

Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Korngrenzen in Chalkopyriten

Dissertation

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Michael Hafemeister

eingereicht im Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin

angefertigt am
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie

2009

Tag der Disputation: 16. November 2009

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

2. Gutachter: Prof. Dr. S.Siebentritt

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Materialeigenschaften	5
2.1.1 Kristall- und Bandstruktur	5
2.1.2 Phasenverhalten und Defekte	6
2.2 Chalkopyrite als Solarzellenabsorber	7
2.2.1 Aufbau und Wirkungsweise einer Solarzelle auf Chalkopyritbasis	7
2.2.2 Der Einfluss von Natrium	9
3. Korngrenzen in Chalkopyriten	11
3.1 Formale Korngrenzenbeschreibung	11
3.1.1 Kubische Rotationen	11
3.1.2 Das Koinzidenzgitter	13
3.2 Elektronische Eigenschaften von Korngrenzen	15
3.2.1 Die doppelte Schottky-Barriere zur Beschreibung von Korngrenzen	16
3.2.2 Das Korngrenzenmodell von Persson und Zunger	18
3.3 Bisherige Ergebnisse zu Korngrenzen in Chalkopyriten	20
4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden	25
4.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie	25
4.2 Molekularstrahlepitaxie	27
4.3 Rasterkraft- und Kelvinsondenkraftmikroskopie	28
4.3.1 Rasterkraftmikroskopie	28
4.3.2 Kelvinsondenkraftmikroskopie	29
4.4 Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen	32
4.4.1 Halleffekt	33
4.4.2 van-der-Pauw Methode	34
4.4.3 Bestimmung der Leitfähigkeit und Mobilität der Korngrenze	37
4.5 Elektronenrückstreubeugung	38
5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle	41
5.1 Substratcharakterisierung	41
5.1.1 GaAs als Substratmaterial	41
5.1.2 Charakterisierung der GaAs-Substrate	42
5.2 Wachstumsparameter und -prozess	48
5.2.1 Wachstumsmodelle und Epitaxie	48

Inhaltsverzeichnis

5.2.2	Das MOVPE-Wachstum	49
5.2.3	MBE-Wachstum	50
5.3	Charakterisierung der Bikristalle	51
5.3.1	Die $\Sigma 3$ -Korngrenze	52
5.3.2	Die $\Sigma 9$ -Korngrenze	57
5.3.3	Korngrenze mit höherem Σ -Wert	59
5.3.4	Natriumpräparation der $\Sigma 3$ -Korngrenze	60
5.3.5	Kritische Betrachtung der makroskopischen Korngrenzen als Modellsystem für reale Korngrenzen	61
6.	Elektronische Eigenschaften der Bikristalle	63
6.1	KPFM-Untersuchungen	63
6.1.1	Vorbereitungen für die KPFM-Messungen an den Korngrenzen	63
6.1.2	KPFM-Messungen an der $\Sigma 3$ -Korngrenze	64
6.1.3	KPFM-Messungen an der $\Sigma 9$ -Korngrenze	68
6.1.4	KPFM-Messungen an der Korngrenze mit höherem Σ -Wert	70
6.1.5	KPFM-Messungen an der natriumbehandelten $\Sigma 3$ -Korngrenze	72
6.2	Hall- und Leitfähigkeitsmessungen	74
6.2.1	Vorbetrachtungen für die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an den Bikristallen	74
6.2.2	Hall- und Leitfähigkeitsmessungen am Bikristall mit $\Sigma 3$ -Korngrenze	76
6.2.3	Hall- und Leitfähigkeitsmessungen am Bikristall mit $\Sigma 9$ -Korngrenze	86
6.2.4	Die elektronischen Eigenschaften der Korngrenze mit hohem Σ -Wert	89
6.2.5	Der Einfluss von Natriumfluorid auf die $\Sigma 3$ -Korngrenze	94
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	97
7.	Zusammenfassung	99
Anhang A:	Stromtransport	103
A.1	Leitfähigkeit	103
A.2	Ladungsträgerbeweglichkeiten	104
A.3	Ladungsträgerkonzentration	105
A.4	Störbandleitung	106
Anhang B:	Probenbezeichnung	107

1. Einleitung

„Warum erneuerbare Energien? – Wind, Wasser, Sonne, Erdwärme und Bioenergie stehen als Energieträger nahezu unendlich zur Verfügung. Im Gegensatz zu den fossilen Energieträgern wie Erdöl, Kohle, Uran und Erdgas ist die Nutzung von erneuerbaren Energieträgern klimafreundlich, sicher, Umwelt und Ressourcen schonend. Das sorgt für mehr Unabhängigkeit von Energieimporten, für mehr Versorgungssicherheit und stärkt die heimische Wirtschaft. Erneuerbare Energien tragen zu einer nachhaltigen Energieversorgung bei, stärken die Innovationskraft und schaffen beständig neue Arbeitsplätze.“

Diese Textpassage aus der Internetpräsenz des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit [1] zeigt, dass es mittlerweile nicht mehr um die Frage geht „ob“, sondern „wie“ erneuerbare Energien in Zukunft einen Beitrag zur Gesamtenergieversorgung leisten können. Unter diesem Gesichtspunkt spielt in zunehmenden Maße auch die Wirtschaftlichkeit eine entscheidene Rolle. In Bezug auf die Photovoltaik bedeutet dies unter anderem, die Material- und Produktionskosten in Zukunft soweit zu senken, dass auch ohne staatliche Subventionen eine wirtschaftliche Energiegewinnung möglich ist. Eine Möglichkeit zur Kostensenkung besteht z. B. in der Abkehr von Siliziumwafern als Absorbermaterial, welche aufgrund ihrer historisch gewachsenen Bedeutung in der Halbleiterindustrie die dominante Solarzellentechnologie darstellen. Dies ist unter anderem durch den Übergang zu Dünnschichttechnologien möglich. Bei diesen Technologien werden Absorber von nur wenigen Mikrometern Dicke auf kostengünstige Substrate wie Glas aufgebracht. Dies ermöglicht zum einen eine Einsparung von Materialkosten, zum anderen ist der Einsatz energiesparenderer Prozesstechnologien möglich. Als Absorber für Dünnschichttechnologien eignen sich hochabsorbierende Verbindungshalbleiter mit direkter Bandlücke wie die auf Kupfer basierenden Chalkopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Mit solchen Dünnschichtsolarzellen werden unter Laborbedingungen Wirkungsgrade von über 19% [2] und bei industriell gefertigten Modulen Wirkungsgrade von über 13% [3] erreicht. Ein weiterer Vorteil des Materialsystems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ besteht in der Möglichkeit, die Größe der Bandlücke und somit den Bereich des absorbierten Sonnenspektrums durch eine Variation des Gallium/Indiumverhältnisses gezielt einzustellen. So sind Bandlücken zwischen 1,05 eV (CuInSe_2) und 2,5 eV (CuGaS_2) möglich [4]. Die zur Zeit effizientesten Absorber sind $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Verbindungen mit einem geringen Galliumgehalt, welche eine Bandlücke zwischen 1,1 eV und 1,15 eV aufweisen und somit noch nicht optimal an das Sonnenspektrum angepasst sind. Eine möglicher Weg zur Effizienzsteigerung besteht daher im Übergang zu Chalkopyriten mit größerer Bandlücke. Ein anderer Ansatz, der auf den unterschiedlichen Absorbitionsbereich von Chalkopyriten verschiedener Komposition aufbaut, ist das Konzept der Tandemzelle. Mit einer solchen Zelle, deren oberer

1. Einleitung

Absorber aus CuGaSe_2 ($E_g=1,7\text{ eV}$) und deren unterer Absorber aus CuInSe_2 ($E_g=1\text{ eV}$) besteht, lassen sich theoretisch Wirkungsgrade von 28% erreichen [5]. Trotz des großen Potentials von Chalkopyriten als Solarzellenabsorber und dem damit verbundenen wissenschaftlichen Interesse ist die Physik der Chalkopyrite und der auf ihnen basierenden Solarzellen noch nicht vollständig verstanden. Ein bis zum jetzigen Zeitpunkt ungeklärter Aspekt stellt z. B. der Einfluss der Korngrenzen auf die elektronischen Eigenschaften des Absorbers und damit auf den Wirkungsgrad der Solarzelle dar. Dies ist hinsichtlich der Tatsache interessant, dass polykristalline Absorber gegenüber einkristallinen Absorbieren in Bezug auf den Wirkungsgrad gleiche Werte aufweisen und diese sogar übertreffen. So zeigen Solarzellen auf CuGaSe_2 -Basis sowohl für mono- als auch polykristalline Absorber Wirkungsgrade von etwa 10% [6]. Bei CuInSe_2 -Solarzellen hingegen weisen die Zellen mit polykristallinem Absorber mit 15% einen um 3% höheren Wirkungsgrad als Zellen mit monokristallinem Absorber auf [7, 8]. Obwohl dies zum Teil mit der intensiveren Forschung und Optimierung der polykristallinen Absorberschichten erklärt werden kann, wird dies auch den Eigenschaften der Korngrenzen in Chalkopyriten zugeschrieben.

Ausgehend von aktuellen Forschungsergebnissen ist es das Ziel dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen in Chalkopyriten aufzuklären. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Abhängigkeit der elektronischen von den strukturellen Eigenschaften gelegt. Um dieses Ziel zu erreichen, werden in dieser Arbeit CuGaSe_2 -Bikristalle mit makroskopischen Korngrenzen mittels Epitaxie hergestellt, strukturell charakterisiert und anschliessend hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften analysiert. In einem weiteren Schritt wird untersucht, inwieweit Natrium die elektronische Struktur der Korngrenze beeinflusst. Der Aufbau der Arbeit gliedert sich dabei wie folgt:

Kapitel 2 stellt kurz die physikalischen Grundlagen für das Verständnis der Arbeit dar. Dabei wird sowohl auf das Materialsystem CuGaSe_2 als auch auf chalkopyritbasierte Solarzellen und den derzeitigen Stand der Entwicklung eingegangen.

Kapitel 3 geht speziell auf Korngrenzen als Defekte in Halbleitern ein. Dabei wird zuerst ein Formalismus zur strukturellen Charakterisierung von Korngrenzen vorgestellt. Anschließend werden zwei zurzeit diskutierte Modelle für die elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen erläutert und der aktuelle Forschungsstand in Bezug auf Korngrenzen in Chalkopyriten aufgearbeitet.

Kapitel 4 beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsmethoden, mit welchen die Bikristalle mittels Epitaxie hergestellt wurden. Des Weiteren werden die Charakterisierungsmethoden vorgestellt, mit deren Hilfe die gewachsenen Bikristalle hinsichtlich der strukturellen und der elektronischen Eigenschaften untersucht wurden.

Kapitel 5 beginnt mit den Ergebnissen der strukturellen Untersuchungen an den GaAs-Substraten. Nach einer Erläuterung der Wachstumsmodelle und der hier durchgeführten Wachstumsprozesse wird untersucht, inwieweit eine Epitaxie und ein Wachstum makroskopischer Korngrenzen möglich war. Dazu wurden die Orientierungen der gewachsenen CuGaSe_2 -Bikristalle mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) bestimmt. Im Anschluss wird auf die Natriumpräparation eingegangen, wie sie an einigen Korngrenzen durchgeführt wurde, um den Einfluss von Natrium auf die elektronische Struktur der Korngrenzen zu untersuchen.

Kapitel 6 bildet den Hauptteil dieser Arbeit. In ihm werden systematisch durch Hall-

und Leitfähigkeitsmessung sowie Kelvinkraftmikroskopie (KPFM) die elektronischen Eigenschaften, der in Kapitel 5 strukturell charakterisierten Korngrenzen, untersucht und miteinander verglichen.

Kapitel 7 fasst die hier durchgeführte Arbeit zusammen.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit untersuchten Cu-basierenden Chalkopyrite insbesondere der von CuGaSe_2 eingegangen. Dies betrifft neben der Kristall- und Bandstruktur auch das Phasenverhalten und die intrinsischen Defekte. Anschliessend wird der Aufbau von Heterosolarzellen auf Chalkopyritbasis erklärt und deren Funktionsweise erläutert. Da im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls die Auswirkungen von Natrium auf die elektronische Struktur der Korngrenzen untersucht werden, soll an dieser Stelle ebenfalls kurz auf die aktuelle Diskussion über den Einfluss von Natrium auf den Solarzellenabsorber eingegangen werden.

2.1 Materialeigenschaften

2.1.1 Kristall- und Bandstruktur

CuGaSe_2 ist ein ternärer Verbindungshalbleiter und kristallisiert in der Chalkopyritstruktur (Abb. 2.1a). Dies bedeutet, dass die Struktur der CuGaSe_2 -Einheitszelle der zweier gestapelte Einheitszellen der Zinkblendestruktur entspricht. Die Kristallebenen der Kationen werden dabei abwechselnd mit Kupfer und Gallium besetzt. Die tetraedische Bindungsstruktur wird dabei von sp^3 -Hybridorbitalen realisiert [8]. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem Anion und den beiden Kationen kommt es zu einer Verzerrung der gesamten Einheitszelle, was sich sowohl in einer Stauchung entlang der c -Richtung als auch in einer Auslenkung der Selenatome in Richtung der Galliumatome zeigt. Die Länge der a -Achse beträgt $5,62 \text{ \AA}$ die der c -Achse 11 \AA [9]. Der beschriebene strukturelle Unterschied zwischen der Zinkblende- und Chalkopyritstruktur führt ebenfalls zu einem Unterschied in der Bandstruktur. Das tetragonale Kristallfeld und die Spin-Bahn-Wechselwirkung heben die dreifache Entartung des Valenzbandes auf. Dies führt zu drei, bei Raumtemperatur beobachtbaren Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband mit Energien von $1,68 \text{ eV}$, $1,75 \text{ eV}$ und $1,96 \text{ eV}$ [10]. Die ungewöhnlich geringe Bandlücke verglichen mit der von II-VI-Halbleitern wird als Bandlückenanomalie bezeichnet. Diese wird unter anderem mit der Anionenauslenkung und der repulsiven Wechselwirkung der Cu- d -Orbitalen mit den Se- p -Orbitalen erklärt, welche zu einer Anhebung des Valenzbandes führt [11, 12]. Bei isovalenter Substitution von Gallium und Selen durch Indium bzw. Schwefel bleibt die Chalkopyritstruktur erhalten. Bei dem so erhaltenen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ lässt sich in Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Elemente die Größe der Bandlücke einstellen.

2. Grundlagen

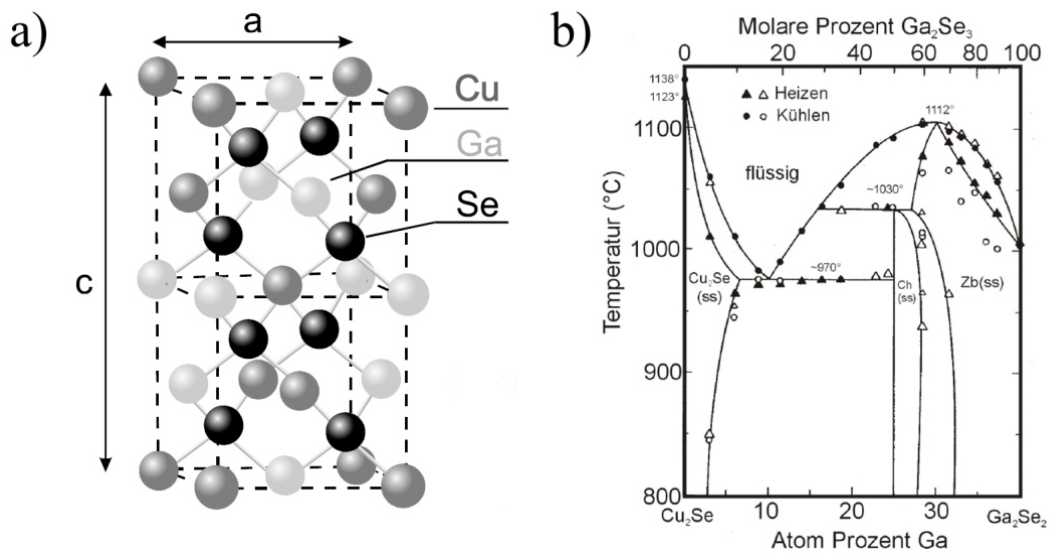


Abbildung 2.1: (a) CuGaSe₂-Einheitszelle (b) Pseudobinäres Schnitt im CuGaSe₂-Phasendiagramm nach [13]. Die CuGaSe₂-Phase ist mit „Ch(ss)“ (Chalkopyritstruktur, solid state) bezeichnet.

2.1.2 Phasenverhalten und Defekte

Abweichungen von der idealen Stöchiometrie bei CuGaSe₂ haben nicht zwangsläufig eine veränderte Struktur zur Folge, wie es der pseudobinäres Schnitt des Cu-Ga-Se Phasendiagramms zwischen (Cu₂Se)_{1-x} und (Ga₂Se₃)_x zeigt (Abb. 2.1b). Im thermodynamischen Gleichgewicht erstreckt sich bis 800°C der Existenzbereich der Chalkopyritstruktur von der stöchiometrischen Zusammensetzung bis zu einem [Ga]/[Cu]-Verhältnis von 1,38. Für kupferreichere Phasen kommt es zur Ausbildung von Cu₂Se und für galliumreiche Phasen von Ga₂Se₃. Der Kupferüberschuss führt zu einer Koexistenz der Kupferselenidphase und der stöchiometrischen CuGaSe₂-Phase. Für den Galliumüberschuss hingegen kann die Bildung einer Fremdphase nicht beobachtet werden [14]. Dies lässt auf einen Einbau des Galliumüberschusses ins phasenreine CuGaSe₂ unter Defektbildung schließen.

Native Defekte sind es auch, welche hauptsächlich die elektronischen Eigenschaften von CuGaSe₂ bestimmen. Dabei handelt es sich um zwölf Punktdefekte. So können die Gallium-, Kupfer- und Selenposition entweder unbesetzt bleiben (Leerstellen) oder durch die jeweils anderen Atome besetzt werden (Fehlbesetzung). Die dritte Möglichkeit besteht in der Besetzung von Zwischengitterplätze. Schon minimale Abweichungen in der Stöchiometrie von weniger als 0,1% führen dabei zu Defektkonzentrationen in einer Größenordnung von etwa 10^{19} cm^{-3} . In Tabelle 2.1 sind die Punktdefekte mit ihrer jeweiligen Bildungsenthalpie zusammengefasst. Aus den Bildungsenthalpien ist zu erkennen, dass die Bildung von Leerstellen und die Fehlbesetzung der Metallatome untereinander am wahrscheinlichsten erscheinen. Neben diesen Punktdefekten ist des Weiteren die Bildung von Defektkomplexen (z. B. V_{Se}-V_{Cu}) möglich. Aufgrund dieser Vielzahl möglicher De-

2.2 Chalkopyrite als Solarzellenabsorber

Tabelle 2.1: Tabelle mit den Bildungsenthalpien ΔH (eV) und dem Charakter (Akzeptor oder Donator) der einzelnen in CuGaSe_2 vorkommenden Punktdefekte.

Punktdefekt	Leerstellen			Zwischengitterplätze			Fehlbesetzungen					
	V_{Cu}	V_{Ga}	V_{Se}	Cu_i	Ga_i	Se_i	Cu_{Ga}	Ga_{Cu}	Cu_{Se}	Ga_{Se}	Se_{Cu}	Se_{Ga}
el. Charakter	A	A	D	D	D	A	A	D	D	D	A	A
ΔH (eV) [19]	2,7	2,5	2,6	4,6	9,9	23,7	2,1	2,3	7,4	3,7	8,1	3,4
ΔH (eV) [15]	0,7	2,8	-	3,4	-	-	1,4	4,2	-	-	-	-

fekte gestaltet sich eine Zuordnung von bestimmten Defekten zu in Experimenten beobachteten elektronische Eigenschaften als schwierig. Mit der Kupferfehlstelle wird häufig der p-leitenden Charakter von kupferhaltigen Chalkopyriten in Verbindung gebracht [15, 16]. Mit steigender Donatorenzahl, d. h. mit steigendem Fermilevel kann die Bildungsenthalpie der Kupferfehlstellen negativ werden [17]. Dies gilt als Grund dafür, dass eine Typinversion zur n-Leitung in CuGaSe_2 nicht möglich ist. Unklarheit herrscht auch bei der Ionisationsenergie der einzelnen Defekte. Photolumineszenzmessung an epitaktischen Schichten zeigen drei Akzeptoren mit Ionisationsenergien von 60 meV , 100 meV und 135 meV . Des Weiteren wurde ein flacher Donator mit einer Ionisationsenergie von 12 meV beobachtet [4]. Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an epitaktischen Schichten lassen auf zwei Akzeptoren mit Aktivierungsenergien zwischen $140\text{-}160 \text{ meV}$ und $30\text{-}60 \text{ meV}$ und einen flachen Donator schließen [18]. Der Akzeptor mit der niedrigen Ionisationsenergie wird häufig mit einer Kupferleerstelle assoziiert. Diese Annahme wird durch theoretische Berechnungen gestützt, welche für die Kupferleerstelle eine Ionisationsenergie von 10 meV berechnen [15].

2.2 Chalkopyrite als Solarzellenabsorber

2.2.1 Aufbau und Wirkungsweise einer Solarzelle auf Chalkopyritbasis

Der typische Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle auf Chalkopyritbasis ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die wesentliche Struktur stellt hierbei der Heterokontakt zwischen dem Chalkopyrit als p-leitenden Absorber und der n/n^+ dotierten $i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ -Fensterschicht dar. Unter Beleuchtung mit Energien $h\nu > E_g$ kommt es in der Absorberschicht zur Generation von Elektronen-Loch-Paaren. Aufgrund der direkten Bandlücke und der damit verbundenen hohen Absorption des AM1.5-Sonnenspektrums reichen hier bereits Absorberdicken von etwa $1 \mu\text{m}$. Die Ladungstrennung der generierten Elektronen-Loch-Paare erfolgt durch den p-n-Übergang zwischen Absorber und $i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ -Doppelschicht mit einer Dicke von 100 nm bzw. 400 nm . Neben einer hohen Leitfähigkeit ist auch eine maximale Transmission eine Anforderung an die Fensterschicht. Dies wird durch eine Bandlücke mit $E_g=3,2 \text{ eV}$ gewährleistet. Die $i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ -Doppelschicht hat eine Nettoladungsträgerkonzentration von 10^{17} cm^{-3} bzw. 10^{20} cm^{-3} , so dass sich die Bandverbiegung hauptsächlich in den Absorber erstreckt. In Verbindung mit der geringen Absorberdicke hat dies zur Folge, dass der Bereich der Ladungsträgergeneration und der La-

2. Grundlagen

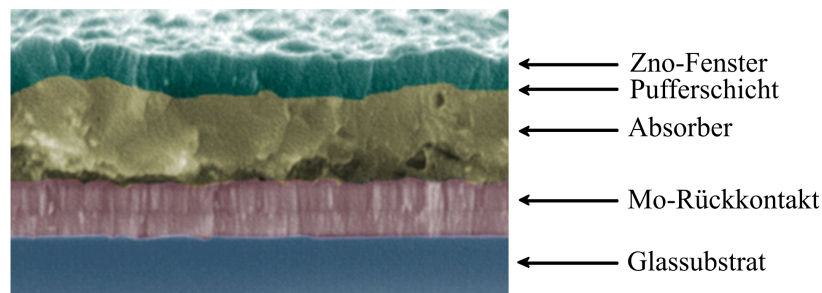


Abbildung 2.2: REM-Querschnitt einer typischen Chalkopyritsolarzelle [24].

dungsträgertrennung weitgehend zusammenfallen. In hocheffizienten Solarzellen befindet sich zwischen dem Absorber und der Fensterschicht eine 30-60 nm dicke Pufferschicht aus Cadmiumsulfid (CdS), welches im undotierten Fall leichte n-Leitung aufweist. Dies führt dazu, dass der wesentliche Heteroübergang zur Absorber/Pufferschicht Grenzfläche verschoben wird. Worauf der positive Einfluss der CdS-Pufferschicht als auch des intrinsischen Teils der ZnO-Fensterschicht beruht ist noch nicht endgültig geklärt. Bei der i-Zno-Fensterschicht gibt es Diskussionen, dass sie zu einer verringerten Defektbildung an der Grenzfläche zum Absorber [20] oder zu einer Verringerung des Parallelwiderstandverlustes beiträgt [21]. Bei der Pufferschicht wird neben einer besseren Bandanpassung zwischen Absorber und Fensterschicht [22] ebenfalls eine Passivierung von Defekten in der Grenzfläche diskutiert [23]. Die technische Realisierung dieser Heterostruktur kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Normalerweise wird als Substrat natriumhaltiges Fensterglas verwendet. Als Rückkontakt wird auf das Glas eine $1\ \mu m$ Molybdänschicht mittels Sputter-Prozess aufgebracht. Der ohmsche Rückkontakt zum Absorber wird durch eine dünne p-leitende $MoSe_2$ -Schicht realisiert, welche sich während des Absorberwachstums ausbildet [25]. Die Absorberschicht selbst kann mittels verschiedenster Depositionstechniken aufgetragen werden. Beispiele sind die physikalische Verdampfung der reinen Ausgangsmaterialien (physical vapour deposition, PVD) [26], die geschlossene chemische Gasphasenabscheidung (close spaced chemical vapour transport, CCSVT) [27], die metallorganischer Gasphasendeposition (metal organic chemical vapour deposition, MOCVD) [28], die Elektrodeposition [29] oder auch das Sputtern der Metalle und die nachfolgende Reaktion in Selenatmosphäre (rapid thermal processing, RTP) [30].¹ Die CdS-Pufferschicht wird anschliessend mittels chemischer Badabscheidung aufgebracht. Das Aufbringen der Fensterschicht erfolgt dann wiederum durch einen Sputterprozess. Der Frontkontakt besteht aus einer $10\ nm$ Nickelschicht gefolgt von einer Aluminiumschicht mit einer Dicke von $1\ \mu m$. Die Nickelschicht dient dazu eine Oxidation des Aluminiums durch den in ZnO enthaltenen Sauerstoff zu minimieren.

¹Die Metallorganische Gasphasenepitaxie und Molekularstrahlepitaxie werden als spezielle Techniken der MOCVD bzw. PVD in Abschnitt 4.1 genauer behandelt.

2.2.2 Der Einfluss von Natrium

Der Grund des vorteilhaften Einflusses von Natrium in Bezug auf die Effizienz der Solarzellen ist bis heute nicht vollständig geklärt. Der positive Einfluss wurde zufällig bei der Verwendung von Fensterglas (Kalk-Natron-Glas) als kostengünstige Alternative zum bis dahin als Substrat verwendete Borsilikatglas entdeckt [31]. Natriumoxid (Na_2O) ist neben Siliziumdioxid und Calciumoxid mit 12%-16% eines der Hauptbestandteile von Fensterglas. Die Diffusion von Natrium in den Absorber geschieht während des Hochtemperaturschritts des Absorberwachstums durch den Molybdänrückkontakt [32]. Das der positive Einfluss auf Natrium und nicht, wie zeitweilig diskutiert, auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Fensterglas oder sonstige, das Substrat betreffende Faktoren zurückzuführen ist, zeigen Präparationen, bei welchem Natrium erst nach dem Absorberwachstum in den Absorber eingebracht wurde [33, 34]. Hier wurde, genauso wie bei auf Fensterglas gewachsenen Absorbern, eine Verbesserung der Schichtleitfähigkeit festgestellt. Für den positiven Einfluss von Natrium werden sowohl strukturelle als auch elektronischen Veränderung des Absorbers diskutiert. Für den strukturellen Ansatz werden eine Verbesserung der Morphologie sowie eine Vergrößerung der Korngröße [35, 36, 37] als auch eine bevorzugte $(112)_{\text{tet}}$ -Orientierung² [38, 39, 40] der Kristallite angeführt. So soll Natrium in CuInSe_2 den Existenzbereich der Chalkopyritphase in Bezug auf die chemische Zusammensetzung erweitern, sowie die Kristallisationstemperatur erhöhen [41]. Die Ursache für die verbesserten Schichtleitfähigkeit kann entweder durch eine Passivierung der Korngrenzen oder auf eine effektiv erhöhte Ladungsträgerkonzentration aufgrund einer reduzierten Anzahl von Donatoren zurückgeführt werden [42]. Für eine Passivierung der Korngrenze sprechen Feldemissions-Augerelektronenspektroskopiemessungen an Absorbern, welche auf Fensterglas gewachsenen wurden. Hier wurden Natriumkonzentrationen von 0,1% im Absorbervolumen und 5%-20% an der Oberfläche gemessen [43]. Da jedoch innerhalb der einzelnen Kristallite kein Natrium nachweisbar war, wurde davon ausgegangen, dass das Natrium zur Korngrenze diffundiert. Eine effektive Erhöhung der p-Leitung soll hingegen auf eine, durch Natrium verursachte, Verringerung der kompensierenden Donatoren beruhen. Dies kann z. B. durch Natrium geschehen, welches Indium von einem nominellen Kupfergitterplatz verdrängt und so die Anzahl des kompensierenden Donators In_{Cu} verringert [39]. Dieser Na_{Cu} -komplex tritt dann als zusätzlicher Akzeptor mit einer Energie von 200 meV bei einfacher und 450 meV bei zweifacher Besetzung auf. Ebenfalls einen Akzeptor soll die natriuminduzierte Sauerstoffbesetzung einer Selenfehlstelle darstellen, welcher 130 meV oberhalb des Valenzbandes liegt [44]. Auch in diesem Fall wird mit der Selenfehlstelle ein kompensierender Donator passiviert. Obwohl die meisten Untersuchungen in Bezug auf Natrium an polykristallinem CuInSe_2 und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ durchgeführt wurden, konnten Effekte, wie eine erhöhte Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration auch an polykristallinem CuGaSe_2 beobachtet werden [37, 41].

²Mit dem Index „tet“ werden im Folgenden sämtliche kristallographischen Orientierungen verstanden, welche sich auf eine tetragonale Einheitszelle beziehen. Bei fehlendem Index beziehen sich die Orientierungen auf eine kubische Einheitszelle.

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

Der grundlegende Unterschied zwischen idealen und realen Kristallen ist das Vorhandensein von Defekten im realen Kristall. Sowohl die Art als auch die Anzahl der auftretenden Defekte im realen Kristall tragen somit wesentlich zu den Kristalleigenschaften bei. Defekte kann man zunächst in vier große Klassen einteilen, deren Ordnungskriterium die Dimensionalität des Defekts ist. Je nach dem in welcher Dimension die Symmetrie des Kristalls gebrochen ist, unterscheidet man atomare Defekte (0-dim), Liniendefekte und Versetzungen (1-dim), Flächendefekte (2-dim) und Volumendefekte (3-dim). Als Korngrenze bezeichnet man die Grenzfläche zwischen zwei identischen, aber beliebig orientierten Kristallen. Es handelt sich also bei einer Korngrenze um einen Flächendefekt, der ausschließlich bei polykristallinen Kristallen auftritt und den wesentlichen Unterschied zum Einkristall darstellt. In diesem Kapitel wird zuerst der Formalismus der kubischen Rotationen und des Koinzidenzgitter eingeführt und somit die Möglichkeit gegeben die Struktur von Korngrenzen zu beschreiben. Im folgenden Abschnitt wird ein Abriss über die elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen in Halbleitern und anschließend speziell in Chalkopyriten gegeben.

3.1 Formale Korngrenzenbeschreibung

3.1.1 Kubische Rotationen

Zur vollständigen Beschreibung der Korngrenze als Grenzfläche zweier Kristallite benötigt man zum einen die relative Orientierung der Kristallite zueinander und zum anderen die Lage der Korngrenzebene. Zur Beschreibung der Korngrenzenlage benötigt man lediglich zwei Parameter wie zum Beispiel zwei Winkel, welche die Korngrenzebene mit dem Einheitsvektor einschließt. Der noch fehlende dritte Winkel ergibt sich dann aus der Eulerbeziehung $\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma = 1$. Die relative Orientierung der Kristalle zueinander lässt sich durch die Rotation beschreiben, welche den einen Kristallit auf dem anderen abbildet. Einer der gebräuchlichsten mathematischen Formalismen zur Beschreibung einer solchen Rotation ist die Verwendung einer Rotationsmatrix

$$\widehat{R} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Die Spalten der Matrix \widehat{R} repräsentieren hierbei jeweils die Achsen des einen Kristalls im Koordinatensystem des anderen. Da es sich um eine orthonormale Matrix handelt, gilt für deren Elemente

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

$$\sum_{k=1}^3 a_{ik}a_{jk} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \sum_{k=1}^3 a_{kl}a_{km} = \delta_{lm}, \quad (3.2)$$

wobei $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ gilt. Aufgrund der Tatsache, dass das Skalarprodukt zwischen zwei Spalten Null ist, und dass $a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + a_{i3}^2 = 1$ gilt, benötigt man für die durch die Matrix \widehat{R} beschriebene Rotation lediglich drei unabhängige Parameter. Der Rotationswinkel θ aus der durch \widehat{R} beschriebenen Rotation ergibt sich aus der Spur der Matrix und es gilt:

$$\text{Spur}(\widehat{R}) = \sum_{i=1}^3 a_{ii} = 2 \cos \theta + 1. \quad (3.3)$$

Die Rotationsachse zeigt in Richtung des Vektors

$$\vec{c} = \{a_{32} - a_{23}, a_{13} - a_{31}, a_{21} - a_{12}\}. \quad (3.4)$$

Ein alternativer, in diesem Zusammenhang häufig benutzter Formalismus beruht auf der Verwendung von Quaternionen. Eine Quaternion ist ein Quadrupel $a = (a_0, a_1, a_2, a_3)$ mit $a_0, a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{R}$. Für die Menge der Quaternion ist in spezieller Weise eine Addition und Multiplikation definiert, die es ermöglicht Quaternionen als hyperkomplexe Zahlen mit 3 Imaginärteilen aufzufassen, so dass gilt $a = a_0 + a_1i + a_2j + a_3k$. Jeder Einheitsquaternion, d. h. für jede Quaternion für die gilt

$$a_0^2 + a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1 \quad (3.5)$$

ist die orthogonale Matrix

$$\widehat{A} = \begin{pmatrix} a_0^2 + a_1^2 - a_2^2 - a_3^2 & 2(a_1a_2 - a_0a_3) & 2(a_1a_3 + a_0a_2) \\ 2(a_1a_2 + a_0a_3) & a_0^2 - a_1^2 + a_2^2 - a_3^2 & 2(a_2a_3 - a_0a_1) \\ 2(a_1a_3 - a_0a_2) & 2(a_2a_3 - a_0a_1) & a_0^2 - a_1^2 - a_2^2 + a_3^2 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

zugeordnet. Diese Matrix entspricht einer Rotationsmatrix \widehat{R} , so dass die Einheitsquaternion $a = (a_0, a_1, a_2, a_3)$ eine Rotation mit einem durch $a_0 = \cos \frac{\theta}{2}$ gegebenen Winkel θ um einen Vektor $\vec{c} = \{a_1, a_2, a_3\}$ darstellt.

Prinzipiell lässt sich aufgrund der Symmetrie eines kubischen Kristalls dessen Gitter durch 24 verschiedene rechtshändige orthogonale Koordinatensysteme in $\langle 100 \rangle$ -Richtung beschreiben. Da für den zweiten identischen Kristall ebenfalls 24 verschiedene äquivalente Koordinatensysteme existieren, ergeben sich unter Berücksichtigung der Vertauschung beider Kristalle 1152 Beschreibungen für dieselbe relative Lage der Kristalle.

Bildet also eine Rotation R das Gitter K_1 des ersten Kristalls auf das Gitter K_2 des zweiten Kristalls ab und eine Rotation R' das Gitter K'_1 des ersten Kristalls auf das Gitter K'_2 des zweiten Kristalls, dann nennt man die Rotationen R und R' äquivalent, wenn gilt:

$$R' = SRT \quad \text{oder} \quad R' = SR^{-1}T \quad (3.7)$$

Hierbei sind S und T Rotationen im Kristallgitter K_1 , wobei S das Gitter K_1 auf K'_1 abbildet und RTR^{-1} das Gitter K_2 auf K'_2 [45]. Da äquivalente Rotationen dieselbe Superposition der Gitter beschreiben, ist es sinnvoll eine Rotation als „Repräsentant“ dieser Superposition auszuwählen. Man entscheidet sich für die Rotation, die für positive Komponenten von \vec{c} den kleinsten Drehwinkel aufweist und bezeichnet dieses Winkel-Achsen-Paar als „Disorientation“.

Grundsätzlich scheint bei der Superposition der beiden Kristalle die Wahl des Winkels und der Rotationsachse beliebig zu sein, was eine Klassifizierung der Korngrenzen unmöglich machen würde. Es zeigt sich aber, dass in der Realität bestimmte „Disorientationen“ bevorzugt auftreten. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des Konzeptes der Koinzidenzgitter erklärt werden.

3.1.2 Das Koinzidenzgitter

Betrachtet man die Überlagerung zweier Gitter mit gleicher Gitterkonstante, die einen gemeinsamen Gitterpunkt haben, dann ist es möglich durch Rotationen um Achsen durch diesen Punkt 3-dimensionale Übergitter aus koinzidierenden Gitterpunkten beider Gitter zu erzeugen. Diese Übergitter werden als Koinzidenzgitter (Coincidence Site Lattice, CSL) bezeichnet. Setzt man das Volumen der Einheitszelle der entstehenden Koinzidenzgitter zum Volumen der Einheitszelle des Einzelgitters ins Verhältnis, erhält man ungerade ganze Zahlen, die als Σ -Werte bezeichnet werden:

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der Einheitszelle des Koinzidenzgitters}}{\text{Volumen der Einheitszelle der Einzelgitter.}}$$

Jeder Σ -Wert ist einer bestimmten Rotation um eine Achse zugeordnet und ist daher zur Charakterisierung von Korngrenzen geeignet. Abbildung 3.1 zeigt die Entstehung eines Koinzidenzgitters bei einer Rotation eines kubischen Gitters von $36,87^\circ$ um die $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Hier entsteht ein Übergitter mit dem fünffachen Volumen der Einheitszelle im Vergleich zu denen der Einzelgitter.

Energetisch günstig ist es nun, wenn die Korngrenze durch eine Ebene mit möglichst hoher Dichte an Koinzidenzgitterpunkten verläuft. Dies lässt den Schluss zu, dass im Allgemeinen Korngrenzen mit kleinem Σ -Wert weniger Bildungsenergie benötigen. Anzumerken ist, dass bei Kristallen, deren Orientierungsunterschied weniger als 15° beträgt, die Korngrenze aus einer Aneinanderreihung von Versetzungen gebildet werden. Sie werden generell als Kleinwinkel- oder $\Sigma 1$ Korngrenzen bezeichnet.

Grimmer, Bollmann und Warrington wendeten den Formalismus der Rotationsmatrix und den der Quaternionen auf Koinzidenzgitter an [47, 45] und zeigten, dass in diesen Fällen die Rotationsmatrix die Form

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

$$\widehat{R} = \frac{1}{\Sigma} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

und die Einheitsquaternion die Form

$$A = (A_0, A_1, A_2, A_3) \quad \text{mit} \quad A_0^2 + A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 = \Sigma \quad (3.9)$$

hat. Bei A_{ij} und A_0, A_1, A_2, A_3 handelt es sich um teilerfremde ganze Zahlen. Sie zeigten auch, dass ab einem Σ -Wert von 11 mehr als ein Koinzidenzgitter mit gleichem Σ -Wert existieren kann. In diesem Fall werden die Σ -Werte durch Buchstaben (a, b, c ...) ergänzt. Für sämtliche Σ -Werte bis 101e wurden sowohl die Rotationsmatritzen als auch die Quaternionen berechnet und sind in der Literatur verfügbar [48].

Die exakte Koinzidenz zweier Kristalle an Korngrenzen ist eine mathematische Idealisierung und tritt an Korngrenzen realer Kristalle in der Regel nicht auf. Schon kleinste

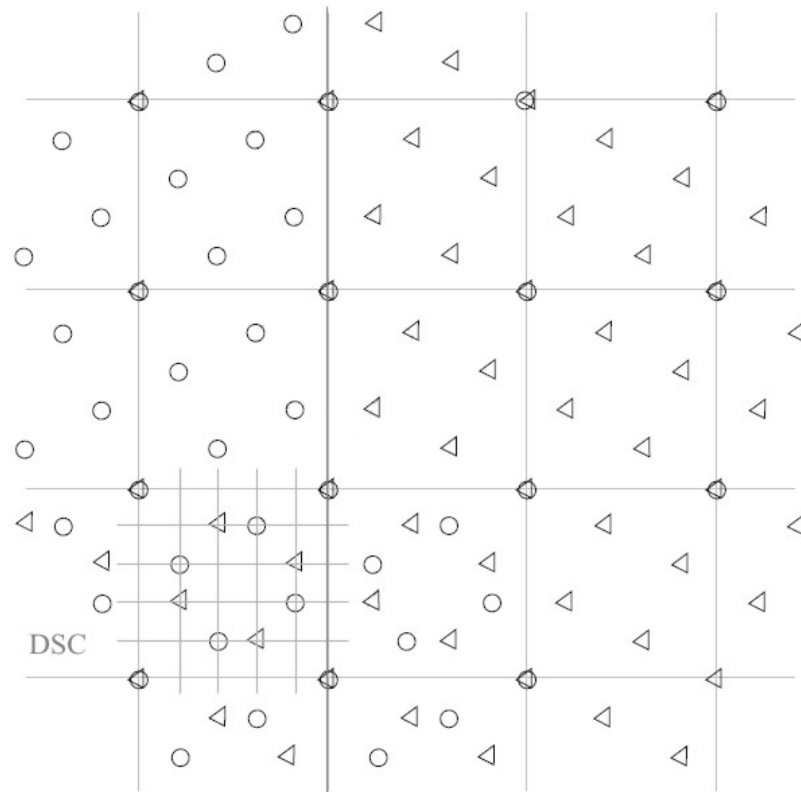


Abbildung 3.1: Koinzidenzgitter und DSC-Gitter zweier kubischer Gitter bei einem Orientierungsunterschied von $36,87^\circ$ bezüglich einer Rotation um die $\langle 100 \rangle$ -Achse [46].

Abweichungen vom Rotationswinkel θ oder von der Rotationsachse \vec{c} führen zum Verlust der Koinzidenz. Da es aber aus energetischer Sicht vorteilhaft ist, die Koinzidenz in so vielen Punkten wie möglich zu erhalten, werden Abweichung von der Koinzidenz durch den Einbau von Störungen im Korngrenzengitter kompensiert. Eine für Korngrenzen typische und ausschließlich dort auftretende Störung ist eine Versetzung, welche zwar die Koinzidenzpunkte verschiebt, deren Dichte aber nicht ändert. Sämtliche Vektoren, die eine solche Verschiebung zulassen, spannen das sogenannte DSC-Gitter (displacement shift complete) auf, welches als größtes Gitter angesehen werden kann, welches sämtliche Gitterpunkte erfasst (Abb. 3.1). Die Vektoren des DSC-Gitters werden sekundäre Korngrenzenversetzung genannt und besitzen am Ort des Versetzungsatoms eine Stufe, welche durch die Verschiebung des Koinzidenzgitters verursacht wird. Anschaulicher ausgedrückt bedeutet dies, dass bei der Verschiebung eines der Gitter um einen Einheitsvektor des DSC-Gitters die Koinzidenz erhalten bleibt.

Ein weiteres Phänomen in diesem Zusammenhang ist die Facettierung von Korngrenzen. Hierbei ist die geometrisch mögliche Korngrenze energetisch so ungünstig, dass sich statt ihrer energetisch günstige Korngrenzenbereiche mit hoher Koinzidenz bilden. Die Störungen im Gesamtgitter werden hierbei durch energetisch ungünstige Versatzstücke ausgeglichen [49].

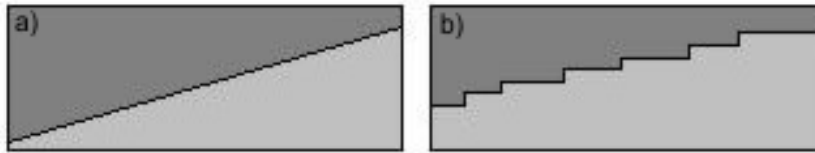


Abbildung 3.2: Erweist sich eine geometrisch mögliche Korngrenze (a) als energetisch ungünstig, kann es zur stückweisen Bildung energetisch günstigerer Korngrenzen kommen, welche zur Facettierung der Korngrenze führen (b).

3.2 Elektronische Eigenschaften von Korngrenzen

Nachdem im letzten Kapitel ein mathematischer Formalismus zur geometrischen Beschreibung von Korngrenzen vorgestellt wurde, stellt sich die Frage, was im „elektronischen Sinn“ unter einer Korngrenze zu verstehen ist. Während die strukturelle Korngrenze dadurch charakterisiert ist, dass die Gitterstruktur im Vergleich zur idealen Gitterstruktur der benachbarten Kristallite gestört ist, gestaltet sich eine elektronische Beschreibung der Korngrenze schwieriger. Damit ein Modell möglich ist, muss geklärt werden, was die hauptsächlichen Ursachen für den Unterschied der elektronischen Eigenschaften zwischen Korngrenze und benachbarten Kristalliten sind und wodurch sie beschrieben werden können, da neben der gestörten Gitterstruktur auch andere Mechanismen eine Rolle spielen. So können z. B. in Verbindungshalbleitern die Eigenschaften der Korngrenzen durch eine signifikante stöchiometrische Abweichung und damit veränderter elektronischer Eigenschaften im Vergleich zum idealen Kristall gekennzeichnet sein. Auch

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

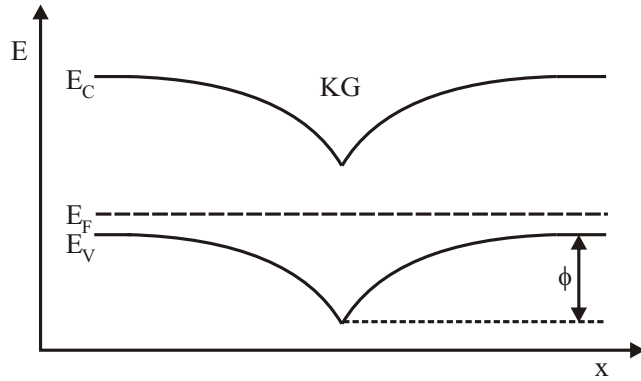


Abbildung 3.3: Bandverlauf in einem p-leitendem Halbleiter mit Korngrenze (KG). Die positiv geladenen Defekte an der Korngrenze führen zur Ausbildung einer Raumladungszone und zur Verbiegung des Valenzbandes (E_V) und Leitungsbandes (E_C) und einer daraus resultierenden Barriere der Höhe $\phi = qV_B$ für Löcher.

eine Segregation von Fremdatomen zur Korngrenze und eine damit einhergehende Veränderung der elektronischen Struktur ist möglich. Generell besteht das Problem, welche physikalischen Annahmen man in die Modellierung steckt.

3.2.1 Die doppelte Schottky-Barriere zur Beschreibung von Korngrenzen

Ein weithin akzeptiertes Modell für Korngrenzen ist, dass es sich um einen Bereich des reinen Halbleiters handelt, welcher durch eine ungewöhnlich hohe Anzahl an Defekten gekennzeichnet ist, welche ihre Ursache in der Unordnung der Atome an der Korngrenze und den dadurch vorhandenen freien Bindungen haben. Taylor et al. [50] nahmen diese Defekte als die hauptsächliche Ursache der elektrischen Eigenschaften der Korngrenze an. Freie Ladungsträger werden an der Korngrenze gebunden und verursachen dadurch eine elektrostatische Aufladung der Korngrenze. In Analogie zu einer symmetrischen Schottky-Barriere wird die Grenzflächenladung durch die Bildung einer entgegengesetzt geladenen Verarmungszone entlang der Korngrenze neutralisiert (Abb. 3.3). Das durch die Ladungstrennung hervorgerufene Potential V_B führt zu einer Bandverbiegung an der Korngrenze, welche als Barriere auf den Stromtransport wirkt.

