

8 Elektrische und optische Eigenschaften dotierter Pyritschichten

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit der im vorherigen Kapitel untersuchte chemische Einbau von Cobalt tatsächlich zu einer Dotierung der Pyritschichten führt und wie sich diese auf die elektrischen und optischen Eigenschaften auswirkt. Temperaturabhängige Messungen von Leitfähigkeit und Beweglichkeit sollen Auskunft über die Mechanismen des Stromtransports geben. Energieabhängige Messungen der optischen Absorption und Photoelektronenspektroskopie liefern Aussagen über dotierungsabhängige Veränderungen in der Bandstruktur. Das Verhalten photoangeregter Ladungsträger wird mit der zeitaufgelösten Mikrowellenleitfähigkeit untersucht.

8.1 Ladungsträgerdichten

Die Ladungsträgerdichten der dotierten Proben wurden über die Messung des Hallkoeffizienten bestimmt. Bei allen $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten, an denen ein Hallkoeffizient gemessen werden konnte, war dieser negativ. An Proben mit einem Cobaltanteil $x < 3.4 \times 10^{-3}$ (50 nm Schichtdicke) bzw. $x < 5 \cdot 10^{-3}$ (150 nm und 600 nm Schichtdicke) konnte kein Hallkoeffizient bestimmt werden. Bei einkristallinen Schichten mit sowohl Elektronen- als auch Löcherleitung ist der Hallkoeffizient mit den Ladungsträgerdichten (n , p) und den jeweiligen Beweglichkeiten (μ_n , μ_p) verknüpft über die Beziehung:

$$R_H = \frac{r_H}{q} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (8.1)$$

r_H ist der Hallfaktor, der abhängig vom Streumechanismus zwischen 1 und 2 liegt. Im nichtentarteten Fall gilt für Streuung an Gitterschwingungen $r_H = 1.18$ und für Streuung an ionisierten Störstellen $r_H = 1.93$ [93]. Im entarteten Fall gilt für beide Streumechanismen $r_H = 1$. Für diese Arbeit wird ein Streufaktor von $r_H = 1$ verwendet, da die Ladungsträgerdichten in der Größenordnung der effektiven Zustandsdichte liegen, die Schichten also entartet sind.

Nur für den Fall, daß ein Ladungsträgertyp deutlich überwiegt (z. B. $n\mu_n^2 \gg p\mu_p^2$), kann aus dem Hallkoeffizienten auf die Ladungsträgerdichte geschlossen werden. Gl. 8.1 kann dann umgestellt werden zu:

$$n = -\frac{1}{qR_H} \quad (8.2)$$

Für die Interpretation des Hallkoeffizienten von polykristallinen Schichten wird in der Literatur oft ein 2-dimensionales geometrisches Modell, bestehend aus quadratischen Körnern mit spezifischem Widerstand ρ_1 , Kantenlänge l_1 und dazwischen liegenden Lagen mit der Dicke l_2 aus einem Material mit spezifischem Widerstand ρ_2 betrachtet [94-97].

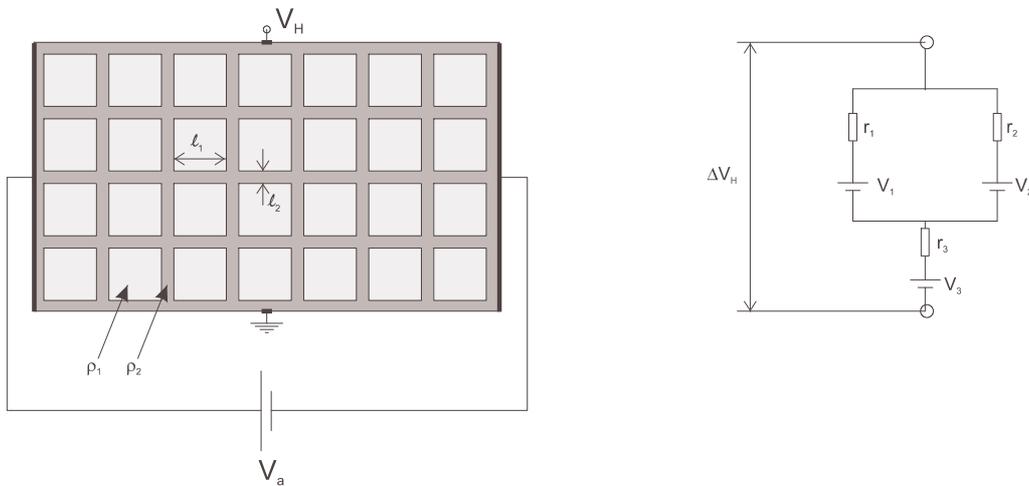


Fig. 8.1: 2-dimensionales Modell einer polykristallinen Schicht und Ersatzschaltbild nach [95].

Die Analyse der Ersatzschaltbilder ergab übereinstimmend, daß der gemessene Hallkoeffizient für $l_2/l_1 \ll 1$ und $\rho_2/\rho_1 \gg 1$ dem Hallkoeffizienten des Kornes entspricht. Bennet [98] untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Hallkoeffizienten und den experimentell leichter zugänglichen Größen Korngröße L , Dotierungskonzentration N_D und Barrierenhöhe $\phi_B = qV_B$. Er kam zu dem Ergebnis, daß die aus dem Hallkoeffizienten bestimmte Ladungsträgerdichte n_{meas} mit der tatsächlichen mittleren Ladungsträgerdichte n_{av} über die Beziehung

$$\frac{n_{av}}{n_{meas}} = \eta(qV_B, L\sqrt{N_D}) \quad (8.3)$$

verknüpft ist. η strebt für große Werte von $LN_D^{1/2}$ gegen eins, ist jedoch immer größer eins, d. h., die gemessene Ladungsdichte ist immer kleiner als die tatsächliche (mittlere) Ladungsträgerdichte. Bei den in dieser Arbeit vorkommenden Dotierungskonzentrationen im

Bereich 10^{20} cm^{-3} und Korngrößen im Bereich 10^3 \AA ist $LN_D^{1/2} \approx 10^{13} \text{ \AA cm}^{-3/2}$. Die effektiven Barrierenhöhen sind $< 50 \text{ meV}$ (siehe Kap.8.2). Es kann daher immer $\eta \approx 1$ verwendet werden (siehe Fig. 8.2).

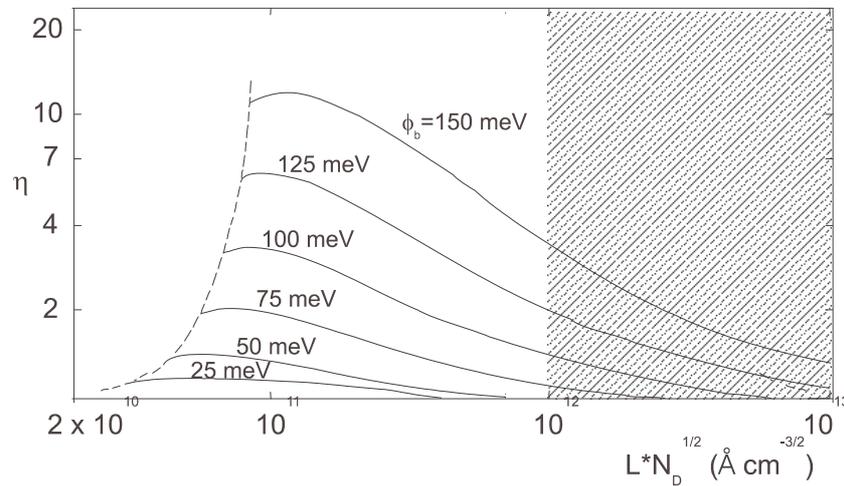


Fig. 8.2: Konstante η als Funktion von $LN_D^{1/2}$ (aus [98]). $LN_D^{1/2}$ liegt bei den in dieser Arbeit gemessenen Proben im Bereich $1 \cdot 10^{12} \dots 1 \cdot 10^{14} (\text{\AA cm}^{-3/2})$, der schraffiert ist. Parameter: Barrierenhöhe ϕ_B .

In Fig. 8.3 ist die nach Gl. 8.2 berechnete Ladungsträgerdichte für verschiedene Schichtdicken und Cobaltkonzentrationen aufgetragen. Für die 150 nm- und 700 nm-Schichten ist für die Cobaltkonzentration das Verhältniss aus den Gasflüssen während der Abscheidung verwendet worden (gefüllte Symbole) bzw. aus den ERDA-Messungen interpoliert (offene Symbole). Nur für $x > 0.015$ steigt der Betrag des inversen Hallkoeffizienten, wie zu erwarten wäre, mit zunehmendem Cobaltanteil. Für $x < 0.015$ steigt der inverse Hallkoeffizient hingegen auch für kleiner werdende Cobaltanteile an. Dies bedeutet, daß in diesem Bereich die Näherung $n\mu_n^2 \gg p\mu_p^2$ (siehe Gl. 8.1) nicht mehr erfüllt ist, und aus R_H nicht mehr ohne zusätzliche Informationen über die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten auf die Ladungsträgerdichte geschlossen werden kann. Die Meßpunkte für $x > 0.02$ liegen bei den Proben mit 50 nm Schichtdicke auf einer Linie, die einer elektrischen Aktivierung von etwa 25 % entspricht, d. h. die Ladungsträgerkonzentration beträgt etwa 25 % der chemischen Cobaltkonzentration. Bei den größeren Schichtdicken ist die gemessene Ladungsträgerkonzentration kleiner, was mit dem in 7.3 beschriebenen geringeren chemischen Einbau von Cobalt korreliert.

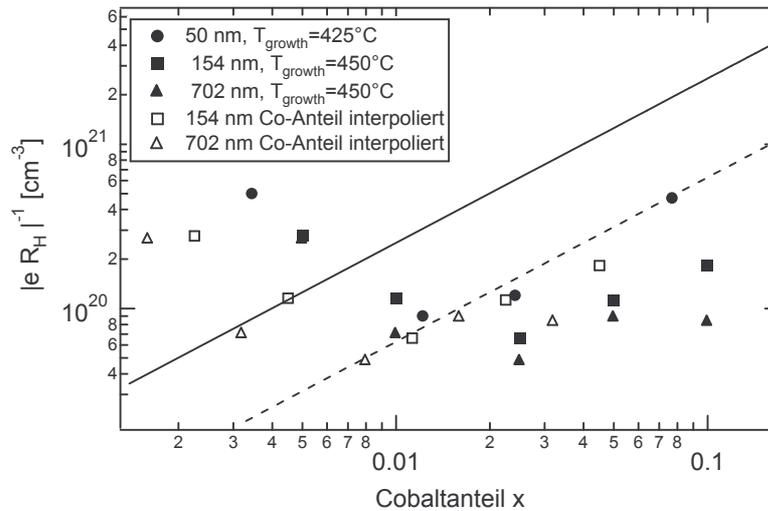


Fig. 8.3: Reziproke Hallkoeffizienten von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten unterschiedlicher Schichtdicke als Funktion des Cobaltanteils x . Bei den 50 nm-Schichten wurde der Cobaltanteil x mittels RBS-Messungen gemessen, bei den anderen Schichten von den verwendeten Gasflüssen übernommen (gefüllte Symbole) bzw. aus den ERDA-Messungen (Fig. 7.5) interpoliert. Die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie entspricht einer elektrischen Aktivierung von 100 % bzw. 25 %.

Wird der Cobaltanteil nach den Ergebnissen der ERDA-Messungen interpoliert, liegen die Meßwerte des inversen Hallkoeffizienten in Fig. 8.3 ebenfalls auf der einer elektrischen Aktivierung von 25 % entsprechenden Linie. Der minimale Cobaltanteil, ab dem die Hall-Ladungsträgerdichten auf der 25 %-Linie liegen, verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Cobaltanteilen. Bis zu diesem Wert kann aus dem Cobaltanteil x die durch Hall-Messungen bestimmbare Ladungsträgerdichte über die Formel:

$$n[\text{cm}^{-3}] = x \cdot 6.275 \cdot 10^{21} \quad (8.4)$$

ermittelt werden.

8.2 Leitfähigkeit und Beweglichkeit

Die Leitfähigkeit der $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten bei Raumtemperatur steigt ab einem Cobaltanteil von etwa $x = 2 \cdot 10^{-3}$ etwas stärker als linear mit der Dotierkonzentration an. Für kleinere Dotierkonzentrationen ändert sich die Leitfähigkeit gegenüber undotierten Proben kaum, oder

fällt teilweise sogar leicht ab (Fig. 8.4). Im Bereich des Anstiegs kann die Leitfähigkeit durch die Funktion

$$\sigma_{RT} [(\Omega cm)^{-1}] = 2781.9 * x^{1.065} \quad (8.5)$$

beschrieben werden.

