

9 Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

In der verwendeten MOCVD-Anlage ist die obere Grenze der Wachstumstemperatur von 450 °C bestimmt durch den maximal möglichen Partialdruck des Schwefelprecursors, der über dem Zersetzungsdampfdruck des Schwefels an der Pyritoberfläche liegen muß. Frühere Arbeiten zeigen, daß sich die Kristallqualität und elektrischen Eigenschaften von durch Flash-Verdampfung von Pyrit erzeugten Schichten durch thermische Nachbehandlung im Temperaturbereich von 250 – 450 °C beeinflussen läßt [123]. In diesem Kapitel soll der Einfluß der thermischen Nachbehandlung bei einer deutlich über der Wachstumstemperatur liegenden Temperatur von 600 °C untersucht werden.

9.1 Probenbehandlung

Die thermische Behandlung der Pyritschichten erfolgte nach der Entnahme von den auf Quarzglas gewachsenen Proben aus dem MOCVD-Reaktor in zugeschmolzenen Quarzglasampullen ($l = 200$ mm, $\varnothing = 15$ mm, Wandstärke 1.5 mm) unter einer Schwefelatmosphäre. Die Schwefelatmosphäre wurde durch den Ampullen hinzugefügten Schwefel hergestellt, das bei 600 °C im wesentlichen als S_2 in der Gasphase vorliegt. Die Proben in den Ampullen wurden in einem Ofen auf die Temperatur $T_T = 600$ °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für jeweils eine Stunde belassen. Danach wurden die Ampullen vor dem Öffnen auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Schwefeldruck in den Ampullen wurde nach zwei verschiedenen Methoden eingestellt:

- (1) Vollständiges Verdampfen einer genau abgemessenen Schwefelmenge.
- (2) Hinzufügen von Schwefel im Überschuß bei unvollständigem Übergang in die Gasphase („Reservoirmethode“)

Bei der Methode des vollständigen Verdampfens wird die gesamte Ampulle auf eine konstante Temperatur aufgeheizt. Der Schwefelpartialdruck p_S kann dann näherungsweise durch die ideale Gasgleichung

9. Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

$$p_s = \frac{nRT}{V} \quad (9.1)$$

beschrieben werden. n ist dabei die Anzahl der in der Ampulle befindlichen Mole S_2 , R die allgemeine Gaskonstante und V das Volumen der Ampulle.

Der Nachteil dieser Methode liegt in der Notwendigkeit einer genauen Abwaage des Schwefels und der fehlerbehafteten Messung des Ampullenvolumens. Ihr Vorteil liegt darin, daß die gesamte Ampulle nur auf eine einzige Temperatur aufgeheizt werden muß. Bei der Reservoirmethode befindet sich das Schwefelreservoir auf einer Temperatur $T_S < T_T$ bei der der Schwefel nicht vollständig verdampft ist. Es stellt sich dann in der gesamten Ampulle ein der Temperatur T_S entsprechenden Gleichgewichtspartialdruck von S_2 über festem Schwefel ein.

Es wurden drei Serien von Temperungen durchgeführt und dabei jeweils ein Parameter variiert:

- a) Die 100 nm dicken, undotierten FeS_2 -Schichten wurden für jeweils eine Stunde bei $T_T = 600 \text{ °C}$ bei einem Schwefelpartialdruck von ca. 1 bar getempert, der durch die Menge des vollständig verdampften Schwefel eingestellt wurde. Das Ampullenvolumen betrug $V = 34 \text{ cm}^3$. Verändert wurde die Zusammensetzung der Ampullenatmosphäre vor der Temperung.

| Probe | Eingewogene Schwefelmenge | P_S / bar | Atmosphäre vor Zuschmelzen der Ampulle |
|-------|---------------------------|-------------|---|
| Jo49A | 33.86 mg | 1.1 | Ampulle vor Beladung evakuiert und bei 900 °C 24 h ausgeheizt, im Vakuum mit Schwefel beschickt |
| Jo49B | 30.78 mg | 1.0 | 10 vol% H_2 , 90 vol% N_2 , 200 mbar |
| Jo49C | 29.94 mg | 1.0 | 200 mbar Argon |

- b) Die Proben wurden für jeweils eine Stunde bei $T_T = 600 \text{ °C}$ in einem Zwei-Zonen-Ofen getempert. Der Schwefelpartialdruck wurde durch die Reservoirmethode eingestellt. Das Schwefelreservoir befand sich auf einer Temperatur von $T_S = 445 \text{ °C}$, was einem Schwefelpartialdruck von $p_S = 1 \text{ bar}$ entspricht. Es wurden Proben mit verschiedener Dotierung und Schichtdicke behandelt.