Seto ging davon aus, dass bei einer genügend breiten Barriere der Stromfluß über die Barriere unter Vernachlässigung des Tunneleffektes durch thermionische Emission beschrieben werden kann [51]. Eine angelegte Spannung V die hauptsächlich über der Korngrenze abfällt, erhöht für die Ladungsträger auf der einen Seite der Korngrenze die Potentialbarriere und erniedrigt sie für die Ladungsträger der anderen Seite. Die dadurch entstehende Differenz zwischen Vorwärtsstrom J_V und Rückwärtsstrom J_R führt zum Nettostrom

$$J = J_F - J_R = qn \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp \left(-\frac{q}{kT} \left(V_B - \frac{1}{2}V \right) \right) - \exp \left(-\frac{q}{kT} \left(V_B + \frac{1}{2}V \right) \right) \right] \quad (3.10)$$

3.2 Elektronische Eigenschaften von Korngrenzen

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Spannung V zu gleichen Teilen über den beiden Seiten der Korngrenze abfällt. Ist der Spannungsabfall klein gegen die thermische Energie ($V \ll 2kT/q$) vereinfacht sich der Nettostrom zu:

$$J = q^2 n \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \right] V \quad (3.11)$$

Für die Leitfähigkeit folgt damit:

$$\sigma(T) \propto \frac{J}{V} \propto n T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \quad (3.12)$$

und die Mobilität

$$\mu = \frac{\sigma}{qn} \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right). \quad (3.13)$$

Es zeigt sich also, dass Leitfähigkeit und Mobilität thermisch aktivierte Prozesse darstellen, deren Aktivierungsenergie über die Barrierenhöhe ϕ bestimmt ist. Aufgrund dieses Modells gelang es das experimentell beobachtete Mobilitäts- und Leitfähigkeitsverhalten von polykristallinem Silizium [52] und GaAs [53] zu beschreiben. Im Folgenden wurde das Modell vielfach aufgegriffen und weiter entwickelt. Strunk et al. [54] untersuchten das Mobilitäts- und Leitfähigkeitsverhalten unter der Annahme, dass in polykristallinen Filmen die Barrierenhöhe von Korngrenze zu Korngrenze unterschiedlich ist. Die Autoren gehen von einer gaußförmigen Verteilung der Barrierenhöhe um eine mittlere Barrierenhöhe $\bar{\phi}$ aus. Des Weiteren nahmen sie an, dass der Stromtransport hauptsächlich über Korngrenzen mit kleiner Barrierenhöhe erfolgt, deren Einfluss mit niedrigerer Temperatur zunimmt. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass die Form der Gleichung 3.13 des Seto-Modells beibehalten wird, jedoch der Graph sich zu niedrigeren Temperaturen hin abflacht. Da bei Seto die Zustandsdichte an der Korngrenze einer δ -Funktion entspricht, untersuchten Baccarini et al. [55] inwieweit eine kontinuierliche Zustandsdichteverteilung an der Korngrenze die Messergebnisse besser widerspiegelt, bestätigten aber letztendlich Setos Annahme. Modifizierungen des Modells erfolgten dahingehend, dass neben der thermionischen Emission auch das Tunneln der Ladungsträger durch die Barriere berücksichtigt wurde [56, 57]. In diesem Fall ergibt sich der Nettostrom zu:

$$J = J_F - J_R = \frac{4\pi q m^* kT}{h^3} \left[\int_0^\infty f_F(E) \tau(E) dE - \int_0^\infty f_R(E) \tau(E) dE \right]. \quad (3.14)$$

Hierbei ist $\tau(E)$ die Transmissionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger durch die Barriere. Für kleine Spannungen ($V \ll 2kT/q$) gilt im Gleichgewicht mit

$$f_{F/R}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{1}{kT} \left(E - E_F \mp \left(\frac{qV}{2} \right) \right) \right)} \approx \exp\left(\frac{1}{kT} \left(-E + E_F \pm \left(\frac{qV}{2} \right) \right) \right) \quad (3.15)$$

und Gleichung A.12 für den Gesamtstrom über die Korngrenze mit einer Barrierenhöhe ϕ :

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

$$J = \frac{q^2 n}{kT} \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_0^\phi \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \tau_1(E) dE + \int_\phi^\infty \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \tau_2(E) dE \right] V. \quad (3.16)$$

Für Energien oberhalb der Barrierenhöhe ϕ ist die Transmissionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger $\tau_2(E) = 1$. Damit entspricht der zweite Term dem Anteil am Gesamtstrom, welchem thermionische Emission zu Grunde liegt (vgl. Gl. 3.11).

Weiterführende Untersuchungen an polykristallinem Silizium zeigten jedoch, dass vor allem bei Korngrößen über 60 nm , bei niedrigen Temperaturen [57], unter Beleuchtung [58] und bei hohen Dotierkonzentrationen [59, 60, 61] der temperatur- und dotierungsabhängige Widerstandsverlauf durch das Modell der doppelten Schottkybarriere nicht mehr korrekt wiedergegeben werden kann. Zum Anpassen der gemessenen Werte an die Theorie wurden daher zwei Faktoren f und n eingeführt [62], welche die effektive Richardsonkonstante $A = 4\pi q m^* k^2 / h^3$ bzw. die Barrierhöhen ϕ modifizierten, deren physikalische Ursache jedoch nicht gegeben werden konnte. Ein anderer Ansatz, der auf die Verwendung der Korrekturfaktoren verzichtet, nimmt an der Korngrenze eine zusätzliche rechteckige Barriere an, welche sich zwischen den durch die Raumladungszonen hervorgerufenen Barrieren befindet [57, 59, 60]. Neben Silizium konnten so auch die elektronischen Eigenschaften anderer polykristalliner Halbleiter wie z. B. Galliumarsenid [63], Galliumnitrid [64] und Germanium [65] beschrieben werden. Die Ursache der Rechteckbarriere ist noch nicht geklärt und wird im Wesentlichen mit zwei verschiedenen Ansätzen diskutiert. Beim ersten Ansatz wird angenommen, dass es im Bereich der strukturellen „Unordnung“ an der Korngrenze zur Ausbildung einer Phase mit größerer Bandlücke kommt [60, 61, 59]. Der andere Ansatz geht davon aus, dass die Rechteckbarriere hauptsächlich das Streupotential der Korngrenze widerspiegelt [57, 66, 67]. Als Ursache des Streupotentials werden sowohl Phononen- [57] und Coulombstreuung [67] als auch die Streuung an Punktdefekten, Verunreinigungen und/oder Potentialfluktuationen in Betracht gezogen [57, 66].

3.2.2 Das Korngrenzenmodell von Persson und Zunger

Obwohl das Modell der symmetrischen Schottky-Barriere das weitestgehend akzeptierte Modell zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften darstellt, gibt es, wie in der Einführung dieses Kapitels erläutert, noch andere Ursachen als geladene Defekte, welche die elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen bestimmen können. Ein alternatives Modell zur elektronischen Beschreibung der Korngrenzen in CuInSe_2 wurde 2003 von Persson und Zunger [68] vorgestellt. Grundlage dieses Modells bildet die Annahme der Autoren, dass die Korngrenzebene sich aus zwei zusammengefügt Oberflächen modellieren lässt, es sich also um eine Art „interne“ Oberfläche handelt. Demzufolge werden auch die elektronischen Eigenschaften der Korngrenze primär durch die Eigenschaften der sie bildenden Oberflächen bestimmt. Die Oberfläche von Chalkopyriten und damit auch die von CuInSe_2 weist im Gegensatz zu der anderen Halbleitern mit Zinkblende-Struktur einige Besonderheiten auf. Prinzipiell bilden sich bei Kristallen, welche auf einer Zinkblende-Struktur beruhen, bevorzugt unpolare (110)-Oberflächen, da die Bildung von

polaren Oberflächen mit der Ausbildung eines Dipols verbunden ist. Um den Dipol auszugleichen, ist die Bildung nativer Defekte und einer damit einhergehenden Rekonstruktion der Oberfläche verbunden. Experimentelle Untersuchungen an Chalkopyriten zeigen hingegen die bevorzugte Bildung von eigentlich polaren $(112)_{\text{tet}}$ - oder $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{\text{tet}}$ -Oberflächen. Der Grund hierfür liegt im Vorhandensein zweier unterschiedlicher Kationen-Typen, welche die Bildung ladungsneutralisierender Defekte bevorzugen. Jaffe et al.[69] zeigten mittels Lokale-Dichte-Näherung (Local Density Approximation, LDA), dass die zur Stabilisierung der polaren $(112)_{\text{tet}}$ -Oberfläche beitragenden Defekte entweder durch Kupferleerstellen gebildet werden, was in kupferarmen CuInSe_2 -Filmen der Fall ist, oder durch Kupferatomen auf Indiumleerstellen. Die Stabilisierung der $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{\text{tet}}$ -Oberfläche erfolgt durch Indiumatome auf Kupferleerstellen. Eine Korngrenze, welche aus durch Kupfervakanzen stabilisierten Oberflächen besteht, wird, Persson und Zunger folgend, ebenfalls ein Kupferdefizit aufweisen. Den Einfluss auf die elektronische Struktur der Korngrenze zeigten sie mittels LDA. Sie berechneten die Wellenfunktionen und deren Quadrate für das Valenzbandmaximum (E_V), das Leitungsbandminimum (E_C) und einen Zustand unterhalb des Valenzbandmaximums ($E_V - 1 \text{ eV}$) senkrecht zur $(112)_{\text{tet}}$ -Ebene, für die freie Oberfläche, den idealen Kristall und die Korngrenze (Abb. 3.4). Der Vergleich der Amplituden der Wellenfunktion zeigt, dass sie im Vergleich zum idealen Kristall sinnvoller Weise an der freien Oberflächen abklingt. An der Korngrenze hingegen sieht man, dass nur die Wellenamplitude des Valenzbandmaximums E_V verschwindet, also keine Ladungsträger (Löcher) an der Korngrenze existieren. Physikalisch kann dieser Sachverhalt wie folgt interpretiert werden:

Das Valenzbandmaximum im CuInSe_2 resultiert aus der Wechselwirkung zwischen $\text{Cu-}d$ -Orbitalen und $\text{Se-}p$ -Orbitalen, welche sowohl die bindenden als auch die antibindenden

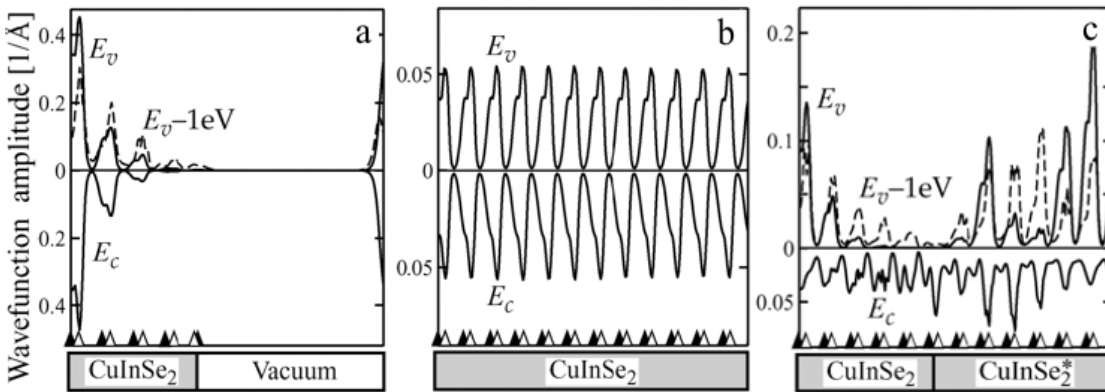


Abbildung 3.4: Darstellung der Amplitude der Wellenfunktionen senkrecht zur $(112)_{\text{tet}}$ -Ebene für die Energien am Valenzbandmaximum (E_V), Leitungsbandminimum (E_C) und für die Energie $E_V - 1 \text{ eV}$ für a) die freie Oberfläche b) für den idealen Kristall und c) für die kupferverarmte $(112)_{\text{tet}}$ -Korngrenzeebene. An der Korngrenze ist das Verschwinden der Wellenamplitude des Valenzbandmaximums zu erkennen. Die Dreiecke stellen die Lage der Kupfer-Indium Ebenen (\blacktriangle) und der Selenebenen (\triangle) dar [68].

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

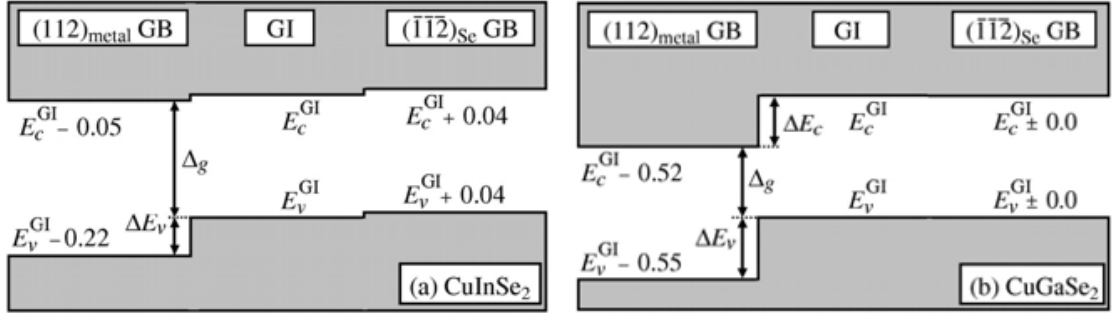


Abbildung 3.5: Schema der Energielage des Valenz- und Leitungsbandes für a) CuInSe₂ und b) CuGaSe₂ nach Persson und Zunger für die Korngrenzebene (GB) mit (112)_{tet}- und (112)_{Se}-Orientierung im Vergleich mit dem Einkristall (GI) [70]

Zustände des Valenzbandes formen. Die Abstoßung der Cu-*d*- und Se-*p*-Orbitale führt zu einer Anhebung des Valenzbandes. Bei fehlenden Kupferatomen kommt es zu einer Minimierung der Abstoßung und in Folge dessen zu einer Absenkung des Valenzbandmaximums zwischen 0,2-0,5 eV. Die Herabsetzung des Valenzbandmaximums stellt für die Löcher eine neutrale Barriere dar. Des Weiteren wurde der Einfluss von Natrium auf das elektronische Verhalten der Korngrenze untersucht. Obwohl Natrium prinzipiell die Kupferleerstellen besetzen kann, ist es aufgrund des fehlenden *d*-Orbitals elektrisch inaktiv, da auch in diesem Fall die Abstoßung der *d*- und *p*-Orbitale fehlt und die Gesamtsituation ist ähnlich der im Fall ausschließlich vorhandener Kupferleerstellen. Im Folgenden wurde ebenfalls neben der durch die (112)_{tet}-Flächen gebildeten Korngrenze auch die durch (112)_{Se}-Flächen gebildeten Korngrenzen in CuGaSe₂ und CuInSe₂ untersucht [70]. Für die durch (112)_{tet}-Flächen gebildeten Korngrenzen, welche durch Gallium bzw. Indium auf Kupferlücken stabilisiert werden, konnte weder für CuGaSe₂ noch für CuInSe₂ ein großer Einfluss auf die Energie des Valenz- und Leitungsbandes festgestellt werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass es bei Korngrenzenflächen mit (112)_{tet}-Orientierung neben der Absenkung des Valenzbandmaximums auch zu einer Absenkung des Leitungsbandminimums kommt. Bei CuGaSe₂ ist sowohl die Absenkung des Valenzbandmaximums als auch die des Leitungsbandminimums mit jeweils rund 0,52 eV stärker ausgeprägt als in CuInSe₂ in welchen die Absenkung des Leitungsbandminimums vernachlässigbar ist (Abb. 3.5). Dies führt in CuGaSe₂ neben einer erhöhten Barriere für Löcher an der Korngrenze zu einer attraktiven Wirkung der Korngrenze auf Elektronen.

3.3 Bisherige Ergebnisse zu Korngrenzen in Chalkopyriten

Trotz der vorhandenen Theorien und des großen Interesses an der Aufklärung der elektronischen Struktur von Korngrenzen in Chalkopyriten ist es bisher nicht gelungen, ein vollständiges Modell zu entwickeln, welches die experimentellen Ergebnisse qualitativ beschreiben kann. Es gilt zwar als gesichert, dass Korngrenzen keinen negativen Einfluss auf die Effizienz von Chalkopyritsolarzellen haben, aber der Mechanismus dahinter ist noch

3.3 Bisherige Ergebnisse zu Korngrenzen in Chalkopyriten

ungeklärt. So kann man von der simplen Annahme ausgehen, dass Verunreinigungen, die während des Wachstumsprozesses in den Absorber eingebaut werden, zur Korngrenze segregieren und sich dort sammeln. Dies hätte zur Folge, dass die Kristallite weitestgehend von Verunreinigungen und damit von Rekombinationszentren befreit sind. Während einige Messungen solch eine Segregation in Chalkopyriten beobachten [43] halten andere eine Segregation für eher unwahrscheinlich [71]. Ein anderer Ansatz ist, dass die Korngrenze nicht nur indirekt, sondern auch direkt die Rekombinationsrate reduziert. Dies ist theoretisch möglich, wenn an der Korngrenze eine Barriere für Majoritätsladungsträger existiert, welche die Löcher von der Korngrenze fernhält und eine attraktive Wirkung auf Elektronen hat und damit die Ladungsrekombination an der Korngrenze herabsetzt [72]. Computersimulation zeigen für den Fall einer geladenen Korngrenze und einer daraus resultierenden Raumladungszone eine Abnahme des Kurzschlussstroms und der Leerlaufspannung und schließen daher einen positiven Effekt der lediglich auf dem Vorhandensein einer geladenen Barriere beruht aus [73]. Auch Taretto et al. [74, 75] kommen zu dem Schluss, dass eher elektrisch inaktive Korngrenzen für hocheffiziente Solarzellen vonnöten sind. Für eine neutrale Barriere, wie sie Persson und Zunger vorschlagen, wurde hingegen eine Steigerung sowohl der Leerlaufspannung als auch des Kurzschlussstroms, im Vergleich zur geladenen Korngrenze, errechnet, wenn der sich aus den Kupfervakanzen ergebende Bandoffset mehr als 300 meV beträgt [76].

Anzunehmen ist, dass für polykristalline CuGaSe_2 -Filme, welche auf natriumhaltigen Glas gewachsen wurden, die in beiden Theorien vorhergesagte Barriere für Majoritätsladungsträger existiert. Dies bestätigen Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen, welche eine thermisch aktivierte Mobilität zeigen [41, 77]. Es ist aber nicht möglich aus den Messungen auf die Art der Barriere zu schließen, d. h. ob es sich um eine geladene oder ungeladene Barriere handelt. Des Weiteren sind auch keine Aussagen über die Barrieren an einzelnen Korngrenzen möglich. Dies hängt zum einen damit zusammen, dass die gemessene Barriere lediglich einen Mittelwert über sämtliche in der Probe enthaltenen Barrieren darstellt und zum anderen die einzelnen Barrieren mit unterschiedlicher Gewichtung zur Gesamtbarriere beitragen [54]. Aussagen über den Charakter einzelner Korngrenzen zu treffen, ist prinzipiell mit KPFM möglich, da hier aus der Veränderung der Austrittsarbeit an den Korngrenzen direkt auf Ladungen und damit auf eine Barriere an diesen geschlossen werden kann. KPFM-Messungen an Oberflächen zeigen für die überwiegende Anzahl der Korngrenzen eine Veränderung der Austrittsarbeit im Vergleich zu den Körnern, welche auf die Akkumulation von Ladungen an der Korngrenze zurückzuführen sind [78]. Bei KPFM-Messungen unter Beleuchtung konnten Marrón et al. [79] ein unterschiedliches elektronisches Verhalten einzelner Korngrenzen nachweisen und kamen somit zu dem Schluss, dass innerhalb eines polykristallinen Films verschieden Arten von Korngrenzen existieren. Die Ursache der verschiedenartigen Korngrenzen vermuteten sie in den unterschiedlichen Texturen der sie bildenden Körner. Kompositionsabhängige Messungen an ebenfalls auf natriumhaltigen Glas gewachsenen Cu(In,Ga)Se_2 -Filmen zeigen einen Einfluss des Gallium-Indium Verhältnisses auf die Barrierenhöhe. Für einen Galliumgehalt zwischen 28%-38% konnte eine mit steigendem Galliumgehalt fallende Barrierenhöhe gemessen werden [80]. Da bei Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen der höchste Wirkungsgrad bei Proben erreicht wird, bei denen ebenfalls die Barrierenhöhe am höchsten

3. Korngrenzen in Chalkopyriten

ist, wurde daraus geschlossen, dass Barrieren an Korngrenzen zur Effizienzsteigerung von Solarzellen beitragen.

Da eine Segregation von Natrium hin zu Korngrenzen vermutet wird [43, 81], ist bei den so durchgeführten Messungen nicht nachzuvollziehen, welcher Anteil an der Barriere auf Natrium zurückzuführen ist, und welcher inhärent für die gemessenen Chalkopyrite ist. Um den Einfluss von Natrium auf die Barrierenhöhe an Korngrenzen genauer zu untersuchen, wurden von Yan et al. [82] KPFM-Untersuchungen an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Filmen mit vorwiegender $(220/204)_{\text{tet}}$ -Orientierung durchgeführt. Hierzu wurde im selben Prozess $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sowohl auf natriumfreien als auch auf natriumhaltigen Glas gewachsen. Für das natriumfreie Glas zeigt sich, dass die Austrittsarbeit der Korngrenze zu der der Körner sich um weniger als 30 meV ändert. Für natriumhaltiges Glas hingegen zeigt sich eine Abnahme der Austrittsarbeit von rund 200 meV . Dies lässt für die Autoren den Schluss zu, dass das Natrium an der Korngrenze für das Entstehen einer Barriere für Majoritätsladungsträger verantwortlich ist. Im weiteren würde dies auch erklären, warum Solarzellen, deren Absorber auf natriumhaltigen Glas gewachsen wurden, hohe Effizienzen zeigen. Im Gegensatz dazu stellten Hanna et al. [83] in KPFM-Messungen an ebenfalls $(220/204)$ -orientierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Filmen auf natriumhaltigen Glas keine Abnahme der Austrittsarbeit fest. Im Gegenteil sehen sie einen Peak an der Korngrenze, welcher auf eine Barriere für Elektronen hinweist. Eine Abnahme der Austrittsarbeiten an Korngrenzen konnten sie jedoch an Filmen mit einer hauptsächlich $(112)_{\text{tet}}$ -Orientierung feststellen. Kathodolumineszenzmessungen an den selben Probe zeigten für die beiden Orientierungen eine unterschiedlich starke Lumineszenz an den Korngrenzen. Während für die $(112)_{\text{tet}}$ -Orientierung keine strahlende Rekombination an den Korngrenzen festgestellt werden konnte, zeigten die Korngrenzen in den $(220/204)_{\text{tet}}$ -orientierten Proben keinen signifikanten Unterschied zur Lumineszenz der Körner. Auch in dieser Arbeit wurde der Einfluss von Natrium auf Proben mit einer $(220/204)_{\text{tet}}$ -Orientierung untersucht. Hierzu wurde eine Film mit $(220/204)_{\text{tet}}$ -Orientierung auf natriumfreien Glas gewachsen und ebenfalls mit Kathodolumineszenz untersucht. In diesem Fall zeigen die Korngrenzen im Vergleich zu den Körnern eine geringere Intensität, d. h. einen geringeren Anteil an strahlender Rekombination. Für die Autoren lässt dies den Schluss zu, dass der positive Einfluss von Natrium auf die Passivierung der Korngrenzen zurückzuführen ist. Damit aber Natrium die Korngrenze passivieren kann, müssen die Filme in einer bestimmten Texturierung (in diesem Fall die $(220/204)_{\text{tet}}$ -Orientierung) vorliegen.

All diese Arbeiten zeigen, dass man für Chalkopyrite nicht von der „charakteristischen“ Korngrenze sprechen kann. Es ist eher so, dass die Korngrenzen in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern verschiedene elektronische Eigenschaften aufweisen. Ziel einer systematischen Untersuchung muss es daher sein, den Einfluss der einzelnen Parameter möglichst unabhängig von den anderen zu untersuchen. Als Parameter, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur haben, kristallisieren sich aufgrund der vorhergehend erwähnten Arbeiten folgende heraus:

- Komposition der Chalkopyrite: Hier ist sowohl das Verhältnis von Gallium und Indium untereinander als auch das Verhältnis dieser Elemente zu Kupfer gemeint. Der letzte Punkt ist dahingehend entscheidend, dass die von Persson und Zunger

3.3 Bisherige Ergebnisse zu Korngrenzen in Chalkopyriten

vorgeschlagene neutrale Barriere nur bei einem Kupferdefizit an der Korngrenze existiert. Messungen, welche von Hetzer et al. [84] durchgeführt wurden, scheinen, im Gegensatz zu anderen Messungen [71, 85], eine solche Kupferarmut an Korngrenzen zu bestätigen.

- Einfluss von Fremdatomen: In diesem Zusammenhang ist vor allem der Einfluss von Natrium gemeint, welcher, wie oben erwähnt, in der derzeitigen Literatur widersprüchlich dargestellt wird.
- kristallographische Struktur der Korngrenzen: Hiermit wird auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Korngrenzen eingegangen, welche sich bei verschiedenen texturierten Filmen bei KPFM- und Kathodolumineszenzmessungen zeigten. Dabei ist anzumerken, dass mit unterschiedlicher Texturierung auch unterschiedliche Σ -Werte einhergehen. Des Weiteren sei hier darauf hingewiesen, dass Persson und Zunger ihre Berechnungen für die $(112)_{\text{tet}}$ - und $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{\text{tet}}$ -Korngrenzebene durchführten, bei der es sich um den Spezialfall einer $\Sigma 3$ -Korngrenze handelt.

Es ist also nötig, Korngrenzen definierter Struktur, d. h. mit definiertem Σ -Wert, auf ihre elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen, und dabei die Möglichkeit zu haben, sowohl die Komposition als auch den Natriumgehalt zu beeinflussen. Die experimentellen Voraussetzungen müssen dahingehend gegeben sein, dass es sowohl möglich ist, geladene als auch ungeladene Barrieren an Korngrenzen zu vermessen. Als Lösung des ersten Problems bietet sich die Untersuchung von Bikristallen unterschiedlicher Orientierung und Stöchiometrie an. Hierdurch ist gewährleistet, dass ausschließlich die Eigenschaften einer definierten Korngrenze untersucht werden. Experimentell ist eine Verbindung aus KPFM- und Hallmessungen sinnvoll, da es durch Hallmessungen prinzipiell möglich ist, sowohl neutrale als auch geladene Barrieren zu bestimmen. Da es aber nicht möglich ist, die Ursache der Barriere zu verifizieren, bieten sich KPFM-Messungen an, welche eine Unterscheidung beider Barrieren zulässt.

Unter diesem Gesichtspunkt sind mehrere Arbeiten entstanden [86, 87, 88, 89], welche erste Ergebnisse zu definierten Korngrenzen liefern und als Grundlage für diese Arbeit dienen.

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Wachstums- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, um zum einen Einkristalle zu wachsen und zum anderen die entstandenen Korngrenzen auf ihre elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Als Wachstumsmethoden standen sowohl die metallorganische Gasphasenepitaxie (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy, MOVPE), als auch die Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) zur Verfügung. Das Wachstum von CuGaSe₂-Schichten mittels MOVPE ist ein für Einkristalle etabliertes Verfahren [90, 28] und konnte mit einigen Einschränkungen, auf welche im Kapitel 5.3 eingegangen wird, auf Einkristalle übertragen werden. Mit dieser Methode war es möglich, Proben mit ausreichender Größe, Reproduzierbarkeit und Homogenität zu wachsen, wie sie für die verwendeten Charakterisierungsmethoden vonnöten waren. Komplementär dazu wurden weitere CuGaSe₂-Schichten mittels MBE gewachsen. Dieses Wachstum ist ebenfalls Inhalt zahlreicher Veröffentlichungen [91, 92], musste aber im Gegensatz zum Wachstum mit der MOVPE erst etabliert werden. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Verwendung der reinen Elemente zur Verdampfung und im Wachstum unter Ultrahochvakuumbedingung (UHV), was eine Minimierung der Kontamination der Probe durch Fremdatome ermöglichte. Des Weiteren ist ein UHV-Transfer zum Kelvinkraftmikroskop gewährleistet. Die Kelvinkraftmikroskopie war zusammen mit der Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessung eine der hauptsächlich verwendeten Charakterisierungsmethoden. Mit ihr ist es möglich, neben der Topographie auch die Oberflächenpotentialverteilung einer Probe und damit Bandverbiegungen im Nanometerbereich zu vermessen. Die Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessung wurden als Ergänzung dazu benutzt, um auch neutrale Barrieren zu messen. Des Weiteren kamen im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zum Einsatz, deren Grundlage ein Rasterelektronenmikroskop bildet. Dabei handelt es sich um die EBSD-Analyse (Electron Backscatter Diffraction), welche dazu benutzt wurde, die relative Orientierung der beiden Körner untereinander zu bestimmen. Dies ist wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben nötig, um die Σ -Werte der in dieser Arbeit untersuchten Korngrenzen zu bestimmen.

4.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die metallorganische Gasphasenepitaxie stellt ein Verfahren zum Wachstum dünner Schichten einstellbarer Dicke dar. Der Name deutet bereits an, dass eine der Stärken dieses Verfahrens das kontrollierte Wachstum epitaktischer Schichten ist. Der prinzipielle Aufbau einer MOVPE-Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

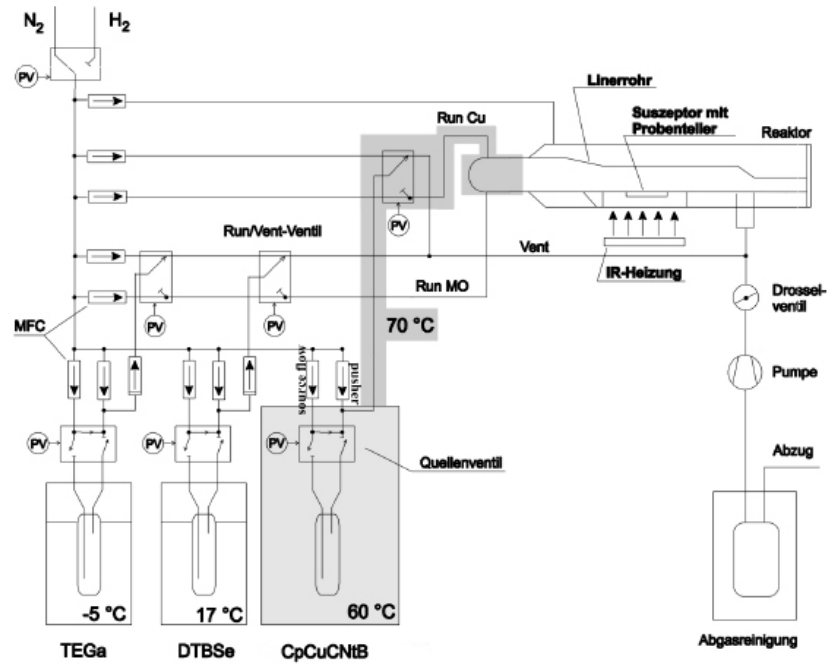


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der MOCVD-Anlage zum Wachstum von CuGaSe_2 . Die Zuleitungen der Metallorganika (Run Mo) führen in den Reaktor. Dabei wird die Leitung für den Kupferzufluss (Run Cu) separat auf 70°C geheizt (grau hinterlegt). Die Gasflüsse werden durch Massenflußregler (MFC) gesteuert. Mit Hilfe pneumatischer Ventile (PV) wird gesteuert, ob die Gasflüsse den Reaktor oder die Blindleitungen (vent) passieren [28].

Die Ausgangsverbindungen liegen als Precursor, d. h. als metallorganische Molekülverbindung vor, wobei auch die Ausgangsverbindungen als metallorganisch bezeichnet werden, bei welchen es sich tatsächlich um organische Verbindungen von Nichtmetallen handelt. Die Ausgangsverbindungen werden durch ein Trägergas über eine sich in einem Reaktor befindende, beheizte Substratoberfläche geleitet, auf welcher die Molekülverbindungen aufgrund der thermischen Energie aufbrechen und die die zur Bildung des Halbleiters benötigten Elemente freigeben. Ein wesentlicher Vorteil der MOVPE gegenüber anderen Wachstumsmethoden ist die Möglichkeit, durch eine präzise Einstellung der Gasflüsse Schichtparameter wie z. B. Schichtdicke und Komposition zu steuern. Des Weiteren ermöglicht das MOVPE Wachstum, in Abhängigkeit der Reinheit der Ausgangsverbindungen, qualitativ hochwertige Schichten herzustellen, ohne dabei auf Ultrahochvakuumbedingungen zurückgreifen zu müssen. Der laminare Gasfluss im Reaktor über eine große Fläche hinweg erlaubt zusätzlich die Verwendung großer Substrate und damit das Wachstum ausgedehnter Schichten. Hierbei wird die Homogenität des Wachstums durch einen rotierenden Substrathalter sichergestellt. Für die in dieser Arbeit benötigten CuGaSe_2 Schichten wurde eine kommerzielle Anlage der Firma Aixtron verwendet.

Die als Ausgangsverbindungen in Abbildung 4.2 verwendeten Metallorganika liegen in Edelstahlbehältern, so genannten „Waschflaschen“ vor.

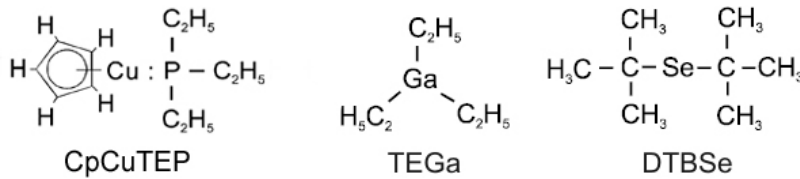


Abbildung 4.2: Strukturformeln der verwendeten Quellmaterialien. CpCuTEP: Cyclopentadienyl-Cu-Triethylphosphin, TEGa: Triethylgallium, DTBSe: Ditertiärbutylselenid.

Da der Kupferprecursor bei Raumtemperatur fest ist, wird dieser in einem Ofen auf 60°C vorgeheizt, um einen ausreichenden Dampfdruck zu gewährleisten. Bei Temperaturen über 80°C ist jedoch die Stabilität des Precursors nicht mehr gewährleistet. Um zu verhindern, dass sich der Kupferprecursor an den Zuleitungen zum Reaktor festsetzt, wird diese auf 70°C geheizt. Als Trägergas dient molekularer Wasserstoff, welcher vorher in einer Paladiumzelle gereinigt wird.

4.2 Molekularstrahlepitaxie

Neben der MOCVD stand als zweite Wachstumsmethode die Molekularstrahlepitaxie zur Verfügung. Diese Methode ist dazu geeignet, dünne, hochreine epitaktische Schichten herzustellen. Dies geschieht durch das Verdampfen hochreiner Quellmaterialien auf ein sich im Molekularstrahl befindenden Substrat. Dies setzt voraus, dass die mittlere freie Weglänge der Atome des Molekularstrahl größer ist als die geometrische Ausdehnung der Kammer. Dies und die Tatsache, dass die Menge Fremdatome, die sowohl die Epitaxie als auch die Reinheit der entstehenden Schicht beeinträchtigen, minimiert werden soll, setzen für die Anlage ein Ultrahochvakuum voraus (Abb. 4.3). Das Ultrahochvakuum wird in der in dieser Arbeit verwendeten Anlage durch eine Kombination von Turbomolekularpumpe und Titansublimationspumpe erreicht. Der erreichte Enddruck liegt im Bereich von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Aufdampfpraten wurde mittels einer Quarzwaage bestimmt, so dass durch die Variation der Quelltemperaturen kontrolliert Schichtdicken zwischen einigen Nano- und Mikrometern realisiert werden konnten. Dem Vorteil des UHV, dass die Proben zu keiner Zeit einer Kontamination ausgesetzt waren, steht der generelle Aufwand im UHV wie z. B. Proben transfer entgegen. Die Probengröße begrenzte sich bedingt durch den Probenhalter auf maximal 1 cm^2 .

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

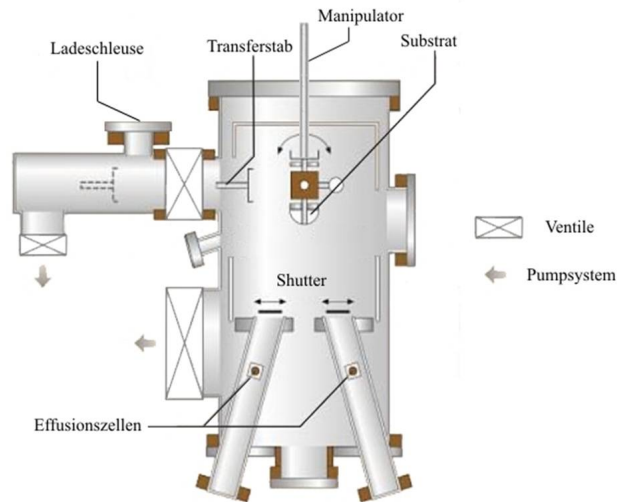


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau einer MBE-Anlage.

4.3 Rasterkraft- und Kelvinsondenkraftmikroskopie

4.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy, AFM) ist eines der zahlreichen Derivate des Rastertunnelmikroskops (STM). Wie bei diesem kann eine durch Piezoelemente gesteuerte Sonde eine Probenoberfläche im Nanometerbereich abrastern und so eine 3D-Darstellung der Oberfläche ermöglichen. Im Gegensatz zum STM, welches einen Tunnelstrom zwischen metallischer Spitze und Probe als Mess- oder Regelgröße benutzt und daher auf leitende Proben beschränkt ist, misst das AFM die Kraftwechselwirkung zwischen Sonde und Probe. Die Sonde ist in diesem Fall ein mit einer konischen Spitze besetzter Federbalken (Cantilever). Die Auslenkung des Cantilevers wird mit einem Laser gemessen, welcher von der Rückseite des Cantilevers in eine Vier-Quadranten-Photodiode reflektiert wird. Prinzipiell existieren zwei verschiedene Messmodi. Zum einen kann der Cantilever in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht werden (contact-mode). Die dabei auftretenden repulsiven Kräfte führen zu einer Verbiegung des Cantilevers, welcher durch die Photodiode detektiert und anschließend in Topographieinformationen umgewandelt werden kann. Die zweite Möglichkeit besteht darin den Cantilever auf seiner Resonanzfrequenz durch einen Piezo anzuregen. Die Resonanzfrequenz f ergibt sich aus der effektiven Masse m_{eff} des Cantilevers und dessen Federkonstante k :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}}. \quad (4.1)$$

Eine auf den Cantilever wirkende Kraft bedingt eine Änderung der Federkonstante k' und

4.3 Rasterkraft- und Kelvinsondenkraftmikroskopie

resultiert so in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu f' . Für kleine Amplituden gilt [93]:

$$k' = k - \frac{\partial F}{\partial z} \quad \Rightarrow \quad f' = f \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}}. \quad (4.2)$$

Ist er Kraftgradient $\partial F/\partial z$ klein gegen die Federkonstante k erhält man für die Frequenzverschiebung Δf :

$$\Delta f = f' - f \approx -f \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (4.3)$$

Für attraktive Kräfte, d. h. für $\partial F/\partial z > 0$ kommt es zu einer negativen Frequenzverschiebung und damit zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz. Sind die Kräfte repulsiv, dann vergrößert sich die Resonanzfrequenz. Das Prinzip dieses non-contact Modus ist es, durch die Abstandsregelung die auftretende Frequenzverschiebung konstant zu halten und so die Topographie der abgerasterten Probe abzubilden. In Abhängigkeit des Abstandes vom Cantilever zur Probe wirken auf diesen unterschiedliche Kräfte. Für Abstände größer als 5 nm dominieren langreichweitige attraktive Kräfte wie van-der-Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte und magnetische Kräfte. Nähert sich der Cantilever weiter der Probenoberfläche addieren sich zu diesen Kräften kurzreichweitige, interatomare Kräfte. Diese Kräfte können sowohl attraktive Kräfte aufgrund kovalenter Bindungen und Physisorption als auch repulsive Kräfte aufgrund der Pauliabstoßung von überlappenden Elektronenwellenfunktionen sein. Im Verlauf dieser Arbeit wurde ausschließlich im Regime der langreichweitigen Kräfte gearbeitet.

4.3.2 Kelvinsondenkraftmikroskopie

Bei der Kelvinsondenkraftmikroskopie (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM) handelt es sich um eine Erweiterung des Rasterkraftmikroskops, bei welcher neben der im *non-contact mode* gemessenen Topographie durch die Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe auch die Darstellung der Oberflächenpotentialverteilung möglich ist. Das Prinzip beruht auf der durch Lord Kelvin 1898 vorgestellten Methode zur Bestimmung des Kontaktpotentials U_{CP} zwischen einer Probe mit der Austrittsarbeit ϕ_1 und einer Sonde mit der Austrittsarbeit ϕ_2 [94, 95]. Bringt man zwei Metalle oder Halbleiter in elektrischen Kontakt, so gleichen sich die Fermi-niveaus E_F der beiden Materialien an, indem Elektronen vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit fließen (Abb. 4.4). Für die durch den Ladungstransfer entstehende Kontaktpotentialdifferenz gilt:

$$U_{CPD} = \frac{1}{e}(\phi_2 - \phi_1) = \frac{\Delta\phi}{e}. \quad (4.4)$$

Im Falle des KPFM wird die hochleitende Cantileverspitze als metallische Sonde zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz verwendet. Besteht zwischen der Probe und dem Cantilever eine Potentialdifferenz U , welche sowohl die Spitzen-Probenspannung als auch die Kontaktpotentialdifferenz beinhaltet, ergibt sich für die elektrostatische Kraft

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

zwischen Spitze und Probe

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2, \quad (4.5)$$

wobei es sich bei $\partial C/\partial z$ um die Ableitung der Kapazität nach dem Abstand des zwischen Cantileverspitze und Probe gebildeten Kondensators handelt. Wird die Spitzen-Probenspannung U_{DC} so gewählt, dass sie $U_{CPD} = \Delta\phi/e$ entspricht, kann die Kontaktpotentialdifferenz kompensiert und damit die elektrostatische Wechselwirkung minimiert werden. Das ständige Anpassen von U_{dc} an U_{CPD} wird erreicht, indem U_{dc} mit der Wechselspannung U_{ac} der Frequenz f_{ac} moduliert wird. Die Gesamtspannung zwischen Spitze und Probe beträgt dann

$$U = \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) + U_{ac} \sin(2\pi f_{ac} t), \quad (4.6)$$

so dass sich für die elektrostatische Kraft nach Gleichung 4.5:

$$F_{es} = F_{es}(dc) + F_{es}(f_{ac}) + F_{es}(2f_{ac}) \quad (4.7)$$

mit

$$F_{es}(dc) = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[\frac{1}{2} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 + \frac{U_{ac}^2}{4} \right] \quad (4.8)$$

$$F_{es}(f_{ac}) = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[\left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{e} \right) U_{ac} \sin(2\pi f_{ac} t) \right] \quad (4.9)$$

$$F_{es}(2f_{ac}) = \frac{\partial C}{\partial z} \frac{U_{ac}^2}{4} \cos(4\pi f_{ac} t) \quad (4.10)$$

ergibt. Die durch den ersten Term $F_{es}(dc)$ beschriebene statische Auslenkung verursacht eine permanente Verschiebung von Δf . Der zweite, mit der Frequenz f_{ac} oszillierende Term $F_{es}(f_{ac})$ kann hingegen zur Ermittlung von $\Delta\phi$ herangezogen werden. Die Kon-

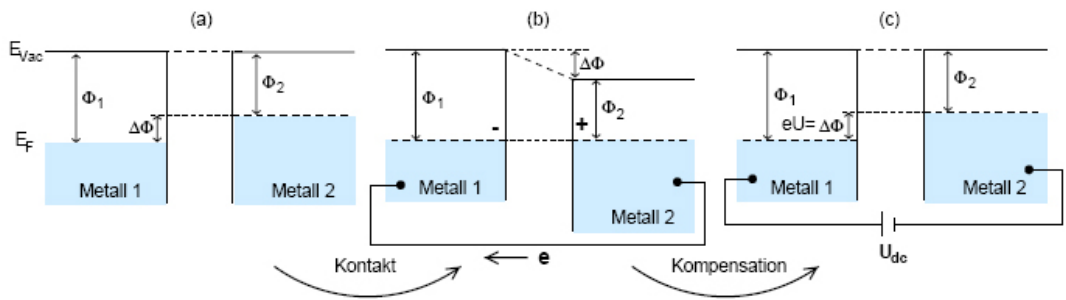


Abbildung 4.4: Energieniveaudiagramm ohne Kontakt, (b) nach externem elektrischem Kontakt und (c) nach dem Anlegen einer Gleichspannung U_{dc} zur Kompensation der Austrittsarbeitsdifferenz $\Delta\phi$ [96].

4.3 Rasterkraft- und Kelvinsondenkraftmikroskopie

taktpotentialdifferenz U_{CPD} erhält man über die Minimierung dieser Kraft durch Anlegen einer entsprechenden Gleichspannung U_{dc} . Der dritte Term $F_{es}(2f_{ac})$ beinhaltet neben U_{ac} noch den Kapazitätsgradienten und kann daher zur Kapazitätsspektroskopie, d. h. der lokalen Bestimmung von $\partial C/\partial z(U, z)$ [97], und zur Charakterisierung der Spitzen-Probengeometrie verwendet werden. Für die experimentelle Realisierung gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen die Frequenzmodulationsdetektion (FM-KPFM) [98] und zum anderen die Amplitudenmodulationsdetektion (AM-KPFM) [99]. Bei der Amplitudenmodulationsdetektion wird die mit f_{ac} oszillierende elektrostatische Kraft direkt über die Auslenkungsamplitude des Cantilevers mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Der Kelvinregler, bestehend aus einem Differenzverstärker und Integralregler variabler Zeitkonstante, gleicht dann dieses Signal auf Null ab, indem er die Gleichspannung U_{dc} auf die Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\phi/e$ einstellt. Als vorteilhaft und besonders sensitiv erweist es sich, wenn die Modulationsfrequenz f_{ac} so gewählt wird, dass sie mit der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilevers übereinstimmt, da dort auch bei kleinen Spannungen eine messbare Amplitude entsteht. Bei der Frequenzmodulationsdetektion hingegen wird die durch f_{ac} hervorgerufene periodische Verschiebung der Resonanzfrequenz der Cantileverschwingung detektiert. Wie aus Gleichung 4.3 hervorgeht, führt der Kraftgradient zwischen Spitze und Probe zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Der zusätzlich auftretende periodische Kraftgradient $\partial F_{es}(f_{ac})/\partial z$ verursacht eine Modulation der Frequenzverschiebung Δf , welche mit einem Lock-In-Verstärker detektiert und durch den Abgleich von U_{dc} mit U_{CPD} minimiert wird. In diesem Fall muss die Modulationsfrequenz f_{ac} so gewählt werden, dass sie hoch genug ist, um die AFM-Höhenregelung nicht zu beeinflussen, aber dennoch in der Bandbreite des Frequenzdemodulators liegt. Im Gegensatz zur Amplitudenmodulation beträgt die Modulationsspannung U_{ac} statt einiger hundert Millivolt 2-5 V. Dies hat den Nachteil, dass bei Messungen auf Halbleiteroberflächen Bandverbiegungen induziert werden können. Der Vorteil hingegen liegt in der Tatsache, dass anstatt auf die elektrostatische Kraft auf den Kraftgradienten geregelt wird, welcher stärker abstandsabhängig ist, was dazu führt, dass Mittelungseffekte durch Cantilevergeometrie und Probenstruktur einen wesentlich geringeren Einfluss auf das Messergebnis haben.

