

2 Materialeigenschaften von Pyrit

FeS₂ kommt in der Natur in den zwei Mineralformen Pyrit und Markasit vor. Das Mineral Pyrit kristallisiert in der Raumgruppe Pa3 (Raumgruppennummer 205). Seine Kristallstruktur läßt sich durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) veranschaulichen. Die Eisenatome befinden sich auf den Ecken und den Mittelpunkten der sechs Seitenflächen. Die Schwefelatome bilden Hanteln, deren Schwerpunkte sich in den Mittelpunkten der Seitenkanten sowie im Zentrum der kubischen Einheitszelle befinden. Die Hanteln sind entlang den Raumdiagonalen ausgerichtet (siehe Fig. 2.1). Der Kristall besitzt dreizählige Inversionsachsen in <111>-Richtung. Die Gitterkonstante von Pyrit beträgt $a_0 = 5.419 \text{ \AA}$.

Die Schwefelatome nehmen im Kristall die Position 8c der Raumgruppe Pa3 ein, die sich durch die Position uuu auszeichnet. Der Abstand der Schwefelatome in den Hanteln kann durch die Gleichung

$$d_{s-s} = a_0 \sqrt{3}(1 - 2u) \quad (2.1)$$

ermittelt werden. Für Pyrit ist $u = 0.386$ und somit nach Gl. 2.1 $d_{s-s} = 2.14 \text{ \AA}$.

Die Schwefelatome sind annähernd tetraedrisch von ihrem Hantelpartner und drei Eisenatomen koordiniert. Die Eisenatome sind annähernd oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert. Beides gilt auch für die zweite Mineralform Markasit, allerdings mit etwas anderen Bindungswinkeln. Markasit kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnm (58). Da es für photovoltaische Anwendungen auf Grund seiner kleinen Bandlücke nicht verwendet werden kann, bleibt diese Phase im Folgenden unberücksichtigt.

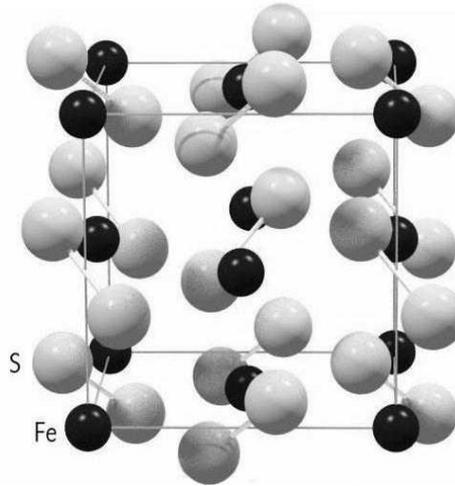


Fig. 2.1: Kristallstruktur von Pyrit.

Die Breite der Bandlücke wurde von einer Reihe von Autoren bestimmt, eine Übersicht der gemessenen Werte, die von ca. $E_G = 0.8 \text{ eV}$ bis $E_G = 1.6 \text{ eV}$ reichen, ist in [7, 8] aufgeführt. Ob der Bandkantenübergang direkt oder indirekt ist, ist bisher nicht geklärt. Die meisten Autoren geben einen indirekten Übergang mit einer Energie von 0.95 eV an. Höpfner bestimmte aus Messungen des Absorptionskoeffizienten α an MOCVD-Schichten einen direkten und indirekten Übergang mit einer Energie von 1.15 eV [29]. Er weist aber darauf hin, daß dieser Wert mit Vorbehalt zu betrachten sei, da die aus optischen Messungen bestimmte Größe der Bandlücke bei polykristallinen Schichten durch Korngrenzeffekte (veränderte Reflexion durch zusätzliche Streuung an Korngrenzen) beeinflusst werden kann. Darüber hinaus ist die Auswertung der linearen Bereiche in der Auftragung von α^2 bzw. $\alpha^{1/2}$ über der Photonenenergie nicht völlig eindeutig. Möglicherweise ist auch die Grundannahme für die Bestimmung der Bandlücke aus optischen Messungen – die Existenz parabolischer Bänder an den Bandkanten – für Pyrit nicht gültig [8].