| Probe | Schichtdicke / nm | Cobaltkonzentration x |
|-----------|-------------------|-----------------------|
| Jo33A | 50 | 0.0024 |
| Jo55A & B | 100 | 0.000 |
| Jo78A | 50 | 0.080 |
| Jo83A | 100 | 0.080 |

c) Drei 50 nm dicke $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{S}_2$ - Schichten wurden eine Stunde bei $T_T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Der Schwefelpartialdruck wurde nach der Reservoirmethode eingestellt. Die Temperungen unterscheiden sich durch die Temperatur des Schwefelreservoirs ($T_S = 189 \text{ }^\circ\text{C}$, $246 \text{ }^\circ\text{C}$, $333 \text{ }^\circ\text{C}$) und die dadurch erzielten Schwefelpartialdrücke ($p_S = 2.5 \text{ mbar}$, 13 mbar , 113 mbar).

9.2 Strukturelle Effekte

Die gegenüber der Wachstumstemperatur erhöhte Temperatur während der Temperung erhöht die Beweglichkeit der Eisen- und Schwefelatome auf der Oberfläche und in den Korngrenzen. Sie können zu energetisch günstigeren Orten wechseln. Dadurch können die Körner wachsen, die den beweglichen Atomen die günstigsten Wachstumsflächen bieten. Es könnten durch die gegenüber der Wachstumstemperatur höhere Tempertemperatur prinzipiell auch andere Fe_xS_y -Phasen entstehen. Speziell bei den cobaltdotierten Proben ist auch das Entstehen von CoS_2 -Phasen durch Herausdiffundieren des Cobalts aus den dotierten Körnern möglich, wie es z. B. bei Neodym-dotierten Schichten beobachtet wurde [60]. Diese Effekte sollten im XRD-Spektrum nachweisbar sein.