Abbildung 4.5 zeigt schematisch den Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten KPFM. Grundlage bildet ein kommerzielles Raumtemperatur-UHV-AFM der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH. Der Druck in der Kammer lag bei $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Prinzipiell ist es möglich, sowohl Proben als auch Cantilever im UHV zu heizen und durch Argon-Ionensputtern zu reinigen. Die Detektion der Cantileverschwingung erfolgt durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 980 nm und einer 4-Quadrantenphotodiode. Der Durchmesser des Laserspots auf der Rückseite des Cantilevers beträgt rund 30 μm und ist damit in der Größenordnung der Cantileverbreite, so dass eine Beleuchtung der Probe und eine dadurch verursachte Photospannung weitestgehend vermieden wird [96]. Die Messung der Kontaktpotentialdifferenz erfolgte mittels Amplitudenmodulationsdetektion. Durch den Frequenzgenerator wird die Wechselspannung U_{ac} mit der Frequenz f_{ac} erzeugt, welche der zweiten Resonanzfrequenz des Cantilever entspricht. Wie oben beschrieben wird die Auslenkungsamplitude durch einen Lock-In-Verstärker detektiert. Der Nullabgleich wird über einen Kelvinregler, einen Spannungsregler mit Proportional- und Integralteil,

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

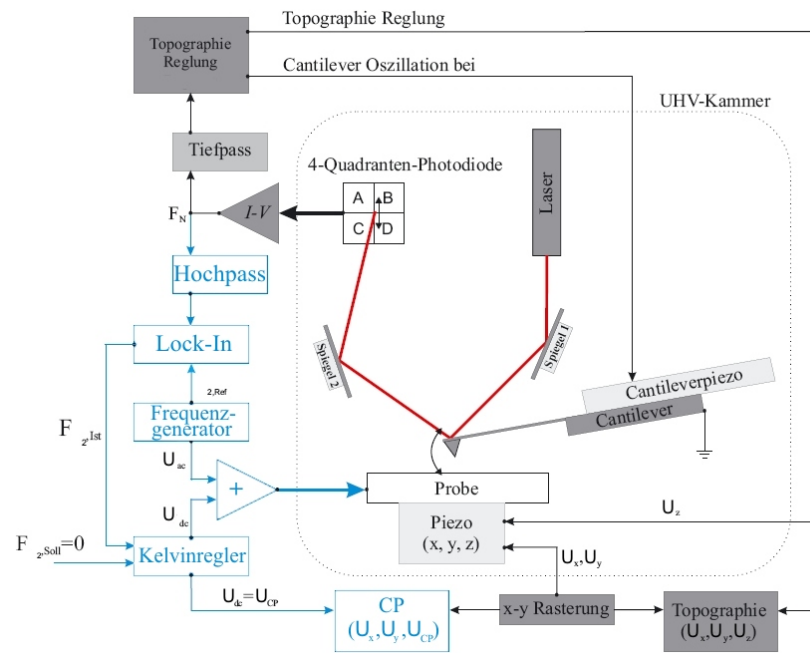


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des UHV-KPFM. Zur Bestimmung des Kontaktpotentials wird in diesem Aufbau die AM-KPFM-Detektionsmethode (blau markiert) verwendet [100].

realisiert. Die ursprüngliche Elektronik und Software von Omicron zur Steuerung des AFM und Aufnahme der Daten wurde während der Arbeit durch eine leistungsfähigere Elektronik von Nanonis ersetzt.

4.4 Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen

Wie in Kapitel 3.2.1 gezeigt wurde, ist es möglich, mit Hilfe der thermisch aktivierten Mobilität über die Korngrenze auf die durch sie verursachte Bandverbiegung $\Delta\phi_{GB}$ und damit direkt auf die Barriere für die Majoritätsladungsträger zu schließen. Durch den in Gleichung A.5 gezeigten Zusammenhang zwischen Mobilität, Ladungsträgerkonzentration und Leitfähigkeit ist es naheliegend, durch Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen die temperaturabhängige Mobilität zu bestimmen. Hier zeigt sich aber das Problem, dass im Gegensatz zu polykristallinen Proben bei Proben mit einer makroskopischen Korngrenze keine Probenhomogenität vorliegt. Dies hat zur Folge, dass eine Hall- und Leitfähigkeitsmessung nach der van-der-Pauw Methode über die Korngrenze nicht möglich ist, da diese eine Probenhomogenität voraussetzt. Dieses Problem wird im Folgenden dadurch umgangen, dass die einzelnen „Bestandteile“ des Bikristalls einzeln vermessen werden. Hierzu werden an den einzelnen Kristallen die Ladungsträgerkonzentration und Leitfähigkeit mittels der van-der-Pauw Methode bestimmt, während für die Korngrenze die Leitfähig-

keit durch eine Vierpunktmessung bestimmt wird. Aus den so erhaltenen Messgrößen kann dann im Folgenden auf die Mobilität der Korngrenze geschlossen werden. Sämtliche Messungen wurden in einem Heliumbad-Kryostaten der Firma Oxford Instruments durchgeführt, in dem ein supraleitender Magnet integriert ist. Laut Hersteller erreicht das System magnetische Flussdichten bis 8 Tesla. Die zu vermessenden Proben werden mit Hilfe eines Probenstabs in den Probenraum eingebracht. Die Temperatur der Probe lässt sich zwischen etwa 4 K und 350 K einstellen. Die Kühlung erfolgt durch einen Heliumgasstrom, das Gegenheizen durch eine im Gasstrom befindliche Heizung sowie einer Widerstandsheizung im Probenhalter. Zur Strom-Spannungsmessung wurden Messgeräte der Firma Keithley Instruments verwendet. Das Umschalten der Kontakte wurde durch eine Schaltkarte realisiert, welche die maximale anzulegende Spannung auf 6 V begrenzte. Die Steuerung der Messung erfolgte durch einen PC mittels LabVIEW.

4.4.1 Halleffekt

Befindet sich ein stromdurchflossener Leiter in einem stationären Magnetfeld, tritt senkrecht zum Magnetfeld eine Spannung U_H auf, welche nach ihrem Entdecker Hallspannung genannt wird. Die Ursache für die Spannung ist die Lorentzkraft \vec{F} , welche auf eine Ladung q wirkt, die sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} relativ zu einem Magnetfeld mit der Flussdichte \vec{B} bewegt, so das gilt:

$$\vec{F} = q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}). \quad (4.11)$$

Für einen in x-Richtung fließenden Strom in einem zur z-Richtung parallelen Magnetfeld, tritt in y-Richtung ein elektrisches Feld auf, welches die ablenkende Wirkung des

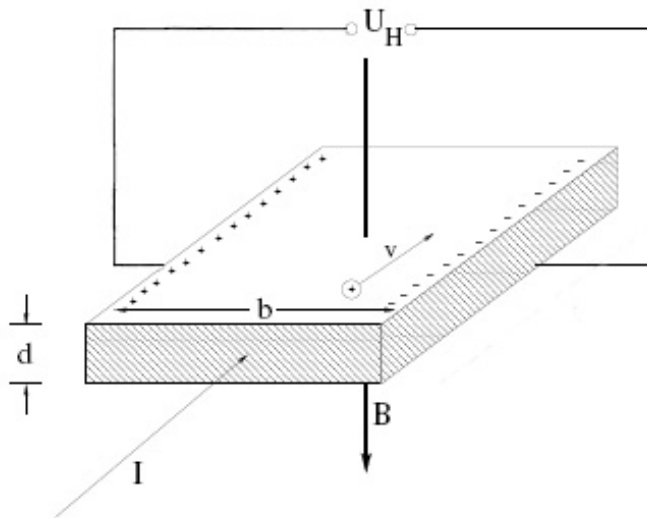


Abbildung 4.6: Entstehung der Hall-Spannung in einer Probe der Dicke d und Breite b .

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

Magnetfeldes kompensiert. Das elektrische Feld ist hierbei proportional zur Stromdichte j_x und zur magnetischen Flussdichte B_z :

$$E_y = v_x \cdot B_z = R_H \cdot j_x \cdot B_z. \quad (4.12)$$

Den Proportionalitätsfaktor R_H bezeichnet man als Hallkoeffizient. Für den allgemeinen Fall des elektrischen Transports sowohl durch Elektronen als auch durch Löcher ergibt sich der Hallkoeffizient zu:

$$R_H = r \cdot \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (4.13)$$

Hierbei ist r der Hall-Faktor. Er berücksichtigt den Unterschied zwischen Driftbeweglichkeit μ_d und Hallbeweglichkeit μ_h . Der Hall-Faktor ist temperaturabhängig und liegt in Abhängigkeit vom auftretenden Streumechanismus zwischen 1 und 2 [101]. Da für I-III-VI₂ Verbindungen keine theoretischen Berechnungen zum Hall-Faktor existieren wird für diese Arbeit $r = 1$ angenommen.

Da im Temperaturbereich der hier durchgeführten Messungen die durch die ionisierten flachen Donatoren abgegebenen Elektronen lediglich die in höherer Konzentration vorhandenen Akzeptoren absättigen und damit nicht zur Leitung beitragen (vgl. Abschnitt A.3) vereinfacht sich die Hallkonstante zu

$$R_H = \frac{1}{ep}. \quad (4.14)$$

Gleichung 4.12 zeigt, dass sich durch

$$I_x = j_x \cdot d \quad \text{und} \quad U_y = E_y \cdot b \quad (4.15)$$

der Hallkoeffizient direkt aus zugängliche Messgrößen errechnen lässt, wobei b die Breite und d die Dicke der Probe ist. Der Hallkoeffizient ergibt sich zu

$$R_H = \frac{U_y \cdot d}{I_x \cdot B_z}. \quad (4.16)$$

4.4.2 van-der-Pauw Methode

Der Vorteil der von van-der-Pauw vorgestellten Methode [102, 103] zur Durchführung von Hallmessungen gegenüber anderen Hall-Messmethoden besteht darin, dass es mit ihr möglich ist, Messungen an Schichten mit beliebiger Geometrie durchzuführen. Dennoch muss die Probe für diese Methode einige Anforderungen erfüllen. So muss die Schichtdicke homogen und klein gegenüber dem Abstand der Kontakte sein. Die vier Kontakte müssen weiterhin klein gegenüber der Probenfläche sein und sich am Rand der Probe befinden, d. h. sie dürfen nicht von der eigentlichen Probenfläche umschlossen werden. Des Weiteren muss die Probe homogen sein, was bedeutet das keine abgeschlossenen Flächen anderen Materials oder anderer Materialeigenschaften die Probenfläche unterbrechen dürfen. Die eigentliche Messung findet dann in zwei Schritten statt, wobei zum

einen der Hall-Koeffizient und damit die Ladungsträgerkonzentration und zum anderen die Leitfähigkeit der Probe bestimmt wird.

Bestimmung des Hall-Koeffizienten

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, kann bei Halleffekt Messungen aus der Ablenkung von bewegten Ladungen in einem Magnetfeld auf die Ladungsträgerkonzentration einer leitenden Schicht geschlossen werden. Bei der van-der-Pauw Messung wird hierzu bei eingeschaltetem Magnetfeld zwischen zwei nicht benachbarten Kontakten der Probe (Abb. 4.7) ein Strom eingepreßt und am anderen Kontaktpaar die durch Lorentzkraft hervorgerufene Spannung gemessen. Pro Magnetfeldrichtung ergeben sich so durch Vertauschung der Kontakte und Stromrichtungen je vier Einzelmessungen (Tabelle 4.1). Wird durch die jeweils gleichen Kontaktpaare der gleiche Strom eingepreßt ergeben sich zwei Hallkoeffizienten R_{HC} und R_{HD} für die nach Gleichung 4.16 gilt:

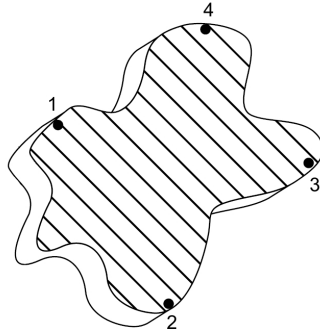


Abbildung 4.7: Beispiel einer für van-der-Pauw Messungen kontaktierten Probe.

$$R_{HC} = \frac{U_2 - U_1 + U_5 - U_6}{4} \frac{d}{BI_1} \quad (4.17)$$

$$R_{HD} = \frac{U_3 - U_4 + U_8 - U_7}{4} \frac{d}{BI_2}, \quad (4.18)$$

wobei d die Dicke der Probe, B die magnetische Flussdichte und I_i mit $i = 1, 2$ die eingepreßte Stromstärke bezeichnen. Unter Berücksichtigung der Fehler für die Einzelmessungen nach der Gleichung:

$$\Delta F(x_1 \dots x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (4.19)$$

errechnet sich der Hallkoeffizient R_H als gewichtetes Mittel der beiden Einzelmessungen zu:

$$R_H = \left(\frac{R_{HC}}{\Delta R_{HC}^2} + \frac{R_{HD}}{\Delta R_{HD}^2} \right) \cdot \Delta R_H^2 \quad \text{mit} \quad \Delta R_H^2 = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta R_{HC}^2} + \frac{1}{\Delta R_{HD}^2} \right)}. \quad (4.20)$$

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

Tabelle 4.1: Bezeichnung der Hall-Spannungen

Magnetfeldrichtung	Spannung zwischen	Stromrichtung	Spannungsbezeichnung
↑↑	4 und 2	1 nach 3	U_1
↑↑	4 und 2	3 nach 1	U_2
↑↑	1 und 3	4 nach 2	U_3
↑↑	1 und 3	2 nach 4	U_4
↓↓	4 und 2	1 nach 3	U_5
↓↓	4 und 2	3 nach 1	U_6
↓↓	1 und 3	4 nach 2	U_7
↓↓	1 und 3	2 nach 4	U_8

Neben des Hallkoeffizienten kann unter Beibehaltung der Kontakte im Folgenden auch die Leitfähigkeit der Probe bestimmt werden.

Bestimmung der Leitfähigkeit

Für die Leitfähigkeitsmessung wird bei ausgeschaltetem Magnetfeld zwischen zwei benachbarten Kontakten der zu vermessenden Probe (Abb. 4.7) ein Strom angelegt, während an den andern beiden Kontakten der Spannungsabfall gemessen wird. Unter Berücksichtigung der Vertauschung der Kontakte und des Wechsels der Stromrichtung ergeben sich wiederum acht Einzelmessungen (Tabelle 4.2), bei denen jeweils der Quotient R aus Spannung U und Stromstärke I gebildet wird. Hieraus lassen sich zwei Gesamtwiderstände der Form:

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (4.21)$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4} \quad (4.22)$$

berechnen. Sind die für die van-der-Pauw Methode notwendigen Bedingungen berücksichtigt, so erfüllen die Widerstände R_A und R_B die van-der-Pauw Gleichung

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_A\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_B\right) = 1. \quad (4.23)$$

Neben der Probendicke d geht in die Gleichung auch der spezifische Widerstand ρ ein. Dieser kann dann numerisch mit Hilfe eines iterativen Verfahrens berechnet werden [104]. Nach Gleichung A.5 ist es mit der Kenntnis der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration möglich, die Mobilität der einzelnen Kristalle zu bestimmen.

Tabelle 4.2: Bezeichnungen der Einzelwiderstände in der Leitfähigkeitsmessung nach van-der Pauw.

Spannung	Stromrichtung	Widerstand U/I
$V_4 - V_3$	1 nach 2	$R_{12,43}$
$V_3 - V_4$	2 nach 1	$R_{21,34}$
$V_1 - V_4$	2 nach 3	$R_{23,14}$
$V_4 - V_1$	3 nach 2	$R_{32,41}$
$V_2 - V_1$	3 nach 4	$R_{34,21}$
$V_1 - V_2$	4 nach 3	$R_{43,12}$
$V_3 - V_2$	4 nach 1	$R_{41,32}$
$V_2 - V_3$	1 nach 4	$R_{14,23}$

4.4.3 Bestimmung der Leitfähigkeit und Mobilität der Korngrenze

Um die Leitfähigkeit der Korngrenze zu bestimmen, wird über den gesamten Bikristall eine Vierpunktmessung in der Weise durchgeführt, dass zwischen den beiden mittleren Kontakten die Korngrenze liegt (Abb. 4.8). Wird über die beiden äußeren Kontakte ein Strom eingepreßt, kann so über die beiden mittleren Kontakte der Spannungsabfall stromlos über die Korngrenze gemessen werden. Aus der Kenntnis der Stromstärke und des Spannungsabfalls sowie aus der Geometrie der Probe ist es daher möglich, die Leitfähigkeit des Bikristalls zu bestimmen.

In die so gemessene Leitfähigkeit geht neben den Leitfähigkeiten der beiden Kristalle auch die Leitfähigkeit der Korngrenze ein. So ist es prinzipiell möglich, den gesamten Bikristall als Reihenwiderstand der Widerstände R_1 und R_2 der beiden Kristalle und des Widerstandes R_{KG} der Korngrenze zu betrachten. Für einen wie in Abbildung 4.8 schematisch dargestellten Bikristall ergibt sich für den Gesamtwiderstand R_G :

$$R_G = R_1 + R_2 + R_{KG} = \frac{1}{\sigma_1} \frac{l_1}{db} + \frac{1}{\sigma_2} \frac{l_2}{db} + \frac{1}{\sigma_{KG}} \frac{l_{KG}}{db} \quad (4.24)$$

und damit für die Leitfähigkeit und Mobilität (Gleichung A.5) der Korngrenze

$$\sigma_{KG} = \frac{l_{KG}}{d} \left(bR_G - \frac{l_1}{d\sigma_1} - \frac{l_2}{d\sigma_2} \right)^{-1} \quad (4.25)$$

$$\Rightarrow \mu_{KG} = \frac{\sigma_{KG}}{ep_{KG}} \quad (4.26)$$

Obwohl die Annahme einer Reihenschaltung von Widerständen für den Bikristall physikalisch sinnvoll erscheint und die Berechnungen der Leitfähigkeit und Mobilitäten mathematisch korrekt ist, ist zu erkennen, dass in Gleichung 4.25 und 4.26 Parameter auftauchen, die nicht ohne weiteres zugänglich sind oder/und einer Diskussion bedürfen. So muss geklärt werden, was unter einer Länge l_{KG} und der Ladungsträgerkonzentration p_{KG} der Korngrenze zu verstehen ist. Des Weiteren kann nicht ohne weiteres angenommen werden, dass es zu keinen Abweichung in der Geometrie des realen Kristalls und des

4. Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

in Abbildung 4.8 schematisch dargestellten Bikristalls kommt.

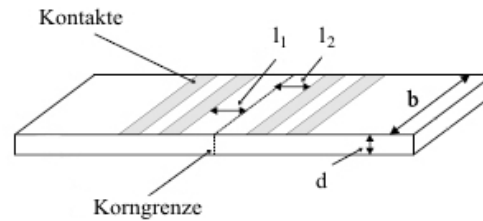


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Kontaktierung eines Bikristalls bei einer Vier-Punkt-Messung. Hierbei ist b die Breite der Korngrenze und der beiden Kristalle, l_1 und l_2 der Abstand der beiden inneren Kontakte zur Korngrenze und d die Dicke des Bikristalls.

Diese Probleme werden in den anschließenden Kapitel an den einzelnen Korngrenzen diskutiert.

4.5 Elektronenrückstreuung

Die Elektronenrückstreuung (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) ist ein Verfahren deren Grundlage das Rasterelektronenmikroskop (REM) bildet. Beim REM werden Elektronen, welche meistens mittels einer Glühkathode erzeugt werden, in einem elektrischen Feld auf mehrere Kilovolt beschleunigt und durch Magnetspulen fokussiert auf eine Probe gelenkt. Dabei kommt es an der Oberfläche der Probe zu verschiedenen Wechselwirkungen, welche detektiert werden können und so Aussagen über physikalische Eigenschaften der Probe erlauben. Neben Aussagen über die Topographie und Elementzusammensetzungen aus der Analyse der Sekundärelektronen bzw. der charakteristischen Röntgenstrahlung ist auch das oben genannten Analyseverfahren möglich.

Bei der EBSD-Analyse trifft der fokussierte Elektronenstrahl des REM die zu untersuchende Probe unter einem Winkel von 20° . Treffen die Elektronen des Strahls auf die Atome des Gitters können sie an diesen inelastisch in beliebige Raumrichtungen gestreut werden. Ein Teil der gestreuten Elektronen wird dabei so auf die Gitterebenen des Kristalls treffen, dass sie die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.27)$$

erfüllen und dort elastisch gestreut werden. Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge der Elektronen, d den Netzebenenabstand und n die Ordnung. Die gestreuten Elektronen bilden hierbei in Abhängigkeit des Netzebenenabstandes Paare von Kossel-Kegeln, welche sich senkrecht zur jeweiligen Netzebene ausbreiten und einen halben Öffnungswinkel von $90^\circ - \theta$ besitzen. Dort wo die Kossel-Kegel einen Fluoreszenzschirm treffen, entstehen leuchtende Parabeln, welche als Kikuchilinen bezeichnet werden. Aufgrund der großen Öffnungswinkel der Kegel stellen sich die Kikuchilinen als parallele Geraden dar. Aus

der Gesamtheit aller Kikuchilinen ergibt sich das Kikuchimuster. Die Kikuchilinen werden mit den Millerindizes der sie erzeugenden Netzebenen bezeichnet. Die Schnittpunkte der Kikuchilinen repräsentieren die Zonenachsen. Zur Auswertung wird das aufgenommene Kikuchimuster mittels Software mit theoretisch berechneten Kikuchilinen gleicher Kristallstruktur verglichen und so die Orientierung bestimmt. Durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl kann an jedem Punkt der Probe ein Beugungsbild aufgenommen und ausgewertet werden.

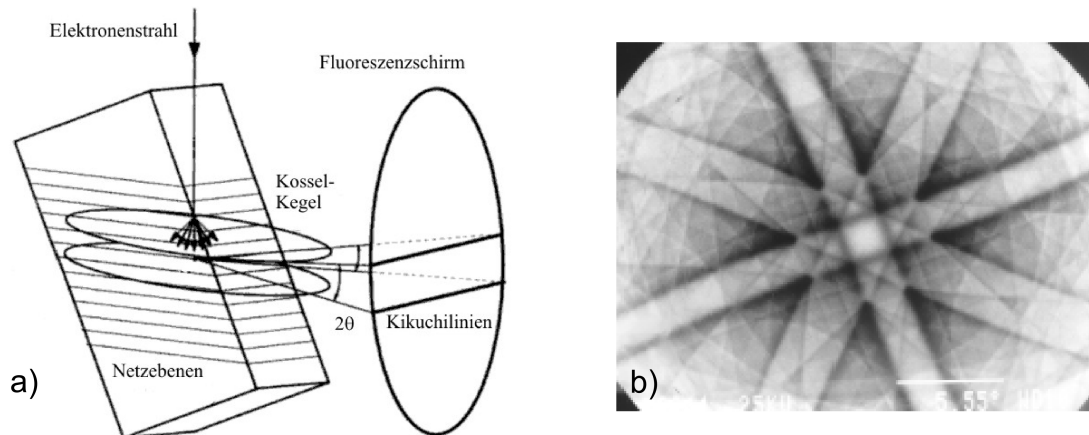


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Entstehung von Kikuchilinen durch elastische Streuung von Elektronen an den Netzebenen (a) [105] und des Kikuchimuster einer CuGaSe₂-Schicht auf GaAs(001) (b) als Beispiel [28].

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

Ziel dieser Arbeit ist die elektronische Charakterisierung von CuGaSe_2 -Korngrenzen. Da es sich bei der hier verwendeten Hall- und Leitfähigkeitsmessung um eine Charakterisierungsmethode handelt welche handhabbare, d. h. makroskopisch große Proben benötigt, lag eine Herausforderung darin Proben einer dem entsprechenden Größe zu präparieren. Dies heißt konkret, dass die Fläche der zu vermessenden Kristallite und die Länge der sie verbindenden Korngrenze in einem Bereich liegen, der es ermöglicht, die Proben für die nötigen Messungen zu kontaktieren. Um dies zu erreichen wurden als Substrat für die Epitaxie der CuGaSe_2 -Schichten GaAs-Wafer mit einer oder mehreren solcher makroskopischen Korngrenzen verwendet. Deren Charakterisierung erfolgt im ersten Teil dieses Kapitels. Anschließend wird auf die wichtigsten theoretische Aspekte der Epitaxie eingegangen und das Schichtwachstum mittels MBE und MOVPE beschrieben. Die Ergebnisse der Epitaxie und die Charakterisierung der Korngrenzen durch Σ -Werte erfolgen im darauf folgenden Abschnitt. Um den Einfluss von Natrium auf die $\Sigma 3$ -Korngrenze zu untersuchen, musste ein Weg gefunden werden Natrium in die Schicht einzubringen. Auf die dazu nötige Präparation wird in Abschnitt 5.3.4 eingegangen. Abschließend wird diskutiert inwieweit die hier hergestellten Korngrenzen als Modellsystem für Korngrenzen in CuGaSe_2 -Absorbern geeignet sind.

5.1 Substratcharakterisierung

5.1.1 GaAs als Substratmaterial

Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten CuGaSe_2 -Bikristalle wurden als Substratmaterialien GaAs-Bikristalle verwendet. Das Gitter von kristallinem GaAs entspricht der Zinkblendestruktur, d. h. jedes Atom ist tetraedisch von vier Atomen des anderen Elements umgeben. Die Gitterkonstante bei 300 K beträgt $0,5653 \text{ nm}$. Die Bindungen zwischen den Gallium- und Arsenatomen haben kovalenten Charakter. Als stabile Oberfläche bildet sich neben der in Kapitel 3.2.2 erwähnten $\{110\}$ -Oberfläche auch die $\{001\}$ - und $\{111\}$ -Oberfläche. Höher indizierte Flächen weisen in vielen Fällen eine so hohe Energie auf, dass sie in benachbarte Flächen niedrigerer Energie zerfallen. Der Vorgang der Vergrößerung der Gesamtoberfläche mit einhergehender Absenkung der Oberflächenenergie wird als Facettierung bezeichnet. Für GaAs konnte aber gezeigt werden, dass auch stabile hochindizierte Flächen existieren. Ein weiteres bekanntes Phänomen bei GaAs ist die Eigenschaft, dass gleiche Oberflächenorientierungen in Abhängigkeit von der Präparation in unterschiedlichen Rekonstruktionen auftreten können. Allein für die (001) -

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

Oberfläche sind 6 unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen bekannt, welche sowohl arsen- als auch galliumreich sein können. Die Modellierung und Untersuchung verschiedener Oberflächenorientierungen und deren Terminierung ist im Hinblick von GaAs als Halbleitermaterial für elektronische Bauelemente Gegenstand der aktuellen Forschung. Da dies aber sowohl einen hohen technologischen als auch zeitlichen Aufwand erfordert, musste aufgrund des anders gelagerten Schwerpunkts dieser Arbeit auf eine genaue Untersuchung der GaAs-Oberflächen verzichtet werden. Es sind lediglich Vermutungen über Facettierung und Terminierung möglich, welche sich aus dem Vergleich der in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen mit denen in der Literatur erwähnten ergeben.

5.1.2 Charakterisierung der GaAs-Substrate

Normalerweise wird versucht, GaAs als hochreinen Einkristall für den Einsatz in der Halbleiterindustrie herzustellen. Durch unvorhergesehene Störungen kann es während des Wachstumsprozesses zur Umorientierung in Bereichen des Kristalls und damit zur Bildung von Korngrenzen kommen. Die Korngrenzen entstehen dabei zufällig und sind als solche für die Hersteller weder erwünscht noch reproduzierbar. Bei der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Substratwafer handelt es sich um Fehlproduktionen der kommerziellen Anbieter Wafer Technology Ltd. [106] und Institute of Electronic Materials Technology (ITME) [107] sowie um Substrate, welche am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) [108] als Ergebnis von Testläufen zur Optimierung von Wachstumsparametern entstanden. Der erste Schritt bestand darin, die Korngrenzen der einzelnen Bikristalle zu charakterisieren, d. h. ihnen einen Σ -Wert zuzuordnen. Dies ist deshalb sinnvoll, da bei der Epitaxie die Gitterstruktur der einzelnen Körner des Substrates in der abgeschiedenen Schicht fortgesetzt wird und damit auch deren Orientierung zueinander. Die Charakterisierung der Korngrenze ist, wie in Kapitel 3.1.2 erwähnt, durch die Auswertung der Rotationsmatrix möglich, welche die beiden Körner aufeinander abbildet. Um die Rotationsmatrix zu erhalten, ist es aber notwendig die genaue Orientierung der Körner zueinander zu kennen. Hierzu bietet sich die EBSD-Analyse an, da mit ihr neben der Oberflächenorientierung auch die Bestimmung der relativen Kornorientierung möglich ist. Im Einzelnen wurden folgende Wafer als Substrate benutzt.

Bikristall der Firma Wafer Technology Ltd. ($\Sigma 3$ -Korngrenze)

Hierbei handelt es sich, laut Herstellerangaben, um einen „Epitaxy Ready Polished Wafer“. Neben dem Korn mit gewünschter (100)-Orientierung kam es zur Bildung eines zweiten Kornes. XRD-Messungen des Herstellers ergaben für das zweite Korn eine Oberfläche mit (221)-Orientierung (Abb. 5.1a). Die Herstellung erfolgte durch das VGF-Verfahren (Vertical Gradient Freeze). Der Wafer ist semi-isolierend, d. h. der Widerstand ist größer als $10^7 \Omega \text{ cm}$. „Epitaxy Ready“ bedeutet, dass der Wafer chemisch-mechanisch poliert wurde und danach lichtgeschützt unter Inertgasatmosphäre verpackt wurde. Dies soll eine direkte Benutzung der Wafer als Substrat bei MOVPE- und MBE-Wachstum zulassen. Die Charakterisierung der im Wafer vorhandenen Korngrenze wurde bereits von T. Eisenbarth durchgeführt [87]. Hierbei wurde neben der vom Hersteller angegebenen

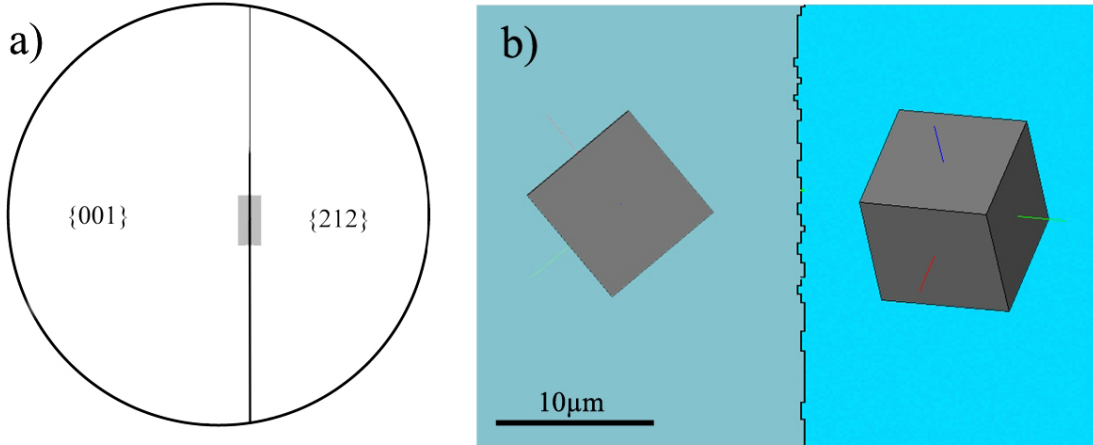


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des aus 2 Körnern bestehenden 3"-Wafers mit $\Sigma 3$ -Korngrenze (a). Der graue Bereich kennzeichnet (nicht maßstabsgerecht) den Ausschnitt der in b) dargestellten EBSD-Darstellung. In die jeweiligen Körner ist die Lage der GaAs-Einheitszelle eingezeichnet.

Oberflächenorientierung die Analyse der Bruchkanten benutzt, um die Orientierung der Körner zueinander zu bestimmen. Für die Überführung des einen Korn in das andere Korn wurde eine Drehung von $109,47^\circ$ um die $[110]$ -Achse errechnet. Dies entspricht einer $\Sigma 3$ -Korngrenze. Mit der für diese Arbeit durchgeführten EBSD-Analyse des Biskristalls zur Bestätigung des Σ -Wertes der Korngrenze wurde neben der Oberflächenorientierung auch die relative Orientierung der Körner zueinander bestimmt (Abb. 5.1b). Die Orientierung der Körner ist neben den Flächennormalen $\vec{n}_{001} \approx [001]$ und $\vec{n}_{212} \approx [212]$ durch die x-Achsen ($\vec{x}_{001} \approx [-5-60]$, $\vec{x}_{212} \approx [6-50]$) als auch durch die y-Achsen ($\vec{y}_{001} \approx [-26-1]$, $\vec{y}_{212} \approx [-6-16]$) gegeben.¹ Aufgrund der Kristallsymmetrie entsprechen die durch EBSD gemessenen Oberflächenorientierungen der beiden Körner den vom Hersteller angegebenen Orientierungen. Die $\{001\}$ -Oberfläche gehört zu den am meisten untersuchten GaAs-Oberflächen und ist stabil. Die $\{221\}$ -Oberfläche hingegen gehört nicht zu den bekannten, stabilen GaAs-Oberflächen. Untersuchungen mit niederenergetischer Elektronenstreuung (Low energy electron diffraction, LEED) zeigen, dass sie instabil ist und in ausgedehnte (110) -Oberflächen facettiert [109]. Die Bestimmung des Σ -Wertes der Korngrenze ist durch die Berechnung der Rotationsmatrix (Gl. 3.8) aus den normierten Kristallrichtungen möglich. Für die Rotationsmatrix ergibt sich:

$$\widehat{R} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} -1 & -2 & 2 \\ 2 & -2 & -1 \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Dies entspricht wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt einer Rotation, welche eine $\Sigma 3$ -Korngrenze

¹Als Referenzkoordinatensystem dient der Probenhalter des EBSD-Messaufbaus. Die Kristallorientierungen sind gerundete Mittelwerte, welche sich aus den Eulerwinkeln ergeben.

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

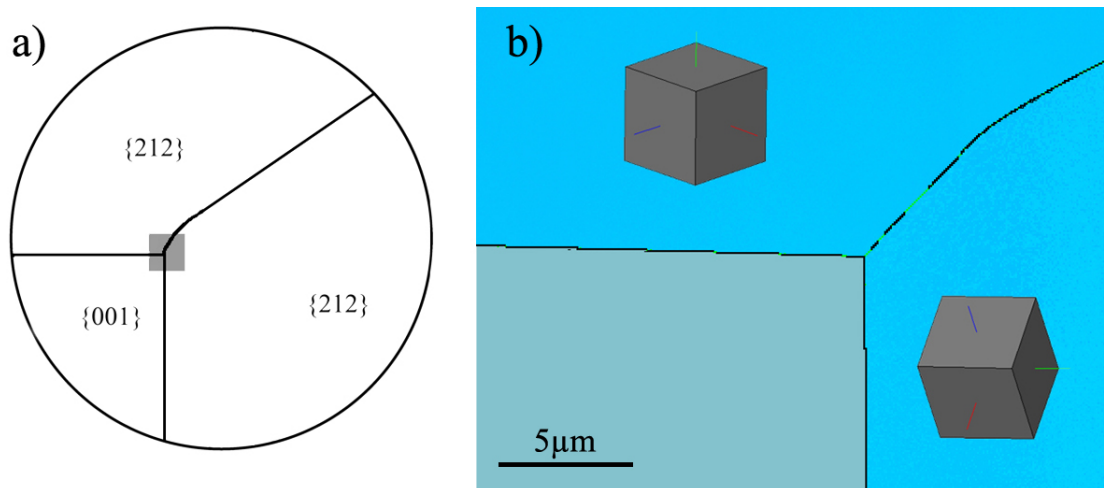


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des aus 3 Körnern bestehenden 2"-Wafers mit [001]- und [212]-Orientierung (a). Der graue Bereich kennzeichnet (nicht maßstabsgerecht) den Ausschnitt der in b) dargestellten EBSD-Darstellung. In die beiden Körner mit [212]-Orientierung ist die Lage der GaAs-Einheitszelle eingezeichnet.

beschreibt und bestätigt die von T. Eisenbarth durchgeführten Untersuchungen. Aus der Rotationsmatrix ergibt sich eine Drehung von $131,8^\circ$ um die (210)-Achse.

Polykristall vom Institute of Electronic Materials Technology ($\Sigma 9$ -Korngrenze)

Dieser „Epitaxy Ready Polished Wafer“ stammt ebenfalls von einem kommerziellen Anbieter. Im Gegensatz zum vorhergehenden Substrat ist dieser jedoch mit Tellur dotiert worden. Dies bedeutet, dass er n-leitend ist und einen Widerstand von weniger als $0,003\ \Omega\ \text{cm}$ besitzt. Aus diesem Grund sind auf ihm gewachsene Schichten für die Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen ungeeignet, da nicht genau differenziert werden kann, welchen Einfluss der Wafer auf die Messergebnisse hat. Das Wachstum des Ingots erfolgte mit dem Czochralski-Verfahren. Der Wafer besteht insgesamt aus drei Körnern (Abb. 5.2a).

Eine weitere Charakterisierung des Wafers durch den Hersteller erfolgte nicht. Auch in diesem Fall erfolgte die Charakterisierung der Korngrenzen mittels EBSD. Das kleinere Korn hat eine [001]-Oberflächenorientierung, während die anderen beiden Körner eine [212]-Oberflächenorientierung zeigen. Dies sind die gleichen Orientierungen, welche auch beim Wafer mit der $\Sigma 3$ -Korngrenze auftraten. Auch in diesem Fall handelt es sich bei der Korngrenzen zwischen dem [001]-orientierten Korn und den beiden anderen Körnern mit [212]-Orientierung um $\Sigma 3$ -Korngrenzen. Der Rotationswinkel ist hierbei 60° und die Rotationsachse zeigt in die [111]-Richtung. Neu ist hingegen die Korngrenze zwischen den beiden Körnern mit der gleichen [212]-Oberflächenorientierung. Ein Vergleich der Orientierung der x-Achsen ($\vec{x}_1 \approx [10-1]$, $\vec{x}_2 \approx [-14-1]$) und y-Achsen ($\vec{y}_1 \approx [-14-1]$, $\vec{y}_2 \approx [-101]$) der beiden Körner lässt leicht erkennen, dass in diesem Fall eine Abbildung des einen auf

das andere Korn durch eine Rotation von 90° um die Oberflächennormale möglich ist. Die Rotationsmatrix hat in diesem Fall die Form

$$\widehat{R} = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 4 & 8 & 1 \\ -4 & 1 & 8 \\ 7 & -4 & 4 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

und beschreibt eine $\Sigma 9$ -Korngrenze.

Bikristall vom Leibniz-Institut für Kristallzüchtung ($\Sigma 9$ -Korngrenze)

Dieser Bikristall stammt aus einem semi-isolierenden Ingot, welcher bei Testläufen am IKZ hergestellt wurde. Ursprünglich war der Bikristall nicht für Epitaxie vorgesehen und lag mit einer Fläche von etwa 1 cm^2 und einer Dicke von ungefähr $0,5 \text{ cm}$ vor. Für die Verwendung als Substrat wurde er anschließend in 5 Wafer von je $500 \mu\text{m}$ zerteilt, welche auf einer Seite mit Siliciumcarbit poliert wurden. Dabei fiel auf, dass die Abtragsrate des Poliermittels auf beiden Körnern unterschiedlich war, und es so zur Ausbildung einer Stufe an der Korngrenze kam. Es musste daher ein Kompromiss zwischen der Polierzeit und damit der Oberflächenrauigkeit und dem Versatz an der Korngrenze gefunden werden. Aus diesem Grund war dieser Wafer weniger gut für die Epitaxie geeignet als die Wafer der kommerziellen Anbieter. Die so hergestellten Substrate wurden bis zur Verwendung in einer Argonbox aufbewahrt. Die an den polierten Wafern durchgeführten EBSD-Messungen der Körner zeigen eine Oberflächenorientierung von $\vec{n}=[536]$ und $\vec{n}=[525]$ (Abb. 5.3). Keine dieser Orientierungen war bisher Inhalt von Veröffentlichungen. Da in beiden Fällen der Winkel der auftretenden Oberflächenorientierungen und den aus der Literatur bekannten, stabilen Oberflächen größer als 5° ist, kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer Facettierung der Oberflächen kommt.² Wie diese Facettierung genau aussieht, ist unbekannt. Da aber die $\{111\}$ - bzw. die $\{110\}$ -Fläche mit den Oberflächenorientierungen einen Winkel von weniger als 20° einschließen ist es wahrscheinlich, dass ein großer Teil der auftretenden Facetten eine der beiden Orientierungen aufweist. Zur weiteren Bestimmung der Orientierungen der Körner wurden wiederum die x- und y-Orientierung der beiden Körner bestimmt. Dies sind zum einen $\vec{x}_{536} \approx [5-2-3]$ und $\vec{y}_{536} \approx [05-3]$ und zum anderen $\vec{x}_{525} \approx [16-3]$ und $\vec{y}_{525} \approx [-423]$. Für die Rotationsmatrix ergibt sich:

$$\widehat{R} = \begin{pmatrix} 0,4609 & 0,8979 & 0,0906 \\ -0,4386 & 0,1293 & 0,88 \\ 0,7839 & -0,433 & 0,433 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Dies würde einer Rotation von $89,3^\circ$ um die $[1,89 \ 1 \ 1,91]$ -Achse entsprechen. Sowohl die Rotationsmatrix als auch das Winkel-Achsen-Paar generieren kein Koinzidenzgitter und damit auch keine durch einen Σ -Wert charakterisierte Korngrenze. Die Abweichungen von

²Bei Oberflächen, deren theoretische Orientierungen einen kleineren Winkel als 5° mit einer stabilen Oberfläche einschließen, kann es zur Bildung von Vizinalflächen kommen. Das heißt, die Oberfläche setzt sich aus Terrassen der benachbarten stabilen Oberfläche zusammen.

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

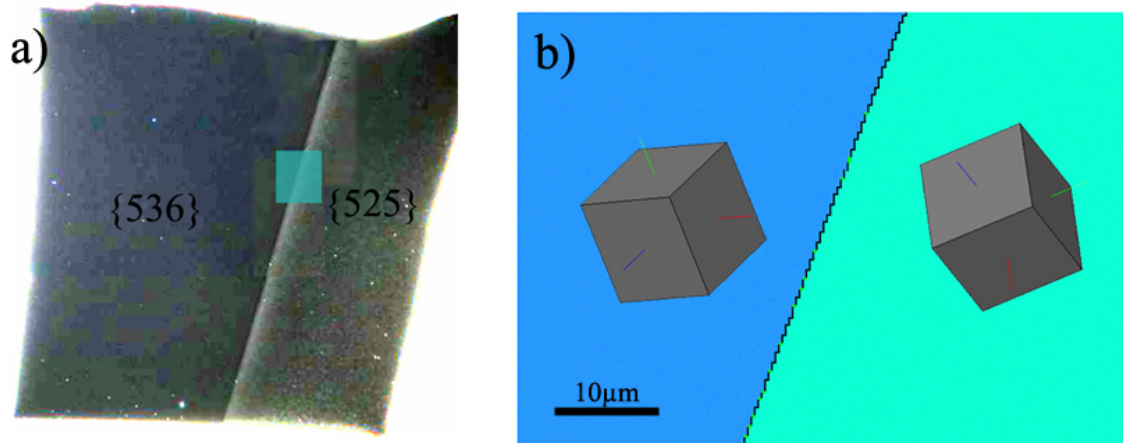


Abbildung 5.3: Foto des aus 2 Körnern bestehenden Wafers mit $\Sigma 9$ -Korngrenze (a). Die Kantenlänge beträgt etwa 1 cm. Der grüne Bereich kennzeichnet (nicht maßstabsgerecht) den Ausschnitt der in b) dargestellten EBSD-Darstellung. In die jeweiligen Körner ist die Lage der GaAs-Einheitszelle eingezeichnet.

einer $\Sigma 9$ -Korngrenze, wie sie durch die Rotationsmatrix in Gleichung (5.2) beschrieben werden, betragen jedoch beim Rotationswinkel und der Rotationsachse weniger als 1° . Diese Abweichungen befinden sich in der gleichen Größenordnung wie die Messfehler des Messsystems. Es ist daher anzunehmen, dass es sich auch in diesem Fall um eine $\Sigma 9$ -Korngrenze handelt.

Polykristall der Firma Wafer Technology Ltd.

Wie beim anderen Wafer der gleichen Firma handelt es sich um einen im VGF-Verfahren hergestellten „Epitaxy Ready Polished Wafer“. Der Wafer ist ebenfalls semi-isolierend. Bei diesem Wafer kam es während des Wachstums zur Bildung mehrerer makroskopischer Körner, wobei sich jedoch nur zwischen zwei Körnern eine für diese Arbeit genügend große Korngrenze ausbildete (Abb. 5.4a). Eine Bestimmung der Orientierung der einzelnen Körner durch den Hersteller erfolgte bei diesem Kristall nicht. Die EBSD-Messungen ergaben für das eine Korn eine Orientierung von $\vec{n}_{115} \approx [115]$, $\vec{x}_{115} \approx [-161]$, $\vec{y}_{115} \approx [6-1-1]$ und das andere Korn $\vec{n}_{416} \approx [416]$, $\vec{x}_{416} \approx [44-3]$, $\vec{y}_{416} \approx [-231]$ (Abb. 5.4a). Bei der (115)-Oberfläche handelt es sich um eine stabile Oberfläche, die durch die Bildung von großflächigen Inseln gekennzeichnet ist [110]. Die (416)-Oberfläche war hingegen noch nicht Schwerpunkt veröffentlichter Untersuchungen. Da nicht anzunehmen ist, dass es sich um eine stabile Oberfläche handelt, ist auch hier eine Facettierung wahrscheinlich. Mit diesen Werten errechnet sich die Rotationsmatrix zu:

$$\widehat{R} \approx \begin{pmatrix} -0,507 & 0,715 & 0,479 \\ -0,428 & -0,692 & 0,58 \\ 0,747 & 0,088 & 0,658 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Das sich daraus ergebende Winkel-Achsen-Paar ist $140,4^\circ$ -[0,49 0,26 1,14]. Auch in diesem Fall generiert die Rotationsmatrix kein Koinzidenzgitter. Eine geringe Abweichung zu theoretischen möglichen Winkel-Achsen-Paaren liegt bei einer Rotation von $139,9^\circ$ um die $\langle 521 \rangle$ -Achse vor. Dies würde einer $\Sigma 17b$ -Korngrenze entsprechen. Eine weitere mögliche Korngrenze mit geringer Abweichung von den Messergebnissen wäre eine $\Sigma 81c$ -Korngrenze ($141,1^\circ$ - $\langle 411 \rangle$), was aber einer sehr geringen Dichte an Koinzidenzgitterpunkten entsprechen würde. Im Fall einer Korngrenze mit hohen Σ -Werten scheint eine Facettierung der Korngrenze zu energetisch günstigeren Korngrenzen, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, sehr wahrscheinlich. Für den Fall einer Abweichung vom theoretischen Drehwinkel oder der theoretischen Drehachse kann es aber auch zu den bereits erwähnten sekundären Korngrenzenversetzungen kommen. Eine definitive Aussage über den Σ -Wert dieser Korngrenze kann hier nicht getroffen werden. Sie soll deshalb hier eher als Repräsentant für Korngrenzen angesehen werden, welche aufgrund ihres hohen Σ -Wertes oder ihrer Abweichung von formalen Winkel-Achsen-Paaren entweder facettiert oder durch Versetzungen gekennzeichnet sind. Zu einem Wafer, der aus dem gleichen Ingot stammt, und darauf gewachsenem Cu(In,Ga)Se_2 erschien 2008 eine Veröffentlichung [111]. Die dort durchgeführte Substratcharakterisierung unterscheidet sich aber in Bezug auf die Oberflächenorientierung zu den hier durchgeführten Messungen ($\vec{n}=[169]$ statt $\vec{n}=[416]$) und errechnet ein anderes Winkel-Achsen-Paar (82° - $\langle 132 \rangle$).

