n} \quad (6.2)$$

Für eine Schicht s der Dicke d_s auf einem d_b dicken Substrat b wird daraus für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{\sigma_b d_b + \sigma_s d_s}{d_b + d_s} \quad (6.3)$$

und für die Beweglichkeit

$$\mu = R_H \sigma = \frac{\mu_b \sigma_b d_b + \mu_s \sigma_s d_s}{\sigma_b d_b + \sigma_s d_s} \quad (6.4)$$

Da sich die Parameter der Proben in Abbildung 6.7 zwanglos derart nach ihrer integralen Zusammensetzung anordnen lassen, sollte es möglich sein, einen Satz von Parametern $(\sigma, \mu)_b$ und $(\sigma, \mu)_s$ zu finden, der über die Gleichungen (6.3) und (6.4) die Relation der Messwerte in Abbildung 6.7 wiedergibt, indem

Parameter	$b(\text{CuGaSe}_2)$	$s(\text{Cu}_x\text{Se})$
$\sigma/(\Omega\text{cm})^{-1}$	0.50	100
$\mu/\text{cm}^2/(\text{Vs})$	280	5
p/cm^{-3}	$1.1 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^{20}$
Cu _x Se-Schichtdicke $d_s = d - d_b$ als freier Parameter.		

Tabelle 6.1: Parameter der Gleichungen (6.3) und (6.4) aus der Anpassung in Abb. 6.7. Zur Abschätzung der Fehler siehe Text.

nur die Schichtdicke $d_s = d - d_b$ als freier Parameter entsprechend dem Kupferüberschuß variiert wird. Ein entsprechender Parametersatz ist in Tabelle 6.1 angegeben.

Um die Empfindlichkeit der Anpassung auf die Veränderung einzelner Parameter abzuschätzen, wurden sie wie folgt variiert:

- Eine Änderung der Beweglichkeit im CuGaSe₂ um $\pm 100 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ grenzt ungefähr die Streuung der Meßwerte ein.
- Die Verdreifachung der Beweglichkeit in der Cu_xSe-Schicht bewirkt bei hohen effektiven Ladungsträgerkonzentrationen eine höhere effektive Beweglichkeit.
- Eine entsprechende Verringerung der Beweglichkeit des Cu_xSe zeigt im betrachteten Intervall keine Änderung der Anpassung und wäre daher noch mit den Meßwerten vereinbar.
- Erst eine niedrigere Leitfähigkeit verringert die Gesamtbeweglichkeit an dieser Stelle geringfügig, ist im Effekt jedoch nicht von einer Verringerung der Beweglichkeit im CuGaSe₂ zu unterscheiden.

Immerhin können damit zumindest qualitativ die überhöhten Leitfähigkeiten und Ladungsträgerdichten auf relativ einfache und konsistente Weise erklärt werden. Zudem liegen die

aus dem Modell ermittelten Werte für die einzelnen Schichten im Bereich der für das jeweils isolierte Material bekannten [57, 59] beziehungsweise im Folgenden ermittelten Werte.

Auch die für die Cu_xSe-Schicht ermittelte Dicke $d - s$ läßt sich mit den Mengenverhältnissen bei der Herstellung in Einklang bringen.

Cu_xSe läßt sich selektiv durch Kaliumcyanid (KCN) entfernen (Abschnitt 2.3.1). Tatsächlich verschieben sich nach einer solchen Behandlung die Werte in für das Material eher zu erwartende [59] Bereiche (Abbildung 6.7 und 6.1 bis 6.3, geschlossene Symbole) und auch das Temperaturverhalten nimmt einen für Halbleiter typischen Verlauf an (Abbildung 6.4 und 6.5, ebenfalls geschlossene Symbole).

Das Modell ist in der Lage, die $\mu(p)$ -Werte nachzuvollziehen, indem der Hall-Effekt und die Leitfähigkeit an zwei parallelliegenden Schichten getrennt berechnet und die Hall-Spannungen nach dem Ersatzschaltbild gewichtet mit den jeweiligen Schichtdicken zusammengefaßt werden. Die sich für die beiden einzelnen Schichten ergebenden Parameter sind weitgehend unabhängig von ihrer jeweiligen Schichtdicke, das heißt es entstehen im wesentlichen immer dieselben Materialien unabhängig vom Angebot in der Gasphase, nur das Verhältnis der Schichtdicken ändert sich entsprechend.

Wenn im Folgenden Daten von kupferreichen Proben diskutiert werden, dann von solchen, die vor der Messung durch die KCN-Ätzung von ihrer Oberflächenschicht befreit wurden. Da so behandelte Proben einerseits in der EDX-Analyse eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen, andererseits immer noch mit dem Cu-Überschuß während der Herstellung korrelierbare Differenzen, vor allem in der PL, aufweisen, werden sie weiter aufgrund ihrer Zusammensetzung *vor* der Behandlung mit KCN eingeordnet, wie es auch in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 geschehen ist.

Der Galliumanteil in der Schicht genüge dagegen bei den untersuchten Proben nicht, um aus dem im Phasendiagramm Abbildung 2.3 eingezeichneten Bereich des reinen CuGaSe_2 herauszutreten. Tatsächlich waren schon die Proben, die im EDX ein $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis von weniger als 0.96 aufweisen, nicht mehr konsistent mit der Methode nach Van der Pauw zu messen und auszuwerten, da sich der Hall-Spannung eine erhebliche Driftspannung überlagerte, die in den zeitlich getrennten Messungen zu unterschiedlichen Werten führt, welche bei der Mittelung nicht berücksichtigt werden können.

6.1.2 Komposition und elektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur

Die Lumineszenzeigenschaften von CuGaSe_2 , die sich mit Akzeptoren und Donatoren in Verbindung bringen lassen, werden maßgeblich vom Angebot der Ausgangsmaterialien bei der Kristallisation bestimmt, wie in Abschnitt 2.3.2 dargestellt wurde. Deshalb sollten die Wachstumsbedingungen sich auch in den elektrischen Transportparametern widerspiegeln. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, ist dabei auf die mögliche Existenz von Fremdphasen zu achten. Sämtliche Proben, die aufgrund des Kupferüberangebotes beim Wachstum die Ausbildung von Kupferseleniden als wahrscheinlich erscheinen lassen, wurden vorsorglich mit KCN geätzt, das diese Phase selektiv angreift [87, 116].

Schon der erste Blick auf die Leitfähigkeit Abbildung 6.8 zeigt einen Zusammenhang sehr drastisch: Während ein Kupferüberschuß von bis zu 13 % die Leitfähigkeit nur mäßig um knapp eine Größenordnung absenkt, genügt ein Galliumüberschuß von nur 4 %, um sie auf ein Tausendstel des Maximalwertes zu sen-

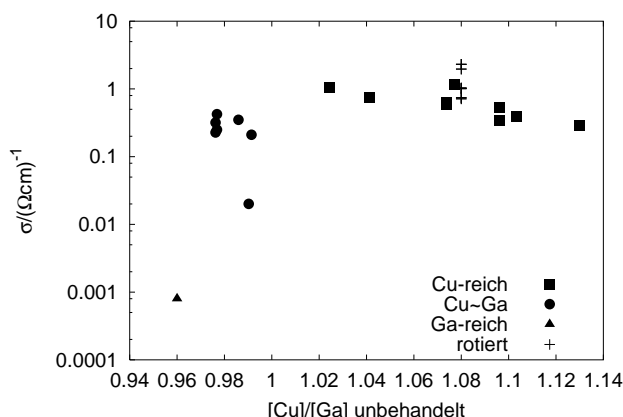


Abbildung 6.8: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Komposition (Proben wie PL1-PL4, Tab. B). + bezeichnet Messungen an Proben, die unter Rotation (R3, Tab. B) hergestellt wurden und deshalb keinen Kupfergradienten (Abschnitt 2.4.2.3) aufweisen.

ken. Entsprechend ändert sich die Ladungsträgerkonzentration, in Abbildung 6.9 dargestellt: Während kupferreich präparierte Schichten eine Ladungsträgerkonzentration zwischen 10^{16} und 10^{17} cm^{-3} besitzen, fällt bei Galliumüberschuß die gemessene Nettodotierung auf $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Die in Abbildung 6.10 aufgetragene Beweglichkeit ändert sich dagegen nur über eine halbe Größenordnung von 100 bis 500 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$. Es ist dabei keine einheitliche Korrelation zum Kupferüberschuß festzustellen. Bei Galliumüberschuß dagegen schlagen sich die durch die zusätzlichen Gallium- und gleichzeitig fehlenden Kupferatome eingebauten Defekte in einer deutlichen Verringerung der Beweglichkeit nieder. Gegenüber den in einkristallinem CuGaSe_2 gefundenen Beweglichkeiten von maximal $60 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [59, 101] heben sich die durchweg höheren Beweglichkeiten der kupferreichen epitaktischen Proben deutlich ab. Erst in neuerer Zeit werden auch von anderen Gruppen Messungen an epitaktischen Schichten beschrieben, die ebenfalls höhere Werte der Be-

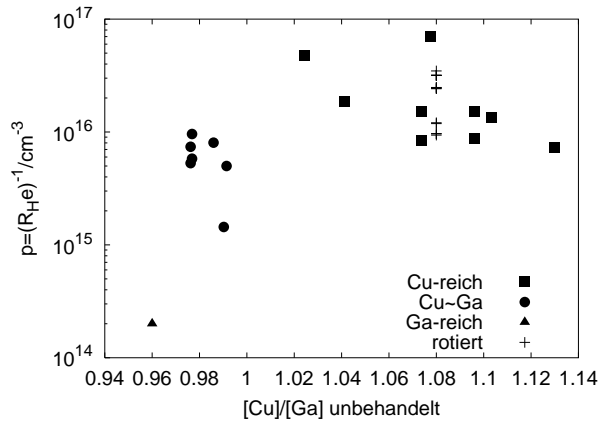


Abbildung 6.9: Effektive Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Komposition. (Proben wie PL1-PL4, Tab. B)

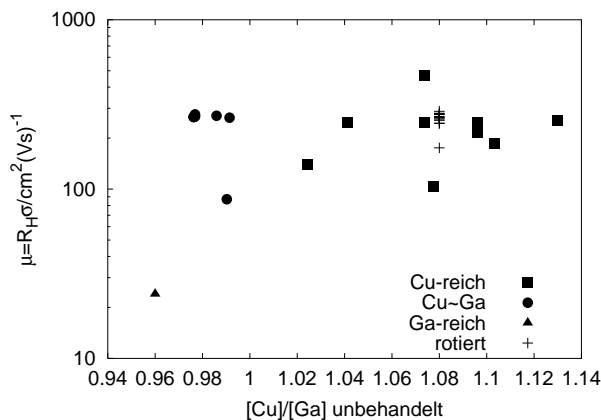


Abbildung 6.10: Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger in Abhängigkeit der Komposition. (Proben wie PL1-PL4, Tab. B)

weglichkeit ermitteln konnten [93].