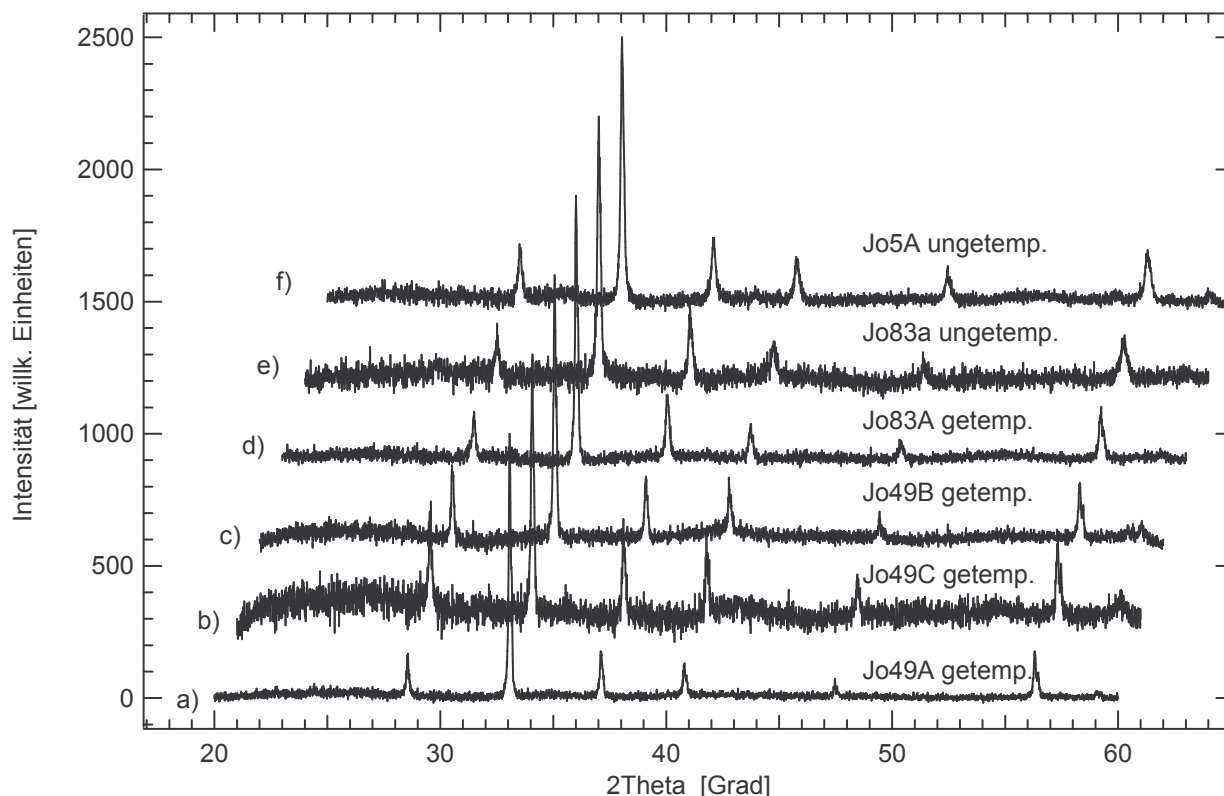


Fig. 9.1: Auf Peakhöhe des (002)-Peaks normierte XRD-Spektren getemperter (a-d) und ungetemperter (e + f) Pyritschichten. a) bis c) zeigt die Spektren der unter verschiedenen Atmosphären getemperten Proben. d) und e) zeigen das Spektrum einer $\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{S}_2$ -Schicht vor und nach dem Tempern. f) zeigt zum Vergleich eine unbehandelte, undotierte FeS_2 -Schicht.

Die in Fig. 9.1 gezeigten Spektren getemperter Proben zeigen, daß während der Temperung keine neuen Phasen entstehen. Ein deutlicher Effekt ist dagegen bei den Halbwertsbreiten und Maximalintensitäten der Peaks zu beobachten. Bei allen getemperten Schichten liegen diese unter denen einer entsprechenden ungetemperten Schicht. Die Halbwertsbreite ist über die Scherrer-Formel mit der durchschnittlichen Korngröße verknüpft. Fig. 9.2 zeigt die aus den Halbwertsbreiten berechneten Korngrößen. Da die Menge an Pyrit sich nicht vergrößert haben kann, bedeutet dies, daß kleine Körner oder vor der Temperung amorphe Bereiche während der Temperaturbehandlung mit den größeren epitaktisch verwachsen (Ostwald-Reifung).

9. Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

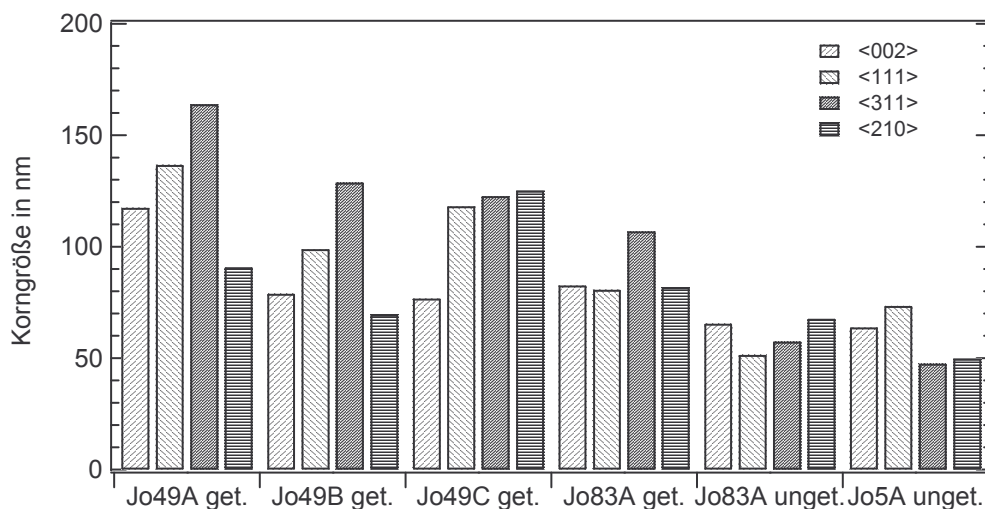


Fig. 9.2: Korngrößen vor und nach der Temperung, berechnet aus den Halbwertsbreiten von den vier stärksten Reflexen.

Betrachtet man die Intensitäten der Reflexe vor und nach der Temperung (Fig. 9.3) erhält man Aussagen über die Texturveränderung. Bei der dotierten Probe erhöhte sich die Peakhöhe für alle Reflexe nahezu gleichmäßig um etwa einen Faktor 1.8. Bei der undotierten Probe erhöhen sich die Peakhöhen der Reflexe weniger - um durchschnittlich den Faktor 1.4 - mit Ausnahme des 111-Reflexes, der seine Höhe um den Faktor 3.6 (bei schlechter Statistik) erhöhte.