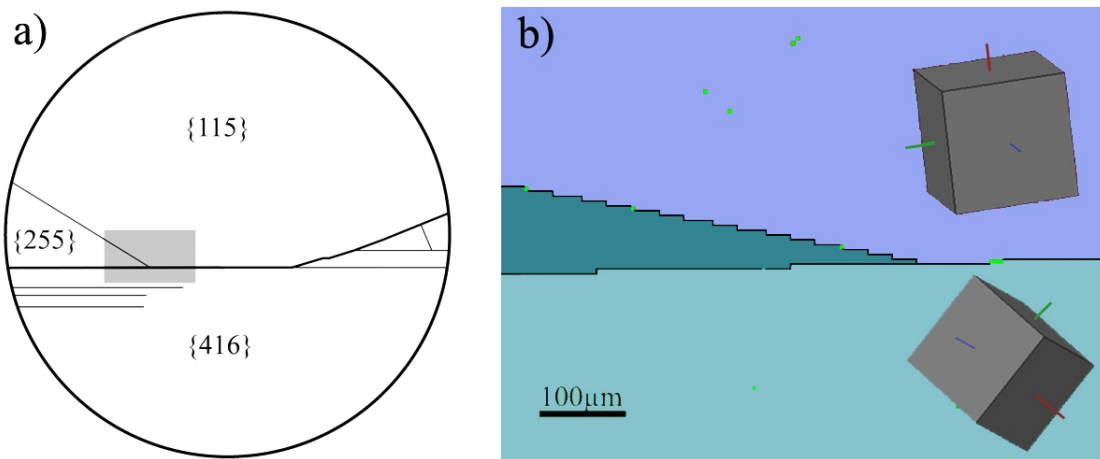


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des aus mehreren Körnern bestehenden 2"-Wafers der Firma Wafer Technology Ltd. (a). Der graue Bereich kennzeichnet (nicht maßstabsgerecht) den Ausschnitt der in b) dargestellten EBSD-Darstellung. In die Körner mit [115]- und [416]-Orientierung ist die Lage der GaAs-Einheitszelle eingezeichnet.

5.2 Wachstumsparameter und -prozess

5.2.1 Wachstumsmodelle und Epitaxie

Aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkung zwischen Substrat und Deposit kann es bei der Epitaxie zu unterschiedlichen Formen des Kristallwachstums kommen. In Abhängigkeit von der Morphologie der gewachsenen Schichten werden drei verschiedene Wachstumsmodelle unterschieden. Für den Fall des Lagenwachstums nach Frank und van der Merwe (Abb.5.5a) bilden sich neue Schichten des Deposits erst, wenn die vorhergehende Schicht geschlossen ist. Kommt es zur Ausbildung von Inseln, die dann dreidimensional weiterwachsen, spricht man vom Volmer-Weber-Wachstum (Abb.5.5b). Eine Überlagerung der beiden Wachstumsmodi wird als Stranski-Krastanow-Wachstum bezeichnet (Abb.5.5c). Hierbei wachsen die ersten Schichten noch im Lagenwachstum auf, welches dann nach mehreren Schichten in ein Inselwachstum übergeht. Welches Wachstum vorliegt, hängt von der Oberflächenenergie des Substrats γ_{Sub} und der Schicht $\gamma_{Schicht}$ sowie von der Grenzflächenenergie γ_{Grenz} ab [112]. Ist

$$\gamma_{Schicht} + \gamma_{Grenz} \leq \gamma_{Sub} \quad (5.5)$$

kommt es zu Lagenwachstum, bei umgekehrter Relation zum Inselwachstum. Beim Stranski-Krastanow-Wachstum wechselt das Relationszeichen während des Wachstums. Das Stranski-Krastanow-Wachstum tritt häufig bei unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen Substrat und Schicht auf, also z. B. im Falle der Heteroepitaxie. Besitzt das Substrat eine andere Gitterkonstante a_{Sub} als die Schicht $a_{Schicht}$, nimmt beim epitaktischen Wachstum der Film parallel zur Grenzschicht die Gitterkonstante des Substrates an. Für die Gitterfehlanpassung f gilt:

$$f = \frac{a_{Sub} - a_{Schicht}}{a_{Schicht}} \quad (5.6)$$

Für den Fall $f < 0$ liegt Druckverspannung, im umgekehrten Fall Zugverspannung vor. In Wachstumsrichtung hingegen liegt keine Einschränkung vor, so dass sich die Schicht nach oben hin entspannen kann. Für die tetragonale Struktur von $CuGaSe_2$ gibt es, wie in Abbildung 5.6 am Beispiel eines Substrats mit [001]-Orientierung dargestellt, drei verschiedene Möglichkeiten für die Orientierung der c-Achse auf dem Substrat. Dies hat, wegen $c < 2a$, unterschiedliche Gitterfehlanpassungen zur Folge. Für GaAs als Substrat liegt die geringste Gitterfehlanpassung bei 0,7% für den Fall der Anpassung des Gitter-

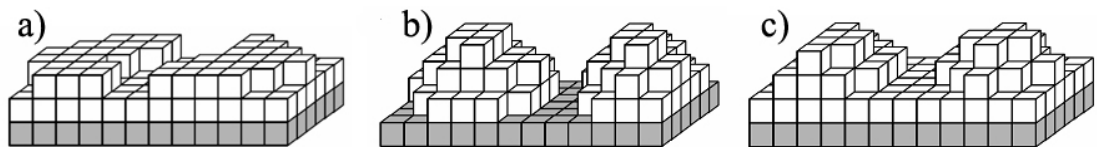


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi: a) Frank-Van der Merwe, b) Volmer-Weber und c) Stranski-Krastanow.

parameters a von CuGaSe_2 an die Gitterkonstante von GaAs vor.

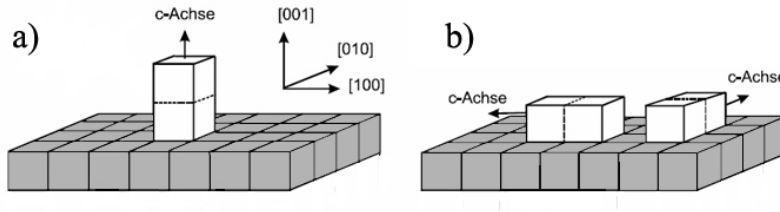


Abbildung 5.6: Mögliche Kristallorientierungen von CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ wobei die c -Achse von CuGaSe_2 entweder a) senkrecht oder b) parallel zur Substratebene liegt.

Zunächst wächst die Schicht pseudomorph, d. h. mit der Gitterkonstanten des Substrats, auf. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Verspannungsenergie. Ab einer kritischen Schichtdicke

$$d_c \propto |f|^{-1} \quad (5.7)$$

wird diese Energie so groß, dass sie die Energie übersteigt, die nötig ist, um verspannungsreduzierende Versetzungen oder Fehlstellen zu bilden. Die Schicht relaxiert. Eine andere Möglichkeit der Relaxation ist der oben beschriebene Stranski-Krastanow-Mechanismus. Hierbei nimmt die Verspannungsenergie innerhalb der sich bildenden Inseln nach oben hin ab.

Neben den, durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten, hervorgerufenen Verspannungen, welche bereits während des Wachstums abgebaut werden können, kann es noch zu thermischen Verspannungen kommen. Diese treten auf, wenn es einen Unterschied zwischen der Wachstumstemperatur und der Temperatur gibt, bei welcher die Schichten charakterisiert werden. Die Ursache liegt an den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht, so dass eine Temperaturänderung erneut Verspannungen induziert. Dies ist in dieser Arbeit der Fall, da die Wachstumstemperaturen mit zirka 600°C über der Temperatur lagen, bei welcher die Messungen durchgeführt wurden (Raumtemperatur).

5.2.2 Das MOVPE-Wachstum

Das Wachstum der Schichten in der MOVPE-Anlage baut auf die Erkenntnisse von A. Bauknecht [28] auf. Bis auf wenige, geringfügige Abweichungen wurde der dort etablierte Prozess zum Wachstum von CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ übernommen. So wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Vorbehandlung der als „epitaxy ready“ gekennzeichneten Substrate verzichtet, da sie zu keiner Verbesserung der Schichtqualität beitrugen. Es wurde lediglich dafür gesorgt, dass der Zeitraum zwischen Entfernen des Wafers aus der Schutzatmosphäre der Verpackung und dem Einbau in die MOCVD-Anlage möglichst kurz war. Auch für den IKZ-Wafer wurde letztlich auf eine Vorbehandlung verzichtet. Dies hat den hauptsächlichen Grund darin, dass durch die geringe Anzahl der zur Ver-

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

fügung stehenden Wafer kein Spielraum bestand den Einfluss einer Vorbehandlung auf das Ergebnis der Epitaxie zu testen. Prinzipiell verlief der Epitaxieprozess wie folgt: Nachdem Einbau des Substrats in den Reaktor wurde die Anlage mit H_2 gespült. Dies war nötig, um während des Einbaus auftretende gasförmigen Verunreinigungen zu entfernen. Es ist ebenfalls zu vermuten, dass der H_2 -Gasstrom einen reinigenden Effekt auf die Substratoberfläche hat. Anschließend wurde der Reaktor abgepumpt. Wenn der Druck im Reaktor bei 50 mbar lag, konnte das Substrat bis zur Wachstumstemperatur hochgeheizt (etwa 570°C) werden. Das Schichtwachstum begann mit dem Einleiten der Precursor-Gasflüsse. Beim Erreichen einer eingestellten Zeit wurden die Precursor-Gasflüsse unterbrochen, die Heizung ausgeschaltet und die Probe unter H_2 abgekühlt. Dabei stieg der Druck auf etwa 950 mbar . Abschließend erfolgte ein N_2 Spülvorgang, der bei Normaldruck endete. Die Probe wurde danach unter N_2 -Atmosphäre in einer Handschuhbox ausgebaut.

Da es während des Prozesses ebenfalls zu einer Belegung des Liners mit Kupfer und $CuGaSe_2$ kam, musste dieser vor jedem neuen Prozess mit Königswasser gereinigt werden. Das Einstellen der Komposition erfolgte wie in Kapitel 4.1 erwähnt, durch die Änderung der Partialdrücke der einzelnen Gasflüsse. Eine Variation im $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis erreichte man durch die Veränderung des Partialdruckverhältnisses p_{Cu}/p_{Ga} bei konstanter Partialdruckrelation $p_{Se}/(p_{Cu}+p_{Ga})$. Eine stöchiometrische Komposition wurde bei einem Partialdruckverhältnis $p_{Cu}/p_{Ga} > 1$ erreicht. Dies lag darin begründet, dass ein Teil der Kupferverbindung schon an den Zuleitungen und im vorderen Teil des Reaktors zerlegt wurde und so nicht mehr zum Schichtwachstum beitragen konnte. Theoretisch besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Partialdruckverhältnis p_{Cu}/p_{Ga} und $[Cu]/[Ga]$ Verhältnis in der Schicht, so dass die Endkomposition relativ genau eingestellt werden kann [28, 113]. Die Wachstumsraten lagen bei etwa 100 nm/h . Aufgrund technischer Probleme der Anlage gab es Schwierigkeiten den Cu-Partialdruck konstant zu halten. So konnte es dazu kommen, dass dieser während des Prozesses stieg. Aus diesem Grund konnte ein kontrolliertes stöchiometrisches Wachstum von Schichten nur bedingt erfolgen. Um dennoch eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Anlage vor dem Wachstum der eigentlichen Proben „eingefahren“, d. h. auf „normalen“ Wafern solange Schichten gewachsen bis sie unter denselben Wachstumsbedingungen die annähernd gleiche Komposition aufwiesen. Erst dann wurde ein Bikristall als Substrat verwendet.

5.2.3 MBE-Wachstum

Im Gegensatz zum MOVPE-Wachstum zeigte sich, dass es für das Wachstum von epitaktischen Schichten in der MBE notwendig war, die Substrate vorzubehandeln. Geschah dies nicht, war selbst auf flachen und unfacettierten Flächen wie der (001)-Oberfläche keine Epitaxie möglich. Es zeigte sich aber, dass die in der Literatur vorgeschlagenen Methoden wie z. B. das Ätzen in $H_2SO_3:H_2O_2:H_2O=5:1:1$ oder $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=5:2:10$ zu aggressiv sind und die Oberflächen zu stark angriffen. Auch konnte hierbei nicht ausgeschlossen werden, dass die unterschiedlichen Körner der Bikristalle unterschiedlich stark geätzt werden. Als bessere Vorbehandlung erwies sich das 2-minütige Ätzen in

Ammoniumsulfid-Lösung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Diese Lösung entfernt zum einen native Oxide und passiviert zum anderen die Oberfläche mit Schwefel, was eine erneute Oxidation verhindert [114]. All diese Versuche konnten nur an den Wafern mit der $\Sigma 3$ -Korngrenze von „Wafer Technology“ erfolgen, da diese die einzigen waren, welche in ausreichender Anzahl zur Verfügung standen. Aus diesem Grund wurden im folgenden nur auf diesen Wafern Schichten mittels MBE gewachsen. Nach der Vorbehandlung des Substrats erfolgte unmittelbar der Einbau in die Ladeschleuse der MBE. Die Ladeschleuse wurde darauf hin für mindestens 3 Stunden auf rund $5 \cdot 10^{-7}$ mbar abgepumpt. Dies hat zur Folge, dass der Schwefel bis auf wenige Monolagen vom Substrat abdampfte. Anschliessend erfolgte der Transfer des Substrats in den Probenhalter der Präparationskammer. Dort wurde die Probe bis zur Wachstumstemperatur (ca. 600°C) hochgeheizt, wobei der restliche Schwefel von der Substratoberfläche abdampfte. Parallel dazu wurden die Quellen bis zur jeweilige Verdampfungstemperatur geheizt. Das Schichtwachstum begann dann mit dem Öffnen der Quellen. Je nach Prozessführung kann dies auch zeitversetzt oder mit Unterbrechungen geschehen. Die Schichten dieser Arbeit wurden im Einstufenprozess gewachsen, d. h. die Aufdampfraten der Kupfer- und Galliumquelle wurden konstant gehalten und die Quellen zeitgleich geöffnet oder geschlossen. Nach dem Erreichen der gewünschten Dicke, wurden die Kupfer- und Galliumquellen geschlossen und ausgeschaltet. Die Substratheizung wurde langsam heruntergeregelt, um zu große Verspannungen zwischen der gewachsenen Schicht und dem Substrat aufgrund einer plötzlichen Temperaturveränderung zu verhindern. Gleichzeitig wurde die Leistung der Selenquelle bei offenem Shutter langsam vermindert. Dies erfolgte um in der Anlage solange einen hohen Selendampfdruck aufrecht zu erhalten bis die Probe auf etwa 400°C heruntergekühlt war. So wurde ein Entweichen von Selen aus der Probe und damit eine Kompositionsänderung verhindert werden [115]. Nachdem dem Abkühlen der Probe konnte diese entweder ausgebaut oder durch UHV-Transfer ins KPFM geschleust werden.

Die Komposition der entstehenden Schicht wurde durch die Aufdampfraten der Quellen bestimmt, die Schichtdicke durch die Aufdampfraten und die Prozessdauer. Für stöchiometrische Schichten betragen die Aufdampfraten von Kupfer und Gallium $2,5 \text{ nm/min}$ bei Quelltemperaturen von 1160°C bzw. 925°C . Die Aufdampftrate von Selen betrug 10 nm/min bei einer Quelltemperatur von 200°C . Die Schichtdicke wurde über die Prozessdauer gesteuert. Zur Variation der Komposition wurde die Aufdampftrate von Kupfer entweder erhöht oder erniedrigt.

5.3 Charakterisierung der Bikristalle

Bevor die einzelnen Bikristalle und insbesondere deren Korngrenzen charakterisiert werden, muss darauf hingewiesen werden, dass der Formalismus der kubischen Rotation, wie die Bezeichnung schon impliziert, nur bei kubischen Systemen Anwendung findet. Aus diesem Grund muss das tetragonale CuGaSe_2 -System in ein kubisches System übertragen werden. Bei dieser Umrechnung wird $c = 2a$ angenommen, so dass die tetragonale Verzerrung nicht mit berücksichtigt wird. Dennoch ist die gewählte Beschreibung der Korngrenze durch kubische Rotationen eine vertretbare Näherung. Genauso wie im ku-

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

bischen System [116] wird auch im tetragonalen System eine maximale Koinzidenz von Gitterpunkten an der Korngrenze den energetisch günstigsten Fall darstellen. Der Ausgleich der unterschiedlichen Gitterparameter wird dann durch Verspannungen und/oder sekundäre Korngrenzenversetzungen ausgeglichen werden.

5.3.1 Die $\Sigma 3$ -Korngrenze

Zum gezielten Wachstum der CuGaSe_2 - $\Sigma 3$ -Korngrenze wurde als Substrat der Wafer von Wafer Technology Ltd. gewählt. Die gewachsenen Schichtdicken lagen zwischen 400 nm und 500 nm. Da sowohl in der MBE als auch in der MOVPE die Wachstumstemperaturen mit 600°C bzw. 570°C bei einer Temperatur lagen bei der Arsen aus der Oberfläche von GaAs desorbiert, ist davon auszugehen, dass die Waferoberfläche Gallium terminiert waren.³ Mit beiden Methoden gelang es CuGaSe_2 -Schichten nahezu epitaktisch auf beiden Körnern zu wachsen. Dies konnte mit EBSD-Messungen gezeigt werden. In Abbildung 5.7 ist die unter 70° aufgenommene REM- und EBSD-Aufnahme einer MOVPE gewachsenen CuGaSe_2 -Korngrenze dargestellt. Die CuGaSe_2 -Schicht auf der linken Seite zeigt für das gesamte Korn eine $[001]_{\text{tet}}$ -Orientierung ($\vec{x}_{001} \approx [5-40]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{001} \approx [450]_{\text{tet}}$). Dies bestätigt, dass CuGaSe_2 mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche aufwächst (Abb. 5.7)[28]. Domänen anderer Orientierung treten auf diesem Korn nicht auf. Das bedeutet, dass man hier von einer nahezu perfekten Epitaxie sprechen kann. Ab einem Abstand von etwa 10 μm von der Korngrenze treten Bereiche auf, deren Struktur nicht der von CuGaSe_2 entsprechen. Hierbei handelt es sich um Kupferselenide (Cu_xSe), welche auch im REM-Bild sichtbar sind und als solche mit EDX identifiziert wurden. Beim anderen Korn ist hingegen zu erkennen, dass es zum Wachstum von zwei Phasen kommt. Die mit einem Anteil von etwa 90% dominierende Phase weist hierbei eine $[12-1]_{\text{tet}}$ -Orientierung ($\vec{x}_{12-1} \approx [3-10]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{12-1} \approx [-1-6-3]_{\text{tet}}$) auf. Dies entspricht im kubischen System der $[212]$ -Orientierung und bedeutet damit auch für dieses Korn ein nahezu epitaktisches Wachstum. Durch die Epitaxie auf beiden Seiten des Substrats bleibt auch die Koinzidenz der beiden Gitter und somit auch der Σ -Wert der Korngrenze erhalten. Dies wurde nochmals durch die Berechnung der Rotationsmatrix bestätigt. Als eine zweite Phase zeigen sich Bereiche mit einer $[241]_{\text{tet}}$ -Orientierung ($\vec{x}_{241} \approx [5-52]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{241} \approx [61-4]_{\text{tet}}$). Um die beiden Phasen aufeinander abzubilden, ist eine Rotation von 131,8° um die $[210]$ -Achse notwendig. Dies bedeutet, dass es sich um keine der anderen beiden möglichen Orientierungen für eine Epitaxie handelt. Dies würde bedeuten, dass die Elementarzelle der einen Orientierung eine 90° Drehung der Elementarzelle der anderen Orientierung um die x- oder y-Achse darstellen würde. Eine andere Orientierung bedeutet aber ebenfalls das Auftreten von Korngrenzen. In diesem Fall handelt es sich um $\Sigma 3$ -Korngrenzen. Da prinzipiell Epitaxie möglich ist, kann über den Grund des Auftretens der zweiten Phase nur spekuliert werden. Eine Möglichkeit wäre, dass sie während des Wachstum entstand, um Verspannungen abzubauen. Dabei würde ein vermehrtes auftreten dieser Phase in bestimmten Bereichen ein Indikator für dort vorhandene Verspannungen sein. Ein solcher

³Dies trifft im Folgenden auf alle Präparationen zu, da die Wachstumstemperaturen generell über der Desorbtionstemperatur von Arsen aus GaAs (500°C) lagen.

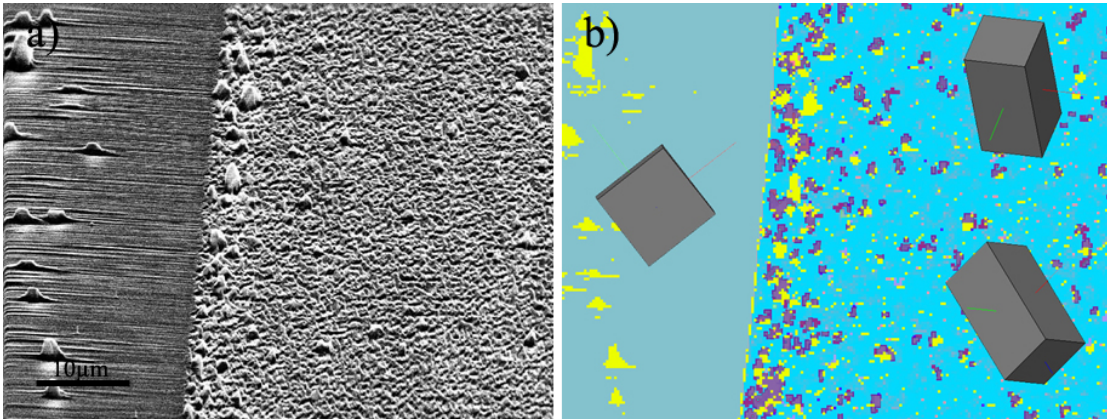


Abbildung 5.7: REM-Bild (a) und dazugehörige EBSD-Aufnahme (b) einer Σ 3-Korngrenze in CuGaSe_2 . Die EBSD-Aufnahme zeigt links das Korn mit der $[001]_{\text{tet}}$ -Orientierung und rechts das Korn mit der $[12-1]_{\text{tet}}$ -Orientierung (hellblau, Einheitszelle oben). Die violetten Bereiche entsprechen der $[241]_{\text{tet}}$ -Orientierung (Einheitszelle unten). Bei den gelben Bereichen handelt es sich um Kupferselenidphasen.

Bereich befindet sich z. B. in einem Abstand von 500 nm parallel zur Korngrenze. Phasen, welche nicht CuGaSe_2 zugeordnet werden können, sind entweder Stellen auf der Probe, die aufgrund der Rauigkeit und dadurch bedingter Abschattungen nicht analysierbar sind, oder es handelt sich wiederum um Kupferselenide.

Durch den Σ -Wert ist die Korngrenze zwar charakterisiert, zur vollständigen Beschrei-

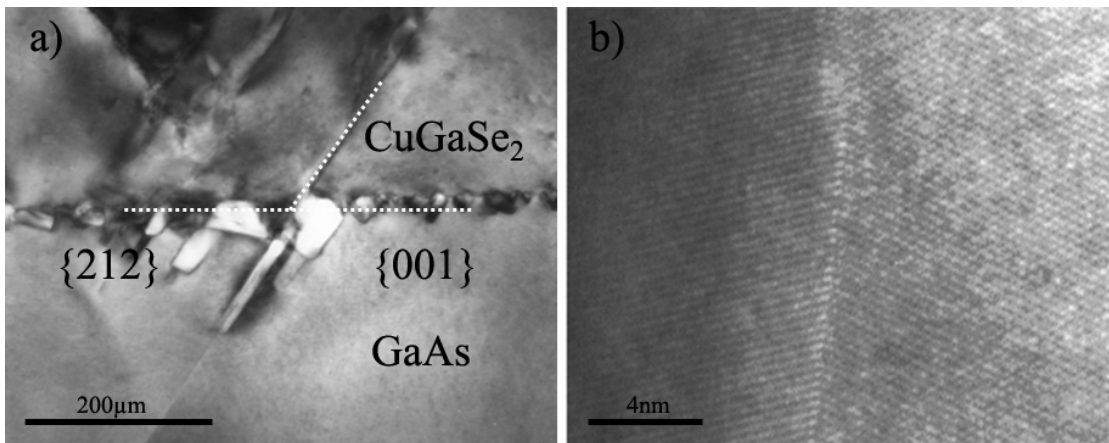


Abbildung 5.8: TEM-Aufnahme der Σ 3-Korngrenze am Übergangsbereich von GaAs und CuGaSe_2 (a) und atomar aufgelöste TEM-Aufnahme der Korngrenze in CuGaSe_2 [87]. Zum einen ist zu erkennen, dass sich die Gitterstruktur an der Korngrenze spiegelt, es sich also um einen „Zwilling“ handelt. Zum anderen sind im oberen Bereich Versetzungen zu erkennen.

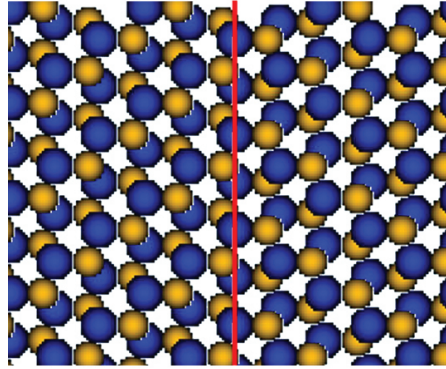


Abbildung 5.9: Gitterstruktur einer $\Sigma 3$ -Korngrenze entlang der (111)-Ebene [116]. Dem dargestellten Gitter liegt eine Zinkblendestruktur zu Grunde. Dies bedeutet, dass die tetragonale Verzerrung nicht berücksichtigt ist. Die blauen Atome repräsentieren die Kationen die gelben Atome die Anionen.

bung wird aber noch, wie in Kapitel 3.1 erwähnt, die Lage der Korngrenzebene benötigt. Es ist zwar anzunehmen, dass die Ebene so durch den Bikristall verläuft, dass maximale Koinzidenz der Gitterpunkte besteht, theoretisch möglich sind aber mehrere Ebenen. Zur Bestimmung der Korngrenzenlage wurde der Winkel zwischen Korngrenzebene und Oberflächenorientierung gemessen und dadurch die Orientierung der Korngrenze bestimmt. Die Bestimmung der Winkel erfolgte an TEM-Querschnitten. Abbildung 5.8a zeigt einen solchen Querschnitt für eine MOVPE gewachsene $\Sigma 3$ -Korngrenze. Es ist zu erkennen, dass sich die Korngrenze aus dem Substrat in der Schicht fortsetzt. Der Winkel den die Korngrenze mit der (001)- und (212)-Oberfläche einschließt, beträgt $54,7^\circ$ bzw. $180^\circ - 54,7^\circ$. Ein Vergleich mit theoretisch berechneten Korngrenzebenen hoher Koinzidenz [116] zeigt, dass die Korngrenzebene für beide Körner eine {111}-Ebene darstellt. Im tetragonalen System würde dies der $(112)_{\text{tet}}$ -Ebene entsprechen und damit genau der Ebene für welche Persson und Zunger ihre Berechnungen durchführten [68]. Abbildung 5.8b ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme der Korngrenze in der CuGaSe_2 -Schicht. Hier ist zum einen zu erkennen, dass die Korngrenze einen sogenannten „Zwilling“ darstellt. Dies bedeutet, dass sie als eine Spiegelebene zwischen den beiden Körner erscheint. Die Spiegelsymmetrie deckt sich mit den Beobachtungen, dass die Korngrenzebene durch eine (111)-Fläche gebildet wird, da solche Flächen generell als „Zwilling“ auftreten. Zum anderen sind im oberen Bereich des Bildes Versetzungen zu erkennen, welche z. B. die eingangs erwähnten Verspannungen abbauen ohne die Koinzidenz der beiden Gitter als solche zu zerstören. Abbildung 5.9 zeigt die Gitterstruktur einer $\Sigma 3$ -Korngrenze entlang der {111}-Ebene, wie sie sich ohne tetragonale Verzerrung ergibt [116].

Für kompositionsabhängige Untersuchungen wurden in der MOVPE CuGaSe_2 -Bikristalle mit unterschiedlichem Kupfer-Gallium Verhältnis hergestellt. Dabei wurde ein Bereich von galliumreichen bis leicht kupferreichen Verhältnissen abgedeckt. Für die $[001]_{\text{tet}}$ -orientierte Seite tritt die geringste Rauigkeit bei leicht galliumreichen Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$

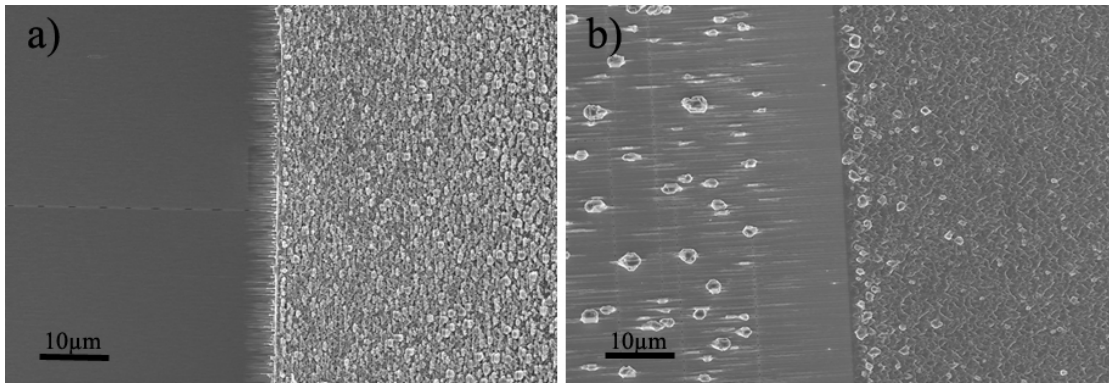


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen einer galliumreichen CuGaSe_2 -Schicht (a, $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 0,9$) und einer leicht Kupferreichen CuGaSe_2 -Schicht (b, $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 1,05$).

$\approx 0,95$) auf und beträgt im Mittel 3 nm [28]. Des Weiteren ist im REM-Bild für die Seite mit der $[001]_{\text{tet}}$ -Orientierung die bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnte Facettierung in $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten zu erkennen. Mit steigendem Kupfergehalt wird die Bildung dieser Facetten zunehmend unterdrückt [117]. Des Weiteren entstehen die für Kupferselenide typischen Inseln deren Dichte und Größe mit steigendem Kupferüberschuss zunimmt sowie ein Cu_xSe -Oberflächenfilm. Der Oberflächenfilm kann durch eine wässrige KCN-Lösung abgeätzt werden, wohingegen die Inseln erhalten bleiben. Auffallend ist, dass es vor der Korngrenze einen Bereich gibt, auf dem die Bildung der Kupferseleniden unterdrückt wird. Die $[12-1]_{\text{tet}}$ -Seite zeigt bei allen Kompositionen eine raue, facettierte Oberfläche. Auch hier handelt es sich um eine $(112)_{\text{tet}}$ -Facettierung, welche bei galliumreichen Schichten stärker ausgeprägt ist als bei kupferreichen. Naheliegend ist hier die Vermutung, dass das fehlende Kupfer die unter Kupferlücken entstehenden $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten begünstigt. In dieser Arbeit konnte die Bildung von Kupferselenidinseln auch auf der $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite beobachtet werden. Sie bildeten sich jedoch nur im Bereich der Korngrenze und zeigen so das genau gegenteilige Verhalten im Vergleich zur $[001]_{\text{tet}}$ -

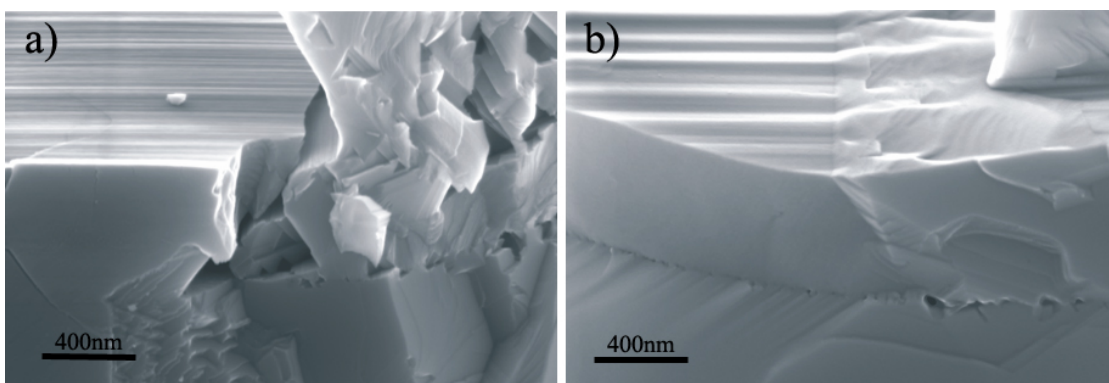


Abbildung 5.11: Querschnitte der in Abbildung 5.10 dargestellten Schichten.

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

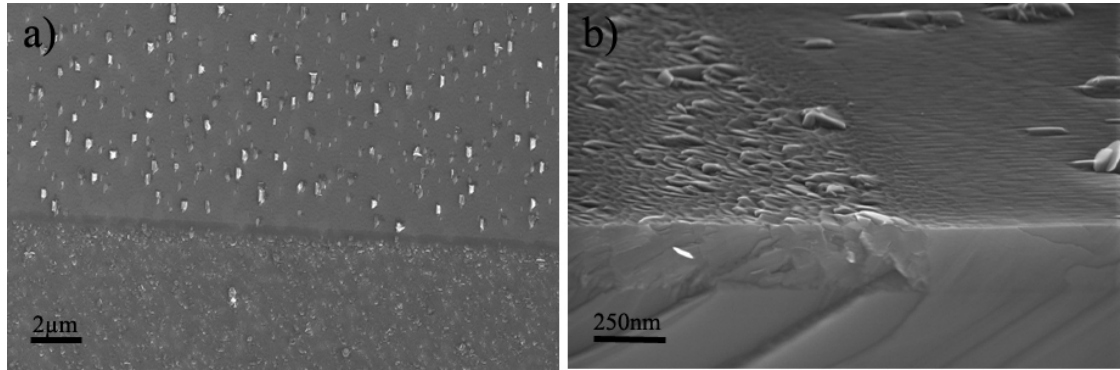


Abbildung 5.12: REM-Aufnahme (a) und dazugehöriger Querschnitt (b) einer in der MBE gewachsenen CuGaSe_2 -Schicht mit $\Sigma 3$ -Korngrenze.

Seite. Auffällig ist, dass der Kupferüberschuss auf der $[21-1]_{\text{tet}}$ -Seite das Kupferdefizit der $[001]_{\text{tet}}$ -Seite im Vergleich zur integralen Komposition ausgleicht. Es gibt also eine Kupferdiffusion von der $[001]_{\text{tet}}$ -Seite zur $[12-1]_{\text{tet}}$ -Seite. Ein Zusammenhang zur Gesamtkomposition und der Breite der Kupferverarmungszone konnte nicht festgestellt werden. Bei größerer Entfernung zur Korngrenze stimmen die Kompositionen der beiden Körner untereinander und damit auch mit der Gesamtkomposition überein. Abbildung 5.10 zeigt die REM-Aufnahme für a) einen galliumreichen Bikristall ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]=0,9$) und b) einen leicht kupferreichen Bikristall ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]=1,05$). REM-Querschnitte an galliumreichen Proben ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]<0,95$, Abb.5.11) zeigen, dass es mit der MOVPE nicht möglich ist für diese Kompositionen Bikristalle zu wachsen, da die Körner keine gemeinsame Korngrenze ausbilden. Dieser Effekt ist unabhängig vom Wachstumsverlauf. Auch bei Bikristallen, die anfangs kupferreich gewachsen wurden und damit über eine gemeinsame Korngrenze verfügten, kam es zum „Aufreißen“ der Korngrenze, sobald in einem zweiten Prozessschritt versucht wurde, die Gesamtkomposition ins galliumreiche zu verändern. Mit der MBE war es nach erfolgreicher Substratpräparation ebenfalls möglich Bikristalle mit $\Sigma 3$ -Korngrenzen zu wachsen. Wie bei der MOVPE entstehen auch hier bei kupferreichem Wachstum Kupferselenide auf der $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Oberfläche. Sie sind aber im Vergleich zu denen mit MOVPE gewachsenen Proben um bis zu einer Größenordnung kleiner, weisen aber dafür auch eine höhere Dichte auf. Des Weiteren fällt auf, dass es auf der $[001]_{\text{tet}}$ -Seite zu keiner Kupferverarmung im Bereich der Korngrenze kommt (Abb. 5.12a). Im Gegensatz zur MOVPE war es mit der MBE auch möglich, Bikristalle mit intakten Korngrenzen bei Kompositionen mit $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]\approx 0,9$ zu wachsen, wobei jedoch mit steigendem Ga-Gehalt das epitaktische Schichtwachstum zunehmend gestört wurde. Für die MOVPE legt der Vergleich mit der MBE folgende Vermutung nahe: Die größeren Kupferselenide und die Verarmungszone von Kupfer im Bereich der Korngrenze könnten ihre Ursache in einer größeren Diffusionslänge von Kupfer beim MOVPE-Wachstum im Vergleich zum MBE-Wachstum haben. Ob die größeren Diffusionslängen auch die Ursache für das nicht Zusammenwachsen der Korngrenze bei galliumreichen Proben ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

5.3.2 Die $\Sigma 9$ -Korngrenze

Als Substrat für einen CuGaSe_2 -Bikristall mit potenzieller $\Sigma 9$ -Korngrenze stehen sowohl der Wafer vom ITME als auch der Wafer vom IKZ zur Verfügung. Da die Körner des Wafers von ITME die gleichen Orientierungen wie der Wafer von Wafer Technology Ltd. für die $\Sigma 3$ -Korngrenze aufweist, entsprechen die Epitaxieergebnisse denen aus dem vorhergehenden Kapitel. Die Körner, welche dabei die $\Sigma 9$ -Korngrenze bilden sind die beiden Körner mit der $[121]_{\text{tet}}$ -Orientierung. Die Rotation von 90° um die Flächennormale bleibt als Abbildungstransformation zwischen den Körnern erhalten. Dies zeigt sich auch bei der Facettierung der $[121]_{\text{tet}}$ -Körner (Abb. 5.13). Der einzige Unterschied besteht in der Größe der Facetten.

Die Schicht, welche auf dem IKZ-Wafer gewachsen wurde, zeigt sowohl eine starke Facettierung (Abb. 5.14a) als auch die Bildung von mindestens zwei unterschiedlichen Phasen auf jedem Korn (Abb. 5.14b). Dennoch ist zu erkennen, dass auf jedem Korn eine Phase dominiert. Dabei handelt es sich zum einen um die $[35\bar{3}]_{\text{tet}}$ -Orientierung ($\vec{x}_{35\bar{3}} \approx [-451]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{35\bar{3}} \approx [522]_{\text{tet}}$), was ein epitaktisches Wachstum auf der $[536]$ -orientierten Seite des Wafers bedeutet. Zum anderen um die $[25\bar{3}]_{\text{tet}}$ -Orientierung ($\vec{x}_{25\bar{3}} \approx [522]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{25\bar{3}} \approx [3\bar{3}1]_{\text{tet}}$). Diese Orientierung ist auf dem Korn des Wafers gewachsen, welches eine (525) -Orientierung aufweist. Dies bedeutet eine Verkippung der Flächennormale der Schicht zu der des Wafers um etwa 5° so dass man im eigentlichen Sinn nicht mehr von Epitaxie sprechen kann. Sowohl auf der Seite mit der $[35\bar{3}]_{\text{tet}}$ -Orientierung als auch auf der mit der $[25\bar{3}]_{\text{tet}}$ -Orientierung bilden sich Domänen, in welchen die Einheitszelle im Vergleich zur dominanten Domäne um 90° gekippt ist. Dabei handelt es sich um die $[34\bar{1}]_{\text{tet}}$ - bzw. die $[551]_{\text{tet}}$ -orientierte Bereiche. Die Auswertung der Rotationsmatrix ergibt eine Drehung von $90,6^\circ$ um die $[1\ 2,1\ 2,1]$ -Achse. Der Argumentation vom Substrat folgend besitzt auch die Schicht eine $\Sigma 9$ -Korngrenze, welche durch Verspannungen oder Korngrenzenversetzungen gekennzeichnet sein wird. Auffällig ist, dass es an der Korngrenze auf der $[35\bar{3}]_{\text{tet}}$ -Seite zur Bildung einer Terrasse kommt (Abb. 5.15a). Die Terrasse beginnt direkt an der Korngrenze und hat eine Breite von ungefähr $1\ \mu\text{m}$. Sie schließt mit der

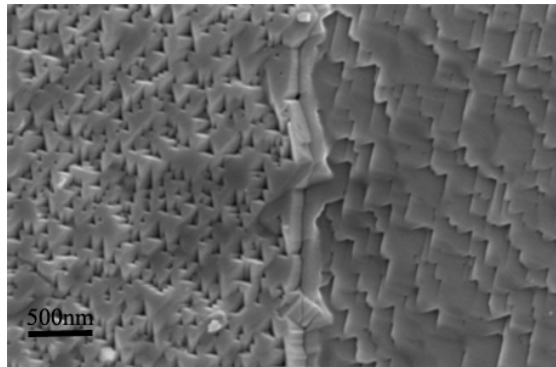


Abbildung 5.13: REM-Aufnahme der $\Sigma 9$ -Korngrenze, welche durch zwei Körner mit $[121]_{\text{tet}}$ -Orientierung gebildet wird, die um 90° gedreht sind.

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

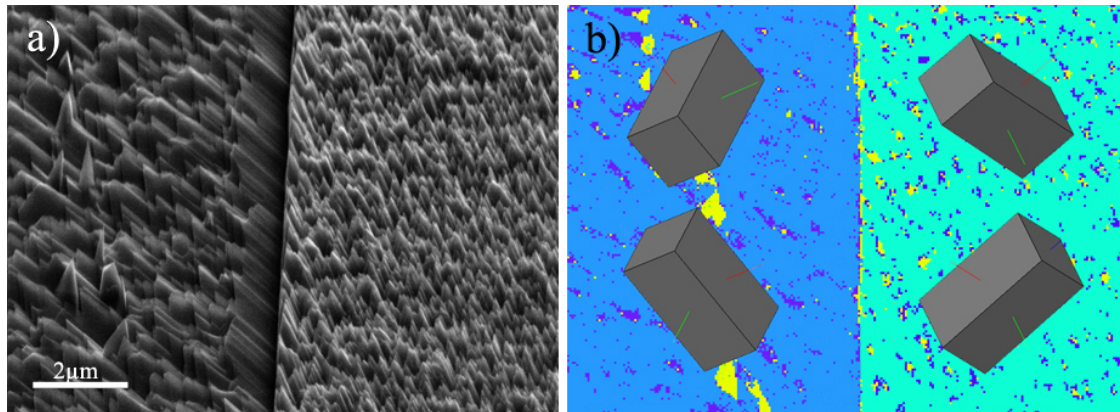


Abbildung 5.14: REM-Bild (a) und dazugehörige EBSD-Aufnahme (b) einer $\Sigma 9$ -Korngrenze in CuGaSe_2 . Die EBSD-Aufnahme zeigt links das Korn mit vorwiegender $[35\text{-}3]_{\text{tet}}$ -Orientierung und rechts das Korn mit vorwiegender $[25\text{-}3]_{\text{tet}}$ -Orientierung sowie deren Einheitszellen (jeweils oben). Die anderen auftretenden Orientierungen (Einheitszellen unten) sind um 90° gedrehte Einheitszellen der dominanten Orientierung.

Oberfläche einen Winkel von 15° ein, was einer $(112)_{\text{tet}}$ -Orientierung entspricht. Durch das Abfallen der Schichtdicke zur Korngrenze kommt es an ihr zur Ausbildung einer Stufe mit einer Höhe von bis zu 200 nm . Die Bestimmung der Korngrenzebene mit Hilfe von TEM-Aufnahmen war in diesem Fall nicht möglich, da die TEM-Präparation misslang. Nimmt man aber an, dass die Ebene, welche die Stufe bildet, auch die Korngrenzebene ist, kann man aus deren Winkel zur Oberflächenorientierung des Substrats, wie im Fall der $\Sigma 3$ -Korngrenze, auf deren Orientierung schließen. Der Fall höchster Koinzidenz tritt ein, wenn die Korngrenzebene eine Orientierung von $\{221\}$ bezüglich beider Kornori-

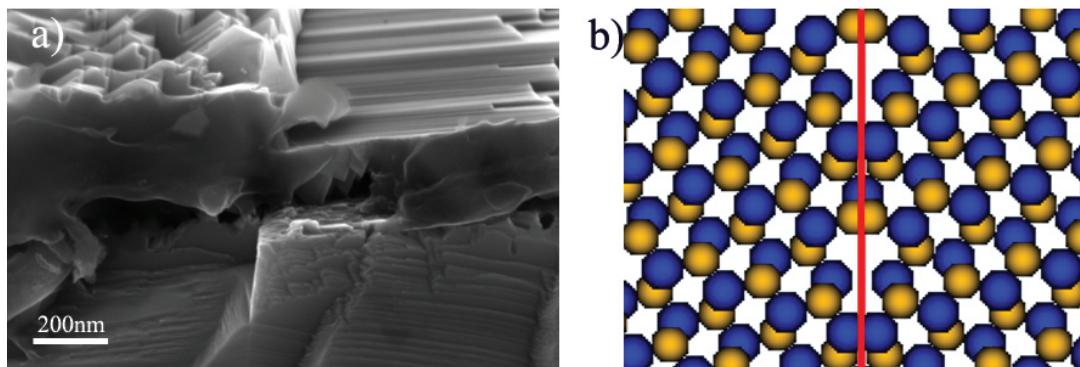


Abbildung 5.15: (a) REM-Aufnahme des Querschnitts einer CuGaSe_2 -Schicht mit $\Sigma 9$ -Korngrenze. (b) Gitterstruktur einer $\Sigma 9$ -Korngrenze entlang der $\{221\}$ -Ebene $[116]$. Dem dargestellten Gitter liegt eine Zinkblendestruktur zu Grunde. Dies bedeutet, dass die tetragonale Verzerrung nicht berücksichtigt ist. Die blauen Atome repräsentieren die Kationen die gelben Atome die Anionen.

entierungen aufweist [116]. Für die $(2\bar{2}\bar{1})$ -Ebene wäre der Winkel zur (536)-Orientierung $94,57^\circ$ und zur (525)-Orientierung $87,4^\circ$. In Abbildung 5.15b ist die Gitterstruktur einer $\Sigma 9$ -Korngrenze entlang der $\{221\}$ -Ebene dargestellt, wie sie sich ohne tetragonale Verzerrung ergibt [116]. Winkel dieser Größenordnung zwischen Korngrenzebene und Oberfläche sind im REM-Querschnitt sichtbar. Der Gesamtwinkel $94,57^\circ + 87,4^\circ$ ist aber größer als 180° . Dies bedeutet, dass die tatsächlichen Korngrenzebenen der jeweiligen Körner gegenüber den theoretischen Korngrenzebenen um maximal 2° verkippt sind. Dies ist nachvollziehbar, da schon die Körner keine „perfekte“ Korngrenze generierten, sondern deren relative Orientierung um wenige Grad von der theoretischen Orientierung abwichen. Im tetragonalen System der CuGaSe_2 -Schicht stellt die Korngrenzebene für beide Körner eine $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Ebene dar.