Einkristalle werden meist durch Umkristallisation der stöchiometrisch eingewogenen reinen Elemente in Ampullen hergestellt. Dabei findet häufig ein reaktives Transportgas wie Jod Verwendung, daß die Kristallisation getrieben von einem geeigneten Temperaturgradienten beschleunigt [109]. Durch Einbau des Fremdelements können zusätzlich Defekte in dem Kristall erzeugt werden. Auch ohne das Transportgas sind die Wachstumsbedingungen nur sehr ungenau zu kontrollieren. Demgegenüber findet die Herstellung epitaktischer CuGaSe_2 -Filme unter Reinstbedingungen ohne reaktives Transportmedium in der reduzierenden Umgebung des Wasserstoffgases und unter Einsatz eines hochgeordneten Substrats als Keimfläche statt. Beides senkt die Wahrscheinlichkeit der Defektbildung gegenüber der Kristallisation in der Ampulle enorm, so daß in der Röntgenstrukturanalyse [5] die epitaktischen Schichten die höhere Kristallqualität aufweisen, die auch die erhöhten Beweglichkeiten erklären kann.

Es ergibt sich in etwa folgendes Bild:

- Ein Kupferüberangebot während des Wachstums vermindert die Nettoladungsträgerkonzentration leicht. Dies kann sowohl in einer Verminderung der dotierenden Defekte auf den zusätzlichen Kupfereinbau zurückzuführen sein als auch auf eine Erhöhung der Kompensation durch n-dotierende Defekte. Da die Kupfervakanzen als ein möglicher Kandidat für Akzeptorzustände diskutiert wird [92, 90], erscheint die zunehmende Auffüllung von Vakanzen als Mechanismus plausibel.

Entsprechend nimmt auch die Leitfähigkeit ab. Die Beweglichkeit ändert sich nicht systematisch, ist also vom Kupferüberschuß praktisch unabhängig. Dies steht im Einklang mit dem nach dem Phasendiagramm bei Kupferüberschuß

stöchiometrischen und damit gegenüber einem Galliumüberschuß defektärmeren Wachstum von CuGaSe_2 , wie es auch in der Röntgenstrukturanalyse gefunden wird [5].

- Ein Überangebot von Gallium beeinflusst alle Parameter drastisch. Da nicht mit einer Verringerung der Kupferleerstelldichte durch Galliumüberschuß zu rechnen ist, muß die Absenkung der Ladungsträgerdichte durch Kompensation erfolgen.

Wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert, kann Gallium bis zu einem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis von 0.86 in die CuGaSe_2 -Phase eingebaut werden, ohne Fremdphasen zu erzeugen, wodurch sich zwangsläufig die Defektdichte im Material erhöht. Ein Abfall der Beweglichkeit ist demnach zu erwarten.

6.1.3 Temperaturverhalten von Proben mit Kupferüberschuß

Aus der temperaturabhängigen Messung von Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte sind Rückschlüsse auf die energetische Lage des Majoritätsdotanden, den Kompensationsgrad und auf die Streumechanismen möglich.

Da die elektrischen Eigenschaften sehr viel empfindlicher auf veränderte Defektkonzentrationen reagieren als die EDX-Analyse, andererseits sich auch die optischen Eigenschaften (Abschnitt 2.3.2) erheblich durch die Komposition während der Herstellung beeinflussen lassen, sollten sich die im vorherigen Abschnitt diskutierten Unterschiede in der Komposition auch in diesen Messungen nachweisen lassen.

Weil auch kupferreiche Schichten bei tiefen Temperaturen eine starke Drift der Hall-Spannung zeigen und, wie in Abbildung 6.11 dargestellt, die Kontakte zudem bei Tempera-

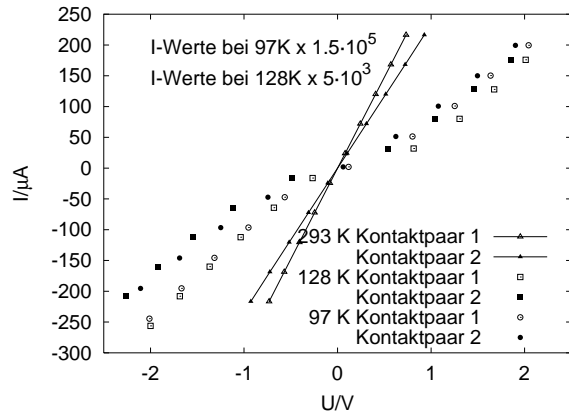


Abbildung 6.11: Kontakt Kennlinien bei drei Temperaturen. Je zwei Kennlinien der paarweisen Kontaktzu-Kontakt Widerstände der Hall-Probe R3 bei 293, 128 und 97 K. Die Stromwerte bei 97 K wurden entsprechend dem höheren Schichtwiderstand bei der tieferen Temperatur mit einem Faktor $1.5 \cdot 10^5$, die bei 128 K mit $5 \cdot 10^3$ multipliziert.

turen unter 160 K ihre Ohmsche Charakteristik verlieren, sind Messungen in der Regel schon unter 120 K inkonsistent und werden unter 80 K völlig unmöglich. Wie im Folgenden gezeigt wird, können auch in dem somit eingeschränkten Temperaturbereich noch wesentliche Aussagen über die Eigenschaften der für die Dotierung verantwortlichen Defekte getroffen werden.

6.1.3.1 Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

Abbildung 6.12 zeigt temperaturabhängige Leitfähigkeitskurven von unterschiedlich kupferreich präparierten Proben. Dabei fallen zwei grundsätzlich verschiedene Verläufe auf:

1. Ein zu tiefen Temperaturen wie die Kurven nach

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right)$$

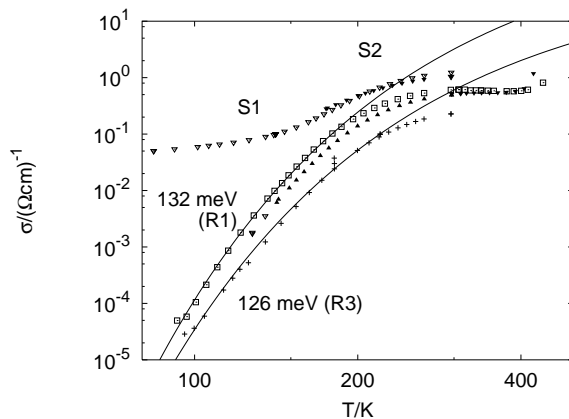


Abbildung 6.12: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Unterschiedlich kupferreiche Proben. (Bez. s. Tab. B)

zeigen, hin exponentiell abfallender (bei den Proben R1 und R3 besonders deutlich zu beobachten). Er kann im wesentlichen durch das Ausfrieren der Ladungsträger mit einer Aktivierungsenergie von etwa 130 meV begründet werden, ohne daß der Leitungsmechanismus sich qualitativ ändert.

2. Bei Probe S1 und S2 ein abflachender, der nach [94] den Übergang von der Valenzband- zur Störbandleitung (Abschnitt 3.2.5) anzeigt.

Dieser Leitungsmechanismus ist im wesentlichen vom mittleren Abstand der Akzeptoren, aber nur sehr schwach von der Temperatur abhängig, was die bei tiefen Temperaturen fast konstante Leitfähigkeit erklären kann.

6.1.3.2 Löcherkonzentration

In Abbildung 6.13 sind die effektiven Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur nach Arrhenius aufgetragen. Die obere Graphik gibt die gemessenen

Daten wieder. Wie in der Leitfähigkeit zeigen sich auch hier zwei grundsätzlich verschiedene Verhalten: Eine exponentiell mit der Temperatur fallende Konzentration an Ladungsträgern bei den meisten Proben, und eine stagnierende, andeutungsweise zu tiefen Temperaturen wieder ansteigende Konzentration. Bei Temperaturen um und über Raumtemperatur flacht der Verlauf durch die Ionisierung sämtlicher Akzeptoren ab und zeigt damit die Nettodotierkonzentration an.

Um Anhaltspunkte für die genauere Auswertung in Abschnitt 6.1.3.3 zu erhalten, werden die Temperaturverläufe der Löcherkonzentration zunächst mit Gleichung (3.28) angepaßt. Dabei ergeben sich wie in Abbildung 6.13 unten dargestellt Anregungsenergien in einem Bereich von 13 bis 134 meV, mit einer gewissen Häufung bei 110 und knapp 80 meV. Bei einigen Proben treten sehr geringe Aktivierungsenergien unter 40 meV auf, die selbst bei verschwindender Kompensation und damit halbiertes effektiver Anregungsenergie unwahrscheinlich erscheinen:

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie eines einfach geladenen Akzeptors kann, wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, in einfacher Näherung die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms (3.11) unter Einsatz der effektiven Masse des Lochs m_h und der Dielektrizitätszahl des Halbleiters ϵ herangezogen werden. Mit $\epsilon \approx 11$ und $m_h \approx m_0$ ergibt sich damit $E_i \approx 110$ meV, und im nicht kompensierten Fall eine minimale Aktivierungsenergie von $E_i/2 \geq 55$ meV.

Wie im Folgenden gezeigt wird, legen die gemessenen Daten eine effektive Löchermasse m_h von etwa 1 bis 1.5 m_0 nahe, so daß dieser Wert als untere Grenze für die Ionisierungsenergie anzusehen ist.