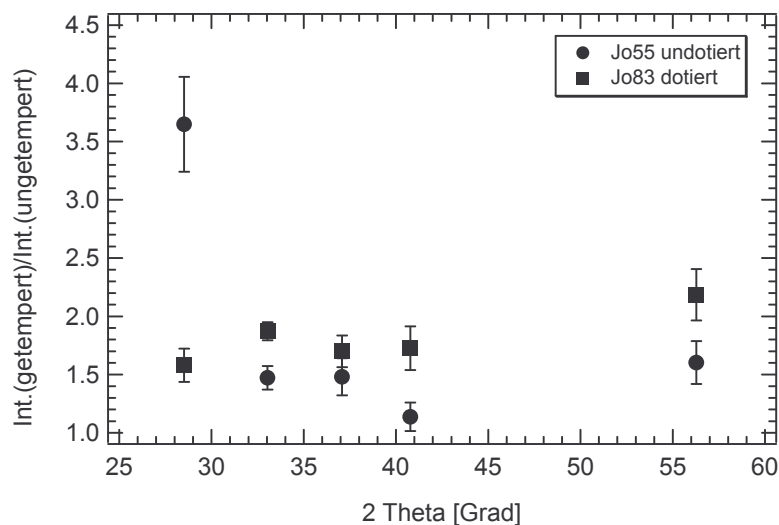


Fig. 9.3: Intensitätsänderung der XRD-Reflexe durch eine Stunde Temperung in Schwefelatmosphäre bei 600 °C / 1 h.

9. Beeinflußung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

Trotz der deutlichen Veränderungen in den Röntgenspektren durch Temperungen zeigen REM-Bilder der Proben vor und nach der Behandlung keine wesentlich unterschiedliche Morphologie der Oberfläche. Insbesondere läßt sich keine deutliche Vergrößerung der Körner beobachten. Die Körner erscheinen nach der Temperung jedoch an der Bruchkante deutlicher gegeneinander abgegrenzt zu sein. Die beobachteten Änderungen in den XRD-Spektren sind daher wohl hauptsächlich auf eine verbesserte Kristallinität im Bereich der Korngrenzen zurückzuführen.

Jo 55A

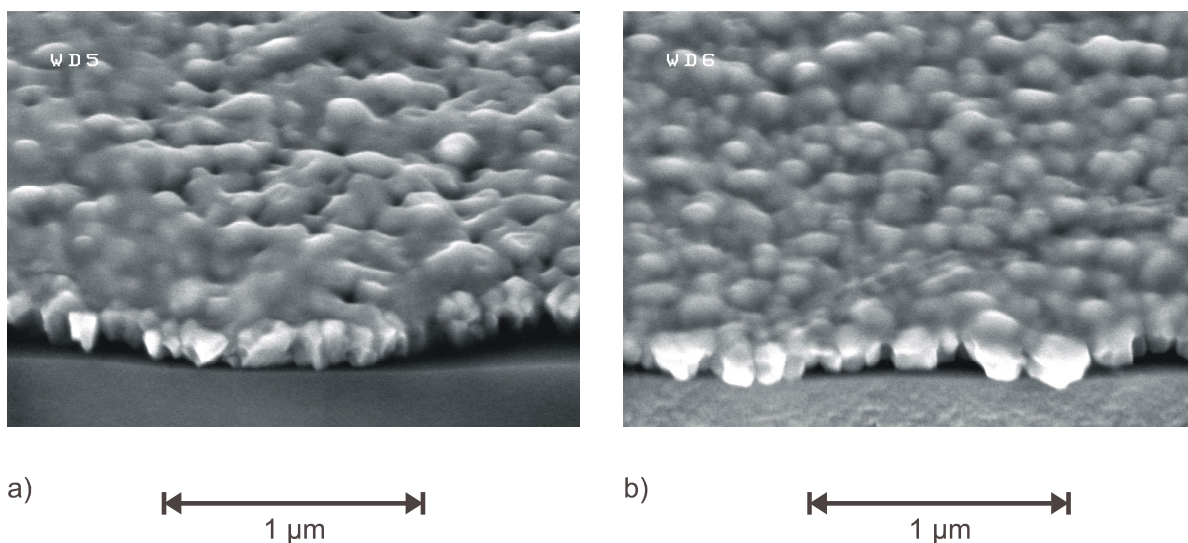


Fig. 9.4: Bruchkanten einer 100 nm dicken Schicht vor (a) und nach (b) einer Stunde Temperung bei 600 °C und einem Schwefelpartialdruck von 1 bar.