5.3.3 Korngrenze mit höherem Σ -Wert

Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis einer MOVPE gewachsenen CuGaSe_2 -Schicht auf dem polykristallinen Wafer von Wafer Technology Ltd. Dargestellt ist der Ausschnitt um die Korngrenze zwischen den Körnern mit der [115]- und [416]-Orientierung des Substrats. Auf dem Korn mit der (416)-Orientierung zeigt der größte Teil der CuGaSe_2 -Schicht eine Orientierung von $[15\text{-}4]_{\text{tet}}$ ($\vec{x}_{15\text{-}4} \approx [452]_{\text{tet}}$, $\vec{y}_{15\text{-}4} \approx [6\text{-}4\text{-}1]_{\text{tet}}$) und schließt damit einen Winkel von 90° mit der Substratorientierung ein. Ein geringerer Teil weist eine $[162]_{\text{tet}}$ -Orientierung auf und entspricht damit der Substratorientierung. Das bedeutet, dass die CuGaSe_2 -Schicht in zwei verschiedenen Phasen, mit senkrecht zueinander stehender Einheitszelle aufwächst. Es fällt auf, dass für große Teile des Kornes keine Charakterisierung der Oberflächenorientierung möglich war. Dies wird weitestgehend an Abschattungseffekten liegen, welche mit der starken Rauigkeit begründet werden können. Auf dem Substratkorn mit der [115]-Orientierung fällt die linienartige Struktur auf, welche sich sowohl im REM- als auch in der EBSD-Aufnahme zeigt. Dies bedeutet, dass es sich nicht nur um

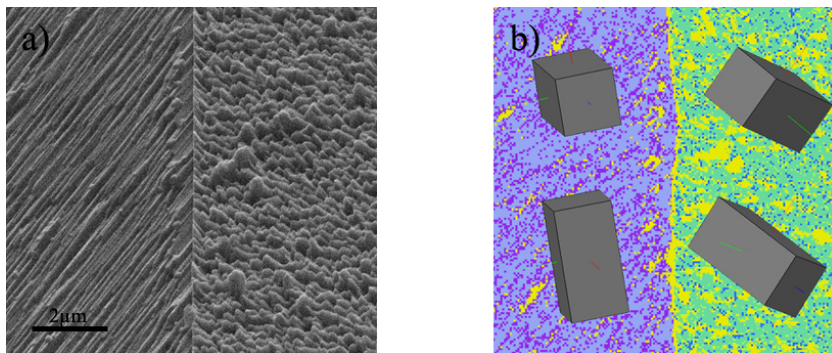


Abbildung 5.16: REM-Bild (a) und dazugehörige EBSD-Aufnahme (b) einer $\Sigma 9$ -Korngrenze in CuGaSe_2 . Die EBSD-Aufnahme zeigt links das Korn mit vorwiegender $[225]_{\text{tet}}$ -Orientierung und rechts das Korn mit vorwiegender $[15\text{-}4]_{\text{tet}}$ -Orientierung sowie deren Einheitszellen (jeweils oben). Die anderen auftretenden Orientierungen (Einheitszellen unten) sind um 90° gedrehte Einheitszellen der dominanten Orientierung.

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

eine mögliche Facettierung der Oberfläche handeln kann. Die dominante CuGaSe₂-Phase weist eine [225]-Orientierung ($\vec{x}_{-6-11} \approx [452]$, $\vec{y}_{225} \approx [6-1-1]$) auf, so dass Epitaxie im eigentlichen Sinn nicht auftritt. An der Einheitszelle ist zu erkennen, dass es aus der Analyse der Kikuchi-Linien nicht möglich war die tetragonale Verzerrung zu bestimmen. Es besteht die Möglichkeit, dass diese durch Verspannung so klein wurde, dass sie nicht mehr analysierbar war. Die Einheitszelle der zweiten Phase weist eine $[61-1]_{\text{tet}}$ -Orientierung auf. Sie ist entweder nahezu parallel zur Einheitszelle der dominierenden Phase oder um etwa 90° gedreht. Das Achsen-Winkel-Paar, welches die Abbildung der beiden dominierenden Phasen beschreibt, berechnet sich zu $146^\circ - \langle 0,76 \ -0,52 \ 0,24 \rangle$ und lässt sich keinem Σ -Wert mehr zuordnen. Die zu erwartenden Versetzungen und Facettierungen dieser Korngrenzen schließt auch eine sinnvolle Bestimmung der Korngrenzebene aus.

5.3.4 Natriumpräparation der $\Sigma 3$ -Korngrenze

Um den Einfluss von Natrium auf die elektronischen Eigenschaften der $\Sigma 3$ -Korngrenze zu untersuchen, musste ein Weg gefunden werden Natrium in die epitaktische Schicht einzubringen. Hierbei bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten an. Zum einen kann versucht werden, der zu wachsenden Schicht, das Natrium aus einer Precursorschicht anzubieten („pretreatment“) [118, 37]. Als zweite Möglichkeit kann das Natrium während des Wachstumsprozesses angeboten werden. Dies erfordert sowohl bei der MOVPE als auch bei der MBE zusätzliche Quellen und war damit bei dieser Arbeit nicht realisierbar. Die dritte Möglichkeit besteht im „posttreatment“, d. h. dem Einbringen von Natrium in die bereits gewachsene Schicht. Beim Versuch des „pretreatment“ wurde eine 8 nm dicke Natriumfluorid-Schicht (NaF) bei Raumtemperatur im Hochvakuum auf die (001)-orientierten Substrate aufgedampft. Anschließend wurden diese in die MOVPE eingebaut und es erfolgte der in Kapitel 5.2.2 beschriebene Wachstumsprozess. Wie zu erwarten hatte das Aufbringen der Precursorschicht einen negativen Einfluss auf die Epitaxie, so dass ein Wachstum von Bikristallen auf mit NaF vorbehandelten Substraten nicht mög-

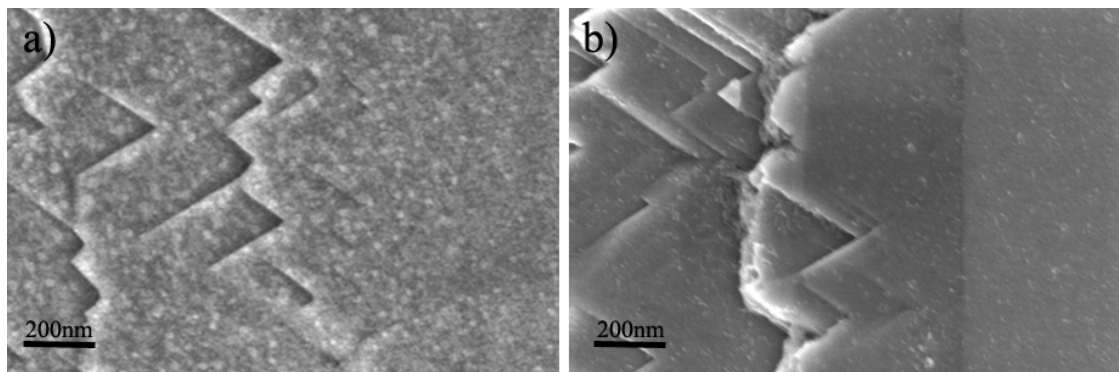


Abbildung 5.17: REM-Bild einer $\Sigma 3$ auf welche eine 8 nm NaF-Schicht aufgedampft wurde und anschließend unter Selenatmosphäre für 1 Stunde bei 550°C geheizt wurden (a). Bild (b) zeigt die gleiche Proben nach einem mehrfachen KCN/H₂O Spülzyklus.

lich war. Letztendlich blieb so nur die Möglichkeit der nachträglichen Behandlung mit Natrium. Hierzu wurde auf die KCN geätzten Bikristalle eine 8 nm dicke NaF-Schicht aufgebracht. Um die Diffusion des Natriums in die CuGaSe₂-Schicht zu begünstigen, wurde die Probe anschließend in eine PVD-Anlage eingebaut und dort für 60 min bei 550°C geheizt. Durch eine auf 281°C geheizte Selenquelle wurde ein hoher Selendampfdruck erzeugt um ein Entweichen von Selen aus der Probe zu verhindern (vgl. Kapitel 5.2.3). Wie das REM-Bild der so präparierte Probe in Abbildung 5.17a zeigt, diffundiert nicht sämtliches NaF in die Probe. Zum Entfernen des restlichen NaF von der Oberfläche wurden die Probe danach mehrfach mit KCN und deionisiertem Wasser gespült (Abb. 5.17b). Der letztendliche Natriumgehalt liegt unter 1% und damit an der Auflösungsgrenze des EDX. Die EDX-Messungen zeigen ebenfalls einen Fluorgehalt in der gleichen Größenordnung.

5.3.5 Kritische Betrachtung der makroskopischen Korngrenzen als Modellsystem für reale Korngrenzen

Nachdem es gelungen ist, makroskopische Korngrenzen herzustellen, stellt sich die Frage, inwieweit diese noch mit Korngrenzen in polykristallinem Material vergleichbar sind. Bedingt durch die Erfordernisse eines epitaktischen Wachstums der Bikristalle kam es zwangsläufig zu Abweichungen im Vergleich zu technologisch relevanten Absorberschichten. Die hier erzeugten Schichten unterscheiden sich von polykristallinen Schichten sowohl im Wachstum als auch in der Komposition und Struktur. Die CuGaSe₂Absorber der effizientesten Solarzellen wurden durch koverdampfen der reinen Ausgangsmaterialien in einem 3-Stufen-PVD-Prozess hergestellt [6]. Dabei wurde die Schicht im ersten und im dritten Prozessschritt galliumreich und im zweiten kupferreich gewachsen. Das Auswahlkriterium der in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsmethoden und -prozesse war hingegen ausschließlich eine höchstmögliche Epitaxie. So waren alle erfolgreichen Wachstumsprozesse sowohl in der MOVPE als auch in der MBE Einstufenprozesse. Ein weiterer Unterschied liegt in der angestrebten Komposition. Die im 3-Stufenprozess hergestellten effizientesten Absorber weisen ein [Cu]/[Ga]-Verhältnis von 0,9 auf. Die hier verwendeten Schichten waren hingegen nahezu stöchiometrisch. Für galliumreiche Schichten war es, wie schon erwähnt, entweder nicht möglich, Korngrenzen zu wachsen (MOVPE) oder eine ausreichende Schichtqualität war nicht mehr gegeben (MBE). Wie des Weiteren beobachtet werden konnte, hängt der Grad der Facettierung und damit die Ausbildung der (112)_{tet}-Flächen vom Kupfergehalt ab. Dabei unterdrückt ein Kupferüberschuss die Ausbildung der Facetten. Es ist daher fraglich, ob die in dieser Arbeit durch (112)_{tet}-Flächen gebildeten Σ3-Korngrenzen das von Persson und Zunger angenommene Kupferdefizit tatsächlich aufweisen. Eine signifikante Kupferverarmung konnte in dieser Arbeit mit EDX an keiner Korngrenze nachgewiesen werden. Die MOVPE gewachsenen Σ3-Korngrenzen beobachtete Kupferdiffusion wird ebenfalls nicht bei technologisch relevanten Absorbern auftreten, da der PVD-Prozess sich nicht grundlegend vom MBE-Prozess unterscheidet. Ein weiterer Unterschied liegt in der Struktur der gewachsenen Schichten. Im Gegensatz zu den epitaktischen Schichten werden die „realen“ polykristallinen Absorber kaum Verspannungen aufweisen, da diese z. B. an den Korngrenzen relaxieren können. Bei den

5. Wachstum und strukturelle Eigenschaften der Bikristalle

epitaktischen Schichten hingegen werden die Verspannungen bis zur kritischen Schichtdicke nicht abgebaut und verursachen dadurch eine Veränderung der Bandlücke [119]. Dennoch ist die Untersuchung einer makroskopischen Korngrenze als Herangehensweise dieser Arbeit gerechtfertigt. Mit der makroskopischen Korngrenze steht eine definierte Korngrenze zur Verfügung, welche den Zugang für unterschiedlichen Messmethoden gewährleistet. Sie bietet die Möglichkeit, ihren Einfluss auf die Leitfähigkeit und Mobilität (Hall- und Leitfähigkeitsmessungen) der gesamten Schicht mit ihrer Struktur (EBSD- und REM/TEM-Messungen) in Zusammenhang zu bringen. Unabhängig von den Unterschieden zu „realen“ Korngrenzen kann von Eigenschaften der makroskopischen Korngrenze auf die von „realen“ geschlossen werden. Ein weiterer Vorteil der makroskopischen Korngrenze besteht in der Möglichkeit den Einfluss von Fremdatomen, wie in diesem Fall Natrium, zu untersuchen. Bei polykristallinen war es bisher nicht möglich zu klären, ob der positive Einfluss von Natrium darauf zurückzuführen ist, dass sich die Korngröße und damit die Anzahl der Korngrenzen ändert oder ob sich die elektronische Struktur der Korngrenze ändert [37]. Durch das „posttreatment“ des Bikristalls mit NaF ändert sich dessen Struktur und damit die Struktur der Korngrenze nicht. Sollte durch Messungen ein Einfluss von Natrium festgestellt werden, kann so ausgeschlossen werden, dass dieser struktureller Natur ist. Hierbei ist aber anzumerken, dass neben Natrium auch Fluor in den Bikristall eingebracht wurde. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass auch Fluor die Messergebnisse beeinflusst.

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der KPFM-Messungen (Abschnitt 6.1) sowie der Hall- und Leitfähigkeitsmessungen (Abschnitt 6.2) an den in Abschnitt 5.3 charakterisierten Bikristallen vorgestellt. Ziel ist es den Einfluss der Korngrenze auf die elektronischen Eigenschaften des Bikristalls zu bestimmen. Am Ende dieses Kapitels werden die hier gewonnen Erkenntnisse nochmal kurz zusammengefasst.

6.1 KPFM-Untersuchungen

Durch die in diesem Kapitel vorgestellten KPFM-Messungen ist es möglich Veränderungen in der Oberflächenpotentialverteilung festzustellen. In Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten Korngrenzen bedeutet es, dass Veränderungen im Verlauf des Valenzbandes, welche ihre Ursache in Ladungsakkumulationen an der Korngrenze haben, detektiert werden können. Eingeleitet wird dieses Kapitel mit einem Abschnitt, welcher die Oberflächenpräparation der Bikristalle, wie sie für die KPFM-Messungen erforderlich waren, beschreibt. In den dann folgenden Abschnitten 6.1.2 bis 6.1.5 werden die Ergebnisse der Bikristalle mit der $\Sigma 3$ -Korngrenze, der $\Sigma 9$ -Korngrenze sowie der Korngrenze mit hohem Σ -Wert und des mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls mit $\Sigma 3$ -Korngrenze vorgestellt.

6.1.1 Vorbereitungen für die KPFM-Messungen an den Korngrenzen

Die MOVPE gewachsenen Bikristalle wurden nach dem Ausschleusen aus der MOVPE-Anlage in einer wässrigen KCN-Lösung geätzt, um den sich auf der Oberfläche befindenden Kupferselenidfilm [28] zu entfernen. Anschließend wurde der Bikristall in das UHV der KPFM-Anlage eingeschleust. Obwohl versucht wurde, den Zeitraum zwischen dem Ausbau aus der MOVPE-Anlage und dem Einbau in die KPFM-Anlage möglichst kurz zu halten, kommt es in dieser Zeit durch den Luftkontakt zu einer Kontamination der Oberfläche mit Adsorbaten. Diese Adsorbate können sowohl das Topographie- als auch das CPD-Signal beeinträchtigen oder verfälschen. Aus diesem Grund musste die Probenoberfläche im UHV gereinigt werden. Hierfür wurde die Probe in der Anlage für 30 *min* bei ca. 150°C geheizt. Damit sollte sichergestellt werden, dass der Wasserfilm, welcher sich durch den Luftkontakt auf der Probe gebildet hat, entfernt wurde. Für die in der MBE gewachsenen Proben war das Heizen der Bikristalle nicht notwendig, da eine Kontamination der Probenoberfläche aufgrund des UHV-Transfers in das KPFM ausgeschlossen werden konnte. In einem zweiten Präparationsschritt wurden sowohl die

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

mit MOVPE als auch die mit MBE gewachsenen Proben für 30 *min* mit Argonionen gesputtert und anschließend nochmals für 30 *min* bei ca. 350°C geheizt. Bei den mit MOVPE gewachsenen Bikristallen konnte durch das Sputtern davon ausgegangen werden, dass letztendlich alle Adsorbate von der Oberfläche entfernt wurden. Bei den in der MBE gewachsenen Bikristallen wurde dadurch ein eventuell auf der Oberfläche vorhandener Kupferselenidfilm entfernt. Das darauf folgende Heizen dient dazu, dass die durch den Ionenbeschuss beschädigte Oberfläche wieder rekristallisiert. Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass ein Entweichen von Selen, und damit eine Änderung der Probenzusammensetzung vermieden wurde [115]. Nach der Probenpräparation besteht eine Herausforderung der KPFM-Messungen darin, die Korngrenze aufzufinden. Dazu wurde der Cantilever „per Augenmaß“ in der Nähe der Korngrenze, d. h. in einem Abstand von mehreren 100 μm zur Korngrenze an die Oberfläche angenähert. Von da aus begann die „systematische Suche“ der Korngrenze durch die Aufnahme von Topographiebildern. Durch deren Vergleich mit REM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, auf welchem Korn der Cantilever sich befand. Anschließend wurde der Cantilever in Schritten von etwa 10 μm zur Korngrenze bewegt. Wurde die Korngrenze überschritten zeigte sich dies im Topographiebild. Auf diese Weise war es möglich, den Bereich um die Korngrenze solange einzuschränken, bis sie gefunden wurde. Konstruktionsbedingt war es nur möglich den Cantilever senkrecht zur Korngrenze zu bewegen. Dies hatte zur Folge, dass wenn die Korngrenze erst einmal gefunden wurde, diese nur auf einer Länge von 5 μm untersucht werden konnte. Nach dem Auffinden der Korngrenze wurde versucht durch eine Variation des Proben-Spitzenabstandes sowie der Anregungsamplitude eine höchstmögliche Auflösung des Topographie- und CPD-Signals zu erreichen. Dies hatte des öfteren zur Folge, dass es zu einem Kontakt der Cantileverspitze mit der Probenoberfläche kam. Die daraus resultierende Veränderung der Spitzengeometrie sowie das Aufnehmen von Adsorbaten durch die Cantileverspitze führte zu einer Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Cantilever und Probe und damit des CPD-Signals. Prinzipiell wäre es daher nötig gewesen, zur quantitativen Auswertung der Austrittsarbeit den Cantilever regelmäßig und besonders nach jedem „Tipcrash“ auf HOPG zu kalibrieren. Dies erwies sich als unpraktikabel, da anschließend die Korngrenze hätte erneut gesucht werden müssen. Eine Kalibrierung war aber nicht erforderlich, da bei den Untersuchung vor allem die Differenz in der Austrittsarbeit zwischen den verschiedenen Bereichen des Bikristalls entscheidend war.

6.1.2 KPFM-Messungen an der $\Sigma 3$ -Korngrenze

KPFM-Messungen an MOVPE gewachsenen Bikristallen

In Abbildung 6.1 sind sowohl die Topographie (a) als auch das CPD-Signal (b) sowie deren Linienprofile senkrecht zur $\Sigma 3$ -Korngrenze dargestellt. Die Probe wurde vor der KPFM-Messung lediglich auf 150°C geheizt. Die Topographie stellt sich so dar, wie es aus den REM-Bildern in Abschnitt 5.3.1 zu erwarten war. Die $[001]_{\text{tet}}$ - und $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seiten sind aufgrund ihrer Morphologie deutlich zu erkennen. Die wellenförmigen Facetten der $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite verlaufen senkrecht zur Korngrenze wäh-

rend die Facetten der $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite die typische „schuppenartige“ Struktur bilden. Die Untersuchung des Linienprofils der Topographie zeigt, dass der Winkel zwischen der Facette an der Korngrenze und der Substratoberfläche $(8 \pm 4)^\circ$ beträgt. Für eine $(112)_{\text{tet}}$ -orientierte Facette würde der Winkel $15,8^\circ$ betragen. Diese Abweichung erklärt sich durch eine ungenaue Höhenkalibration des KPFM. Deutlich zu erkennen ist eine Differenz im CPD-Signal zwischen der $[001]_{\text{tet}}$ - und $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite. Im Mittel beträgt die Differenz $(200 \pm 40) \text{ mV}$, wobei das CPD-Signal zur $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite hin auf einer Länge von $(500 \pm 100) \text{ nm}$ abfällt. Der Unterschied in den Austrittsarbeit liegt im wesentlichen an der unterschiedlichen Orientierung und einem damit verbundenen unterschiedlichen spezifischen Dipol der beiden Seiten [120, 78]. Die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Körnern, wie sie sich aus den Hallmessungen ergaben (Abschnitt 6.2.2) und einen Unterschied im Valenzbandmaximum von bis zu 20 meV verursachen, spielen hingegen eine untergeordnete Rolle. Eine Veränderung der Austrittsarbeit direkt an der Korngrenze ist bei dem Bikristall nicht zu erkennen. Messungen, welche an gesputterten Proben durchgeführt wurden, zeigen vergleichbare Resultate.

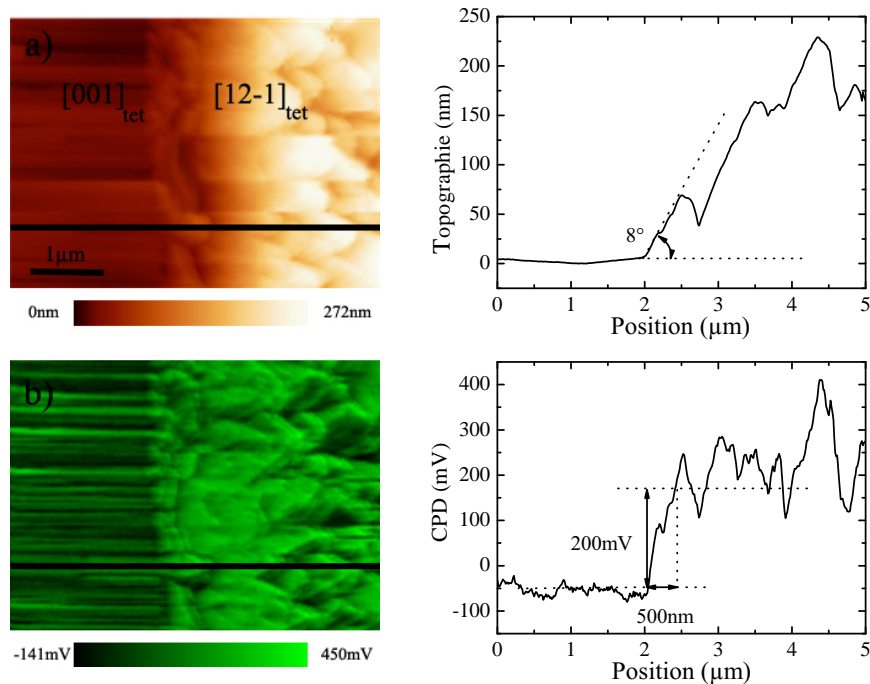


Abbildung 6.1: KPFM Aufnahme eines MOVPE gewachsenen Bikristalls mit $\Sigma 3$ -Korngrenze. Bild (a) zeigt das Topographie- und Bild (b) das CPD-Signal. Rechts sind die jeweiligen Linienprofile senkrecht zur Korngrenze dargestellt. Für den Bereich der Korngrenze ist im CPD-Signal keine signifikante Änderung der Austrittsarbeit im Vergleich zur Umgebung zu erkennen.

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

KPFM-Untersuchungen an MOVPE gewachsenen Bikristallen mit $\Sigma 3$ -Korngrenze sind bereits Inhalt von Veröffentlichungen [88, 89]. Im Unterschied zu den hier vorgestellten Ergebnissen konnte dort bei ungesputterten Bikristallen eine Verringerung der Austrittsarbeit an der Korngrenze von ca. 15 mV festgestellt werden. Dieser Dip verschwand jedoch bei gesputterten Proben. Ein weiterer Unterschied zu den dort veröffentlichten Ergebnissen besteht in der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Körner. Im Gegensatz zu den hier gemessenen $(200 \pm 40)\text{ meV}$ beträgt die dort gemessene Differenz lediglich $(30 \pm 20)\text{ meV}$. Die Länge auf der das CPD-Signal zur $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite abfällt ist mit $(500 \pm 200)\text{ nm}$ in der gleichen Größenordnung wie in dieser Arbeit.

KPFM-Messungen an MBE gewachsenen Bikristallen

Abbildung 6.2 zeigt die KPFM-Aufnahme eines MBE gewachsenen Bikristall mit $\Sigma 3$ -Korngrenze, welcher ohne weitere vorhergehende Präparation ins KPFM transferiert wurde. Aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit sind auch hier die beiden Körner klar voneinander zu unterscheiden. In dem rot markierten Bereich ist über die gesamte Probe

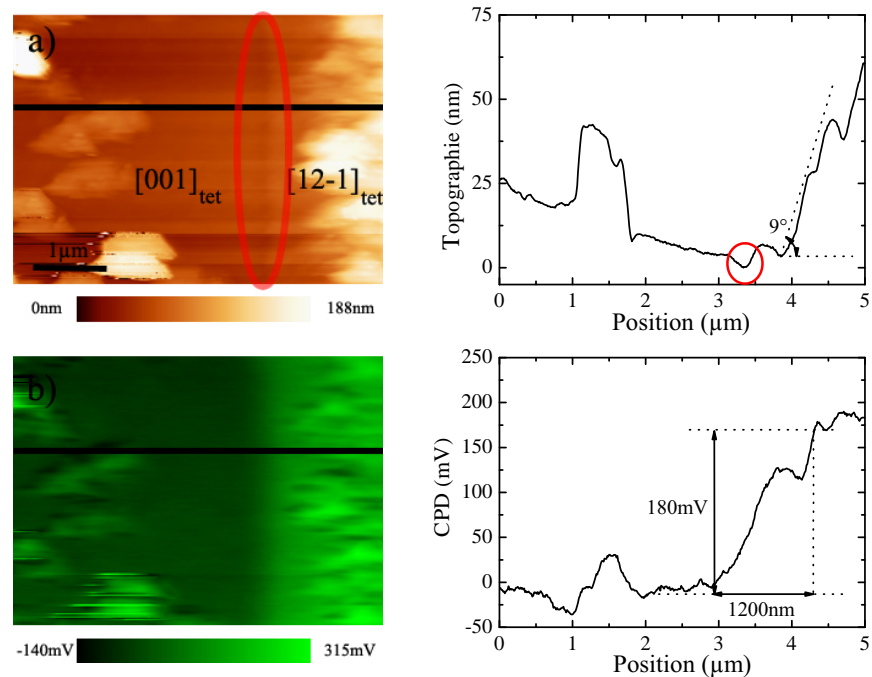


Abbildung 6.2: KPFM Aufnahme eines MBE gewachsenen Bikristalls mit $\Sigma 3$ -Korngrenze. Bild (a) zeigt das Topographie- und Bild (b) das CPD-Signal. Rechts sind die jeweiligen Linienprofile senkrecht zur Korngrenze dargestellt. Die Korngrenze ist in der Topographie als Vertiefung zu erkennen (rote Markierung). Im CPD-Signal ist eine signifikante Signaländerung an der Korngrenze nicht zu erkennen.

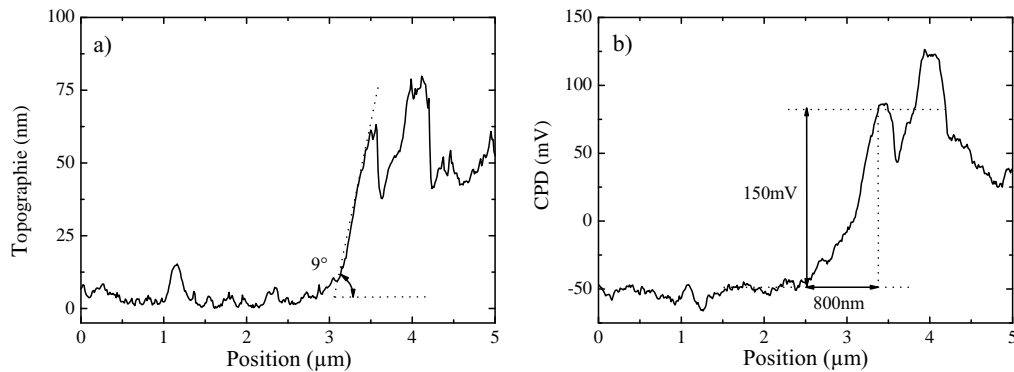


Abbildung 6.3: Linienprofile der Topographie (a) und des CPD-Signals (b) eines MBE gewachsenen Bikristalls nach dem Sputtern. Die Linienprofile verlaufen senkrecht zur Korngrenze. Die Aufnahmen zeigen die gleichen Charakteristika wie die ungesputterte Probe in Abbildung 6.2. Lediglich die Vertiefung in der Topographie an der Korngrenze fehlt.

hinweg eine Vertiefung in der Topographie von 5 nm zu erkennen, welche höchst wahrscheinlich den strukturellen Verlauf der Korngrenze darstellt und rund 300 nm vor der beginnenden Facettierung der $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite liegt. Des Weiteren ist auch hier ersichtlich, dass auf der $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite die Kupferselenidkörner bis auf wenige 100 nm an die Korngrenze heranreichen. Ihre Höhe beträgt bis zu 160 nm bei einer Breite zwischen $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$. Bei der in der Abbildung erkennbaren, streifigen Struktur handelt es sich um Messartefakte, welche durch eine Umkonfiguration der Spitze beim Kontakt mit den Kupferselenidkörnern hervorgerufen wurden. Aus diesem Grund ist eine Facettierung der $[001]_{\text{tet}}$ -Oberfläche nicht messbar. Die Facettierung der $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite ist hingegen klar zu erkennen. Der Winkel, welchen die Facetten mit der Oberfläche einschließen, beträgt $(9\pm 3)^\circ$. Wie bei den mit MOVPE gewachsenen Proben kann auch hier der Unterschied zum theoretischen Winkel von $15,8^\circ$, welchen die $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten mit der Oberfläche einschließen, durch eine unzureichende Höhenkalibrierung des KPFM erklärt werden. Im CPD-Signal zeigen auch die in der MBE-Anlage gewachsenen Proben eine Differenz in der Austrittsarbeit zwischen den beiden Körnern. Die Kontaktpotentialdifferenz nimmt, ab dem Bereich der topographischen Vertiefung, zur $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Seite in einem Bereich von $(1000\pm 200)\text{ nm}$ um $(180\pm 30)\text{ mV}$ zu und ist damit mit den mit MOVPE gewachsenen Bikristallen vergleichbar.

Aufgrund der Vielzahl von Kupferseleniden ist davon auszugehen, dass sich auf der Oberfläche ein geschlossener Kupferselenidfilm gebildet hat. Dieser wurde wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben durch Argonionensputtern entfernt. Abbildung 6.3 zeigt das Linienprofil der Topographie (a) und des CPD-Signals (b) senkrecht zur Korngrenze. Bis auf das Verschwinden der Vertiefung an der Korngrenze ist sowohl in der Topographie als

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

auch im CPD-Signal kein Unterschied zur ungesputterten Probe zu erkennen. Auch hier beginnt der Anstieg des Kontaktpotentials in einem Bereich von 300 nm vor der in der Topographie beginnenden Facettierung der $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Oberfläche. Es ändert sich über einen Bereich von $(800 \pm 200)\text{ nm}$ um $(150 \pm 30)\text{ mV}$.

Zusammenfassend ist für die $\Sigma 3$ -Korngrenze festzustellen, dass, unabhängig von der Wachstumsmethode der Bikristalle, an der Korngrenze keine Ladungsakkumulation also keine Bandverbiegung aufgrund lokalisierter Ladungen feststellbar ist. Simulationen zeigen, dass bereits ein Unterschied im CPD-Signal von 15 meV gegenüber dem Untergrund zu erkennen gewesen wäre [89]. Dass dieses Ergebnis nicht durch eine Kontamination der Oberfläche verfälscht ist, konnte sowohl durch das Wachstum im UHV als auch durch das Sputtern gewährleistet werden.

6.1.3 KPFM-Messungen an der $\Sigma 9$ -Korngrenze

Für die KPFM-Untersuchung der $\Sigma 9$ -Korngrenze standen die beiden in Abschnitt 5.3.2 charakterisierten Bikristalle zu Verfügung. Auch für den Fall der Bikristalle mit $\Sigma 9$ -Korngrenze zeigte sich, dass zwischen ungesputterten und gesputterten Proben in den

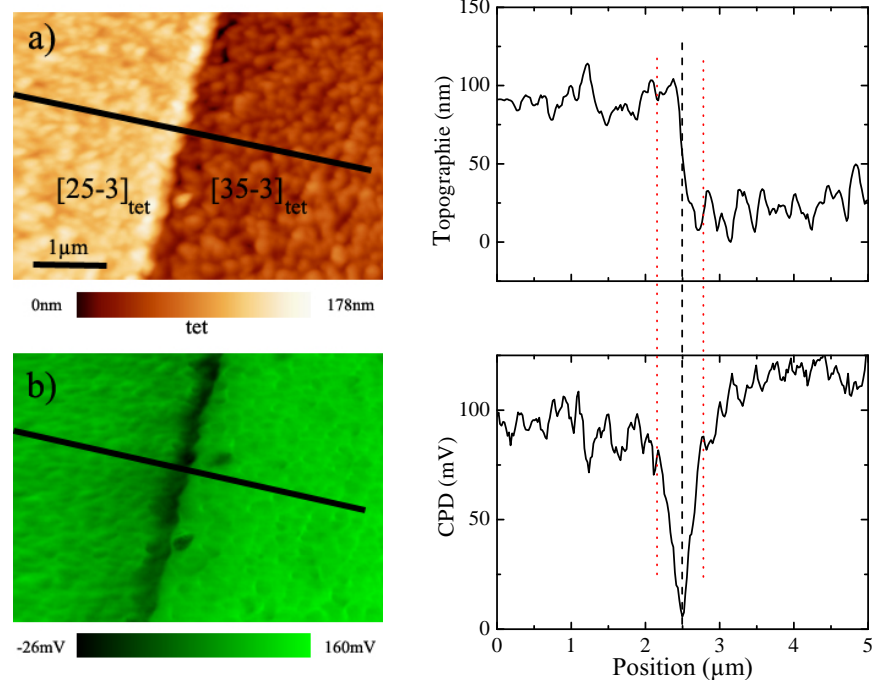


Abbildung 6.4: KPFM Aufnahme eines Bikristalls mit $\Sigma 9$ -Korngrenze. Bild (a) zeigt das Topographie- und (b) das CPD-Signal. Rechts daneben sind die jeweiligen Linienprofile senkrecht zur Korngrenze dargestellt. Die Position des Minimums in der Austrittsarbeit korreliert mit der halben Stufenhöhe.

Resultaten qualitativ kein Unterschied bestand. Bei den gesputterten Bikristallen war jedoch, besonders beim CPD-Signal, die Auflösung besser, so dass im folgenden die Ergebnisse der gesputterten Bikristalle gezeigt und diskutiert werden. In Abbildung 6.4 ist der Bikristall mit der $\Sigma 9$ -Korngrenze, welcher aus den Körnern mit der $[25\cdot 3]_{\text{tet}}$ - und $[35\cdot 3]_{\text{tet}}$ -Orientierung gebildet wird, gezeigt. An der Korngrenze kommt es zur Bildung der aus den REM-Aufnahmen (Abb. 5.15) bekannten Stufe mit einer Höhe von $(110 \pm 15) \text{ nm}$, welche über eine Breite von $(320 \pm 20) \text{ nm}$ verläuft. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen sowie die, schon bei den Messungen an der $\Sigma 3$ -Korngrenze festgestellte zu geringe Wiedergabe der tatsächlichen Höhe, lässt hier eine reale Stufenhöhe von $(180 \pm 20) \text{ nm}$ erwarten. Den Ausführungen in Abschnitt 5.3.2 folgend wird die Stufe durch eine $(\bar{1}1\bar{1})_{\text{tet}}$ -Facette gebildet. Aus den CPD-Messungen ist zu erkennen, dass sich die Austrittsarbeit der Körner um $(20 \pm 5) \text{ meV}$ unterscheidet. Das $[35\cdot 3]_{\text{tet}}$ -orientierte Korn besitzt dabei die höhere Austrittsarbeit. Im Bereich der Korngrenze zeigt die Austrittsarbeit ein Minimum. Im Vergleich zu den Körnern beträgt die Absenkung dort $(100 \pm 10) \text{ meV}$. Die Position des Minimums korreliert in der Topographie mit der halben Stufenhöhe. Die räumlich Ausdehnung beträgt $(700 \pm 20) \text{ nm}$ und geht damit über die in

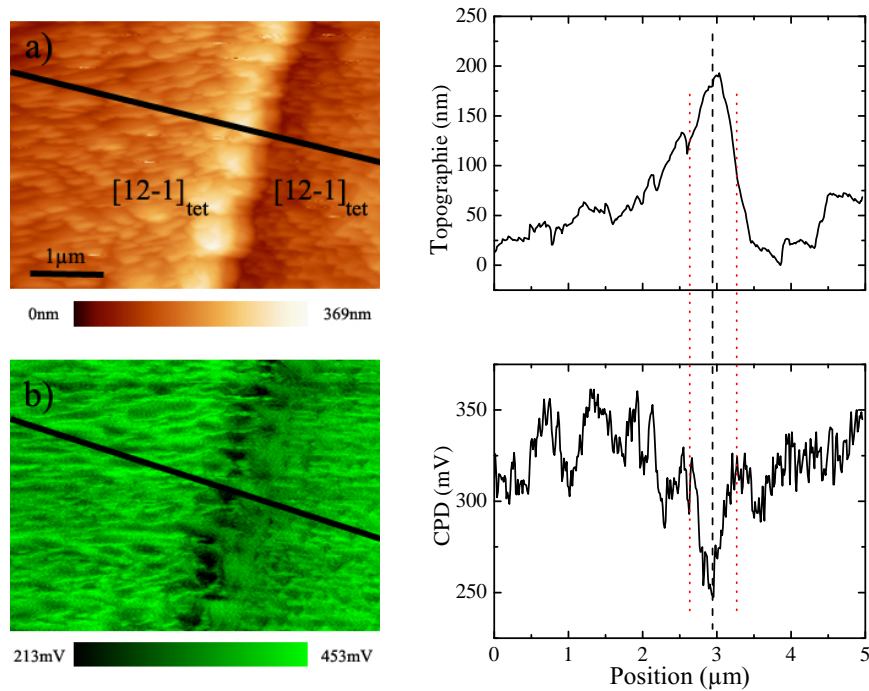


Abbildung 6.5: KPFM Aufnahme eines Bikristalls mit $\Sigma 9$ -Korngrenze. Bild (a) zeigt das Topographie- und (b) das CPD-Signal. Rechts sind die jeweiligen Linienprofile senkrecht zur Korngrenze dargestellt. Im Bereich der Korngrenze ist die Absenkung der Austrittsarbeit sichtbar.

der Topographie beobachtete Breite hinaus. Dies lässt den Schluss zu, dass das im CPD-Signal beobachtete Minimum auf die Austrittsarbeit der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Facette zurückzuführen ist. Ein durch lokalisierte Ladungen an der Korngrenze verursachtes Minimum der Austrittsarbeit würde sich am unteren Ende der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Facette, d. h. am Übergang zum $[35\bar{3}]_{\text{tet}}$ -orientierten Korn befinden und sich mit dem CPD-Signal der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Facette überlagern. Die KPFM-Aufnahme an der $\Sigma 9$ -Korngrenze, welche aus den beiden Körnern mit $[12\bar{1}]_{\text{tet}}$ -Orientierung gebildet wird, ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Auf beiden Seiten ist in der Topographie die Facettierung in $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten zu erkennen, wobei im Vergleich die Facetten des einen Kornes kleiner und um 90° gedreht sind (vgl. Abb. 5.13). In dem Bereich, in dem die Körner aufeinander treffen, d. h. im Bereich der Korngrenze, ist in der Topographie die Bildung einer 200 nm großen Erhöhung zu erkennen, welche eine laterale Ausdehnung von $2\text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Aufgrund dieser Erhöhung ist aus dem Topographiebild nicht ersichtlich, wo die Korngrenze strukturell verläuft. Im CPD-Bild ist für beide Körner die nahezu gleiche Austrittsarbeit zu erkennen was aufgrund der gleichen Orientierung und Facettierung zu erwarten war. Im Bereich der topographischen Erhöhung, d. h. im Bereich der Korngrenze, ist im CPD-Bild eine Verringerung der Austrittsarbeit um $(75\pm 20)\text{ meV}$ auszumachen. Der Anstieg der Austrittsarbeit zurück auf das Niveau der Körner erfolgt auf einer Länge von 450 nm und hat damit eine geringere Ausdehnung als die Erhebung. In diesem Fall ist daher das Minimum im CPD-Signal nicht auf die Austrittsarbeit der Flächen zurückzuführen, aus welchen sich die Erhöhung bildet. Die Ursache für das Minimum in der Austrittsarbeit ist entweder einer Veränderung des Oberflächendipols an der Spitze oder der Dip ist das Resultat einer geladenen Barriere an der Korngrenze. Für beide Bikristalle mit $\Sigma 9$ -Korngrenze tauchte somit das Problem auf, dass es im Bereich der Korngrenze zu starken topographischen Veränderungen kommt. Eine Verringerung der Austrittsarbeit im Bereich der Korngrenze muss daher nicht ausschließlich auf dort lokalisierte Ladungen zurückzuführen sein. Aus diesem Grund ist es in diesen Fällen nur möglich, die durch Ladungen verursachte Barrierenhöhe abzuschätzen. Diese beträgt, unter der Annahme eines geringst möglichen Einflusses der Topographie, maximal $(75\pm 20)\text{ meV}$.

6.1.4 KPFM-Messungen an der Korngrenze mit höherem Σ -Wert

Auch im Fall dieses Bikristalls zeigte sich, dass es qualitativ keinen Unterschied bei den KPFM-Aufnahmen einer ungesputterten und einer gesputterten Probe gab. In Abbildung 6.6 ist die Topographie und das CPD-Signal im Bereich der Korngrenze für einen gesputterten Bikristall dargestellt. Deutlich sind die beiden Körner aufgrund ihrer unterschiedlichen Facettierung zu erkennen. Links befindet sich das $[225]_{\text{tet}}$ -orientierte Korn dessen Streifenstruktur bereits in den REM- und EBSD-Aufnahmen (Abb. 5.16) erkennbar war. Auch im CPD-Bild zeigt sich die Facettierung der beiden Seiten. Die Austrittsarbeit der beiden Körner ist annähernd gleich, wobei es jedoch zu einer relativ starken Streuung um die mittlere Austrittsarbeit von etwa 50 meV kommt. Aufgrund dieser Streuung gestaltet sich eine Analyse der Austrittsarbeit im Bereich der Korngrenze schwierig. Durch ein Aufsummieren mehrerer, senkrecht zur Korngrenze verlaufender Linienprofile mitteln sich Schwankungen in der Topographie und Austrittsarbeit, welche durch die Facettie-

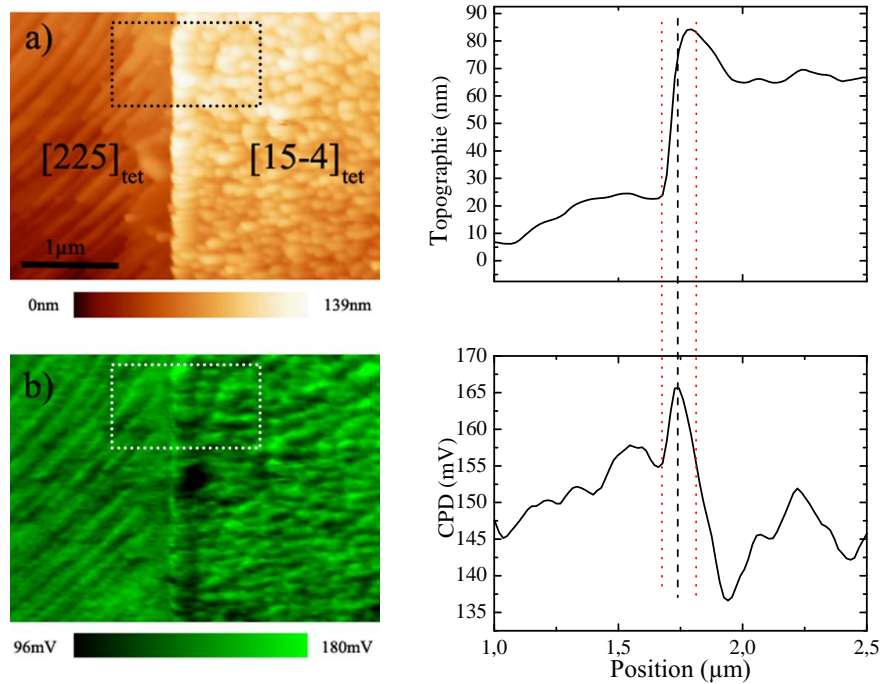


Abbildung 6.6: KPFM Aufnahme eines Bikristalls mit einer Korngrenze welche aus einem $[225]_{\text{tet}}$ - und $[15-4]_{\text{tet}}$ -orientierten Korn gebildet wird. Bild (a) zeigt das Topographie- und (b) das CPD-Signal. Rechts ist jeweils der Mittelwerte aller, sich im gekennzeichneten Bereich befindenden, Linienprofile dargestellt.

rung der Körner hervorgerufen werden, heraus. Änderungen der Austrittsarbeit in dem so erhaltenen CPD-Linienspektrum können dann Strukturen parallel zur Korngrenze oder der Korngrenze selbst zugeordnet werden. Bei den hier dargestellten Linienspektren der Topographie und des CPD-Signals handelt es sich um eine Mittlung aller Linienspektren der in Abbildung 6.6a und b eingerahmten Bereiche. In der Topographie ist im Bereich der Korngrenze die Ausbildung einer Stufe mit einer gemessenen Höhe von 60 nm zu erkennen. Berücksichtigt man auch hier den Fehler der Höhenkalibration, liegt die reale Höhe der Stufe bei ca. 110 nm . Im CPD-Signal ist in diesem Bereich eine geringfügige Erhöhung der Austrittsarbeit um 10 meV zu erkennen. Da die Änderung der Austrittsarbeit nicht symmetrisch zur Facette verläuft, welche die Stufe bildet, ist nicht zu erwarten, dass es sich hier um die Austrittsarbeit dieser Facette handelt. Eine Ursache für die Erhöhung der Austrittsarbeit können daher lokalisierte negativen Ladungen im Bereich der Korngrenze sein.