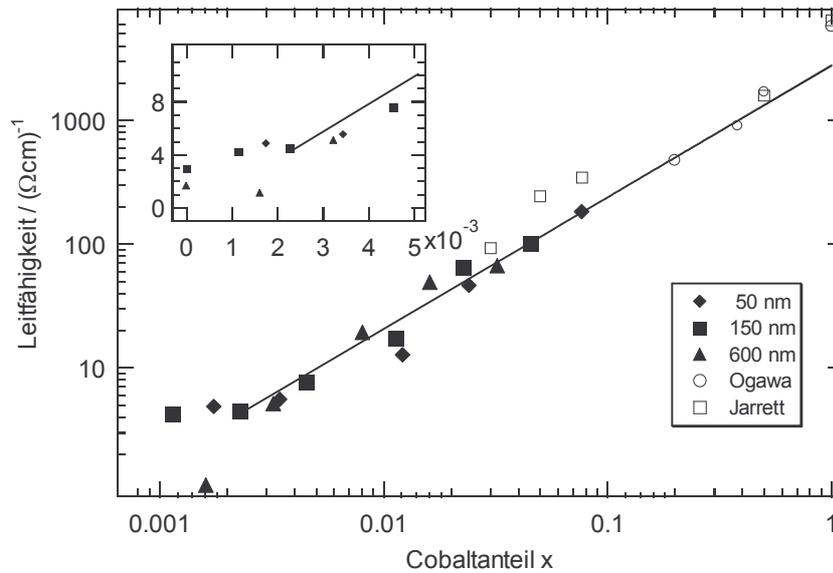


Fig. 8.4: Leitfähigkeit von $Fe_{1-x}Co_xS_2$ -Schichten bei Raumtemperatur als Funktion des Cobaltanteils x . x wurde bei den 50 nm-Schichten aus RBS-Messungen entnommen, bei den anderen Schichten aus den ERDA-Messungen interpoliert (siehe Fig. 7.4). Die durchgezogene Linie entspricht der Gleichung 8.5. Die Meßpunkte von Ogawa und Jarrett stammen von einkristallinen Proben [91, 99].

Die Leitfähigkeit der Proben liegt im Bereich der von Ogawa [91] und Jarrett [99] gemessenen Werte für $Fe_{1-x}Co_xS_2$ -Einkristalle. Nach Jarrett haben Einkristalle für $x > 10^{-3}$ einen metallischen Charakter. An allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten (bis $x = 0.08$) wurde jedoch halbleitendes Verhalten mit einer abnehmenden Leitfähigkeit bei abnehmender Temperatur beobachtet (siehe Fig. 8.5).

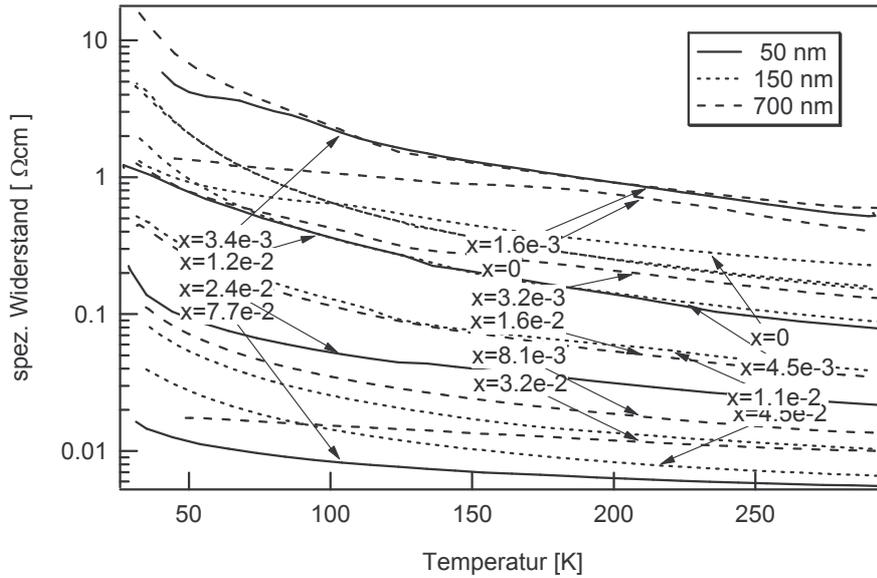


Fig. 8.5: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands bei Proben unterschiedlicher Schichtdicke und Dotierungskonzentration

Aus der Hall-Ladungsträgerdichte und der Leitfähigkeit kann über die Beziehung

$$\mu = \frac{\sigma}{qn} = \sigma |R_H| \quad (8.6)$$

die Hallbeweglichkeit der Probe bestimmt werden (Fig. 8.6). Genau wie die Interpretation des inversen Hallkoeffizienten als Ladungsträgerdichte macht auch die Bestimmung der Beweglichkeit über den Hallkoeffizienten nur Sinn, wenn die Majoritätsladungsträgerdichte deutlich überwiegt, wenn also gilt $n\mu_n^2 \gg p\mu_p^2$. Der Vergleich mit Fig. 8.3 zeigt, daß in Fig. 8.6 nur die im eingekreisten Bereich liegenden Meßpunkte als Beweglichkeit interpretiert werden können.

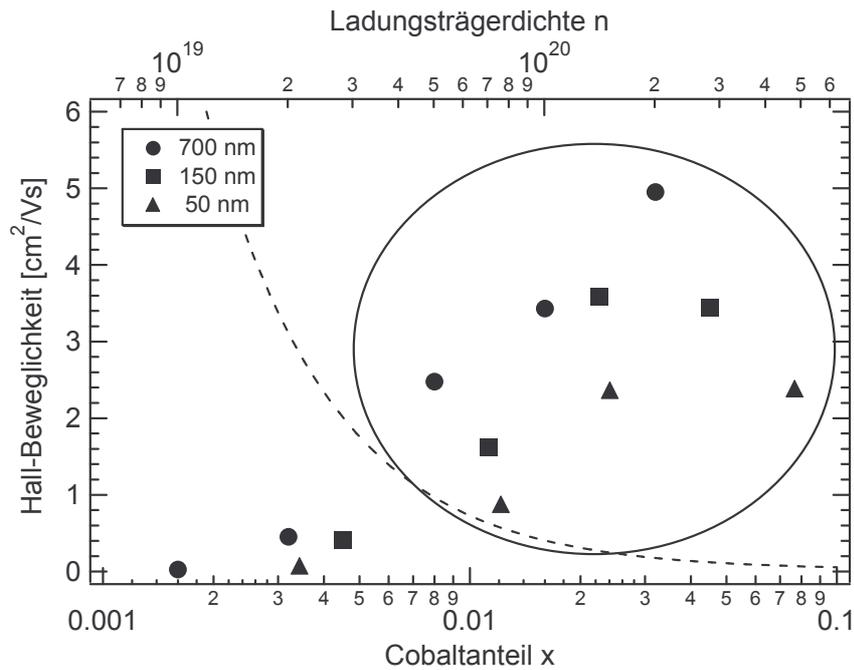


Fig. 8.6: Hallbeweglichkeiten bei Raumtemperatur von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten in Abhängigkeit vom Cobaltanteil x für verschiedene Schichtdicken. Die Ladungsträgerdichten an der oberen Achse wurden nach Gl. 8.4 bestimmt. Die gestrichelte Linie entspricht der Beweglichkeit nach Gl. 8.7 bei Verwendung der Parameterwerte nach Altermatt [61].

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger von der Majoritätsladungsträgerdichte wird in der Literatur häufig durch die funktionale Beziehung

$$\mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (n/n_{\text{ref}})^\beta} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \mu_{\max} [\text{cm}^2/\text{Vs}] & \mu_{\min} [\text{cm}^2/\text{Vs}] & \beta & n_{\text{ref}} [\text{cm}^{-3}] & \text{Quelle} \\ \hline 300 & 0.02 & 1.3 & 6 \cdot 10^{17} & \text{Altermatt [61]} \\ \hline 100 & 0.02 & 1.3 & 6 \cdot 10^{16} & \text{Ferrer [100]} \\ \hline \end{array} \quad (8.7)$$

beschrieben. Werte für μ_{\max} , μ_{\min} , β und n_{ref} wurden durch Anpassung an experimentelle Werte der Beweglichkeit für natürliche und synthetische Kristalle sowie dünne Schichten erhalten [61, 100] (siehe Fig. 8.6). Nach dieser Beziehung nimmt die Beweglichkeit mit steigender Dotierkonzentration ab und ist unabhängig von Schichtdicke oder Korngröße. μ_{\max} wird in der Regel bestimmt durch die Streuung an Phononen, während μ_{\min} und der Abfall von μ mit Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bedingt ist durch die Streuung an ionisierten Störstellen. In dieser Untersuchung nahm die Beweglichkeit jedoch mit steigender Dotierkonzentration zu. Bei gleicher Dotierkonzentration zeigen Schichten mit größerer Schichtdicke außerdem eine größere Beweglichkeit. Die Beweglichkeit ist im Bereich dominierender Elektronen-Leitung (eingekreister Bereich in Fig. 8.6) auch deutlich höher, als von Gl. 8.7 vorhergesagt. Für eine Beschreibung der vorliegenden Meßergebnisse ist Gl. 8.7

somit ungeeignet. Der beobachtete Verlauf der Beweglichkeit ist vielmehr qualitativ ein Verhalten, wie es bei einer Limitierung der Beweglichkeit durch Korngrenzenbarrieren nach dem Model von Seto erwartet werden kann (siehe Kap. 4), da mit steigender Dotierungskonzentration nach Gl. 4.4 die Barrierenhöhe fällt, und mit größer werdender Schichtdicke und damit größeren Korngrößen der Vorfaktor M in Gl. 4.6 anwächst.

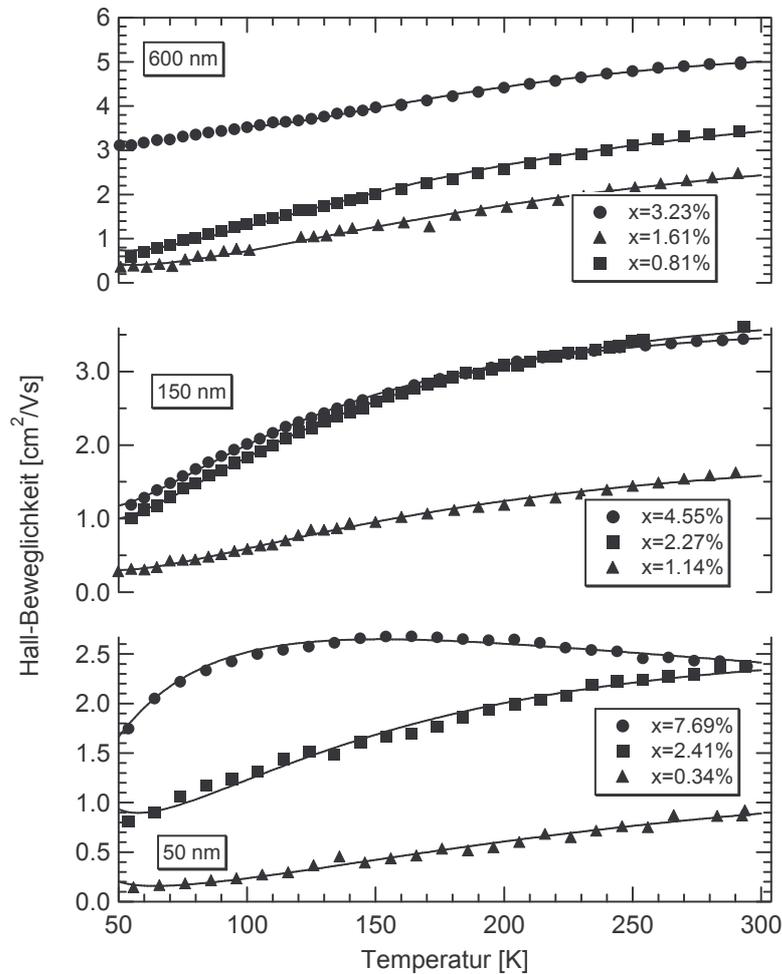


Fig. 8.7: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit. Die durchgezogenen Linien sind Fits nach Gl. 8.9.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit (Fig. 8.7) kann die Barrierenhöhe ermittelt werden (siehe Kap. 4). Dazu wurde zunächst nach dem einfachen Model von Seto eine Funktion der Form

$$\mu(T) = M_1 \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{qV_B}{kT}} \quad (8.8)$$

an die Meßdaten angefitet. Befriedigende Ergebnisse ergaben sich nur bei Einschränkung des Fitbereichs auf den Temperaturbereich $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Berücksichtigt man jedoch eine

gaußförmige Verteilung der Barrierenhöhen um einen Mittelwert nach Werner [68], wie es für eine polykristalline Schicht mit einer Streuung der Korngröße, Defektdichte etc. auch plausibel ist, lassen sich die gemessenen Beweglichkeiten über den ganzen Temperaturbereich an eine Funktion der Form

$$\mu(T) = M_2 \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{q\left(\bar{V}_B - \frac{\sigma_{V_B}^2}{2kT/q}\right)}{kT}\right) \quad (8.9)$$

anfitten.

Tab. 8.1 stellt die Probenparameter sowie die Fitparameter M_1 und V_B nach Gl. 8.8 und \bar{V}_B , σ_V und M_2 nach Gl. 8.9 dar.

Probe	x / %	d / nm	$M_2 / \frac{cm^2}{Vs} K^{\frac{1}{2}}$	\bar{V}_B / mV	σ_V / meV	$M_1 / \frac{cm^2}{Vs} K^{\frac{1}{2}}$	V_B / mV
Jo29	7.69	50	53.9	6.5	0.2	48.9	4.6
Jo31	2.41	50	92.8	23.4	10.2	93.3	20.9
Jo33	0.34	50	62.7	40.2	14.4	65.6	36.1
Jo57a	4.55	150	120.4	19.4	8.2	111.1	16.0
Jo58a	2.27	150	134.6	21.6	8.8	129.5	18.9
Jo59a	1.14	150	76.1	28.6	10.6	85.1	28.2
Jo65	3.23	600	203.4	25.4	13.4	168.1	17.1
Jo66	1.61	600	170.5	29.7	11.2	168.5	26.4
Jo67	0.81	600	145.7	35.1	12.6	146.3	31.3

Tab. 8.1: Proben- und Fitparameter zu Fig. 8.7

Die ermittelten Barrierenhöhen \bar{V}_B liegen im Bereich von 6 ... 40 meV. Die Barrierenhöhe nimmt mit zunehmendem Cobaltanteil ab (siehe Fig. 8.8).