9.3 Elektrische Effekte

Neben den strukturellen Änderungen durch die Temperung sind deutliche Effekte bei den elektrischen Eigenschaften zu erkennen. Der spezifische Widerstand undotierter Proben erhöht sich, ebenso der Seebeck-Koeffizient (Fig. 9.5).

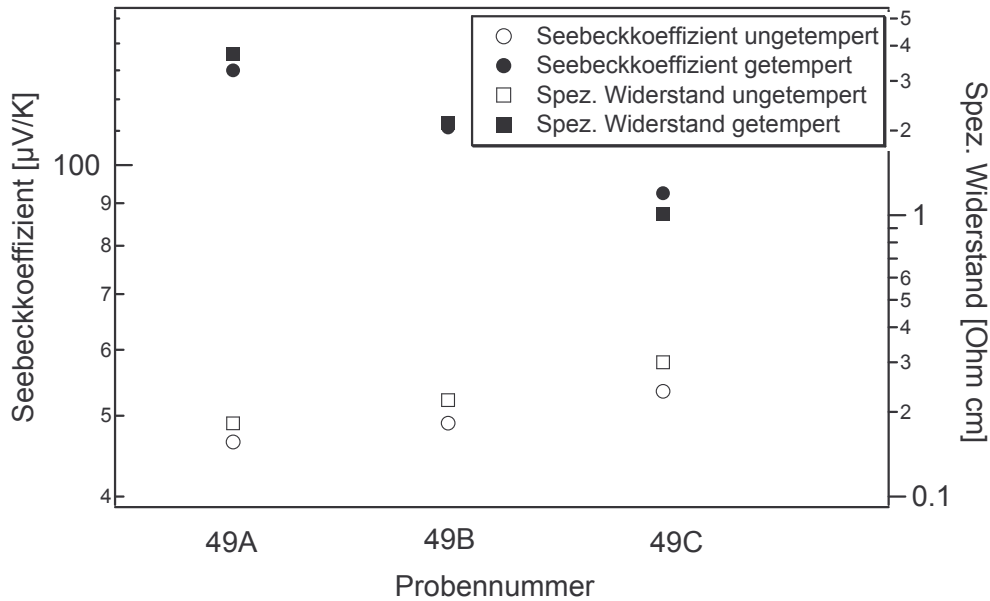


Fig. 9.5: Änderung des Seebeck-Koeffizienten und des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur undotierter Proben durch Temperung. Die Temperparameter finden sich in der Tabelle auf Seite 104.

Beide Effekte lassen sich als eine Abnahme der in undotierten Proben vorhandenen löcherartigen Ladungsträger deuten. Die stärksten Effekte sind bei der in reiner Schwefelatmosphäre behandelten Probe Jo49a zu erkennen, bei der sich durch die Behandlung der Seebeck-Koeffizient um den Faktor 2.8 erhöht. Nach Gleichung 8.9 (entarteter Fall) entspricht diese Änderung des Seebeck-Koeffizienten einer Reduzierung der Ladungsträgerdichte um ca. den Faktor 5. Die deutlich größere Erhöhung des spezifischen Widerstands um den Faktor 21 zeigt, daß die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger um den Faktor 4 abgenommen haben muß. Tendenziell zeigen die Proben Jo49B und Jo49C das gleiche Verhalten, die Beweglichkeiten verringern sich um den Faktor 2.8 bzw. 1.6. In Übereinstimmung damit können Hallbeweglichkeiten auch nach der Temperung nicht gemessen werden.

Die temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit zeigt sowohl bei den unbehandelten als auch bei den getemperten Proben eine thermische Aktivierung der Leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergie unbehandelter Proben von ca. 20 meV steigt nach der Behandlung auf 30 bis 40 meV. Die beiden getemperten Proben in Fig. 9.6 zeigen Unterschiede in der Leitfähigkeit trotz nominell gleicher Temperungen von einer Stunde bei 600 °C bei gleichem Schwefeldruck, obwohl unbehandelte Proben eine gute Reproduzierbarkeit in Höhe und thermischer Aktivierungsenergie zeigen. Diese könnten auf Ungenauigkeiten bei der

9. Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

Einstellung des Schwefelpartialdrucks über die Methode des vollständigen Verdampfens einer abgewogenen Schwefelmenge zurückzuführen sein. Es fällt auf, daß mit größerem Anstieg des spezifischen Widerstandes auch eine größere Änderung der Aktivierungsenergie verbunden ist.

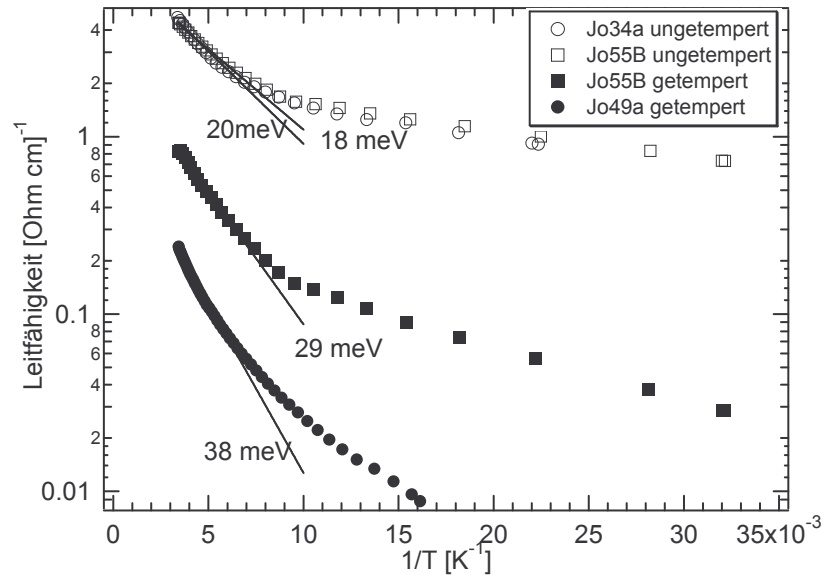


Fig. 9.6: Leitfähigkeit getemperter und ungetemperter Proben über der inversen Temperatur. Angegeben ist die Aktivierungsenergie für den Temperaturbereich von 290 K bis ca. 130 K.

Die Zunahme des spezifischen Widerstandes und des Seebeck-Koeffizienten dotierter Schichten hängt mit dem eingestellten Schwefelpartialdruck zusammen (siehe Fig. 9.7). Je höher der Schwefelpartialdruck, desto stärker erhöht sich der spezifische Widerstand.

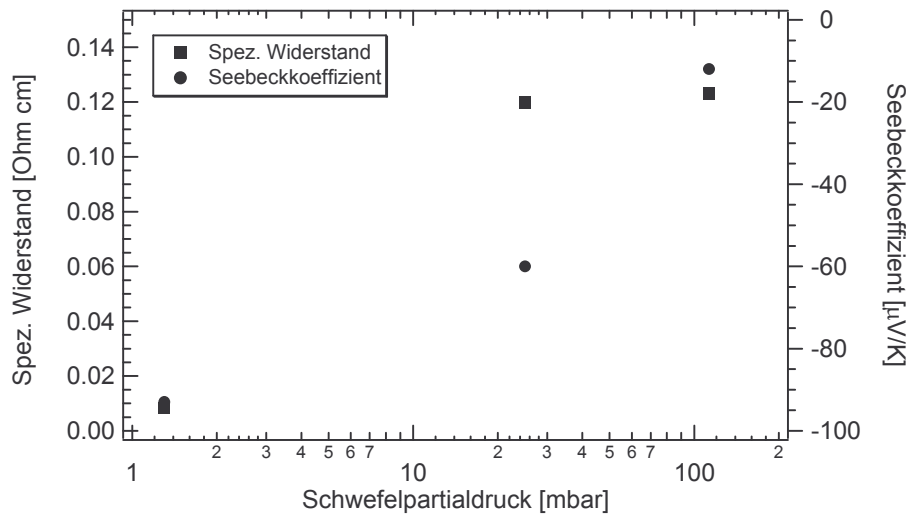


Fig. 9.7: Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient bei Raumtemperatur einer $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{S}_2$ -Schicht nach einer Stunde Temperung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion des eingestellten Schwefelpartialdrucks.

Qualitativ hat die Temperung dotierter Proben den gleichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften. Fig. 9.8 zeigt die Messungen an zwei Schichten $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ mit $x = 0.08$ und $x = 0.024$. Der spezifische Widerstand erhöhte sich bei beiden Proben. Die niedrig dotierte Probe zeigte vor und nach der Temperung keine meßbare Hallspannung. Die Hall-Ladungsträgerdichte der hochdotierten Probe wurde durch die Temperung um etwa einen Faktor zwei reduziert. Die wesentlich stärkere Abnahme der Raumtemperatur-Leitfähigkeit ist auf die gleichzeitige Reduzierung der Elektronen-Beweglichkeit zurückzuführen. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit nach Gl. 8.9. bestimmte Barrierenhöhe für die thermische Emission erhöht sich durch die Temperung von $\bar{V}_B = 10.5\text{ meV}$ ($\sigma_V = 3.7\text{ meV}$) auf $\bar{V}_B = 35\text{ meV}$ ($\sigma_V = 11\text{ meV}$). Die Änderung der Barrierenhöhe ist hauptsächlich auf die reduzierte Ladungsträgerdichte zurückzuführen. Die Bestimmung der Trapdichte in den Korngrenzen aus Ladungsträgerdichte und Barrierenhöhe nach Gl. 4.4 ist mit einem Meßfehler von etwa 25 % behaftet. Im Rahmen dieses Fehlers ist Trapdichte nach der Temperung unverändert.

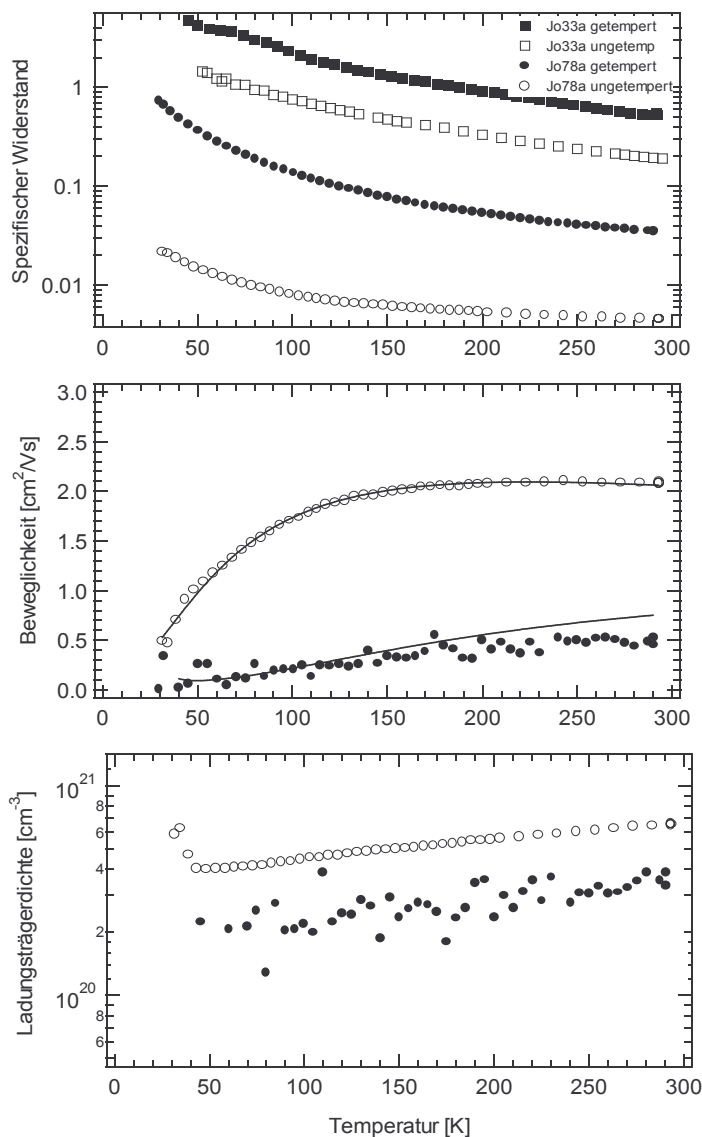


Fig. 9.8: Spezifischer Widerstand, Beweglichkeit und Hall-Ladungsträgerdichte einer $\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{S}_2$ -Schicht vor (offene Symbole) und nach der Temperung.

9.4 *Schlußfolgerungen*

Prinzipiell können die beobachteten Änderungen der elektrischen Eigenschaften der undotierten Proben auf drei Arten zustande kommen: durch Veränderung der Volumeneigenschaften der Schichten, durch Änderung der Korngrenzeigenschaften und durch eine Änderung der absoluten Korngrenzfläche zwischen den Körnern. Natürlich können auch alle Einflüsse gleichzeitig auftreten.

Versuche von Thomas, bei denen die Korngröße durch eine Veränderung der Wachstumsrate variiert wurde, zeigten, daß mit zunehmender Korngröße die Leitfähigkeit polykristalliner

9. Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

Schichten im Gegensatz zu den hier durchgeführten Versuchen zunahm [28]. Ein Modell zur Interpretation der unterschiedlichen Änderung der Leitfähigkeit mit der Korngröße ist in Fig. 9.9 skizziert: Bei der Temperung bleibt demnach die absolute Korngrenzfläche zwischen den Körnern erhalten, die Dicke einer schlecht kristallisierten oder amorphen Zwischenschicht verringert sich jedoch (a) in Fig. 9.9). Bei der Änderung der Korngröße durch eine Veränderung der Wachstumsrate bleibt die Dicke der Zwischenschicht konstant, die absolute Korngrenzfläche hingegen wird kleiner (b) in Fig. 9.9).

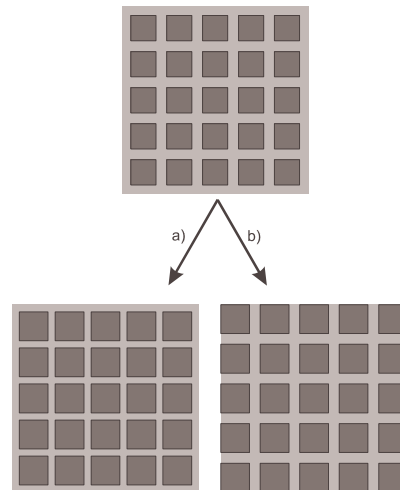


Fig. 9.9: Modell zum Einfluß der Korngröße: a) durch nachträgliche Temperung wird die Größe der Körner erhöht, die Dicke der Grenzschicht verringert sich; b) durch Variation des Eisenpartialdrucks während der Abscheidung wird die Korngröße erhöht, die Dicke der Grenzschicht bleibt konstant.

Die Erhöhung der Korngröße durch Variation der Wachstumsrate würde demnach zu Schichten führen, in denen der Stromtransport über weniger Barrieren stattfindet, wodurch die Leitfähigkeit steigt. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Schichten dagegen würde die Anzahl der beim Stromtransport zu überquerenden Barrieren konstant bleiben. Umso geringer die Leitfähigkeit bei einer festen Temperatur ist, desto höher muß bei konstanter zu überwindender Barrierenzahl die einzelne Barrierenhöhe sein. Eine größere Barrierenhöhe resultiert in einer stärkeren thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist (siehe Fig. 9.6).

Gestützt wird dieses Modell durch die Ergebnisse aus Abschnitt 9.3, wonach die Röntgenuntersuchungen auf höhere Korngrößen hinweisen, die im Elektronenmikroskop beobachtete Korngröße aber nach der Temperung nicht meßbar verändert ist.

9. Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung

Der Einfluß des verwendeten Schwefelpartialdrucks auf die Stärke der Veränderungen von Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient deutet ebenfalls darauf hin, daß diese nicht auf eine absolut verringerte Korngrenzfläche durch Korngrößenerhöhung zurückzuführen ist. Eine Verringerung der absoluten Korngrenzfläche sollte kaum vom Schwefelpartialdruck abhängen, solange der Schwefelpartialdruck über dem Zersetzungsdruck von Schwefel über Pyrit liegt. Ist dies der Fall, wird die Umkristallisierungsrate hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von Eisen und Schwefel an der Oberfläche und in den schlecht kristallisierten Bereichen bestimmt. Der Einbau von Schwefel-Defekten im neu kristallisierten Material und an der Oberfläche und damit die elektrischen Eigenschaften der Korngrenzregion können dagegen sehr wohl vom Schwefelpartialdruck beeinflusst werden.

Bei den dotierten Proben ist die Frage zu klären, wieso die Hall-Ladungsträgerdichte durch die Temperaturbehandlung sinkt. Ähnliche Ergebnisse gibt es auch aus Experimenten an Einkristallen, welche ein Umschlagen von n- nach p-Leitung bei der Temperung in Schwefelatmosphäre zeigen [44]. Ein Herausdiffundieren von Cobalt kann zwar mit den Röntgenuntersuchungen nicht nachgewiesen werden, ist aber auch nicht völlig auszuschließen. Mittels SIMS-Messungen fand Thomas Hinweise darauf, daß Cobalt sich bei der Temperung unter MOCVD-Standard-Bedingungen an der Grenzfläche Substrat/Schicht anreichert [28]. Eine weitere Möglichkeit wäre ein Verbleiben des Cobalts in der Schicht, jedoch auf elektrisch nicht aktiven Zwischengitterplätzen. In beiden Fällen ständen für das Auffüllen der Trapzustände nach dem Korngrenzmodell aus Abschnitt 8.2 weniger Ladungsträger zur Verfügung, was sich in einer auch experimentell beobachteten verringerten Hall-Beweglichkeit äußert.