6.1.5 KPFM-Messungen an der natriumbehandelten $\Sigma 3$ -Korngrenze

Die Topographie und das CPD-Signal eines mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls im Bereich der $\Sigma 3$ -Korngrenze ist in Abbildung 6.7a und b dargestellt. Auf die Topographie hat das „Posttreatment“ mit Natrium keinen Einfluss. Die $[001]_{\text{tet}}$ - und $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Körner sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Facettierung zu erkennen. Der eigentliche Unterschied zwischen mit Natrium behandelten und unbehandelten Bikristallen zeigt sich im CPD-Bild. Die $[001]_{\text{tet}}$ -orientierte Seite zeigt bis auf wenige Stellen, wo das CPD-Signal um ca. 100 mV sinkt, ein annähernd konstantes CPD-Signal. Bei diesen Stellen handelt es sich wahrscheinlich um Natriumfluoridrückstände, welche durch das KCN-Ätzen oder das Sputtern nicht entfernt werden konnte. Beim $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Korn zeigt das CPD-Signal ein Minimum in Bereichen, welche in der Topographie den $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten zugeordnet werden können. Dies ist besonders deutlich an der Facette zu erkennen, welche sich direkt an der $[001]_{\text{tet}}$ -orientierte Seite anschließt. Im Vergleich zu den unbehandelten Bikristallen (vgl. Abb. 6.1) mit $\Sigma 3$ -Korngrenze stellt dies die größte Veränderung dar, da dort die $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten durch eine erhöhte Austrittsarbeit ge-

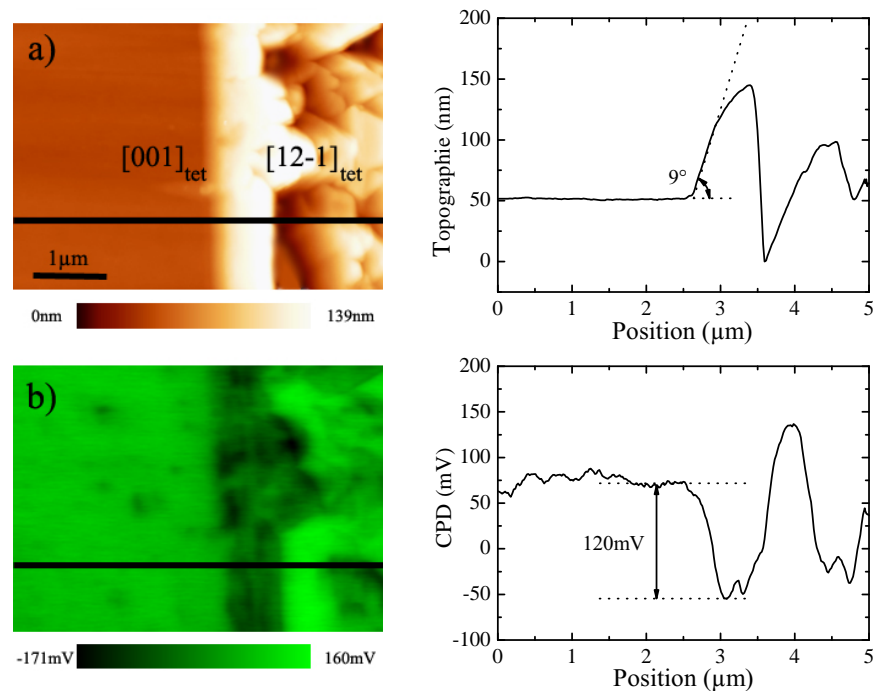


Abbildung 6.7: KPFM Aufnahme eines mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls mit $\Sigma 3$ -Korngrenze. Bild (a) zeigt das Topographie- und Bild (b) das CPD-Signal. Rechts sind die jeweiligen Linienprofile senkrecht zur Korngrenze dargestellt. Eine Änderung des CPD-Signals, welche direkt mit der Korngrenze in Verbindung gebracht werden kann ist nicht sichtbar.

kennzeichnet waren. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass Natrium die dort vorhandenen Kupferfehlstellen [69] besetzt, was den Oberflächendipol und damit die Austrittsarbeit der Facetten ändert. Eine Veränderung im CPD-Signal die direkt mit der Korngrenze in Verbindung gebracht werden kann ist nicht zu erkennen.

6.2 Hall- und Leitfähigkeitsmessungen

In diesem Abschnitt werden nach einer kurzen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Substrats sowie Erläuterungen zur Präparation und Kontaktierung der Proben für die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen die Ergebnisse dieser Messungen für die einzelnen in Kapitel 5.3 charakterisierten Bikristalle vorgestellt. Die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen erlauben es, Aussagen über die Leitfähigkeit und die Mobilität der Ladungsträger in den jeweiligen Korngrenzen zu treffen und somit Rückschlüsse auf Barrieren für Majoritätsladungsträger im Bereich der Korngrenze zu ziehen. Die experimentelle Bestimmung des Einflusses der Korngrenze auf die Leitfähigkeit und Mobilität des Bikristalls erfolgt wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung zur Auswertung der einzelnen Messergebnisse wird dabei exemplarisch im Abschnitt der $\Sigma 3$ -Korngrenze vorgenommen und ist auf die anderen Korngrenzen übertragbar. Des Weiteren wird im Abschnitt der $\Sigma 3$ -Korngrenze auf die Größen eingegangen, deren Bedeutung in Abschnitt 4.4.3 noch nicht geklärt werden konnte und deren Einfluss auf die Messergebnisse diskutiert. Auch in diesem Fall lässt sich die Argumentation auf die anderen Korngrenzen übertragen. Letztendlich wird, soweit wie möglich, unter Berücksichtigung der KPFM Ergebnisse (Abschnitt 6.1) für jede Korngrenze der Charakter und die Höhe der Barriere bestimmt.

6.2.1 Vorbetrachtungen für die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an den Bikristallen

In diesem Abschnitt sollen kurz einige Vorbetrachtungen zu den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen angestellt werden. Dies betrifft zum einen die elektronischen Eigenschaften von Galliumarsenid als Substrat und zum anderen die Präparation der Proben vor der Messung.

Die elektronischen Eigenschaften von Galliumarsenid

Nachdem in Kapitel 5.1 schon kurz auf die strukturellen Eigenschaften von GaAs eingegangen wurde, soll hier ein kurzer Überblick über die elektronischen Eigenschaften gegeben werden. Bei GaAs handelt es sich um einen direkten Verbindungshalbleiter, bestehend aus Gallium (III. Hauptgruppe) und Arsen (V. Hauptgruppe). Die Bandlücke bei 300 K beträgt 1,424 eV. Die intrinsische Ladungsträgerkonzentration liegt in einer Größenordnung von lediglich 10^6 cm^{-3} . Dies hat zur Folge, dass GaAs auch bei Raumtemperatur isolierende Eigenschaften aufweist. Bedingt durch den Herstellungsprozess liegt jedoch die Verunreinigung durch Fremdatome in einer Größenordnung von 10^{14} cm^{-3} . Dem entsprechend hoch ist die daraus resultierende Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter. Es ist aber möglich die Ladungsträgerkonzentration durch Kompensation auf die intrinsische Konzentration zu verringern. In Abhängigkeit des Herstellungsprozesses handelt es sich bei den Verunreinigungen um Silizium, als flacher Donator, oder Kohlenstoff, als flacher Akzeptor. Die Siliziumverunreinigungen können durch die Dotierung mit Chrom [121], einem tiefen Akzeptor, kompensiert werden. Die Kompensation des Kohlenstoffs

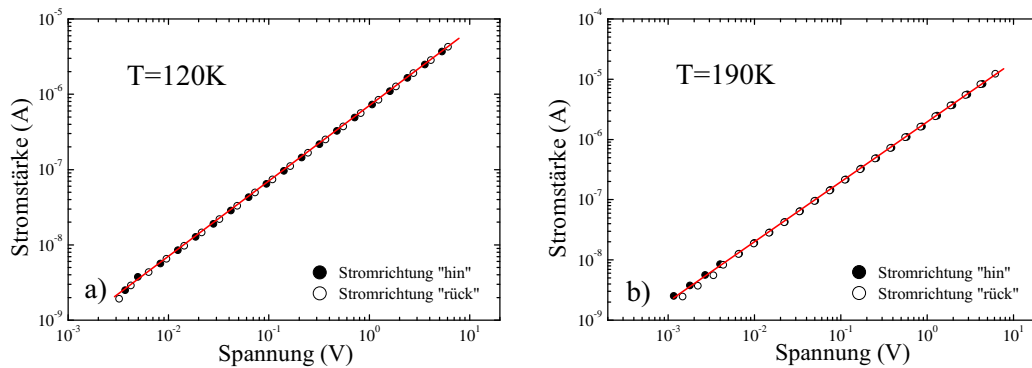


Abbildung 6.8: Doppeltlogarithmische Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie einer van-der-Pauw Probe für beide Stromrichtungen bei 120 K (a) und 190 K (b).

erfolgt durch die sogenannten EL2-Defekte, welche durch die Vertauschung der Gitterplätze von Gallium und Arsen entstehen [122]. Dieser tritt als tiefer Donator in einer Konzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} auf. Durch Kontrolle der Konzentration der Störstellen ist die Herstellung von GaAs mit einem sehr hohen spezifischen Widerstand von bis zu $10^8\ \Omega\text{ cm}$, sogenanntem semi-isolierenden GaAs, möglich. Für diese Arbeit ist ein hoher spezifischer Widerstand von GaAs in Bezug auf die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen von Bedeutung. Der hohe spezifische Widerstand ist nötig, um sicher zu gehen, dass der Stromtransport durch die aufgedampfte Schicht und nicht durch das Substrat erfolgt. Für eine gezielte n-Dotierung von GaAs werden neben Silizium häufig Tellur und für eine p-Dotierung neben Kohlenstoff häufig Zink und Beryllium verwendet [123].

Probenpräparation und Kontaktierung

Vor den eigentlichen Hall- und Leitfähigkeitsmessungen wurden die Bikristalle in wässriger KCN-Lösung geätzt, um einen eventuell vorhandenen Kupferselenidfilm von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend mussten die einzelnen Proben kontaktiert werden. Für die Kontakte wurde eine 10 nm Nickelschicht gefolgt von einer $2\ \mu\text{m}$ Aluminiumschicht verwendet. Der Anspruch an diese Kontakte war, dass sie bei dem hier verwendeten Temperaturbereich ein hinreichend ohmsches Verhalten, also eine lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung zeigten. Abbildung 6.8 zeigt die Strom-Spannungskennlinien einer für eine van-der-Pauw Messung kontaktierten Probe bei 120 K (a) und 190 K (b). Für beide Temperaturen ist ein nahezu ideales ohmsches Verhalten der Kontakte zu erkennen. Erst bei Spannungen unter 10 mV kommt es zu einer leichten Abweichung von diesem Verhalten. Da die Spannung der hier durchgeführten Messungen in einer Größenordnung von 1 V lagen ist diese Abweichung bei kleinen Spannungen zu vernachlässigen. Nach erfolgter Kontaktierung werden die Probe in den Probenraum des Hallsystems ein-

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

geschleust und mindestens 1 Stunde abgepumpt, bevor mit den Messungen begonnen wurde.

6.2.2 Hall- und Leitfähigkeitsmessungen am Bikristall mit $\Sigma 3$ -Korngrenze

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hall- und Leitfähigkeitsmessung für die Bikristalle mit $\Sigma 3$ -Korngrenze vorgestellt. Vergleichbare, bereits veröffentlichte, Messergebnisse in Bezug auf die Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze konnten hier erfolgreich reproduziert werden [86, 89]. Bezüglich der Interpretation der Messergebnisse und der sich daraus ergebenden Barrierenhöhe wird hier aber ein alternativer Ansatz verfolgt, bei welchem der Stromtransport hauptsächlich durch Tunnelprozesse und nicht durch thermionische Emission über die Barriere erfolgt. Exemplarisch werden die Messergebnisse für zwei Bikristalle (BK1 und BK2) mit einer leicht kupferreichen ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]=1,02$; BK1) bzw. einer leicht galliumreichen ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}]=0,98$; BK2) Komposition präsentiert.

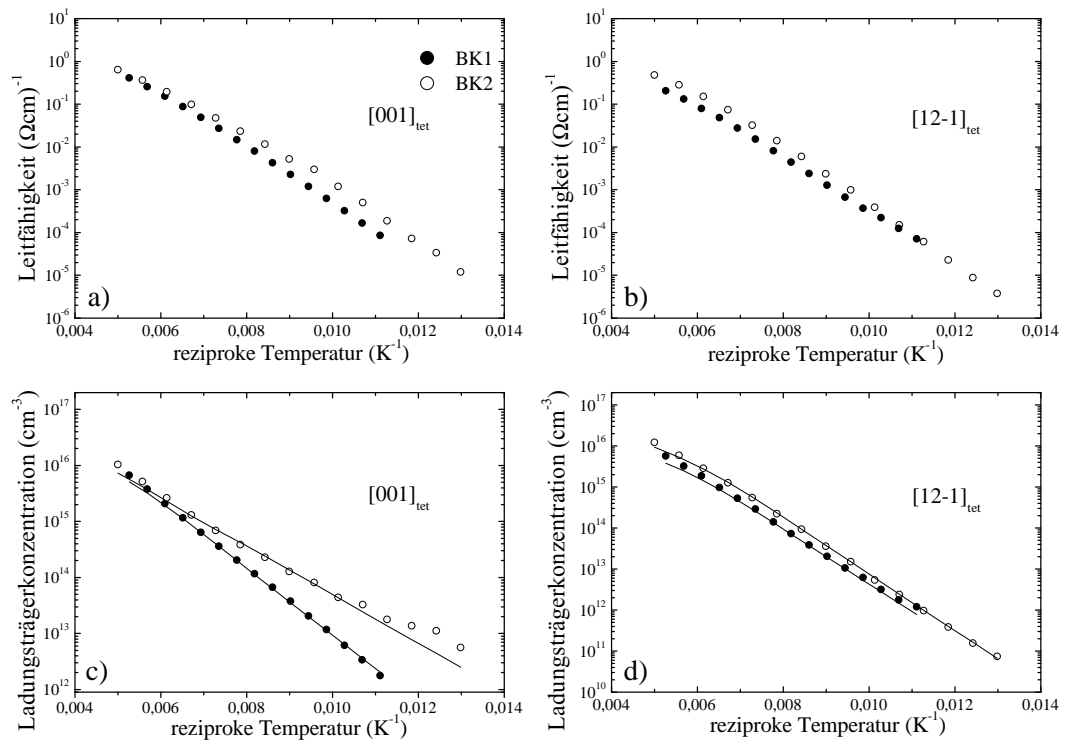


Abbildung 6.9: Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeiten (a & b) und Ladungsträgerkonzentrationen (c & d) für die Kristallite der Bikristalle BK1 (•) und BK2 (◦).

Tabelle 6.1: Werte für die Akzeptor- und Donatorkonzentrationen (N_A , N_D), die Aktivierungsenergie des Akzeptors (E_A) und die Kompensation (K) für die Kristallite der Proben BK1 und BK2.

Probe	N_A (cm ⁻³)	E_A (meV)	N_D (cm ⁻³)	K (%)
BK1 _{[001]_{tet}}	$5,5 \cdot 10^{16}$	105	$3,5 \cdot 10^{16}$	64
BK2 _{[001]_{tet}}	$4,5 \cdot 10^{16}$	75	$4 \cdot 10^{16}$	88
BK1 _{[12-1]_{tet}}	$1,5 \cdot 10^{16}$	115	$8 \cdot 10^{15}$	53
BK2 _{[12-1]_{tet}}	$1,6 \cdot 10^{16}$	115	$8 \cdot 10^{15}$	50

Ergebnisse der van-der-Pauw Messungen an den Kristalliten

Die in diesem Abschnitt beschriebenen van der-Pauw Messungen an den einzelnen Kristalliten, im Falle der $\Sigma 3$ -Korngrenze die Kristallite mit der $[001]_{tet}$ - und $[12-1]_{tet}$ -Orientierung, sind aus zwei Gründen nötig. Zum einen werden die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration nach Gleichung 4.25 und 4.26 benötigt, um die Leitfähigkeit und damit Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze zu errechnen und zum anderen, um die Eigenschaften der Kristallite direkt mit denen des Bikristalls zu vergleichen. In Abbildung 6.9 sind die Leitfähigkeit (a & b) und die Ladungsträgerkonzentration (c & d) für die beiden unterschiedlich orientierten Körner der Bikristalle BK1 (●) und BK2 (○) dargestellt. Für die Leitfähigkeiten der Kristallite mit $[001]_{tet}$ -Orientierung wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit nahe der Stöchiometrie mit fallendem Kupfergehalt zunimmt (Abb. 6.10).¹ Eine mögliche Begründung hierfür kann in einer Zunahme der Kupferleerstellendichte und damit einhergehenden Akzeptordichte [17] gesehen werden. Für ein $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis unter 0,97 bricht die Leitfähigkeit rapide ein, so dass in diesem Kompositionsbereich keine Hall- und Leitfähigkeitsmessungen mehr möglich waren [28]. Für $[12-1]_{tet}$ -orientierte Kristallite konnte bei den hier durchgeführten Messreihen kein signifikanter Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Komposition festgestellt werden. Bei diesem Kristallit ist es wahrscheinlich, dass neben der Stöchiometrie auch das Vorhandensein von Bereichen anderer Orientierung (vgl. Abschnitt 5.3.1) einen Einfluss auf die Mobilität und Ladungsträgerkonzentration hat. Hängt die Größe und Anzahl dieser anders orientierten Bereiche ebenfalls mit der Stöchiometrie zusammen, ist ein einfacher funktionaler Zusammenhang nicht mehr zu erwarten. Prinzipiell ist es möglich, die Defektkonzentrationen und Aktivierungsenergien der Akzeptoren durch die Anpassung von Gleichung A.14 an die gemessene Ladungsträgerkonzentration $p(T)$ zu ermitteln. Die hier vorliegenden Messwerte konnten durch ein Modell mit einem dominierenden Akzeptor und einem kompensierenden Donator beschrieben werden. Die Defektkonzentrationen und Aktivierungsenergien für die Proben BK1 und BK2 sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Mit Gleichung A.5 lassen sich aus der Ladungsträgerkonzentration und der Leitfähigkeit die in Abbildung 6.11 dargestellten Mobilitäten errechnen. Sämtliche Kristallite zeigen für Temperaturen oberhalb von 150 K eine Streuung an Phononen ($\mu \propto T^{-1,5}$). Unter-

¹Die Messungen erfolgten neben BK1 und BK2 an vier weiteren Proben mit einem $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis zwischen 0,97 und 1,05

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

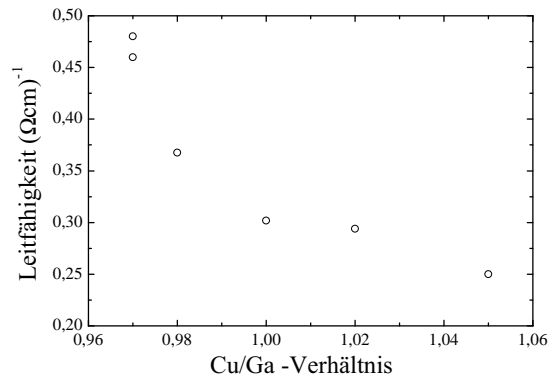


Abbildung 6.10: Leitfähigkeit der $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallite bei 180 K für unterschiedliche $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnisse.

halb dieser Temperatur lässt sich das Verhalten der Mobilität entweder durch Streuung an geladenen Störstellen $\mu \propto T$ (BK1, $[001]_{\text{tet}}$) und $\mu \propto T^{1,3}$ (BK2, $[12-1]_{\text{tet}}$) oder durch den Übergang zur Störbandleitung $\mu \propto T^5$ (BK2, $[001]_{\text{tet}}$) erklären. Eine Ausnahme bildet das $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierte Kristallit des Bikristalls BK1, welcher unterhalb von 150 K im gemessenen Temperaturbereich eine annähernd konstante Mobilität zeigt.

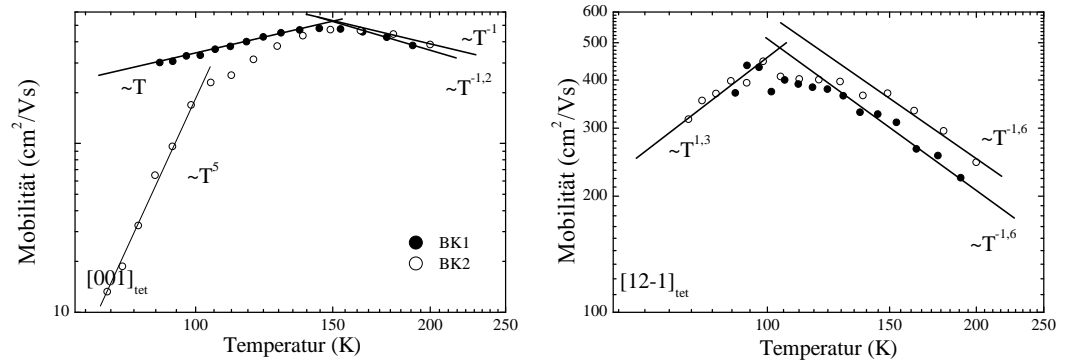


Abbildung 6.11: Doppeltlogarithmische Darstellung der Mobilitäten der Ladungsträger für die $[001]_{\text{tet}}$ - und $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallite der Bikristalle BK1 (●) und BK2 (○) über der Temperatur.

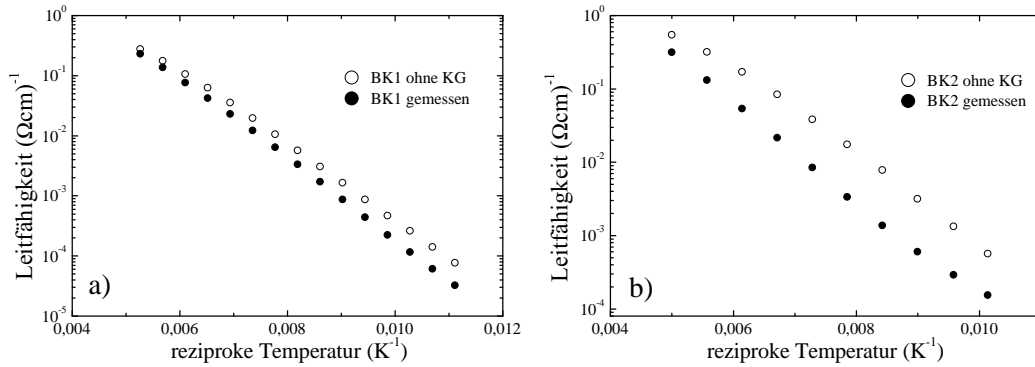


Abbildung 6.12: Dargestellt ist die gemessene Leitfähigkeit (●) der Bikristalle BK1 (a) und BK2 (b) sowie die theoretische Leitfähigkeit (○), wie sie sich unter Vernachlässigung des Widerstandes der Korngrenze ergibt.

Bestimmung der Barrierenhöhe an der Korngrenze

Der Vergleich des theoretischen Leitfähigkeit der Bikristalle BK1 und BK2, wie er sich aus Gleichung 4.24 unter Vernachlässigung des Widerstandes R_{KG} ergibt, mit tatsächlich gemessenen Widerständen R_G aus der Vierpunktmessung zeigt, dass sich der Gesamtwiderstand nicht nur aus den Einzelwiderständen der Kristallite zusammensetzt (Abb. 6.12). Die geringere Leitfähigkeit des Bikristalls im Vergleich zu derjenigen, welche sich aus der „Summe“ der einzelnen Kristallite ergibt, kann somit nur durch den zusätzlichen Widerstand R_{KG} an der Korngrenze erklärt werden. Die Berechnung der Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität in der Korngrenze erfolgt, wie in Abschnitt 4.4.3 erläutert, unter der Annahme, dass der Widerstand der Korngrenze als zusätzlicher Serienwiderstand zum Gesamtwiderstand beiträgt. Für die Leitfähigkeit des Bikristalls (Gl. 4.25) ergab sich:

$$\sigma_{KG} = \frac{l_{KG}}{d} \left(bR_G - \frac{l_1}{d\sigma_1} - \frac{l_2}{d\sigma_2} \right)^{-1}.$$

Die Längen l_1 und l_2 sind der Abstand der inneren Kontakte der Vierpunktmessung zur Korngrenze und werden im Folgenden als l_{001} oder l_{12-1} bezeichnet. Die Schichtdicke d kann z. B. aus REM-Aufnahmen (Abb. 5.11) ermittelt werden. Hier fällt auf, dass die Dicken der beiden Körner nicht gleich sind. So ergeben sich zwei Dicken d_{001} und d_{12-1} für die jeweiligen Körner.² Die Dicke der Korngrenze als Verbindungsebene der beiden Körner wird als d_{KG} bezeichnet. Die Präparation des Bikristall erfolgt so, dass die Breite b bei beiden Körner gleich ist. Die Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 der Kristallite ergeben sich

²Für den Fall einer starken Rauigkeit der Körner, wie es bei dem $[12-1]_{tet}$ -orientierten Korn der Fall ist, wurde als Dicke ein Mittelwert aus den „dünnen“ und „dicken“ Bereichen des Korn angenommen.

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

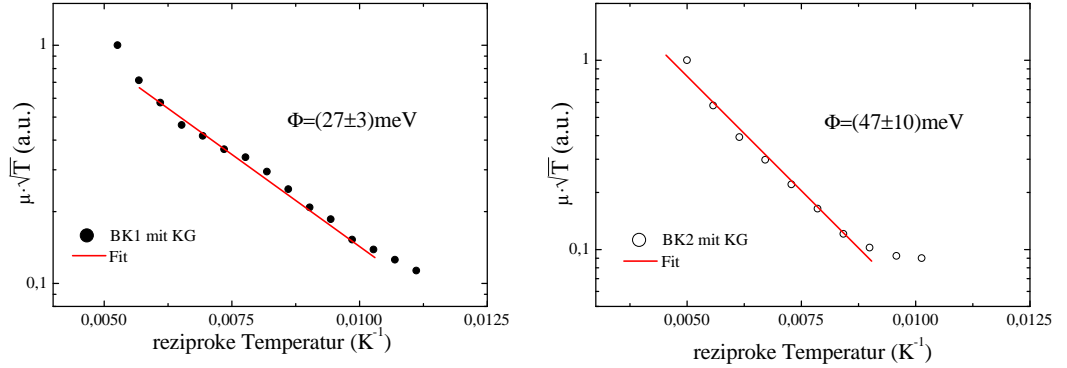


Abbildung 6.13: Arrhenius-Darstellung des auf das Maximum normierte Produktes $\mu_{KG} \cdot T^{\frac{1}{2}}$ für die Bikristalle BK1 (●) und BK2 (○). Hierbei beschreibt μ_{KG} die Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich die Barrierenhöhe an der Korngrenze.

aus dem vorhergehenden Abschnitt und werden äquivalent als σ_{001} und σ_{12-1} bezeichnet. Damit sind die einzigen nicht zugänglichen Größen der Leitfähigkeit des Bikristalls

$$\sigma_{KG} = \frac{l_{KG}}{d_{KG}} \left(bR_G - \frac{l_{001}}{d_{001}\sigma_{001}} - \frac{l_{12-1}}{d_{12-1}\sigma_{12-1}} \right)^{-1} \quad (6.1)$$

die Länge l_{KG} und Dicke d_{KG} der Korngrenze.

Mit $\sigma_{KG} = q \cdot p_{KG} \cdot \mu_{KG}$ und unter Annahme thermionischer Emission über eine Barriere folgt mit Gleichung 3.13:

$$\mu_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) = \frac{l_{KG}}{q \cdot d_{KG}} \left(bR_G - \frac{l_{001}}{d_{001}\sigma_{001}} - \frac{l_{12-1}}{d_{12-1}\sigma_{12-1}} \right)^{-1} \cdot p_{KG}^{-1}. \quad (6.2)$$

Die Ladungsträgerkonzentration p_{KG} in der Korngrenze wird durch den Strom durch die Korngrenze und damit durch die Ladungsträgerkonzentration der beiden Körner bestimmt. Sie wird daher mit $p_{KG} = \frac{p_{001} + p_{12-1}}{2}$ angenommen. Wie zu erkennen ist, tragen die unbekanntenen Größen l_{KG} und d_{KG} als temperaturunabhängige Werte zum Vorfaktor μ_0 bei und haben somit keinen Einfluss auf das exponentielle Verhalten von μ_{KG} und damit auf die Barrierenhöhe ϕ . Ihre Unbestimmtheit macht aber eine quantitative Aussage zur Mobilität der Ladungsträger an der Korngrenze unmöglich. Als eine sinnvolle Annahme der Dicke, kann die Projektion der Korngrenzenebene senkrecht zur Stromrichtung angesehen werden. Sie würde somit der Dicke des dünneren der beiden Körner entsprechen. Die Länge der Korngrenze bezüglich des Ladungstransports ist jedoch nicht zu ermitteln. Es ist aber davon auszugehen, dass ihre räumliche Ausdehnung in dem Bereich liegt, in dem die Korngrenze einen Einfluss auf das Valenzband hat. In Abbildung 6.13 ist das auf

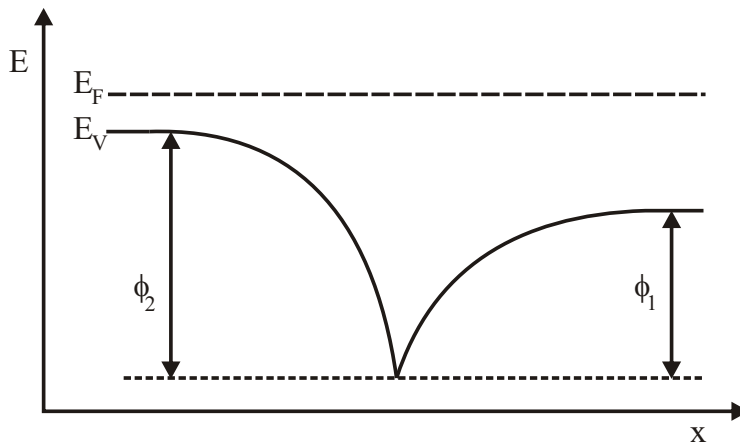


Abbildung 6.14: Wird ein p-p Homoübergang zwischen zwei Kristalliten unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration von einer Barriere überlagert, wird diese aufgrund des Versatzes im Valenzbandes asymmetrisch. Für die Ladungsträger der beiden Kristallite stellt sich dies als Barriere mit unterschiedlicher Barrierenhöhe ϕ_1 und ϕ_2 dar. Bei E_F handelt es sich um die Fermienergie, bei E_V um die Energie der Valenzbandkante.

das Maximum normierte Produkt $\mu_{KG} \cdot T^{\frac{1}{2}}$ der Bikristalle BK1 und BK2 als Arrhenius-Darstellung dargestellt, wie es sich als Mittelwert aus beiden Stromrichtungen über die Korngrenze ergibt. Die Mobilität ist durch ein exponentielles Verhalten zwischen 100 K und 160 K, d. h. in der Arrhenius-Darstellung durch eine Gerade gekennzeichnet. Die Barrierenhöhe ergibt sich, im Fall thermionischer Emission, aus der Steigung der Geraden. Für den Bikristall BK1 hätte die Barriere an der Korngrenze, im Mittel, eine Höhe von $(27 \pm 3) \text{ meV}$ und für den Bikristall BK2 von $(47 \pm 10) \text{ meV}$. Die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Stromrichtung lässt sich damit erklären, dass eine Barriere an der Korngrenze nicht der einzige Effekt ist, der den Bikristall von der „Summe“ der einzelnen Kristallite unterscheidet. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der Kristallite kommt es an deren Schnittstelle zur Ausbildung eines p-p Homoübergangs und einer damit verbundenen Bandverbiegung der Valenzbänder. Für die Differenz der Valenzbandmaxima gilt im thermischen Gleichgewicht:

$$\phi_2 - \phi_1 = kT \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right). \quad (6.3)$$

Wird die Bandverbiegung von einer Barriere überlagert, wie bei den hier vorliegenden Korngrenzen, so ist die Barrierenhöhe für den Bereich mit der höheren Ladungsträgerkonzentration um $\phi_2 - \phi_1$ höher als für den Bereich mit der geringeren Ladungsträgerkonzentration (Abb. 6.14). Beim Anlegen einer äußeren Spannung fällt daher, je nach Stromrichtung, eine unterschiedlich hohe Spannung an der Korngrenze ab, was sich in einem von der Stromrichtung abhängigen Gesamtwidestand R_G zeigt.

Unter der Annahme thermionischer Emission der Ladungsträger über die Barriere und

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

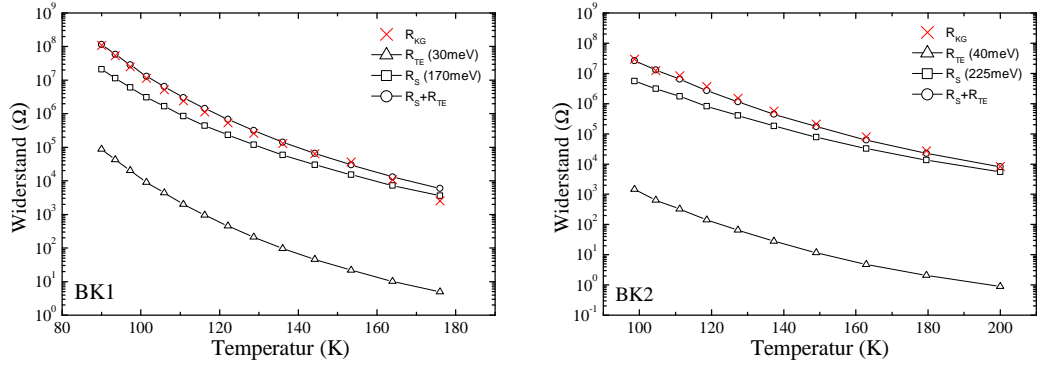


Abbildung 6.15: Darstellung der temperaturabhängigen Widerstände der Korngrenzen der Bikristalle BK1 und BK2 wie sie sich aus der Messung ergeben ($R_{KG}(\times)$); wie sie sich aus der Annahme einer thermionischen Emission über eine Barriere ϕ von 30 meV bzw. 40 meV ergeben ($R_{TE}(\triangle)$); wie sie sich unter der Annahme einer Rechteckbarriere ϕ_S mit 170 meV bzw. 225 meV als Resultat eines Streupotentials ergeben ($R_S(\square)$) und wie sie sich aus der Überlagerung der beiden Barrieren ergeben ($R_S + R_{TE}(\circ)$).

unter Berücksichtigung der KPFM-Aufnahmen (6.1.2) ergibt sich somit eine neutrale Barriere an der $\Sigma 3$ -Korngrenze mit einer Barrierenhöhe zwischen $20\text{--}50\text{ meV}$. Als Ursache der Barriere wird eine teilweise Kupferverarmung der Korngrenze angenommen [89, 86, 88, 124].

Was jedoch einem Ladungstransport mittels thermionischer Emission der Ladungsträger über die angenommenen Barrieren von $20\text{--}50\text{ meV}$ widerspricht, ist die Diskrepanz zwischen den gemessenen Widerständen R_{KG} der Korngrenzen (Abb. 6.15(\times)) im Vergleich zu den sich nach Gleichung 3.11 ergebenden Widerständen R_{TE} (Abb. 6.15(\triangle)). Hier zeigt sich, dass zwar der qualitative Verlauf weitestgehend übereinstimmt, sich aber der Absolutwert um bis zu vier Größenordnungen unterscheidet. Unter der Annahme eines zusätzlichen Beitrags durch einen Tunnelstrom (Gl. 3.16) würde sich die Diskrepanz noch vergrößern. Dies lässt den Schluss zu, dass die aus der Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze erhaltene Barrierenhöhe nicht den temperaturabhängigen Widerstand der Korngrenze erklären kann.

Es wird daher davon ausgegangen, dass der hohe Widerstand der Korngrenze durch eine höhere Barriere an der Korngrenze erklärt werden muss. Um den in KPFM-Messungen gezeigten neutralen Charakter der Korngrenze weiterhin Rechnung zu tragen, wird im Folgenden die Korngrenzenbarriere durch eine Rechteckbarriere der Höhe ϕ_S und der Breite b_S beschrieben. Deren Transmissionswahrscheinlichkeit $\tau_S(E)$ errechnet sich zu:

$$\tau_S(E) = \left[1 + \frac{\phi_S^2}{4E(\phi_S - E)} \sinh^2(\kappa \cdot b_S) \right]^{-1} \quad (6.4)$$

mit $\kappa = [8\pi^2 m^* (\phi_S - E)/h^2]^{\frac{1}{2}}$ [125]³. Der sich damit aus Gleichung 3.16 ergebende temperaturabhängige Widerstand R_S dieser Barriere für angenommene Barrierenhöhen von 170 meV (BK1) und 225 meV (BK2) ist in Abbildung 6.15(□) dargestellt. Die Barrierenbreite wurde mit jeweils $1,96 \text{ nm}$ angenommen. In der Wahl der Barrierenhöhe und der Barrierenbreite besteht ein gewisser Freiraum, da ein und derselbe Tunnelstrom durch verschiedene Parameterpaare ϕ_S und b_S realisiert werden kann. Einschränkungen ergeben sich aber in Bezug auf die Barrierenhöhe dahingehend, dass erst ab einer Barrierenhöhe ϕ_S , ab der die thermionische Emission der Ladungsträger eine untergeordnete Rolle spielt, die Messwerte quantitativ beschrieben werden können. In beiden hier betrachteten Fällen beträgt Beitrag der thermionischen Emission zum Gesamtstrom maximal 10%. Hinsichtlich der Barrierenbreite sind Einschränkungen durch sinnvolle physikalischer Annahmen wie z. B. der strukturellen Ausdehnung der Korngrenze gegeben. Die hier gewählte Breite von $1,96 \text{ nm}$ soll daher erstmal als willkürlich gewählter Fitparameter angenommen werden, dessen physikalische Motivation später ersichtlich wird. Im Vergleich zu den gemessenen Werten ist zu erkennen, dass die durch die Rechteckbarriere ϕ_S verursachten Widerstände eine geringe Steigung bei kleineren Temperaturen aufweisen. In diesem Fall können also die Messwerte quantitativ aber nicht qualitativ beschrieben werden. Auch das thermisch aktivierte Verhalten der Ladungsträgermobilität in der Korngrenze kann durch die Barriere ϕ_S nicht erklärt werden.

Letztendlich kann erst die Überlagerung der Barriere ϕ_S mit der aus der thermischen Aktivierung der Mobilität erhaltenen Barriere ϕ quantitativ und qualitativ den Temperaturverlauf des Widerstandes der Korngrenze (Abb. 6.15(o)) und die beobachtete thermische aktivierte Mobilität der Ladungsträger (Abb. 6.13) erklären. Analog zur Barriere ϕ_S und in Übereinstimmung mit den KPFM-Ergebnissen wird die Barriere ϕ ebenfalls durch ein Rechteckpotential beschrieben. Überlagerung bedeutet in diesem Fall, dass sich zu beiden Seiten der Barriere ϕ_S die Barriere ϕ jeweils mit der Breite $b_B/2$ anschließt. Die Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit $\tau(E)$ der Barriere ϕ ist analog der von $\tau_S(E)$. Somit ergibt sich nach Gleichung 3.16 für den Gesamtstrom über die Korngrenze

$$J = \frac{q^2 n}{kT} \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_0^{\phi} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \tau_S(E) \tau(E) dE + \int_{\phi}^{\phi_S} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \tau_S(E) dE + \int_{\phi_S}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dE \right] \cdot V. \quad (6.5)$$

Die Höhe ϕ_S und Breite b_S der ersten Barriere bleiben unverändert. Für die Barriere ϕ wurde die Breite b_B ebenfalls mit $1,96 \text{ nm}$ angenommen. Die Anpassung an die Messwerte ergab damit für die Bikristalle BK1 und BK2 Barrierenhöhe ϕ von 30 meV bzw. 40 meV . Dies entspricht zwar nicht ganz den Werten, welche sich aus der thermischen Aktivierung der Mobilität für die Barrierenhöhen ϕ ergaben, liegt aber innerhalb ihres Fehlers. Unter Annahme dieses Modells kann der hohe Korngrenzenwiderstand durch die Barrierenhöhe

³ Bei m^* handelt es sich um die effektive Masse der Löcher. Sie wird im Folgenden mit $m^* = 1,2m_0$ angenommen [126, 127].

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

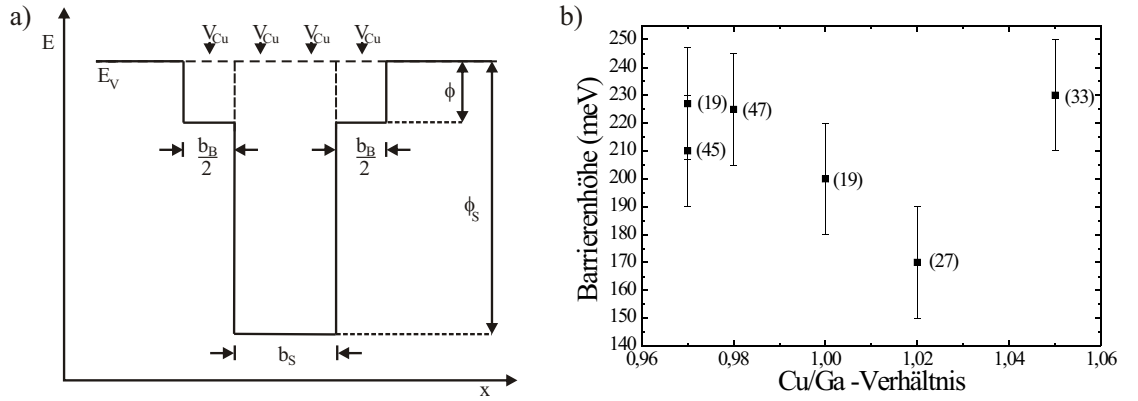


Abbildung 6.16: a) Bandstruktur von CuGaSe₂ im Bereich der Σ3-Korngrenze unter der Annahme sich zweier überlagernder neutraler Rechteckbarrieren ϕ und ϕ_S . Mit V_{Cu} sind die Lagen der Kupferebenen angedeutet. Abbildung b) zeigt die Abhängigkeit der Barrierenhöhe ϕ_S vom [Cu]/[Ga]-Verhältnis. Die Zahlen in den Klammern sind die jeweiligen Größen der Barriere ϕ .

ϕ_S erklärt werde. Die in der Mobilität der Ladungsträger beobachtete thermische Aktivierung entspricht aber in diesem Fall keiner thermionischen Emission über die gesamte Barriere, wie es bisher angenommen wurde [89, 86, 88, 124], sondern einer sich erhöhenden Transmissionswahrscheinlichkeit der Barriere für Majoritätsladungsträger ab einer Energie ϕ .

Abschliessend ist noch zu klären, was die physikalischen Ursachen der hier an der Korngrenze auftretenden Barrieren ϕ_S und ϕ sind. Eine, der Barriere ϕ_S , analoge Barriere wurde auch an den Korngrenzen anderer Halbleiter beobachtet (vgl. Abschnitt 3.2.1). Als eine mögliche Ursache für deren Auftreten wird dort in zusätzliche an der Korngrenze auftretende Streupotentialen gesehen. Dabei kann es sich um Phononenstreuung als auch die Streuung an Punktdefekten, Verunreinigungen und/oder Potentialfluktuationen handeln [57, 66]. Die Annahme einer Phononenstreuung als hauptsächlichen Streumechanismus [57] geht dabei auf die Beobachtung einer mit der Temperatur steigenden Barrierenhöhe zurück. Eine solche Temperaturabhängigkeit war bei den hier durchgeführten Messungen jedoch nicht zu beobachten. Ein anderer Ansatz zur Erklärung der Barriere geht hingegen davon aus, dass die strukturellen Unterschiede zwischen Korngrenze und Kristallit an der Korngrenze zu einem „Valenzbandoffset“ führen [60, 61, 59]. Ein solcher „Valenzbandoffset“ wurde hier bereits als Ursache der Barriere ϕ diskutiert [89, 86, 88, 124]. Den strukturelle Unterschied zwischen Korngrenze und Kristallit bildete dabei die teilweise kupferverarmte (112)_{tet}-Korngrenzeebene (Abschnitt 3.2.2). Prinzipiell spricht nichts dagegen, der Barriere ϕ_S ebenfalls statt einem Streupotential einen durch kupferverarmung bedingten „Bandoffset“ zuzuordnen. Im Fall einer Verarmung der jeweils ersten Kupferlage parallel zur Korngrenzeebene beträgt die Barrierenbreite die hier angenommenen 1,96 nm. Nach theoretischen Berechnungen beträgt die Barriere einer vollständig verarmten (112)_{tet}-Korngrenzeebene 550 meV (vgl. Abschnitt 3.2.2). In

diesem Fall könnte man bei den hier untersuchten $\Sigma 3$ -Korngrenzen nur von einer teilweisen verarmten Korngrenzenebene ausgehen. Die Barriere ϕ ist dann als Resultat einer teilweisen Kupferverarmung in der jeweils übernächsten Kupferlage (Abb. 6.16a).

Ist die Ursache der Barrieren ϕ_S und ϕ tatsächlich auf eine Kupferverarmung zurückzuführen, sollte der Grad der Kupferverarmung im Bereich der Korngrenze und damit die Barrierenhöhe eine Abhängigkeit von der Gesamtkomposition zeigen. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, wurden Bikristalle mit [Cu]/[Ga]-Verhältnissen zwischen 0,97 und 1,05 vermessen und deren Barrierenhöhen bestimmt. In Abbildung 6.16 sind die Barrierenhöhen ϕ_S und ϕ in Abhängigkeit von der Komposition dargestellt. Für die Barriere ϕ_S ist festzustellen, dass unterhalb eines [Cu]/[Ga]-Verhältnisses von 1,02 die Barrierenhöhe mit fallendem Kupfergehalt tendenziell steigt. Die Barrierenhöhe bei einem [Cu]/[Ga]-Verhältnis von 1,05 widerspricht jedoch diesem Trend, so dass nicht mit absoluter Sicherheit von einer Kompositionsabhängigkeit der Korngrenzenbarriere ausgegangen werden kann. Weiterhin ist festzustellen, dass in dem hier gemessenen Kompositionsbereich weder zwischen der Barrierenhöhe ϕ und der Barrierehöhe ϕ_S noch zwischen der Barrierenhöhe ϕ und dem [Cu]/[Ga]-Verhältnis eine Abhängigkeit existiert.

6.2.3 Hall- und Leitfähigkeitsmessungen am Bikristall mit $\Sigma 9$ -Korngrenze

Der Herangehensweise des vorhergehenden Abschnitts entsprechend wird in diesem Abschnitt die Barrierenhöhe einer $\Sigma 9$ -Korngrenze bestimmt. Die Messungen erfolgten ausschließlich am Bikristall, dessen Korngrenze durch die Körner mit der $[25\text{-}3]_{\text{tet}}$ - und $[35\text{-}3]_{\text{tet}}$ -Orientierung gebildet wird. Bei dem anderen Bikristall ist das Substrat, d. h. der GaAs-Wafer n-dotiert. Bei Messungen auf diesem Wafer können die Einflüsse auf das Messergebnis, welche vom Wafer stammen, nicht von denen der CuGaSe_2 -Schicht unterschieden werden. Mit KPFM-Messungen konnte bereits die Existenz einer Raumladungszone (Abschnitt 6.1.3) und damit die Ausbildung einer geladenen Barriere mit einer Höhe von $(75 \pm 20) \text{ meV}$ nachgewiesen werden. In diesem Abschnitt soll nun gezeigt werden, dass die temperaturabhängige Leitfähigkeit nicht ausschließlich durch die geladene Barriere erklärt werden kann und so auch hier eine zusätzliche Barriere angenommen werden muss.

Die elektronischen Eigenschaften des Bikristalls

Auch für diesen Bikristall wurde zuerst die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration der einzelnen Kristallite bestimmt. Diese sind in Abbildung 6.17a bzw. 6.17b dargestellt. Das $[35\text{-}3]_{\text{tet}}$ -orientierte Korn (\circ) zeigt sowohl bei der Leitfähigkeit als auch bei der Ladungsträgerkonzentration ein temperaturabhängiges Verhalten, welches denen der bisher untersuchten epitaktischen Schichten ähnelt. Der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration kann mit zwei Akzeptoren und einem kompensierenden Donator beschrieben werden (Tabelle 6.2). Die Leitfähigkeit des $[25\text{-}3]_{\text{tet}}$ -orientierten Korns (\bullet) hingegen fällt im gesamten Temperaturbereich zwischen 300 K und 100 K um lediglich 30% . Einen ebenfalls geringen Abfall zeigt die Ladungsträgerkonzentration in diesem Temperaturbereich.