Die Bandstrukturechnungen verschiedener Autoren stimmen darin überein, daß der Bandkantenübergang in Pyrit indirekt ist. Das Leitungsbandminimum befindet sich am Γ -Punkt, das Valenzband-Minimum am oder nahe beim X-Punkt [30-32]. Die Autoren der neueren Rechnungen geben eine Bandlücke von $E_G = 0.85\text{-}0.95 \text{ eV}$ an. Die effektiven Zustandsdichten N_V und N_C von Pyrit sind nur sehr ungenau bekannt. An gesputterten FeS_2 -Schichten wurde von Dasbach Werte von $N_V = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $N_C = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt [33]. Schieck bestimmte an Einkristallen eine kombinierte effektive Zustandsdichte $\sqrt{N_V N_C} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [34]. Abschätzungen aus Bandstrukturechnungen nach der LCAO-

Methode ergaben $N_C = 5.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [30]. Aus ASW-Rechnungen ermittelte Eyert [35] $N_C = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $N_V = 8.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht effektiven Elektronen- und Lochmassen von $m_e^* = 0.35 m_e$ bzw. $m_e^* = 1.1 m_e$ und $m_h^* = 10.4 m_e$.

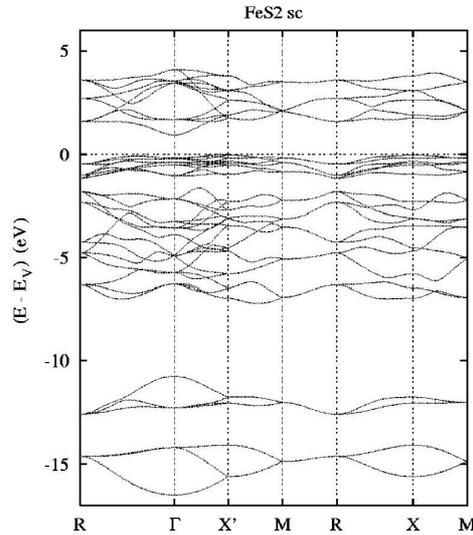


Fig. 2.2: Elektronische Bänder von Pyrit entlang ausgewählter Symmetrierichtungen (aus [31]).

In der Literatur wird der Absorptionskoeffizient α von Pyrit-Einkristallen angegeben mit $\alpha = 2\text{-}3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für Photonenenergien $h\nu = 1.5 \text{ eV}$ [8] und $\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für $h\nu > 1.3 \text{ eV}$. Bei gesputterten polykristallinen Schichten werden etwas niedrigere Werte gemessen [33]. Für MOCVD-Schichten wurde von Höpfner ein Maximalwert von $\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für $h\nu > 1.8 \text{ eV}$ gemessen. Bei $h\nu = 1.2 \text{ eV}$, der in Kap. 8 benutzten Anregungsenergie bei den TRMC-Messungen, betrug der Absorptionskoeffizient $\alpha = 4.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Absorption für $h\nu < E_G$ war in diesen Schichten höher als in Einkristallen, was mit zusätzlicher Absorption über Defektniveaus in der Bandlücke erklärt wird. Sowohl Einkristalle als auch MOCVD-Schichten zeigen ein Maximum der Reflexion bei ca. $\lambda = 600 \text{ nm}$. MOCVD-Schichten besitzen ein Maximum der Transmission bei $\lambda = 400 \text{ nm}$. Auf diesen Maxima beruht die messinggelbe Farbe von FeS₂-Kristallen/Schichten und die lila Farbe dünner (bis ca. 100 nm) MOCVD-Schichten in Durchsicht.

Die Lebensdauer photoangeregter Ladungsträger in hochdotierten Halbleitern wird durch den Augerkoeffizienten bestimmt. Für Pyrit ist dessen Wert unbekannt. Aus Lebensdauern in niedrig dotierten Kristalle [36] läßt sich jedoch ein oberer Wert von etwa $10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ angeben.

