

11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Herstellung von n-dotierten polykristallinen Pyritschichten durch MOCVD möglich ist. Unter Verwendung des metallorganischen Precursors Tricarbonyl-Nitrosyl-Cobalt konnten phasenreine Schichten $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ mit Cobaltanteilen von ca. $x = 1 \cdot 10^{-3}$ bis $x = 1 \cdot 10^{-1}$ präpariert werden. Der Anteil der Cobaltkonzentration hängt linear von der Konzentration des Cobaltprecursors in der Gasphase ab. Die kristallographischen Eigenschaften der dotierten Schichten entsprechen denen von reinen Pyritschichten, allerdings ist durch den Cobalteinbau die Gitterkonstante dotierter Schichten etwas vergrößert. Die Cobaltatome werden zum überwiegenden Teil auf Eisengitterplätzen eingebaut. Die Cobaltkonzentration der hergestellten Schichten wiesen bei Schichtdicken oberhalb von etwa 50 nm ein vertikales Gefälle auf. Dies kann auf eine zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung im Reaktor während der Abscheidung zurückgeführt werden, die bewirkt, daß der Cobaltprecursor teilweise schon vor Erreichen des Substrates thermisch zersetzt wird und sich an den Reaktorwänden niederschlägt. Dieses Phänomen ist durch die technischen Eigenschaften der Anlage bedingt und kann durch in Kapitel 7.5 vorgeschlagenen Umbauten beseitigt werden.

Die erfolgreiche Präparation von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten mit kontrollierter Cobaltkonzentration ermöglichte erstmals eine systematische Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften unterschiedlich dotierter polykristalliner Pyritschichten. Es konnte gezeigt werden, daß der Einbau von Cobalt ab Konzentrationen von $x = 3 \cdot 10^{-3}$ zu einem Umschlagen von Löcherleitung undotierter Schichten zur Elektronenleitung dotierter Schichten führt. Ab Cobaltkonzentrationen von etwa $x = 1 \cdot 10^{-2}$ ließen sich die Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten dieser Schichten über die Messung des Hallkoeffizienten bestimmen, d. h., die n-Leitung dominierte die p-Leitung. Dies ermöglichte eine obere Abschätzung der in undotierten Pyritschichten vorhandenen Ladungsträgerdichte im Korn zu etwa $p \lesssim 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt um etwa eine Größenordnungen unter dem für undotierte Schichten bisher nur aus Seebeckmessungen abgeschätzten Wert der Löcherdichte [28]. Die Abschätzung für undotierte Schichten spiegelte daher offensichtlich nicht die Ladungsträgerdichte für das gesamte Korn wider sondern eher die gegenüber dem Korninneren erhöhte Ladungsträgerdichte in einer Anreicherungsschicht an der Oberfläche. Die Untersuchung der Oberfläche mit Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) zeigte,

daß das Fermi-Niveau an der Oberfläche etwa 100 meV oberhalb des Valenzbandes auch bei Dotierungen bis zu $n = 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gepinnt bleibt. Dagegen lag das Fermi-Niveau der n-dotierten Schichten im Inneren des dotierten Kornes nahe bei der Leitungsbandkante. Die Schichten weisen damit an der Oberfläche eine starke Bandverbiegung auf, die sich dotierungsabhängig über die obersten 2-10 nm erstreckt.

Die Hall-Beweglichkeiten bei Raumtemperatur liegen bei $\mu = 1 \dots 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und waren deutlich höher, als für hochdotiertes Pyrit zu erwarten war. Die Beweglichkeit wird in den untersuchten Proben nicht durch die Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt. Vielmehr wird der laterale elektrische Transport in n-dotierten Schichten bestimmt durch die thermische Emission von Elektronen über Korngrenzenbarrieren. Diese entstehen durch das elektrische Feld von Elektronen, die in akzeptorartigen Haftstellen in den Korngrenzen lokalisiert sind. Die Analyse der temperaturabhängigen Beweglichkeit für verschiedene Dotierungen erlaubte erstmals aus elektrischen Messungen die Bestimmung der Dichte dieser Haftstellen zu etwa $N_t = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Wert liegt deutlich höher als bei anderen Halbleitermaterialien. So wurden etwa bei CuInSe_2 Trapdichten von etwa $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ gemessen [102]. Dieser Wert wurde jedoch bei Schichten mit deutlich kleinerer Dotierung bestimmt und viele Materialien weisen eine Zunahme der Trapdichte mit der Dotierungskonzentration auf [70, 73, 102]. In der vorliegenden Arbeit konnte im untersuchten Dotierungsbereich keine eindeutige Korrelation der Trapdichte mit der Dotierung festgestellt werden. Es ist aber nicht auszuschließen, daß sich auch bei Pyrit bei kleinere Dotierungen die Trapdichte reduziert. Die Ursache der hohen Trapdichte kann nach einem von Bronold vorgeschlagenen Modell durch Symmetriereduktion des Ligandenfeldes der Oberflächen-Eisenatome bedingt sein [103]. Dieses Modell sagt eine maximal mögliche Dichte der Trapzustände von $1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ voraus, die sich oberhalb des Valenzbandes befinden.

Zeitaufgelöste Mikrowellenreflexionsmessungen zeigten, daß die dotierten $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ -Schichten photoaktiv sind. Die Intensität des reflektierten Mikrowellensignals ist bei oberflächennaher Anregung um einen Faktor von 3.5, bei tiefergehender Anregung sogar um einen Faktor von 5 größer als bei undotierten Schichten. Dies kann auf eine in den dotierten Proben erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger zurückgeführt werden. In Übereinstimmung mit den elektrischen Messungen ist die Zunahme der Beweglichkeit im Inneren des dotierten Kornes größer als an der Kornoberfläche. Die aus dem zeitlichen Verlauf des Mikrowellensignals bestimmte Abklingzeit der optisch angeregten Ladungsträger lag bei etwa $1 \mu\text{s}$ und ist damit überraschend hoch. Undotierte Schichten wiesen dagegen nur

Abklingzeiten unter 10 ns auf. Die hohe Abklingzeit der Ladungsträger spiegelt wahrscheinlich nicht die Lebensdauer der angeregten Elektronen-Loch-Paare wider, sondern beruht auf dem schnellen Einfang und der langsamen Emission von Minoritätsladungsträgern in Zuständen innerhalb der Bandlücke. Eine Zunahme solcher Zustände innerhalb der Bandlücke konnte mit Messungen der Absorption im Wellenlängenbereich kleiner der Bandkantenenergie nachgewiesen werden. Damit verbunden wurde eine Verringerung der Bandlücke mit zunehmender Cobaltkonzentration von 0.95 eV bei undotierten Schichten auf etwa 0.85 eV bei Schichten mit einer Cobaltkonzentration von $x = 0.05$ bzw. $n = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet.

Es wurde gezeigt, daß sich die elektrischen Eigenschaften der MOCVD-gewachsenen Schichten nachträglich durch Temperung in Schwefelatmosphäre bei Temperaturen oberhalb der Wachstumstemperatur deutlich verändern lassen. Es konnten Änderungen des spezifischen Widerstandes um bis zu einem Faktor 20 bei undotierten Proben festgestellt werden. Auch bei dotierten Proben ist eine Zunahme des spezifischen Widerstandes beobachtet worden. Diese beruht zum einen auf der Abnahme der Beweglichkeit, zum anderen auch auf einer Reduzierung der Ladungsträgerdichte. Eine Reduzierung der Trapdichte in den Korngrenzen, die sich in einer Erniedrigung der Korngrenzenbarrieren bei gleicher Dotierungskonzentration äußern würde, wurde nicht beobachtet. Bei den undotierten Proben zeigte die Zunahme des Seebeck-Koeffizienten durch die Temperung ebenfalls eine Abnahme der lochartigen Ladungsträger. Ob aber auch die Beweglichkeit der Ladungsträger verändert wurde, konnte nicht sicher bestimmt werden, da eine direkte Messung der Beweglichkeit über den Hallkoeffizienten nicht möglich war.

Mit den Erkenntnissen aus der Abscheidung polykristalliner n-dotierter Schichten wurden Versuche durchgeführt, homoepitaktische pn-Übergänge mit n-dotierten Schichten auf natürlichen (001)-orientierten Pyritsubstraten herzustellen. Das homoepitaktische Wachstum gelang zwar, allerdings nur auf n-leitenden Substraten aus Spanien. Die vorhandenen p-leitenden Substrate aus Gavorrano (Italien) erwiesen sich wegen ihrer Mikrostruktur aus leicht zu einander verkippten Kristalliten für die Präparation einer für die Homoepitaxie geeigneten (001)-Oberfläche als ungeeignet. Mit polykristallinen, (001)-texturierten n-dotierten Schichten auf p-leitenden Substraten konnten trotzdem pn-Übergänge präpariert werden, die ein leicht sperrendes Verhalten aufweisen.

Betrachtet man die Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendung von Pyrit als Absorber in Dünnschicht-Solarzellen, so ist festzustellen, daß Cobalt ein geeigneter Dotant für die

Herstellung von n-dotierten Schichten ist. Sowohl die Photoaktivität als auch die Ladungsträgerbeweglichkeit wird durch die Dotierung mit Cobalt erhöht. Die Reduzierung der Bandlücke mit zunehmender Cobaltkonzentration ist bei den erforderlichen Dotierungskonzentrationen in Absorberschichten so klein, daß sie keine Beeinträchtigung der Eignung von Pyrit für photovoltaische Anwendung darstellt. Die Ladungsträgerdichte in den undotierten Proben erwies sich zwar als niedriger als bisher angenommen, ist aber für photovoltaische Anwendungen immer noch zu hoch. Ein Problem ist weiterhin die hohe Trapdichte in den Korngrenzen. Es konnte zwar gezeigt werden, daß sich die elektrischen Eigenschaften durch nachträgliche Temperung in Schwefelatmosphäre verbessern lassen, eine wesentliche Reduzierung der Trapdichte ist jedoch bisher nicht gelungen. Die Herstellung von pn-Übergängen mit cobaltdotierten Schichten erweist sich als schwierig, solange keine für die Homoepitaxie geeigneten p-leitenden Substrate vorhanden sind.

Für die zukünftige Forschung an Pyrit ergeben sich aus der vorliegenden Arbeiten eine Reihe von weiteren Aufgaben. Es muß weiterhin daran gearbeitet werden, die Ladungsträgerdichte in undotierten Schichten zu reduzieren. Dazu sollte versucht werden, die Abscheidung bei höheren Temperaturen durchzuführen. Dazu muß entweder ein Schwefelprecursor gefunden werden, der einen höheren Dampfdruck als TBDS besitzt und ebenfalls für die Abscheidung phasenreiner Pyritschichten geeignet ist, oder die MOCVD-Anlage so modifiziert werden, daß der Schwefelprecursor über eine geheizte Leitung in höherer Konzentration direkt in den Reaktor geführt werden kann. Die Anstrengungen zur Passivierung der Korngrenzenzustände müssen ebenfalls fortgeführt werden. Begleitend sollte der Einfluß der Korngrenzen durch eine Erhöhung der Korngrößen weiter verringert werden. Auch dafür ist eine Erhöhung der Wachstumstemperatur wünschenswert. Gelingt es, die Ladungsträgerdichte in undotierten Schichten zu senken, ist auch die Suche nach einem anderen Cobaltprecursor sinnvoll. Für kleinere Dotierungskonzentrationen sollte ein Precursor gefunden werden, der einen kleineren Dampfdruck als Tricarbonyl-Nitrosyl-Cobalt besitzt. Die Herstellung von pn-Übergängen sollte weiterhin versucht werden. Sinnvoll ist es, dazu die Homoepitaxie auf synthetischen Kristallen durchzuführen, bei denen die Kristallqualität und Ladungsträgerdichte reproduzierbarer ist als bei natürlichen Kristallen.