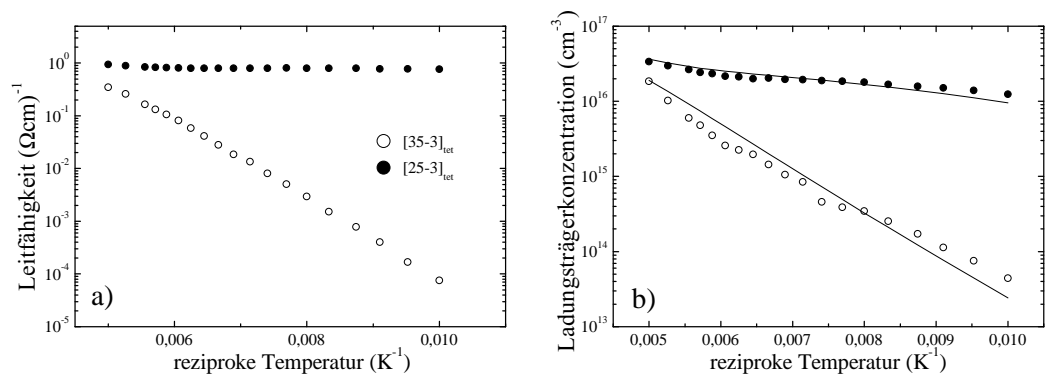


Abbildung 6.17: Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeiten (a) und Ladungsträgerkonzentrationen (b) für die $[35\text{-}3]_{\text{tet}}$ (\circ)- und $[25\text{-}3]_{\text{tet}}$ (\bullet)-orientierte Körner eines Bikristalls.

Tabelle 6.2: Werte für die Akzeptor- und Donorkonzentrationen (N_{A1} , N_{A2} , N_D) und die Aktivierungsenergie der Akzeptoren (E_{A1} , E_{A2}) der einzelnen Kristallite

Probe	N_{A1} (cm ⁻³)	N_{A2} (cm ⁻³)	E_{A1} (meV)	E_{A2} (meV)	N_D (cm ⁻³)
[35-3] _{tet} -Kristallit	$2,3 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	140	95	$1,8 \cdot 10^{17}$
[25-3] _{tet} -Kristallit	$3 \cdot 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{17}$	150	30	$2 \cdot 10^{17}$

Diese Beobachtung lässt sich durch das Vorhandensein flacher Akzeptoren mit einer Aktivierungsenergie von 30 meV beschreiben, welche bereits früher beobachtet wurden [41]. Beschrieben werden kann dieses Verhalten in einem Modell mit zwei Akzeptoren und einem kompensierenden Donator. Bei beiden Orientierungen beträgt die Kompensation etwa 37%.

Die resultierenden Mobilitäten zeigt Abbildung 6.18a. Für das [35-3]_{tet}-orientierte Korn steigt die Mobilität bis 175 K proportional zu T^6 und ist dann annähernd konstant. Dies lässt für tiefe Temperaturen auf einen Ladungstransport durch „Hopping“ schließen. Das [25-3]_{tet}-orientierte Korn zeigt über den gesamten Temperaturbereich eine Streuung an Phononen. Die sich für die Ladungsträger in der Korngrenze ergebende Mobilität ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Aus diesen Werten ergibt sich eine Barriere für die Ladungsträger in der $\Sigma 9$ -Korngrenze wenn man thermionische Emission nach Gleichung 6.2 zu Grunde legt von (109 ± 10) meV (Abb. 6.18). Dies entspricht grob den Ergebnissen der KPFM-Messungen. Auch hier zeigt sich eine Differenz von nahezu fünf Größenordnungen beim Vergleich der gemessenen Korngrenzenwiderstände mit den sich aus der Gleichung

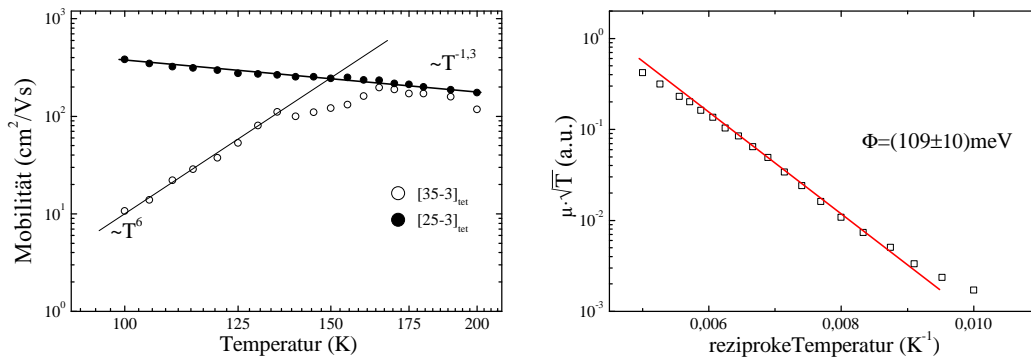


Abbildung 6.18: (a) Doppellogarithmische Darstellung der Mobilitäten der Ladungsträger für die [35-3]_{tet} (○)- und [25-3]_{tet} (●)-orientierten Körner des Bikristalls mit $\Sigma 9$ -Korngrenze. (b) Arrhenius-Darstellung des auf das Maximum normierten Produktes $\mu_{KG} \cdot T^{\frac{1}{2}}$. Hierbei beschreibt μ_{KG} die Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich die Barrierehöhe an der Korngrenze zu (109 ± 10) meV.

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

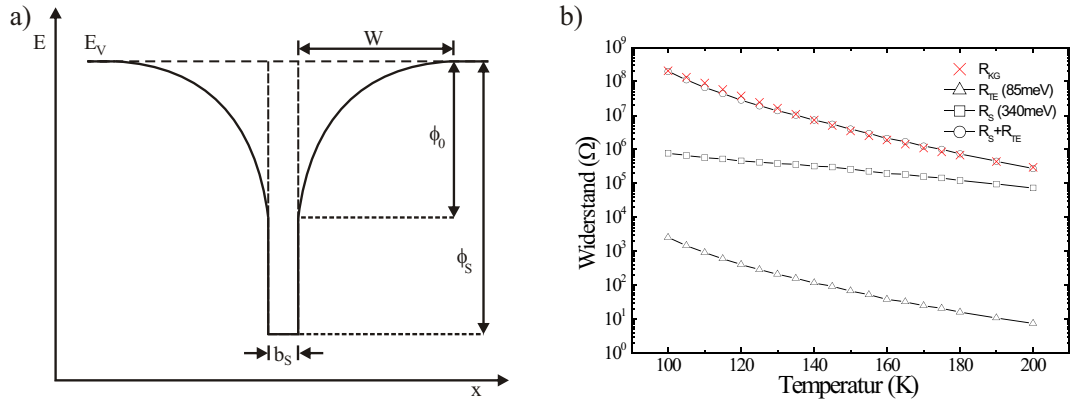


Abbildung 6.19: a) Bandstruktur von CuGaSe_2 im Bereich der $\Sigma 9$ -Korngrenze unter der Annahme, dass es an der Korngrenze neben der doppelten Schottkybarriere ϕ_0 zur Bildung einer Rechteckbarriere ϕ_S kommt, welche durch Streupotentiale gebildet wird. b) Darstellung der temperaturabhängigen Widerstände an der Korngrenzen wie sie sich aus der Messung ergeben ($R_{KG}(\times)$); wie sie sich aus der Annahme einer thermionischen Emission über eine Barriere ϕ_0 von 85 meV ergeben ($R_{TE}(\Delta)$); wie sie sich unter der Annahme einer Rechteckbarriere ϕ_S mit 340 meV als Resultat eines Streupotentials ergeben ($R_S(\square)$) und wie sie sich aus der Überlagerung der beiden Barrieren ergeben ($R_S + R_{TE}(\circ)$).

3.11 ergebnen Widerständen (Abb. 6.19b). Analog zur Argumentation, wie sie bei der $\Sigma 3$ -Korngrenze erfolgte, kann auch hier eine Rechteckbarriere der Höhe ϕ_S und Breite b_S angenommen werden, welche das Streupotential der Korngrenzebene darstellt und die mit dem KPFM gemessene Barriere ϕ_0 überlagert. In diesem Fall ist der Gesamtstrom über die Korngrenze maßgeblich durch den Tunnelstrom und damit durch die Transmissionswahrscheinlichkeiten der beiden Barrieren $\tau_S(E)$ und $\tau(E)$ bestimmt (vgl. Gleichung 3.16 und Abb. 6.19b). Die Transmissionswahrscheinlichkeit der Rechteckbarriere $\tau_S(E)$ ist aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannt. Für die Transmissionswahrscheinlichkeit der Raumladungszone $\tau(E)$ ergibt sich in WKB-Näherung zu

$$\tau(E) = \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \int_{-a}^a \sqrt{2m^*(\phi(x) - E)} dx \right] \quad (6.6)$$

mit

$$\phi(x) = \phi_0 \left(1 - \frac{|x| - \frac{b_S}{2}}{W} \right)^2, \quad \frac{b_S}{2} \leq |x| \leq \frac{b_S}{2} + W. \quad (6.7)$$

Die Integrationsgrenzen a stellen hierbei die klassische Umkehrpunkte der Ladungsträger dar und W ist die von der Barriernhöhe ϕ_0 , der Permittivitätszahl ϵ_r ⁴ und der Ladungsträgerkonzentration $p(T)$ abhängige halbe Raumladungszonenweite für die gilt:

⁴Für CuGaSe_2 ist $\epsilon_r \approx 11$ [128].

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0\phi_0}{q^2p(T)}} \quad (6.8)$$

Für die Anpassung der berechneten Widerstände an die gemessenen wurde für die Raumladungszone eine Barrierenhöhe von 85 meV angenommen, welche in der Größenordnung der mit dem KPFM gemessenen Barrierenhöhe liegt. Die Breite des Streupotential wurde, aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem Streupotential der $\Sigma 3$ -Korngrenze, mit $1,96 \text{ nm}$ angenommen. Aus der Anpassung an die Messwerte ergab sich damit eine Barrierenhöhe des Streupotentials von 345 meV . Aufgrund der gleichen Barrierenbreite b_S bei der $\Sigma 3$ und $\Sigma 9$ -Korngrenze lässt sich feststellen, dass die Ladungsträger an der $\Sigma 9$ -Korngrenze, aufgrund der höheren Barriere ϕ_S einer stärkeren Streuung unterliegen. Die Ursache hierfür kann in der höheren Defektdichte der $\Sigma 9$ -Korngrenze im Vergleich zur $\Sigma 3$ -Korngrenze liegen.

Auf eine alternative Interpretation der Barriere des Streupotentials wie im Falle der $\Sigma 3$ -Korngrenze wird hier verzichtet. Da es keine gesicherten Informationen oder Theorien zu der stöchiometrischen Zusammensetzung einer $(111)_{\text{tet}}$ -Korngrenzenebene gibt erscheint die Annahme eines „Bandoffset“ aufgrund einer Kupferverarmung zu spekulativ.

6.2.4 Die elektronische Eigenschaften der Korngrenze mit hohem Σ -Wert

In diesem Abschnitt wird die Korngrenze mit unbestimmtem aber hohem Σ -Wert in Bezug auf die Barrierenhöhe an der Korngrenze vermessen. Dies soll zeigen inwieweit ein Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe und der Defektdichte an der Korngrenze besteht, welcher nach den Ergebnissen der beiden letzten Abschnitte in Betracht gezogen werden könnte.

Die elektronischen Eigenschaften des Bikristalls

Die beiden den Bikristall bildenden Kristallite mit der $[225]_{\text{tet}}(\circ)$ - und der $[15-4]_{\text{tet}}(\bullet)$ -Orientierung zeigen im Temperaturverlauf sowohl bei der Leitfähigkeit als auch bei der Ladungsträgerkonzentration ein annähernd gleiches Verhalten (Abb. 6.20). Für beide Kristallite lässt sich das temperaturabhängige Verhalten der Ladungsträgerkonzentration mit je einem Akzeptor und einem Donator beschreiben (Tabelle 6.3). Die höhere Leitfähigkeit des $[15-4]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallits ist dabei auf die höhere Mobilität der Ladungsträger zurückzuführen (Abb. 6.21a (\bullet)). Für beide Körner zeigen die Mobilitäten ein Temperaturverhalten oberhalb von 160 K , welches einer Streuung an Phononen ent-

Tabelle 6.3: Werte für die Akzeptor- und Donatorkonzentrationen (N_A , N_D) und die Aktivierungsenergie des Akzeptors (E_A) der einzelnen Kristallite

Probe	N_A (cm^{-3})	E_A (meV)	N_D (cm^{-3})
$[225]_{\text{tet}}$ -Kristallit	$1,5 \cdot 10^{17}$	130	$1 \cdot 10^{16}$
$[15-4]_{\text{tet}}$ -Kristallit	$1,6 \cdot 10^{17}$	135	$1 \cdot 10^{16}$

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

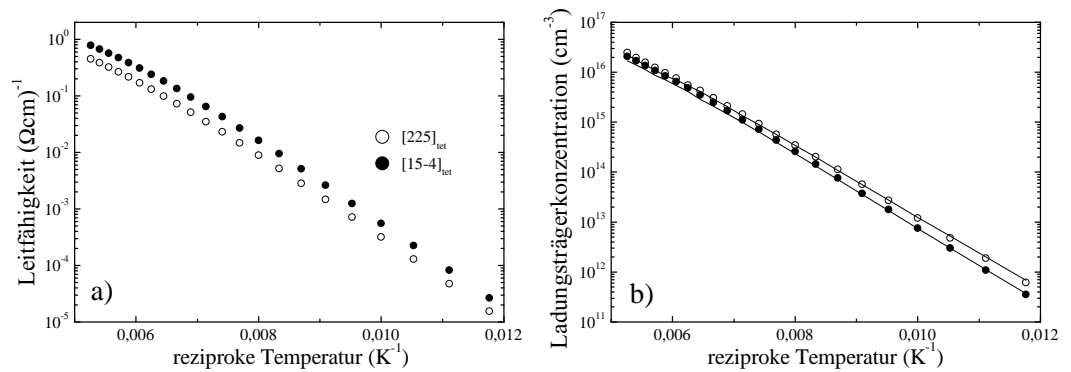


Abbildung 6.20: Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeiten (a) und Ladungsträgerkonzentrationen (b) für die $[225]_{\text{tet}}$ (o)- und $[15-4]_{\text{tet}}$ (•)-orientierten Körner eines Bikristalls.

spricht. Mit den Ergebnissen der Vierpunktmessung ergibt sich die in Abbildung 6.21b dargestellte Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze (■). Die Mobilität zeigt ein Minimum bei 120 K , so dass ein Anpassen an einen exponentiellen Verlauf über einen größeren Temperaturbereich und damit die Bestimmung einer Barrierenhöhe, wie es bei den bisher untersuchten Korngrenzen geschah, nicht möglich ist.

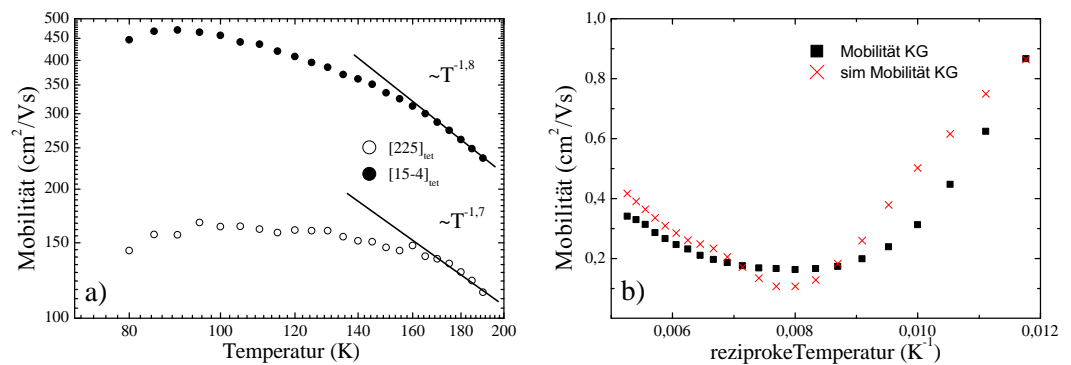


Abbildung 6.21: (a) Doppellogarithmische Darstellung der Mobilitäten der Ladungsträger für die $[225]_{\text{tet}}$ (o)- und $[15-4]_{\text{tet}}$ (•)-orientierten Körner. (b) Darstellung der auf das Maximum normierte Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze (■) sowie deren theoretischen Verlauf (×) nach Gleichung 6.12 unter der Annahme einer Störstellenkonzentration von $6,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ mit einer Energie von 256 meV .

Solch ein Minimum in der Mobilität wurde bereits bei polykristallinem Silizium gemessen und versucht zu interpretieren [129]. Bei diesem Modell gehen die Autoren von einer Emission der Ladungsträger aus dem Valenzbandmaximum aus, welches durch akzeptorartige Störstellen an der Korngrenze gebildet wird. Obwohl die Annahme des Modells, dass das Valenzbandmaximum eine Barriere für die Majoritätsladungsträger darstellt ungerechtfertigt erscheint, soll das Modell kurz erläutert werden. Dies geschieht zum einen, weil der temperaturabhängige Verlauf der Mobilität qualitativ gut simuliert werden kann und zum anderen, weil der dort verfolgte Ansatz einer temperaturabhängigen Barriere im Folgenden als Grundlage des anschließend vorgestellten Modells dient. Zur Vereinfachung wird eine einzige akzeptorartige Störstelle der Energie E_T über der Valenzbandkante in der Korngrenzebene angenommen. Für die Höhe der Bandverbiegung ϕ_B ergibt sich in diesem Fall aus der Poissongleichung:

$$\phi_B = \frac{q^2}{2\epsilon_r\epsilon_0} n_T^- L_D. \quad (6.9)$$

Neben der Permittivitätszahl ϵ_r geht in ϕ_B die Flächenladungsdichte n_T^- und die Debye-Länge L_D ein. Für die Debye-Länge gilt:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2 p(T)}} \quad (6.10)$$

und für die Flächenladungsdichte:

$$n_T^- = N_T \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_T + \phi_B - E_F}{kT}\right)} \quad (6.11)$$

N_T ist hierbei die Störstellenkonzentration in der Korngrenzebene und E_F die von der Ladungsträgerkonzentration abhängige Fermienergie. Zur Bestimmung der Mobilität gehen die Autoren davon aus, dass es prinzipiell keinen Unterschied macht, ob Ladungsträger aufgrund thermionischer Emission über ein Potential hinweg oder aus einem Potential heraus transportiert werden [129]. Deshalb gilt auch in diesem Fall für die Mobilität μ :

$$\mu = \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\phi_B(T)}{kT}\right). \quad (6.12)$$

In Abbildung 6.21b (×) ist die aus Gleichung 6.12 berechnete Mobilität im Temperaturbereich zwischen 80 K und 190 K dargestellt wie sie sich bei einer Störstellendichte N_T von $6,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und bei einer Energie E_T von 256 meV ergibt. Für die Ladungsträgerkonzentration $p(T)$ wurde der Mittelwert aus den Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Körner gewählt. Es ist zu erkennen, dass es möglich ist, durch akzeptorartige Störstellen in der Korngrenzebene das Minimum in der Mobilität beschreiben.

Im Bandschema ist das Entstehen einer negativ geladenen Korngrenze folgendermaßen zu verstehen. Bei niedrigen Temperaturen (Abb. 6.22a) liegt das Fermi-niveau in der Nähe der Valenzbandkante, so dass die zusätzlichen akzeptorartigen Störstellen in der Korngrenzebene kaum ionisieren. Die Korngrenze ist nahezu elektrisch neutral. Mit

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

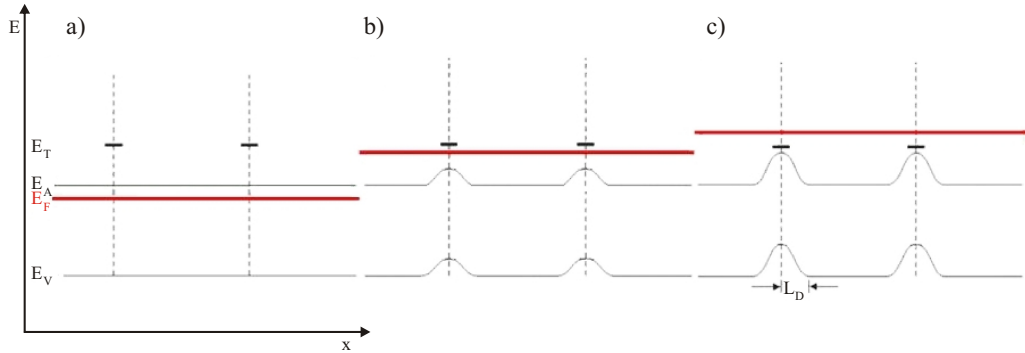


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung eines p-Halbleiters mit zwei Korngrenzen. a) Für niedrige Temperaturen sind die akzeptorartigen Störstellen der Korngrenze noch nicht ionisiert. Die Korngrenze ist neutral. b) Mit steigender Temperatur kommt es zur Bildung von negativen Überschussladungen an der Korngrenze. Es kommt zur Bildung einer Bandverbiegung. c) Die akzeptorartigen Störstellen der Korngrenze sind komplett ionisiert. Die Bandverbiegung hat ihr Maximum erreicht.

steigender Temperatur steigt das Fermi-niveau und die akzeptorartigen Störstellen der Korngrenze werden mit Elektronen besetzt und negativ aufgeladen. Aufgrund der, durch die zusätzliche Akzeptoren hervorgerufenen, negativen Überschussladung an der Korngrenze kommt es zur Ausbildung einer Potentialbarriere (Abb. 6.22b). Bei noch höheren Temperaturen sind die Störstellen vollständig mit Elektronen besetzt und die Höhe Barriere ϕ_B sollte ihre maximale Höhe erreicht haben, während die thermische Energie der Löcher und damit ihre Mobilität weiter steigt (Abb. 6.22c).

Bei der hier angenommenen Störstellendichte N_T von $6,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und einer Energie E_T von 256 meV würde die Barrierenhöhe ϕ_B bei Raumtemperatur nicht mehr als 20 meV betragen.

Obwohl sowohl die KPFM-Aufnahmen als auch die qualitative Übereinstimmung der gemessenen mit der errechneten Ladungsträgermobilität in der Korngrenze mit diesem Modell erklärt werden könnten, stellt sich die Frage, inwieweit ϕ_B tatsächlich für die Majoritätsladungsträger eine Barriere darstellt. Auf den ersten Blick ist es nicht ersichtlich, warum das Potential ϕ_B/q einen negativen Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben soll und somit als Barriere wirkt. Von einer thermionischen Emission über eine Barriere nach Gleichung 6.12 kann demzufolge nicht ausgegangen werden.

Dennoch muss von einer Barriere an der Korngrenze ausgegangen werden, mit welcher der Korngrenzenwiderstand R_{KG} erklärt werden kann. Wie in den Abschnitten zuvor wird im Folgenden ebenfalls von einem an der Korngrenze existierenden Streupotential ϕ_S/q ausgegangen. Der Vergleich der gemessenen Widerstände (Abb. 6.23(x)) mit denen, welche sich bei einer Barriere ϕ_S von 360 meV mit einer Breite b_S von $1,96 \text{ nm}$ nach Gleichung 3.16⁵ zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung bei Temperaturen oberhalb

⁵Auch hier wurde die Barrierenbreite aus Gründen der Vergleichbarkeit zur $\Sigma 3$ - und $\Sigma 9$ -Korngrenze mit $1,96 \text{ nm}$ angenommen.

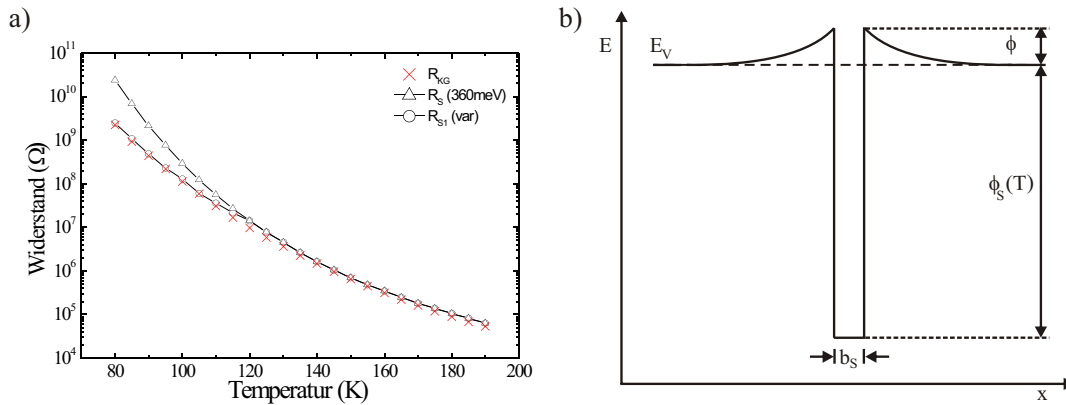


Abbildung 6.23: a) Darstellung der temperaturabhängigen Widerstände an der Korngrenzen wie sie sich aus der Messung ergeben ($R_{KG}(\times)$); wie sie sich unter der Annahme einer Rechteckbarriere ϕ_S mit 360 meV als Resultat eines Streupotentials ergeben ($R_S(\Delta)$) und wie sie sich aus der Annahme einer temperaturabhängigen Rechteckbarriere ergeben ($R_{S1}(\circ)$). b) Bandstruktur von CuGaSe_2 im Bereich der Korngrenze unter der Annahme, dass es an der Korngrenze neben dem in KPFM-Aufnahmen gemessenen Peak mit der Höhe ϕ zu Bildung einer temperaturabhängigen Rechteckbarriere $\phi_S(T)$ kommt, welche durch Streupotentiale gebildet wird.

von 115 K (Abb. 6.23(Δ)). Für Temperaturen unterhalb von 115 K ergeben sich bei den Messungen kleinere Widerstände. Um die gemessenen Werte mit einer Barriere $\phi_S(T)$ beschreiben zu können muss diese unterhalb von 115 K um 2 meV/K fallen (Abb. 6.23(\circ)). Oberhalb dieser Temperatur bleibt die Barrierenhöhe im gemessenen Temperaturintervall mit 360 meV konstant. Mit dem sich aus den KPFM-Messungen ergebenden Peak an der Korngrenze würde sich eine wie in Abbildung 6.23b vorgeschlagene Bandstruktur an der Korngrenze ergeben. Wie im Modell von Nussbaumer et al. kommt es hier zur Ausbildung einer mit der Temperatur größer werdenden Barriere die ab einer bestimmten Temperatur konstant bleibt. Das temperaturabhängige Verhalten der Barriere kann auch hier anschaulich das Minimum bei 115 K in der Mobilität erklären. Solange die Barrierenhöhe steigt hat sie einen negativen Einfluss auf die Mobilität. Erst wenn die Barrierenhöhe einen konstanten Wert erreicht hat, steigt aufgrund der thermischen Energie die Mobilität der Ladungsträger wieder an.

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

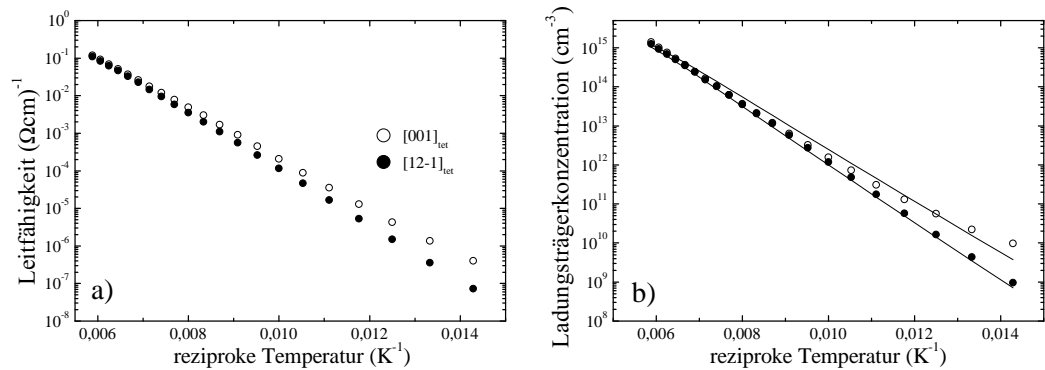


Abbildung 6.24: Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeiten (a) und Ladungsträgerkonzentrationen (b) für die $[001]_{\text{tet}}$ (\circ)- und $[12-1]_{\text{tet}}$ (\bullet)-orientierte Körner eines mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls.

6.2.5 Der Einfluss von Natriumfluorid auf die $\Sigma 3$ -Korngrenze

In diesem Abschnitt soll untersucht werden ob NaF, wie vorausgesagt [82], Einfluss auf die elektronische Struktur der $\Sigma 3$ -Korngrenze hat. Dies geschieht vornehmlich durch den Vergleich mit den unbehandelten Bikristallen aus Abschnitt 6.2.2.

Die elektronischen Eigenschaften des Bikristalls

In Abbildung 6.24 sind die Leitfähigkeit (a) und die Ladungsträgerkonzentration (b) für die $[001]_{\text{tet}}$ (\circ)- und $[12-1]_{\text{tet}}$ (\bullet)-orientierten Kristallit dargestellt. Die Leitfähigkeit der beiden Kristallite ist bei höheren Temperaturen (190 K) annähernd gleich. Beim Übergang zu tieferen Temperaturen zeigt sich ein steilerer Abfall der Leitfähigkeit des $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallit, welche bei 70 K bereits eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit des $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallits liegt. Das gleiche Verhalten ist bei der Ladungsträgerkonzentration zu beobachten. Für den $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallit ist der Verlauf der Ladungsträgerkonzentration durch zwei Akzeptoren und einem Donator

Tabelle 6.4: Werte für die Akzeptor- und Donatorkonzentrationen (N_{A1} , N_{A2} , N_D) und die Aktivierungsenergie der Akzeptoren (E_{A1} , E_{A2}) der einzelnen Kristallite

Probe	N_{A1} (cm^{-3})	N_{A2} (cm^{-3})	E_{A1} (meV)	E_{A2} (meV)	N_D (cm^{-3})
$[100]_{\text{tet}}$ -Kristallit	$1,5 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	120	50	$2,5 \cdot 10^{16}$
$[12-1]_{\text{tet}}$ -Kristallit	$1 \cdot 10^{16}$	-	135	-	$5 \cdot 10^{15}$

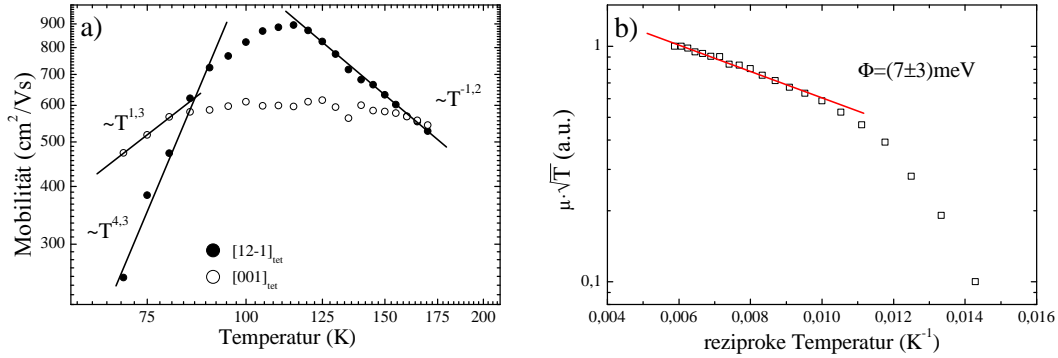


Abbildung 6.25: (a) Doppellogarithmische Darstellung der Mobilitäten der Ladungsträger für die $[001]_{\text{tet}}$ (\circ)- und $[12-1]_{\text{tet}}$ (\bullet)-orientierten Körner eines mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls. (b) Arrhenius-Darstellung des auf das Maximum normierten Produkts $\mu_{KG} \cdot T^{\frac{1}{2}}$ eines mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls. Hierbei beschreibt μ_{KG} die Mobilität der Ladungsträger in der Korngrenze. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Barrierenhöhe an der Korngrenze.

beschreibbar. Die $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierte Seite kann durch ein Modell mit einem Akzeptor und einem Donator beschrieben werden (Tabelle 6.4). Die Mobilitäten der Kristallite sind in Abbildung 6.25a dargestellt. Für den $[12-1]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallit hat sie ihr Maximum bei 125 K . Oberhalb dieser Temperaturen kommt es zu einer Streuung an Phononen. Die annähernde T^4 -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen lässt wiederum auf ein Ladungsträgertransport durch „Hopping“ schließen. Die Mobilität des $[001]_{\text{tet}}$ -orientierten Kristallits ist im Bereich von 90 K bis 170 K annähernd konstant. Unterhalb von 90 K zeigt sich ein Verhalten, welches für eine Streuung an geladenen Störstellen spricht. Die Bestimmung der Barrierenhöhe erfolgt wie bei den unbehandelten Bikristallen mit $\Sigma 3$ -Korngrenze aus Abschnitt 6.2.2, d. h. auch hier unter der Annahme einer ungeladenen Korngrenze. Zuerst erfolgte die Auswertung der Ladungsträgermobilität in der Korngrenze. Das auf das Maximum normierte Produkt $\mu_{KG} \cdot T^{\frac{1}{2}}$ als Arrhenius-Plot ist in Abbildung 6.25 dargestellt. Ein exponentieller Zusammenhang, d. h. eine thermisch aktivierte Mobilität, kann im Temperaturintervall von 95 K bis 140 K festgestellt werden. Dies entspricht einer Barrierenhöhe ϕ von $(7 \pm 3) \text{ meV}$. Diese Barrierenhöhe beträgt nur noch ca. 30% der geringsten an unbehandelten Bikristallen gemessenen Barrierenhöhe. Mit dem Wissen, dass die Barriere ϕ den Korngrenzenwiderstand R_{KG} nicht erklären kann (Abb. 6.26), wird auch in diesem Fall eine zusätzliche Rechteckbarriere der Barrierenhöhe ϕ_S und der Breite b_S von $1,96 \text{ nm}$ angenommen. Aufgrund der geringen Höhe der Barriere ϕ hat diese im gemessenen Temperaturbereich keinen wesentlichen Einfluss, und der gemessene Widerstand wird hauptsächlich durch die Barriere ϕ_S bestimmt. Für die errechneten Widerstände wurde eine Barrierenhöhe ϕ_S von 240 meV angenommen. Dies

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

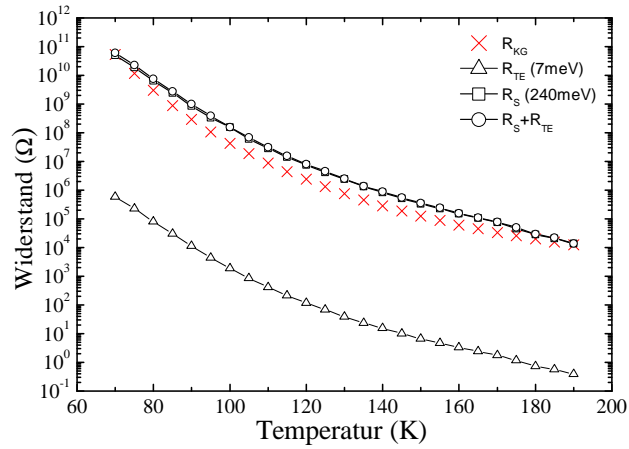


Abbildung 6.26: Darstellung der temperaturabhängigen Widerstände der Korngrenzen des mit Natriumfluorid behandelten Bikristalls mit $\Sigma 3$ -Korngrenze wie sie sich aus der Messung ergeben (R_{KG} (\times)); wie sie sich aus der Annahme einer thermionischen Emission über eine Barriere ϕ von 7 meV ergeben (R_{TE} (Δ)); wie sie sich unter der Annahme einer Rechteckbarrier ϕ_S mit 240 meV als Resultat eines Streupotentials ergeben (R_S (\square)) und wie sie sich aus der Überlagerung der beiden Barrieren ergeben ($R_S + R_{TE}$ (\circ)).

befindet sich in der Größenordnung der Barrierenhöhen, welche sich für die unbehandelten Bikristalle ergaben. Im Gegensatz zu den unbehandelten Proben jedoch, lässt sich der temperaturabhängige Verlauf der hier gemessenen Widerstände weniger gut durch die errechneten Widerstände beschreiben (Abb. 6.26).

Eine möglich Ursache für diese Diskrepanz kann, nach derzeitigem Wissenstand, nicht angegeben werden. Die KPFM- und Hall-/Leitfähigkeitsmessungen lassen aber das Vorhandensein einer weiteren Barriere an der Korngrenze eher unwahrscheinlich erscheinen. Auch hier kann wieder dem Modell von Persson und Zunger folgend (Abschnitt 3.2.2) die Barriere ϕ_S als Resultat einer Kupferverarmung an der $[112]_{tet}$ -orientierten Korngrenzenebene gesehen werden. In diesem Fall würde das Natrium die Kupferleerstellen besetzen ohne jedoch den „Bandoffset“ zu minimieren, was die hier durchgeführten Messungen bestätigen würden. Warum die Barriere ϕ hier kleiner ausfällt als bei unbehandelten Bikristallen ist unklar. Es erscheint aber möglich, dass das Natrium, zumindest in der zweiten Lage, der Kupferverarmung entgegenwirkt.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse und der Vergleich der Hall- und Leitfähigkeitsmessungen mit denen der KPFM-Messung zeigen, dass die charakteristische Korngrenzen in CuGaSe_2 nicht existiert. Trotz einiger Gemeinsamkeiten zeigt sich, dass ihre Ursachen und elektronische Struktur nicht durch ein einheitliches Modell beschrieben werden können. Eine Eigenschaft aller hier untersuchten Korngrenzen ist, dass sie eine Barriere für Majoritätsladungsträger darstellen. Aufgrund der Barrierenhöhe erfolgt hierbei der Ladungstransport, bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur, hauptsächlich aufgrund von Tunnelprozessen durch die Barriere und nicht, wie bisher angenommen, durch thermionische Emission über die Barriere. Ein grundlegender Unterschied, der hier untersuchten Korngrenzen, zeigt sich in den KPFM-Messungen. Aus ihnen ist zu erkennen, dass Korngrenzen in Chalkopyriten elektrisch neutral aber auch positiv oder negativ geladen sein können.

Im Falle der neutralen $\Sigma 3$ -Korngrenze lassen Hall- und Leitfähigkeitsmessungen auf eine Barriere ϕ_S von bis zu 250 meV für Majoritätsladungsträger schließen. Da allein durch diese Barriere die beobachtete thermisch aktivierte Mobilität der Ladungsträger, mit einer Aktivierungsenergie von bis zu 50 meV , im Bereich der Korngrenze nicht erklärt werden kann, ist davon auszugehen, dass die Barriere ϕ_S von einer Barriere ϕ überlagert wird. Die Höhe der Barriere ϕ liegt dabei in der Größenordnung der gemessenen Aktivierungsenergie. Dem neutralen Charakter der Korngrenze kann dadurch entsprochen werden, dass die Barrieren ϕ_S und ϕ durch einen Valenzbandversatz gebildet werden. Eine mögliche Ursache des Valenzbandversatzes liegt in der kupferverarmten $(112)_{\text{tet}}$ -Ebene, welche die Korngrenze bildet. Für diese Korngrenzebene wurden eine Absenken des Valenzbandes um 500 meV berechnet [68]. In diesem Fall bedeutet es, dass die Barriere ϕ_S einer teilweisen Kupferverarmung direkt an der Korngrenze und die Barriere ϕ einer nicht ganz so starken Kupferverarmung in den darauf folgenden Kupferebenen entspricht. Kompositionsabhängige Messungen lassen, zumindest für $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnisse unter 1,02 eine solche Kupferverarmung wahrscheinlich erscheinen, da mit fallendem Kupfergehalt die Barrierenhöhe ϕ_S steigt. Eine andere mögliche Ursache der Barriere ϕ_S kann in zusätzlichen, an der Korngrenze auftretenden, Streupotentialen gesehen werden [57], wie sie auch an den Korngrenzen anderer Halbleiter vermutet werden.

Der „klassischen“ Vorstellung einer Korngrenze [51, 57] in Halbleitern entspricht die hier untersuchte $\Sigma 9$ -Korngrenze. Bei ihr wird eine, durch Ladungen verursachte Barriere ϕ_0 (109 meV) durch eine Barriere ϕ_S (340 meV) überlagert. Das Vorhandensein positiver Ladungen als Ursache der Barriere ϕ_0 konnte mit KPFM-Messungen bestätigt werden, doch erst durch die Annahme des zusätzlichen Potentials ϕ_S/q konnte der gemessene Temperaturverlauf des Korngrenzenwiderstandes simuliert werden. Auch hier kann als Ursache der Barriere ϕ_S sowohl ein zusätzliches Streupotential als auch eine Kupferverarmung gesehen werden. Da es für die Stöchiometrie der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Korngrenzebene aber keine Untersuchungen oder Berechnungen gibt, ist die Annahme einer Kupferverarmung rein spekulativ.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt die Korngrenze mit dem hohen Σ -Wert. Die KPFM-Messungen zeigen in diesem Fall eine Erhöhung des CPD-Signals an der Korngrenze um

6. Elektronische Eigenschaften der Bikristalle

etwa 10 mV und die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen ein Minimum in der temperaturabhängigen Mobilität. Ein Modell, welches versucht das Minimum in der Mobilität zu erklären geht von akzeptorartigen Störstellen an der Korngrenze aus [129]. Die durch sie hervorgerufene Bandverbiegung soll, den Autoren zufolge, eine Barriere für Ladungsträger darstellen, da für den Ladungstransport eine thermionische Emission der Ladungsträger aus der Bandverbiegung heraus notwendig ist. Unter Annahme dieses Modells lässt sich mit einer abgeschätzten Störstellendichte N_T von $6,5 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ und einer Aktivierungsenergie E_T von 256 meV sowohl das Minimum in der Mobilität als auch die Änderung des CPD-Signals erklären. Was bei diesem Modell jedoch unbegründet erscheint ist die Annahme, dass die durch die Störstellen hervorgerufene Bandverbiegung eine Barriere für die Majoritätsladungsträger darstellt. Ein alternativer Ansatz für diese Korngrenze ist eine temperaturabhängige Rechteckbarriere $\phi_S(T)$. Die Temperaturabhängigkeit zeigt sich in einem Anstieg der Barrierenhöhe mit zunehmender Temperatur. Ein Grund für dieses Temperaturverhalten kann z. B. Phononenstreuung sein, welche wie beim Einkristall mit steigender Temperatur stärker wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei allen drei Korngrenzentypen eine Barriere ϕ_S angenommen wurde, deren genaue Ursache erst einmal unklar ist, die aber benötigt wurde um die errechneten Werte an die gemessenen Werte anzupassen. Eine Möglichkeit ist, die Barriere als Näherung aller Streumechanismen anzusehen, welchen die Ladungsträger im Gebiet der Korngrenzebene unterliegen. Diese Streuungen können, wie bereits erwähnt, auf Phononen, Punktdefekte, Verunreinigungen, Potentialfluktuationen usw. zurückgeführt werden [57, 63, 66]. Da für alle hier untersuchten Korngrenzen die Barrierenbreite mit $1,96\text{ nm}$ gleich angenommen wurde, stellt die Barrierenhöhe die „Stärke“ der Streuung dar. Für die hier untersuchten Korngrenzen zeigt sich in diesem Fall tatsächlich, dass im Vergleich der $\Sigma 3$ -Korngrenze mit der defektreicheren $\Sigma 9$ -Korngrenze die Höhe der Barriere und damit der Grad der Streuung an der Korngrenze steigt. Die ebenfalls erwähnte Möglichkeit einer Kupferverarmung kann theoretisch ebenfalls als Erklärung der Barriere ϕ_S angesehen werden (vgl. Abschnitt 3.2.2). Ein experimenteller Beweis für eine Kupferverarmung im Bereich weniger Nanometer um die Korngrenze existiert aber nicht und wird auch nicht ohne Weiteres zu erbringen sein. Aus diese Grund soll hier letztendlich keiner der beiden möglichen Ursachen der Vorzug gegeben werden.

Ein weitere Untersuchung galt dem Einfluss von Natriumfluorid auf eine $\Sigma 3$ -Korngrenze. Hier zeigt sich als Ergebnis, dass die Höhe der Barriere ϕ_S den der unbehandelten Bikristallen mit $\Sigma 3$ -Korngrenzen entspricht. Lediglich eine Verminderung der Barriere ϕ war festzustellen. Dass die Natriumbehandlung dennoch einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Bikristalls hat zeigen die KPFM-Aufnahmen. Hier ist die Absenkung der Austrittsarbeit der $(112)_{\text{tet}}$ -Facetten nach der Behandlung mit Natriumfluorid zu erkennen.

7. Zusammenfassung

Motiviert wurde diese Arbeit durch den Umstand, dass im Gegensatz zu anderen Absorbermaterialien, wie z. B. Silizium, bei Chalkopyriten das Vorhandensein von Korngrenzen keinen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Solarzelle zu haben scheint. Inwieweit sich die Korngrenzen elektrisch inaktiv verhalten, hängt dabei jedoch von deren angenommener elektronischer Struktur ab. Hier betrachtet man im wesentlichen zwei Modelle. Das erste Modell ist ein allgemeines Modell zur Beschreibung von Korngrenzen in Halbleitern und geht von einer geladenen Korngrenzenebene, d. h. einer Bandverbiegung im Bereich der Korngrenze aus. Die Grundlage des zweiten Modells bildet ein durch Kupferverarmung im Bereich der Korngrenze hervorgerufener Valenzbandversatz. Als Ursache der Kupferverarmung wird, in Analogie zur freien $(112)_{\text{tet}}$ -Oberfläche, davon ausgegangen, dass es zum Abbau des Flächendipols zur Bildung von Kupferleerstellen kommt. Eine Voraussetzung für dieses Modell ist daher, dass es sich bei den Korngrenzenebenen um $(112)_{\text{tet}}$ -Flächen ($\Sigma 3$ -Korngrenze) oder zumindest um polare Flächen handelt. Gemein ist beiden Modellen, dass die Korngrenze eine Barriere für Majoritätsladungsträger darstellt.

Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung der elektronischen Struktur von Korngrenzen in Chalkopyriten. Insbesondere wurde dabei untersucht, inwieweit die elektronische von der geometrischen Struktur der Korngrenze beeinflusst wird. Experimentell wurde dies mit Elektronenrückstreubeugung (EBSD), Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) sowie Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen realisiert. Mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie ist es möglich, lokale Unterschiede der Austrittsarbeit zu detektieren und somit Rückschlüsse auf zusätzliche Ladungen an Korngrenzen zu ziehen. Mit Hall- und Leitfähigkeitsmessungen ist es hingegen möglich auf Barrieren für Majoritätsladungsträger zu schließen und deren Höhe zu bestimmen. Somit erlaubt die komplementäre Anwendung beider Methoden festzustellen, ob eine Barriere an der Korngrenze vorhanden ist und ob ihre Ursache in lokalisierten Ladungen liegt. Die Untersuchung der geometrischen Struktur, d. h. die Charakterisierung der Korngrenze durch einen Σ -Wert erfolgte mittels EBSD. Die Untersuchung einzelner Korngrenzen mit Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen erfordert jedoch die Verwendung makroskopischer Korngrenzen. Makroskopisch bedeutet in diesem Fall, dass die Größe der Korngrenze und der Körner mehrere mm bzw. mm^2 betrug. Um dies zu ermöglichen wurden GaAs-Bikristalle als Substrate verwendet, auf denen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie und Molekularstrahlepitaxie dünne CuGaSe_2 -Schichten gewachsen wurden. Aufgrund der Epitaxie setzte sich die im GaAs-Substrat vorhandene Korngrenze in den CuGaSe_2 -Film fort. Die Charakterisierung der Korngrenzen in den so hergestellten CuGaSe_2 -Bikristallen erfolgte aus der Analyse der relativen Orientierung der beiden Körner, welche die Korngrenze bilden. Durch die Achsen-Winkelbeziehung der Körner zueinander ist der Σ -Wert der Korngrenze

7. Zusammenfassung

eindeutig bestimmt. Mit den hier zur Verfügung stehenden GaAs-Substraten war es möglich drei verschiedene Korngrenzentypen in CuGaSe₂ zu wachsen. Dabei handelte es sich um eine $\Sigma 3$ -Korngrenzen, welche die dominante Korngrenze in Chalkopyriten darstellt und die geringsten Defektdichte aufweist. Die Korngrenzenebene hatte in diesem Fall eine $(112)_{\text{tet}}$ -Orientierung, was durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte. Als ein weiterer Korngrenzentyp konnte die $\Sigma 9$ -Korngrenze gewachsen werden, welche im Vergleich zur $\Sigma 3$ -Korngrenze eine höhere Defektdichte aufweist. Für die Korngrenzenebene ergab sich hier eine $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{tet}}$ -Orientierung. Für die dritte im Rahmen dieser Arbeit gewachsenen Korngrenze konnte aus der gemessenen relativen Orientierung der beiden Körner $(146^\circ - <0,76 -0,52 \ 0,24>)$ keine eindeutige Zuordnung zu einem Σ -Wert erfolgen. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass es zu einer Facettierung der Korngrenzenebene kommt. Dies bedeutet, dass sich die makroskopische Korngrenze aus einer Vielzahl kleiner Korngrenzen mit jeweils unterschiedlichem Σ -Wert zusammensetzt. Die Untersuchungen der drei Korngrenzentypen mittels KPFM und Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessung zeigten, dass Korngrenzen in Chalkopyriten kein einheitliches Phänomen darstellen und sich in Abhängigkeit von ihrer geometrischen auch in ihrer elektronischen Struktur unterscheiden.

