

Kapitel 5

Bekannte Materialparameter der untersuchten Halbleiter

5.1 Substratmaterial: TiO_2

TiO_2 tritt bei den hier gewählten Präparationsbedingungen in der Niedertemperaturphase Anatas auf. Die Umwandlung in die eingehender untersuchte, stabilere Modifikation Rutil tritt bei etwa 850°C auf [Gme51]. Die Elementarzelle von Anatas ist aus TiO_6 -Oktaedern zusammengesetzt, wie es in Abb. 5.1 gezeigt ist.

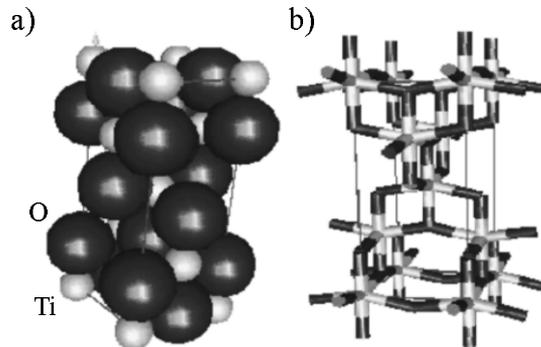


Abb. 5.1: Gitterstruktur von TiO_2 der Modifikation Anatas (a) und TiO_6 als Grundelement des Gitters (b).

Aufgrund der Verwendung von Anatas in Farbstoffsolarzellen existiert eine Vielzahl von Publikationen insbesondere zu elektrischen Eigenschaften dieses Materials. Eine Übersicht über optische und elektrische Eigenschaften des Materials ist in Tab. 5.1 gegeben.

Für Anatas werden zwei unterschiedliche Werte für die direkte Bandlücke angegeben, wobei 3.23eV an Pulver, 3.42eV dagegen am Einkri-

stall gemessen wurde. Das Spektrum des Einkristalls zeigt jedoch deutliche Urbach-Ausläufer, so daß die Differenz eventuell auf die Bandausläufer zurückzuführen sein kann. Die indirekte Bandlücke liegt nur wenig über der direkten bei 3.46eV . Für ein Material mit hoher Bandlücke weist TiO_2 einen vergleichsweise hohen Brechungsindex von 2.5 auf. Der Absorptionskoeffizient für Energien unterhalb der Bandlücke ist stark präparationsabhängig, wie die unterschiedlichen Werte in Tab. 5.1 zeigen. Offensichtlich führt stark präparationsabhängige Defektabsorption im TiO_2 dazu, daß der Absorptionskoeffizient für Wellenlängen $>360\text{nm}$ um zwei Größenordnungen schwanken kann. Da TiO_2 elektronisch doppelbrechend ist, werden dementsprechend parallel und senkrecht zur optischen Achse zwei verschiedene Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ bestimmt. Bei den hier vorliegenden nanokristallinen Filmen ist anzunehmen, daß die Ausrichtung der Kolloide statistisch verteilt ist, so daß mit einem gemittelten Wert von $\epsilon=40$ gerechnet werden kann.

Elektronisch handelt sich beim TiO_2 um einen Halbleiter mit leichter n-Dotierung durch Sauerstoffdefizit und Fehlstellen an der Oberfläche. Berechnet man mit Hilfe der Donatorkonzentration N_D die Position des Ferminiveaus gemäß

5. Bekannte Materialparameter der untersuchten Halbleiter

Tab. 5.1: Optische und elektrische Eigenschaften der TiO₂-Modifikation Anatas: Literaturdaten bei Raumtemperatur

TiO ₂ : Modifikation Anatas		
E _G [eV]	3.23	[Mad84b]
	3.46	[Tan95]
	3.42	[Tan95]
n ¹	2.5	[Blo77]
α [cm ⁻¹] ¹	1.6·10 ⁴	[Blo77]
	4.8·10 ²	[Mar99]
ε	48	[Euc35]
	31	[Rob49]
χ [eV]	4.4	[Hag95]
N _L ⁰ [cm ⁻³]	2.5·10 ¹⁹	[Fer99]
m _e [*] /m _e	5.6	[Fit94]
N _D [cm ⁻³]	1·10 ¹⁶	[Rot92, Zab97]
	1·10 ¹⁷	[O'R90]
E _A [eV]	0.8	[Kön94b]
	0.7	[Wei98]
σ [(Ωcm) ⁻¹]	1·10 ⁻⁷	[Wei98]
μ _e [cm ² /Vs]	0.3	[Fit94]
	≈10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	[Kön94a]
	1.9·10 ⁻⁴	[Dlo97]
	3.8·10 ⁻⁵	[Kne98]
	5.8·10 ⁻⁵	[Sol97]