Dies sind, soweit bekannt, die ersten Messungen der Barrierenhöhe an Korngrenzen in polykristallinen Pyritschichten. Vergleicht man die Barrierenhöhen mit Literaturwerten für andere Halbleiter, zeigt sich, daß vergleichbare Barrierenhöhen bereits bei ein (Si) bis zwei (InP) Größenordnungen kleineren Ladungsträgerdichten erreicht werden.

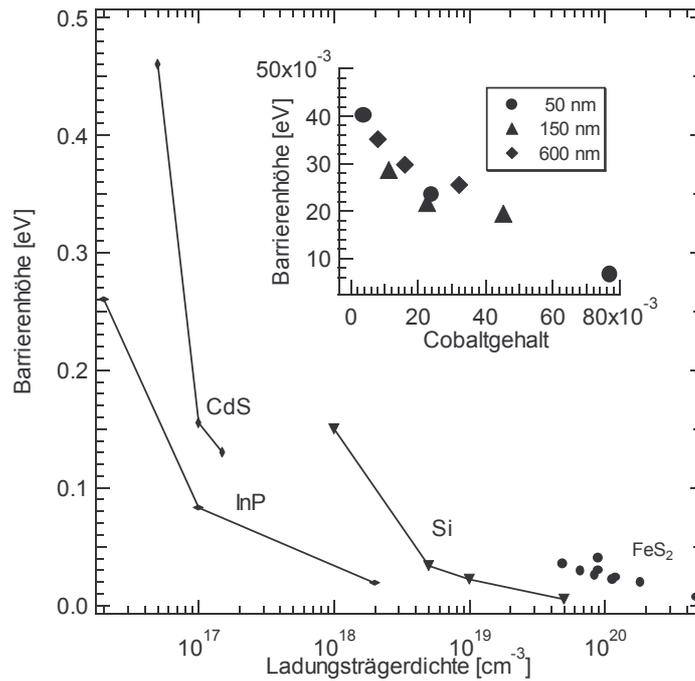


Fig. 8.8: Barrierenhöhen von polykristallinen Schichten aus InP, CdS, Si (aus [101]) und Fe_{1-x}Co_xS₂ als Funktion der Ladungsträgerdichte.

Aus den Barrierenhöhen und den Ladungsträgerdichten lassen sich über Gl. 4.4 die Trapdichten berechnen (Fig. 8.9 a). Die Trapdichten N_t schwanken von $0.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bis $1.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ um einen Mittelwert von $N_t = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Der Fehler der ermittelten Trapdichte nach Gl. 4.4 von etwa 10 % resultiert hauptsächlich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus den Hallkonstanten. Es ist keine eindeutige Korrelation zwischen Trapdichte und Schichtdicke oder Ladungsträgerdichte zu erkennen. Die niedrigsten Trapdichten treten zwar bei den Proben mit niedrigster Dotierungskonzentration auf, von den 50 nm dicken Proben weist jedoch die niedrigst dotierte die höchste Trapdichte auf.

Nicht berücksichtigt ist in dem verwendeten Modell der Einfluß des Tunnelstroms auf die Leitfähigkeit und damit die Beweglichkeit. Wie in Fig. 4.5 gezeigt, kann dieser unter Umständen den Strom durch thermische Emission übertreffen. Die Vernachlässigung des Tunnelstroms führt zu einer Unterschätzung der Barrierenhöhen und damit der daraus abgeleiteten Trapdichten. Mit dem von Garcia-Cuenca et al. für CdS entwickelten Modell [67] gelang jedoch insbesondere für tiefe Temperaturen keine zufriedenstellende Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens. Gründe dafür können im nicht vom Modell

erfaßten Parametern, wie z. B. Inhomogenitäten von Korngrößen oder Dotierung oder der Variation der Bandlücke mit der Temperatur, liegen.

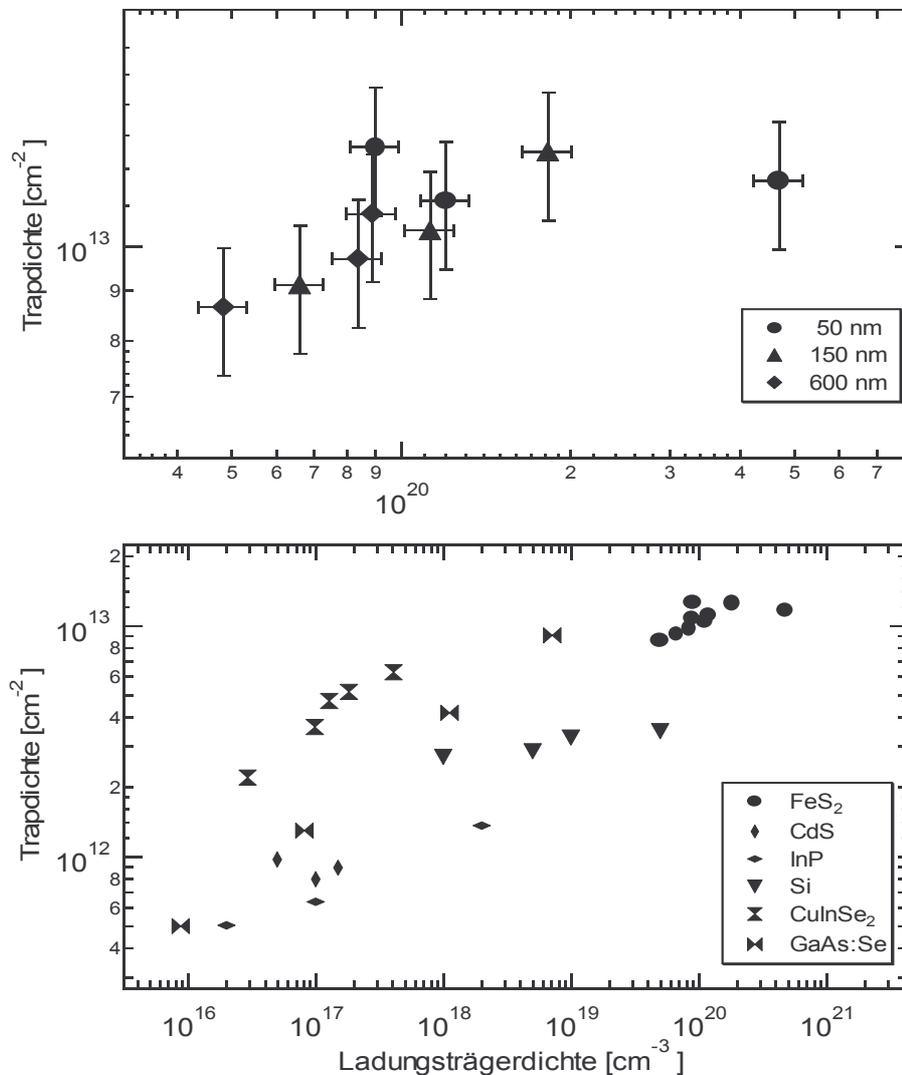


Fig. 8.9: Nach Gl. 4.4 berechnete Trapdichten von a) Fe_{1-x}Co_xS₂-Schichten mit verschiedenen Schichtdicken aus den Barrierenhöhen \bar{V}_B aus Tab. 8.1 und b) Trapdichten von InP, CdS und Si (aus den Barrierenhöhen aus [101]), CuInSe₂ ([102]) und GaAs ([70])

Die zum Vergleich dargestellten Trapdichten anderer Halbleitermaterialien liegen durchweg niedriger als die für Pyrit ermittelten. Es muß jedoch erwähnt werden, daß diese bei niedrigeren Ladungsträgerdichten bestimmt wurden, und z. B. InP und GaAs einen deutlichen Anstieg der Trapdichte mit zunehmender Dotierung erkennen lassen. Auch für n-leitendes CdS [73] und p-leitendes GaAs [70] wurde über eine solche Abhängigkeit der Trapdichte von

der Dotierungskonzentration berichtet. In beiden Materialien wurden bei Ladungsträgerdichten um n bzw. $p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Trapdichten in fast der gleichen Höhe, wie die in dieser Arbeit gefundenen ermittelt. Trapdichten in polykristallinen CuInSe_2 -Schichten wurden aus optischen Messungen unter Ausnutzung des Franz-Keldysh-Effekts bestimmt [102]. Auch bei diesem Material zeigte sich eine Zunahme der Trapdichte mit der Ladungsträgerdichte. Diese Zunahme wird für GaAs von Yang et al. durch eine energetische Verteilung der Trapzustände über den Bandlückenbereich erklärt [70]. Bei steigender Dotierung bewegt sich das Fermi-Niveau an das Majoritätsladungsträgerband heran, wodurch auch Trapzustände gefüllt werden, die bei niedrigeren Dotierungen unbesetzt bleiben.

Die Trapdichte der Korngrenzen von Pyrit liegt mit ca. $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ zwar höher als bei anderen polykristallinen Materialien, trotzdem ist diese Zahl um zwei Größenordnungen kleiner als die Anzahl der Oberflächenatome bei Pyrit von ca. 10^{15} cm^{-2} . Über die Natur der Trapzustände in Pyrit kann allein aus den vorgestellten elektrischen Messungen nur die Aussage gewonnen werden, daß sie akzeptorartig sein müssen. Mögliche Ursachen für die Entstehung der Zustände wären z. B. gebrochene Schwefelhanteln, Stufen in der Kornoberfläche sowie der Abbruch der Gitterperiodizität. Bronold untersuchte die Verhältnisse an Pyrit-Spaltflächen, die ebenfalls eine hohe Anzahl an Oberflächenzuständen aufweisen. Aus der Bandverbiegung an der Oberfläche von moderat dotierten Einkristallen ($n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ermittelte er ein Minimum von $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ Oberflächenzuständen [103]. Als wahrscheinlichste Ursache diskutierte er die Symmetriereduktion der Eisenatome an der Oberfläche durch den Verlust einer Schwefelhantel aus ihrer Koordinationssphäre. Durch die Reduktion des im Volumen annähernd oktaedrischen Ligandenfeldes auf quadratisch-pyramidal kommt es nach seinen Modellrechnungen zu einer weiteren Aufspaltung der Eisen d-Niveaus und dadurch zur Entstehung von zwei zusätzlichen Zuständen pro Eisenatom oberhalb des Valenzbandes in der Bandlücke. Damit ergibt sich bei einer Eisenatomdichte an der Oberfläche von $6.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ eine maximale Oberflächenzustandsdichte von $1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Selbst wenn die Zahl der Grenzflächenzustände in den Korngrenzen wesentlich kleiner ist als an der Oberfläche, könnte somit der gleiche Mechanismus für das Entstehen der beobachteten Trapzustände verantwortlich sein. In diesem Fall lägen die Korngrenzzustände im unteren Bereich der Bandlücke und wären somit auch schon bei moderater n-Dotierung vollständig gefüllt. Die im untersuchten Dotierungsbereich beobachtete Konstanz der Trapdichte träte dann auch bei kleineren Dotierungen auf.

XPS-Untersuchungen an Pyrit-Spaltflächen ergaben, daß bei Kontakt mit Luft die Schwefelatome in der Nähe der Oberfläche je nach Abstand zur Oberfläche innerhalb von Minuten bis Stunden oxidieren [104]. Inwieweit dadurch möglicherweise Zustände innerhalb der Bandlücke entstehen, oder auch passiviert werden, wurde nicht untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden vor der elektrischen Charakterisierung jedoch in der Regel mehrere Tage in trockener Luft aufbewahrt. Ein Hineindiffundieren von Luftsauerstoff in die Korngrenzen ist daher durchaus möglich und könnte somit eine weitere Ursache der beobachteten Trapzustände sein.

8.3 Seebeckmessungen

Die undotierten Proben zeigten alle einen positiven Seebeck-Koeffizienten, was löcherartige Ladungsträger anzeigt. Der Betrag variierte zwischen $S = 45 \mu\text{V/K}$ und $S = 65 \mu\text{V/K}$. Die Höhe des Seebeck-Koeffizienten ist unabhängig von speziellen Abscheideparametern. Selbst Pyritschichten, die mit anderen Verfahren, wie durch Sulfurisierung von Eisenschichten hergestellt wurden, zeigen Seebeck-Koeffizienten um $S = 60 \mu\text{V/K}$ [105, 106].

Für den Seebeck-Koeffizienten im n-leitenden Halbleiter gilt im nichtentarteten (n.e.) bzw. entarteten Fall (e.) [93]:

$$S_n = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} - \frac{E_F - E_C}{kT} \right) \quad (\text{n.e.}) \quad S_n = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{3}{2} \right) \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{E_F - E_C} \quad (\text{e.}) \quad (8.10)$$

Der Streufaktor r beträgt $r = -1/2$ für Streuung an akustischen Phononen und $r = 3/2$ für Streuung an ionisierten Störstellen [93]. Die Ladungsträgerdichte ist mit dem Fermi-Niveau verknüpft über:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (\text{n.e.}) \quad n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E_F - E_C)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{e.}) \quad (8.11)$$

Gl. 8.11 umgeformt und eingesetzt in Gl. 8.10 ergibt den Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Ladungsträgerdichte zu:

$$S_n = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln\left(\frac{N_C}{n}\right) \right) \quad (\text{n.e.}) \quad S_n = \frac{8\pi^3}{3} \frac{k^2 m_e^*}{eh^2} T \left(\frac{3}{2} + r\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{-\frac{2}{3}} n^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{e.}) \quad (8.12)$$

und analog für p-Halbleiter:

$$S_p = +\frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \right) \quad (\text{n.e.}) \quad S_p = \frac{8\pi^3}{3} \frac{k^2 m_p^*}{eh^2} T \left(\frac{3}{2} + r \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} p^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{e.}) \quad (8.13)$$

Ausdrücke für den Seebeckkoeffizienten in polykristallinen Materialien wurden von Jerhot et al. durch Betrachtung des Ersatzschaltbildes für ein geometrisches Model analog zu Fig. 8.1 gewonnen [107]. Er nahm unterschiedliche Seebeck-Koeffizienten im Korn (S_1) und in der Zwischenschicht (S_2) an. Für den Fall, daß die Leitfähigkeit der Körner groß gegen die Leitfähigkeit der Zwischenschicht ($\rho_1 \ll \rho_2$) ist, geben sie die in Tab. 8.2 zusammengefaßten Formeln an.