Die drei Proben mit den niedrigsten Aktivierungsenergien von 13, 20 und 36 meV zeigen in der Leitfähigkeit die oben genannte Abflachung und ihre Ladungsträgerkonzentration

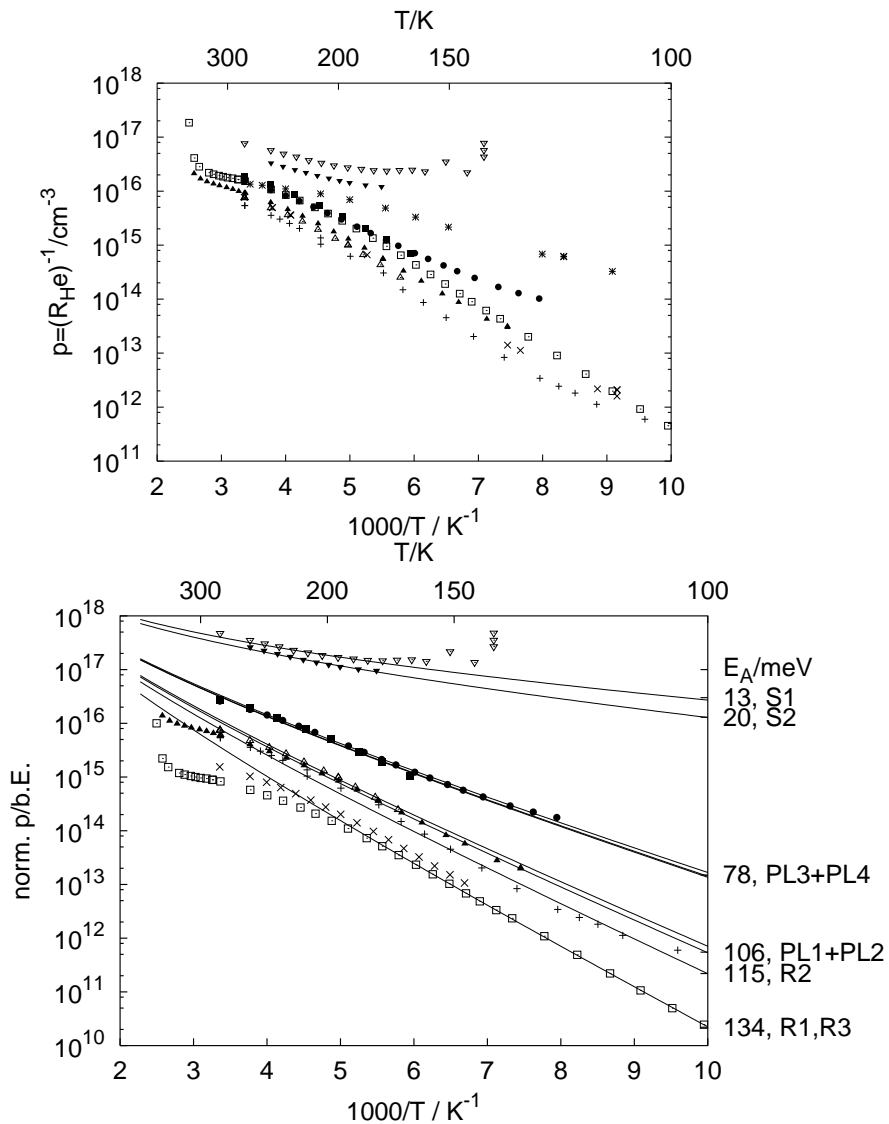


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration

Die Symbole für die einzelnen Messreihen in beiden Graphen und Abbildung 6.12 sind jeweils gleich. Im oberen Graphen sind die Rohdaten einer Reihe von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

Im unterem Graphen wurde Gleichung (3.28) an die Meßwerte angepaßt und danach zur besseren Übersicht alle Werte und Kurven auf eine einheitliche Kompensation $K = \frac{N_A - N_D}{2N_D} N_V$ normiert, so daß sich die extrapolierten Arrheniusäste bei $1/T = 0$ in diesem Wert schneiden. Die absoluten Ladungsträgerdichten stimmen daher nicht mit der y-Skala überein.

Rechts sind die aus der Anpassung ermittelten Anregungsenergien in meV und die Probenamen nach Tabelle 6.2 bzw. B angegeben.

scheint zu tiefen Temperaturen sogar wieder anzusteigen. Beides unterstützt die Vermutung, daß bei diesen Proben der Leitungsmechanismus schon knapp unter Zimmertemperatur zur Störbandleitung übergeht.

6.1.3.3 Akzeptor-Donator-Modell

Angesichts der Vielzahl möglicher Defekte in CuGaSe_2 , wie sie in Tabelle 2.1 aufgeführt sind, wäre eine ebensolche Vielzahl von Aktivierungsenergien zumindest plausibel. Da jedoch nicht alle Defekte dieselbe Bildungsenthalpie und damit -Wahrscheinlichkeit besitzen, sollten einige dominierende Dotanden das Verhalten beherrschen und nicht in jeder Probe ein anderer Akzeptor. Bauknecht [7, 8] schränkte durch Photolumineszenzmessungen die Auswahl auf genau zwei Akzeptoren und einen Donator weiter ein, indem er das Verhältnis der zwei in Abbildung 6.14 mit DA1 und DA2 gekennzeichneten Donator-Akzeptor-Übergänge verfolgte. Es zeigte sich dabei eine Korrelation der Intensitätsverhältnisse mit dem Gesamtkupfergehalt der Schichten, das heißt einschließlich der in Abschnitt 2.3.1 und 6.1.1 diskutierten Oberflächenphase aus Cu_xSe . Diese Korrelation blieb auch nach einer Ablösung der Oberflächenphase durch KCN erhalten, muß also auf Eigenschaften der CuGaSe_2 -Schicht selbst zurückgeführt werden. In der EDX-Analyse zeigen derartige Proben dagegen eine quasi stöchiometrische Zusammensetzung und sind nicht voneinander zu unterscheiden. Da die Photolumineszenz sich damit als wesentlich empfindlicheres Instrument zur Beurteilung der Zusammensetzung von CuGaSe_2 -Schichten erwiesen hat, werden im Folgenden die Proben anhand ihrer PL-Signatur betrachtet und wie in Abbildung 6.14 rechts und Tabelle 6.2 benannt.

Es soll nun für die Proben, bei denen die Störbandleitung nach den bisherigen Betrachtungen keine Rolle spielt, untersucht werden,

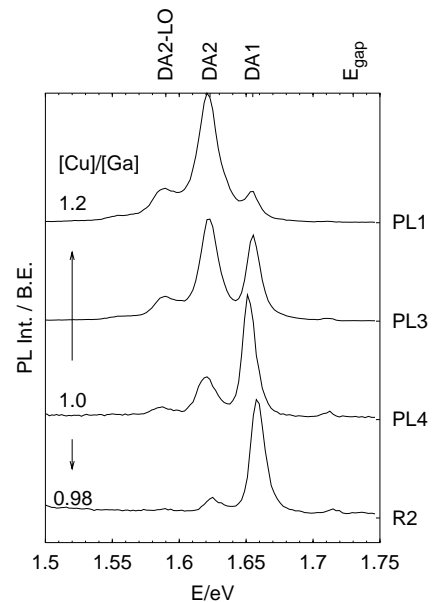


Abbildung 6.14: Photolumineszenzspektren verschieden kupferreicher Filme

ob die in Abbildung 6.13 gezeigte Fülle von unterschiedlichen Akzeptoranregungsenergien durch nur zwei Akzeptor- und ein Donatorniveau erklärt werden kann und ob sich diese Niveaus mit den in der Photolumineszenz gefundenen korrelieren lassen.

Die in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Gleichungen können verwendet werden, um einen wie dort berechneten Verlauf der Ladungsträgerdichte an die gemessenen Daten anzupassen. Damit können im Gegensatz zu der einfachen Anpassung des Arrheniusgesetzes in Abbildung 6.13, die nur die Aktivierungsenergie und einen Vorfaktor enthält, der sowohl die Donator- als auch die Akzeptordichte beschreibt, eine ganze Reihe der in Gleichung (3.21) enthaltenen Parameter bestimmt werden.

Dies sind im einzelnen:

- Akzeptorkonzentrationen N_{A1} und N_{A2} mit den zugehörigen Aktivierungsenergien

Nr.	DA_2/DA_1 I_2/I_1	N_{A1} cm^{-3}	N_{A2} cm^{-3}	N_D cm^{-3}	N_{A2}/N_{A1}	$K = N_D/(N_{A1} + N_{A2})$
R1	0.31	$5.1 \cdot 10^{16}$	0	$2.65 \cdot 10^{16}$	0	0.52
R2	0.18	$4 \cdot 10^{16}$	0	$3.3 \cdot 10^{16}$	0	0.82
R3	0.31	$4.2 \cdot 10^{16}$	0	$2.65 \cdot 10^{16}$	0	0.52
PL1	4.4	$3.8 \cdot 10^{16}$	$3.8 \cdot 10^{16}$	$6.6 \cdot 10^{16}$	1	0.86
PL2	4.3	$3.8 \cdot 10^{16}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	$6.6 \cdot 10^{16}$	1.1	0.83
PL3	1.2	$3 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1.25 \cdot 10^{17}$	3	0.96
PL4	0.22	$6 \cdot 10^{16}$	$8.6 \cdot 10^{16}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	1.4	0.75

Tabelle 6.2: Aus den Anpassungen des Akzeptor-Donator Modells gewonnene Parameter, sortiert nach den Intensitätsverhältnissen der Donor-Akzeptorübergänge (Abbildung 6.14).

E_{A1} und E_{A2} , soweit diese einzeln zu ermitteln sind (Abschnitt 3.2.3.2), ansonsten kann nur die Energie des dominierenden Akzeptors eindeutig bestimmt werden.

- Konzentration N_D der Donatoren, die unabhängig von der Temperatur alle ionisiert sind.
- Zustandsdichte an der Valenzbandkante $N_V/T^{3/2}$, wobei der Spielraum aufgrund von Gleichung (3.19) und einer Löcher-masse von ungefähr $m_h \approx m_0$ nicht sehr groß ist. Daraus wird $N_V = (m_h^*T)^{3/2} 4.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Abschnitt 3.2.2).

Wenn der Temperaturbereich der Daten groß genug ist, kann auch die Zustandsdichte an der Leitungsbandkante N_C abgeschätzt werden.

Die Lage der Valenz- und Leitungsbandkante wurde mit $E_V = 0$ beziehungsweise $E_C = 1.68 \text{ eV}$ [15] entnommen.

Diese Parameter werden soweit variiert, daß der durch Gleichung (3.21) und (3.17) berechnete Temperaturverlauf der Löcherdichte p mit dem gemessenen Temperaturverlauf der Ladungsträgerdichte $p \approx \frac{1}{R_{He}}$ weitgehend übereinstimmt.

Zuerst werden mit dieser Methode sinnvollerweise Datensätze betrachtet, die sich über einen möglichst großen Temperaturbereich erstrecken, um den statistischen Fehler möglichst klein zu halten und genügend Strukturen für die Anpassung zu nutzen. Diese Ergebnisse können dann als Grundlage der Anpassung an die weniger umfangreichen Datensätze verwendet werden. Als Ausgangswerte für diese Anpassung dienen die in Abbildung 6.13 ermittelten Werte für die Anregungsenergie des dominierenden Akzeptors bei tiefen Temperaturen.

Die in Abbildung 6.13 unterste $p(T)$ -Kurve kann unter Annahme eines Akzeptors bei $E_A = 134 \text{ meV}$ und eines flachen Donators auf diese Weise angepaßt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.15 zusammen mit den übrigen Parametern wiedergegeben. Zwar könnte nach Gleichung (3.26) und der Diskussion in Abschnitt 3.2.3.1 die Steigung bei tiefen Temperaturen auch eine doppelt so große Aktivierungsenergie des Akzeptorniveaus bedeuten, damit würde sich jedoch die Abflachung bei hohen Temperaturen weiter nach links verschieben und erst später einsetzen.