¹bei 600nm

$$E_F = E_L + kT \cdot \ln \frac{N_D}{N_L}, \quad (5.1)$$

- E_F - Fermienergie
- E_L - Energie des Leitungsbandes
- N_L - effektive Zustandsdichte

wobei für die effektive Zustandsdichte N_L gilt:

$$N_L = N_L^0 \cdot \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (5.2)$$

- N_L⁰ - Zustandsdichte
- m_e^{*} - effektive Masse der Leitungsbandelektronen
- m_e - Elektronenmasse

so erhält man für die Position des Fermi-niveaus eine Lage etwa 0.23eV unterhalb der Lei-

tungsbandkante. Dies steht im Widerspruch zu der in Tab. 5.1 aufgeführten Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von E_A=0.7 bzw. 0.8eV, die vielfach an nanokristallinen TiO₂-Schichten beobachtet wird. In [Wei98] wird vorgeschlagen, die hohe Aktivierungsenergie auf ein Pinning des Fermi-niveaus aufgrund einer hohen Defektzustandsdichte in der Bandlücke zurückzuführen¹. Da solche Defektzustände an Einkristallen nicht gemessen wurden, sind sie höchstwahrscheinlich auf die hohe und defektreiche Oberfläche der nanokristallinen Filme zurückzuführen. Das Band-schema läßt sich für den Fall eines festgelegten Fermi-niveaus wie in Abb. 5.2 dargestellt skizzieren.

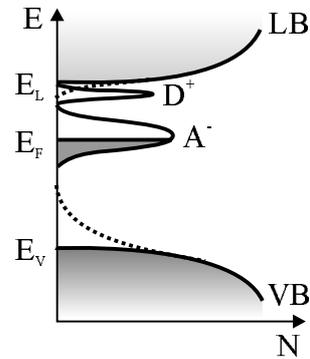


Abb. 5.2: Skizze eines Bandschemas für poröses TiO₂ (aus [Wei98]) mit einer hohen Dichte tiefer Akzeptoren A⁻ z.B. aufgrund von Sauerstoffanionen, die zu einer Festlegung des Fermi-niveaus führen. Außerdem sind flache Donatoren D⁺, die aufgrund von Sauerstoffvakanz entstehen, mit eingezeichnet.

Durch die hohe Zustandsdichte in der Bandlücke hervorgerufen durch Defektniveaus erfolgt der Transport im nanokristallinen TiO₂ dispersiv [Kön93], d.h. er wird durch Elektroneneinfang und Elektronenemission an diesen tiefen Störstellen bestimmt. Daraus resultieren die sehr niedrigen Beweglichkeiten von 10⁻⁴-10⁻⁵cm²/Vs gegenüber 0.1-10cm²/Vs für Anatase-Einkristalle, die in Tab. 5.1 angegeben

¹In [Wei98] wird eine Defektzustandsdichte von 10¹⁷-10¹⁹cm⁻³ vorgeschlagen.

sind. Neben den lokalisierten Störstellen in der Bandlücke sind in Abb. 5.2 Bandausläufer dargestellt, die im Bereich unterhalb der Bandlücke zur Absorption führen. Sie werden in erster Linie Sauerstofffehlstellen und, damit verbunden, Ti^{3+} -Niveaus zugeschrieben, die für die Dotierung und somit N_D verantwortlich gemacht werden. Die Dotierung über Sauerstofffehlstellen zeigt eine starke Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes, so daß über die Sauerstofffehlstellen die Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen reversibel eingestellt werden kann.

5.2 Absorbermaterial: CdTe

CdTe ist ein Material, das in der Literatur eingehend untersucht wurde. Insbesondere für die Photovoltaik wurde es aufgrund der Bandlücke schon 1963 erstmals verwendet [Cus63]. CdTe kristallisiert im Zinkblendegitter, wie es in Abb. 5.3 dargestellt ist.

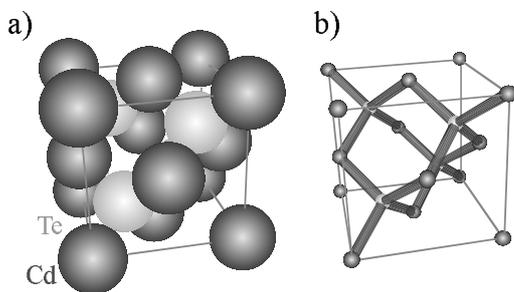


Abb. 5.3: Gitter des CdTe in der kubischen Modifikation

Die optischen und elektrischen Eigenschaften von CdTe sind in Tab. 6.3.2 zusammengefaßt.