Transportmechanismus	Seebeck-Koeffizient
Ohmsche Leitung	$S_{poly} = \left(1 + \frac{l_2}{l_1} \right)^{-1} S_1 + \left(1 + \frac{l_1}{l_2} \right)^{-1} S_2$
Thermionischer Transport	$S_{poly} = \frac{S_1}{1 + l_2/l_1}$
Tunneln	$S_{poly} = S_1 - 2 \frac{k}{e} \frac{L_D}{l_1} J_1$

Tab. 8.2: Seebeck-Koeffizienten polykristalliner Schichten für verschiedene Transportmechanismen (nach [107]). L_D ist die effektive Debyelänge des Kornes, J_1 hängt vom genauen Bandverlauf an der Korn-grenze ab und ist in [107] definiert.

In allen Fällen wird der Seebeck-Koeffizient der polykristallinen Schicht für $l_1 \gg l_2$ durch das Korn bestimmt. Für den Fall, daß die Näherung $\rho_1 \ll \rho_2$ nicht erfüllt ist, existieren soweit bekannt ist, keine einfachen Näherungslösungen. Dieser Fall kann jedoch bei den undotierten oder schwach dotierten Proben eintreten, da sich das Fermi-Niveau an den Korngrenzen nahe dem Valenzband befindet (vergl. Abschnitt 8.5). Andere Autoren geben Näherungsformeln für bekannte Ladungsträgerdichten im Korn und in der Korngrenzregion an, beschränken sich aber auf den Fall gleichen Ladungsträgertyps in Korn und Zwischenraum [108], der in den untersuchten dotierten Proben nicht gegeben ist. Eine quantitative Interpretation des Seebeck-Koeffizienten wird dadurch schwierig.

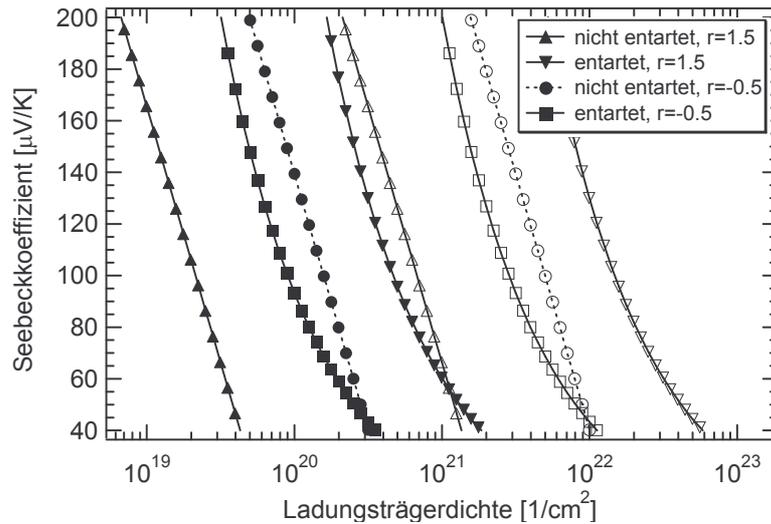


Fig. 8.10: Seebeck-Koeffizienten von p-FeS₂-Schichten, berechnet nach Gl. 8.13 für $m_p^* = 1 m_e$ (geschlossene Symbole) und $m_p^* = 10m_e$ (offene Symbole), jeweils berechnet für entarteten und nicht entarteten Fall und für die Streufaktoren $r = -1/2$ und $r = 3/2$.

Die mit Gl. 8.13 ermittelten Ladungsträgerdichten für die undotierten Schichten weisen sowohl bei Verwendung der Formel für den entarteten Fall als auch bei Verwendung der Formel für den nichtentarteten Fall auf ein p-leitendes Material mit Löcherdichten im Bereich $p = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $p = 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ hin (Fig. 8.10). Das Material kann daher als entartet betrachtet werden, da die effektive Zustandsdichte des Valenzbandes bei etwa $10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Eine genaue Bestimmung der Ladungsträgerdichte setzt die Kenntnis der effektiven Lochmasse voraus, die jedoch nur ungenau bekannt ist (siehe Kap. 2).

Messungen an natürlichen n-leitenden Pyritkristallen aus Spanien (Logrono) mit einer Ladungsträgerdichte von $n = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergaben einen Seebeck-Koeffizienten von $S = -300 \text{ } \mu\text{V/K}$ [109]. Über Gl. 8.12 kann daraus auf die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes $N_C = 5.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. die effektive Elektronenmasse $m_e^* = 0.35 m_e$ zurückgerechnet werden. Dieser Wert entspricht der aus Bandstrukturrechnungen von Zhao ermittelten effektiven Elektronenmasse [30]. Die Abbildung der Bandstruktur in Zhaos Arbeit ermöglicht eine graphische Bestimmung der Lochmasse zu $m_h = 2.65 m_e$. Mit diesem Wert entspricht der Seebeck-Koeffizient der undotierten Schichten bei Annahme der Entartung einer Ladungskonzentration von $p = 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($r = -1/2$) bzw. $p = 4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($r = 3/2$).

Der Seebeck-Koeffizient der Fe_{1-x}Co_xS₂-Schichten nimmt zunächst mit zunehmender Dotierung stetig ab. Bei ca. $x = 1 \cdot 10^{-2}$ erreicht der Seebeck-Koeffizienten sein Minimum von etwa $S = -90 \pm 5 \text{ } \mu\text{V/K}$, auf dem er innerhalb der Meßgenauigkeit auch bei weiter ansteigender

Dotierkonzentration verbleibt. Ein solches Umschlagen des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender Dotierung wurde bereits für sulfurisierte Fe/Ti-Schichten berichtet [110]. Allerdings geschieht dort der Übergang erst ab einem Fe/Ti-Verhältnis kleiner drei und diese Schichten weisen bei hohen Ti-Anteilen auch Beimengungen von TiS_2 auf.

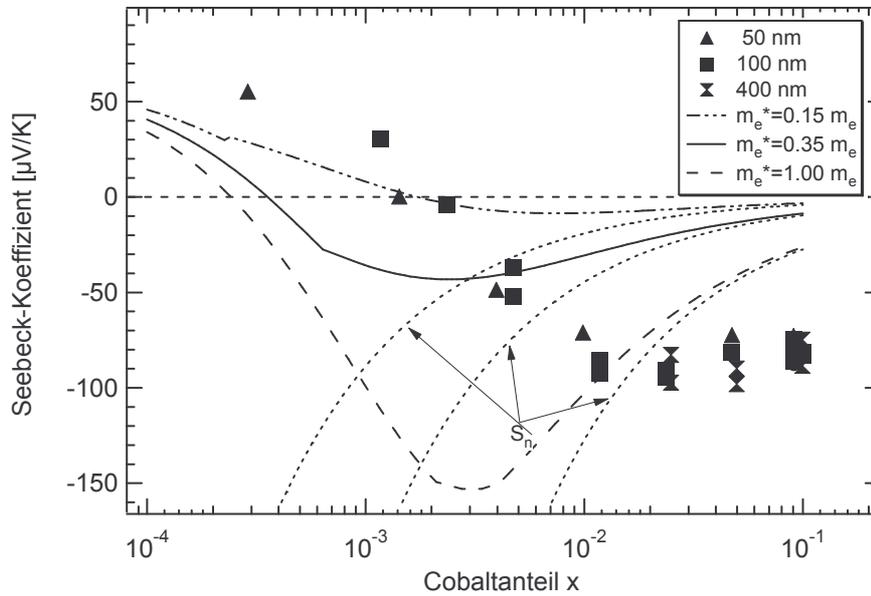


Fig. 8.11: Symbole: experimentelle Seebeck-Koeffizienten von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten verschiedener Schichtdicke als Funktion des Cobaltanteils x . Linien: theoretischer Verlauf des Seebeck-Koeffizienten bei gleichzeitiger Elektronen- und Löcherleitung bzw. reiner Elektronenleitung (siehe Text).

Zum Verständnis des Vorzeichenwechsels des Seebeck-Koeffizienten muß der Übergangsbereich von p- nach n-Leitung betrachtet werden. In diesem Bereich liegt der Beitrag von Löchern und Elektronen an der Leitfähigkeit $\sigma = \sigma_p + \sigma_n$ in der gleichen Größenordnung. In diesem Fall setzt sich der Seebeck-Koeffizient ebenfalls aus zwei Anteilen zusammen und für ihn gilt [93]:

$$S = S_n \frac{\sigma_n}{\sigma} + S_p \frac{\sigma_p}{\sigma} \quad (8.14)$$

Gleichung 8.14 ist für einen quantitativen Vergleich mit den Messungen in Fig. 8.11 nicht geeignet, da der genaue Verlauf von σ_p , σ_n , S_p und S_n in Abhängigkeit vom Cobaltanteil nicht bekannt ist. Um einen Eindruck vom qualitativen Verlauf zu bekommen wurden für S_p und σ_p die Werte reiner polykristalliner FeS_2 -Schichten angenommen. S_n wurde mit Gl. 8.12 für drei verschiedene effektive Elektronenmassen abgeschätzt, wobei die Ladungsträgerdichte aus der

für $x > 0.01$ gefundenen elektrische Aktivierung von 25 % zu kleineren x -Werten extrapoliert wurde. Für hohe Cobaltanteile ist $\sigma_n \approx \sigma$. Daher wurde für σ_n die für $x > 0.01$ gefundene Näherung $\sigma \propto x^{1.07}$ verwendet. Die erhaltenen Kurven $S(x)$ (Fig. 8.11) spiegeln qualitativ den gemessenen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit dem Nulldurchgang von positiven zu negativen Werten wieder. Der Nulldurchgang findet mit abnehmender Elektronenmasse bei höheren Cobaltkonzentrationen statt. Um eine Übereinstimmung des Nulldurchgangs von Gl. 8.14 mit dem experimentell bestimmten Nulldurchgang zu erreichen, müßte für die Elektronenmasse ein Wert von ca. $m_e^* = 0.15 m_e$ angenommen werden. Für eine solche geringe Elektronenmasse liegen jedoch keine Anhaltspunkte vor. Des weiteren würde eine solch kleine Elektronenmasse nur zu einem minimalen Seebeck-Koeffizienten von etwa $S = -8.5 \mu\text{V/K}$ führen. Bei Verwendung von effektiven Elektronenmassen von $m_e^* = 0.35 \dots 1.0 m_e$ findet der Nulldurchgang des berechneten Verlaufs bei einer um etwa eine Größenordnung zu niedrigen Cobaltkonzentration statt. Die Abweichung des Modells vom experimentellen Verlauf ist wahrscheinlich darin begründet, daß die verwendete Näherung $\sigma_p(x) \approx \sigma_p(0)$ beim Übergang zur n-Leitung nicht mehr gültig ist, da die vorhandenen Löcher durch Elektronen kompensiert werden. Dadurch wird S_p in diesem Bereich in Gleichung 8.13 überbewertet, was zu einer Verschiebung des Nulldurchgangs zu kleineren Cobaltkonzentrationen führt.

Der Nulldurchgang des gemessenen Seebeck-Koeffizienten geschieht bei so kleinen Cobaltkonzentrationen x , daß an den Proben mittels Hall-Messungen keine Ladungsträgerdichten bestimmt werden konnten. Extrapoliert man jedoch die für höhere x ermittelte elektrische Aktivierung von 25 % zu kleineren x -Werten, entspricht der Nulldurchgang bei etwa $x = 2 \cdot 10^{-3}$ einer Ladungsträgerdichte von ca. $n = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt um ein bis drei Größenordnungen unter der Löcherkonzentration, die aus dem Seebeck-Koeffizienten für undotierte Proben abgeschätzt werden kann. Dies legt nahe, daß Seebeckmessungen an undotierten Schichten die Ladungsträgerdichte überschätzen, bzw. diese hohen Ladungsträgerdichten nur für die Korngrenzregion, die in Kontakt mit dem Metall ist, gelten. Die zweite Möglichkeit wäre, daß die Anwesenheit von Cobalt während der Schichtabscheidung die Wachstumseigenschaften derart beeinflußt, daß die Entstehung von Löchern reduziert wird.

Überraschend ist der für große Cobaltkonzentrationen konstant bleibende Seebeck-Koeffizient. Unter Annahme einer realistischen effektiven Elektronenmasse zwischen

$m_e^* = 0.35 m_e$ (abgeschätzt aus dem Seebeck-Koeffizienten natürlichen Pyrits und nach Bandstrukturrechnungen von Zhao) und $m_e^* = 1.1 m_e$ (nach Bandstrukturrechnungen von Eyert, siehe Kap. 2) sollte der Seebeck-Koeffizient bei $x = 0.1$ dem Betrag nach deutlich niedriger sein. Der Wert von $S = 90 \mu\text{V/K}$ entspricht einer Ladungsträgerdichte von ca. $n = 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $n = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und liegt für die hochdotierten Proben deutlich unter den Ladungsträgerdichten, die aus den Hallmessungen bestimmt wurden. Dies kann damit erklärt werden, daß die Höhe des Seebeck-Koeffizienten durch die Ladungsträgerkonzentration an der Kontaktstelle zum Metall und damit an der Oberfläche des Kornes bestimmt wird, wohingegen die Hallmessungen die Ladungsträgerdichten im Inneren des Kornes wiedergeben. Die Messungen deuten somit auf eine an freien Ladungsträgern verarmte Kornoberfläche der dotierten Schichten hin, was mit den Korngrenzmodellen aus dem vorherigen Abschnitt konsistent ist.