Tatsächlich kann der gemessene Verlauf von Probe R1 in Abbildung 6.15 nur unter der Annahme einer kompensierenden Donator-dichte in der Größenordnung von 50 % der

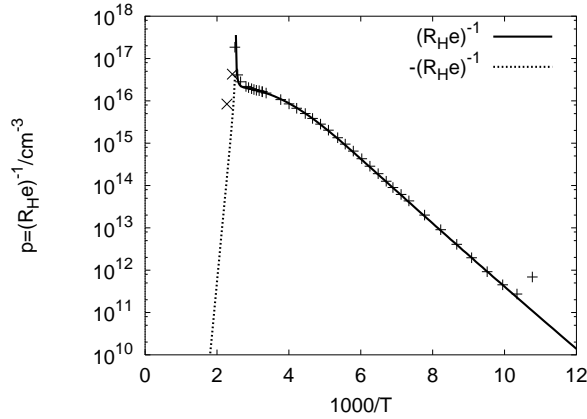


Abbildung 6.15: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration einer kupferreichen Probe R1 (siehe Tab. 6.2) Es ist der nach (3.8) berechnete reziproke Hall-Koeffizient R_H^{-1} nach seinem Vorzeichen unterschiedlich eingezeichnet. Die Parameter lauten:

$$\begin{aligned} N_V/T^{3/2} &= 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{K}^{-3/2} \\ N_C/T^{3/2} &= 1.7 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3} \text{K}^{-3/2} \\ \frac{\mu_n}{\mu_h} &= 1 \cdot 10^8 \\ N_D &= 2.65 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \\ E_A &= 0.134 \text{ eV} \\ N_A &= 5.1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Akzeptordichte befriedigend reproduziert werden. Außerdem kann aus $N_V/T^{3/2} = 10^{16} \pm 10^{15} \text{cm}^{-3} \text{K}^{-3/2}$ mit Gleichung (3.19) auf eine effektive Löchermasse von etwa $(1.5 \pm 0.2)m_0$ geschlossen werden, was geringfügig über dem Wert in [79] liegt (s.a. Fußnote auf Seite 40).

Bei hohen Temperaturen steigt $\frac{1}{R_{He}}$ nach der Abflachung durch die Akzeptorerschöpfung zunächst sehr steil an, um dann sein Vorzeichen umzukehren. Dieses Verhalten wird *qualitativ* durch den Übergang des extrinsisch dotierten Halbleiters zur Eigenleitung. Im vorliegenden Fall wäre allerdings mit der an Probe R1 bestimmten Zustandsdichte im Valenzband und der in Abschnitt 3.2.2.1 berechneten Zustandsdichten im Leitungsband eine gegenüber der Löcherbeweglichkeit um einen Faktor $1 \cdot 10^8$

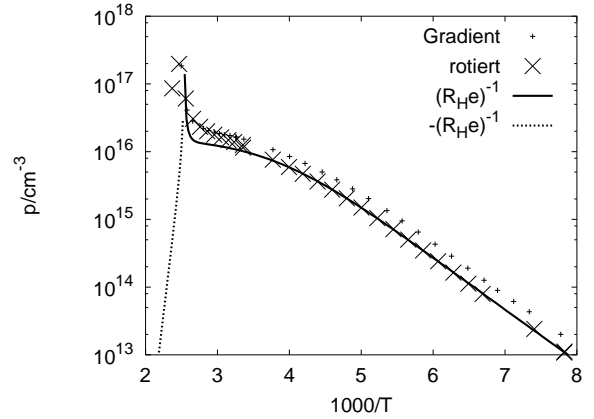


Abbildung 6.16: Vergleich zwischen einer unter Rotation hergestellten Probe R3 \times mit der in Abb. 6.15 $+$. Die Parameter lauten bis auf N_A identisch wie R1:

$$\begin{aligned} N_V/T^{3/2} &= 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} & N_D &= 2.65 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \\ N_C/T^{3/2} &= 1.7 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3} & E_A &= 0.134 \text{ eV} \\ \frac{\mu_n}{\mu_h} &= 1 \cdot 10^8 & N_A &= 4.2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

höhere Elektronenbeweglichkeit nötig, um das beobachtete Verhalten zu erklären.

Da ein derart großer Unterschied physikalisch ausgeschlossen werden muß – typische Werte für gebräuchliche Halbleiter liegen bei Faktoren von 1 bis 100 [104] – andererseits aus den wenigen vorliegenden Daten kaum Hinweise auf die mögliche Ursache gezogen werden können, bleibt jede Erklärung spekulativ. Eine mögliche Erklärung wäre, daß bei hohen Temperaturen das Substrat aus semiisolierendem GaAs zunehmend eine Rolle spielt, das eine wesentlich höhere Beweglichkeit um $\mu_n = 7000 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ besitzt. Dann würde der Faktor 10^8 das Verhältnis von Löcherbeweglichkeit im CuGaSe₂ zur Elektronenbeweglichkeit im GaAs bezeichnen, die jedoch zur Erklärung dieses hohen Faktors alleine immer noch nicht genügt. Eine ungewollte Dotierung des GaAs durch eindiffundierendes Kupfer (Abschnitt 4.3.2.2) wurde durch eine Referenzmessung an einem Substrat, von dem die CuGaSe₂-Schicht wieder abgelöst wurde, und

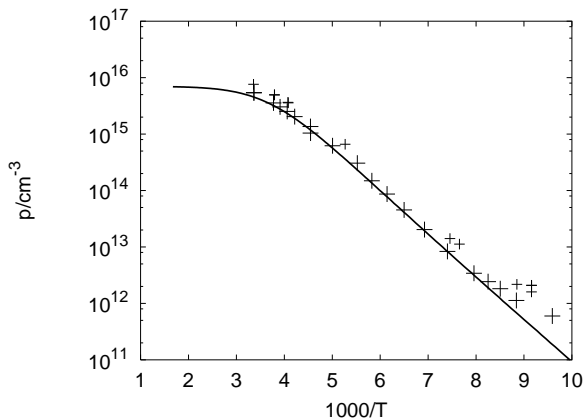


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit der Löcherkonzentration der leicht Ga-reichen Probe R2 (siehe Tab. 6.2). Die Parameter lauten:

$$N_D = 3.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_{A1} = 0.134 \text{ eV}$$

$$N_{A1} = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

das nach wie vor semiisolierend war, ausgeschlossen.

In Abbildung 6.16 ist der Datensatz aus Abbildung 6.15 zusammen mit dem einer homogenen unter Rotation hergestellten Probe (R3) aufgetragen. Wie nach den sehr ähnlichen Verläufen zu erwarten ist, gelingt die Anpassung der Löcherdichte unter Beibehaltung aller Parameter aus Abbildung 6.15 mit Ausnahme einer geringfügigen Reduktion der Akzeptordichte.

Der durch die Herstellungsbedingungen (Abschnitt 2.4.2.3) in jede einzelne der ohne Rotation gewachsenen Proben eingebaute Kupfergradient wirkt sich demnach nicht störend auf die Hall-Messung aus. Auch bei dieser Probe ändert sich bei hoher Temperatur das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten an derselben Stelle, wie in Abbildung 6.15.

Tabelle 6.2 faßt die Ergebnisse der übrigen Anpassungen und der PL-Messungen (Abbildung 6.14) zusammen.

Bei den Messungen an den Proben PL1 bis

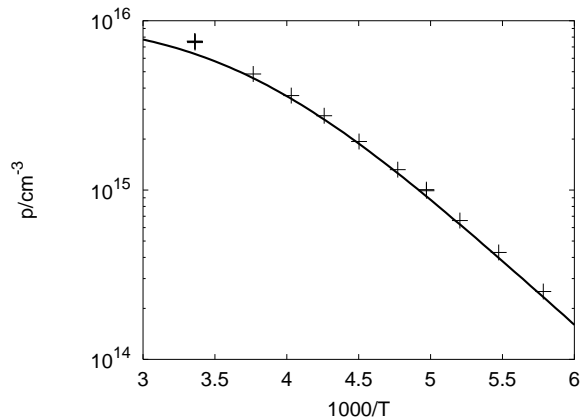


Abbildung 6.18: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration: Probe PL1 (siehe Tab. 6.2). Die Parameter lauten:

$$N_D = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_{A1} = 0.134 \text{ eV} \quad E_{A2} = 0.080 \text{ eV}$$

$$N_{A1} = 3.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad N_{A2} = 3.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

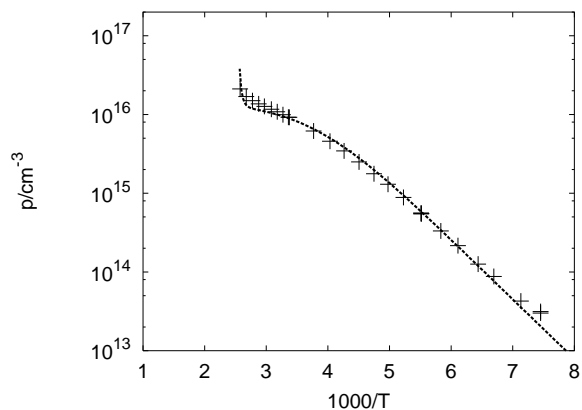


Abbildung 6.19: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration: Probe PL2 (siehe Tab. 6.2). Die Parameter lauten:

$$N_D = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_{A1} = 0.134 \text{ eV} \quad E_{A2} = 0.080 \text{ eV}$$

$$N_{A1} = 3.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad N_{A2} = 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

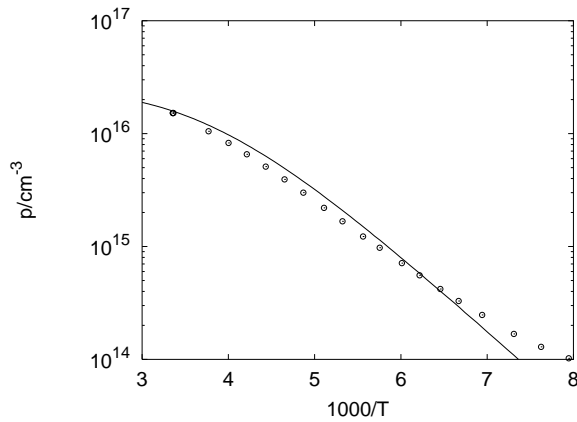


Abbildung 6.20: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration: Probe PL3 (siehe Tab. 6.2). Die Parameter lauten:

$$\begin{aligned} N_D &= 1.25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ E_{A1} &= 0.134 \text{ eV} & E_{A2} &= 0.080 \text{ eV} \\ N_{A1} &= 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} & N_{A2} &= 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