Parameter	Wert	Bemerkung
Dichte	5.0-5.2 g cm ⁻³	
Raumgruppe	Pa3	
Gitterkonstante	0.5419 nm [37]	
Bindungslängen	0.2160 nm (S-S) 0.2263nm (Fe-S) [38]	
Mohs-Härte	6-6.5 [39]	
Zersetzungstemperatur	743 K [40]	
Debye-Temperatur	700 K [41]	
Dielektrische Konstanten	20.8 (ϵ_{static}) [42]	
Energielücke (300K)	0.95 eV [8]	
Effektive Zustandsdichten (effektive Massen)	$N_V = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($m_h^* = 0.86 m_e$) [33]	Gemessen an gesputterten Schichten
	$\sqrt{N_V N_C} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [34]	Gemessen an Einkristallen
	$N_C = 5.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($m_e^* = 0.35 m_e$) [30]	Aus Bandstrukturrechnungen
	$N_C = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($m_e^* = 1.1 m_e$) [35]	
	$N_V = 8.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($m_v^* = 10.4 m_e$) [35]	
Magn. Suszeptibilität	$2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [43]	
Auger-Koeffizient	$C < 10^{-26} \text{ cm}^6/\text{s}$ [36]	
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (90-300 K) $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300-550 K [44])	
Elastische Konstanten	$C_{11} = 38.3 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ [45] $C_{12} = 3.1 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ $C_{13} = 10.9 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$	

Tab. 2.1: Übersicht über ausgewählte Materialparameter von Pyrit.

Natürliche Pyritkristalle können sowohl n- als auch p-Leitung aufweisen [46]. Fundorte für n-leitendes Pyrit finden sich z. B. in der Türkei (Murgul), Spanien und Japan. An einigen Fundorten in den USA oder der GUS findet man sowohl n- als auch p-leitende Kristalle [47]. Die Hall-Beweglichkeiten liegen für Löcher im Bereich $\mu = 1 \dots 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [46], die Elektronenbeweglichkeiten sind in der Regel deutlich höher [48] und liegen im Bereich $\mu = 20 \dots 164 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. In synthetischen p-leitenden Kristallen findet man ebenfalls Beweglichkeiten im Bereich $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, n-leitende Kristalle weisen höhere Beweglichkeiten bis $\mu = 366 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf [23]. Als begrenzenden Streuprozess für die Beweglichkeit in n-leitenden synthetischen Proben findet Schieck für Temperaturen oberhalb $400 \text{ }^\circ\text{C}$ die Streuung an akustischen und nichtpolar optischen Phononen. Für Temperaturen unterhalb $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Streuung an Störstellen der dominierende Streuprozess [23].

Die gezielte Dotierung von synthetischen Kristallen gelingt bei mittels CVT gezüchteten Kristallen durch Zugabe von rotem Phosphor [49], Gold und CoS_2 . Die phosphordotierten Kristalle weisen p-Leitung mit Löcherkonzentrationen bei Raumtemperatur im Bereich von $1.3 \dots 8.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf, das Akzeptorniveau hat eine Aktivierungsenergie von 110 meV . Die gemessenen Hall-Beweglichkeiten liegen mit $\mu = 0.42 \dots 0.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Bereich der bei natürlichen p-leitenden Kristallen gefundenen Werte. Dotierung mit Gold und Cobalt führt zu n-leitenden Proben [50]. Es wurden n-leitende Kristalle mit Ladungsträgerdichten im Bereich $n = 6 \cdot 10^{15} \dots 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gezüchtet. Für Ladungsträgerdichten über $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ zeigen diese Kristalle das Verhalten entarteter Halbleiter, die Leitfähigkeit bleibt mit sinkender Temperatur nahezu konstant oder steigt sogar an.

Die elektrischen Eigenschaften polykristalliner FeS_2 -Schichten wurden in einer Reihe von Arbeiten untersucht [33, 51-55]. Die Schichten weisen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten zwischen $\sigma_{\text{RT}} = 0.54 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ und $\sigma_{\text{RT}} = 300 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf. Bei allen Schichten weist der Seebeck-Koeffizient auf p-Leitung hin. Die höchsten Leitfähigkeiten wurden an durch reaktives Magnetronspütern hergestellten Schichten beobachtet [51]. Diese weisen in RBS-Messungen einen Sauerstoffanteil im Prozentbereich auf, zeigen in XRD-Spektren aber nur FeS_2 -Linien. Der an diesen Schichten gemessene positive Hallkoeffizient ergab bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerdichte von $p = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Beweglichkeiten bis zu $\mu_{\text{H}} = 25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Leitfähigkeit nimmt in diesen Schichten mit abnehmender Temperatur schwach zu, wohingegen alle anderen Autoren von abnehmender Leitfähigkeit bei abnehmender Temperatur berichten. Es wurde sowohl bei gesputterten Filmen [56] als auch bei mit MOCVD hergestellten Schichten [28] eine Abnahme von σ_{RT} mit zunehmender