8.4 Optische Messungen

Die Messungen von Reflexion R und Transmission T in Abhängigkeit von der Photonenenergie ermöglichen die Bestimmung der Absorption $A(h\nu)$ über die Beziehung $A(h\nu) = 1 - T(h\nu) - R(h\nu)$. Bei bekannter Schichtdicke folgt daraus der Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$. Aus dem Verlauf von $\alpha(h\nu)$ läßt sich der energetische Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband E_G bestimmen. In den Lehrbüchern finden sich unterschiedliche Angaben über die korrekte Berechnung von E_G aus $\alpha(h\nu)$: Entweder wird die Auftragung von α^n über $h\nu$ [111] oder von $(\alpha h\nu)^n$ über $h\nu$ [93] verwendet. n hängt von der Art des Bandübergangs ab. Für direkte Übergänge ist $n = 2$, für indirekte $n = 1/2$. Ferrer zeigt, daß die verschiedenen Literaturangaben über die Größe der Bandlücke von Pyrit zum Teil durch die Verwendung unterschiedlicher Auswerteverfahren zustande kommen [8]. Er selbst verwendet die Gleichung

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_0) \quad . \quad (8.15)$$

E_0 ist die Übergangsenergie und gleich E_G für einen direkten Übergang bzw. $E_G \pm E_P$ für einen indirekten Übergang unter Beteiligung eines Phonons der Energie E_P .

Bei hohen Ladungsträgerdichten kommt es durch die hohe Besetzung des Ladungsträgerbands zu einer Blauverschiebung der aus optischen Messungen bestimmten Bandkantenenergie (Burstein-Moss-Shift [112]). Bei n-Leitung gilt:

$$(E_G)_{opt} - E_G = \left(1 + m_e^* / m_h^*\right) (E_F - E_C - 4kT) \quad (8.16)$$

Bei Auftragung sowohl von $\alpha^{1/2}$ als auch von $(h\nu\alpha)^{1/2}$ über der Photonenenergie läßt sich oberhalb der Bandkante ein linearer Bereich bei $E = 1.25\text{eV} - 1.55\text{ eV}$ erkennen (Fig. 8.12 oben), was einem auch von den Bandstrukturechnungen vorhergesagten [30-32] indirekten Übergang zwischen Leitungs- und Valenzband entspricht. Die Oszillationen bei niedrigeren Energien beruhen auf Interferenzoszillationen in den Transmissions- und Reflexionsmessungen die sich nicht völlig aufheben, da sie an leicht unterschiedlichen Positionen auf der Probe gemessen wurden. Es läßt sich jedoch erkennen, daß der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Dotierung im Mittel höher liegt. Aus der Extrapolation des linearen Bereiches auf $\alpha^{1/2} = 0$ bzw. $(h\nu\alpha)^{1/2} = 0$ wird auf die Übergangsenergie geschlossen. Bei beiden Auswertemethoden verkleinert sich diese mit zunehmendem Cobaltanteil der Schichten um ca. 100 meV bzw. ca. 75 meV (siehe Fig. 8.12 unten).

Bei der höchsten Cobaltkonzentration $x = 0.05$ liegt das Fermi-Niveau etwa 145 meV über der Leitungsbandkante (Gl. 8.11, entarteter Fall mit $m_e^* = 1.1 m_e$). Damit ergibt sich nach Gl. 8.16 ($m_h^* = 10 m_e$) ein Burstein-Moss-Shift bei Raumtemperatur von etwa 60 meV. Diese Berechnung setzt voraus, daß die effektiven Massen der dotierten Schichten mit denen der undotierten Schichten übereinstimmen. Berücksichtigt man den Burstein-Moss-Shift ergibt sich bei der höchsten Dotierung ein Reduzierung der Bandlücke um etwa 135-160 meV.

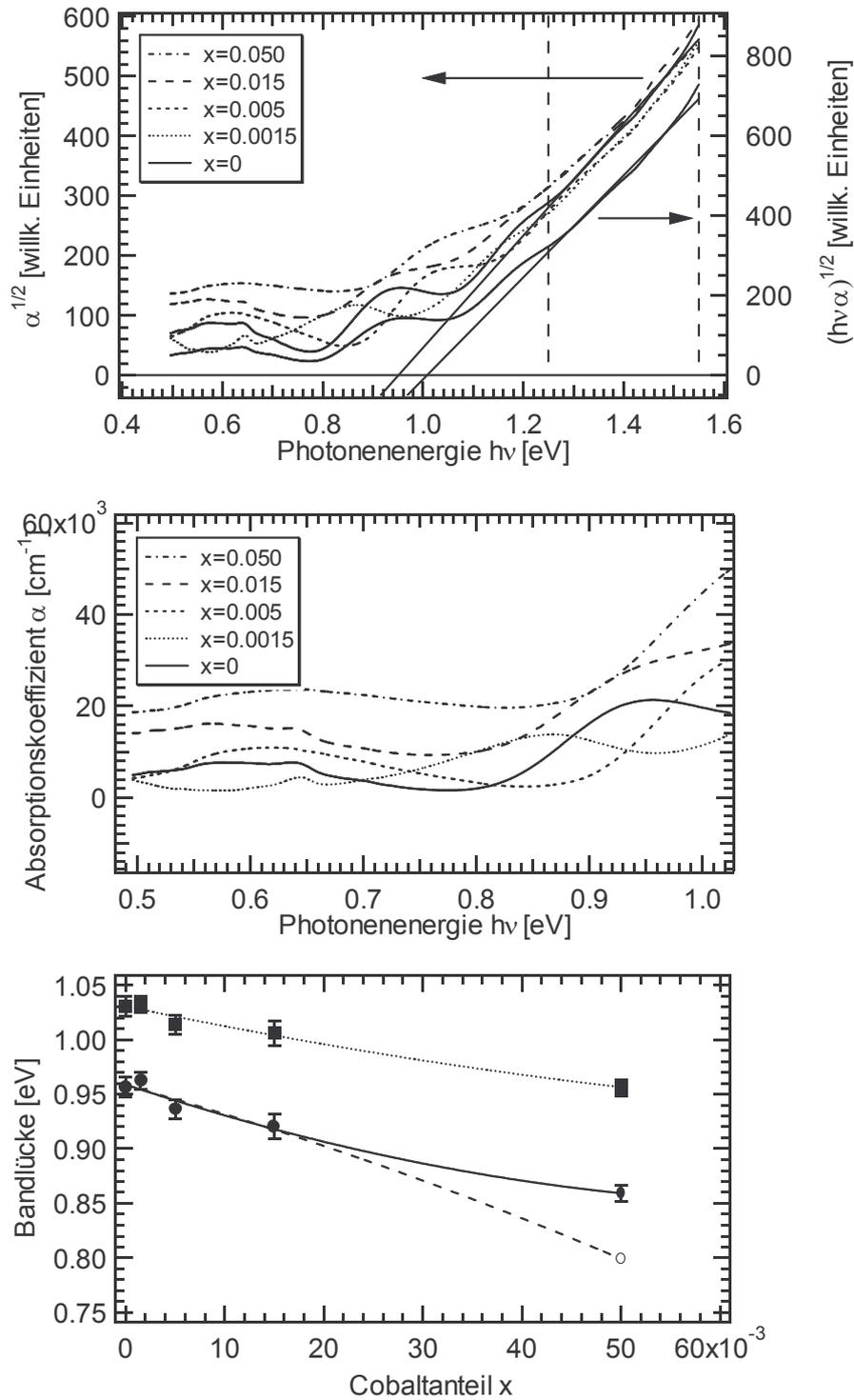


Fig. 8.12: Oben: Auftragung von $\alpha^{1/2}$ bzw. $(h\nu\alpha)^{1/2}$ über der Photonenergie; Mitte: Auftragung des Absorptionskoeffizienten im Bereich der Bandlücke; unten: Aus dem linearen Bereich zwischen den gestrichelten Linien extrapolierte Bandkantenübergänge für einen indirekten Übergang bei Auftragung von $\alpha^{1/2}$ (Kreise) bzw. $(h\nu\alpha)^{1/2}$ (Quadrate). Der offene Kreis zeigt den Verlauf der Bandlücke bei Berücksichtigung des Burstein-Moss-Schift.

Die vorgestellten Messungen sind somit, soweit bekannt, die ersten experimentellen Ergebnisse zur Größe der Bandlücke im System $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$. Zur elektronischen Struktur des System $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ existieren einige theoretische Arbeiten [113-116]. Diese konzentrieren sich hauptsächlich auf die magnetischen Eigenschaften, die durch die Füllung des beim undotierten FeS_2 leeren e_g -Leitungsbandes hervorgerufen werden. Angaben zur Abhängigkeit der Bandlücke werden in diesen Arbeiten nicht gemacht. Das Leitungsband wird hauptsächlich aus Eisen- e_g -Zuständen gebildet, das Valenzband aus Eisen- t_{2g} -Zuständen. Beim ferromagnetischen CoS_2 liegt das Fermi-Niveau im e_g -Band und der Abstand zwischen t_{2g} -Band und e_g -Band ist gegenüber FeS_2 verringert. Ein Überlapp dieser Bänder findet erst bei weiterer Füllung mit d-Elektronen im Mischungssystem von NiS_2 zu CuS_2 statt [117]. Nach Zhao bleibt im CoS_2 der Abstand der im Pyrit Leitungs- und Valenzband entsprechenden Bänder in etwa gleich. Jedoch ist im Bereich der Fermi-Energie die Zustandsdichte für Majoritäts- und Minoritätsspinband durch die Spin-Austauschkopplung um etwa 0.6 - 0.8 eV verschoben [30]. Dies ist jedoch nur für Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur von $T_C = 120$ K [99] der Fall.

Die untersuchten Schichten lassen sich entweder als hochdotierte Pyritschichten oder als Mischkristalle mit unterschiedlich hohem Cobaltanteil betrachten. Der Übergang vom entarteten Halbleiter zum Metall ist nicht klar definiert. Im untersuchten Dotierungsbereich ist der für Halbleiter charakteristische Bandkantenübergang jedoch klar zu erkennen. In Übereinstimmung mit den elektrischen Messungen werden die Schichten daher als (entartete) Halbleiter betrachtet. Jarret fand bei elektrischen Messungen an Einkristallen zwar schon metallisches Verhalten für $x > 10^{-3}$ [99], bei anderen Autoren findet man aber auch einen Wert von $x > 0.1$ für den Übergang zum Metall angegeben [91].

Der Verlauf der Bandkantenenergie mit der Zusammensetzung ist für viele Mischkristalle des Typs $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, vor allem für III-V-Halbleiter gut bekannt. In den meisten Fällen verläuft er linear oder läßt sich durch eine Parabel annähern. Ausnahmen davon bilden Systeme, in denen sich die Art des Valenz- und Leitungsbandes mit der Zusammensetzung ändert. So kommt es z. B. im System $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ zu einer Inversion von Leitungsband und Valenzband. Aus dem Leitungsband L_6^- im PbTe wird im SnTe das Valenzband und aus dem Valenzband L_6^+ im PbTe wird im SnTe das Leitungsband. Dadurch verschwindet für $x = 0.62$ die Bandlücke vollständig, obwohl PbTe und SnTe ähnliche Bandlücken von etwa 300 meV besitzen.

Lineare Extrapolationen des Bandkantenverlaufs sind meist möglich, wenn Atom A und B in etwa die gleichen Atomradien und ähnliche Bindungsenergien zum Atom C haben [118]. Im System $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ist dies für die Atomradien von Eisen und Cobalt der Fall. Extrapoliert man den Verlauf, würde man für $x = 0.5$ ein Verschwinden der Bandlücke erwarten. Eine lineare Extrapolierung bei Berücksichtigung des Burstein-Moss-Shifts ergäbe ein Verschwinden der Bandlücke bereits bei ca. $x = 0.3$. Die Größe des Burstein-Moss-Shifts ist wegen der ungenauen Kenntnis der effektiven Massen jedoch nur eine Näherung. Die Extrapolierungen aus einem relativ kleinen Ausschnitt des Mischsystems sind zwar nicht sehr beweiskräftig, zeigen aber, daß bereits relativ kleine Änderungen der chemischen Zusammensetzung im Pyrit zu unerwartet großen Veränderungen der Bandlücke führen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Untersuchung von Zink-dotierten Pyrit-Einkristallen gefunden [119]. Zink ist in Pyrit ebenfalls ein Donator. Jedoch führt dort die Dotierung entsprechend der größeren Bandlücke von ZnS_2 von $E_G = 2.5 \text{ eV}$ zu einer Erhöhung der Bandlücke mit zunehmender Dotierungskonzentration.