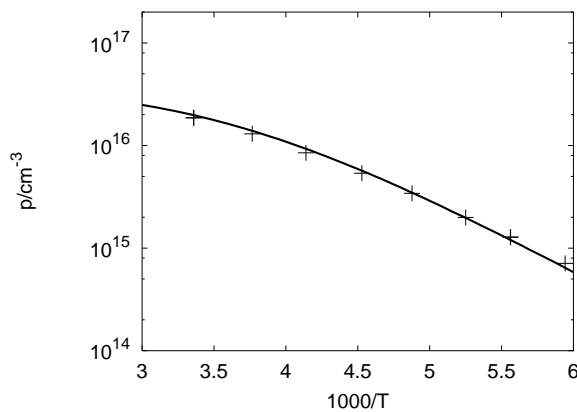


Abbildung 6.21: Temperaturabhängigkeit der Nettoladungsträgerkonzentration: Probe PL4 (siehe Tab. 6.2). Die Parameter lauten:

$$\begin{aligned} N_D &= 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ E_{A1} &= 0.134 \text{ eV} & E_{A2} &= 0.080 \text{ eV} \\ N_{A1} &= 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} & N_{A2} &= 8.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

PL4 (Abbildung 6.18 bis 6.21) muß für eine befriedigende Anpassung ein weiterer Akzeptor bei einer niedrigeren Energie angenommen werden. Aus den Daten von Probe PL2 (Abbildung 6.19) läßt sich seine Energie zu mindestens $E_{A2} = 80 \text{ meV}$ bestimmen. Bei diesen Proben wird eine Korrelation zwischen dem Verhältnis DA_2/DA_1 der PL-Intensität und dem Konzentrationsverhältnis der beiden Akzeptoren N_{A2}/N_{A1} gefunden, die den DA_2 -Übergang mit dem Akzeptor A1 und umgekehrt den DA_1 -Übergang mit Akzeptor A2 in Beziehung setzt. Auch ihre energetischen Lagen entsprechen sich in etwa. Die Kompensation dieser Proben liegt zwischen 83 und 96 % und steigt zusammen mit der Intensität von DA_1 an. Da in der PL die relative Intensität des DA_1 -Übergangs mit einer Verringerung des $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnisses in Verbindung gebracht werden konnte (Abbildung 6.14), legt dies den Schluß nahe, daß die Kompensation eine Folge von Kupfermangel ist.

Bei den Proben R1 bis R3 dagegen kann aus der Anpassung kein Hinweis auf die Existenz des zweiten flacheren Akzeptors gefunden werden, obwohl es sich bei der Probe R2 sogar um eine leicht galliumreiche Probe handelt, wie durch die Dominanz des DA_1 -Übergangs in der PL (Abbildung 6.14) bestätigt wird. Dies kann mit Abschirmungseffekten durch Defektansammlungen aus mehreren Donatoren und Akzeptoren erklärt werden [84]. Die Kompensation liegt auch bei dieser Probe mit 82 % deutlich über der von R1 und R3 mit 52 %.

Anhand der numerischen Berechnung konnte gezeigt werden, daß die Verläufe der Ladungsträgerdichten allein durch Variation der Konzentrationen von drei Dotanden bei festgelegten Energien reproduziert werden können und die Annahme weiterer unterschiedlicher Niveaus nicht notwendig ist. Die Konzentration des Akzeptors und Donators der Probe R1 in Abbildung 6.15 sowie die Aktivierungsenergie des

tiefen Akzeptors mit 134 ± 5 meV können als gesichert angesehen werden. Die Anregungsenergie ist somit um etwa 34 meV höher, als durch die PL festgestellt wurde [8]. Eine Differenz in dieser Größenordnung zwischen optischen und elektrischen Messungen wird jedoch auch an anderen Materialsystemen beobachtet und kann mit der Franck-Condon-Verschiebung begründet werden [78, 83, 114]. Die Energie des zweiten Akzeptors läßt sich zwanglos mit den Ergebnissen aus der Photolumineszenz in Einklang bringen.

6.1.3.4 Streumechanismen

Aus der Messung der Leitfähigkeit σ und der Ladungsträgerdichte p kann nach Gleichung (3.4) die Hall-Beweglichkeit μ bestimmt werden, aus der bei Kenntnis der Streuzzeit τ in Abhängigkeit der Elektronenenergie die Driftbeweglichkeit μ_d folgt [104].

Wie in Abschnitt 3.2.4 dargestellt, liefert die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit einen Anhaltspunkt für den dominierenden Streumechanismus: Die in Abbildung 6.22 dargestellten Beweglichkeitsverläufe zeigen negative Exponenten der Temperaturabhängigkeit zwischen -1.4 und -1.74 . Eine Temperaturabhängigkeit von $T^{-1.5}$, wie sie in Abbildung 6.22 eingezeichnet ist, und größere negative Exponenten deuten auf die Streuung an akustischen Phononen hin [104], die offenbar bei fast allen Proben den begrenzenden Faktor für die Beweglichkeit darstellen. Dies bestätigt nochmals die in der Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt 2.4.2.1) gefundene hohe kristalline Qualität der Schichten, denn nur bei geringen Versetzungs- und Defektdichten dominieren akustische Phononen die Streuprozesse an Störstellen und führen zu negativen Exponenten der temperaturabhängigen Beweglichkeit.

Bei tiefen Temperaturen weichen die Daten unsystematisch von diesem Potenzverhalten

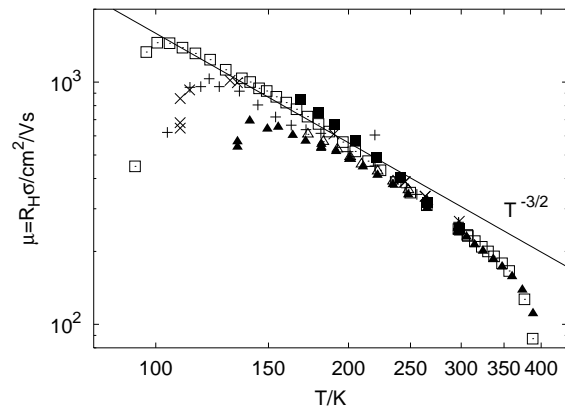


Abbildung 6.22: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit – Akustische Elektron-Phononstreuung. Die Symbole für die einzelnen Meßreihen in diesem Graph sind jeweils die gleichen wie in Abbildung 6.13 und nachfolgend 6.23. Die Geraden zeigen den nach [104] theoretisch zu erwartenden Verlauf bei Streuung mit akustischen Phononen $T^{-3/2}$.

ab, was mit der zunehmenden Drift der Hall-Spannung und den nicht mehr linearen Kontakt Kennlinien erklärt werden kann. Bei Temperaturen über 350 K nimmt die Beweglichkeit schneller als das Potenzgesetz ab. Hier verändern sich die Eigenschaften der Probe durch die Temperatureinwirkung anhaltend, wie durch Wiederholungsmessungen gezeigt werden konnte.

Bei den drei Proben PL3, S1 und S2 (Tab. B) in Abbildung 6.23 wechselt zu tiefen Temperaturen hin das Vorzeichen des Exponenten. Es treten Werte zwischen 1.33 und bis zu 4 auf. Werte um 1.5 werden als Indiz für die Streuung an geladenen Störstellen betrachtet [104]. Bei Probe PL3 ist nach Abbildung 6.20 die Dichte kompensierender Donatoren besonders hoch, wodurch eine von der Temperatur weitgehend unabhängige hohe Dichte an ionisierten Donator-Akzeptorpaaren entsteht.

Ein besonders großer Exponent von 4 tritt bei den Proben S1 und S2 auf, bei denen schon in

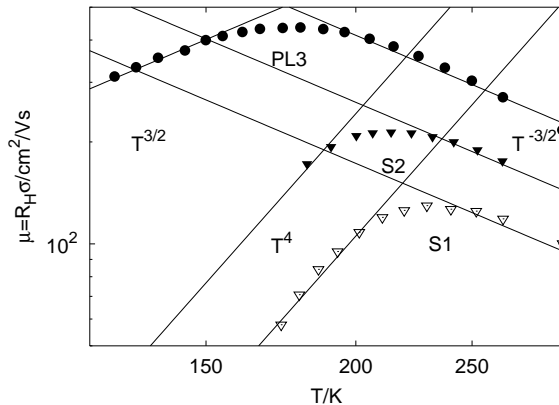


Abbildung 6.23: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit – Streuung an ionisierten Defekten. Die Geraden zeigen den nach [104] theoretisch zu erwartenden Verlauf bei Streuung mit akustischen Phononen $T^{-3/2}$ und Streuung an ionisierten Defekten $T^{3/2}$. Höhere Exponenten > 4 sind bei der Störbandleitung zu erwarten. (Bez. s. Tab. B)

den vorherigen Abschnitten ein Übergang zur Störbandleitung festgestellt wurde. Am Maximum der Beweglichkeit läßt sich die Übergangstemperatur mit 240 K ablesen.

6.2 Einschränkungen bei polykristallinem Material

Lateralen Messungen wie der Hall-Messung stellen sich bei polykristallinen Filmen prinzipielle Hindernisse in Form der Korngrenzen in den Weg. Hohe Streuwahrscheinlichkeiten an diesen Diskontinuitäten beeinflussen die Ergebnisse und machen die Ableitung der Materialparameter daraus unmöglich. Da die Auswertung nach van der Pauw nur in einem homogenen isotropen Material gilt, würden die mit Grenzflächenprozessen verbundenen elektrischen Eigenschaften, wie zum Beispiel eine durch Streuprozesse an den Korngrenzen erniedrigte Beweglichkeit der Ladungsträger dem

Material selbst zugeschrieben.

Einen Ausweg stellt die Kapazitätsmessung (Abschnitt 3.3.3) zur Verfügung: Wenn eine Raumladungszone in das Material implementiert werden kann, bildet sie einen Plattenkondensator, dessen Kapazität durch die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und ihre geometrische Ausdehnung festgelegt ist, zumindest wenn zusätzliche Beiträge durch tiefe Störstellen ausgeschlossen werden können, was wenigstens teilweise wie in Kapitel 5 diskutiert durch eine genügend hohe Meßfrequenz $f > 100$ kHz möglich ist.