Bei der $\Sigma 3$ -Korngrenze konnte mittels KPFM nachgewiesen werden, dass im Bereich der Korngrenze keine Raumladungszone existiert und somit die Anwesenheit von lokalisierten Ladungen an der Korngrenze ausgeschlossen werden kann. Dass diese Korngrenze dennoch eine Barriere für Majoritätsladungsträger darstellt konnte mit Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden. In Bezug auf die elektronische Struktur der Korngrenze konnten durch die Auswertung des temperaturabhängigen Korngrenzenwiderstandes und der Mobilität der Ladungsträger im Bereich der Korngrenze zwei Aussagen getroffen werden.

Zum einen erfolgt der Stromtransport hauptsächlich durch tunneln der Ladungsträger durch die Barriere. Der Stromtransport aufgrund thermionischer Emission der Ladungsträger über die Barriere spielt hingegen bei den hier benutzten Temperaturen eine untergeordnete Rolle. Zum anderen kann aus der beobachteten thermisch aktivierten Mobilität mit Energien ϕ zwischen 20 meV und 50 meV auf eine sich ändernde Transmissionswahrscheinlichkeit der Barriere bei der Energie ϕ ausgegangen werden. Ein elektronisches Modell, welches sowohl den neutralen Charakter als auch den temperaturabhängigen Widerstand der Korngrenze erklärt und beschreiben kann, setzt sich aus zwei Rechteckbarrieren ϕ_S und ϕ zusammen. Dabei schließt sich der Barriere ϕ_S mit einer Höhe von bis zu 250 meV beidseitig die Barriere ϕ an. Die Barrierenbreite beträgt sowohl für die Barriere ϕ_S als auch für die Barriere ϕ jeweils $1,96 \text{ nm}$. Als physikalische Ursache für die durch einen stufenweisen Valenzbandversatz gebildete Barriere an der Korngrenze konnten zwei Möglichkeiten vorgeschlagen werden. Zum einen werden sowohl die Barrieren ϕ_S als auch ϕ durch einen Valenzbandversatz aufgrund einer, theoretisch vorhergesagten, Kupferverarmung im Bereich der Korngrenze gebildet. Die Kupferverarmung erfolgt dann jeweils über zwei Kupferlagen, was einer Verarmungszonenbreite von $1,96 \text{ nm}$ entspricht. Die unterschiedlichen Barrierenhöhen resultieren dann aus einer unterschiedlich starken Kupferverarmung. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass zumindest die Barriere ϕ_S einem Streupotential zugeordnet wird, welches zusätzlich an der Korngrenze auf

die Ladungsträger wirkt und somit die Ursache eines erhöhten Korngrenzenwiderstandes darstellt.

Im Gegensatz zur $\Sigma 3$ -Korngrenze konnte mit dem KPFM an der $\Sigma 9$ -Korngrenze eine Bandverbiegung gemessen werden. Sie betrug $(75 \pm 25) \text{ meV}$ und entspricht in etwa der Energie ϕ_0 , welche sich aus der thermischen aktivierten Mobilität der Ladungsträger ergibt. Da aber die Barriere ϕ_0 allein nicht den temperaturabhängigen Korngrenzenwiderstand der $\Sigma 9$ -Korngrenze erklären kann wurde auch in diesem Fall eine Barriere ϕ_S eingeführt. Die Barriere ϕ_S ist hierbei eine Rechteckbarriere mit einer Breite von $1,96 \text{ nm}$ und einer Höhe von 340 meV und überlagert die mit dem KPFM gemessene Barriere ϕ_0 . In diesem Fall ist die Ursache der Barriere ϕ_0 eindeutig und auf Ladungen zurückzuführen, welche an der Korngrenze lokalisiert sind. Als Ursache der Barriere ϕ_S kann sowohl eine Kupferverarmung als auch ein Streupotential diskutiert werden.

Bei der facettierten Korngrenze zeigt sich in den KPFM-Messungen lediglich ein schwacher Anstieg des CPD-Signals von 10 mV . Damit kann eine Barriere für Majoritätsladungsträger an der Korngrenze aufgrund von lokalisierten Ladungen ausgeschlossen werden. Die Messung der Mobilität der Ladungsträger im Bereich der Korngrenze zeigt im Gegensatz zu den anderen hier untersuchten Korngrenzen kein thermisch aktiviertes Verhalten sondern ein Minimum. Um dieses Verhalten zu erklären und den temperaturabhängigen Verlauf des Korngrenzenwiderstandes bestmöglich zu beschreiben, wurde hier eine mit der Temperatur steigende Rechteckbarriere $\phi_S(T)$ an der Korngrenze angenommen. Dabei steigt die Barrierenhöhe mit 2 meV/K bis zu einer Temperatur von 115 K und bleibt dann konstant. Eine mögliche Ursache der Barriere $\phi_S(T)$ kann wieder in Streupotentialen gesehen werden. In diesem Fall würde der Anstieg der Barrierenhöhe mit der Temperatur einen Rückschluss auf Phononenstreuung zulassen.

Abschließend wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, inwieweit Natrium einen Einfluss auf die elektronische Struktur der $\Sigma 3$ -Korngrenze hat. Hierbei zeigte sich, dass die Nachbehandlung von CuGaSe_2 -Bikristallen mit Natriumfluorid zu keiner signifikanten Änderung der elektronischen Struktur an der $\Sigma 3$ -Korngrenze führt. Lediglich die Höhe der Barriere ϕ nimmt ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle hier untersuchten Korngrenzen eine Barriere für den Ladungstransport darstellten. Die elektronische Struktur der $\Sigma 9$ -Korngrenze entspricht hierbei der Struktur wie sie im Allgemeinen für Korngrenzen in Halbleitern wie z. B. Germanium und Silizium angenommen wird, wobei auch dort die Ursache der Barriere ϕ_S kontrovers diskutiert wird. Es ist daher nicht anzunehmen, dass bei ihr der Grund für die hohe Effizienz von polykristallinen Chalkopyritabsorberschichten zu suchen ist. Auch die elektronischen Eigenschaften der facettierten Korngrenze mit hohem Σ -Wert wurden schon bei Silizium beobachtet. Dies betrifft vor allem das gemessene Minimum in der Mobilität.

Damit stellt die $\Sigma 3$ -Korngrenze als die dominante Korngrenze in CuGaSe_2 den wesentlichen Unterschied zu polykristallinen Halbleitern anderen Materials dar. Sollte die Ursache ihrer Barriere tatsächlich in einer Kupferverarmung liegen, existiert keine zu ihr analoge Korngrenze in anderen Halbleitern wie z. B. Silizium. Theoretische Berechnungen zei-

7. Zusammenfassung

gen, dass ein Valenzbandoffset aufgrund einer Kupferverarmung in der Größenordnung von 300 meV keinen negativen Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen hat. Die hier durchgeführten Messungen ergaben für die $\Sigma 3$ -Korngrenze ein Bandoffset von bis zu 250 meV . Sollte dieser tatsächlich durch eine Kupferverarmung bedingt sein, kann in der $\Sigma 3$ -Korngrenze eine mögliche Ursache für die vergleichsweise hohen Wirkungsgrade polykristalliner Absorber im Vergleich zu einkristallinen Absorbern bei Chalkopyriten gesehen werden.

Anhang A: Stromtransport

Im Folgenden werden kurz die Grundlagen des Stromtransports in Halbleitern erläutert, wie sie für die Auswertung der Hall- und Leitfähigkeitsmessung benötigt wurden.

A.1 Leitfähigkeit

Aus klassischer Sicht kann man Ladungsträger im Festkörper als geladene Teilchen der Masse m ansehen, für welches beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} die klassische Bewegungsgleichung gilt.

$$m \frac{d\vec{v}_d}{dt} + \frac{m}{\tau} \vec{v}_d = q \vec{E} \quad (\text{A.1})$$

Hierbei wirkt auf die Ladungsträger eine zur Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d lineare Reibungskraft, wobei $\frac{1}{\tau}$ ein Maß für die Stärke der Reibung darstellt. Die charakteristische „Zerfallszeit“ τ ist die mittlere Zeit, in der die Bewegung auf Grund der inneren Reibung ohne äußere Kräfte abklingt. Sie kann als Zeit zwischen zwei Streuprozessen der Ladungsträger in einen anderen Geschwindigkeitszustand (z. B. Streuung an Atomen des Gitters) interpretiert werden. Ein stationärer Fall tritt ein, wenn die Reibungskraft eine weitere Beschleunigung des Teilchens durch das äußere Feld verhindert, so dass gilt:

$$\vec{v}_d = \frac{q\tau}{m} \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

Die Bewegung der Ladungsträger mit der Geschwindigkeit \vec{v} führt wiederum zu einem Strom, mit einer Stromdichte von

$$\vec{j} = qp \vec{v}_d = \frac{q^2 n \tau}{m} \vec{E} \quad (\text{A.3})$$

wobei es sich bei n um die Ladungsträgerdichte handelt. Dies stellt den aus dem ohmschen Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ bekannten proportionalen Zusammenhang zwischen Stromdichte und elektrischem Feld dar, und für die Leitfähigkeit gilt:

$$\sigma = \frac{q^2 n \tau}{m} \quad (\text{A.4})$$

Mit dem als Driftbeweglichkeit μ der Ladungsträger bezeichneten Vorfaktor $\frac{q\tau}{m}$ ergibt sich für einen Halbleiter bei dem sowohl Löcher als auch Elektronen zum Ladungstransport beitragen die Leitfähigkeit zu:

$$\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n) \quad (\text{A.5})$$

Bei p und n handelt es sich um die Konzentration der Löcher bzw. Elektronen und bei μ_p und μ_n um die dazugehörigen Beweglichkeiten.

A.2 Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die in Abschnitt A.1 eingeführte Beweglichkeit μ hängt neben der effektiven Masse m^* hauptsächlich von der Stoßzeit τ zwischen zwei Streuprozessen ab. Die Ursache der Streuung liegt zum einen in der nicht „perfekten“ Periodizität des Kristalls zum anderen an der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Da die Elektronen-Elektronen Streuung gegenüber anderen Streumechanismen eine untergeordnete Rolle spielt und die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern vergleichsweise gering ist, kann sie in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Die wichtigsten Störungen in der Periodizität des Gitters sind Phononen sowie geladene und ungeladene Störstellen. Die Streuung an geladenen Störstellen ist Streuung an einem Coulomb-Potential und kann mit klassischer Rutherford-Streuung beschrieben werden. In diesem Fall ist die Mobilität gegeben durch

$$\mu \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{(m_{n,p}^*)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.6})$$

Dies ist der dominierende Streumechanismus für tiefe Temperaturen. Die Streuung an neutralen Defekten ist hingegen nicht explizit temperaturabhängig und die Beweglichkeit ist direkt proportional zur effektiven Masse.

Die durch Phononen verursachten lokalen Gitterdeformationen führen zur Deformationspotentialstreuung. Dies ist der dominierende Streuprozess bei höheren Temperaturen, da die Anzahl der Phononen proportional mit der Temperatur steigt. Für den Fall akustischer Phononen gilt für die Mobilität

$$\mu \propto \frac{T^{-\frac{3}{2}}}{(m_{n,p}^*)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{A.7})$$

Handelt es sich um einen Verbindungshalbleiter kommt es auf Grund ihres ionischen Bindungsanteils zu einer zusätzlichen „polaren piezoelektrischen Streuung“:

$$\mu \propto \frac{T^{-\frac{1}{2}}}{(m_{n,p}^*)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{A.8})$$

Die Temperaturabhängigkeit sowohl der nichtpolaren als auch der polaren Streuung an optischen Phononen entspricht der Anzahldichte der angeregten optischen Phononen. Für die nichtpolare Streuung ist die Beweglichkeit sowohl von der Masse, $\mu \sim (m_{n,p}^*)^{-5/2}$ als auch von der Temperatur abhängig $\mu \sim T^{-1/2} \exp(T^{-1/2})$. Für die z.B. in Verbindungshalbleitern auftretende polare Streuung gilt für die Massenabhängigkeit $\mu \sim (m_{n,p}^*)^{-3/2}$ und die Temperaturabhängigkeit $\mu \sim \exp(1/T)$.

Die Gesamtbeweglichkeit ergibt sich aus den Beweglichkeiten der individuellen Streumechanismen. Sie ergibt sich nach der Matthiessen-Regel zu:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} + \dots \quad (\text{A.9})$$

A.3 Ladungsträgerkonzentration

Neben der Mobilitäten $\mu_{n,p}$ geht in die Leitfähigkeit σ (Gl. A.5) auch die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentrationen p und n ein. Für einen nicht-degenerierten Halbleiter gilt aufgrund der Ladungsneutralität

$$n + \sum_i N_{Ai}^- = p + \sum_i N_{Di}^+ \quad (\text{A.10})$$

wobei N_{Ai}^- und N_{Di}^- die Dichten der ionisierten Akzeptoren bzw. Donatoren sind. Bei p und n handelt es sich um die Dichte der freien Ladungsträger. Der Ionisationsgrad ergibt sich aus der Konzentration der Akzeptoren N_{Ai} und N_{Di} sowie deren energetische Lage E_{Ai} bzw. E_{Di} zu

$$N_{Ai}^- = \frac{N_{Ai}}{1 + g \exp\left(\frac{E_{Ai} - E_F}{kT}\right)} \quad \text{und} \quad N_{Di}^+ = \frac{N_{Di}}{1 + g \exp\left(\frac{E_F - E_{Di}}{kT}\right)} \quad (\text{A.11})$$

und die Dichte der freien Ladungsträger zu

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad \text{und} \quad n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (\text{A.12})$$

mit den effektiven Zustandsdichten im Valenz- bzw Leitungsband

$$N_{V,C} = 2 \left(\frac{2\pi m_{p,n}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} M_{V,C}. \quad (\text{A.13})$$

Dabei sind E_F die Fermienergie, E_V und E_C die energetische Lage des Valenz- bzw. Leitungsbands und m_p^* und m_n^* die effektiven Massen der Löcher bzw. Elektronen. Für CuGaSe₂ als direkten Halbleiter ist die Anzahl äquivalenter Bandextrema $M_{V,C} = 1$. Der Degenerationsfaktor für CuGaSe₂ ist $g = 2$, da die energetische Entartung der Valenzbandkante aufgehoben ist.

Im Fall von CuGaSe₂ zeigt sich, dass die durch die ionisierten flachen Donatoren abgegebenen Elektronen lediglich die in höherer Konzentration vorhandenen Akzeptoren absättigen und damit nicht zur Leitung beitragen. Mit der Annahme, dass alle Donatoren zur Kompensation beitragen vereinfacht sich Gleichung A.10 zu:

$$p = \sum_i \frac{N_{Ai}}{2 \exp\left(\frac{E_{Ai}}{kT}\right) \left(\frac{p}{N_V}\right) + 1} - \sum_i N_{Di} \quad (\text{A.14})$$

Sämtliche in dieser Arbeit gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen konnten durch einen

Donator und ein oder zwei Akzeptoren beschrieben werden. Dies schließt prinzipiell aber nicht das Vorhandensein weiterer Akzeptoren (vgl. Abschnitt 2.1.2) aus sondern bedeutet für die Hall-Messung lediglich, dass nicht „sichtbare“ Akzeptoren im gesamten Temperaturbereich kompensiert sind.

A.4 Störbandleitung

Bei einer genügend hohen Dichte von Akzeptoren kann es zu einer Überlagerung ihrer Wellenfunktionen und damit zur Ausbildung eines leitenden Bandes in der Bandlücke. Der Ladungstransport im Störband ist vergleichbar mit dem im Valenzband, wobei die Ladungsträger in diesem Fall jedoch keine Aktivierungsenergie benötigen. Eine Abschätzung für CuGaSe₂ zeigt, dass es zur Überlappung der Wellenfunktion bei einem Abstand der Akzeptoren von weniger als 8,4 Å kommt, was einer Akzeptordichte von $2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht [37]. Doch auch bei geringeren Dichten ist ein Ladungstransport möglich, welcher dann auf Tunnelprozessen zwischen den einzelnen Defekten beruht. Dabei kann das Tunneln sowohl in benachbarte Defekte („nearst-neighbour-hopping“) als auch in entferntere Defekte („next-nearst-neighbour-hopping“) erfolgen, wenn diese energetisch günstiger sind. Der Einfluss des Ladungstransports über Defekte zeigt sich vor allem beim Übergang zu tiefen Temperaturen, wenn die auf den Defekten beruhende Leitfähigkeit in der Größenordnung der Leitfähigkeit des Valenzbandes liegt. In diesem Fall zeigen Hallmessungen einen Anstieg der scheinbaren Ladungsträgerkonzentration. Die Leitfähigkeit hängt nicht mehr allein von der Dichte der freien Ladungsträger ab, sondern wird zunehmend durch die Dichte der Defekte bestimmt.

Anhang B: Probenbezeichnung

Für diese Arbeit wurden folgende Proben verwendet:

Probe	Methode	Abbildung/Tabelle
MH#74	REM	Abb.5.12
MH#76	KPFM	Abb.6.2 und 6.3
CGS483	REM	Abb. 5.10b und 5.11b
CGS491	REM	Abb. 5.10a und 5.11a
CGS505Na	REM	Abb. 5.17
	KPFM	Abb. 6.7
CGS525	EBS	Abb. 5.7
CGS562	EBS	Abb. 5.14
	REM	Abb. 5.15
CGS576	KPFM	Abb. 6.1
CGS577(BK2)	Hall/Leitfähigkeit	Abb. 6.8, 6.9, 6.11, 6.12, 6.13 und 6.15; Tab. 6.1
CGS579(BK1)	Hall/Leitfähigkeit	Abb. 6.9, 6.11, 6.12, 6.13 und 6.15; Tab. 6.1
CGS588	Hall/Leitfähigkeit	Abb. 6.17, 6.18 und 6.19; Tab. 6.2
CGS589	KPFM	Abb. 6.4
CGS590	REM	Abb. 5.13
	KPFM	Abb. 6.5
CGS600	EBS	Abb. 5.16
	KPFM	Abb. 6.6
	Hall/Leitfähigkeit	Abb. 6.20, 6.21 und 6.23; Tab. 6.3

Literaturverzeichnis

- [1] *Kurzinfo Erneuerbare Energien*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2009,
- [2] REPINS, I. ; CONTRERAS, M. ; ROMERO, M. ; YAN, Y. ; METZGER, W. ; LI, J. ; JOHNSTON, S. ; EGAAS, B. ; DEHART, C. ; SCHARF, J.: Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers. In: *Proceedings of the 33th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2008, S. 11–16
- [3] DIMMLER, B. ; POWALLA, M. ; SCHAEFFLER, R.: CIS solar modules: Pilot production at Wuerth Solar. In: *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2005, S. 189–194
- [4] SIEBENTRITT, S. ; RAU, U.: *Wide-gap Chalcopyrites*. Springer, 2006
- [5] COUTTS, T. J. ; WARD, J. S. ; YOUNG, D. L. ; EMERY, K. A. ; GESSERT, T. A. ; NOUFI, R.: Critical issues in the design of polycrystalline, thin-film tandem solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), Nr. 6, S. 359–375
- [6] YOUNG, D. L. ; KEANE, J. ; DUDA, A. ; ABUSHAMA, J. A. M. ; PERKINS, C. L. ; ROMERO, M. ; NOUFI, R.: Improved Performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ Thin-Film Solar Cells. In: *Progr. Photovolt: Res. Appl.* 11 (2003), S. 535
- [7] STOLT, Lars ; HEDSTRÖM, Jonas ; KESSLER, John ; RUCKH, Martin ; VELTHAUS, Karl-Otto ; SCHOCK, Hans-Werner: ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 6, S. 597–599
- [8] SHAY, J. L. ; TELL, B. ; KASPER, H. M. ; SCHIAVONE, L. M.: $p-d$ Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), Jun, Nr. 12, S. 5003–5005
- [9] MÁRTIL, I. ; SANTAMARIA, J. ; DIAZ, G. G. ; QUESADA, F. S.: Structural, electrical, and optical properties of CuGaSe₂ rf sputtered thin films. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 1, S. 189–194
- [10] SHAY, J. L. ; WERNICK, J. H.: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*. Pergamon, 1975
- [11] JAFFE, J. E. ; ZUNGER, A.: Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), Apr, Nr. 8, S. 5176–5179

- [12] JAFFE, J. E. ; ZUNGER, A.: Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), Feb, Nr. 4, S. 1882–1906
- [13] MIKKELSEN, J. C.: Ternary Phase Relations of the Chalcopyrite Compound $CuGaSe_2$ In: *J. Electr. Mat.* 10 (1981), S. 541
- [14] HALLAK, H. ; ALBIN, D. ; NOUFI, R.: Composition and substrate effects on the structure of thin-film $CuGaSe_2$ In: *Applied Physics Letters* 55 (1989), Nr. 10, S. 981–983
- [15] ZUNGER, A. ; WEI, S. H.: Revisiting the defect physics in $CuInSe_2$ and $CuGaSe_2$. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the 26th IEEE, 1997*, S. 313–318
- [16] FIECHTER, S.: Defect formation energies and homogeneity ranges of rock salt-, pyrite-, chalcopyrite- and molybdenite-type compound semiconductors. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2000), Nr. 4, S. 459–477
- [17] ZHANG, S. B. ; WEI, S. H. ; ZUNGER, A.: Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 21, S. 4059–4062
- [18] SCHROEDER, David J. ; HERNANDEZ, Jose L. ; BERRY, Gene D. ; ROCKETT, Angus A.: Hole transport and doping states in epitaxial $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 3, S. 1519–1526
- [19] NEUMANN, H.: Vacancy formation enthalpies in $A^I B^{III} C^{VI}_2$ chalcopyrite semiconductors. In: *Crystal Research and Technology* 18 (2006), Nr. 7, S. 901–906
- [20] KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 16, S. 2283–2285
- [21] RAU, U. ; SCHMIDT, M.: Electronic properties of $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells – aspects of heterojunction formation. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), Nr. 1-2, S. 141 – 146
- [22] MINEMOTO, T. ; TAKAKURA, H. ; HAMAKAWA, Y. ; HASHIMOTO, Y. ; NISHIWAKI, S. ; NEGAMI, T.: Highly efficient Cd-free $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells using novel window layer of $(Zn,Mg)O$ films. In: *Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000*, S. 686
- [23] NAKADA, T.: Nano-structural investigations on Cd-doping into $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films by chemical bath deposition process. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 346 – 352
- [24] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Presse- und Öffentlichkeitsarbeit

- [25] WADA, T. ; KOHARA, N. ; NISHIWAKI, S. ; NEGAMI, T.: Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), Nr. 1-2, S. 118–122
- [26] CONTRERAS, M. A. ; TUTTLE, J. R. ; GABOR, A. ; TENNANT, A. ; RAMANATHAN, K. ; ASHER, S. ; FRANZ, A. ; KEANE, J. ; WANG, L. ; SCOFIELD, J. H. ; NOUFI, R.: High Efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based Solar Cells: Processing of Novel Absorber Structures. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1995., Conference Record of the 24th IEEE*
- [27] RUSU, M. ; WIESNER, S. ; FUERTES MARRÓN, D. ; MEEDER, A. ; DOKA, S. ; BOHNE, W. ; LINDNER, S. ; SCHEDEL-NIEDRIG, T. ; GIESEN, C. ; HEUKEN, M. u. a.: CuGaSe₂ thin films prepared by a novel CCSVT technique for photovoltaic application. In: *Thin Solid Films* 451 (2004), S. 556–561
- [28] BAUKNECHT, A.: *CuGaSe₂ für die Anwendung in der Photovoltaik*, Freie Universität Berlin, Diss., 2000
- [29] FRIEDFELD, R. ; RAFFAELLE, R. P. ; MANTOVANI, J. G.: Electrodeposition of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 58 (1999), Nr. 4, S. 375 – 385
- [30] PROBST, V. ; STETTER, W. ; RIEDL, W. ; VOGT, H. ; WENDL, M. ; CALWER, H. ; ZWEIGART, S. ; UFERT, K. D. ; FREIENSTEIN, B. ; CERVA, H. ; KARG, F. H.: Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), Nr. 1-2, S. 262 – 267
- [31] MITCHELL, K. ; EBERSPACHER, C. ; ERMER, J. ; PIER, D. ; INC, A. S. ; CAMARILLO, C.: Single and tandem junction CuInSe₂ cell and module technology. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1988., Conference Record of the 20th IEEE*, 1988, S. 1384–1389
- [32] GRANATH, K. ; ROCKETT, A. ; BODEGARD, M. ; NENDER, C. ; STOLT, L.: Mechanical Issues of Mo Back Contacts for Cu(In,Ga)Se₂ Devices. In: *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, France, HS Stephens & Associates, Felmersham, 1995*
- [33] HOLZ, J. ; KARG, F.: The effect of substrate impurities on the electronic conductivity in CIS thin films. In: *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994*, S. 1592–1595
- [34] HERRMANN, D. ; KESSLER, F. ; POWALLA, M. ; KROON, M. ; OOMEN, G.: Flexible and lightweight Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells for space applications. In: *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2005*
- [35] GRANATA, G. E. ; SITES, J. R. ; ASHER, S. ; MATSON, R. J.: Quantitative incorporation of sodium in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic devices. In: *26th PVSC, Anaheim, California, 1997*, S. 387–390

- [36] BODEGARD, M. ; STOLT, L. ; HEDSTROM, J.: The Influence Of Sodium On The Grain Structure Of CuInSe₂ Films For Photovoltaic Applications. In: *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994*, S. 1743–1746
- [37] RISSOM, B. T.: *Elektrische Transporteigenschaften von epitaktischen und polykristallinen Chalkopyrit-Schichten*, Freie Universität Berlin, Diss., 2007
- [38] VASEKAR, P. S. ; DHERE, N. G.: Effect of sodium addition on Cu-deficient CuIn_{1-x}Ga_xS₂ thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), Nr. 1, S. 69 – 73
- [39] WEI, S.H. ; ZHANG, S.B. ; ZUNGER, A.: Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 10, S. 7214–7218
- [40] ROCKETT, A. ; BODEGARD, M. ; GRANATH, K. ; STOLT, L.: Na incorporation and diffusion in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the 25th IEEE*, 1996, S. 985–987
- [41] SCHULER, S.: *Transporteigenschaften und Defekte in polykristallinen CuGaSe₂-Schichten und Heterostrukturen*, Freie Universität Berlin, Diss., 2002
- [42] SCHROEDER, D. J. ; ROCKETT, A. A.: Electronic effects of sodium in epitaxial CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 10, S. 4982–4985
- [43] NILES, D. W. ; AL-JASSIM, M. ; RAMANATHAN, K.: Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe₂ thin films. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 17 (1999), Nr. 1, S. 291–296
- [44] KRONIK, L. ; CAHEN, D. ; SCHOCK, H. W. ; SE, Å.: Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂. In: *Adv. Mater* 10 (1998), Nr. 1
- [45] GRIMMER, H.: Disorientations and coincidence rotations for cubic lattices. In: *Acta Crystallographica Section A* 30 (1974), Nov, Nr. 6, S. 685–688
- [46] FREUDENBERGER, J. ; SCHULTZ, L.: *Physikalische Werkstoffeigenschaften*. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2004
- [47] GRIMMER, H. ; BOLLMANN, W. ; WARRINGTON, D. H.: Coincidence-site lattices and complete pattern-shift in cubic crystals. In: *Acta Crystallographica Section A* 30 (1974), Mar, Nr. 2, S. 197–207
- [48] GRIMMER, H.: The generating function for coincidence site lattices in the cubic system. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 40 (1984), Nr. 2, S. 108–112
- [49] FÖLL, H.: *Defects in Crystals*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2006

- [50] TAYLOR, W. E. ; ODELL, N. H. ; FAN, H. Y.: Grain Boundary Barriers in Germanium. In: *Phys. Rev.* 88 (1952), Nov, Nr. 4, S. 867–875
- [51] SETO, John Y. W.: The electrical properties of polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 12, S. 5247–5254
- [52] RAI-CHOUDHURY, P. ; HOWER, P. L.: Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon. In: *Journal of The Electrochemical Society* 120 (1973), Nr. 12, S. 1761–1766
- [53] YANG, J. J. ; DAPKUS, P. D. ; DUPUIS, R. D. ; YINGLING, R. D.: Electrical properties of polycrystalline GaAs films. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), Nr. 7, S. 3794–3800
- [54] STRUNK, H. P. ; WERNER, J. H. ; FORTIN, B.: *Polycrystalline Semiconductors III: Physics and Technology*. Trans Tech Pubn, 1994
- [55] BACCARANI, G. ; RICCÒ, B. ; SPADINI, G.: Transport properties of polycrystalline silicon films. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), Nr. 11, S. 5565–5570
- [56] GARCIA-CUENCA, M. V. ; MORENZA, J. L. ; CODINA, J. M.: Electrical conduction in polycrystalline CdS films. I. Theory. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1987), Nr. 7, S. 951–957
- [57] LU, N.C.C. ; GERZBERG, L. ; LU, C.Y. ; MEINDL, J.D.: A conduction model for semiconductor-grain-boundary-semiconductor barriers in polycrystalline-silicon films. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 30 (1983), Nr. 2, S. 137–149
- [58] JOSHI, D. P. ; SRIVASTAVA, R. S.: Carrier mobility in polycrystalline silicon under solar illumination. In: *Journal of Applied Physics* 56 (1984), Nr. 8, S. 2375–2378
- [59] JOSHI, R.S. D.P. and S. D.P. and Srivastava: A model of electrical conduction in polycrystalline silicon. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 31 (1984), Nr. 7, S. 920–927
- [60] MANDURAH, M.M. ; SARASWAT, K.C. ; KAMINS, T.I.: A model for conduction in polycrystalline silicon Part I: Theory. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 28 (1981), Nr. 10, S. 1163–1171
- [61] MANDURAH, M.M. ; SARASWAT, K.C. ; KAMINS, T.I.: A model for conduction in polycrystalline silicon Part II: Comparison of theory and experiment. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 28 (1981), Nr. 10, S. 1171–1176
- [62] LU, N.C.C. ; GERZBERG, L. ; LU, C.Y. ; MEINDL, J.D.: A Quantitative Model of the Effect of Grain Size on the Resistivity of Polycrystalline Silicon Resistors. In: *IEEE Electron Devices Letters* 1 (1980), Nr. 3, S. 38–41
- [63] SHARMA, M. K. ; JOSHI, D. P.: Electrical conduction model for polycrystalline GaAs films. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), Nr. 3, S. 033704

- [64] SZYSZKA, A. ; PASZKIEWICZ, B. ; PASZKIEWICZ, R. ; TLACZALA, M.: Study of grain boundaries influence on electrical properties of nitrides. In: *Vacuum* 82 (2008), Nr. 10, S. 1034– 1039
- [65] MITIN, V. V.: Contribution of light holes to thermionic field emission in Si and Ge. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Feb, Nr. 4, S. 2584–2587
- [66] WU, C. Y. ; KEN, W. D.: A new computer-aided simulation model for polycrystalline silicon film resistors. In: *Solid-State Electronics* 26 (1983), Nr. 7, S. 675 – 684
- [67] WU, C. M. ; YANG, E. S.: Physical basis of scattering potential at grain boundary of polycrystalline semiconductors. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), Nr. 1, S. 49–51
- [68] PERSSON, C. ; ZUNGER, A.: Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂ : The Existence of a Hole Barrier. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Dec, Nr. 26, S. 266401
- [69] JAFFE, J. E. ; ZUNGER, A.: Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Nov, Nr. 24, S. 241304
- [70] PERSSON, C. ; ZUNGER, A.: Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 21, S. 211904
- [71] LEI, C. ; LI, C. M. ; ROCKETT, A. ; ROBERTSON, I. M.: Grain boundary compositions in Cu(In,Ga)Se₂. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 2, S. 024909
- [72] VISOLY-FISHER, I. ; COHEN, S. R. ; RUZIN, A. ; CAHEN, D.: How polycrystalline devices can outperform single-crystal ones: Thin film CdTe/CdS solar cells. In: *Advanced materials(Weinheim)* 16 (2004), Nr. 11, S. 879–883
- [73] METZGER, W. K. ; GLOECKLER, M.: The impact of charged grain boundaries on thin-film solar cells and characterization. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 6, S. 063701
- [74] TARETTO, K. ; RAU, U. ; WERNER, J. H.: Numerical simulation of grain boundary effects in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. In: *Thin Solid Films* 480 (2005), S. 8–12
- [75] TARETTO, K. ; RAU, U.: Numerical simulation of carrier collection and recombination at grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 9, S. 094523

- [76] GLOECKLER, M. ; SITES, J. R. ; METZGER, W. K.: Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 11, S. 113704
- [77] SIEBENTRITT, S. ; SCHULER, S.: Defects and transport in the wide gap chalcopyrite CuGaSe₂. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003), Nr. 9-10, S. 1621–1626
- [78] SADEWASSER, S. ; GLATZEL, T. ; SCHULER, S. ; NISHIWAKI, S. ; KAIGAWA, R. ; LUX-STEINER, M.C.: Kelvin probe force microscopy for the nano scale characterization of chalcopyrite solar cell materials and devices. In: *Thin Solid Films* 431 (2003), S. 257–261
- [79] MARRÓN, D. F. ; SADEWASSER, S. ; MEEDER, A. ; GLATZEL, Th. ; LUX-STEINER, M. C.: Electrical activity at grain boundaries of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 71 (2005), Nr. 3, S. 033306
- [80] JIANG, C.-S ; NOUFI, R. ; RAMANATHAN, K. ; ABUSHAMA, J. A. ; MOUTINHO, H. R. ; AL-JASSIM, M. M.: Does the local built-in potential on grain boundaries of Cu(In,Ga)Se₂ thin films benefit photovoltaic performance of the device? In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 13, S. 2625–2627
- [81] HESKE, C. ; EICH, D. ; FINK, R. ; UMBACH, E. ; BUUREN, T. van ; BOSTEDT, C. ; KAKAR, S. ; TERMINELLO, L. J. ; GRUSH, M. M. ; CALLCOTT, T. A. ; HIMPSEL, F. J. ; EDERER, D. L. ; PERERA, R. C. C. ; RIEDL, W. ; KARG, F.: Semi-quantitative and non-destructive analysis of impurities at a buried interface: Na and the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction. In: *Surface and Interface Analysis* 30 (2000), Nr. 1, S. 459–463
- [82] YAN, Y. ; JIANG, C. S. ; NOUFI, R. ; WEI, S. H. ; MOUTINHO, H. R. ; AL-JASSIM, M. M.: Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe₂ Films. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), Nr. 23, S. 235504
- [83] HANNA, G. ; GLATZEL, T. ; SADEWASSER, S. ; OTT, N. ; STRUNK, H. P. ; RAU, U. ; WERNER, J. H.: Texture and electronic activity of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 82 (2006), Nr. 1, S. 1–7
- [84] HETZER, M. J. ; STRZHEMECHNY, Y. M. ; GAO, M. ; CONTRERAS, M. A. ; ZUNGER, A. ; BRILLSON, L. J.: Direct observation of copper depletion and potential changes at copper indium gallium diselenide grain boundaries. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 16, S. 162105
- [85] YAN, Yanfa ; NOUFI, R. ; AL-JASSIM, M. M.: Grain-Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂ Revisited: Experiment and Theory. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 20, S. 205501

- [86] WIMMER, M.: *Elektrische Transportuntersuchungen an einzelnen $\Sigma 3$ -Korngrenzen in CuGaSe₂-Bikristallen*. 2006. – Freie Universität Berlin
- [87] EISENBARTH, T.: *Charakterisierung von einzelnen Korngrenzen in CuGaSe₂-Bikristallen*. 2006. – Freie Universität Berlin
- [88] LEENDERTZ, C.: *Simulationen der Kelvinsondenkraftmikroskopie zur Quantifizierung von Messungen an Korngrenzen in CuGaSe₂-Bikristallen*. 2006. – Freie Universität Berlin
- [89] SIEBENTRITT, S. ; SADEWASSER, S. ; WIMMER, M. ; LEENDERTZ, C. ; EISENBARTH, T. ; LUX-STEINER, M. C.: Evidence for a Neutral Grain-Boundary Barrier in Chalcopyrites. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), Nr. 14, S. 146601
- [90] CHICHIBU, S. ; HARADA, Y. ; UCHIDA, M. ; WAKIYAMA, T. ; MATSUMOTO, S. ; SHIRAKATA, S. ; ISOMURA, S. ; HIGUCHI, H.: Heteroepitaxy and characterization of CuGaSe₂ layers grown by low-pressure metalorganic chemical-vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 5, S. 3009–3015
- [91] YAMADA, A. ; MAKITA, Y. ; NIKI, S. ; OBARA, A. ; FONS, P. ; SHIBATA, H.: Growth of CuGaSe₂ film by molecular beam epitaxy. In: *Microelectronics Journal* 27 (1996), Nr. 1, S. 53–58
- [92] NIKI, S. ; MAKITA, Y. ; YAMADA, A. ; HELLMAN, O. ; FONS, P. J. ; OBARA, A. ; OKADA, Y. ; SHIODA, R. ; OYANAGI, H. ; KURAFUJI, T. u. a.: Heteroepitaxy and characterization of CuInSe₂ on GaAs (001). In: *J. Cryst. Growth* 150 (1995), S. 1201–1205
- [93] ALBRECHT, T. R. ; GRÜTTER, P. ; HORNE, D. ; RUGAR, D.: Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. In: *Journal of Applied Physics* 69 (1991), Nr. 2, S. 668–673
- [94] KELVIN, L.: Contact electricity of metals. In: *Philos. Mag. & J. Sci.* 46 (1898), S. 82–120
- [95] ZISMAN, W. A.: A new method of measuring contact potential differences in metals. In: *Review of Scientific Instruments* 3 (1932), Nr. 7, S. 367–370
- [96] SOMMERHALTER, Ch.: *Kelvinsondenkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum zur Charakterisierung von Halbleiter-Heterodioden auf der Basis von Chalkopyriten*, Freie Universität Berlin, Diss., 2000
- [97] MARTIN, Y. ; ABRAHAM, D. W. ; WICKRAMASINGHE, H. K.: High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. In: *Applied Physics Letters* 52 (1988), Nr. 13, S. 1103–1105
- [98] KITAMURA, S. ; SUZUKI, K. ; IWATSUKI, M.: High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique. In: *Applied Surface Science* 140 (1999), feb, Nr. 3-4, S. 265–270

- [99] KIKUKAWA, A. ; HOSAKA, S. ; IMURA, R.: Vacuum compatible high-sensitive Kelvin probe force microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 67 (1996), Nr. 4, S. 1463–1467
- [100] GLATZEL, T.: *Kelvinsondenkraftmikroskopie am Heteroübergang (Zn,Mg)O / Cu(In,Ga)(S,Se)₂ - Chalkopyrit*, Freie Universität Berlin, Diss., 2004
- [101] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition. Wiley-Interscience, 1981
- [102] PAUW, L. van d.: A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Report* 13 (1958), S. 1–9
- [103] PAUW, L. van d.: A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 26 (1958), S. 220
- [104] *Hall Effect Measurements*. National Institute of Standards and Technology, Semiconductor Electronics Division. <http://www.eeel.nist.gov/812/hall.html>. Version: 2006
- [105] SCHWARTZ, A. J. ; KUMAR, M. ; ADAMS, B. L.: *Electron backscatter diffraction in materials science*. Springer, 2000
- [106] Wafer Technology Ltd., 34 Maryland Road, Tongwell, Milton Keynes, Bucks, MK15 8HJ, United Kingdom
- [107] Institute of Electronic Materials Technology, 133, Wolczynska Street 01-919 Warsaw, Poland
- [108] Leibniz-Institut für Kristallzüchtung, Max-Born-Str. 2 D-12489 Berlin, Germany
- [109] STILES, K. ; KAHN, A.: Low energy electron diffraction study of (221) and (311) GaAs surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 3 (1985), S. 1089
- [110] PRISTOVSEK, M. ; MENHAL, H. ; SCHMIDTLING, T. ; ESSER, N. ; RICHTER, W.: Comparative study of the GaAs (113), (115), (001), ($\overline{115}$), ($\overline{113}$) and (110) surfaces by atomic force microscopy, low energy electron diffraction, and reflectance anisotropy spectroscopy. In: *Microelectronics Journal* 30 (1999), Nr. 4-5, S. 449–453
- [111] HALL, A. J. ; HEBERT, D. ; LEI, C. ; ROCKETT, A. ; SIEBENTRITT, S.: Epitaxial growth of very large grain bicrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a hybrid sputtering method. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 083540
- [112] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, 2005
- [113] STRINGFELLOW, G. B. ; SCIENCE DIRECT: *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*. Academic Press San Diego, 1999

- [114] HOU, X. Y. ; CAI, W. Z. ; HE, Z. Q. ; HAO, P. H. ; LI, Z. S. ; DING, X. M. ; WANG, X.: Electrochemical sulfur passivation of GaAs. In: *Applied Physics Letters* 60 (1992), Nr. 18, S. 2252
- [115] LIAO, D. ; ROCKETT, A.: Epitaxial growth of Cu(In,Ga)Se₂ on GaAs (110). In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), S. 1978
- [116] OGAWA, H.: GBstudio: A Builder Software on Periodic Models of CSL Boundaries for Molecular Simulation. In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 47 (2006), Nr. 11, S. 2706
- [117] SIEBENTRITT, S. ; PAPANATHANASIOU, N. ; ALBERT, J. ; LUX-STEINER, M. C.: Stability of surfaces in the chalcopyrite system. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 151919
- [118] CONTRERAS, M. A. ; EGAAS, B. ; DIPPO, P. ; WEBB, J. ; GRANATA, J. ; RAMANATHAN, K. ; ASHER, S. ; SWARTZLANDER, A. ; NOUFI, R.: On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M= Na, K, Cs) precursor layers [solarcells]. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the 26th IEEE*, S. 359–362
- [119] S. SHIRAKATA, S. Isomura und M. K. S. Matsushima M. S. Matsushima: *Memoirs of the Faculty of Engineering*. Ehime University, 1997
- [120] SMOLUCHOWSKI, R.: Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. In: *Phys. Rev.* 60 (1941), Nov, Nr. 9, S. 661–674
- [121] CRONIN, G. R. ; HAISTY, R. W.: The Preparation of Semi-Insulating Gallium Arsenide by Chromium Doping. In: *Journal of The Electrochemical Society* 111 (1964), S. 874
- [122] BROZEL, M. R. ; STILLMANN, G. E.: *Properties of GaAs, 3rd Edition*. EMIS Datareview, The Institution of Electrical Engineers, London, 1996
- [123] KRETZER, U.: *Punktdefekte und elektrische Kompensation in Galliumarsenid-Einkristallen*, Technischen Universität Chemnitz, Diss., 2007
- [124] HAFEMEISTER, M. ; SIEBENTRITT, S. ; SADEWASSER, S. ; FRANK-ROTSCH, C. ; LUX-STEINER, M.C.: A Neutral Barrier at CGS Grain Boundaries-Compositional and Structural Dependencies. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 1012, 2007, S. 327–332
- [125] DAVIES, J.H.: *The physics of low-dimensional semiconductors*. Cambridge University Press, 1998
- [126] MANDEL, L. ; TOMLINSON, R. D. ; HAMPSHIRE, M. J. ; NEUMANN, H.: Electrical properties of CuGaSe₂ single crystals. In: *Solid State Communications* 32 (1979), Nr. 3, S. 201 – 204

- [127] LEVCHENKO, S. ; SYRBU, N. N. ; TEZLEVAN, V. E. ; ARUSHANOV, E. ; MERINO, J. M. ; LEON, M.: Exciton spectra and energy band structure of CuGaSe₂ single crystals. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), Nr. 5, S. 055403 (10pp)
- [128] SYRBU, N. N. ; BOGDANASH, M. ; TEZLEVAN, V. E. ; MUSHCUTARIU, I.: Lattice vibrations in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ crystals. In: *Physica B: Condensed Matter* 229 (1997), Nr. 2, S. 199 – 212
- [129] NUSSBAUMER, H. ; BAUMGARTNER, F. P. ; WILLEKE, G. ; BUCHER, E.: Hall mobility minimum of temperature dependence in polycrystalline silicon. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 1, S. 292–296

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Liste der Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Hafemeister, M. ; Siebentritt, S. ; Sadewasser, S. ; Frank-Rotsch, C. ; Lux-Steiner, M.C.:
A Neutral Barrier at CGS Grain Boundaries-Compositional and Structural Dependencies
In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 1012, (2007), S.327-332

Hafemeister, M. ; Siebentritt, S. ; Sadewasser, S. ; Lux-Steiner, M.C.:
Electronic structure of grain boundaries in chalcopyrite thin films
In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference: proceedings of the international conference* (2007), S. 2434-2436

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht verwendet und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde weder in gleicher noch ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt, noch veröffentlicht.

Michael Hafemeister

Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die direkt oder indirekt an der Entstehung dieser Arbeit mitgewirkt haben.

- An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. M. Ch. Lux-Steiner für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und der engagierten Betreuung der Arbeit bedanken. Besonders bedanke ich mich für den von ihr geschaffenen Rahmen, um Familie und Beruf unter einen Hut zu bekommen.
- Bei Prof. Susanne Siebentritt bedanke ich mich für die interessierte Übernahme des Zweitgutachtens. Insbesondere bedanke ich mich für die fruchtbaren Diskussionen und die Möglichkeit, sie zu fast jeder Tag- und Nachtzeit mit Probleme aller Art behelligen zu dürfen.
- Dr. Sascha Sadewasser gilt mein Dank für die Aufnahme in die KPFM-Gruppe, seine tatkräftige Unterstützung beim Fortschreiten dieser Arbeit und seinem unermüdlich Einsatz.
- Meinen Kollegen Tobias Eisenbarth, Mark Wimmer, Niklas Papathanasiou und Ferdinand Streicher danke ich für anregende Diskussionen sowie die Einführung in die Geheimnisse der Hall- und KPFM Anlage.
- Dieter Greiner und Jörg Beckmann gilt meine Hochachtung dafür, dass sie bei allem „Hin & Her“ mit der Hallanlage keinen bleibenden Schaden genommen haben.
- Jürgen Albert, Carola Kelch und Michael Kirsch danke ich für das MOVPE-Wachstum, das KCN-Ätzen sowie die Kontaktpräparation.
- Katleen Kraft und Armina Grunewald, Danke.
- Bei Dr. Ralf-Peter Blum bedanke ich mich für den „Blick von Außen“ und bei Paul M. dafür, dass er nochmal drüber geschaut hat.
- ... und der größte Dank gilt natürlich meiner Familie.