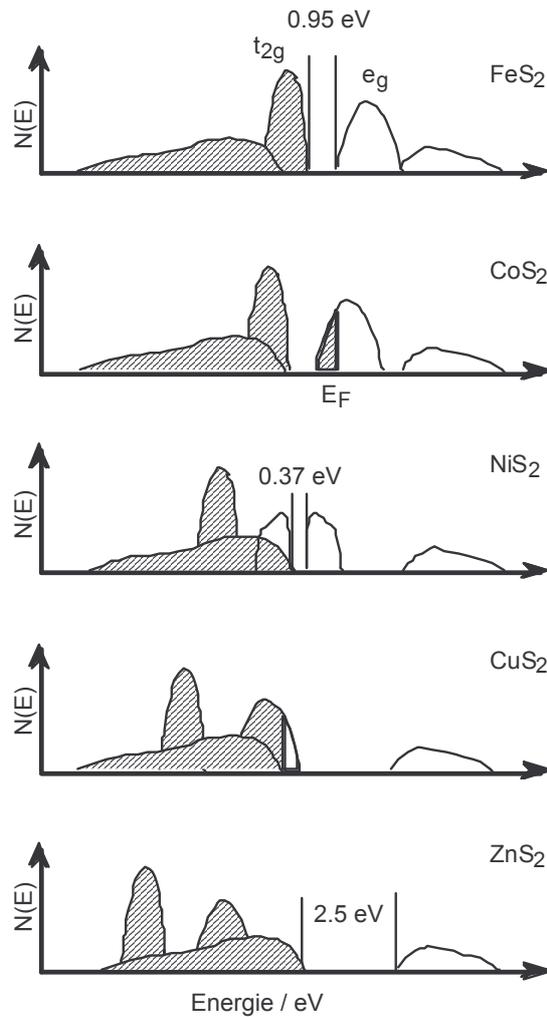


Fig. 8.13: Schematische Zustandsdichteverläufe pyritartiger Verbindungen (nach [91]).

Die Dotierung mit Cobalt entfernt den Bandabstand weiter von dem für photovoltaische Anwendungen optimalen Bandabstand von $E_G = 1.4 \text{ eV}$ (vergl. Kap. 3). Bei den für Absorberschichten interessanten Dotierungskonzentrationen im Bereich von maximal $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ beträgt die Reduzierung der Bandlücke jedoch nur etwa 20 meV. So hoch dotierte Schichten können auch nur als Kontaktschichten eingesetzt werden, da bei hohen Dotierungskonzentrationen die Auger-Rekombination die Lebensdauer der optisch angeregten Überschlußladungsträger reduziert. Für Absorberschichten verwendete Altermatt in Simulationsrechnungen eine maximale Dotierungskonzentration von $n = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [61], so daß die Bandlückenverkleinerung noch keine Rolle spielt.

8.5 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen

Die XPS-Untersuchungen wurden an einer Probenreihe 80 nm dicker $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2/\text{Si}(100)$ -Schichten durchgeführt. Der Cobaltanteil x wurde im Bereich $0.003 \leq x \leq 0.1$ variiert. Die Proben wurden nach den Abscheidungen an Luft innerhalb von 5 Minuten aus dem MOCVD-Reaktor in die Vakuumkammer des XPS/UPS-Spektrometers transportiert.

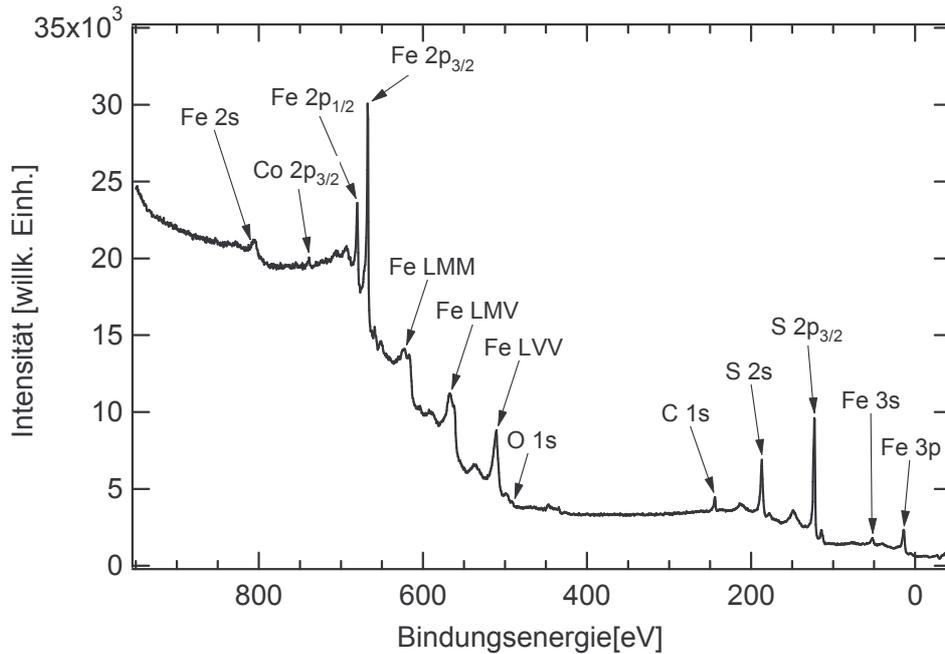


Fig. 8.14: XPS-Übersichtsspektrum einer 80 nm dicken $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2/\text{Si}(001)$ -Schicht mit nominell $x=0.1$.

Das XPS-Übersichtsspektrum (Fig. 8.14) zeigt neben den Rumpfniveaus von Eisen (3p, 3s, 2p, 2s), Schwefel (2p, 2s) und Cobalt (2p_{3/2}) sowie den Auger-Linien von Eisen zusätzlich einen Peak bei der Energie des Rumpfniveaus von Kohlenstoff. Ob dieser beim Transport durch die Luft oder während der Abscheidungs- bzw. Abkühlphase auf die Schicht gelangt ist, läßt sich nicht entscheiden. Ein Peak bei der Energie des Sauerstoffs ist nicht zu beobachten.

Mit ansteigendem Cobaltgehalt zeigt sich eine Erhöhung der Bindungsenergien der Eisen- und Schwefel-Rumpfniveaus (Fig. 8.15). Die Bindungsenergien der niedrigst dotierten Probe ($n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sind gegenüber der undotierten Probe um ca. 180 meV verschoben. Die maximale Verschiebung beträgt bei beiden Elementen etwa 400 meV. Eine chemische Verschiebung der Bindungsenergie durch die eingebauten Cobalt-Ionen wird ausgeschlossen,

da diese nur die Schwefel-Rumpfniveaus betreffen sollte. Die Eisen-Ionen sind bei auf Eisengitterplätzen eingebauten Cobalt-Ionen weiterhin nur von Schwefel-Ionen umgeben. Die Verschiebung wird daher interpretiert als eine Veränderung der Position des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke.

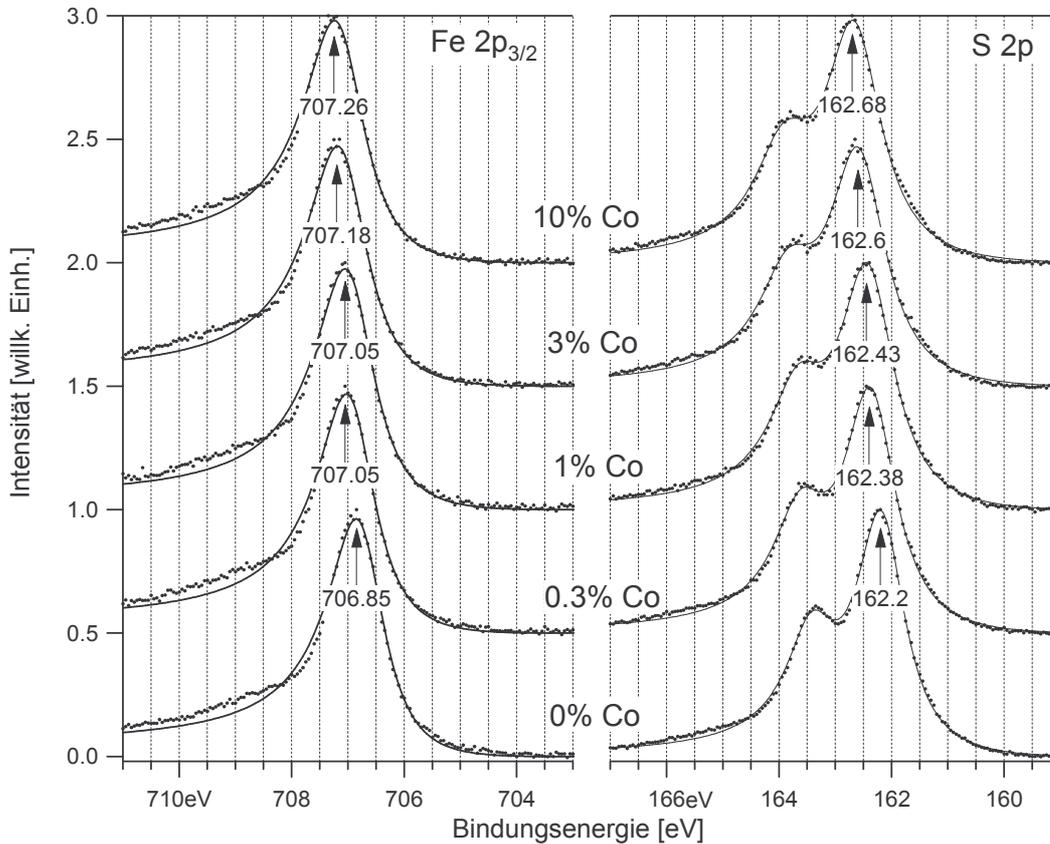


Fig. 8.15: Rumpfniveau-Energien bei verschiedenen Co-Anteilen.

Die Auswertung der HeII-Spektren erlaubt eine Bestimmung der Lage des Fermi-Niveaus an der Kornoberfläche (siehe Fig. 8.16). Bei der undotierten Probe liegt es ca. 140 meV oberhalb des Valenzbandes. Bei den dotierten Proben verschiebt sich die Lage des Fermi-Niveaus bezüglich der Valenzbandkante leicht in Richtung Valenzband, das Fermi-Niveau ist selbst bei der höchsten Dotierung an der Kornoberfläche 80 meV über dem Valenzband gepinnt (Fig. 8.17). Im Inneren des Korns muß das Fermi-Niveau jedoch abhängig von der Cobaltkonzentration bei den hohen beobachteten Ladungsträgerdichten dicht unterhalb oder sogar im Leitungsband liegen, d. h., es liegt an der Oberfläche eine Bandverbiegung von 800-1100 meV vor.

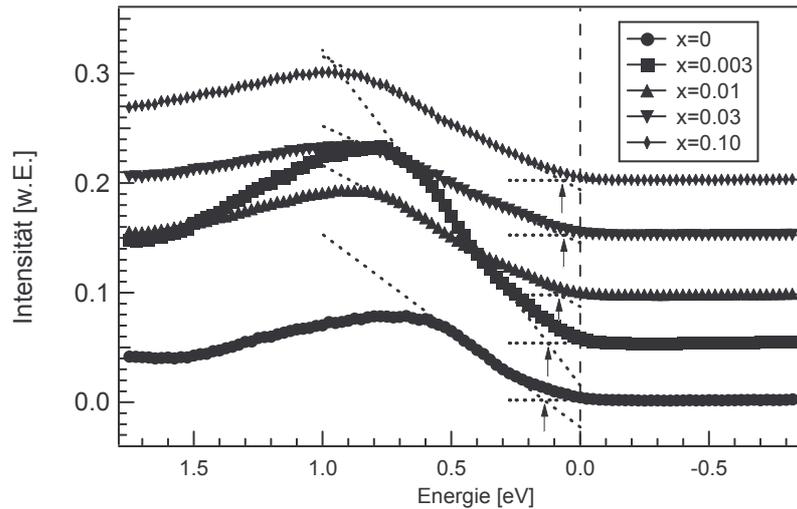


Fig. 8.16: HeII-Spektren im Bereich der Valenzbandkante bei verschiedenen Co-Anteilen.

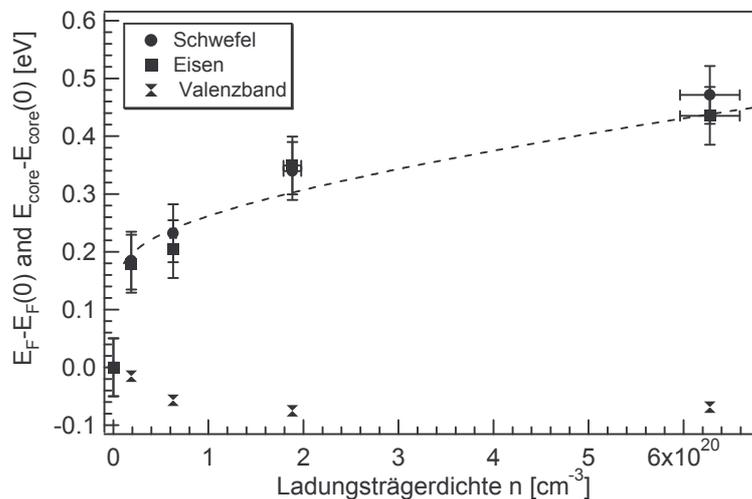


Fig. 8.17: Verschiebung der Rumpfniveaus von Eisen und Schwefel und der Valenzbandkante.

XPS- und UPS- Messungen liefern unterschiedliche Aussagen über die Veränderung des Fermi-Niveaus, da die Informationen aus verschiedenen Tiefen unterhalb der Oberfläche stammen. Es ist daher eine genauere Betrachtung des Potentialverlaufs nötig.