Schichtdicke festgestellt. Thomas zeigte, daß bei 1 μm dicken MOCVD-Schichten σ_{RT} mit steigender Korngröße zunimmt. Beides deutet darauf hin, daß eine hohe Leitfähigkeiten in polykristallinen Schichten auf eine in Korngrenzen und an der Oberfläche vorhandene Anreicherung an p-Ladungsträgern zurückzuführen ist. Nach dem von Dasbach entwickelten Modell für die Bandstruktur der gesputterten Schichten sollte die Leitungsbandkante an der Oberfläche durch eine Bandverbiegung über das Fermi-Niveau gehoben werden, was durch UPS-Messungen an polykristallinen MOCVD-Schichten jedoch nicht bestätigt werden konnte [29].

Die einzigen bekannten Arbeiten zu n-dotierten FeS_2 -Schichten stammen aus der Gruppe um Ferrer. Die Schichten wurden durch Ko-Verdampfen von Pulvergemischen aus Eisen und einem Dotiermetall (Nickel [57], Kupfer [58] oder Aluminium [59]) und anschließender Sulfurisierung bei einem Schwefeldruck von 600 Torr und einer Temperatur T_{S} von 200 $^{\circ}\text{C}$ bis 500 $^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Die Ergebnisse waren insgesamt sehr widersprüchlich. Für Kupfer-dotierte Schichten mit $\text{Cu/Fe} = 0.33\%$ wurden negative Hallkoeffizienten gemessen. Der spezifische Widerstand unterschied sich dabei nicht von dem undotierter Schichten. Für Sulfurisierungstemperaturen von 200 $^{\circ}\text{C}$ bis 350 $^{\circ}\text{C}$ stieg die Hall-Ladungsträgerdichte von $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf $n = 4.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ an. Für $T_{\text{S}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt die Ladungsträgerdichte wieder auf $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ab und steigt bis $T_{\text{S}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder auf $n = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an. Das gleiche diskontinuierliche Verhalten zeigte sich auch für die Hall-Beweglichkeit, die von $\mu = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T_{\text{S}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T_{\text{S}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abfällt und dann einen Sprung auf $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T_{\text{S}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ macht. Obwohl die Schichten mit Röntgendiffraktometrie als reines Pyrit identifiziert wurden, ist zu bemerken, daß diese Diskontinuitäten in dem Temperaturbereich auftreten, in dem nach Thomas eine Umwandlung von Markasit in Pyrit stattfindet [28]. Für Nickel-dotierte Filme konnte nach [59] nur für $\text{Ni/Fe} \approx 0.25\%$ n-Leitung beobachtet werden, für $\text{Ni/Fe} \approx 4.6\%$ und $\text{Ni/Fe} \approx 24\%$ jedoch nicht. Für $\text{Ni/Fe} > 4.7\%$ zeigten die Schichten im Röntgendiffraktogramm Beimengungen von NiS_2 [57]. Noch widersprüchlicher sind die Ergebnisse für die Reihe Aluminium-dotierter Proben mit nominellen Al-Konzentrationen im Fe/Al-Pulver von 0.5 at%, 2 at% und 10 at%. Die Hall-Ladungsträgerdichte nimmt mit steigender Dotierkonzentration von $n = 8.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei 0.5 at% Al über $n = 7.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei 2at% auf $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei 10at% ab. Die niedrig dotierten Proben zeigen Beweglichkeiten von $\mu = 6.2 - 8.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wogegen für die höchstdotierte Probe eine Beweglichkeit von $\mu = 2.26 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben wird. Diese Probe zeigte im Röntgendiffraktogramm jedoch Beimengungen von Fe_3Al .

Dotierungen mit Neodym durch Flash-Verdampfen von natürlichem Pyrit und Nd_2O_3 -Puder führten zu p-leitenden Schichten, an denen Hall-Ladungsträgerdichten von $p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gemessen werden konnten [60]. Über die Beweglichkeit der Ladungsträger wird keine Angabe gemacht.