CdTe zeigt sich in vielen Eigenschaften erstaunlich unabhängig von der Art der Präparation: so sind die optischen Daten in identischer Form sowohl am Einkristall als auch an Schichten aus den unterschiedlichsten Präparationsmethoden, wie z.B. Verdampfen, Elektrodeposition oder Siebdruck ermittelt worden. CdTe läßt sich je nach Stöchiometrie sowohl n- als auch p-leitend herstellen [Neu97]. Allerdings sind der

Tab. 5.2: Optische und elektrische Eigenschaften von CdTe bei Raumtemperatur

E_G [eV]	1.49	[Car67]
n^1	2.9	[Pal91]
α [cm^{-1}] ¹	$5.4 \cdot 10^4$	[Pal91]
ϵ	10.4	[Baa72]
χ [eV]	4.28	[Mit79]
N_L [cm^{-3}]	$1.3 \cdot 10^{18}$	[Nie95]
N_V	$7.6 \cdot 10^{18}$	[Nie95]
m_h^*/m_h	0.63	[Yam60]
m_e^*/m_e	0.09	[Kan63]
N_D [cm^{-3}]	$1.9 \cdot 10^{16}$ ²	[Kam95a]
N_A [cm^{-3}]	$8.5 \cdot 10^{17}$ ²	[Kam95a]
	$1 \cdot 10^{16}$ ³	[Das93]
μ_h [cm^2/Vs]	60	[Yam60]
L_D^{min} [nm]	300	[Tou97, Kam95a]
	40	[Edw80]

¹bei 600nm

²Herstellung der Schichten per Elektrodeposition

³Nach der CdCl_2 -Nachbehandlung

Dotierbarkeit Grenzen gesetzt, da auch das CdTe als II-VI-Halbleiter effektive Selbstkompensation zeigt [Mar96, Neu97]. So ist kann eine maximale Ladungsträgerkonzentration für n-Dotierung von bis zu $n_e=10^{18}\text{cm}^{-3}$ über Cd-Überschuß erreicht werden [Bas91]. Einbau von In führte dagegen trotz einer Indium-Konzentration von 10^{19}cm^{-3} nur zu einer Ladungsträgerkonzentration von $n_e=3 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ [Wal76]. Ähnlich verhält es sich mit der p-Dotierung von CdTe, die für Fremddotierung z.B. über Phosphor eine Löcherkonzentration von bis zu $n_p=5 \cdot 10^{19}$ [Hwa96] ermöglicht. In Tab. 5.2 sind jedoch nur die Werte von elektrodeponierten Schichten angegeben, die für diese Arbeit von Interesse sind. Bei der Elektrodeposition wurde festgestellt, daß Material mit großer Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger mit möglichst wenig Te-Überschuß, also möglichst nahe am Beginn der Cd-Abscheidung, hergestellt werden muß. Dagegen kann Te-Überschuß

im CdTe zu extrem kurzen Diffusionslängen um 40nm führen.

Ein sehr interessanter Effekt wird für CdS/CdTe-Solarzellen in jüngster Zeit ausführlicher diskutiert: die Passivierung von Korngrenzen in CdTe [Pik79]. Nach [Woo98] werden die Minoritätsladungsträger, also die Elektronen, durch eine Barriere von $\Phi_B \approx 100\text{meV}$ von der Grenzfläche ferngehalten, wie es in dem schematischen Banddiagramm in Abb. 5.4 dargestellt ist.

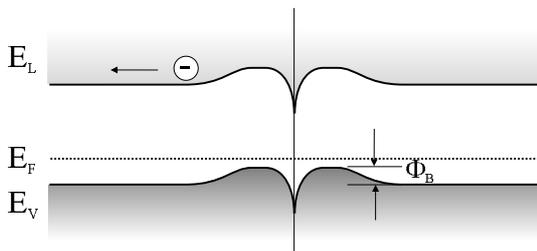


Abb. 5.4: Schematisches Banddiagramm an einer Korngrenze in CdTe nach [Woo98].

Nach diesem Modell kann die beobachtete Inaktivität der Korngrenzen in CdTe-Solarzellen erklärt werden, da die Rekombination von Minoritätsladungsträgern an den Korngrenzen effektiv unterdrückt wird.