Ist bezüglich des intrinsischen Niveaus E_i die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche eines Kornes vom Fermi-Niveau im Inneren des Kornes verschieden, läßt sich der Potentialverlauf im Bereich der Oberfläche nach [120] mit folgendem Formalismus bestimmen: Mit den Abkürzungen

$$q\phi(z) = E_F - E_i(z) \qquad V(z) = \phi(z) - \phi_b$$

und Einführung der dimensionslosen Potentiale

$$u = q\phi / kT \qquad v = qV / kT \quad ,$$

ist die Poissongleichung

$$\frac{d^2v}{dz^2} = -\frac{e^2}{kT\epsilon\epsilon_0} (n_b - n_b e^v - p_b + p_b e^{-v}) \quad (8.17)$$

zu lösen. Der Indiz b steht jeweils für Potential bzw. Ladungsträgerdichte im Bulk.

Nach [121] kann die Poissongleichung ausgedrückt werden als:

$$\frac{d^2v}{dz^2} = \frac{1}{L^2} \left(\frac{\sinh(u_b + v)}{\cosh(u_b)} - \tanh(u_b) \right) \quad \text{mit} \quad L = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 (n_b + p_b)}} \quad . \quad (8.18)$$

Dies führt nach einer Integration zu dem nur noch numerisch zu lösendem Integral:

$$\frac{z}{L} = \int_s^v \frac{dv}{\mp F(u_b, v)} \quad \text{mit} \quad F(u_b, v) = \sqrt{2 * \left(\frac{\cosh(u_b + v)}{\cosh(u_b)} - v * \tanh(u_b) - 1 \right)} \quad . \quad (8.19)$$

Das „-“ - Zeichen gilt für $v > 0$.

Fig. 8.18 zeigt den mit diesem Modell berechneten Potentialverlauf, wobei in Übereinstimmung mit den UPS-Ergebnissen für alle Dotierungen ein an der Oberfläche etwa 100 meV über der Valenzbandkante gepinntes Fermi-Niveau angenommen wurde.

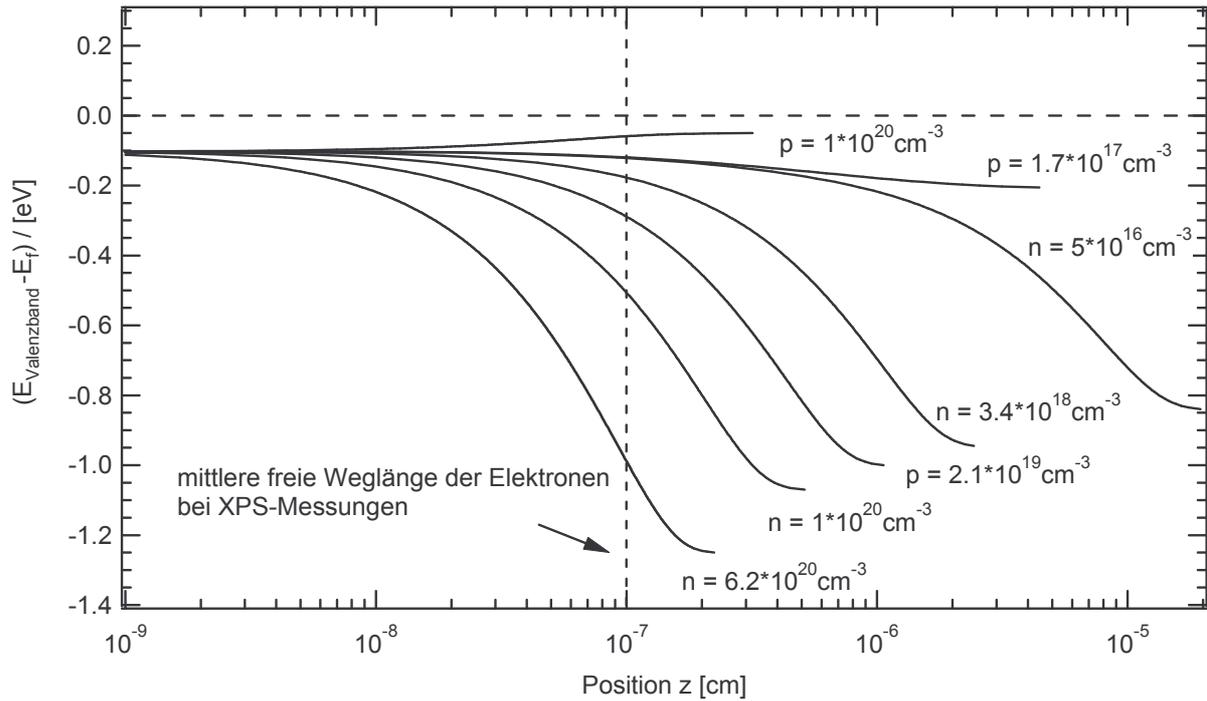


Fig. 8.18: Verlauf der Valenzbandkante bei nach Gl. 8.19 berechneten Potentialverlauf unter Annahme eines 100 meV über der Valenzbandkante gepinnten Fermi-Niveaus bei unterschiedlichen Bulk-Ladungsträgerdichten.

Die Photoelektronen bei den Energien der XPS-Messungen haben eine mittlere freie Weglänge von ca. 10 \AA . Fig. 8.18 zeigt, daß in diesem Bereich die Bandverbiegung noch nicht voll ausgebildet ist. Dies erklärt den relativ kleinen Unterschied der Bindungsenergien für die Rumpfniveaus von Eisen und Schwefel zwischen undotierter Probe und mit $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dotierter Probe. Es läßt sich aus den XPS-Messungen nicht entnehmen, ob bei der undotierten Probe das Korn p-artig oder n-artig ist, da für niedrige Dotierungen zwischen $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ der Potentialverlauf innerhalb der obersten 5 nm nahezu identisch ist.

8.6 Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen

Um den Einfluß der Dotierung auf Photoeffekte zu untersuchen, wurden orts aufgelöste TRMC-Messungen mit Anregungswellenlängen von 523 nm und 1047 nm durchgeführt. Die Anregungsenergie betrug bei 523 nm immer 2.3 μJ , bei Anregung mit 1047 nm 26 μJ . Bei der Anregung mit dem kürzerwelligen Licht beträgt die Absorptionslänge $1/\alpha$ ca. 20 nm, bei dem längerwelligen Licht dagegen 220 nm. Bei den vermessenen Proben mit Schichtdicken von 150 nm liefert das längerwellige Licht somit über die ganze Schicht gemittelte Informationen, wohingegen die Anregung mit 523 nm Informationen über den oberflächennahen Bereich liefert.

Bei beiden Anregungswellenlängen ist eine deutliche Steigerung der Signalintensität bei der dotierten Probe gegenüber der undotierten zu beobachten. Die durchschnittliche Signalthöhe der Mikrowellenamplitude erhöht sich von 1.5 mV (523 nm Anregungswellenlänge) bzw. 2 mV (1047 nm Anregungswellenlänge) bei der undotierten Probe auf 5.5 mV (523 nm Anregungswellenlänge) bzw. 10 mV (1047 nm Anregungswellenlänge) bei der cobaltdotierten Probe. Die Intensitäten des Mikrowellensignals bei den beiden Anregungswellenlängen lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, da die Anregungsenergien unterschiedlich sind. Selbst bei gleicher Anregungsintensität wäre ein Vergleich bei den hier betrachteten Proben nicht möglich, da durch die Schichtdicke von 150 nm bei Anregung mit 1047 nm nur ca. 50 % der Intensität überhaupt in der Schicht absorbiert werden. Der kleinere Intensitätsunterschied des TRMC-Signals zwischen dotierter und undotierter Probe bei Anregung mit 523 nm zeigt jedoch, daß die Ursache für das höhere TRMC-Signal dotierter Proben eher in den Volumeneigenschaften als den Oberflächeneigenschaften der Probe zu suchen ist.

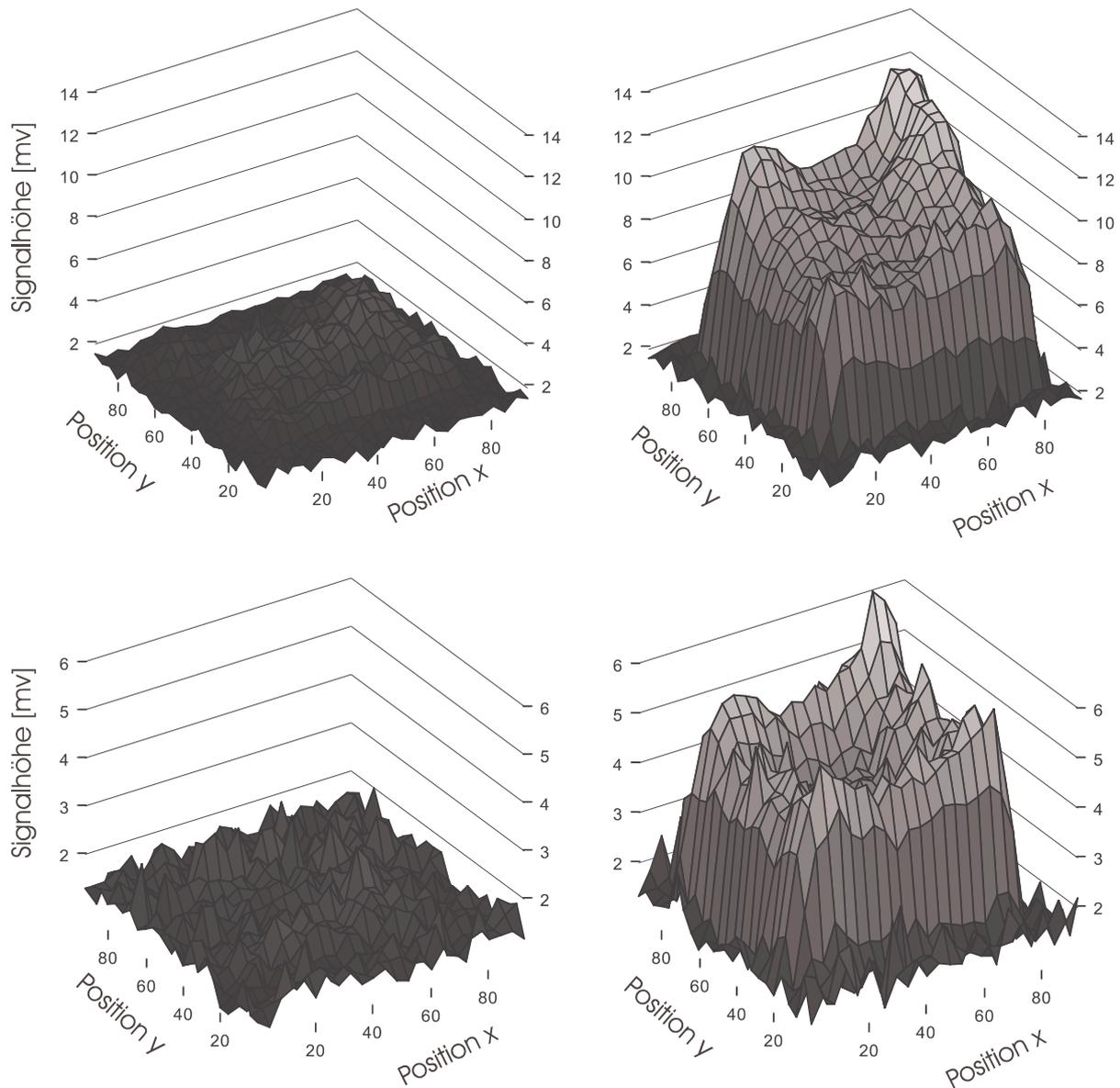


Fig. 8.19: TRMC-Amplitudenmaps von einer 150 nm dicken undotierten FeS_2 -Schicht (links) und einer 150 nm dicken $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S}_2$ -Schicht (rechts) auf einem $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großem Substrat bei Anregung mit 1047 nm (oben) und 523 nm (unten).

Die Erhöhung des Signals in der dotierten Probe spiegelt die erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger wider, die nach Gl. 5.3 im Prinzip linear in die Signalintensität eingeht. Eine quantitative Aussage über die Erhöhung der Beweglichkeit ist jedoch trotzdem nicht möglich, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß es bereits während der Anregung zu einer schnellen Rekombination der Ladungsträger kommt und nicht zwischen der Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerbeweglichkeit unterschieden werden kann. Bei dotierten Proben gibt die Intensität des TRMC-Signals in der Regel die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger

an. Dies sind für die dotierte Schicht Elektronen, wohingegen die undotierte Probe p-Leitung aufweist.

Bei beiden Anregungswellenlängen fallen Probenbereiche erhöhter Signalintensität auf. Der Unterschied zwischen Bereichen hoher und niedriger Signalintensität liegt bei etwa einem Faktor 1.5. Die örtliche Verteilung dieser Inhomogenitäten stimmt bei beiden Anregungswellenlängen überein. Als Ursache können Inhomogenitäten in der Schichtdicke ausgeschlossen werden, da sich die Inhomogenität dann nur bei Anregung mit 1047 nm bemerkbar machen sollte. In den Bereichen mit höheren Signalintensitäten haben die photoangeregten Ladungsträger also lokal eine höhere effektive Beweglichkeit. Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 8.2 ist eine höhere effektive Beweglichkeit mit einer höheren Cobaltkonzentration verbunden. Da diese Bereiche alle an Probenpositionen mit hohem y -Wert liegen, ist die Ursache wahrscheinlich in einem bei der Abscheidung entstandenen Cobaltgefälle in y -Richtung zu sehen.

Die Inhomogenitäten spiegeln sich im Map der Abklingzeiten für die dotierte Probe (Fig. 8.20) nicht wieder. Die Abklingzeiten liegen bei der 1047 nm-Anregungswellenlänge bei ca. 1-1.2 μ s. Bei der oberflächennahen Anregung mit 523 nm sind die Abklingzeiten nur etwa halb so groß.