Wird eine Spannung an die Raumladungszone angelegt, verschieben sich ihre Grenzen je nach Vorzeichen. Dadurch ändert sich auch ihre Kapazität. Nach Gleichung (3.47) ist diese Kapazitätsänderung mit der Dotierkonzentration N_A wie

$$N_A = \frac{2}{e\epsilon} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1}$$

verknüpft. Damit ist zumindest im Bereich der Raumladungszone, genauer auf der schwächer dotierten Seite des p-n-Übergangs, bei den hier betrachteten Solarzellen also immer im p-dotierten CuGaSe_2 eine Aussage über die Dotierung möglich. Dort wird durch eine Spannungsänderung dV und die damit einhergehende Ladungsverschiebung eine Kapazitätsänderung dC verursacht, die meßtechnisch ausgewertet werden kann.

Es soll im Folgenden anhand der schon in Kapitel 5 zur Admittanzspektroskopie verwendeten, auf CuGaSe_2 basierenden epitaktischen und polykristallinen Solarzellen gezeigt werden, inwieweit sich mit der Kapazitätsmessung die Ergebnisse der Hall-Messungen bestätigen lassen.

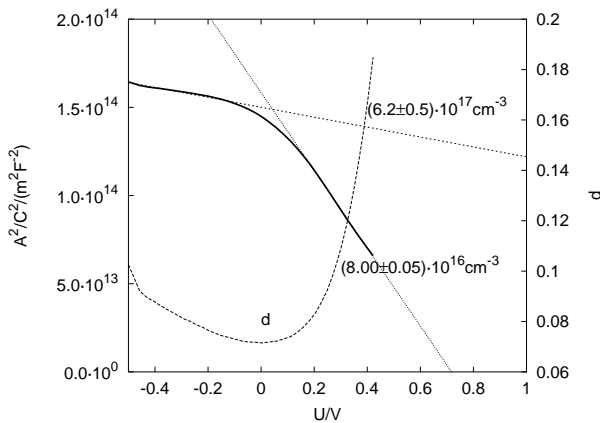


Abbildung 6.24: Mott-Schottky Auftragung

Die Fehlerangaben repräsentieren nur den asymptotischen Fehler der linearen Anpassung. d bezeichnet den Verlustfaktor (3.57), der hier unter 0.2 und damit irrelevant bleibt. Die damit korrigierte Kapazitätskurve unterscheidet sich entsprechend kaum von den Originaldaten und wurde deshalb weggelassen.

6.2.1 Dünne polykristalline CuGaSe₂-Schichten

Abbildung 6.24 zeigt entsprechend Gleichung (3.47) aufgetragene Daten einer ersten polykristallinen Solarzelle aus der MOCVD. Sie wurde mit einem konventionellen Puffer aus CdS versehen. Aus der Steigung der Kurve ergeben sich nach (3.47) zwei deutlich verschiedene Akzeptordichten von $(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei Sperrspannung und $(8.00 \pm 0.05) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei Vorwärtsspannung. Es muß untersucht werden, ob dies realen Dotierungsunterschieden entspricht oder aber durch die Grenzflächen der Heterostruktur bedingt ist. Ein Indiz, daß der flachere Kurvenabschnitt in Sperrichtung tatsächlich *keiner* erhöhten Ladungsträgerdichte im Bahnggebiet der Zelle entspricht, ergibt sich aus dem daraus extrapolierten eingebauten Potential, das mit $V_{bi} = 5 \text{ V}$ viel zu groß ausfällt. Der Wert von $V_{bi} = 0.72 \text{ V}$ in Vorwärtsrichtung ist zwar immer noch größer als die ge-

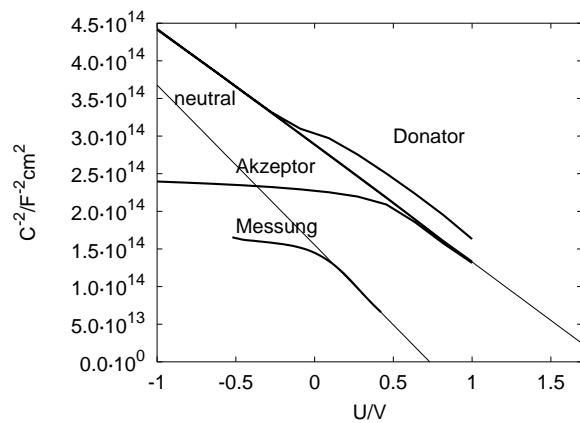


Abbildung 6.25: Simulierte Mott-Schottky-Auftragung im Vergleich mit polykristalliner Solarzelle (aus Abb. 6.26)

messene offene Klemmspannung der Zelle von $V_{oc} = 520 \text{ mV}$ erwarten läßt, liegt aber im Bereich der in [67] berichteten Werte zwischen 660 und 830 mV¹.

Unter Verwendung des Simulationsprogramms SCAPS [71, 16] wurde versucht, die $C(V)$ -Charakteristik aus einem angenommenen Schichtaufbau nach [25, 34] zu rekonstruieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.25 wiedergegeben². Die simulierten Kurven unterscheiden sich von oben nach unten nur durch die Art der angenommenen Grenzflächendefekte: Sie liegen für alle Kurven 600 meV oberhalb des Valenzbandes von CuGaSe₂ und besitzen eine Flächendichte von 10^{14} cm^{-2} .

Nur die akzeptorartigen Grenzflächenzustände geben das gemessene Verhalten der

¹Eine Differenz zwischen der offenen Klemmspannung V_{oc} und dem eingebauten Potential V_{bi} ist schon deshalb zu erwarten, da die erste Größe unter starker Beleuchtung von AM1.5, die zweite im hier diskutierten Fall aus einer Kleinsignal-Wechselstrommessung im Dunkeln gewonnen wird, so daß sich die Zelle in jeweils völlig anderen elektronischen Zuständen befindet.

²Es wurde als Diskussionsgrundlage schon in Abschnitt 3.4.2 verwendet. Dort finden sich auch die übrigen Parameter für die Simulation

Kapazität zumindest qualitativ richtig wieder. Bemerkenswert ist die Diskrepanz der aus den simulierten und gemessenen Daten extrapolierten Schnittpunkte mit der x-Achse: Sie geben nach (3.46) das eingebaute Potential V_{bi} an und sollten der Differenz der Austrittsarbeiten der aneinanderstoßenden Materialien entsprechen.

Im vorliegenden Fall entspricht dies der Bandlücke des CuGaSe_2 abzüglich des Abstandes des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante im CuGaSe_2 und von der Leitungsbandkante im ZnO

$$eV_{bi} = \overbrace{(E_C - E_V - (E_F - E_V))}^{\text{CuGaSe}_2} - \overbrace{(E_C - E_F)}^{\text{ZnO}} \quad (6.5)$$

$$\approx E_{\text{gap}}^{\text{CuGaSe}_2} - (E_F - E_V) \quad (6.6)$$

und sollte bei Raumtemperatur und einer Dotierung von 10^{16} cm^{-3} um 1.3 V betragen. Tatsächlich extrapoliert die Messung jedoch nur zu 0.72 V, einem Wert, der mit der Leerlaufspannung der beleuchteten Solarzelle übereinstimmt [23]. Die Differenz von etwa 600 mV kann unter anderem mit den Grenzflächendefekten und -ladungen erklärt werden: Defekte können Ladungen festhalten und den Bandverlauf beeinflussen. Sie sind damit in der Lage, das Fermi-niveau energetisch zu fixieren und die idealisierte Beziehung (6.6) teilweise außer Kraft zu setzen.

In Abbildung 6.26 ist das aus den Daten in Abbildung 6.24 errechnete Ladungsträger-tiefenprofil aufgetragen. In diesen Abbildungen wurde zusätzlich die Kapazität unter Berücksichtigung des Realteils G der Leitfähigkeit nach (3.57) korrigiert. Da der Verlustfaktor im gemessenen Bereich $d \ll 1$ bleibt, ist der Unterschied nicht besonders auffällig. Durch den eben diskutierten Einfluß der Grenzflächen-zustände steigt in Sperrichtung, also mit weiter werdender Verarmungszone, die scheinbare

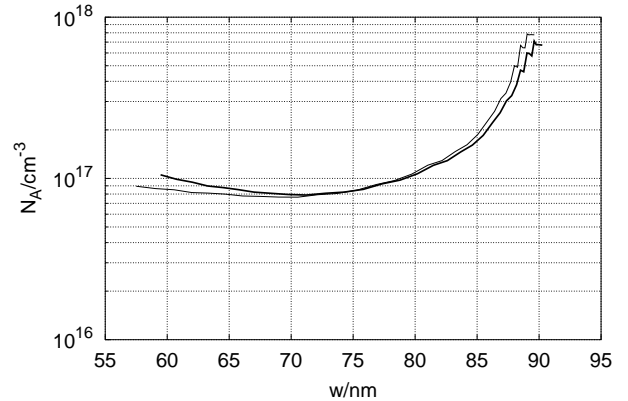


Abbildung 6.26: Ladungsträger-tiefenprofil. Die Berechnung der Raumladungswerte w erfolgt nach Gleichung (3.42).

Dotierung an. Insgesamt kann aus dieser Auftragung ein flacher Verlauf der Akzeptordichte von $(9 \pm 1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ abgelesen werden.

6.2.2 Vergleich mit epitaktischen Schichten

Aus epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten auf dotierten GaAs-Substraten lassen sich, wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, Heterostrukturen mit ZnSe herstellen, die wie Solarzellen einen p-n-Übergang enthalten. Da diese ansonsten den für Hall-Messungen auf semiisolierendem Substrat abgeschiedenen Schichten gleichen, kann die an ihnen mit der Kapazitätsmethode bestimmte Ladungsträgerdichte direkt mit den Ergebnissen der Hall-Messung verglichen werden.

Wie schon in Abschnitt 5.3.1 dargestellt, hat die Abscheidedauer des ZnSe in der MOVPE einen erheblichen Einfluß auf die Defektstruktur der Solarzelle. Es wurden daher die Zellen 3 und 4 der in Tabelle 5.1 (Weitere Daten: siehe Tabelle B) aufgeführten Solarzellen bei Raumtemperatur nach ihrer spannungsabhängigen Kapazität untersucht.

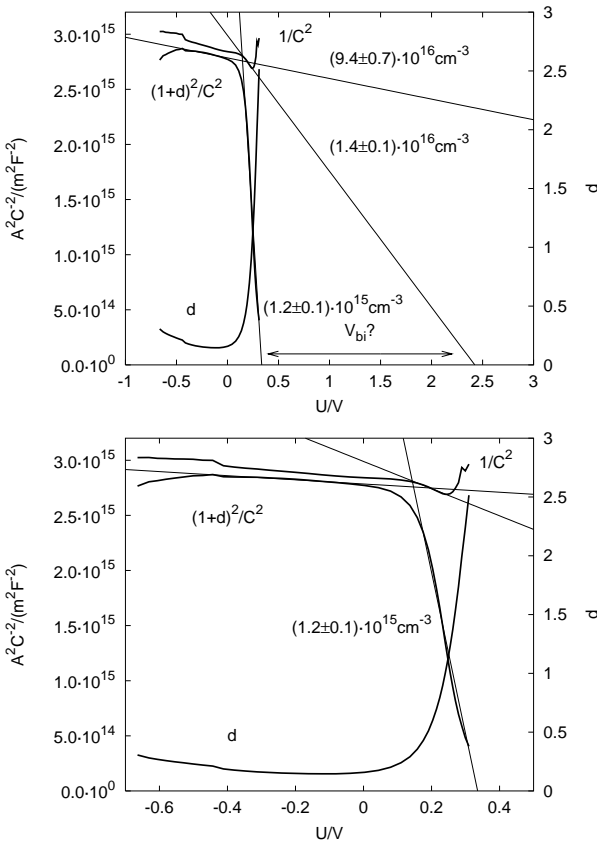


Abbildung 6.27: Mott-Schottky Auftragung, Zelle 3 (Tab. 5.1). Unten Ausschnitt.

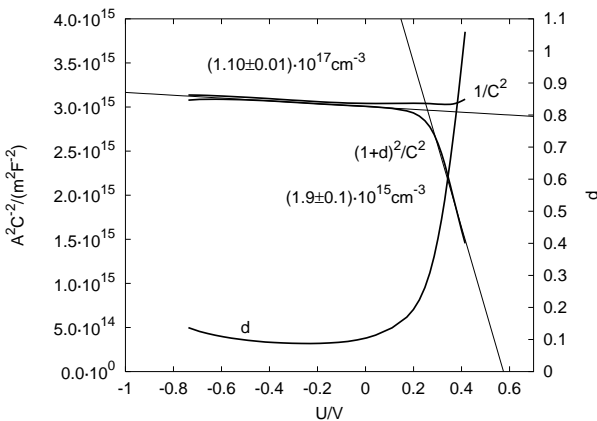


Abbildung 6.28: Mott-Schottky Auftragung, Zelle 4 (Tab. 5.1)

Abbildung 6.27 und 6.28 zeigen die Mott-Schottky Auftragungen nach Gleichung (3.44) der gemessenen $C(V)$ Verläufe. Zusätzlich ist wieder der Verlustfaktor $d = \frac{G}{B}$ angegeben. Für Vorwärtsspannungen steigt er bei diesen Zellen stark an, da die Diode zunehmend stromdurchlässig wird und den Wirkstromanteil vergrößert. Die Kapazität wurde deshalb zusätzlich mit (3.57)

$$C_p = \frac{C'}{1 + \frac{G}{B}}$$

korrigiert. Der Unterschied ist bei Sperrspannung gering, insbesondere wirkt er sich auf die Steigung, aus der die Ladungsträgerdichte im Bahngebiet ermittelt werden könnte, praktisch nicht aus. Da jedoch die Extrapolation des eingebauten Potentials V_{bi} in Abbildung 6.27 zu unphysikalisch hohen Spannungswerten führt, muß auch hier von einem Grenzflächeneffekt ausgegangen werden, der die Steigung der Kurve drastisch vermindert. Entsprechend ist die hieran ermittelte Ladungsträgerdichte von $9.4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ sicherlich zu hoch.

Für Vorwärtsspannungen $U > 0 \text{ V}$ ändert sich das Verhalten grundlegend: Ein Abfall der Kapazität mit steigender Spannung – in der Mott-Schottky Auftragung biegt sich die Kurve entsprechend nach oben – verschwindet nach der Korrektur mit dem Verlustfaktor d . Er entpuppt sich damit als Konsequenz des Übergangs zur Serienschaltung von R_d und R_s durch die zunehmende Leitfähigkeit R_d^{-1} der Diode.

Bei Vorwärtsspannungen steigt im selben Bereich, in dem eine Extrapolation sinnvoll erscheint, auch der Verlustfaktor d erheblich an, so daß die Kurve hier weder nach dem Parallel- (Abb. 3.14) noch dem Serienerstschaltbild (Abb. 3.13) ausgewertet werden kann. Die beiden in Abbildung 6.27 eingezeichneten Extrapolationsgeraden führen demzufolge bei den unkorrigierten Daten zu einem zu großen V_{bi} von 2.4 V, bei den auf den Serienwiderstand

korrigierten dagegen auf ein sehr kleines V_{bi} von 0.3 V. Wie in Abschnitt 3.3.6 erläutert ist ohne die absolute Kenntnis beider Widerstandsanteile R_d und R_s eine weitere Eingrenzung des Wertes nicht möglich. Entsprechend läßt sich die Ladungsträgerdichte aus diesem Bereich der Kurve nur ungefähr zwischen 10^{15}cm^{-3} und 10^{16}cm^{-3} eingrenzen.

Nicht ganz so unübersichtlich erweist sich die Extrapolation der Daten in Abbildung 6.28: Auch hier führt sie in Sperrichtung zu einem unphysikalisch hohen Wert. Die daraus ermittelte Ladungsträgerdichte ist mit $1.1 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ sogar noch etwas höher, was wiederum mit einem Grenzflächenakzeptor erklärt werden kann.

In Vorwärtsrichtung führt nur die Extrapolation der mit d korrigierten Daten zu einem physikalisch sinnvollen Wert von $V_{bi} = 0.57\text{ V}$. Die aus der Steigung ermittelte Ladungsträgerdichte liegt mit $1.9 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$ zwischen den in Abbildung 6.27 ermittelten Werten und kann ebenfalls nur als ungefähre Abschätzung betrachtet werden.

6.2.3 Einfluß des Kupferanteils

Wie schon in den Abschnitten 3.2.1 und 6.1.2 dargelegt wurde, hat der Kupferüberschuß während der Herstellung einen entscheidenden Einfluß auf die effektive Ladungsträgerdichte in den CuGaSe_2 -Schichten.

Dies sollte sich auch mit $C(V)$ -Messungen bestätigen lassen: Dazu wurden ansonsten identisch prozessierte CuGaSe_2 -Schichten aus der PVD mit unterschiedlichem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis vermessen. In Abbildung 6.29 bis 6.31 sind die Mott-Schottky-Auftragungen je einer gallium- und kupferreichen und einer in etwa stöchiometrischen Zelle aufgetragen. Die Extrapolation der Kurvenabschnitte bei Sperrspannung führt zu sehr kleinen Werten des eingebauten Potentials $V_{bi} < 250\text{ mV}$, die in keiner Relation zu den Leerlaufspannungen der Zellen

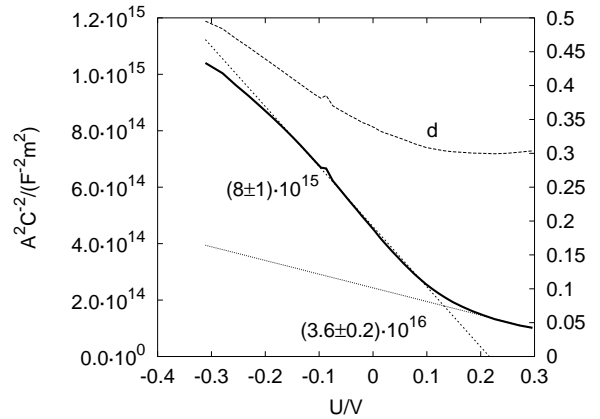


Abbildung 6.29: Mott-Schottky-Auftragung einer Ga-reichen (Ga^+ , Tab. 5.2) Solarzelle aus der PVD. In Sperrichtung wurde sowohl C^{-2} als auch $\left(\frac{C}{1+d}\right)^{-2}$ ausgewertet und der gemittelte Wert angegeben.

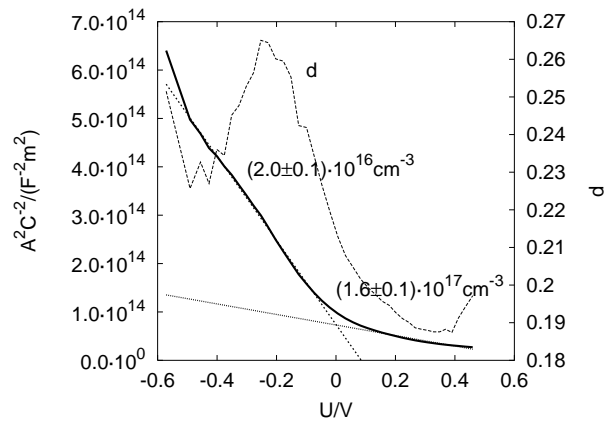


Abbildung 6.30: Mott-Schottky-Auftragung einer quasi stöchiometrischen Solarzelle ($\text{Cu}=\text{Ga}$, Tab. 5.2) aus der PVD

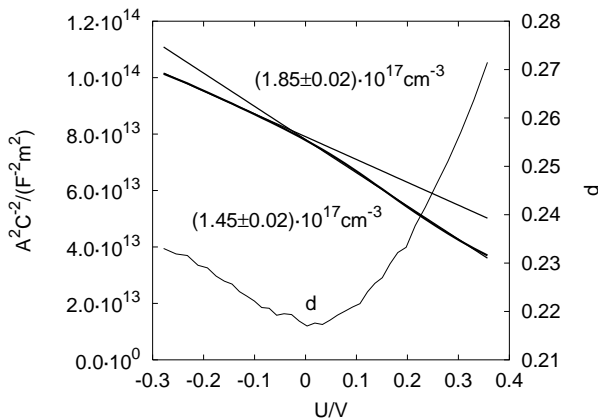


Abbildung 6.31: Mott-Schottky-Auftragung einer Cu-reichen Solarzelle (Cu+, Tab. 5.2) aus der PVD

(Tab. 5.2) stehen.

In diesem Bereich steigt der Verlustfaktor d offenbar durch einen hohen Leckstrom stark an – auf bis zu 0.5 bei der galliumreichen Zelle – und senkt damit nach Gleichung 3.57 die gemessene Kapazität. Damit erhöht sich in der Mott-Schottky-Auftragung die Steigung und macht die Auswertung in diesem Bereich bei allen drei Zellen ungültig. Eine Korrektur ist hier ohne Kenntnis des Serienwiderstandes nicht sinnvoll.

In Vorwärtsrichtung führt die Extrapolation zu physikalisch sinnvollen Werten für V_{bi} zwischen 500 bei der galliumreichen und 900 meV bei der kupferreichen, die im Bereich der Leerlaufspannung liegen. Danach beträgt die Dotierung der quasi stöchiometrischen Zelle $1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die der galliumreichen $3.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Bei der kupferreichen Zelle variiert der Verlustfaktor nur wenig und steigt in Vorwärtsrichtung durch das Diodenverhalten leicht an, so daß die Steigung der Mott-Schottky-Auftragung nicht wesentlich beeinflusst wird. Die Dotierung erreicht danach $1.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in Sperrichtung und verringert sich geringfügig auf $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in Vorwärtsrichtung. Dies

kann wiederum durch einen Grenzflächenakzeptor verursacht sein, wie in Abschnitt 3.4.2 diskutiert.

Die effektiven Ladungsträgerdichten im CuGaSe₂-Absorber polykristalliner Solarzellen bewegen sich insgesamt im selben Bereich wie bei vergleichbar präparierten epitaktischen Filmen. Insbesondere hat der Kupferüberschuß während der Herstellung einen vergleichbaren Einfluß auf die Nettodotierung.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 den Werten der Hall-Messung an vergleichbaren Schichten gegenübergestellt. Die aus den Kapazitätsdaten der galliumreich präparierten epitaktischen Solarzellen ermittelten Dotierkonzentrationen liegen zwischen $2 \cdot 10^{14}$ und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und damit im selben Bereich wie die an galliumreichen epitaktischen Schichten aus den Hall-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichten. Die ebenfalls galliumreiche polykristalline Solarzelle aus der PVD zeigt ebenfalls eine Dotierung in diesem Bereich.

Die kupferreich präparierten polykristallinen Solarzellen weisen eine Absorberdotierung von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf, die von den mittels Hall-Effekt an epitaktischen kupferreichen Schichten gemessenen Werten eingeschlossen wird. Die einzige kupferreiche epitaktische Zelle konnte aufgrund ihrer zu geringen Schichtdicke nicht mit der $C(V)$ -Methode charakterisiert werden (s.a. Abschnitt 5.3.1).

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die elektrischen Eigenschaften von epitaktischen CuGaSe₂-Dünnschichten diskutiert, die in der MOVPE hergestellt und mit Hilfe der Hall- und Leitfähigkeitsmessung untersucht wurden.

Zunächst standen Messungen bei Raumtemperatur an Proben unterschiedlicher Zusam-

p/cm ⁻³	Ga-reich	Cu-reich, geätzt
	Hall	
MOVPE (epitaktisch)	1 · 10 ¹⁵ – 2 · 10 ¹⁶	1 · 10 ¹⁶ – 1 · 10 ¹⁷
	C(V)	
MOVPE (epitaktisch)	2 · 10 ¹⁴ – 1 · 10 ¹⁶	—
MOCVD (polykristallin)	—	1 · 10 ¹⁷
PVD (polykristallin)	5 · 10 ¹⁵	(1 – 2) · 10 ¹⁸

Tabelle 6.3: Effektive Ladungsträgerdichten – Vergleich zwischen C(V)- und Hall-Messungen

mensetzung im Mittelpunkt. Die dabei gefundene hohe Leitfähigkeit konnte mit einer an der Oberfläche liegenden Cu_xSe-Fremdphase in Verbindung gebracht werden, die bei der kupferreichen Präparation entsteht und hochleitfähig ist. Dazu wurde ein einfaches Modell unter der Annahme von zwei elektrisch parallel liegenden Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften an die gemessenen Daten angepaßt. Durch Verändern des Schichtdickenverhältnisses konnten die Daten sämtlicher Proben durch einen gemeinsamen Satz von Materialparametern reproduziert werden. Die Leitfähigkeit des CuGaSe₂ liegt danach bei 0.5 (Ωcm)⁻¹, die des Cu_xSe um 100 (Ωcm)⁻¹. Entsprechend verhalten sich die Ladungsträgerdichten: 10¹⁶ cm⁻³ bei CuGaSe₂ gegenüber 10²⁰ cm⁻³ in der der Cu_xSe-Oberflächenschicht. Die Beweglichkeit der Löcher erscheint im CuGaSe₂ mit 250 cm²/(Vs) hoch, konnte in den nachfolgenden Messungen an Cu_xSe-freien Schichten jedoch bestätigt werden. Durch Kaliumcyanid konnte diese Fremdphase an der Oberfläche selektiv entfernt werden.

Die elektrischen Parameter erwiesen sich auch nach der Entfernung der Fremdphase mit der Komposition korrelierbar: Danach führt ein steigender Kupferüberschuß nur zu einer leichten Verminderung der Nettoladungsträgerdichte von 10¹⁷ cm⁻³ bis 10¹⁶ cm⁻³ und bestätigt damit den aus dem Zweischichtmodell gewonnenen Wert. Die Beweglichkeit ändert sich

durch den Kupferüberschuß nicht systematisch und beträgt zwischen 100 und 500 cm²/Vs. Anhand von Messungen der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur kann der Leitungsmechanismus identifiziert werden. Bei den unter kupferreichen Bedingungen hergestellten Schichten weist das gefundene Potenzverhalten der Beweglichkeit als Funktion der Temperatur auf die Streuung an akustischen Phononen hin, wie sie nur in defektarmen Kristallen gefunden wird. Aus Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur konnte bei diesen Proben die Aktivierungsenergie des Majoritätsdotanden zu etwa 130 meV bestimmt werden.

Mit zunehmendem Galliumgehalt, der nach dem Phasendiagramm von CuGaSe₂ tatsächlich in das Chalkopyritgitter integriert wird und deshalb zwangsläufig zu einer erheblichen Steigerung der Defektdichte führen muß, sinkt sowohl die Beweglichkeit unter 10 cm²/Vs als auch die Ladungsträgerdichte unter 10¹⁵ cm⁻³. Beide Änderungen sind auf Kompensationseffekte zurückzuführen. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Beweglichkeit ändert sich bei Temperaturen knapp unter Raumtemperatur und weist damit auf eine Änderung des Ladungstransportmechanismus hin. Bei quasi-stöchiometrischen Proben geht er zu Streuung an geladenen Defekten über, bei höherem Galliumgehalt setzt die Störbandleitung mit einer nahezu temperaturunabhängigen Leitfähigkeit bei

drastisch fallender Beweglichkeit ein.

Messungen der Nettoladungsträgerkonzentration mit dem Hall-Effekt als Funktion der Temperatur ermöglichen die Bestimmung der Anregungsenergien der beteiligten Majoritätsdotanden. Dabei erwies sich die einfache Bestimmung der Aktivierungsenergie durch die Auswertung der Steigung nach dem Arrheniusgesetz als von kompensierenden Donatoren verfälscht. Durch einen erweiterten Formalismus konnte dieser Einfluß berücksichtigt und der Verlauf der Ladungsträgerdichte über mehrere Dekaden bis zur Akzeptorserschöpfung konsistent ausgewertet werden. Damit wurde sowohl die Aktivierungsenergie eines Akzeptors mit (134 ± 10) meV bestätigt, als auch aus der genauen Anpassung ein Wert für die effektive Löchermasse von $(1.5 \pm 0.2)m_0$ ermittelt. Die Anregungsenergie der kompensierenden Donatoren kann prinzipiell nicht durch Hall-Messungen bestimmt werden, da sie im gesamten Temperaturbereich vollständig ionisiert sind. Ihre Konzentration und damit die Kompensation wurde mit mindestens 50 und bis zu 96 % der Akzeptorkonzentration bestimmt und läßt sich mit dem [Cu]/[Ga]-Verhältnis der Schichten korrelieren, wobei ein höherer Galliumgehalt zu einer erhöhten Kompensation führt.

Bei einigen der Proben wurden Anhaltspunkte für die Existenz eines zweiten Akzeptorniveaus um 80 meV gefunden, dessen Konzentration in derselben Größenordnung oder über der des tieferen Akzeptors liegen kann. Das Verhältnis der beiden Akzeptorkonzentrationen entspricht in diesen Fällen dem Intensitätsverhältnis zweier Lumineszenzübergänge, die mit Akzeptoren bei vergleichbaren Energien von 60 und 100 meV über dem Valenzband verknüpft sind. Die Differenz von 20 beziehungsweise 34 meV kann mit dem Franck-Condon-Prinzip erklärt werden.

Hall-Messungen an polykristallinen Schich-

ten werden durch Korngrenzen erheblich beeinflusst, so daß sich die Materialeigenschaften nicht eindeutig aus den Ergebnissen ableiten lassen. Als Alternative wurden Kapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der Spannung an polykristallinen Schichten aus der MOCVD und der PVD, die zu vollständigen Solarzellen weiterverarbeitet wurden, durchgeführt. Zum Vergleich wurden zusätzlich zwei Solarzellen aus epitaktischem CuGaSe₂ vermessen, deren Absorber mit den für die Hall-Messung verwendeten galliumreich präparierten Schichten vergleichbar waren. Bei diesen Zellen verhinderte ein erheblicher Serienwiderstand eine genauere Auswertung der Akzeptordichte, so daß nur ihre Größenordnung zwischen etwa 10^{15} bis 10^{16} cm⁻³ eingegrenzt werden konnte. Eine ähnlich niedrige Dotierung zeigten galliumreiche Hall-Proben. Polykristalline Zellen mit galliumreichen Absorbern zeigen eine Dotierung im selben Bereich. Mit zunehmendem Kupfergehalt steigt auch die Ladungsträgerdichte bis in Bereiche von einigen 10^{17} cm⁻³, wie sie unter entsprechend kupferreichen Bedingungen hergestellte epitaktische Proben ebenfalls aufweisen. Dies zeigt, daß die Ergebnisse aus den Hall-Messungen auf die elektrischen Eigenschaften des Materials in kompletten Solarzellen übertragen werden können.

Zusammenfassend konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden:

- Oberflächenphase anhand eines Zweischichtmodells identifiziert
- Raumtemperaturwerte für
 - Leitfähigkeit
 - effektive Ladungsträgerdichte
 - Beweglichkeit

als Funktion der integralen Zusammensetzung der Schichten bei der Herstellung.

- starke Abhängigkeit vom Galliumüberschuß \rightarrow hohe Defektdichte
- schwache bis keine systematische Abhängigkeit vom Kupferüberschuß \rightarrow Kupfer wird in die Cu_xSe -Fremdphase eingebaut, CuGaSe_2 bleibt defektarm
- Hohe Kompensation $K > 50 \%$
- Kompensationsgrad mit $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis verknüpft
- Störbandleitung bei hohem Galliumgehalt und Temperaturen unter 250 K
- Anregungsenergien durch Modell mit einem Donator und zwei Akzeptoren in Übereinstimmung mit Photolumineszenz modellierbar
- Effektive Masse der Löcher $m_h = (1.5 \pm 0.2)m_0$ und
- Aktivierungsenergie des tieferen Akzeptors von (134 ± 5) meV
- Aktivierungsenergie des flachen Akzeptors etwa 80 meV
- Vergleich mit Kapazitätsmessung ergibt vergleichbare Dotierungen bei vergleichbarer Zusammensetzung des CuGaSe_2 :

Kupferreich: $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Galliumreich: $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$