Die Abklingzeit ist überraschend groß, bedenkt man, daß für undotierte Proben die Lebensdauer unter 10 ns liegt [28]. Ähnlich große Werte der Abklingzeiten wurden bisher nur bei Messungen an Einkristallen gefunden [28], selbst dort aber nur bei Anregung mit 1064 nm. Die oberflächennahe Anregung mit 532 nm ergab beim Pyriteinkristall nur Abklingzeiten unter 100 ns. Eine Ursache für die gemessenen hohen Abklingzeiten der Ladungsträger könnte die Raumladungszone an den Grenzflächen der Körner sein, die nach Kunst [28] die Lebensdauer durch Trennung der photoangeregten Ladungsträger erhöht. Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten hohen Abklingzeiten wäre der Einfang photogenerierter Ladungsträger in durch die Dotierung erzeugten Störstellen, die nach Ende der Anregung erst langsam wieder entleert werden. Dies wären dann wahrscheinlich akzeptorartige Zustände in der Bandlücke, die bei der Lage des Fermi-Niveaus im Volumen nahe der Leitungsbandkante mit Elektronen besetzt sind und Minoritätsladungsträger - also Löcher - aufnehmen könnten. Dieser Effekt wird z. B. bei n-dotiertem a-Si für das Ansteigen der Abklingzeiten mit zunehmender Dotierungskonzentration verantwortlich gemacht [122].

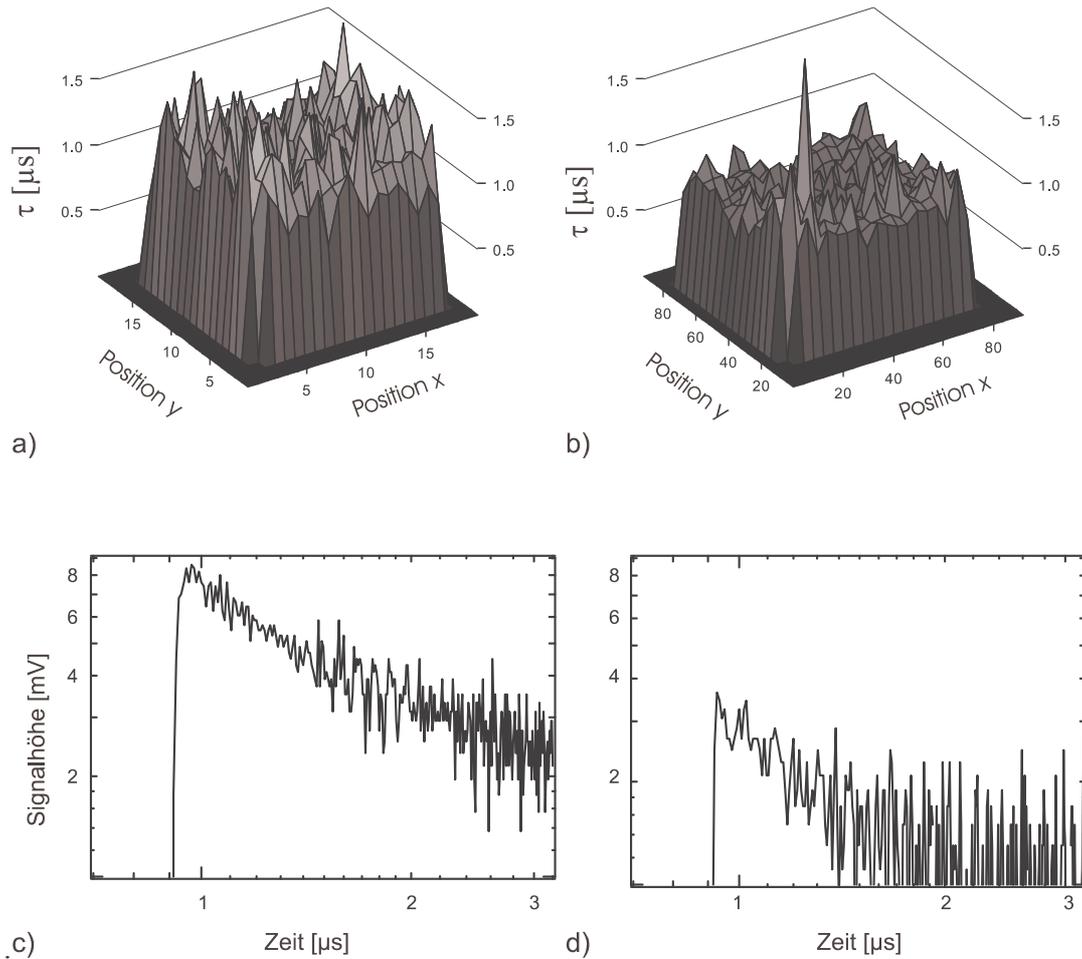


Fig. 8.20: a, b) Ortsaufgelöste Lebensdauer der photoangeregten Ladungsträger einer 150 nm dicken $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{S}_2$ -Schicht bei Anregung mit 1047 nm (a) und 523 nm (b); c, d) TRMC-Transienten derselben Schicht bei Anregung mit 1047 nm (c) und 523 nm (d).

Welcher dieser beiden Mechanismen für das Abklingverhalten in den dotierten Pyritschichten verantwortlich ist, läßt sich durch das Experiment nicht sicher entscheiden. Wäre die Raumladungszone an der Kornoberfläche die Ursache würde man die Erhöhung der Abklingzeit eher bei der oberflächennahen Anregung mit 523 nm erwarten. Die höheren Abklingzeiten treten jedoch bei der über die ganze Schicht reichenden Anregung mit 1047 nm auf. Im Inneren der Körner ist bei hohen Dotierungen jedoch keine Raumladungszone vorhanden, was für den Trapping-Mechanismus spricht. In beiden Fällen spiegelt die gemessene Abklingzeit des TRMC-Signals nicht die Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger wider, sondern die Rückdiffusion der im elektrischen Feld getrennten Ladungsträger bzw. die Emission der in Trappzuständen eingefangenen Ladungsträger. Altermatt zeigte in Simulationsrechnungen für Pyrit-Solarzellen [61], daß für Wirkungsgrade zwischen 10% und 15% Ladungsträgerlebensdauern von 10 ns bis 1000 ns benötigt werden. Diese Lebensdauer ist allerdings nicht mit der hier gemessenen langen Abklingzeit

vergleichbar, da im Falle des Trapping-Mechanismus trotz der langen Zeitspanne zwischen Erzeugung und Rekombination der Elektronen-Loch-Paare die Minoritätsladungsträger – also die Löcher – nicht diffundieren können und somit auch keine Photospannung aufgebaut werden kann.

8.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß Cobalt bis zu einer Konzentration von etwa $x = 0.10$ in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten als Donator wirkt. Die Ladungsträgerdichte steigt linear mit der Cobaltkonzentration an. Die elektrische Aktivierung der Ladungsträger beträgt dabei etwa 25 %. Der Übergang von der p-Leitung undotierter Schichten zur n-Leitung dotierter Schichten offenbart sich sowohl in der Messung des Hallkoeffizienten als auch in den Ergebnissen der Seebeck-Messungen. Die Hall-Messungen zeigen, daß ab Cobaltkonzentrationen von $x = 8 \cdot 10^{-3} \dots 1.5 \cdot 10^{-2}$ die n-Leitung dominiert. Dies entspricht Ladungsträgerdichten von $n = 5 \cdot 10^{19} \dots 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Der funktionale Zusammenhang von Cobaltkonzentration und Ladungsträgerdichte kann bei n-Leitung durch Gl. 8.4 beschrieben werden. Der Umschlagpunkt zur n-Leitung verschiebt sich mit steigender Schichtdicke bzw. Korngröße zu den kleineren Cobaltkonzentrationen. Der Übergang zur n-Leitung zeigt sich bei den Seebeck-Messungen bereits bei deutlich kleineren Cobaltkonzentrationen. Der Seebeckkoeffizient undotierter Schichten hat einen Wert von $S \approx 60 \mu\text{V/K}$ und ab $x = 0.015$ einen konstanten Wert von $S \approx -90 \mu\text{V/K}$. Er wechselt schon bei $x = 3 \cdot 10^{-3}$ das Vorzeichen. Ab dieser Konzentration erhöht sich auch die Leitfähigkeit der Schichten und steigt von ca. $3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf $180 (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei einer Cobaltkonzentration von $x = 0.08$. Der Anstieg verläuft etwas stärker als linear (Gl. 8.5), was die mit wachsender Dotierung steigende Beweglichkeit der Ladungsträger widerspiegelt. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur belegt ein halbleitendes Verhalten der $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten bis zur maximal untersuchten Cobaltkonzentration von $x = 0.08$. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von Ladungsträgerdichte und Korngröße und ihre Temperaturabhängigkeit zeigt, daß der Stromtransport durch den Transport über Barrieren an den Korngrenzen bestimmt wird. Diese entstehen durch die Besetzung von Oberflächen-Trapzuständen in der Bandlücke. Die Zahl der Trapzustände liegt mit $N_T \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ höher als in anderen Materialien und variiert im untersuchten Bereich nicht mit der Dotierungskonzentration oder Korngröße.

An der Oberfläche bleibt das Fermi-Niveau für alle Dotierungskonzentrationen etwa 100 meV oberhalb des Valenzbandes gepinnt. Für hohe Dotierungen liegt das Fermi-Niveau im inneren des Korn jedoch am Leitungsband, so daß an der Oberfläche eine Bandverbiegung von bis zu einem eV auftritt.

Qualitativ ergibt sich damit für die Bandstruktur bei unterschiedlichen Cobaltkonzentrationen das in Fig. 8.21 dargestellte Bild.

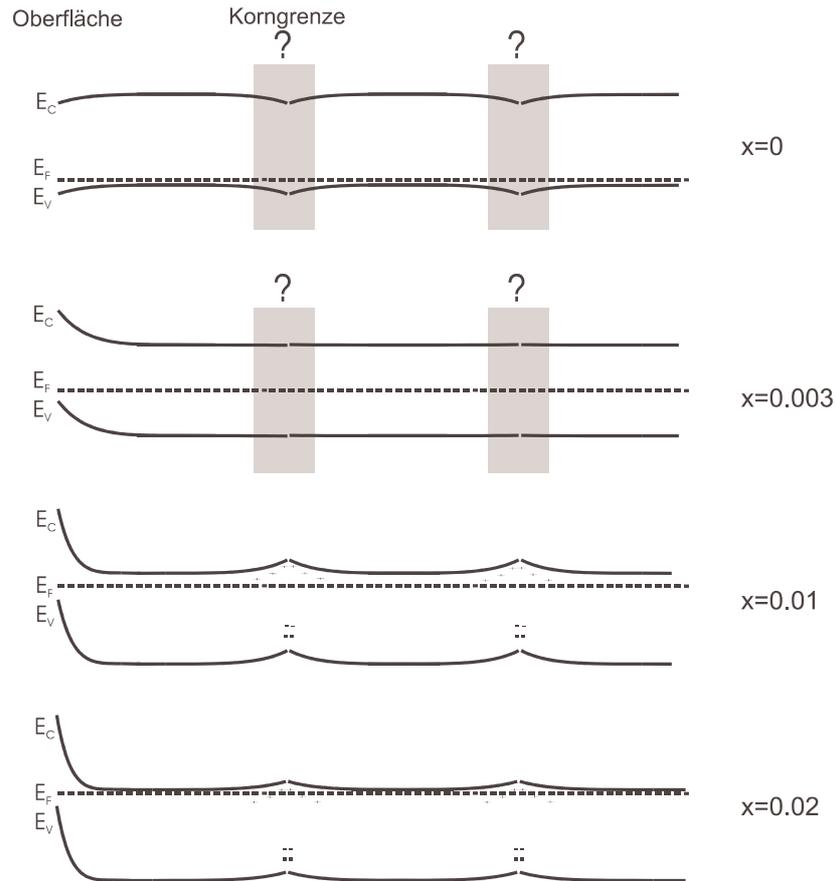


Fig. 8.21: Qualitativer Bandverlauf an der Oberfläche, im Korn und an den Korngrenzen von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ für verschiedene Cobaltkonzentrationen x . Für die grau unterlegten Bereiche können aus dieser Arbeit keine Aussagen getroffen werden.

Für den Verlauf der Bänder an den Korngrenzen im undotierten Fall und im Übergangsbereich von p- zu n-Leitung kann aus dieser Arbeit keine Aussage gewonnen werden. Hamdadou bestimmte in einer neueren Arbeit [18] an p-leitenden Pyritschichten für die Korngrenzen eine Barrierenhöhe von etwa 25 meV, wie sie deshalb hier eingezeichnet wurde. Im Übergangsbereich ist eine etwaige Barriere wahrscheinlich klein, da die Hall-Messungen zeigten, daß sowohl Elektronen als auch Löcher an der Leitung beteiligt sind. Bei n-Leitung zeigt sich in den Korngrenzen eine Barriere, die mit zunehmender Cobaltkonzentration kleiner wird.

8. Elektrische und optische Eigenschaften dotierter Pyritschichten

Die aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmte Absorption dotierter Schichten zeigte neben einer mit zunehmenden Cobaltanteil kleiner werdenden Bandlücke eine Zunahme der Absorption für Energien kleiner als die Bandlücke. Die Abnahme der Bandlücke ist zwar unerwartet groß, für eine Eignung von Pyrit für den Einsatz in Solarzellen jedoch kein Hinderungsgrund, da sie bei den in Absorberschichten maximal verwendeten Dotierungskonzentrationen maximal 20 meV beträgt.

9. Beeinflußung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung