

Untersuchung der Uphill-Diffusion von Fremdatomen in Te-reichen II–VI Halbleitern

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von
Dipl. Phys. Jörg Kronenberg

Saarbrücken

(2012)

Tag des Kolloquiums: 22.03.2013

Dekanin/Dekan: Univ.-Prof. Dr. Christian Wagner

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Univ.-Prof. Dr. Rolf Pelster
Univ.-Prof. Dr. Thomas Wichert
Univ.-Prof. Dr. Uwe Hartmann
Dr.-Ing. Dara Feili

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur Durchführung von Diffusionsexperimenten direkt am Isotopenseparator ISOLDE am CERN aufgebaut, mit der erstmals die Elemente Na, K, Co, Ni, Pd, Pt und Au in Te-reichen II-VI Halbleitern im Hinblick auf ungewöhnliches Diffusionsverhalten untersucht wurden. Verwendet wurden die Radiotracer ^{24}Na , ^{43}K , ^{61}Co , ^{65}Ni , ^{103}Pd , ^{191}Pt und ^{193}Au , die einseitig in die Proben implantiert wurden. Entgegen der Elemente K und Pt wurde für Na, Pd und Au Uphill-Diffusion beobachtet, sofern die Probe unter dem Dampfdruck der Metallkomponente getempert wurde. Auch das Diffusionsverhalten der Übergangsmetalle Ni und Co hängt stark von der Präsenz eines externen Cd-Dampfdrucks ab, in diesem Fall wurden jedoch kastenförmige Diffusionsprofile beobachtet. Das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Na, Pd und Au auf der einen Seite und Ni und Co auf der anderen Seite wird mit den Ladungszuständen der interstitiellen Dotieratome im II-VI Halbleiter erklärt. Im Falle von Ag in CdTe bewirkt eine auf die implantierte Oberfläche aufgedampfte Metallschicht ebenso Uphill-Diffusion. Dieser Effekt konnte für verschiedene Metalle beobachtet werden und ist besonders stark ausgeprägt für eine Cu- oder Au-Schicht, weniger stark dagegen für eine Ni- oder Al-Schicht. Voraussetzung dafür ist CdTe mit geringem Defizit an Cd-Atomen. Verursacht wird die Uphill-Diffusion hierbei vermutlich durch, an der Metall/Halbleiter Grenzfläche freigesetzte, interstitielle Cd-Eigenatome.

Summary

In this thesis an apparatus for diffusion studies was built directly at the ISOLDE on-line mass separator at CERN. The diffusion of the elements Na, K, Co, Ni, Pd, Pt and Au was thereby investigated in Te-rich II-VI semiconductors for the first time by the radiotracers ^{24}Na , ^{43}K , ^{61}Co , ^{65}Ni , ^{103}Pd , ^{191}Pt and ^{193}Au . In contrast to K and Pt, uphill diffusion has been observed for the elements Na, Pd and Au in II-VI semiconductors, after implantation (60 keV) into one side of the crystal and subsequent annealing under the pressure of the metal component. Also the transition elements Ni and Co show a strong dependence of the diffusion behavior on the external Cd pressure, but the shapes of the concentration profiles differ significantly from those known for Ag and Cu. The different behavior of Na, Pd and Au, on the one hand, and Ni and Co, on the other hand, are proposed to be connected to the respective charge states of the dopants at interstitial positions in II-VI semiconductors. In case of CdTe, a metal layer evaporated onto the implanted surface significantly enhances the diffusion of the Ag atoms towards the opposite side of the crystal. This effect occurs for different metals and is particularly strong in case of a Cu- or Au-layer and less pronounced in case of a Ni- or Al-layer. It is proposed that this effect, which requires CdTe crystals with a small deficit of Cd atoms, is caused by Cd self-interstitial atoms that are released at the metal/semiconductor interface.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	III
1 Einleitung	5
2 Diffusion in II-VI Halbleitern	9
2.1 Defekte und Defektreaktionen.....	9
2.1.1 Intrinsische Defekte	12
2.1.2 Extrinsische Defekte	15
2.2 Grundlagen der Diffusion.....	18
2.2.1 Die Fickschen Gleichungen und deren Lösungen	18
2.2.2 Diffusionsmechanismen.....	20
2.2.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusion.....	22
2.2.4 Drift geladener Defekte.....	23
2.3 Numerische Simulation	24
3 Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Isotope	27
3.1 Messung des Diffusionsprofils mittels Radiotracer Technik	32
3.1.1 Vor- und Nachteile der Radiotracer Technik.....	33
3.1.2 Schichtenteilung durch mechanisches Polieren.....	34
3.1.3 Schichtenteilung durch Sputtern mittels Ionenstrahlen	36
3.2 Untersuchte Materialien	40
3.3 Probenpräparation	41
3.4 Implantation radioaktiver Isotope	43
3.5 Diffusionstempern	45
4 Uphill-Diffusion von Fremdatomen in Te-reichen II-VI Halbleitern	47
4.1 Bisherige Experimente	48
4.2 Uphill-Diffusion kurzlebiger Isotope in II-VI Halbleitern.....	56
4.3 Einfluss der Stöchiometrieabweichung	62
4.3.1 Auswirkung des Abkühlvorgangs auf die Diffusion von Ag in CdTe.....	62
4.3.2 Effekt der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Beobachtbarkeit der Uphill-Diffusion.....	64
4.3.3 Erzeugung eines Profils der Stöchiometrieabweichung relativ zur Diffusion des Dotieratoms	66
4.4 Diskussion	68
4.4.1 Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern	68
4.4.2 Einfluss des Abkühlvorgangs auf die Diffusion von Ag in CdTe	77
4.4.3 Einfluss der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Beobachtbarkeit der Uphill-Diffusion.....	77

4.4.4	Erzeugung eines Profils der Stöchiometrieabweichung relativ zur Diffusion des Dotieratoms	83
4.5	Zusammenfassung	84
5	Einfluss einer Metall/Halbleiter Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen.....	87
5.1	Bisherige Experimente	87
5.2	Effekt einer Metall/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen....	89
5.3	Diskussion	96
5.3.1	Einfluss auf die Diffusion von Ag	96
5.3.2	Einfluss auf die Diffusion von Cu	101
5.3.3	Einfluss auf die Diffusion von Au	103
5.4	Zusammenfassung	104
6	Diffusion der Elemente Ni und Co in II-VI Halbleitern.....	105
6.1	Bisherige Experimente	105
6.2	Kastenförmige Diffusionsprofile der Übergangselemente Ni und Co	105
6.3	Diskussion	108
6.4	Zusammenfassung	111
7	Zusammenfassung	113
8	Anhang	117
8.1	Aufbau einer on-line Diffusionskammer für Diffusionsmessungen mit kurzlebigen, radioaktiven Isotopen	117
8.1.1	Stand der Wissenschaft und Technik.....	117
8.1.2	Aufbau der on-line Diffusionskammer	118
8.1.3	Ionenquelle.....	124
8.1.4	Tiefeneichung	125
8.1.5	Ablauf eines on-line Diffusionsexperiments	127
8.1.6	Messung des Implantationsprofils von ¹¹¹ In in CdTe	128
8.1.7	Zusammenfassung.....	130
	Literaturverzeichnis.....	131
	Danksagung	137
	Eidesstattliche Erklärung.....	138

1 Einleitung

Halbleiter sind aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken, da elektronische Geräte ein wesentlicher Teil unserer Umgebung sind. Von der Entwicklung des Transistors im Jahre 1947 [1] über die ersten integrierten Schaltkreise zu PC-Prozessoren, dem Mobiltelefon und der Leuchtdiode: Entscheidend bei informationsverarbeitenden Geräten sind vor allem Halbleiterbauelemente aus Silizium, jedoch eignen sich diese aufgrund der indirekten Bandlücke des Siliziums nicht für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente und aufgrund der niedrigen Elektronenbeweglichkeit auch nicht für die Herstellung extrem schneller Bauelemente. Hierfür eignen sich III-V Halbleiter, wie z.B. Galliumarsenid, und II-VI Halbleiter, wie z.B. CdTe besser. So findet GaAs z.B. in Mobiltelefonen Anwendung. II-VI Halbleiter bieten dagegen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik, wie z.B. für Leuchtdioden [2, 3], Solarzellen [4, 5], Infrarot- [6, 7] und γ -Detektoren [8-10]. Reine Halbleiter besitzen bei Raumtemperatur meist eine geringe Leitfähigkeit und finden in der Technik nur in wenigen Ausnahmen wie z.B. in Reinst-Germanium-Detektoren Anwendung. Die Leitfähigkeit eines Halbleiters lässt sich gezielt verändern, wenn geringe Konzentrationen an Fremdatomen in den Halbleiter eingebaut werden, was z.B. durch Diffusion erfolgen kann. Daher spielen das Verständnis und die Kontrolle von Diffusionsprozessen in Halbleitern, ebenso wie in Metallen und Legierungen, für Wissenschaft und Technik eine bedeutende Rolle. Die technologische Bedeutung der Diffusion ist direkt ersichtlich z.B. bei der eben erwähnten gezielten Änderung der elektrischen Eigenschaften von Halbleitern durch Einbringen von Fremdatomen, aber auch z.B. bei der Randschichtenhärtung von Stahl durch das Einbringen von Kohlenstoff bzw. Stickstoff. Eng verbunden mit diesen technischen Fragestellungen ist die Bedeutung intrinsischer Defekte, wie z.B. Leerstellen und Zwischengitteratomen, die meist hoch mobil sind und mit extrinsischen Punktdefekten wie z.B. Dotieratomen in Halbleitern wechselwirken können. Insbesondere nehmen intrinsische Defekte in vielen Fällen direkt an den Diffusionsprozessen teil. Im Gegensatz zu Elementhalbleitern können in Verbindungshalbleitern durch Erzeugung geringer Stöchiometrieabweichungen im Vergleich zur Konzentration thermisch erzeugter Defekte hohe Konzentrationen von intrinsischen Punktdefekten erreicht werden. Solche Stöchiometrieabweichungen lassen sich z.B. durch thermische Behandlung unter dem Dampfdruck einer der Komponenten des Verbindungshalbleiters erzeugen.

Üblicherweise führt die Diffusion von Dotieratomen gemäß den Fickschen Gesetzen [11] ausgehend von der Quelle zu monoton abnehmenden Konzentrationsprofilen, was die Mehrheit der in der Literatur veröffentlichten Diffusionsuntersuchungen bestätigt. Im Gegensatz dazu konnte in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden, dass bei der Diffusion der Elemente Ag und Cu in CdTe ungewöhnliche Profilformen erzeugt werden können, bei denen es zu einer Diffusion aus einer Region mit geringer Dotieratom-Konzentration in eine Region mit höherer Dotieratom-Konzentration

kommt [12-17]. Ein solches Diffusionsverhalten ist generell selten aber dennoch unter dem Begriff „Uphill-Diffusion“ bekannt und wurde erstmals in Metallen von L.S. Darken im Jahre 1948 für die Kohlenstoffdiffusion in Austenit beobachtet [18].

Die Uphill-Diffusion wurde in II-VI Halbleitern bisher nur für die Elemente Ag und Cu untersucht, da bei der verwendeten Radiotracer Messmethode die Anzahl der nutzbaren Isotope aufgrund der Dauer eines Diffusionsexperimentes durch deren Halbwertszeit begrenzt ist. Da die Radiotracer vom Herstellungsort in das Messlabor transportiert werden, müssen sie eine Halbwertszeit von typisch länger als einem Tag aufweisen, was für die Isotope ^{67}Cu ($T_{1/2} = 2,6$ d) und ^{111}Ag ($T_{1/2} = 7,5$ d) der Fall ist. Die Einschränkung bezüglich der Halbwertszeit schließt speziell die Verwendung von Isotopen mit kürzeren Halbwertszeiten für Diffusionsmessungen aus. Um Diffusionsmessungen an Radiotracer mit Halbwertszeiten bis zu einer Stunde zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit eine Apparatur für die Durchführung von Diffusionsexperimenten direkt am on-line Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf aufgebaut. Dadurch konnte erstmals untersucht werden, ob die Dotieratome Na, K, Ni, Co, Pd, Pt und Au das Phänomen der Uphill-Diffusion unter externer Atmosphäre der Metallkomponente in Te-reichen II-VI Halbleitern zeigen. Dazu wurden die Radiotracer ^{24}Na ($T_{1/2} = 15,0$ h), ^{43}K ($T_{1/2} = 22,3$ h), ^{61}Co ($T_{1/2} = 1,65$ h), ^{65}Ni ($T_{1/2} = 2,52$ h), ^{103}Pd ($T_{1/2} = 8,47$ h), ^{191}Pt ($T_{1/2} = 2,9$ d) und ^{193}Au ($T_{1/2} = 17,7$ h) verwendet. Die untersuchten Elemente wurden jedoch nicht ausschließlich aufgrund ihrer Halbwertszeit ausgewählt. So gehört Na neben Li, Cu und Ag zu den Standard-Verunreinigungen in CdTe [19]. Über die Diffusion der magnetischen Übergangselemente Ni und Co in II-VI Halbleitern findet sich in der Literatur keine Information, obwohl das Verhalten der Übergangselemente in Halbleitern schon seit längerer Zeit auch im Hinblick auf magnetische Eigenschaften untersucht wird [20-25]. Für die meisten technischen Anwendungen von Halbleitern ist es erforderlich, die Oberfläche mit Metallen wie Pd, Pt und Au zu kontaktieren [26, 27], deren Diffusion in II-VI Halbleitern wurde jedoch bis auf Ausnahme von Au bisher nicht untersucht [12, 28-30].

Die Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen für Ag und Cu in CdTe, wie sie nach Tempern unter externer Cd-Atmosphäre beobachtet wird, ist sowohl qualitativ als auch quantitativ gut verstanden [12, 31]. So konnten durch numerische Simulation der gemessenen Ag-Profile Voraussetzungen identifiziert werden, unter denen sich Uphill-Diffusionsprofile bilden [32]. Da für diese numerischen Simulationen mangels experimenteller Studien bisher nur theoretische Annahmen zu Grunde liegen, war ein Schwerpunkt dieser Arbeit, einige wichtige Punkte dieser Modellergebnisse experimentell zu erhärten. So wird gezeigt, dass Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} notwendig ist, um Uphill-Diffusion beobachten zu können. Auch wird experimentell belegt, dass die gemessenen Uphill-Diffusionsprofile den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln und nicht durch den Abkühlvorgang von der Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur beeinflusst werden.

Der II-VI Halbleiter CdTe findet mitunter in Dünnschichtsolarzellen Verwendung, wofür dieser in einer Schichtstruktur mit dem II-VI Halbleiter CdS zu einem p-n Übergang kombiniert wird [33]. Zur elektrischen Kontaktierung der Solarzellen müssen

Metallschichten auf die Halbleiteroberfläche aufgebracht werden, die physikalischen Eigenschaften von Metall/Halbleiter Grenzflächen sind daher von besonderer Bedeutung. Dementsprechend finden sich in der Literatur zahlreiche Studien, in denen die elektronischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Metall/CdTe-Grenzflächen untersucht wurden [34, 35]. Dass eine Cu-Schicht jedoch auch einen starken Einfluss auf die Diffusion des Dotieratoms Ag in CdTe hat, wurde von V. Ostheimer [36] und H. Wolf *et al.* publiziert [37]. Dabei wurde eine 20 nm dicke Cu-Schicht auf die mit ^{111}Ag implantierte Oberfläche eines CdTe Kristalls aufgedampft. Nach anschließendem Tempern bei 550 K für 30 Minuten unter Vakuum befand sich nahezu das gesamte implantierte ^{111}Ag an der Rückseite der CdTe-Probe. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde von F. Wagner ein Modell der Ko-Diffusion vorgeschlagen [12, 38], bei dem die Metall-Atome selbst aus der Schicht in den Halbleiter diffundieren und dadurch die Ag-Dotieratome auf die Probenrückseite verdrängen.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die gezielte Untersuchung des Einflusses einer Metall/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen. Das Modell der Ko-Diffusion wird für die Metalle Cu und Au im Rahmen dieser Arbeit durch Diffusionsexperimente mit den Radiotracern ^{67}Cu bzw. ^{193}Au in CdTe ausgeschlossen, da deren Diffusionslängen viel zu gering sind, um die über einige 100 μm weit reichenden Effekte erklären zu können. Um ein Modell zu entwickeln, das die stark modifizierten Diffusionsprofile erklären kann, wird der Effekt einer Cu-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag -Dotieratomen in Te-reichem als auch Cd-reichem CdTe untersucht und es wird der Frage nachgegangen, ob der starke Einfluss einer aufgedampften Metallschicht auf die ^{111}Ag -Diffusion von der Ausgangsstöchiometrie der CdTe-Proben abhängt. Desweiteren wird gezeigt, dass auch andere Metallschichten die Diffusion von ^{111}Ag beeinflussen und dass das beidseitige Aufdampfen einer Au-Schicht zu Uphill-Diffusionsprofilen führt.

Um für Diffusionsexperimente auch radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten von weniger als einer Stunde zu erschließen, muss die Dauer eines Diffusionsexperiments, beginnend mit der Produktion des radioaktiven Isotops, soweit verkürzt werden, dass sie im Bereich weniger Halbwertszeiten des entsprechenden Isotops liegt. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit am Isotopenseparator ISOLDE am CERN eine Experimentieranlage („on-line Diffusionskammer“) aufgebaut. Diese neue Apparatur ermöglicht direkt nach der Implantation der Tracer-Isotope das Diffusionstempern, die Schichtenteilung mittels Ionensputtern sowie die Messung der Zerfallsstrahlung in ein und derselben Vakuumkammer, wodurch sich vor allem auch der Zugang zur Untersuchung der Diffusion von leichten Elementen, wie C, N und Al erschließt. Die on-line Diffusionskammer ist dabei nicht auf die Untersuchung der Diffusion in II-VI Halbleitern beschränkt, sondern eignet sich für die Untersuchung der Diffusion in beliebigen Festkörpern wie Metallen und Legierungen. Ein besonderes Interesse liegt dabei zum Beispiel in der Untersuchung der Selbstdiffusion von Aluminium, dessen Isotop ^{29}Al mit einer Halbwertszeit von 6,6 Minuten nur eine sehr kurze Messzeit erlaubt. Die technische Realisierung der on-line Diffusionskammer wird in dieser Arbeit beschrieben.

2 Diffusion in II-VI Halbleitern

Die Gruppe der II-VI Halbleiter beinhaltet Verbindungen von Elementen der Gruppe II (z.B. Zn, Cd, Hg) mit den Chalkogenen (O, S, Se, Te). Die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter CdTe und ZnTe kristallisieren beide in der kubischen Zinkblende-Struktur, deren Elementarzelle in Abbildung 1 am Beispiel von CdTe dargestellt ist. Sowohl das Cd- als auch das Te-Untergitter bilden dabei ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, so dass jedes Cd- bzw. Zn-Atom tetraedrisch von vier Te-Atome umgeben ist und jedes Te-Atom entsprechend von vier Cd- bzw. Zn-Atomen. Die Gitterkonstante beträgt für CdTe $a = 6,481 \text{ \AA}$ [39] und für ZnTe $a = 6,104 \text{ \AA}$ [40].

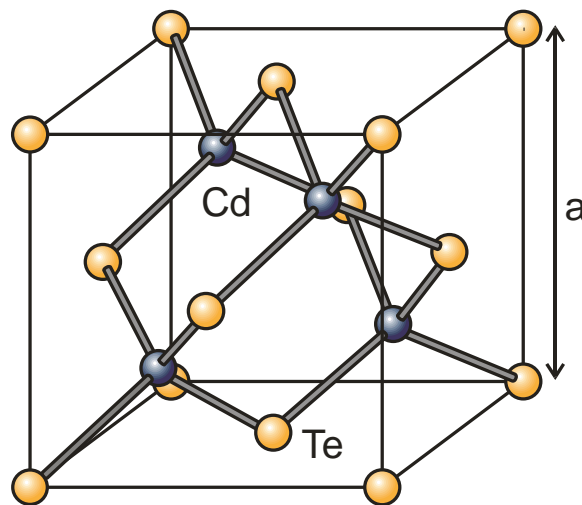


Abbildung 1: Kubisches Zinkblendegitter am Beispiel von CdTe mit Gitterabstand a .

Werden während des Kristallwachstums von CdTe zusätzlich Zn-Atome angeboten, so werden diese während des Zuchtprozesses statistisch über den Kristall verteilt auf Cd-Gitterplätzen eingebaut und man erhält die in dieser Arbeit untersuchte ternäre Verbindung $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, wobei x den Anteil der von Zn besetzten Cd-Gitterplätze beschreibt und Werte zwischen Null und Eins annehmen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ mit einer Zinkkonzentration von $x = 0,03$ untersucht.

2.1 Defekte und Defektreaktionen

In allen realen Kristallen treten Gitterdefekte auf, die in vier Klassen unterteilt werden können, wenn man als Ordnungskriterium die Dimension des Defektes wählt. In CdTe zählen zu den dreidimensionalen Defekten Cd- bzw. Te-Einschlüsse, Korngrenzen gehören zu den zweidimensionalen und Versetzungen zu den eindimensionalen Defekten. Unter nulldimensionalen Defekten versteht man einerseits Fremdatome und

andererseits inkorrekt eingebaute Matrixatome. Damit lassen sich diese sogenannten Punktdefekte in intrinsische und extrinsische Defekte unterteilen.

Im Laufe dieser Arbeit wird die Diffusion von Gruppe IA- sowie IB-Elementen und von Übergangsmetallen in CdTe, $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ und ZnTe untersucht. Der Einfachheit halber sollen in den folgenden Kapiteln die in dieser Arbeit berücksichtigten Punktdefekte sowie deren thermodynamisches Verhalten anhand des Beispiels von Ag in CdTe diskutiert werden. Die Beschreibung folgt dabei der Arbeit von R. Grill und A. Zappettini [41].

Die Erzeugung eines Defektes Y_i erfordert Energie, was zu einer Erhöhung der freien Enthalpie sowie der Mischungsentropie führt. Ist die Konzentration $[Y_i]$ des Defektes Y_i in einem verdünnten System so gering, dass die stöchiometrische Zusammensetzung des Kristalls nicht signifikant verändert wird, kann diese quantitativ mit Hilfe der Bildungsenergie $F(Y_i)$ und dem chemischen Potential $\mu(Y_i)$ beschrieben werden:

$$[Y_i] = C_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{F(Y_i)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\mu(Y_i)}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Dabei ist $C_{i,0}$ die Dichte der für den Einbau des Defektes Y_i verfügbaren Gitterplätze. Auch die Konzentration von Elektronen und Löchern lässt sich mit Gleichung (2.1) beschreiben, wobei die Dichte der verfügbaren Gitterplätze durch die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes (Elektronen) und Valenzbandes (Löcher) ersetzt werden muss. Der Begrifflichkeit halber werden im Folgenden auch Elektronen und Löcher als Defekte betrachtet.

Im Allgemeinen liegen in einem Kristall verschiedene Defekte gleichzeitig vor, so dass es zu Wechselwirkungen zwischen diesen kommen kann, was in neuen Defekten und Defektkomplexen oder aber in der Kompensation von Defekten resultieren kann. Dazu muss ein Teil der Defekte beweglich sein, was hinreichend hohe Temperaturen erfordert. Wechselwirken die elektrisch neutralen Defekte Y_i^0 und Y_j^0 miteinander zu einem elektrisch neutralen Defektkomplex Y_i^0 , in dem die Defekte Y_i^0 und Y_j^0 genau einmal vorkommen, so wird die Defektreaktion über folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Befindet sich das System im lokalen thermischen Gleichgewicht, so lässt sich die Reaktionsgleichung der Defektkonzentrationen quantitativ beschreiben durch:

$$[Y_i^0] = k [Y_i^0] [Y_j^0]. \quad (2.3)$$

Dabei stellt k die Gleichgewichtskonstante dar.

Unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.1) lässt sich daraus ein Zusammenhang zwischen den chemischen Potentialen der elektrisch neutralen Defekte herleiten:

$$\mu(Y_i^0) + \mu(Y_j^0) = \mu(Y_i^0). \quad (2.4)$$

Für die Gleichgewichtskonstante k folgt dann:

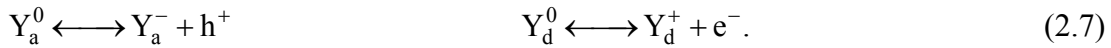
$$k = \exp\left(\frac{F(Y_i^0) + F(Y_j^0) - F(Y_l^0)}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Aus Gleichung (2.4) folgt, dass zur Beschreibung der drei Defektkonzentrationen zwei chemische Potentiale genügen. Allgemein gilt also, dass bei n vorhandenen Defekten, die über m Reaktionen miteinander verknüpft sind, $n-m$ chemische Potentiale genügen, um die Konzentrationen aller n Defekte zu beschreiben. Zugleich bleiben noch $n-m$ Linearkombinationen von Defektkonzentrationen $[\tilde{x}_n]$ übrig, deren Wert sich aufgrund von Defektreaktionen nicht ändert. Zwischen diesen reaktionsunabhängigen Defektgrößen \tilde{x}_n und den linear unabhängigen chemischen Potentialen $\tilde{\mu}_n$ besteht folgender differentieller Zusammenhang:

$$d\tilde{x}_n = \sum_j \frac{\partial \tilde{x}_n}{\partial \tilde{\mu}_j} d\tilde{\mu}_j = \sum_j Y_{n,j} d\tilde{\mu}_j. \quad (2.6)$$

Durch eine geeignete Linearkombination für \tilde{x}_j lässt sich erreichen, dass die Jacobi-Matrix $Y_{n,j}$ symmetrisch ist.

Handelt es sich bei dem betrachteten Defekt um einen Akzeptor (oder Donator), welcher verschiedene Ladungszustände annehmen kann, so lassen sich deren Konzentrationen analog in einer Defektreaktion schreiben als:



Diese Umladung lässt sich mit Hilfe der elektrochemischen Potentiale beschreiben als:

$$\mu(Y_a^0) = \mu(Y_a^-) + \mu(h^+) \quad \mu(Y_d^0) = \mu(Y_d^+) + \mu(e^-). \quad (2.8)$$

Hierbei hängt das elektrochemische Potential der Elektronen $\mu(e^-)$ mit der Fermi-Energie μ_F zusammen über $\mu(e^-) = \mu_F - \mu_i$, mit dem intrinsischen Fermi-Niveau

$$\mu_i = \frac{1}{2} E_g - \frac{3}{4} \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right).$$

Hierbei sind E_g , m_n^* und m_p^* die Bandlückenenergie sowie die effektiven Massen von Elektronen und Löchern. Da Elektronen und Löcher nach folgender Reaktionsgleichung rekombinieren können:



gilt für die Potentiale der freier Ladungsträger:

$$\mu(e^-) + \mu(h^+) = 0. \quad (2.10)$$

Die Bedingung der Ladungsneutralität ergibt einen weiteren Zusammenhang zwischen den Defektkonzentrationen, der sich formulieren lässt als:

$$\sum q [Y_a^{q-}] + [e^-] = \sum q [Y_d^{q+}] + [h^+]. \quad (2.11)$$

Hierbei wird über alle vorhandenen Defektarten summiert, der Faktor q berücksichtigt, dass auch mehrfach geladene Defekte auftreten können.

Die Konzentrationen der geladenen Defekte lassen sich über die Fermi-Energie wie folgt berechnen:

$$\left[Y_a^{q-} \right] = \left[Y_a^0 \right] \cdot \frac{g_a^{q-}}{g_a^0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1} + \dots + E_{a,q}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{q \cdot \mu_F}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

und

$$\left[Y_d^{q+} \right] = \left[Y_d^0 \right] \cdot \frac{g_d^{q+}}{g_d^0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{d,1} + \dots + E_{d,q}}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{q \cdot (E_g - \mu_F)}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

wobei $E_{a,j}$ ($E_{d,j}$) die Ionisationsenergie und g_a^j (g_d^j) den Entartungsfaktor des q -fach geladenen Akzeptor- (Donator-) Zustandes des Defektes beschreiben.

Um die Konzentration geladener Defekte nach Gleichung (2.1) zu berechnen, sind die Bildungsenergien der geladenen Defekte Y_i^q auf Basis der Bildungsenergien der entsprechenden neutralen Defekte Y_i^0 folgendermaßen zu berechnen:

$$F\left(Y_i^q\right) = F\left(Y_i^0\right) \mp \sum_{j=1}^q E_j\left(Y_i\right) - k_B T \cdot \ln\left(\frac{g_{Y_i}^q}{g_{Y_i}^0}\right). \quad (2.14)$$

Die Vorzeichen entsprechen jeweils Donatoren und Akzeptoren und $E_j(Y_i)$ stellt das j -te Energieniveau des Defektes Y_i in der Bandlücke dar, welches hier vom intrinsischen Fermi-Niveau μ_i aus gemessen wird.

Liegen mehrere Defekte vor, die sich gegenseitig beeinflussen können, werden deren Diffusionsflüsse J_i durch die Onsager Beziehung beschrieben [42, 43]:

$$J\left(Y_i\right) = -\sum_j L_{i,j} \cdot \frac{d}{dx} \mu\left(Y_j\right). \quad (2.15)$$

Demnach hängt der Fluss jedes Defekts im Allgemeinen von den Gradienten der chemischen Potentiale aller beteiligten Defekte ab, die Proportionalitätskonstanten sind in der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten L_{ij} mit $L_{ij} = L_{ji}$ [42] zusammengefasst. Ist die L -Matrix diagonal, so folgen alle Defekte unabhängig voneinander dem ersten Fickschen Gesetz und für die Koeffizienten L_{ii} ergibt sich:

$$L_{ii} = D\left(Y_i\right) \cdot \left[Y_i\right] \quad (2.16)$$

mit den Diffusionskoeffizienten $D(Y_i)$.

2.1.1 Intrinsische Defekte

In einem Verbindungshalbleiter kann durch die Erzeugung einer Stöchiometrieabweichung eine im Vergleich zu rein thermisch erzeugten intrinsischen Defekten deutlich höhere Konzentration von intrinsischen Punktdefekten erreicht werden. Dies lässt sich z.B. dadurch realisieren, dass man den Verbindungshalbleiter während der Zucht oder während einer nachfolgenden thermischen Behandlung dem Dampfdruck einer seiner Komponenten aussetzt. Da in CdTe die intrinsischen Defekte auf dem Te-

Untergitter eine höhere Bildungsenergie aufweisen als auf dem Cd-Untergitter [44], werden im Folgenden nur die intrinsischen Defekte des Cd-Untergitters betrachtet und das Te-Untergitter wird als perfekt angenommen. Demnach sind die für diese Arbeit relevanten intrinsischen Defekte des Cd-Untergitters die Cd-Leerstellen (V_{Cd}) sowie die Cd-Zwischengitteratome (Cd_i). Für eine ausführliche Übersicht über mögliche intrinsische Defekte in II-VI Halbleitern sei auf die Arbeit von G.F. Neumark verwiesen [45].

Das Cd-Zwischengitteratom

Cd-Atome können sich auf Zwischengitterplätzen einbauen (siehe Abbildung 2), wo sie in drei verschiedenen Ladungszuständen und auf zwei unterschiedlichen interstitiellen Gitterplätzen vorliegen können: a) in der Mitte eines Te-Tetraeders oder b) in der Mitte eines Cd-Tetraeders. Die Bindungsenergien der beiden Einbauplätze unterscheiden sich nur geringfügig [46]. Aus Gleichung (2.1) folgt für die Cd_i -Konzentration:

$$\begin{aligned} [Cd_i^0] &= [Cd_{i,1}^0] + [Cd_{i,2}^0] \quad \text{mit} \\ [Cd_{i,A}^0] &= C_0 \cdot \exp\left(-\frac{F(Cd_{i,A}^0)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu(Cd_i^0)}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei $A = \{1,2\}$.

In CdTe kann das interstitielle Cd-Atom zwei weitere Ladungszustände annehmen, da es einen zweifach ionisierbaren substitutionellen Donator darstellt. Für die Konzentration der q -fach geladenen Cd-Zwischengitteratome folgt nach Gleichung (2.13):

$$[Cd_{i,A}^{q+}] = [Cd_i^0] \cdot \frac{g_{Cd_{i,A}^{q+}}}{g_{Cd_{i,A}^0}} \cdot \exp\left(\frac{\sum_{k=1}^q E(Cd_{i,A}^{k+}) - q \cdot (\mu_F - \mu_i)}{k_B T}\right). \quad (2.18)$$

Hierbei entsprechen $Cd_{i,A}$ mit $A = \{1,2\}$ den beiden ungleichen interstitiellen Einbauplätzen, $E(Cd_{i,1}^k)$ und $E(Cd_{i,2}^k)$ repräsentieren die Energieniveaus gemessen vom intrinsischen Fermi-Niveau und $g_{Cd_{i,A}^{q+}}$ ist der Entartungsfaktor des q -fach geladenen Donatorzustandes. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Unterscheidung zwischen den beiden Einbauplätzen verzichtet.

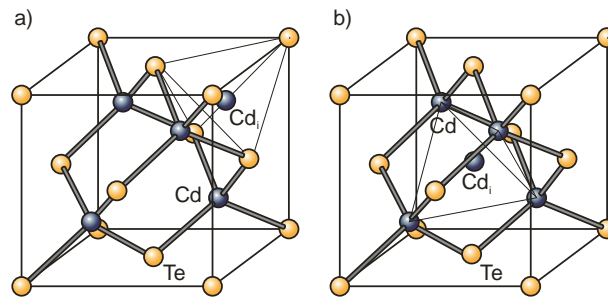


Abbildung 2: Lokale Struktur des interstitiellen Cd-Defektes Cd_i mit den möglichen interstitiellen Einbauplätzen: a) in der Mitte eines Te-Tetraeders und b) in der Mitte eines Cd-Tetraeders.

Die Cd-Leerstelle

Die Cd-Leerstelle, deren lokale Struktur in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist, besteht aus einem unbesetzten Cd-Gitterplatz.

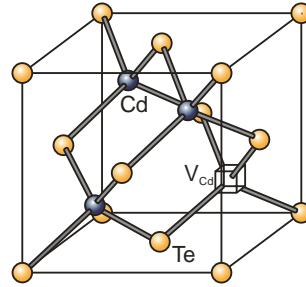


Abbildung 3: Lokale Struktur des Cd-Leerstellen Defektes V_{Cd} .

Aus Gleichung (2.1) folgt für die Konzentration ungeladener Leerstellen:

$$\left[V_{Cd}^0 \right] = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{F(V_{Cd}^0)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu(Cd_i^0)}{k_B T}\right). \quad (2.19)$$

In CdTe stellt die Cd-Leerstelle einen zweifach ionisierbaren substitutionellen Akzeptor dar. Für die Konzentration der q-fach geladenen Leerstellen folgt:

$$\left[V_{Cd}^{q-} \right] = \left[V_{Cd}^0 \right] \cdot \frac{g_{V_{Cd}^{q-}}}{g_{V_{Cd}^0}} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot (\mu_F - \mu_i) - \sum_{k=1}^q E(V_{Cd}^{k-})}{k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Dabei ist $E(V_{Cd}^{k-})$ das Energieniveau des jeweiligen Zustandes gemessen vom intrinsischen Fermi-Niveau.

Annihilation intrinsischer Defekte:

Die gegenseitige Vernichtung intrinsischer Defekte, welche schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist, erfolgt beim Einbau eines interstitiellen Cd-Atoms auf dem Platz einer Cd-Leerstelle, d.h.



Diese Reaktion lässt sich über die chemischen Potentiale beschreiben durch:

$$\mu(Cd_i^0) + \mu(V_{Cd}^0) = 0. \quad (2.22)$$

Demnach gilt für das chemische Potential der Cd-Leerstelle:

$$\mu(V_{Cd}^0) = -\mu(Cd_i^0). \quad (2.23)$$

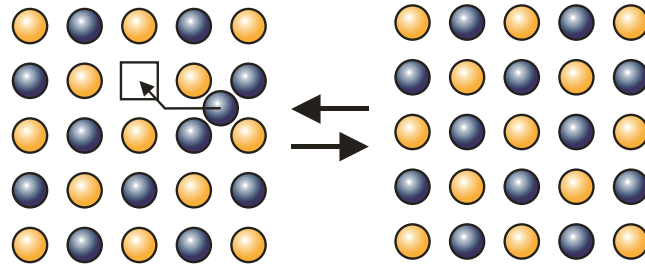


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Annihilation intrinsischer Defekte.

2.1.2 Extrinsische Defekte

Als extrinsische Defekte kommen im Prinzip alle Elemente außer den Wirtsatomen des jeweiligen Halbleiters in Frage. Zur Dotierung eines Halbleiters benötigt man im Vergleich zur Anzahl seiner Matrixatome sehr wenige Fremdatome, typischerweise liegt die Konzentration der Dotieratome im Bereich von ca. $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, d.h. auf $10^6 - 10^2$ Wirtsatome kommt ein Dotieratom. Aus technologischer Sicht liegt das Interesse meist an Elementen, die flache Donatoren oder flache Akzeptoren bilden, da diese maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern bestimmen. In undotierten Kristallen wird die Leitfähigkeit häufig durch die Restverunreinigungen bestimmt [47]. Als Quellen von Verunreinigungen kommen Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien sowie die im Wachstums- oder Dotierverfahren verwendeten Apparaturen und Materialien in Frage, mit denen der Kristall in Berührung kommt. Die Elemente Cu, Ag und Na sind neben Lithium natürliche Verunreinigungen in II-VI Halbleitern [19], dabei zeigen Ag und Cu eine hohe Beweglichkeit bereits bei Raumtemperatur [28, 30].

Im Falle der Ag Diffusion in CdTe sind die zu betrachtenden extrinsischen Defekte der substitutionelle Ag_{Cd} Akzeptor sowie der interstitielle Ag_i Donator. Die Konzentration der substitutionellen Ag-Atome schreibt sich als:

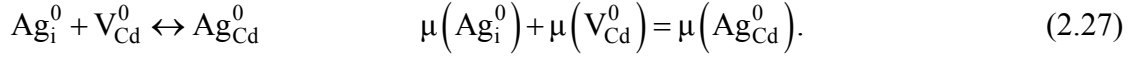
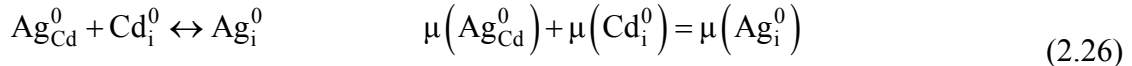
$$[\text{Ag}_{\text{Cd}}^0] = C_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cd}}}{k_{\text{B}}T} - \frac{F(\text{Ag}_{\text{Cd}}) + F(\text{V}_{\text{Cd}})}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.24)$$

$$[\text{Ag}_{\text{Cd}}^-] = [\text{Ag}_{\text{Cd}}^0] \cdot \frac{g_{\text{Ag}_{\text{Cd}}^-}}{g_{\text{Ag}_{\text{Cd}}^0}} \cdot \exp\left(\frac{(\mu_{\text{F}} - \mu_{\text{i}}) - E(\text{Ag}_{\text{Cd}}^-)}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.25)$$

Dabei entspricht die Bildungsenergie $F(\text{Ag}_{\text{Cd}})$ der Energie, die zur Erzeugung eines neutralen Ag_{Cd} Defektes in einem defektfreien System benötigt wird, das Energieniveau $E(\text{Ag}_{\text{Cd}}^-)$ des Ag-Akzeptors ist wiederum vom intrinsischen Fermi-Niveau aus gemessen.

Die bisher beschriebenen Defekte können untereinander wechselwirken, wobei substitutionelle Defekte in interstitielle Defekte umgewandelt werden und umgekehrt. Desweiteren können Defekte erzeugt oder vernichtet werden. Die damit verbundenen

Diffusionsmechanismen, auf die in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen wird, sind der Kick-Out Mechanismus, der erstmals für die schnelle Diffusion von Au in Silizium von Gösele *et al.* [48, 49] vorgeschlagen wurde und der dissoziative Mechanismus, mit dem die schnelle Diffusion von Cu in Germanium von Frank und Turnbull [50] beschrieben wurde:



Die Kombination der Gleichung (2.26) und (2.27) ergibt die Annihilation intrinsischer Defekte aus Gleichung (2.21).

Der interstitielle Ag Donator kann auf zwei unterschiedlichen Zwischengitterplätzen vorhanden sein (siehe Abbildung 5 b und c). Zur Berechnung der interstitiellen Ag-Konzentration wird aufgrund fehlender Untersuchungen zu den Bildungsenergien keine energetische Unterscheidung für die beiden Einbauplätze unternommen. Um die zwei verschiedenen Gitterplätze jedoch zu berücksichtigen, werden die beiden Bildungsenergien als gleich angenommen. Ag_i ist ein einfacher Donator und es folgt:

$$[\text{Ag}_i^0] = 2 \cdot C_0 \cdot \exp\left[\frac{\mu_{\text{Ag}} - F(\text{Ag}_i)}{k_B T}\right] \quad (2.28)$$

$$[\text{Ag}_i^+] = [\text{Ag}_i^0] \cdot \frac{g_{\text{Ag}_i^+}}{g_{\text{Ag}_i^0}} \cdot \exp\left(\frac{E(\text{Ag}_i^+) - (\mu_F - \mu_i)}{k_B T}\right), \quad (2.29)$$

wobei $E(\text{Ag}_i^+)$ vom intrinsischen Fermi-Niveau aus gemessen ist.

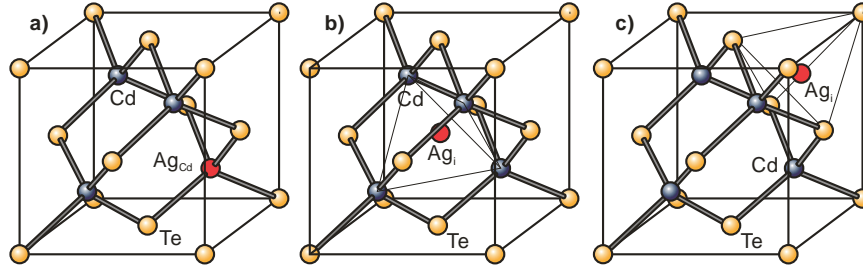
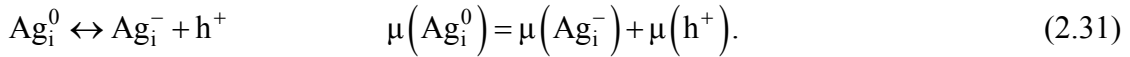
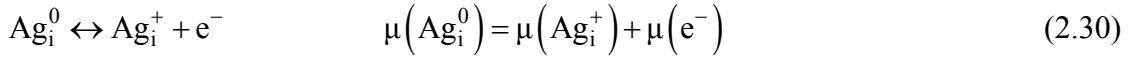


Abbildung 5: Schematische Darstellung der lokalen Struktur eines extrinsischen Defektes am Beispiel von Ag. Es ergeben sich die drei möglichen Strukturen: a) Einbau auf dem Cd-Untergitter, b) interstitieller Einbau in der Mitte eines Cd-Tetraeders und c) interstitieller Einbau in der Mitte eines Te-Tetraeders.

Zusätzlich müssen die zugehörigen Reaktionen für den Ladungsaustausch berücksichtigt werden. Dies sind zum Beispiel für Ag:



Unter Annahme eines perfekten Te-Untergitters sind somit für die Diffusion von Ag in CdTe zwei intrinsische und zwei extrinsische Defekte zu berücksichtigen. Dabei liegen die intrinsischen Defekte V_{Cd} (2.17) und Cd_i (2.19) in drei und die extrinsischen Defekte Ag_{Cd} (2.24) und Ag_i (2.28) in zwei Ladungszuständen, inklusive des jeweiligen neutralen Zustandes, vor. Zusammen mit den zwei freien Ladungsträgern (siehe (2.30), (2.31)) ergeben sich also zwölf verschiedene Defekte, diese sind über neun Reaktionsgleichungen miteinander gekoppelt. Wählt man zur quantitativen Beschreibung als linear unabhängige chemische Potentiale $\mu_{\text{Ag}} = \mu(\text{Ag}_i^0)$, $\mu_{\Delta} = \mu(\text{Cd}_i^0)$ und $\mu_q = \mu(e^-) = \mu_F - \mu_i$, so ergeben sich als zugehörige reaktionsunabhängige Linearkombinationen von Defektkonzentrationen:

$$[\text{Ag}] = [\text{Ag}_i] + [\text{Ag}_{\text{Cd}}] \quad (2.32)$$

$$[\Delta C] = [\text{Cd}_i] - [V_{\text{Cd}}] - [\text{Ag}_{\text{Cd}}] \quad (2.33)$$

$$[C_q] = 2 \cdot [V_{\text{Cd}}^{2-}] + [V_{\text{Cd}}^-] + [\text{Ag}_{\text{Cd}}^-] + [e^-] - 2 \cdot [\text{Cd}_i^{2+}] - [\text{Cd}_i^+] - [\text{Ag}_i^+] - [h^+]. \quad (2.34)$$

Hierbei ist $[\text{Ag}]$ die Ag-Gesamtkonzentration, $[\Delta C]$ die Stöchiometrieabweichung und $\rho = -e \cdot [C_q]$ die lokale Ladungsdichte. Die Konzentrationen aller beteiligten Defekte werden damit vollständig durch die drei Potentiale μ_{Ag} , μ_{Δ} und μ_q beschrieben und für die chemischen Potentiale der beteiligten Defekte folgt unter Verwendung der drei linear unabhängigen chemischen Potential folgender Zusammenhang:

$$\mu_{\text{Ag}_i^0} = \mu_{\text{Ag}} \quad (2.35)$$

$$\mu_{\text{Ag}_i^+} = \mu_{\text{Ag}} - \mu_q \quad (2.36)$$

$$\mu_{\text{Ag}_{\text{Cd}}^0} = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\Delta} \quad (2.37)$$

$$\mu_{\text{Ag}_{\text{Cd}}^-} = \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\Delta} + \mu_q. \quad (2.38)$$

2.2 Grundlagen der Diffusion

2.2.1 Die Fickschen Gleichungen und deren Lösungen

Nach den Beobachtungen von Adolf Fick im Jahre 1855 am Beispiel der Diffusion von Kochsalz in Wasser [11] führt ein Konzentrationsgradient eines Defektes Y zu einem Teilchenstrom derart, dass er jeden Konzentrationsgradienten dieser Komponente auszugleichen sucht. Der Diffusionsstrom $\vec{J}(Y)$, also die Anzahl der Teilchen die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche fließen, ist dabei dem Konzentrationsgradienten proportional und als erstes Ficksches Gesetz bekannt:

$$\vec{J}(Y) = -D_Y \cdot \vec{\nabla}[Y]. \quad (2.39)$$

Im eindimensionalen Fall vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$J_x(Y) = -D_Y \frac{\partial[Y]}{\partial x}. \quad (2.40)$$

Dabei ist D_Y der Diffusionskoeffizient, der den Teilchenstrom mit dem Konzentrationsgradienten verknüpft. Das negative Vorzeichen berücksichtigt die Tatsache, dass der Strom von hoher zu niedriger Konzentration fließt.

Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient ein Tensor zweiter Stufe, da die Richtungsabhängigkeit der Diffusion berücksichtigt werden muss. Bei Kristallstrukturen mit niedriger Symmetrie ist der Diffusionskoeffizient anisotrop, also richtungsabhängig (z.B. in Antimon [51]), für kubische Kristallgitter (wie im Falle von CdTe) ist der Diffusionskoeffizient jedoch unabhängig von der Diffusionsrichtung, d.h. isotrop.

Im Folgenden wird nur die eindimensionale Diffusion betrachtet, so dass sich aufgrund der Ortsunabhängigkeit D auf einen Skalar reduziert. Da bei der Diffusion Teilchen weder erzeugt noch vernichtet werden, gilt als Erhaltungssatz die Kontinuitätsgleichung:

$$-\frac{\partial J_x(Y)}{\partial x} = \frac{\partial[Y]}{\partial t}. \quad (2.41)$$

Einsetzen des 1. Fickschen Gesetzes (2.40) liefert das 2. Ficksche Gesetz, welches den zeitlichen Ablauf der Diffusion beschreibt:

$$\frac{\partial[Y]}{\partial t} = -\frac{\partial J_x(Y)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_Y \frac{\partial[Y]}{\partial x} \right) \stackrel{D_Y = \text{konst.}}{=} D_Y \frac{\partial^2[Y]}{\partial x^2}. \quad (2.42)$$

Dabei darf der Diffusionskoeffizient D_Y nur dann als konstant vorausgesetzt und vor die Differentialoperatoren gezogen werden, wenn er unabhängig von der Position im Kristall und damit auch unabhängig von der Konzentration ist.

Im Folgenden werden die Lösungen von Gleichung (2.42) für zwei Spezialfälle diskutiert, die für einen Teil der experimentellen Daten dieser Arbeit angewendet werden. Der erste Fall beschreibt die Diffusion einer begrenzten Menge von

Dotieratomen, die zuvor in die Probe implantiert bzw. als dünne Schicht direkt auf die Probenoberfläche aufgetragen worden ist. Der zweite Fall beschreibt die Diffusion von Dotieratomen aus der Gasphase in die Probe, wobei die Quelle als unerschöpflich angenommen wird, was durch ein konstantes chemisches Potential an der Oberfläche repräsentiert wird.

Diffusion aus einer endlichen Quelle

Betrachtet man einen halbseitig unendlichen Kristall, bei dem vor der Diffusion die diffundierenden Defekte Y mit einer Flächendichte Q auf der Oberfläche bei $x = 0$ in einer dünnen Schicht aufgebracht sind (δ -Profil), so lautet die Lösung der Diffusionsgleichung (2.42):

$$[Y]_{x,t} = \frac{2Q}{\sqrt{\pi L_D}} \exp\left(-\frac{x^2}{L_D^2}\right), \quad (2.43)$$

mit der Diffusionslänge:

$$L_D = 2\sqrt{D_Y \cdot t}.$$

Diese Lösung kann angewendet werden, wenn die Menge der Komponente Y so gering ist, dass sie während des Diffusionsvorganges vollständig in die Probe eindiffundiert. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Dotieratome durch Implantation in die Kristalle eingebracht wurden, ist die Bedingung einer endlichen Quelle in guter Näherung erfüllt. Wie in Kapitel 3.4 erwähnt sind die Implantationstiefen von unter 100 nm so gering, dass das Implantationsprofil im Vergleich zu den typischen Eindringtiefen der Diffusionsprofile ($> 20 \mu\text{m}$) als δ -förmig bei $x = 0$ betrachtet werden kann.

Diffusion aus einer unendlichen Quelle

Eine unendliche Quelle liegt vor, wenn sich eine dicke Schicht der Dotieratome auf der Probenoberfläche befindet, die während des Diffusionstemperns nicht vollständig in die Probe eindiffundiert oder wenn die Probe von einer gasförmigen Quelle umgeben ist ($p = \text{konst.}$), die selbst aus einem unendlichen Reservoir gespeist wird. Dann ergibt sich das Konzentrationsprofil von Y in Abhängigkeit von Ort und Zeit zu:

$$[Y]_{x,t} = Y_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{L_D}\right). \quad (2.44)$$

Dabei ist Y_0 die zeitunabhängige Oberflächenkonzentration, die gleichzeitig der Löslichkeit von Y unter den gegebenen Diffusionsbedingungen entspricht und $\operatorname{erfc}(z)$ beschreibt die komplementäre Fehlerfunktion. In Abbildung 6 sind die analytischen Lösungen von Gleichung (2.42) schematisch für eine endliche und eine unendliche Quelle dargestellt.

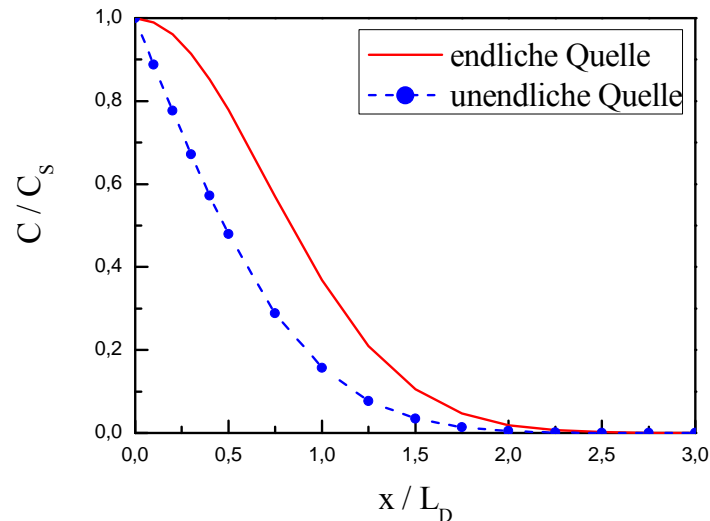


Abbildung 6: Analytische Lösungen der Gleichung (2.42) für eine endliche (Gaußfunktion) und eine unendliche Quelle (komplementäre Fehlerfunktion). Aufgetragen wurde dabei die auf die Oberflächenkonzentration C_s normierte Konzentration gegen die auf die Diffusionslänge L_D normierte Eindringtiefe.

2.2.2 Diffusionsmechanismen

Da in den bisher beschriebenen Grundlagen der Diffusion noch keine Aussagen über den Ablauf der Diffusion auf atomarer Ebene getroffen wurden, werden im Folgenden grundlegende atomare Mechanismen am Beispiel von Ag in CdTe vorgestellt, die für die Diffusion in Festkörpern bedeutsam sind.

Interstitieller Mechanismus

Beim interstitiellen Mechanismus, schematisch dargestellt in Abbildung 7, diffundieren Atome durch Sprünge direkt von einem interstitiellen Gitterplatz zu einem benachbarten interstitiellen Gitterplatz. Dieser Mechanismus ist besonders relevant für die Diffusion von kleinen Fremdatomen wie H, C, N und O in Metallen und anderen Materialien, da diese beim Sprung die Wirtsgitteratome nicht sehr stark von deren Gleichgewichtslage verschieben. In mehreren Studien wird auch von einer hohen Beweglichkeit für Ag in CdTe durch diesen Mechanismus ausgegangen [28-30, 52].

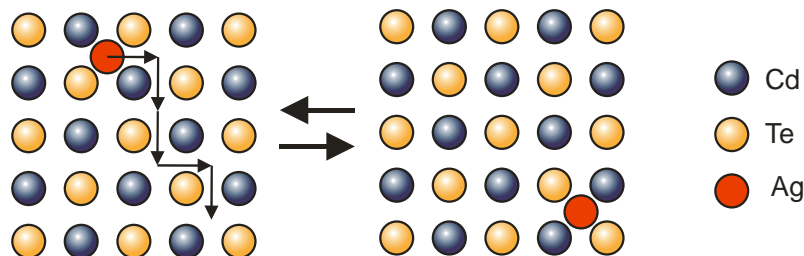


Abbildung 7: Schematische Darstellung des interstitiellen Diffusionsmechanismus am Beispiel von Ag in CdTe.

Leerstellenmechanismus

Beim Leerstellenmechanismus bedient sich ein substitutionell eingebautes Atom einer benachbarten Leerstelle als Transportmittel für die Diffusion und tauscht mit ihr den Platz. Die dadurch entstandene neue Leerstelle kann dann wieder von einem anderen Nachbaratom besetzt werden. Dies wird schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Hierbei ist der Diffusionskoeffizient des Fremdatoms wesentlich durch den Diffusionskoeffizient der Leerstelle bestimmt.

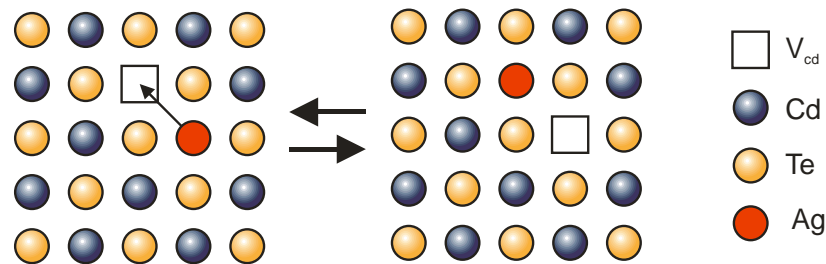


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Leerstellenmechanismus am Beispiel von Ag in CdTe.

Die Diffusion der Leerstelle wird schematisch in Abbildung 9 am Beispiel von CdTe dargestellt und erfolgt durch den Platztausch eines substitutionellen Cd-Atoms mit einer benachbarten Leerstelle.

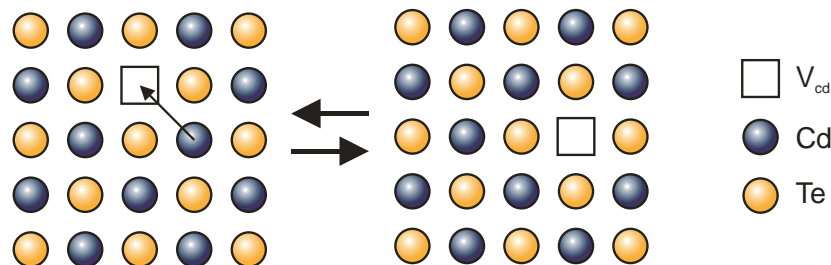


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Leerstellendiffusion am Beispiel von CdTe.

Kick-Out Mechanismus

Beim „Kick-Out“-Mechanismus wird ein Eigenatom durch ein interstitielles Fremdatom vom Gitterplatz verdrängt. Das interstitielle Fremdatom diffundiert dabei im Kristallgitter, bis es ein Gitteratom ins Zwischengitter schlägt und einen substitutionellen Gitterplatz einnimmt.

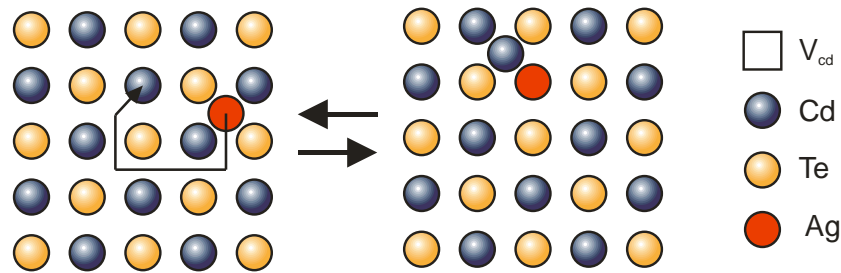


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Kick-Out Mechanismus am Beispiel von CdTe.

Dissoziativer Mechanismus

Beim dissoziativen Mechanismus wird ein interstitielles Fremdatom von einer Leerstelle eingefangen und nimmt einen substitutionellen Gitterplatz ein.

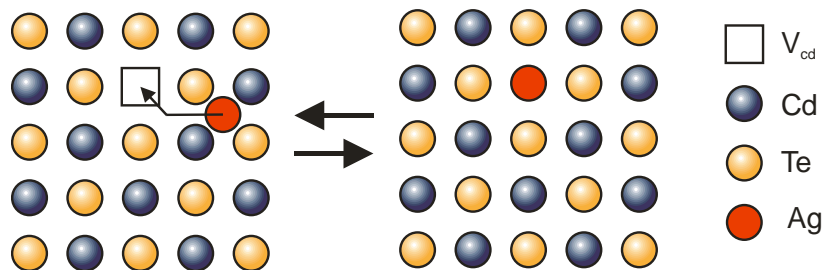


Abbildung 11: Schematische Darstellung des dissoziativen Mechanismus am Beispiel von CdTe.

2.2.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Bei allen erwähnten Diffusionsmechanismen kommt es beim Sprung des Defektes Y von einem Gitterplatz zu einem benachbarten zu einer lokalen Verschiebung der Gitteratome aus ihrer Gleichgewichtslage, so dass bei einem Sprung zuerst die Energiebarriere zwischen den Gitteratomen überwunden werden muss. Diese Potentialbarriere ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpie des Sattelpunkts und den Mulden der Energiebarriere und wird als freie Wanderungsenthalpie $G = H - TS$ bezeichnet. Mit dieser lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_Y durch folgende Gleichung beschreiben:

$$D_Y = g \cdot v_0 \cdot a_0^2 \exp\left(-\frac{G}{k_B T}\right) = g \cdot v_0 \cdot a_0^2 \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = D_{Y,0} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right). \quad (2.45)$$

Dabei ist g ein geometrischer Faktor, der von der Gitterstruktur abhängt, v_0 entspricht der Sprungfrequenz und a_0 ist die Gitterkonstante. Eine detailliertere Darstellung findet sich in den Referenzen [53, 54].

2.2.4 Drift geladener Defekte

Bisher wurde der Diffusionsstrom nur auf die thermische Bewegung der Teilchen und die Gegenwart eines Konzentrationsgradienten zurückgeführt, d.h. die Möglichkeit einer zusätzlichen äußeren Krafteinwirkung blieb unberücksichtigt. Für Halbleiter, in denen Defekte geladen sein können, ist die bisherige Darstellung der Diffusion jedoch unvollständig, da durch eine inhomogene Verteilung geladener Defekte ein elektrisches Feld erzeugt wird. Dadurch wird auf die Defekte eine zusätzliche äußere Kraft ausgeübt, die zu einer gerichteten Bewegung, der sogenannten Drift, führt. Für die gesamte Probe gilt jedoch die Ladungsneutralität und die lokale Ladungsdichte ist durch die Poisson-Gleichung festgelegt. Die Drift geladener Defekte wird im Folgenden analog zur in Referenz [55] beschriebenen Ladungsträgerdrift behandelt. Für die durch den Driftvorgang erzeugte Teilchenstromdichte eines q -fach geladenen Defektes Y^q gilt:

$$J_{\text{Drift}}(Y^q) = \langle v(Y^q) \rangle [Y^q], \quad (2.46)$$

worin $\langle v(Y^q) \rangle$ die vom elektrischen Feld abhängige Driftgeschwindigkeit des Defektes Y ist. Unter Zuhilfenahme der Nernst-Einstein-Gleichung schreibt sich die Driftgeschwindigkeit als:

$$\langle v(Y^q) \rangle = q \cdot D(Y^q) \cdot E = -\frac{q}{k_B T} \cdot D(Y^q) \cdot \frac{\partial \mu_F}{\partial x} \quad (2.47)$$

und damit ergibt sich die durch den Driftvorgang erzeugte Stromdichte als:

$$J_{\text{Drift}}(Y^q) = -\frac{q}{k_B T} \cdot D(Y^q) \cdot [Y^q] \cdot \frac{\partial \mu_F}{\partial x}. \quad (2.48)$$

Die gesamte Flussdichte des Defektes Y^q im Ladungszustand q setzt sich demnach aus einem Diffusionsanteil (2.40) und einem Driftanteil (2.46) zusammen:

$$J_{\text{ges}}(Y^q) = -D(Y^q) \frac{\partial}{\partial x} [Y^q] + \langle v(Y^q) \rangle [Y^q]. \quad (2.49)$$

Mit den Gleichungen (2.15) und (2.47) folgt daraus:

$$J_{\text{ges}}(Y^q) = -\frac{D(Y^q)}{k_B T} [Y^q] \left(\frac{\partial}{\partial x} \mu_Y - q \frac{\partial}{\partial x} \mu_F \right) - \frac{q}{k_B T} D(Y^q) \frac{\partial}{\partial x} \mu_F \quad (2.50)$$

$$J_{\text{ges}}(Y^q) = -\frac{D(Y^q)}{k_B T} [Y^q] \frac{\partial}{\partial x} \mu_Y. \quad (2.51)$$

Demnach hängt die gesamte Flussdichte des Defektes Y^q nicht vom Gradienten der Fermi-Energie μ_F ab.

2.3 Numerische Simulation

Zur Simulation der Ag-Diffusionsprofile ist für die Konzentrationen $[Ag]$, $[\Delta C]$ und $[C_q] = -\rho/e$ das Differentialgleichungssystem nach Gleichung (2.15) und (2.1) zusammen mit den zugehörigen Kontinuitätsgleichungen zu lösen.

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, hängt die gesamte Flussdichte des Defektes Y^q nicht vom Gradienten der Fermi-Energie μ_F ab und die chemischen Potentiale μ_Y sind nach Gleichungen (2.17), (2.19), (2.24), (2.28) mit μ_{Ag} und μ_{Cd} verknüpft. Wendet man Gleichung (2.48) auf die Konzentrationen $[Ag]$ und $[\Delta C]$ an (Gleichung (2.32) und (2.33)), so ergeben sich die Flüsse:

$$J_{Ag} = -\left(D(Ag_i) \cdot [Ag_i] + D(Ag_{Cd}) \cdot [Ag_{Cd}]\right) \cdot \frac{d\mu_{Ag}}{dx} + D(Ag_{Cd}) \cdot [Ag_{Cd}] \cdot \frac{d\mu_{Cd}}{dx} \quad (2.52)$$

$$J_{\Delta C} = -\left(D(Cd_i) \cdot [Cd_i] + D(V_{Cd}) \cdot [V_{Cd}] + D(Ag_{Cd}) \cdot [Ag_{Cd}]\right) \cdot \frac{d\mu_{Cd}}{dx} + D(Ag_{Cd}) \cdot [Ag_{Cd}] \cdot \frac{d\mu_{Ag}}{dx}. \quad (2.53)$$

Da die Defekte der Kontinuitätsgleichung (2.41) folgen, muss dies auch für die Flüsse in Gleichung (2.52) und (2.53) gelten, so dass sich ein numerisch lösbares Differentialgleichungssystem ergibt, mit dem man den Verlauf der Konzentrationsprofile von $[Ag]$ und $[\Delta C]$ als Funktion von Ort und Zeit berechnen kann. Da die Ladungsdichte ρ der Poisson-Gleichung folgen muss, bleiben nur noch zwei unabhängige chemische Potentiale μ_{Ag} und μ_{Cd} übrig, denn μ_F wird durch Lösen der Poisson-Gleichung berechnet:

$$\frac{d^2}{dx^2} \mu_F = -\frac{e^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0} [C_q]. \quad (2.54)$$

Unter Verwendung der von R. Grill *et al.* veröffentlichten Bildungsenergien der intrinsischen Defekte und deren Ionisationsenergien [56] sowie der Ionisationsenergie $E(Ag_{Cd}) = 108 \text{ meV}$ des Ag_{Cd} -Akzeptors [57] verbleiben als freie Parameter die Diffusionskoeffizienten der berücksichtigten intrinsischen Defekte V_{Cd} und Cd_i , die Differenz der Bildungsenergien der extrinsischen Ag-Defekte $\Delta F = F(Ag_i) - F(Ag_{Cd})$, die Ionisationsenergie $E(Ag_i)$ von interstitiellem Ag und die Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion.

Randbedingungen

Zur Simulation der Diffusionsexperimente müssen noch die Randbedingungen berücksichtigt werden, die sich aus experimentellen Bedingungen während der Diffusion sowie aus experimentellen Beobachtungen ergeben. Einerseits wurde während der Diffusion keine signifikante Ausdiffusion von Ag-Atomen beobachtet, so dass folgt: $\frac{d}{dt} \int [Ag](x,t) dx = 0$. Desweiteren wird angenommen, dass sich die Probenoberfläche im Gleichgewicht mit dem zeitlich konstanten externen Cd-

Partialdruck befindet, d.h. $\frac{d}{dt}\mu_{\text{Cd}}(x=0,t) = \frac{d}{dt}\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = 0$. Das chemische Potential des Cd-Dampfdruckes $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ lässt sich nach [41] berechnen zu:

$$\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = k_{\text{B}}T \cdot \ln \left(P_{\text{Cd}} \cdot \frac{(2\pi)^{3/2} \cdot \hbar^3}{m_{\text{Cd}}^{3/2} \cdot (k_{\text{B}}T)^{5/2}} \right). \quad (2.55)$$

Der Cd-Partialdruck wird für die in dieser Arbeit verwendeten Diffusionsbedingungen (Cd-Atmosphäre, Te-Atmosphäre und Vakuum bzw. Schutzgas) wie folgt berechnet (siehe Abbildung 23):

Cd-Atmosphäre: In diesem Fall wurde während des Diffusionstempens ein Stück metallisches Cd (ca. 0,2 g) der Ampulle ($V \leq 7 \text{ cm}^3$) zugegeben, so dass von einer Cd-gesättigten Probe ausgegangen werden kann. Nach M.A. Berding [58] kann der Cd-Partialdruck über einer Cd-gesättigten Probe berechnet werden zu:

$$P_{\text{Cd}} = 1,44 \cdot 10^8 \cdot \exp \left(\frac{-1,06 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad [\text{mbar}]. \quad (2.56)$$

Te-Atmosphäre: Wird während des Diffusionstempens ein Stück metallisches Te (ca. 8,5 mg) der Ampulle hinzugefügt, erzeugt dies eine Te-gesättigte Probe und nach M.A. Berding [58] folgt für den Cd-Partialdruck über dieser Te-gesättigten CdTe-Probe:

$$P_{\text{Cd}} = 5,98 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left(\frac{-2,44 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad [\text{mbar}]. \quad (2.57)$$

Vakuum bzw. Schutzgas: Dies ist die bezüglich des Cd-Partialdrucks am schlechtesten definierte Diffusionsbedingung, da hier P_{Cd} an der Probenoberfläche auch von der ursprünglichen Stöchiometrieabweichung der Probe abhängt. Wie von Grill *et al.* [46] beschrieben, wurde für die Diffusion unter Vakuum bzw. unter Schutzgas der Cd-Partialdruck über einer stöchiometrischen Probe angenommen als:

$$P_{\text{Cd}} = 8,1 \cdot 10^8 \cdot \exp \left(\frac{-1,76 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad [\text{mbar}]. \quad (2.58)$$

3 Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Isotope

Zur Untersuchung der Diffusion in Festkörpern existiert eine Vielzahl an Messmethoden, über die hier ein kurzer Überblick gegeben werden soll, bevor die in dieser Arbeit verwendete Methode detaillierter erläutert wird. Das Vorgehen ist dabei angelehnt an die Publikation von Thilo Voss [59]. Für einen ausführlicheren Überblick sei auf das Buch „Diffusion in Solids“ von Helmut Mehrer [53] verwiesen.

Das Grundprinzip der bedeutendsten Messmethoden besteht in der direkten Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in einem Festkörper durch die Messung der Verbreiterung einer anfänglich schmalen Verteilung der intrinsischen oder extrinsischen Defekte nach thermischer Behandlung des Festkörpers. Daher haben all diese Messmethoden zwei Arbeitsschritte gemeinsam: (1) die Erzeugung einer schmalen Anfangsverteilung des extrinsischen Defektes (künftig auch Tracer genannt) und (2) die Verbreiterung dieser Verteilung durch das Erhitzen des Festkörpers für eine vorgegebene Zeit bei einer Temperatur, bei der die Diffusion untersucht werden soll. Die Messung des Diffusionsprofils kann entweder in einem oder in zwei Arbeitsschritten durchgeführt werden (im Folgenden als Schritte (3) und (4) bezeichnet), das heißt, man unterscheidet zwischen drei- und vier-stufigen Messmethoden.

Zu den drei-stufigen Messtechniken gehören die „Rutherford backscattering spectroscopy“ (RBS) [60-62] und die „Nuclear reaction analysis“ (NRA) [63, 64]. Bei diesen zerstörungsfreien Techniken werden die diffusionsgetemperten Proben mit einem hochenergetischen Teilchenstrom bestrahlt. In RBS-Untersuchungen werden meist α -Teilchen mit Energien von einigen MeV verwendet. Das eingestrahlte Teilchen wird nach Kollision mit dem zu untersuchenden Element rückgestreut und durch den Energieverlust zwischen eingestrahlttem und rückgestreuten Teilchen sowie dem Bremsvermögen des untersuchten Materials kann auf das Tiefenprofil des Tracers geschlossen werden. Die Strahlstromstärke der rückgestreuten Teilchen ist dabei proportional zur Konzentration des zu untersuchenden Elements. Zwar stellt die RBS aufgrund der Tiefenauflösung im nm-Bereich und der Sensitivität gegenüber schweren Atomen im ppm-Bereich eine der am meisten verwendeten Methode der Ionenstrahlanalyse dar, zur Bestimmung von Diffusionsprofilen weist sie jedoch zwei Einschränkungen auf. Zum einen müssen sich die in der Probe enthaltenen Elemente um einige atomare Masseneinheiten unterscheiden, damit die Signale der verschiedenen Elemente auflösbar sind, außerdem darf die zu untersuchende Tiefe nicht zu groß sein (einige μm), damit die Linienbreite der Signale aufgrund des Energieverlustes der Teilchen nach dem Verlassen der Probe nicht so breit wird, dass sich die Signale der verschiedenen Elemente überlappen. Zum anderen ist die RBS bei schweren Tracern von Bedeutung, da der Wirkungsquerschnitt proportional zum Quadrat der Kernladungszahl ist. Dies erschwert die Detektion leichter Atome in einer Matrix schwerer Atome. Die RBS ist deshalb speziell im Falle der Diffusion von schweren Elementen in Materialien mit geringerer Massenzahl gut geeignet.

Bei der NRA wird das zu untersuchende Element über eine Kernreaktion detektiert, wobei das zu wählende Projektil von der Existenz einer geeigneten Kernreaktion abhängt. Der Kern der zu untersuchenden Atomsorte reagiert mit dem des einfallenden Teilchens unter Erzeugung zweier oder mehr Teilchen, von denen geladene Reaktionsprodukte, Neutronen und charakteristische γ -Strahlung detektiert werden können. Um Aussagen über die Tiefe und Konzentration des zu untersuchenden Elements treffen zu können, verwendet man Kernreaktionen, deren Wirkungsquerschnitt bei einer bestimmten Energie eine scharfe Resonanz aufweist, weswegen diese Methode als „Nuclear resonance reaction analysis“ (NRRA) bezeichnet wird. Dabei wird die Energie des Teilchenstrahls schrittweise erhöht, wobei generell mit der Resonanzenergie der Kernreaktion begonnen wird, um Reaktionen an der Probenoberfläche hervorzurufen. Wird die Energie der eingestrahlten Teilchen erhöht, erreichen diese infolge des Energieverlustes in der Matrix die Resonanzenergie in einer größeren Tiefe. Durch kontinuierliche Variation der Teilchenenergie kann damit das Tiefenprofil gemessen werden. Geeignete Kernreaktionen mit scharfer Resonanz finden sich für die Elemente Wasserstoff bis Fluor. Daher dient die NRA vor allen Dingen zur Untersuchung leichter Elemente, insbesondere Wasserstoff, in Festkörpern.

Da bei der RBS- und NRA-Methode die Eindringtiefe der Ionen je nach Energieverlust in der Matrix nicht mehr als einige μm beträgt, ist die analysierbare Diffusionstiefe entsprechend begrenzt. Mit diesen Messmethoden ist damit die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten möglich, die zwischen 10^{-18} und $10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen (siehe Abbildung 12) [53].

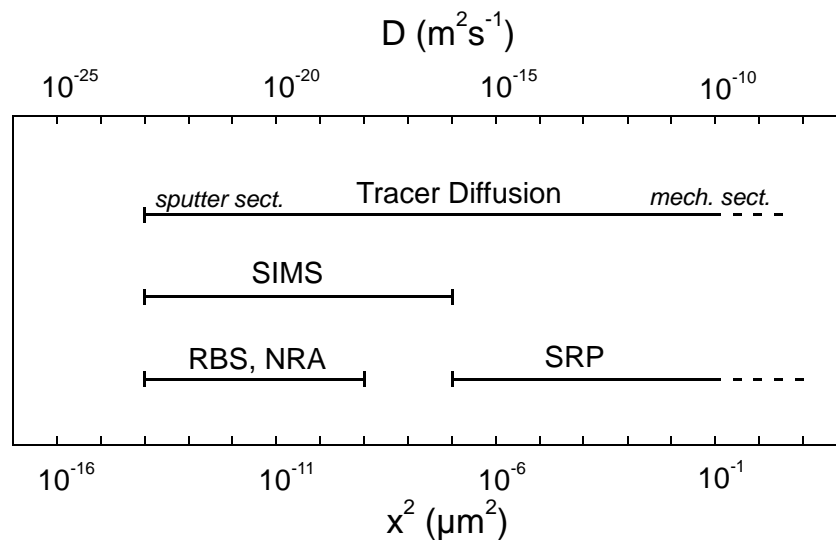


Abbildung 12: Zugängliche Diffusionskoeffizienten D sowie das Quadrat der mittleren Diffusionslänge x^2 (bei einer Diffusionszeit von 1 h) von Messmethoden zur Untersuchung der Diffusion [53].

Bei weiteren drei-stufigen, aber nicht zerstörungsfreien Methoden wird die Probe vor der Messung parallel zur Diffusionsrichtung gespalten bzw. keilförmig angeschliffen. Daraufhin kann die Bruchkante bzw. die Schräge der Probe mit jedem ortsaufgelösten und auf das diffundierende Element sensitiven Verfahren untersucht werden. Die im Folgenden beschriebenen Methoden sind jedoch nur auf Halbleiter anwendbar.

i) „Electron Beam Induced Current“ (EBIC)

Bei der EBIC-Methode werden in Verbindung mit dem „Scanning Electron Microscope“ (SEM) Elektron-Loch Paare innerhalb der Halbleiterprobe mittels Elektronenstrahl erzeugt. Weist der Halbleiter einen p-n Übergang auf, so werden die in der Raumladungszone erzeugten Elektron-Loch Paare separiert und ein durch den Elektronenstrahl induzierter Strom (EBIC) wird erzeugt. Durch Messungen entlang der Bruchkante kann dann auf den Verlauf von p-n Übergängen im Halbleiter geschlossen werden, jedoch nicht auf Konzentrationsprofile der Defekte, Elemente, Fremdatome und Tracer [65, 66].

ii) „Spreading Resistance Profiling“ (SRP)

Die SRP-Methode wird verwendet, um Diffusionsprofile elektrisch aktiver Fremdatome in Halbleitern wie z.B. Cu in Ge [67] zu bestimmen. Dabei wird der lokale elektrische Widerstand des Halbleiters zwischen zwei in einem Abstand von ca. 100 μm auf die Probenoberfläche aufgesetzte Metallspitzen gemessen (siehe Abbildung 13). Um eine Tiefeninformation in Diffusionsrichtung z zu erhalten, wird durch Abschleifen des Halbleiters eine Schräge erzeugt, die einen Winkel Θ mit der Probenoberfläche bildet. Bei einem Neigungswinkel von $\Theta = 1^\circ$ und einem Durchmesser von 5 μm der Messkontakte lässt sich damit eine Tiefenauflösung von etwa 100 nm erreichen.

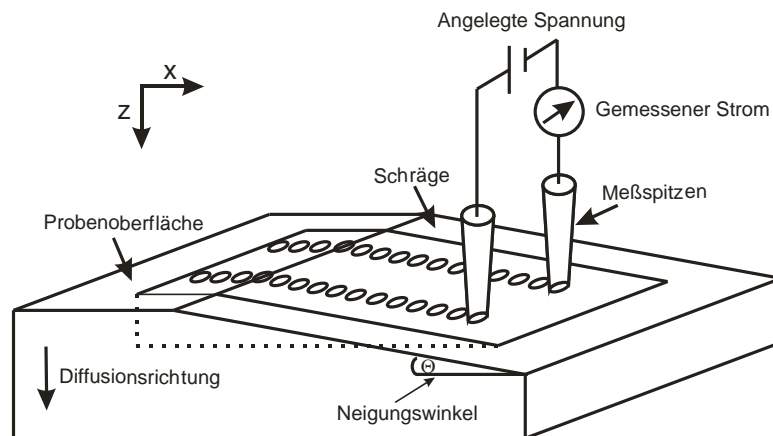


Abbildung 13: Schematische Darstellung der SRP-Methode.

Für präzise Messungen werden eine gute Oberflächenqualität der schrägen Messebene, ein wohldefinierter Neigungswinkel Θ sowie eine scharfe Kante zwischen Probenoberfläche und Schräge benötigt. Zur Umrechnung der gemessenen Widerstände R_S in elektrische Leitfähigkeiten ρ werden Kalibrierungskurven verwendet. Nach der Umwandlung der Widerstandsdaten in Leitfähigkeiten kann die Tiefenverteilung der

Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden, woraus sich das Tiefenprofil der Majoritäts-Dotierung ableiten lässt [68]. Die SRP ist zur Untersuchung von Diffusionskoeffizienten bis zu einem minimalen Wert von $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ geeignet (siehe Abbildung 12) [53].

iii) „Ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie“ (μPL)

Die μPL ist auf optisch aktive Defekte beschränkt und kombiniert die Photolumineszenz (PL) mit der Ortsauflösung eines Mikroskops. Durch eingestrahktes Licht geeigneter Wellenlänge werden dabei Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Erfolgt die Rekombination dieser Elektronen über Photonenemission, spricht man von Photolumineszenz. Da PL-Messungen Informationen über die Art und Konzentration von Defekten, die strahlende Rekombinationszentren in der Bandlücke bilden, liefern, kann PL auch zur Bestimmung der Tiefenverteilung von optisch aktiven Defekten eingesetzt werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer sauberen Oberfläche ist die Spaltung der Probe. Fährt man die Bruchkante solch einer Probe mit einem Laser Stück für Stück ab und misst das am Anregungsort emittierte PL-Licht, so lässt sich der Verlauf der Dotierprofile der Defekte, die die Lichtemission verursachen, bestimmen [69-72].

Ein Nachteil der meisten 3-stufigen Messmethoden ist, dass sie zusätzliche Informationen zu den gemessenen Daten benötigen. So ist z.B. als Grundvoraussetzung für die Tiefenkalibrierung bei der RBS und der NRA eine genaue Information über das Bremsvermögen des untersuchten Probenmaterials erforderlich [73], bei der SRP werden Informationen oder Annahmen über den Störstellentyp auf dem Gitterplatz nach der thermischen Behandlung und der zugehörigen Energieniveaus benötigt, damit Konzentrationsprofile aus den SRP Messungen berechnet werden können [74].

Bei den 4-stufigen Messmethoden erfolgt die Messung des Diffusionsprofils in zwei Arbeitsschritten, nämlich durch (3) sukzessives Teilen der Probe in dünne Schichten und (4) das Messen der Konzentration des Tracers in den einzelnen Schichten, woraus schließlich das Diffusionsprofil bestimmt wird. Diese Methoden sind daher nicht zerstörungsfrei. Die bedeutendsten Techniken dieser Art sind die „Secondary Ion Mass Spectrometry“ (SIMS) [75, 76] und die Radiotracer Technik [53, 59], die im folgenden Kapitel erläutert wird.

In SIMS Experimenten, schematisch dargestellt in Abbildung 14 und Abbildung 15, werden als Tracer stabile Isotope verwendet. Zum stufenweisen Abtragen wird die Probenoberfläche mit Primärionen (z.B. O_2^+ , Ar^+) mit Energien von einigen keV beschossen. Dabei werden neutrale und geladene Teilchen aus der Probe emittiert (gesputtert), wobei die neutralen Teilchen, die über 90 % des abgetragenen Materials darstellen, bei der SIMS für die Analyse verloren gehen. Im Gegensatz zur SIMS detektiert die „Secondary Neutral Mass Spectrometry“ (SNMS) ausschließlich die zerstäubten Sekundärneutralteilchen durch Nachionisation per Elektronen- oder Laserbeschuss.

Der dabei auftretende Sputterprozess soll anhand von Abbildung 15 erläutert werden. Beim Sputtern dringt der Großteil der Primärionen in die Probe ein und wird von den Atomen der Probe durch Stoßprozesse abgebremst. Reicht die übertragene Energie aus, um die typischen Bindungsenergien der Probenatome im Festkörper (eV) zu überwinden, werden diese aus dem Kristallgitter herausgelöst. Diese wiederum werden wie die Primärionen von den umliegenden Atomen abgebremst, wobei weitere Atome aus dem Gitter geschlagen werden. Auf diese Weise initiiert jedes eintreffende Ion eine Kollisionskaskade im Gitter. Diese Kaskaden können zum Teil durch Richtungsänderung beim Stoßprozess wieder an die Festkörperoberfläche zurückgelangen und dort bei ausreichender kinetischer Energie aus der Probe austreten.

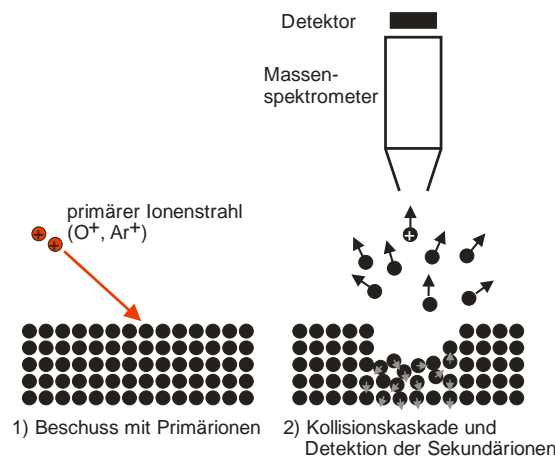


Abbildung 14: Schematische Darstellung der SIMS-Technik [77].

Die abgetragenen Sekundärionen werden durch Massenseparation analysiert (siehe Abbildung 14) und der Ionenstrom des Tracers sowie der Matrixatome wird simultan in einem Massenspektrometer aufgenommen. Wird zur Massenauflösung ein Flugzeitmassenanalysator verwendet, so können prinzipiell alle Elemente und Isotope getrennt voneinander detektiert werden. Um eine Tiefeninformation zu erhalten, kann am Ende der Messung die Tiefe des durch den Ionenbeschuss entstehenden Kraters mittels optischer oder mechanischer Profilometrie bestimmt werden. Die Tiefenbestimmung kann auch direkt über den Ionenstrom der abgetragenen Matrixatome erfolgen, falls eine Eichmessung zur Sputterrate für das Probenmaterial vorhanden ist. Unter Annahme einer gleichmäßigen Abtragrates kann dann die Tiefe der Einzelschichten bestimmt werden und man erhält die Zusammensetzung der Probe in Abhängigkeit der Tiefe. Die erreichbare Tiefenauflösung liegt dabei im Bereich einiger Nanometer, wobei die Nachweisgrenze bezüglich einer Fremdatomkonzentration im Bereich von etwa 10^{16} cm^{-3} liegt. Je nach Diffusionszeit können Diffusionskoeffizienten zwischen $10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gemessen werden (siehe Abbildung 12) [77]. Die SIMS wird hauptsächlich zur Untersuchung der Diffusion von Fremdatomen verwendet, wobei die hohe Massenauflösung die Separation von stabilen Isotopen desselben Elements erlaubt. Daher wurde diese Methode auch in einigen wenigen Fällen zur Untersuchung der Selbstdiffusion verwendet [78]. Dies setzt jedoch voraus, dass es mindestens zwei stabile Isotope des zu untersuchenden Elements der Matrix gibt.

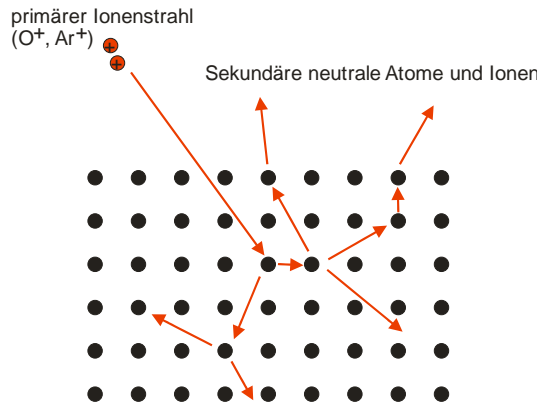


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Kollisionskaskade beim Sputterprozess.

3.1 Messung des Diffusionsprofils mittels Radiotracer Technik

Die erstmalige Anwendung von Radiotracern für Diffusionsmessungen an kondensierter Materie erfolgte im Jahre 1920 durch G. v. Hevesy, der mittels radioaktiver ²⁰⁹Pb-Atome die Selbstdiffusion in flüssigem PbCl₂ [79] untersuchte. Seitdem hat sich das Grundprinzip der vier-stufigen Radiotracer-Technik nicht geändert. Abbildung 16 veranschaulicht schematisch die Arbeitsschritte eines Radiotracer-Experiments.

(1) Zuerst wird ein dünner, den radioaktiven Tracer enthaltenden Materialfilm auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe aufgebracht. Dies wird im Allgemeinen durch Aufdampfen, Pipettieren aus einer flüssigen Tracer-Lösung oder durch elektrochemische Abscheidung des Tracers direkt auf die Oberfläche erreicht. In dieser Arbeit wurden Ionenstrahlen zum Einbringen der radioaktiven Tracer unterhalb der Probenoberfläche verwendet, so dass eventuell vorhandene störende Oxidfilme an der Oberfläche kein Problem darstellten.

(2) Anschließend wird die Probe für eine geeignete Zeit bei einer bestimmten Temperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur folgt das schichtenweise Teilen der Probe.

(3) Die Methode zum stufenweisen Abtrag der Probe in dünne Schichten hängt von der Eindringtiefe der Tracer ab. Für Eindringtiefen von $d \geq 10 \mu\text{m}$ ist der schichtenweise Abtrag durch mechanisches Polieren (siehe Kapitel 3.1.2) oder durch ein Mikrotom zweckmäßig [80]. Eine alternative Methode zum Schichtabtrag bietet das Verfahren des chemischen Ätzens. Bei Eindringtiefen unter zehn Mikrometer bietet sich als Methode zur Schichtenteilung aufgrund der besseren Tiefenauflösung die Technik des Sputtern mittels Ionenstrahlen (siehe Kapitel 3.1.3) [75] oder aber die anodische Oxidation an [81].

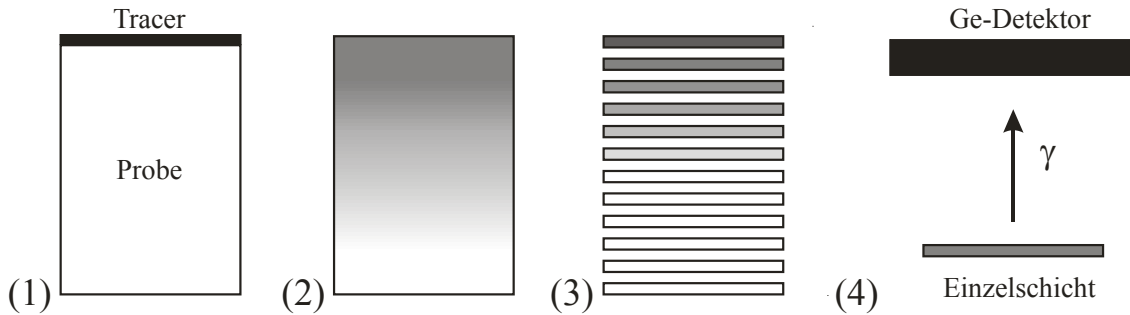


Abbildung 16: Prinzip der Radiotracermethode: (1) Aufbringen des Radiotracers auf die Probenoberfläche, (2) Diffusionstempeln, (3) Schichtenteilung sowie darauffolgende Bestimmung der Schichtdicke über den Massenverlust und (4) Messung der Tracerkonzentration in den einzelnen abgetragenen Schichten über dessen charakteristische Zerfallsstrahlung [77].

(4) Das Konzentrations-Tiefenprofil der radioaktiven Tracer kann bestimmt werden, indem entweder der Inhalt des Tracers in jeder einzelnen abgetragenen Schicht oder in der Restprobe gemessen wird. Der Nachweis der Tracer erfolgt über deren charakteristische Zerfallsstrahlung. Die Emission von γ -Strahlung wird meist durch Reinstgermaniumdetektoren gemessen, emittiert der Tracer jedoch β^+ -Teilchen, so kann die bei der Annihilation von Positronen paarweise auftretende Vernichtungsstrahlung koinzident mittels zweier Detektoren nachgewiesen werden. Dies hat den Vorteil, dass der Nachweis nahezu untergrundfrei erfolgt.

Bei nahezu allen Methoden der Schichtenteilung kann die Tiefenbestimmung durch Wägung der Restprobe erfolgen. Im Falle des Sputterns ist jedoch häufig der Abtrag so gering, dass eine optische oder mechanische Tiefenbestimmung mittels Profilometer anzuwenden ist.

3.1.1 Vor- und Nachteile der Radiotracer Technik

Die Verwendung von Radiotracern in Verbindung mit der Implantation der radioaktiven Isotope stellt eine sehr effektive Technik zur Untersuchung der Selbstdiffusion sowie der Fremdatomdiffusion dar [77, 82]. Der Vorteil dieser Messmethode begründet sich auf der hohen Sensitivität gegenüber geringen Konzentrationen ($\leq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), wodurch sie der konkurrierenden SIMS überlegen ist. Als Methode zur Schichtenteilung kommen sowohl mechanische Abtragmethoden als auch das Ionen-Sputtern in Frage, so dass damit ein großer Bereich von Diffusionskoeffizienten, zwischen 10^{-10} und $10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, experimentell zugänglich wird (siehe Abbildung 12). Die SIMS-Methode hat dagegen den großen Vorteil, dass sie keine radioaktiven Isotope benötigt. Da die Trennung der Sekundärionen bei der SIMS über Massenanalysatoren erfolgt, benötigt man zur Untersuchung der Selbstdiffusion mehr als ein stabiles Isotop des betreffenden Elements. Demnach ist die Untersuchung der Selbstdiffusion der Elemente wie z.B. Na, Al, P, Mn, Co, As, Au durch SIMS nicht möglich, da diese nur ein stabiles Isotop aufweisen.

Nachteile der Verwendung von Radiotracer sind ohne Zweifel der Umgang mit radioaktiven Materialien, der spezielle Laboratorien sowie Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen erfordert, sowie die begrenzte Zugänglichkeit radioaktiver Isotope. Deren Erzeugung erfordert Beschleuniger oder Reaktoren, deren Zahl jedoch stark eingeschränkt ist. Daneben sind einige Radiotracer kommerziell erhältlich, insbesondere diejenige, die auch in der Nuklearmedizin Verwendung finden. Jedoch müssen die radioaktiven Isotope zunächst vom Herstellungsort in das Messlabor transportiert werden, so dass sie eine Halbwertszeit von typisch länger als einem Tag aufweisen müssen. Die Einschränkung bezüglich der Halbwertszeit schließt speziell die Verwendung von Isotopen mit kürzeren Halbwertszeiten aus.

Um für Diffusionsmessungen auch Isotope mit Halbwertszeiten von weniger als zwei Tagen verfügbar zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur für die Durchführung von off-line Diffusionsexperimenten mittels einer Polierapparatur, wie sie auch schon in Saarbrücken erfolgreich in Betrieb ist, direkt am on-line Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf aufgebaut (zu ISOLDE siehe Kapitel 3.4). Dadurch wurden Messungen an Radiotracer mit Halbwertszeiten bis zu einer Stunde möglich.

Um Isotope mit Halbwertszeiten im Minutenbereich für Radiotracer-Messungen zu erschließen, muss die Dauer einer Diffusionsmessung soweit verkürzt werden, dass sie im Bereich weniger Halbwertszeiten des entsprechenden Isotops liegt. Um dies zu erreichen, wurde eine on-line Diffusionskammer direkt am on-line Massenseparator ISOLDE aufgebaut, auf die im Anhang (Kapitel 8.1) näher eingegangen wird. Diese vereint die Implantation der Tracer-Isotope, das Diffusionstempern, die Schichtenteilung mittels Ionenstrahlung sowie die Messung der Zerfallsstrahlung in ein und derselben Vakuumkammer, so dass Untersuchungen an Radiotracer mit Halbwertszeiten unter einer Stunde möglich werden.

3.1.2 Schichtenteilung durch mechanisches Polieren

Bei der Polierapparatur zur Durchführung von off-line Diffusionsexperimenten wird ein mechanisches Verfahren zum Schichtabtrag angewandt. Im Folgenden wird der Ablauf eines Experiments mit der Polierapparatur beschrieben (siehe Abbildung 17).

Nach der Implantation der Tracer-Atome und anschließendem Diffusionstempern wird die Probe zuerst auf einem Probenhalter befestigt und im Anschluss auf einen Stempel gesetzt, welcher senkrecht über einem rotierenden Schleiftisch mit Schleiffolie angebracht ist.

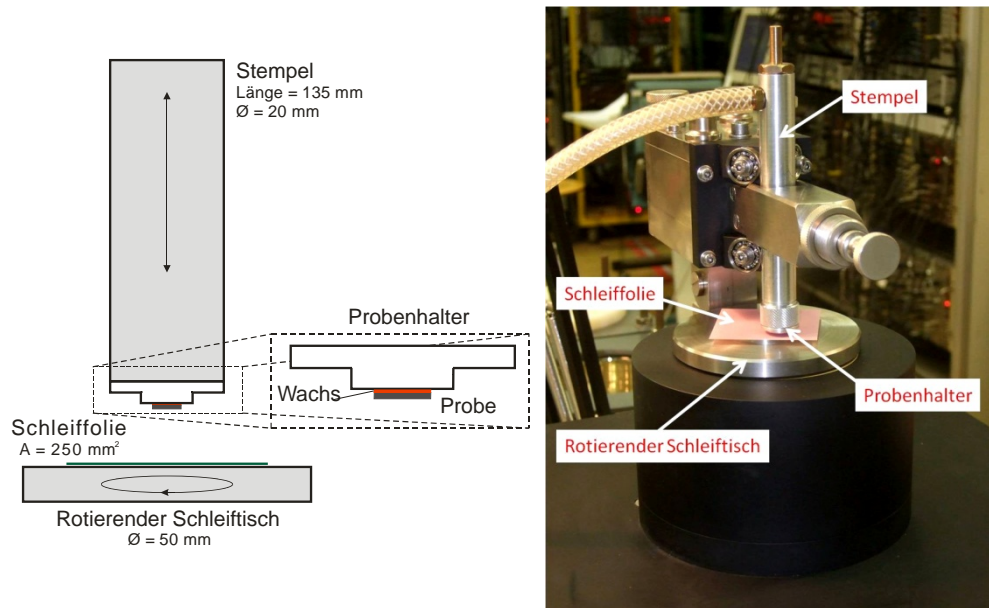
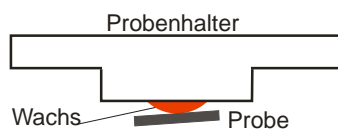


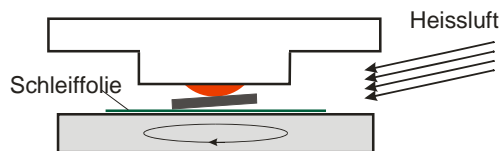
Abbildung 17: Schematische Darstellung (links) und Bild der Polierapparatur (rechts).

Die planparallele Justage der Probe relativ zur Schleiffolie wird in Abbildung 18 dargestellt. Im ersten Schritt wird die Probe mit einem Tropfen Wachs (Glycol Phtalate Bonding Wax) auf den Probenhalter geklebt. Anschließend wird dieser auf den Stempel gesetzt, der die Probe auf die Schleiffolie drückt. Da der Schmelzpunkt von Glycol Phtalat bei 122°C liegt, kann das Wachs mit einer Heißluftpistole zum Schmelzen gebracht werden, so dass sich die Probe durch den Druck des Stempels planparallel zur Schleiffolie ausrichten kann. Das überschüssige Glycol Phtalat wird im dritten Schritt mit Aceton vom Probenhalter entfernt. Mit diesem Justageverfahren lässt sich eine sehr geringe Verkippung mit einem Winkel von weniger als $0,03^\circ$ erreichen. Daraus ergibt sich eine Ungenauigkeit in der Tiefenbestimmung von maximal $3 \mu\text{m}$.

1. Aufkleben



2. Erwärmung des Klebers



3. Justierte Probe

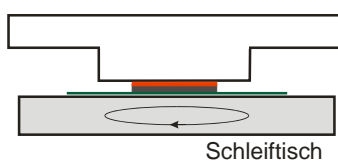


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Probenjustage.

Während des Schleifprozesses wird die Probe durch das Eigengewicht des Stempels (100 g) auf die rotierende Schleiffolie gedrückt, wobei der Abrieb durch Zugabe von Öl gebunden wird. Es hat sich herausgestellt, dass die Abtragrate nicht von der Schleifdauer und nur geringfügig von der Rotationsgeschwindigkeit der Schleiffolie abhängt. Deshalb wird die Dicke der abgetragenen Schichten durch die Anzahl der Umdrehungen pro Schliff und die Art und Körnung der Schleiffolie (Siliciumcarbid oder Aluminiumoxid mit Körnungen von 3 μm und 5 μm) bestimmt. Die abgetragenen Schichtdicken können dadurch zwischen 1 μm und einigen 100 μm variiert werden.

Nach jedem Schliff wurden die Schleifrückstände vom Probenhalter entfernt und zusammen mit dem restlichen Abrieb in einem verschließbaren Röhrchen gesammelt. Die Aktivität der abgetragenen Schicht wurde in einem Germanium-Bohrlochdetektor gemessen und aus dieser wurde die Anzahl der radioaktiven Tracer-Atome pro Schliff bestimmt. Da sich aufgrund des radioaktiven Zerfalls die Konzentration der Radiotracer-Atome zeitlich ändert, wurde für die Vergleichbarkeit der Aktivitätsmessungen der einzelnen Schriffe der Endpunkt des Diffusionstemperns als Referenzzeitpunkt definiert. Die Fremdatomkonzentrationen der in dieser Arbeit dargestellten Diffusionsprofile beziehen sich somit immer auf diesen Referenzzeitpunkt.

Um den Massenverlust der Probe zu ermitteln wurde der Probenhalter gewogen und mittels der Dichte des Halbleiterkristalls sowie der bekannten Fläche konnte aus dem Massenverlust die Dicke der abgetragenen Schicht bestimmt werden. Zum Wägen der Probe wurde eine elektronische Präzisionswaage (KERN 770-60) mit einer Genauigkeit von 0,1 mg verwendet. Bei einem Probendurchmesser von 6 mm entspricht dies einer Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung von 0,6 μm . Aufgrund von Ölrückständen auf der Probe und das Herausbrechen von Splintern an den Probenrändern wird die tatsächliche Ungenauigkeit in der Tiefenbestimmung auf maximal 4 μm verringert.

3.1.3 Schichtenteilung durch Sputtern mittels Ionenstrahlen

Ein Teil dieser Arbeit bestand im Aufbau einer Apparatur zur Durchführung von on-line Diffusionsexperimenten, auf die im Anhang (Kapitel 8.1) näher eingegangen wird, welche die Verwendung von Radiotracern mit der Sputtertechnik zum Schichtabtrag kombiniert. Dadurch wird der Zugang von radioaktiven Isotopen mit Halbwertszeiten unter einer Stunde realisierbar. Eine Auswahl an kurzlebigen Radiotracern ist in Tabelle 1 zu finden, in welcher neben den Halbwertszeiten $T_{1/2}$ der betreffenden Isotope auch die Zerfallsstrahlung angegeben wird, die zur Detektion des Tracers geeignet ist. In der letzten Spalte werden alternative Isotope des betreffenden Elements angeführt. Besitzt das aufgeführte Isotop bereits die größte Halbwertszeit, ist keine Angabe vorhanden (-). Der Hinweis "1 stabiles Isotop" deutet an, dass die SIMS als alternative Messmethode zur Untersuchung der Selbstdiffusion nicht anwendbar ist, da dazu mehr als ein stabiles Isotop des betreffenden Elements erforderlich ist.

Tabelle 1: Kurzlebige, radioaktive Isotope und deren Halbwertszeiten $T_{1/2}$.

*) kein Eintrag (-): kein langlebigeres radioaktives Isotop vorhanden / alternatives radioaktives Isotop mit Angabe der Halbwertszeit. „1 stabiles Isotop“ bedeute: SIMS ist als alternative Methode nicht anwendbar.

Isotop	$T_{1/2}$ [min]	Nachweis	Alternative *
^{11}C	20,38	β^+ ; γ 511 keV	^{14}C (5730 y)
^{13}N	9,96	β^+ ; γ 511 keV	–
^{15}O	2,03	β^+ ; γ 511 keV	–
^{18}F	109,8	β^+ ; γ 511 keV	– ; 1 stabiles Isotop
^{29}Al	6,6	γ 1273 keV	^{26}Al (10^6 y) ; 1 stabiles Isotop
^{38}Cl	37,3	β^- 4800 keV ; γ 2168 keV	^{36}Cl (10^5 y)

Beim Abtragen des Probenmaterials mittels Ionenstrahlen erfolgt das Entfernen der Oberflächenatome, wie bei der SIMS-Methode, durch einen Stoß mit Ar-Ionen aus einer Ionenquelle. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Sputterprozessen ist die Sputterausbeute, welche angibt, wie viele Atome im Durchschnitt pro einfallendes Ion freigesetzt werden. Im Allgemeinen ist die Sputterausbeute abhängig von der Masse, der Energie und dem Einfallswinkel der Primärionen sowie von der Masse und der Bindungsenergie der Matrixatome. In Abbildung 19 ist die Abhängigkeit der Sputterausbeute S von der kinetischen Energie E der Primärionen für den senkrechten Beschuss von polykristallinem Kupfer mit Ar^+ -Ionen dargestellt. Man erkennt, dass die Sputterausbeute bei niedrigen Energien von einigen 100 eV anfangs linear ansteigt (siehe gestrichelte Linie), ab 1 keV linear mit der Ionenenergie wächst und ab 10 keV ein flaches Maximum erreicht. Bei größeren Energien verringert sich die Sputterausbeute wieder, da die Primärionen tiefer in die Probe eindringen und so im Oberflächenbereich weniger Energie auf die Matrixatome übertragen.

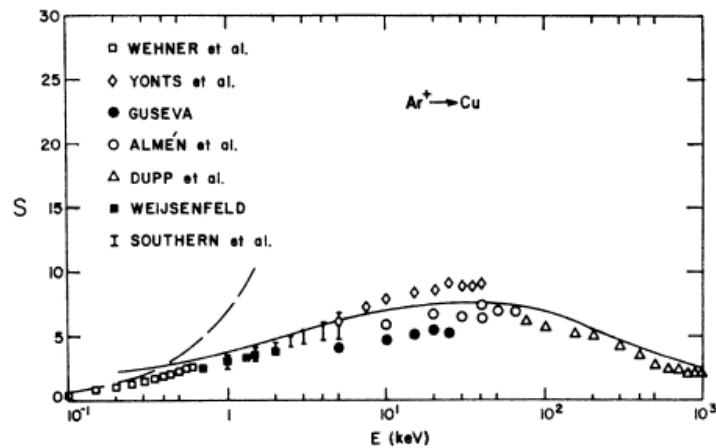


Abbildung 19: Berechnete und gemessene Sputterausbeute S für den senkrechten Beschuss von polykristallinem Cu mit Argon-Ionen. Aufgetragen ist die Anzahl der gesputterten Cu-Atome pro einfallendem Ar^+ -Ion gegen die kinetische Energie der Primärionen im Bereich von 100 eV bis 1 MeV [83].

Abbildung 20 zeigt die Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel α der Primärionen relativ zur Oberflächennormalen der Probe. Das Maximum liegt für polykristallines Kupfer je nach Ionenart im Winkelbereich von 60° und 75° . Bei größeren Einfallswinkeln nimmt die Sputterausbeute wieder ab. Treffen die Primärionen senkrecht zur Probenoberfläche ein ($\alpha = 0$), werden diese hauptsächlich in der Probe implantiert anstatt Atome aus der Oberflächenschicht auszulösen. Erhöht man den Winkel zur Oberflächennormalen, steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Atoms aus der Oberflächenschicht und damit die Sputterausbeute, da die Anzahl der Ausläufer der Kollisionskaskaden in Oberflächennähe zunimmt. Wird der Einfallswinkel jedoch zu groß, so werden die einfallenden Ionen an den ersten Oberflächenschichten reflektiert, was in einer Abnahme der Sputterausbeute resultiert. Für einen ausführlichen Überblick über das Sputtern sei auf das Lehrbuch „Sputtering by Particle Bombardment“ von R. Behrisch [84] verwiesen.

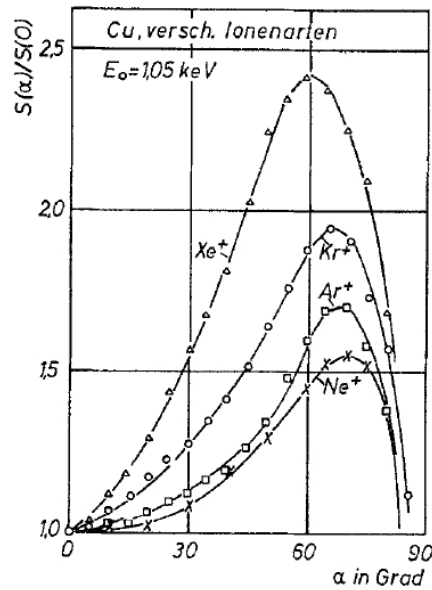


Abbildung 20: Verhältnis der Sputterausbeute $S(\alpha)$ beim Einfallswinkel α zur Sputterausbeute $S(0)$ bei senkrechtem Einfall auf polykristallinem Kupfer aufgetragen gegen den Einfallswinkel α für verschiedene Ionenarten mit einer kinetischen Energie von 1,05 keV [85].

Das beim Sputterprozess abgetragene Material hat zwar eine Vorzugsrichtung, jedoch ist die räumliche Verteilung relativ groß. Die abgesputterten Oberflächenatome werden auf einer Kapton-Folie gesammelt und die Schichtenteilung erfolgt durch einen zeitlich begrenzten Ionenbeschuss und dem Wechsel der Auffangfolie. Der Nachweis der Tracer in den mittels Schichtenteilung erzeugten Einzelschichten erfolgt über deren charakteristische Zerfallsstrahlung. In Tabelle 1 ist zu erkennen, dass gerade die sehr kurzlebigen Isotope ^{11}C , ^{13}N und ^{15}O über den Nachweis der β^+ -Zerfälle detektierbar sind. Hierfür wird die bei der Annihilation von Positronen paarweise auftretende Vernichtungsstrahlung koinzident mittels zweier Szintillations-Detektoren nahezu untergrundfrei nachgewiesen. Andere Isotope wie z.B. ^{29}Al und ^{38}Cl werden über deren emittierte γ -Strahlung durch einen Germanium-Detektor nachgewiesen.

Zur Bestimmung der Gesamtdicke der abgetragenen Schichten ist eine absolute Bestimmung der Sputterrate notwendig. Die Dicken der einzelnen Schichten ergeben sich dann anteilmäßig aus den Sputterzeiten. Eine detaillierte Beschreibung der on-line Diffusionskammer sowie der Tiefeneichung der Ionenquelle findet sich im Anhang (Kapitel 8.1).

3.2 Untersuchte Materialien

Die Messungen für diese Arbeit wurden an den II-VI Halbleitern CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0,03$) und ZnTe durchgeführt, die aus unterschiedlichen Zuchtkristallen (Chargen) folgender Hersteller stammen:

CdTe

Charge A

Die CdTe-Proben der Nummer CdTe1091 - CdTe1169 wurden von der Gruppe von Prof. Grill der Karls-Universität Prag nach der *vertical gradient freeze* Methode [86] aus der Schmelze gezüchtet und zur Verfügung gestellt.

Charge B

Die CdTe-Proben der Nummer CdTe1170 - CdTe1255 wurden von der Gruppe von Herrn P.D. Fiederle der Universität Freiburg nach der konventionellen *vertical bridgman* Methode [87] aus der Schmelze gezüchtet und zur Verfügung gestellt.

CdZnTe

Die $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ -Proben wurden von der Firma CrysTec* gekauft, die jedoch nur als Zwischenhändler fungierte. Über den eigentlichen Hersteller und den Zuchtprozess ist daher nichts bekannt. Insgesamt wurden Messungen an den drei verschiedenen Chargen durchgeführt:

Charge A (CdZnTe1000 – 1011)

Charge B (CdZnTe1019 – 1060)

Charge C (CdZnTe1062 – 1102)

ZnTe:

Die ZnTe-Proben wurden von der Firma CrysTec gekauft. Über den eigentlichen Hersteller und den Zuchtprozess ist nichts bekannt, da die Firma CrysTec auch hier nur als Zwischenhändler fungierte.

Alle Proben wurden von der Firma CrysTec zugeschnitten und poliert. Die $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ Proben wurden einseitig poliert, rechteckig auf eine Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ zugeschnitten und hatten eine Dicke von $500 \mu\text{m}$. Die ZnTe und CdTe Proben wurden beidseitig poliert, zylindrisch mit einem Durchmesser von 6 mm zugeschnitten und hatten eine Dicke von 500 bzw. $800 \mu\text{m}$.

* CrysTec GmbH, Köpenicker Str. 325, D-12555 Berlin

3.3 Probenpräparation

Dass die Anfangsstöchiometrie der gezüchteten Kristalle einen deutlichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten des Tracers hat, wird in Kapitel 4.4.3 erläutert. Diese ändert sich jedoch nicht nur von Zuchtkristall zu Zuchtkristall, sondern kann auch von Probe zu Probe desselben Zuchtkristalls variieren. Es ist zwar davon auszugehen, dass die CdTe-Proben einen Te-Überschuss aufweisen, jedoch existieren keine verlässlichen quantitativen Angaben über die absolute Stöchiometrieabweichung ΔC . Wie in Kapitel 2 diskutiert wurde, folgt für einen stöchiometrischen Kristall unter Annahme eines perfekten Te-Untergitters, dass die Konzentration interstitieller Cd-Atome der Konzentration von Cd-Leerstellen gleicht ($[\Delta C] = [Cd_i] - [V_{Cd}] = 0$). Um für alle Proben vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen und somit einen definierten Wert für die Stöchiometrieabweichung zu erreichen, wurden diese unter einem definierten Dampfdruck von Cd bzw. Te ins thermische Gleichgewicht gebracht.

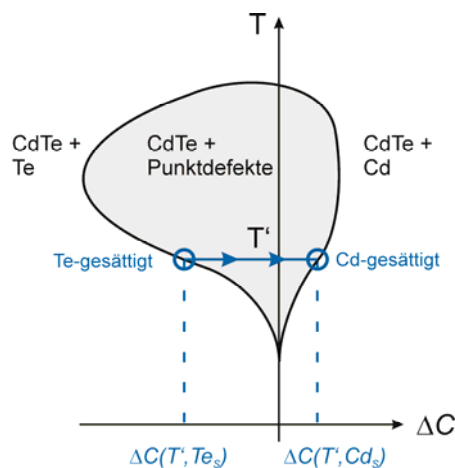


Abbildung 21: Schematische Darstellung des $\Delta C - T$ - Phasendiagramms von CdTe. Die umschlossene graue Fläche begrenzt den Bereich, in dem nur Punktdefekte zur Stöchiometrieabweichung beitragen. Die Pfeile deuten die Veränderung der Stöchiometrieabweichung von Te-gesättigtem zu Cd-gesättigtem CdTe an, was beim Diffusionstempern unter Cd-Atmosphäre bei der Temperatur T' stattfindet [41].

Das Verfahren soll anhand der schematischen Darstellung des Phasendiagramms von CdTe kurz diskutiert werden (siehe Abbildung 21). Im inneren Bereich der umschlossenen Fläche wird die Stöchiometrieabweichung allein durch Punktdefekte hervorgerufen, außerhalb der Fläche koexistieren CdTe und die metallische Phase von Te (linke Seite) bzw. Cd (rechte Seite). Eine quantitative Diskussion der Phasenkoexistenz nahe $\Delta C = 0$ findet sich in Referenz [41]. Die metallische Phase muss dabei nicht unbedingt aus einer externen Quelle der jeweiligen Metallkomponente hervorgehen, sondern kann auch im Inneren des Kristalls in Form von Präzipitaten vorliegen. Die Randlinie repräsentiert den Gleichgewichtszustand der CdTe-Probe mit der jeweiligen externen oder internen Metallkomponente. Entlang der blauen Linie bei der Temperatur T' in Abbildung 21 geht eine Te-gesättigte Probe (Punkt $\Delta C(T', Te_s)$) während des Temperns unter einer externen Cd-Atmosphäre zu einer Cd-gesättigten Probe (Punkt $\Delta C(T', Cd_s)$) über. Unter Annahme eines perfekten Te-Untergitters werden

dabei Cd-Leerstellen besetzt, vorhandene Te-Präzipitate aufgelöst und interstitielles Cd in die Probe eingelagert. Da Cd-Leerstellen als Akzeptoren und Cd-Zwischen-gitteratome als Donatoren wirken, wandelt sich die CdTe-Probe von p-leitend zu n-leitend. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts der Stöchiometrie-abweichung von CdTe als Funktion der Temperatur und des externen Cd-Partialdruckes sind in den Referenzen [46, 58] zu finden. Um für die in dieser Arbeit untersuchten Proben eine definierte Stöchiometrieabweichung zu erzielen, wurden folgende Vorbehandlungen durchgeführt:

Cd-Vorbehandlung: Die Proben wurden bei 800 K für 24 h unter externem Cd-Dampfdruck in einer geschlossenen Ampulle getempert. Geht man davon aus, dass sich die Proben nach dieser Behandlung im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden, erhält man n-leitende Kristalle mit $\Delta C_{\text{Cd}} \approx 2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Cd-reich bezeichnet werden.

Te-Vorbehandlung: Zur Erzeugung einer p-leitenden Probe wurde diese nach dem vorher erwähnten Schritt bei 900 K für 24 h unter externem Te-Dampfdruck in einer geschlossenen Ampulle getempert. Durch diese zweite thermische Behandlung werden Proben mit einer annähernd identischen Cd-Leerstellenkonzentration mit $\Delta C_{\text{Te}} \approx -6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt, die im Folgenden als Te-reich bezeichnet werden.

Neben der Ausgangsstöchiometrie beeinflusst auch die Probenoberfläche nachweislich das Diffusionsverhalten des Tracers [12]. Um die von der thermischen Behandlung bzw. beim Schneiden und Polieren der Proben geschädigte Probenoberfläche zu entfernen, wurden die Proben vor der Implantation in einem mehrstufigen Verfahren geätzt. Die genaue Vorgehensweise dazu ist in der Referenz [12] zu finden. Eine mögliche Oxidation der Probenoberflächen kann aufgrund der Probenaufbewahrung an Luft im Zeitraum zwischen dem Ätzen und der Messung aber dennoch nicht ausgeschlossen werden.

3.4 Implantation radioaktiver Isotope

Der große Vorteil der Implantation gegenüber anderen Dotiermethoden ist die Tatsache, dass unabhängig von seiner Löslichkeit im thermischen Gleichgewicht prinzipiell jedes Element in jedes Material eingebracht werden kann. Des Weiteren ermöglicht die Implantation aufgrund der Massenseparation eine sehr saubere Dotierung, erlaubt eine präzise Kontrolle der Implantationsdosis und -tiefe und kann bei nahezu beliebiger Temperatur stattfinden. Außerdem spielen Diffusionsbarrieren an der Probenoberfläche wie z.B. Oxidfilme keine Rolle.

Nachteil bei der Implantation ist allerdings die unvermeidliche Produktion von Strahlenschäden. Da die Implantationsenergien (keV bis MeV) sehr viel höher als die typischen Bindungsenergien der Atome im Festkörper (eV) sind, werden durch den Implantationsprozess lokal hohe Konzentrationen intrinsischer Defekte wie z.B. Leerstellen, interstitielle Atome, Anti-Site Atome und Versetzungen im Kristallgitter erzeugt.

Die Mehrzahl der für diese Arbeit verwendeten radioaktiven Isotope wurde am on-line Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf implantiert. An ISOLDE können über 600 unterschiedliche Isotope von über 60 verschiedenen Elementen für Experimente zur Verfügung gestellt werden [88]. Zur Produktion dieser Isotope werden geeignete feste oder flüssige Materialien (Targets) mit einem hochenergetischen, gepulsten Protonenstrahl mit einer Energie von $E = 1,4 \text{ GeV}$ beschossen. Hierbei entstehen durch Spallations-, Spaltungs- und Fragmentationsreaktionen je nach Zusammensetzung des Targets verschiedene stabile und radioaktive Isotope, die bei hohen Temperaturen aus dem Target ausdiffundieren. Zu unerwünschten Verunreinigungen kann es bei der Implantation nur dann kommen, wenn die Ionenquelle nicht separierbare Isobare enthält (z.B. ^{67}Cu und ^{67}Ga). Eine chemische Selektion von Nukliden gleicher Masse aber unterschiedlicher Protonenzahl erreicht man an ISOLDE durch Oberflächenionisation oder durch Laserionisation mit RILIS (Resonance Ionization Laser Ion Source). Dabei werden Elektronen durch einfallende Laserstrahlung auf höhere Energiezustände bis hin zur Ionisation des Atoms angeregt. Die ionisierten Isotope werden anschließend auf eine Energie von 60 keV beschleunigt und durch Magnete massensepariert [89]. An ISOLDE stehen zwei unterschiedliche Separationsanlagen. Zum Einen der GPS (General Purpose Separator), der eine Massenauflösung von etwa $M/\Delta M = 2400$ erreicht und zum Anderen der HRS (High Resolution Separator) mit einer Massenauflösung von etwa $M/\Delta M = 5000$; je nach Element kann dieser aber auch Auflösungen bis zu $M/\Delta M = 30000$ erreichen. Durch die Kombination aus Massen- und Elementseparation wird eine Isotopenseparation erreicht. Nach der Separation wird der Ionenstrahl über ein Strahlrohrsystem (Beamline) mittels elektrostatischer Ablenkelemente und Linsen zum Implantationsort geführt.

Tabelle 2: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Isotope, ihrer Halbwertszeiten und der implantierten Vorläufer mit zugehöriger Zerfallskette [90].

Isotop	$T_{1/2}$	Implantierter Vorläufer mit Zerfallskette
^{24}Na	15,0 h	-
^{43}K	22,3 h	-
^{61}Co	1,65 h	$^{61}\text{Mn} \rightarrow ^{61}\text{Fe} \rightarrow ^{61}\text{Co}$
^{65}Ni	2,52 h	-
^{67}Cu	2,6 d	-
^{101}Pd	8,47 h	$^{101}\text{Cd} \rightarrow ^{101}\text{Ag} \rightarrow ^{101}\text{Pd}$
^{111}Ag	7,5 d	-
^{112}Ag	3,13 h	-
^{191}Pt	2,9 d	$^{191}\text{Hg} \rightarrow ^{191}\text{Au} \rightarrow ^{191}\text{Pt}$
^{193}Au	17,7 h	$^{193}\text{Hg} \rightarrow ^{193}\text{Au}$

Neben der direkten Implantation des gewünschten radioaktiven Isotops besteht auch die Möglichkeit, einen radioaktiven Vorläufer zu implantieren und dann die zugehörige Zerfallskette abzuwarten. Dazu sollte der Vorläufer eine sehr viel kürzere Halbwertszeit aufweisen als das gewünschte radioaktive Isotop, so dass beim Zeitpunkt des Diffusionstemperns die Konzentration des gewünschten Isotops überwiegt.

In Tabelle 2 sind die an ISOLDE implantierten Isotope und deren Halbwertszeiten aufgelistet, wobei im Falle von ^{61}Co , ^{101}Pd , ^{191}Pt und ^{193}Au die Vorläufer ^{61}Mn , ^{101}Cd , ^{191}Hg und ^{193}Hg implantiert wurden und vor dem Diffusionstempern die jeweilige Zerfallskette abgewartet wurde. Alle anderen Isotope wurden direkt implantiert.

Die Implantation der Sonde ^{111}Ag erfolgte sowohl am Isotopenseparator ISOLDE als auch am Massenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn. An letzterem wurde zuerst eine Pd-Folie am Reaktor des Forschungszentrums Geesthacht mit Neutronen bestrahlt. Durch Neutroneneinfang von ^{110}Pd entsteht dabei zunächst ^{111}Pd , das anschließend mit einer Halbwertszeit von 23,4 min zu ^{111}Ag zerfällt [90]. Die ^{111}Ag -Atome wurden anschließend in der Ionenquelle des Implantators aus dem bestrahlten Pd-Metall ausgeheizt, im elektrischen Feld auf eine Energie von 80 keV beschleunigt und in die Proben implantiert.

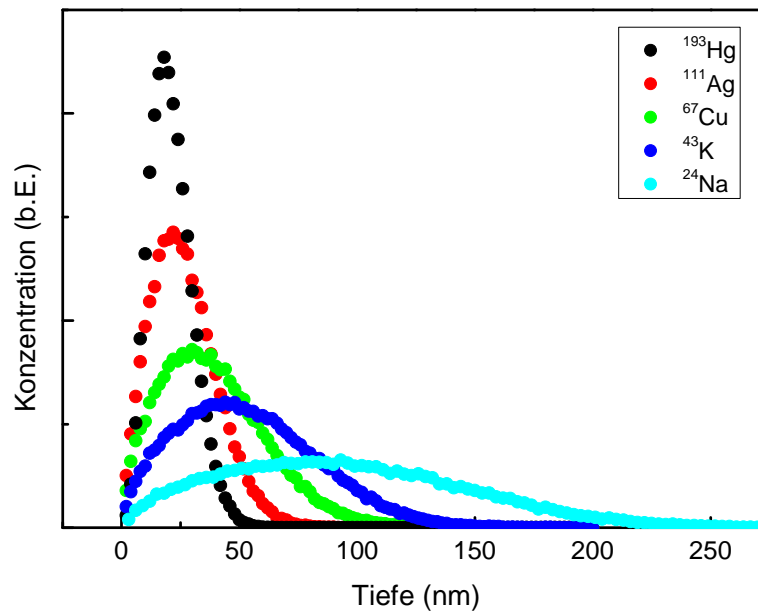


Abbildung 22: Berechnete Implantationsprofile einiger an ISOLDE implantierter Isotope in CdTe mit einer Implantationsenergie von 60 keV mit dem Programm SRIM2010 [91].

Die Tiefenverteilungen der implantierten Isotope wurden mit dem Programm SRIM2010 [91] für die Energie von 60 keV berechnet. Die mittleren Eindringtiefen variieren je nach Isotop zwischen 20 nm und 85 nm mit Halbwertsbreiten zwischen 20 nm und 140 nm (vgl. Abbildung 22). Da bei den hier gezeigten Diffusionsmessungen die Konzentrationsprofile der diffundierenden Elemente Ausdehnungen von mehrerer 100 μm haben, ist die Implantationstiefe vernachlässigbar, so dass die Verteilung der implantierten Isotope vor der Diffusion als δ -Profil bei $x = 0$ angenommen werden kann.

3.5 Diffusionstempern

Für das Diffusionstempern wurden die implantierten Proben in Saarbrücken in einer evakuierten ($p < 10^{-3}$ mbar) und an ISOLDE in einer mit Schutzgas (600 mbar Ar) gefüllten Quarzglasampulle eingeschmolzen. Um die äußeren Bedingungen während des Diffusionstemperns zu variieren, wurde optional der Ampulle eine definierte Menge der Elemente Cd, Zn bzw. Te zugegeben. Um den Sättigungsdampfdruck des jeweiligen Metalls im Volumen der Ampulle zu erreichen, wurde die zugegebene Menge so gewählt, dass die Metalle während des Tempervorgangs nicht komplett verdampfen konnten. Die Sättigungsdampfdrücke von Cd, Zn und Te sowie der Cd-Dampfdruck über einem CdTe-Kristall für die in dieser Arbeit verwendeten Diffusionsbedingungen (Cd-Atmosphäre, Te-Atmosphäre bzw. Vakuum) sind in Abbildung 23 als Funktion der Temperatur dargestellt. Probe und Metall wurden dabei an den gegenüberliegenden Enden der mit mehreren Verjüngungen versehenen Quarzglasampulle ($V \leq 7 \text{ cm}^3$)

positioniert, um einen direkten Kontakt von Probe und flüssigem Metall zu vermeiden (siehe Abbildung 24).

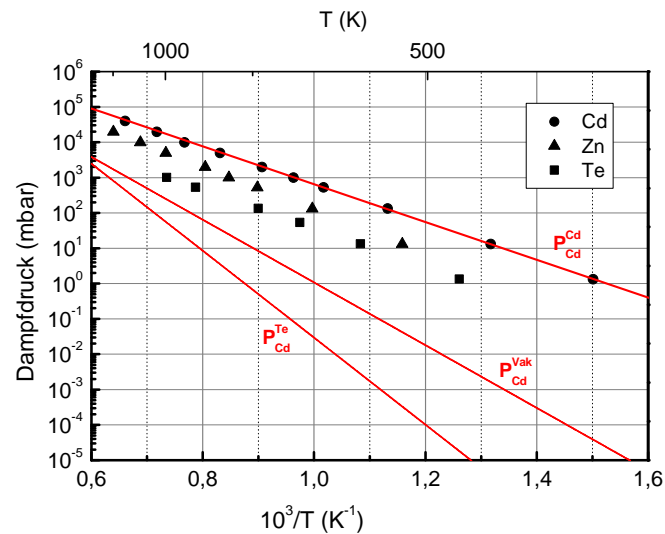


Abbildung 23: Werte für den Dampfdruck der Elemente Cd, Zn und Te als Funktion der Temperatur nach [92] sowie der Cd-Partialdruck über einem CdTe-Kristall bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre, Te-Atmosphäre bzw. Vakuum nach [46, 58] (rote Linien).

Das Diffusionstempern wurde in Saarbrücken in einem Mehrzonenofen (GERO Typ FZF 40 500) und an der ISODLE in einem Rohrofen (GERO Typ SR 70 250) für Zeiten von 30 min bis 24 h bei Temperaturen von $T = 550 \text{ K}$ bis $T = 900 \text{ K}$ durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem NiCr-Ni (Typ K)-Thermoelement direkt an der Quarzampulle am Ort der Probe gemessen. Die Quarzampulle wurde im Ofen so positioniert, dass die zugegebene metallische Quelle auf der Probentemperatur gehalten wurde. Nach dem Tempern wurde die noch verschlossene Ampulle üblicherweise an Luft auf einem Metallblech auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die metallische Quelle zuerst den kühlen Bereich des Ofens erreicht, um zu vermeiden, dass Metaldampf auf der Probe kondensiert.

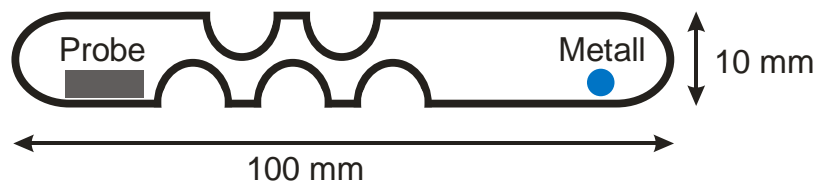


Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Quarzampulle mit Verjüngungen zwischen der Position der Probe und des Metalls.

4 Uphill-Diffusion von Fremdatomen in Te-reichen II-VI Halbleitern

Im Folgenden werden experimentelle Daten vorgestellt, die sich mit der Bildung ungewöhnlicher Diffusionsprofile befassen. In allen Darstellungen ist die Konzentration logarithmisch als Funktion der Tiefe x dargestellt, wobei die implantierte Oberfläche der Position $x = 0$ entspricht. Die Fehler bezüglich der Position und der Konzentration sind dabei kleiner als die Größe der in den Graphen verwendeten Symbole zur Darstellung der Messpunkte. Die Diffusionsprofile werden in Kapitel 4.4 soweit möglich auf Basis des in Kapitel 2 vorgestellten theoretischen Modells diskutiert.

Das Phänomen der Uphill-Diffusion wurde erstmals in Metallen von L.S. Darken im Jahre 1948 für die Kohlenstoffdiffusion in Austenit beobachtet [18]. Dabei wurden zwei Stahllegierungen mit unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentration zusammengeschweißt und bei 1050°C für 10 Tage getempert. Der Kohlenstoff diffundierte daraufhin von der Stahlprobe mit geringem C-Anteil zur Stahlprobe mit hohem C-Anteil (siehe Abbildung 25). Ein solches Diffusionsverhalten entgegen dem eigenen Konzentrationsgradienten wird als Uphill-Diffusion bezeichnet. Verantwortlich soll den Autoren nach der unterschiedliche Si- und Mn- Anteil der beiden Legierungen sein, wobei die Affinität von Austenit für Kohlenstoff durch Si verringert und durch Mn erhöht wird.

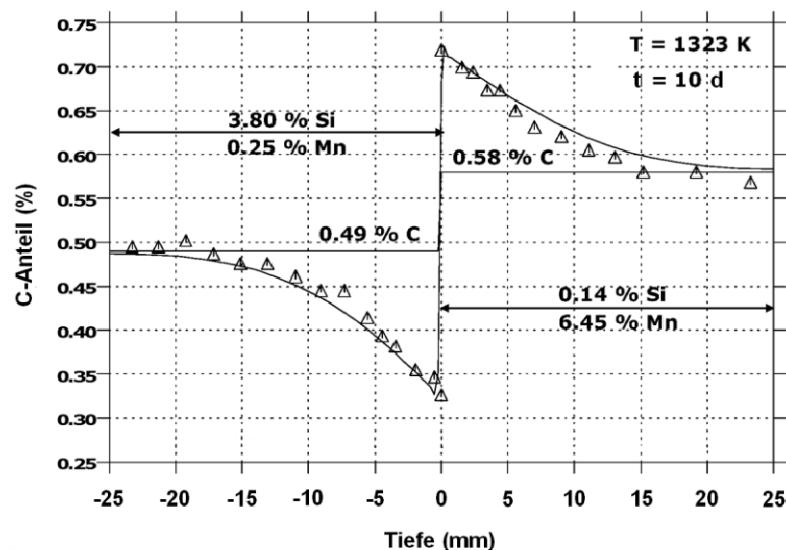


Abbildung 25: Kohlenstoff-Verteilung in zwei aneinander geschweißten Stahlproben nach Diffusion bei 1050°C für 10 Tage. Die Position $x = 0$ stellt dabei die Schweißnaht dar. Die linke Stahlprobe enthielt dabei 3,8 % Si und 0,25 % Mn, die rechte 0,14 % Si und 6,45 % Mn. Nach Diffusion stieg der Kohlenstoffanteil in der rechten Probe von 0,58 % auf 0,72 % und fiel in der linken von 0,49 % auf 0,32 % [18].

4.1 Bisherige Experimente

In Halbleitern konnte der Effekt der Uphill-Diffusion von H.F. Schaake *et al.* für ^{110m}Ag in $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ nach Tempern bei 543 K für 4 Stunden unter Hg-Atmosphäre beobachtet werden [93, 94]. Vor der Diffusion war die ^{110m}Ag -Quelle an der Oberfläche bei $x = 0$ lokalisiert. Das Maximum des Ag-Konzentrationsprofils befindet sich nach der Diffusion etwa $60\ \mu\text{m}$ tief im Kristall, d.h. unterhalb der Oberfläche bildet sich eine Verarmungszone aus (Abbildung 26). Den Autoren nach bewirkt die Diffusion von Hg in den Kristall eine Verdrängung substitutionell eingebauter Ag-Atome von ihren Gitterplätzen, welche sich im leerstellenreichen Bereich im Inneren der Probe wieder einbauen. Die Messdaten wurden quantitativ unter der Annahme eines interstitiellen Diffusionsmechanismus für die Ag-Atome und einer gemischten Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion für die Hg-Eigenatome beschrieben. Dies ergab sich aus einer Anpassung von drei Diffusionsmodellen (reine Leerstellendiffusion, reine Zwischengitterdiffusion und gemischte Leerstellen- und Zwischengitterdiffusion) an die experimentellen Daten (siehe dazu Linien in Abbildung 26).

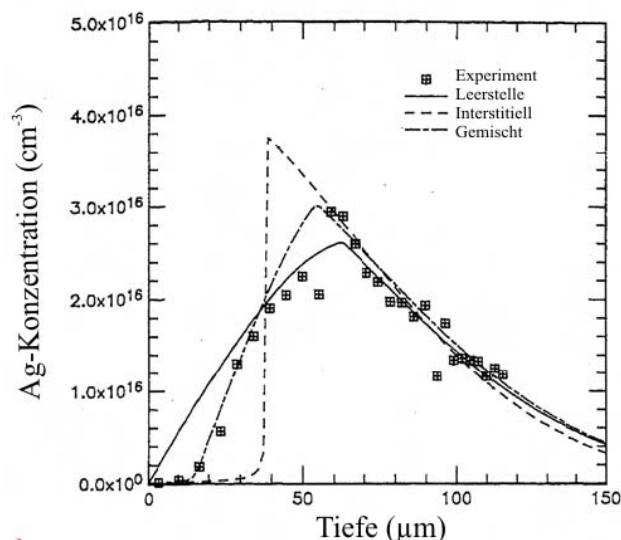


Abbildung 26: Konzentrationsprofil von ^{110m}Ag nach Tempern bei 543 K bei 4 h unter Hg-Atmosphäre. Quadrate entsprechen den Messpunkten, Linien entsprechen Simulationen nach drei verschiedenen Modellen für die Hg-Selbstdiffusion [94].

Die Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen für Ag und Cu in CdTe nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre wurde von F. Wagner untersucht [12] und konnte von H. Wolf über thermodynamische Zusammenhänge quantitativ erklärt werden (siehe Kapitel 2). Zur Simulation der Diffusionsprofile wurden die Ladungszustände der Defekte berücksichtigt [13, 15, 16, 31]. Abbildung 27a zeigt das ^{111}Ag -Konzentrationsprofil in CdTe nach 60 min Diffusionszeit bei 828 K unter Cd-Atmosphäre. Trotz einseitiger Implantation des Dotieratoms ^{111}Ag bei der Position $x = 0$ ergibt sich ein bezüglich der Probenmitte symmetrisches Profil, bei dem die Konzentration zur Kristallmitte hin stark

ansteigt. Demnach müssen die Ag-Atome im Bereich der Anstiegsflanke bei $x = 250 \mu\text{m}$ entgegen dem eigenen Konzentrationsgradienten diffundieren. Die rote Kurve stellt eine numerische Simulation der Ag-Diffusion nach dem in Kap. 2 beschriebenen Modell dar. Aus diesem Modell ergab sich ein quantitatives Verständnis der physikalischen Grundlagen für das Uphill-Diffusionsverhalten von Ag in CdTe. Die für die Berechnung der Defektkonzentrationen notwendigen thermodynamischen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

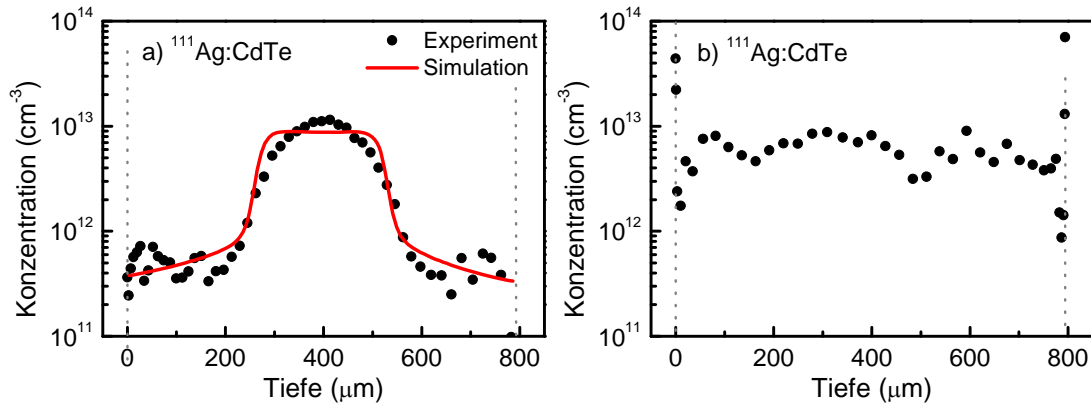


Abbildung 27: Diffusionsprofile von Ag in CdTe nach Diffusion bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre [12]. In beiden Profilen wurde der Radiotracer ^{111}Ag einseitig bei $x = 0$ implantiert. a) Die rote Linie entspricht einer Simulation des Uphill-Diffusionsprofils. b) Im Gegensatz zu a) wurde die Probe vor der Implantation unter Cd-Atmosphäre bei 800 K (24 h) getempert.

Aus dem Modell können Voraussetzungen bezüglich der CdTe-Probe aber auch bezüglich der äußeren Bedingungen während des Diffusionsvorgangs abgeleitet werden, unter denen Uphill-Diffusion zu erwarten ist. Für CdTe existiert unter den Diffusionsbedingungen ein hinreichend großes Intervall, in dem die Stöchiometrieabweichung ΔC wesentlich durch intrinsische Punktdefekte bestimmt ist. Das Intervall der Stöchiometrieabweichung ermöglicht dabei sowohl einen Te- als auch Cd-Überschuss. Wie in Kapitel 2.2 diskutiert wurde, sind die dominierenden intrinsischen Punktdefekte in CdTe im Falle eines perfekten Te-Untergitters das interstitielle Cd-Atom (Cd_i) sowie die Cd-Leerstelle (V_{Cd}) und die Stöchiometrieabweichung ist durch $\Delta C = [\text{Cd}_i] - [V_{\text{Cd}}]$ beschrieben. Die intrinsischen Defekte sind elektrisch aktive Störstellen mit hinreichend flachen Energiezuständen. In Kapitel 4.3.2 dieser Arbeit wird erstmals experimentell belegt, dass der Ausgangszustand der CdTe-Probe einen Te-Überschuss, d.h. eine negative Stöchiometrieabweichung, aufweisen muss, um das Phänomen der Uphill-Diffusion zu beobachten. Während der Diffusion muss eine externe Cd-Quelle vorhanden sein, aus der interstitielle Cd-Atome in die CdTe-Probe eindiffundieren. Bei den Messungen in Abbildung 27 war diese Quelle durch die externe Cd-Atmosphäre repräsentiert. Dadurch wird die ursprünglich Te-reiche Probe ($\Delta C < 0$) sukzessive in eine Probe mit Cd-Überschuss ($\Delta C > 0$) umgewandelt. Da die intrinsischen Defekte bei 500 K bis 800 K Donatoren (Cd_i^+) und Akzeptoren (V_{Cd}^-) repräsentieren, entstehen an den Umkehrpunkten ($\Delta C = 0$) p-n Übergänge. Folglich entsteht in der CdTe-Probe ein elektrisches Potential, das das Profil der Stöchiometrieabweichung widerspiegelt.

Weiterhin muss das Dotieratom bei der Diffusionstemperatur interstitiell und ionisiert vorliegen. Dies hat einerseits eine hohe Beweglichkeit des Dotieratoms zur Folge, andererseits passt sich das Profil des Dotieratoms aufgrund der Ladung dem Profil des elektrischen Potentials an. Befindet sich das Dotieratom nach hinreichend langer Diffusionszeit im thermischen Gleichgewicht mit der Probe, dann spiegelt das Dotierprofil letztendlich das Profil der Stöchiometrieabweichung wider. Bei der in Abbildung 27a gezeigten Messung war das offensichtlich der Fall, was an der Symmetrie des Ag-Profiles zu erkennen ist.

Tabelle 3: Übersicht aus der Literatur bekannter thermodynamischer Größen intrinsischer Defekte (Daten aus [46]).

Defekt	F^0 (eV)	E_1 (eV)	g_1/g_0	E_2 (eV)	g_2/g_0
$Cd_{i,1}$	0,96 - 11,1 $k_B T$	0,0	2	0,17	1
$Cd_{i,2}$	1,29 - 11,1 $k_B T$	0,21	2	0,36	1
V_{Cd}	3,55 + 5,6 $k_B T$	0,05	2	0,47	1/3

Die CdTe-Probe der in Abbildung 27b gezeigten Messung wurde vor der Implantation für 24 h (800 K) unter Cd-Atmosphäre getempert. Die anschließende Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 828 K (60 min) führt nicht zu einem Uphill-Diffusionsprofil wie in Abbildung 27a, sondern zu einem konstanten Ag-Diffusionsprofil. Da durch die Vorbehandlung der Ausgangszustand der Probe einen Cd-Überschuss, d.h. eine positive Stöchiometrieabweichung, aufweist, ändert die im Anschluss an die Implantation stattfindende Diffusion unter Cd-Atmosphäre die Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ der CdTe-Probe nicht mehr. Da sich auch hier das Dotieratom nach der Diffusionszeit im thermischen Gleichgewicht mit der Probe befindet, spiegelt das Ag-Profil das homogene Profil der Stöchiometrieabweichung wider.

Da für die Uphill-Diffusion sowohl die intrinsischen als auch die extrinsischen Defekte eine wichtige Rolle spielen, soll im Folgenden der in der Literatur bekannte Kenntnisstand bezüglich dieser Defekte in CdTe zusammengefasst werden.

Intrinsische Defekte in CdTe

Die für diese Arbeit relevanten intrinsischen Defekte in CdTe wurden bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt. In undotiertem CdTe mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ($\Delta C < 0$) spielen die Cd-Leerstelle V_{Cd} und das Te-Antisite Te_{Cd} eine vorherrschende Rolle [41, 58]. Beide Defekte liegen bei 800 K in vergleichbaren Konzentrationen vor, interstitielles Te ist dagegen aufgrund der hohen Bildungsenergie vernachlässigbar [44]. Bei einer Cd-reichen Stöchiometrieabweichung ($\Delta C > 0$) dominiert allein das interstitielle Cd-Atom Cd_i [41, 58].

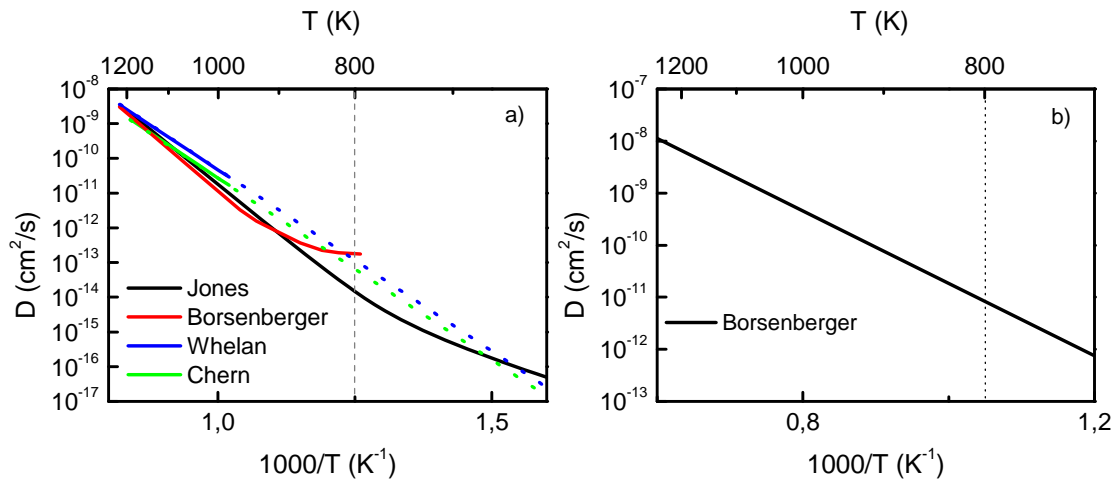


Abbildung 28: Bekannte Tracer-Diffusionskoeffizienten von a) Cd in CdTe nach E.D. Jones *et al.* [95], P.M. Borsenberger *et al.* [96], R.C. Whelan *et al.* [97] sowie S.S. Chern *et al.* [98], wobei die gepunkteten Linien eine Extrapolation der Messdaten (durchgezogene Linien) darstellen und b) Te in CdTe nach P.M. Borsenberger *et al.* [96].

Die Selbst-Diffusionskoeffizienten von Cd in CdTe werden in Abbildung 28a dargestellt. Die Messwerte stimmen oberhalb von 1100 K sehr gut überein, weichen darunter jedoch etwas voneinander ab. Die Temperaturabhängigkeit des Selbst-Diffusionskoeffizienten von Te folgt nach M. Borsenberger *et al.* [96] einem Arrhenius-Gesetz (siehe Abbildung 28b). Desweiteren wurde eine Abhängigkeit des Cd- sowie des Te-Diffusionskoeffizienten von der Stöchiometrieabweichung des CdTe-Kristalls festgestellt. Eine Zusammenfassung der Daten zur Selbst-Diffusion von Cd und Te in CdTe findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Übersicht der Arrhenius-Parameter für die Selbst-Diffusion von Cd und Te in CdTe entsprechend Gleichung (2.45).

Element	H[eV]	D_0 [cm^2/s]	Bemerkung	Referenz
Cd	2,67	$3,26 \times 10^2$	Cd-Atmosphäre	[98]
Cd	1,38	15,8	Te-Atmosphäre	[98]
Cd	2,07	12,6		[97]
Cd	2,47	50		[95]
Cd	2,67	326	Cd-reiche Probe	[96]
Cd	2,44	15,8	Te-reiche Probe	[96]
Te	1,38	$1,66 \times 10^{-4}$	Cd-reiche Probe	[96]
Te	1,42	$8,54 \times 10^{-7}$	Te-reiche Probe	[96]

Die Änderung der Verteilung der Stöchiometrieabweichung ΔC von CdTe, wie sie z.B. bei der Uphill-Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre auftritt, wird jedoch nicht durch die Selbst-Diffusionskoeffizienten bestimmt, sondern durch den chemischen Diffusionskoeffizienten D_{Δ} . Dabei ist D_{Δ} eine Funktion der Diffusionskoeffizienten aller Defekte, welche die Stöchiometrieabweichung bestimmen [99]. Für eine Übersicht zur chemischen Diffusion in CdTe sei auf Referenz [100] verwiesen, eine Zusammenfassung der Literaturdaten zur chemischen Diffusion findet sich in Tabelle 5. Keine der Untersuchungen konnte eine Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizient D_{Δ} von ΔC des CdTe-Kristalls feststellen. Folglich müssen sich die Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ und $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ gleichen, da sich ΔC für CdTe unter Annahme eines perfekten Te-Untergitters aus $[\Delta C] = [\text{Cd}_i] - [\text{V}_{\text{Cd}}]$ zusammensetzt. Dies steht im Widerspruch zu den Untersuchungen zur Uphill-Diffusion von F. Wagner und H. Wolf, wonach zur numerischen Simulation der Diffusionsprofile $D(\text{Cd}_i) \gg D(\text{V}_{\text{Cd}})$ gelten muss.

Tabelle 5: Übersicht der Arrhenius-Parameter der chemischen Diffusion in CdTe entsprechend Gleichung (2.45). *Überarbeitete Daten aus [101, 102].

H [eV]	D₀ [cm²/s]	Referenz
1,15	4	[103]
0,97	1,03	[100]*
1,1	3,7	[101, 102]
1,12	5	[56]

Extrinsische Defekte in CdTe

Die Diffusion extrinsischer Defekte wurde für eine Vielzahl von Elementen in CdTe untersucht, jedoch sollen im Folgenden nur die für diese Arbeit wichtigen, aus der Literatur bekannten Daten zusammengefasst werden. Dabei handelt es sich um die natürlichen Verunreinigungen Ag, Cu, und Na sowie die Elemente Au und Pd, für Na und Pd sind keine Literaturdaten bekannt. Eine Übersicht über Diffusionsmessungen extrinsischer Defekte in CdTe findet sich für die Gruppe I – III Elemente in Referenz [104] und für die Gruppe IV – VI Elemente in Referenz [105]. Für eine allgemeinere Übersicht über die Diffusion in II-VI Halbleitern sei auf die Veröffentlichung von D. Shaw [106] verwiesen.

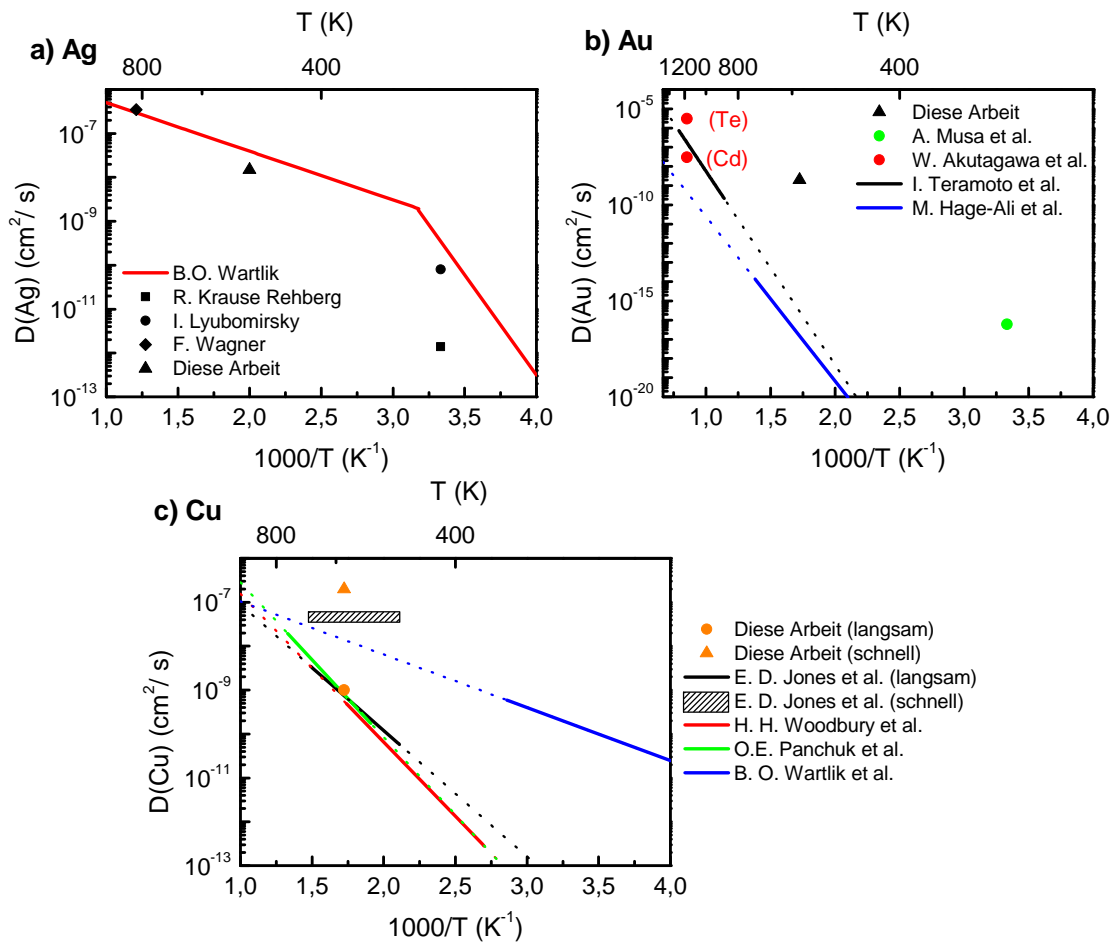


Abbildung 29: Zusammenfassung der bekannten Diffusionskoeffizienten von a) Ag, b) Au und c) Cu in CdTe als Funktion der Temperatur. Die gepunkteten Linien stellen Extrapolationen der Messdaten dar.

Ag in CdTe

Von B. O. Wartlick *et al.* [28] wurde die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Ag in CdTe im Temperaturbereich von 290 K bis 350 K bestimmt. Weitere Untersuchungen zur Diffusion von Ag wurden bei 300 K durch I. Lyubomirsky [29] und R. Krause-Rehberg [30] und bei 828 K durch F. Wagner [12] durchgeführt. Aufgrund des hohen Diffusionsvermögens von Ag oberhalb von Raumtemperatur gehen die Autoren von einer interstitiellen Diffusion von Ag in CdTe aus. In Tabelle 6 und Abbildung 29a wird eine Übersicht der Ergebnisse der Diffusion von Ag in CdTe gegeben, die auch den in dieser Arbeit bestimmten Wert von $D(\text{Ag})$ bei 500 K beinhaltet.

Tabelle 6: Übersicht der Arrhenius-Parameter von Ag in CdTe entsprechend Gleichung (2.45).

H [eV]	D ₀ [cm ² /s]	D(Ag) [cm ² /s]	Temperatur [K]	Referenz
0,22	6,5×10 ⁻⁶		> 320	[28]
0,905	5,5×10 ⁵		< 310	[28]
		1,4×10 ⁻¹²	300	[29]
		8,0×10 ⁻¹¹	300	[30]
		3,5×10 ⁻⁷	828	[12]

Cu in CdTe

Für die Cu-Diffusion in CdTe konnten E.D. Jones *et al.* in einem Temperaturbereich von 473 K bis 673 K zweikomponentige Diffusionsprofile nachweisen, die sich als Summe zweier komplementärer Errorfunktionen beschreiben lassen [107]. Dabei zeigt der Diffusionskoeffizient der langsamen Komponente ein klassisches Arrhenius-Verhalten, während der Diffusionskoeffizient der schnellen Komponente über den untersuchten Temperaturbereich konstant bei etwa $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ lag. Ein zweikomponentiges Diffusionsprofil wurde zwar auch durch H.H. Woodbury *et al.* in einem Temperaturbereich von 370 K bis 573 K beobachtet, jedoch wurde nur die langsame Komponente ausgewertet [108].

Tabelle 7: Übersicht der Arrhenius-Parameter von Cu in CdTe entsprechend Gleichung (2.45).

H [eV]	D ₀ [cm ² /s]	Temperatur [K]	Referenz
0,24	1,7×10 ⁻⁶	> 320 K	[28]
0,57	6,65×10 ⁻⁵	423 - 723	[107]
0,67	3,7×10 ⁻⁴	370 - 573	[108]
0,70	9,57×10 ⁻⁴	523 - 753	[109]

Im Gegensatz dazu konnten in den Untersuchungen von O.E. Panchuk [109] und B.O. Wartlick [28] nur einkomponentige Diffusionsprofile beobachtet werden. Abbildung 29c zeigt, dass die Daten von Jones, Woodbury und Panchuk im Temperaturbereich von 400 K bis 1000 K gut übereinstimmen, während die Daten von Wartlick stark von denen der anderen Autoren abweichen. Woodbury und Panchuk konnten für die Diffusion von Cu keine Abhängigkeit von der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Kristalle feststellen, d.h. sowohl für Cd- als auch für Te-reiche Proben wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Weiterhin gehen beiden Autoren von einer

interstitiellen Diffusion von Cu in CdTe aus. In Tabelle 7 wurden die Ergebnisse der Diffusion von Cu in CdTe zusammengefasst und Abbildung 29c beinhaltet zusätzlich dazu noch die in dieser Arbeit bestimmten Werte von $D(\text{Cu})$ bei 580 K.

Au in CdTe

Die Diffusion von Au in CdTe wurde von verschiedenen Autoren untersucht [110-113]. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Au wurde von Hage-Ali *et al.* [110] in einem Bereich von 473 K und 723 K mittels RBS und Ionenmikrosonden-Analyse sowie von Teramoto *et al.* [112] in einem Bereich von 873 K bis 1273 K mittels Autoradiographie untersucht. Abbildung 29b zeigt, dass die von Teramoto, Hage-Ali und Akutagawa bestimmten Diffusionskoeffizienten bei 1000 K einen Unterschied von etwa zwei Größenordnungen aufweisen. Desweiteren sind diese bei 580 K um mehrere Größenordnungen kleiner als die Diffusionskoeffizienten von Ag und Cu. Akutagawa *et al.* [113] konnten bei 1173 K eine starke Abhängigkeit des Au-Diffusionskoeffizienten von der Ausgangsstöchiometrie des CdTe-Kristalls beobachten. So ist der Diffusionskoeffizient von Au in Cd-reichem CdTe um ganze zwei Größenordnungen kleiner als in Te-reichem Material. In Tabelle 8 wurden die Ergebnisse der Diffusion von Au in CdTe zusammengefasst. Weiterhin ist in Abbildung 29b der in dieser Arbeit bestimmte Wert von $D(\text{Au})$ bei 580 K eingetragen.

Tabelle 8: Übersicht der Arrhenius-Parameter von Au in CdTe entsprechend Gleichung (2.45).

H [eV]	D_0 [cm^2/s]	Temperatur [K] / Bemerkung	Referenz
1,7	9×10^{-3}	473 bis 723	[110]
	6×10^{-17}	300	[111]
	3×10^{-8}	1173 / Cd-reich	[113]
	3×10^{-6}	1173 / Te-reich	[113]
2,0	67	873 bis 1273	[112]

4.2 Uphill-Diffusion kurzlebiger Isotope in II-VI Halbleitern

Der große Nachteil von Diffusionsmessungen mittels Radiotracer besteht in der begrenzten Zugänglichkeit radioaktiver Isotope (siehe Kapitel 3.1). Da diese vom Herstellungsort in das Messlabor transportiert werden, müssen sie eine Halbwertszeit von typisch länger als einem Tag aufweisen. Daher wurde die Uphill-Diffusion bisher nur für die Elemente ^{67}Cu ($T_{1/2} = 2,6$ d) und ^{111}Ag ($T_{1/2} = 7,5$ d) in CdTe untersucht.

Die Einschränkung bezüglich der Halbwertszeit schließt speziell die Verwendung von Isotopen mit kürzeren Halbwertszeiten für Diffusionsmessungen aus. Durch die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Apparatur für die Durchführung von Diffusionsexperimenten mittels einer Polierapparatur direkt am on-line Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf sind nun erstmals Diffusionsmessungen an Radiotracer mit Halbwertszeiten bis zu einer Stunde möglich (siehe Kapitel 3.1.1). Daher konnte untersucht werden, ob die Dotieratome Na, K, Pd, Pt und Au das Phänomen der Uphill-Diffusion unter externer Atmosphäre der Metallkomponente in Te-reichen II-VI Halbleitern zeigen. Dazu wurden die Radiotracer ^{24}Na ($T_{1/2} = 15,0$ h), ^{43}K ($T_{1/2} = 22,3$ h), ^{103}Pd ($T_{1/2} = 8,47$ h), ^{191}Pt ($T_{1/2} = 2,9$ d) und ^{193}Au ($T_{1/2} = 17,7$ h) verwendet (siehe Tabelle 2). Im Fall von ^{24}Na und ^{43}K zeigte sich, dass nach Implantation und nachfolgendem Tempern bei 800 K unter Cd-Partialdruck ein Großteil der implantierten Atome aus dem Kristall ausdiffundiert war. Deshalb wurde die implantierte Probe in einem ersten Schritt in direktem Kontakt mit einer zweiten, identischen Probe unter Edelgas-Atmosphäre (Ar) bei Na für 10 h und bei K für 9 h bei einer Temperatur von 750 K getempert. Die Diffusionsmessung von Na in Abbildung 39c zeigt, dass dadurch eine weitgehend homogene Verteilung des Dotieratoms im Kristall erzielt wurde. Im Falle von Na wurde in einem zweiten Schritt diese CdTe-Probe zusammen mit einem metallischen Stück Cd für 60 min bei 750 K getempert. Alle übrigen Radiotracer wurden direkt nach der Implantation unter Zugabe eines Stücks metallischen Cadmiums in einer Quarzampulle für 60 min bei 800 K getempert.

Abbildung 30 zeigt die Konzentrationsprofile der Elemente Au, Na und Pd in Te-reichen II-VI Halbleitern nach Implantation und anschließendem Tempern für 60 min unter Cd-Atmosphäre bei den angegebenen Temperaturen. Die Profile sind alle symmetrisch bezüglich der Kristallmitte und zeigen Verarmungszonen, welche 100 bis 200 μm tief unter beide Oberflächen in den Kristall hineinreichen. Dabei wird die Tiefe der Verarmungszone als Position der halben Höhe der Anstiegsflanke definiert. Das Konzentrationsverhältnis zwischen der Kristallmitte und den Verarmungszonen beträgt für die in Abbildung 30 gezeigten Fälle etwa einen Faktor 10. Für die Elemente Au, Na und Pd konnte demnach erstmals das Phänomen der Uphill-Diffusion unter externer Cd-Atmosphäre in den II-VI Halbleitern CdTe und CdZnTe nachgewiesen werden.

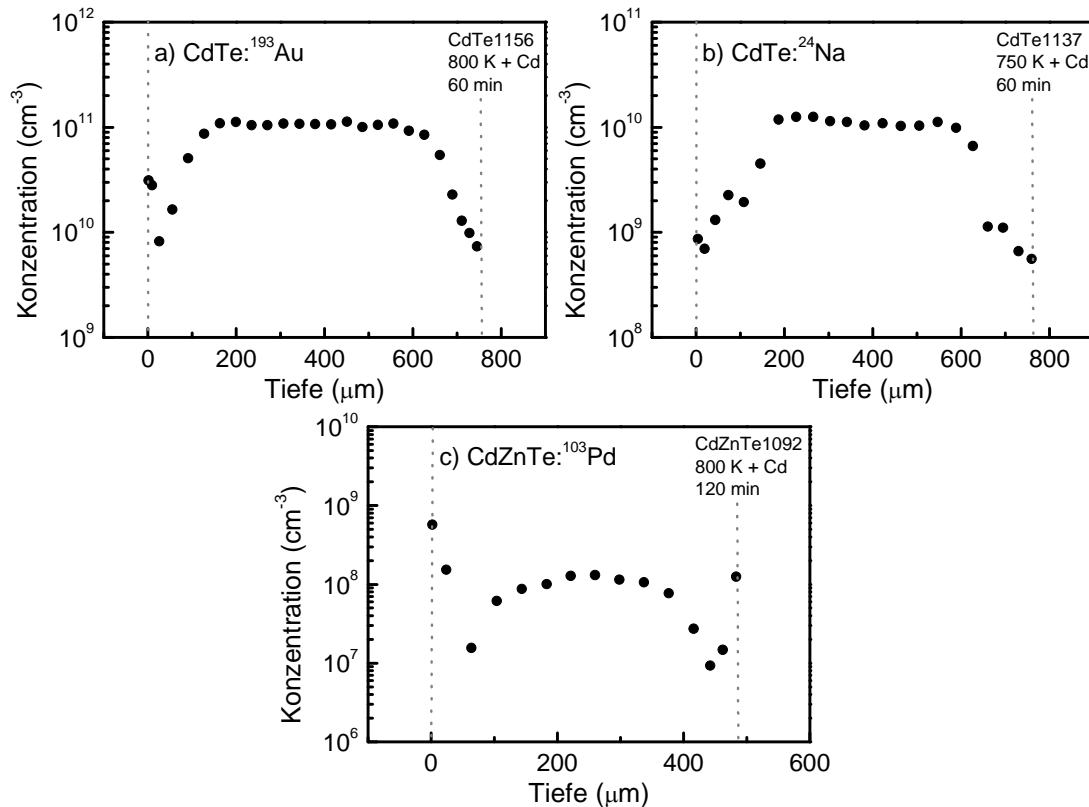


Abbildung 30: Uphill-Diffusionsprofile der Radiotracer ^{193}Au und ^{24}Na in CdTe sowie von ^{109}Pd in CdZnTe.

Abbildung 31 zeigt die Konzentrationsprofile der Elemente a) K und b) Pt in CdTe nach Implantation und anschließendem Tempern für die angegebenen Zeiten bei den angegebenen Temperaturen. Während Pt unter Cd-Atmosphäre getempert wurde, fand das Diffusionstempere von K unter Ar-Atmosphäre statt. Beide Elemente zeigen ein monoton abnehmendes Diffusionsprofil, das Phänomen der Uphill-Diffusion wird nicht beobachtet.

Die erhöhte Konzentration der Dotieratome an der implantierten Oberfläche in Abbildung 31 könnte auf eine langsame Komponente hinweisen, ist aber möglicherweise auch auf eine lokale Übersättigung von ^{43}K bzw. ^{191}Pt in der Implantationszone zurückzuführen. Im ersten Fall ergibt die Anpassung einer Gaußfunktion (rote Linie) eine Diffusionslänge von $40\ \mu\text{m}$ (K) bzw. $105\ \mu\text{m}$ (Pt). Ab einer Tiefe von $120\ \mu\text{m}$ bzw. $220\ \mu\text{m}$ konnten keine ^{43}K - bzw. ^{191}Pt -Atome mehr nachgewiesen werden. Aus der Anpassung an die experimentellen Daten ergibt sich für K ein Diffusionskoeffizient von $D = 1,2(2) \times 10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{s}$ bei $T = 750\ \text{K}$ und für Pt ein Diffusionskoeffizient von $D = 7,5(2) \times 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$ bei $T = 800\ \text{K}$. Im Falle einer lokalen Übersättigung in der Implantationszone ergibt die Anpassung einer komplementären Fehlerfunktion (blaue Linie) für K eine Diffusionslänge von $50\ \mu\text{m}$ und einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,8(2) \times 10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{s}$ bei $T = 750\ \text{K}$, für Pt erhält man eine Diffusionslänge von $110\ \mu\text{m}$ und einen Diffusionskoeffizienten von $D = 8,5(2) \times 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$ bei $T = 800\ \text{K}$. Da

dies die ersten Diffusionsmessungen von K und Pt in CdTe sind, ist ein Vergleich mit Literaturdaten hier nicht möglich.

Eine experimentelle Vorgehensweise wie im Falle von ^{24}Na , bei der die implantierte Probe in einem zweiten Schritt zusammen mit einem metallischen Stück Cd für 60 min bei 750 K getempert wurde, existiert für ^{43}K nicht. Es ist jedoch möglich, dass sich auch bei der Diffusion von K unter einer externen Cd-Atmosphäre eine Verarmungszone aufgrund der Eindiffusion von Cd-Atomen ausbildet, wie sie für Na beobachtet wird (siehe Abbildung 30b). Allerdings stehen die experimentellen Untersuchungen dazu noch am Anfang.

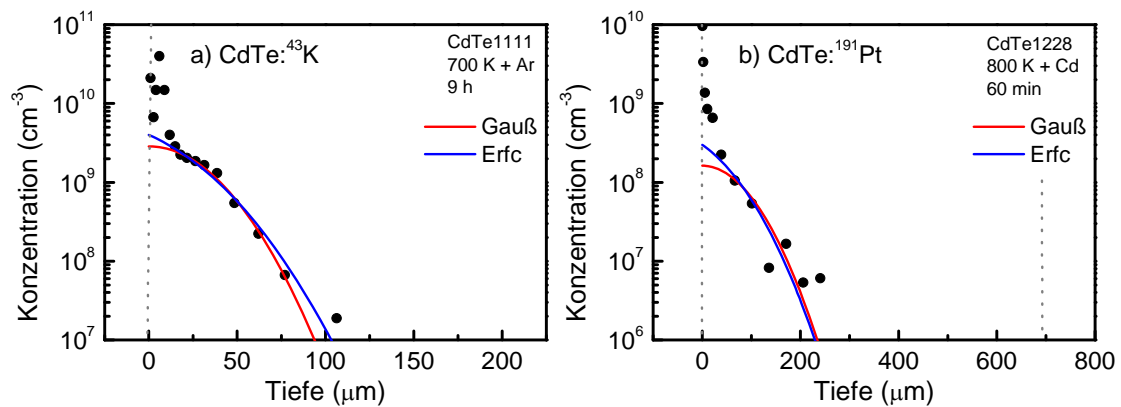


Abbildung 31: a) Diffusionsprofil von ^{43}K in CdTe nach Implantation und anschließendem Diffusionstempern bei 750 K für 9 h unter Ar-Schutzgas und b) Diffusionsprofil von ^{191}Pt in Cd-reichem CdTe nach Implantation und anschließendem Diffusionstempern bei 800 K für 1 h unter Cd-Atmosphäre. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Gaußfunktion (rot) bzw. einer komplementären Fehlerfunktion (blau).

Die Diffusion von Pt in CdTe wird im Folgenden genauer auf das Phänomen der Uphill-Diffusion untersucht. Abbildung 32a zeigt die Diffusionsprofile des Radiotracers ^{191}Pt in Cd-reichem CdTe nach Tempern bei den Temperaturen von 850 K und 900 K (jeweils 60 min) unter Cd-Atmosphäre. Während bei 800 K ein monoton abnehmendes Diffusionsprofil beobachtet wird (siehe Abbildung 31b), diffundieren die Pt-Atome nach einer Erhöhung der Diffusionstemperatur auf 850 K (schwarze Kreise) bis zur Rückseite der 700 μm dicken CdTe-Probe, die Konzentration fällt dabei zur Rückseite hin um etwa eine Größenordnung ab. Diese stark erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit deutet möglicherweise darauf hin, dass sich der Diffusionsmechanismus zwischen 800 K und 850 K von einer substitutionellen zu einer interstitiellen Diffusion ändert. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 900 K (rote Kreise) führt zu keiner weiteren Änderung der Form des Diffusionsprofils, jedoch steigt das Konzentrationsniveau der Pt-Atome um eine Größenordnung an, was möglicherweise auf eine Zunahme der Löslichkeit von Pt in CdTe mit steigender Temperatur zurückzuführen ist.

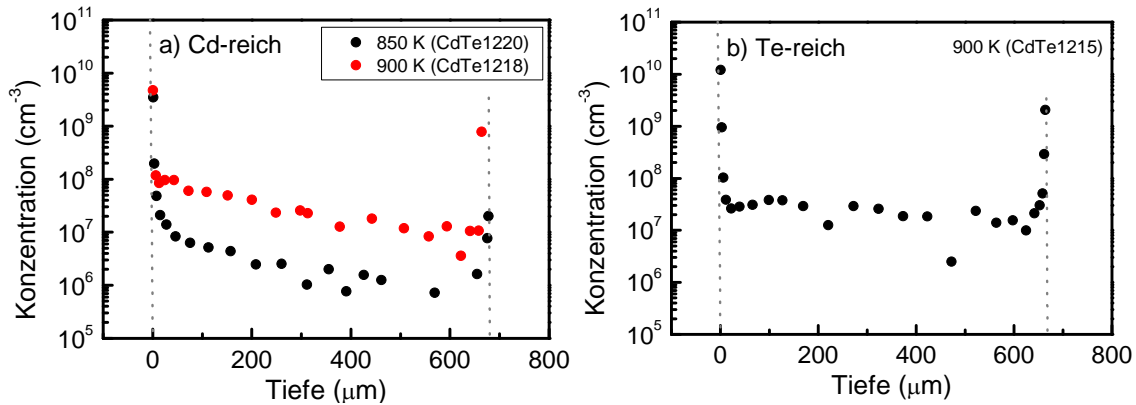


Abbildung 32: a) Diffusionsprofil von ^{191}Pt in Cd-reichem CdTe unter Cd-Atmosphäre (60 min) bei 850 K und 900 K und b) Diffusionsprofil von ^{191}Pt in Te-reichem CdTe unter Cd-Atmosphäre (60 min) bei 900 K.

Da eine wesentliche Voraussetzung für die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} ist (siehe Kapitel 4.3.2), wurde die Diffusion von Pt in Te-reichem CdTe untersucht. Abbildung 32b zeigt das Diffusionsprofil von Pt in Te-reichem CdTe bei einer Temperatur von 900 K (60 min) unter Cd-Atmosphäre. Während in der Cd-reichen Probe in Abbildung 32a (rote Kreise) eine homogene Verteilung der Pt-Atome durch die gesamte Probe beobachtet wird, fällt die Konzentration in der Te-reichen Probe zur Rückseite hin um etwa eine Größenordnung ab. In Kapitel 6.3 wird im Zusammenhang mit der Diskussion der Co-Diffusion die Stöchiometrieabweichung in Te-reichem CdTe nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre (60 min) bei verschiedenen Temperaturen simuliert (siehe Abbildung 63). Dabei wurde festgestellt, dass bei einer Diffusionstemperatur von 900 K die anfangs Te-reiche Probe nach 60 minütigem Tempern durch Eindiffusion von interstitiellen Cd-Atomen aus der externen Cd-Quelle vollständig in eine Cd-reiche Probe umgewandelt wird, was sich darin geäußert hat, dass die Co-Diffusionsprofile bei 900 K unabhängig von der anfänglichen Stöchiometrieabweichung waren. Dass dies möglicherweise auch hier zutrifft, legen die nahezu identischen Pt-Diffusionsprofile trotz unterschiedlicher Stöchiometrieabweichungen vor der Diffusion nahe. Von besonderem Interesse ist daher die Frage, ob eine externe Cd-Atmosphäre bei Temperaturen unter 900 K bzw. für Diffusionszeiten unter 60 min einen Einfluss auf die Diffusion von Pt in Te-reichem CdTe ausübt. Allerdings stehen die experimentellen Untersuchungen dazu noch aus.

Um die in dieser Arbeit beobachteten Uphill-Diffusionsprofile von Au, Na und Pd mit den publizierten Ag- und Cu-Daten [12-14, 17] vergleichen zu können, wurden die Konzentrationsprofile der Radiotracer ^{111}Ag und ^{67}Cu in den II-VI Halbleitern CdTe und $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ nach Implantation und anschließendem Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für die angegebenen Zeiten als Referenz gemessen (siehe Abbildung 33). Im Falle von ^{67}Cu in $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ wurde die Diffusion sowohl unter Cd-Atmosphäre (Abbildung 33d) als auch unter Zn-Atmosphäre (Abbildung 33e) untersucht. Dabei führt die Diffusion von ^{67}Cu unter Zn-Atmosphäre im Vergleich zur

Cd-Atmosphäre zu doppelt so tiefen Verarmungszonen. Außerdem wird beim Schichtenteilen durch mechanisches Polieren nach Diffusion unter Zn-Atmosphäre ein rötlicher Abtrag unterhalb der Probenoberflächen beobachtet, der sich vom grauen Abtrag der CdZnTe-Probe deutlich unterscheidet und typisch für ZnTe ist.

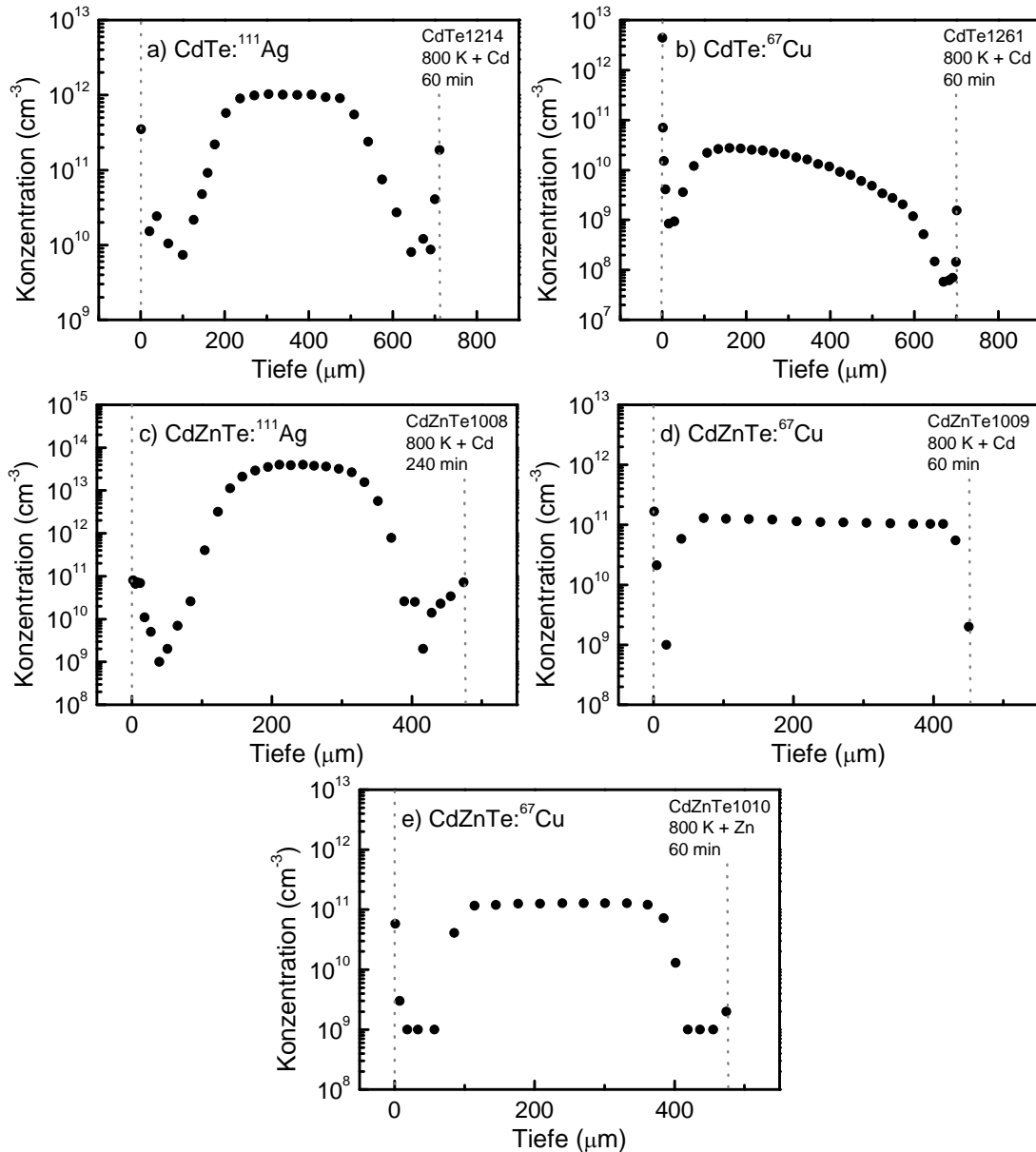


Abbildung 33: Uphill-Diffusionsprofile der Radiotracer ^{111}Ag und ^{67}Cu in den II-VI Halbleitern CdTe und $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$. Dabei fand die Diffusion von ^{67}Cu in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ sowohl unter d) Cd- als auch unter e) Zn-Atmosphäre statt.

In allen Fällen nimmt die Konzentration von beiden Seiten zur Probenmitte hin zu und hält sich dort, abgesehen von Cu in CdTe, auf einem konstanten Niveau. Im Falle von ^{67}Cu in CdTe fällt die Konzentration im Plateaubereich zur Probenrückseite um eine Größenordnung ab (siehe Abbildung 33b). Es werden aber auch für Cu in CdTe symmetrische Uphill-Diffusionsprofile beobachtet [32]. Alle Profile zeigen Verarmungszonen, welche 40 bis 200 μm tief unter beide Oberflächen in den Kristall

hineinreichen. Das Konzentrationsverhältnis zwischen der Kristallmitte und den Verarmungszonen variiert zwischen einem Faktor 20 und 1000. Im Falle von Ag und Cu sind Anreicherungen an den Probenrändern zu erkennen, offensichtlich segregiert in diesen Fällen ein Teil der implantierten Dotieratome an den Probenoberflächen.

Für das Dotieratom Ag werden auch im Halbleiter ZnTe Uphill-Diffusionsprofile bei einer Temperatur von 928 K beobachtet [12]. Da in CdTe sowohl für Ag als auch für Cu Uphill-Diffusionsprofile erzeugt werden können, wurde untersucht, ob auch nach Diffusion von Cu in ZnTe unter Zn-Atmosphäre Uphill-Diffusion beobachtet wird. Abbildung 34 zeigt die Konzentrationsprofile des radioaktiven Isotops ^{67}Cu in ZnTe nach Diffusion für 60 min unter Zn-Atmosphäre für Temperaturen von 900 bis 1100 K. Schon bei einer Temperatur von 900 K bildet sich eine geringe Verarmungszone von etwa 20 μm Tiefe aus, wobei das Diffusionsprofil nach Erreichen der maximalen Konzentration monoton abfällt. Diese Verarmungszone verdoppelt sich bei 950 K auf etwa 90 μm und bei 1000 K hat sich ein bezüglich der Kristallmitte symmetrisches Konzentrationsprofil ausgebildet. Das Konzentrationsverhältnis zwischen der Kristallmitte und den Verarmungszonen beträgt dabei einen Faktor 10. Es ist anzumerken, dass die Anstiegsflanken sehr viel flacher ausgeprägt sind als im Falle von CdTe oder $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ (siehe Abbildung 30 und Abbildung 33). Erhöht man die Diffusionstemperatur auf 1100 K stellt sich bereits nach 60 min Diffusionszeit ein homogenes Diffusionsprofil ein.

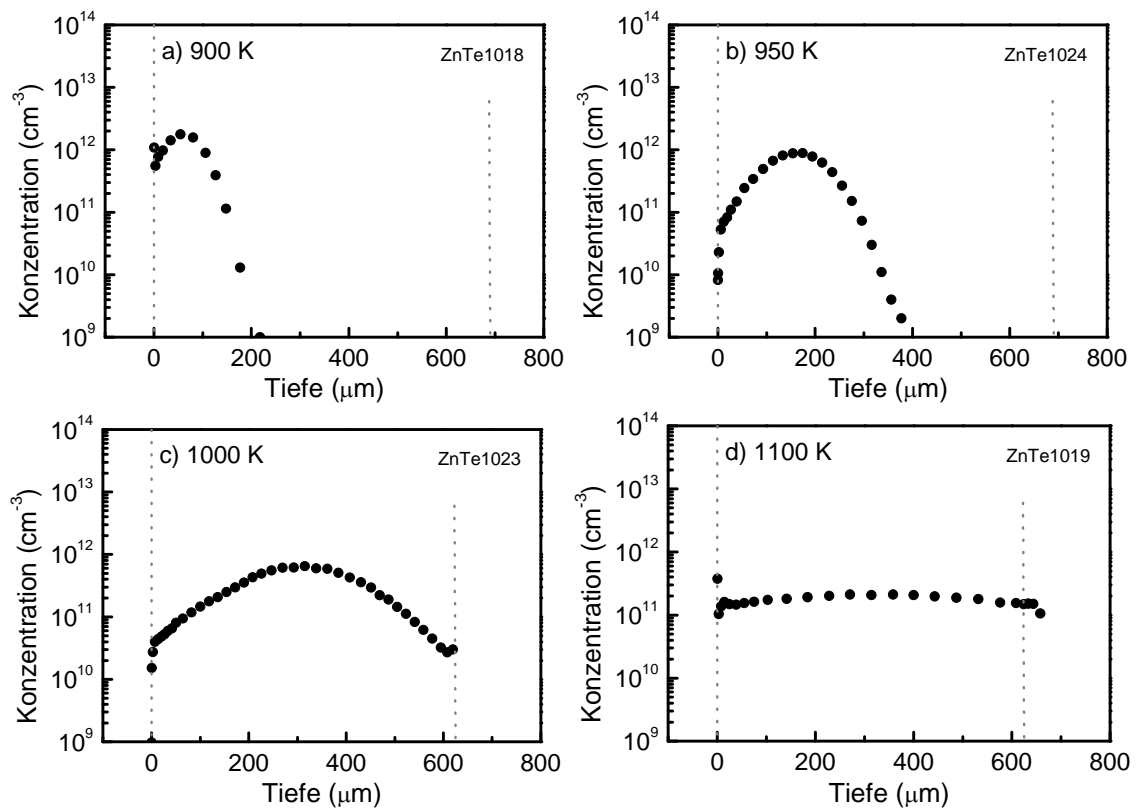


Abbildung 34: Uphill-Diffusion von ^{67}Cu in ZnTe unter Cd-Atmosphäre für 60 min bei a) 900 K, b) 950 K, c) 1000 K und d) 1100 K.

Es konnte erstmals für die Elemente Au, Pd und Na das Phänomen der Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern beobachtet werden, nachdem die Diffusion der Fremdatome unter Cd-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 750 und 800 K durchgeführt wurde. Um diese Uphill-Diffusionsprofile mit den in der Literatur publizierten Ag- und Cu-Daten vergleichen zu können, wurden die Uphill-Diffusionsprofile der Elemente Ag und Cu in den Halbleiter-Matrizen CdTe, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ und ZnTe als Referenz gemessen. Für die Elemente K und Pt wurde unter den bisher untersuchten experimentellen Randbedingungen keine Uphill-Diffusion beobachtet, es konnten jedoch erstmals Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

4.3 Einfluss der Stöchiometrieabweichung

Die Uphill-Diffusion von Ag und Cu in CdTe, wie sie nach Tempern unter externer Cd-Atmosphäre beobachtet wird, ist sowohl qualitativ als auch quantitativ gut verstanden. So konnten durch numerische Simulation der gemessenen Ag-Profile Voraussetzungen identifiziert werden (siehe Kapitel 4.1), unter denen sich Uphill-Diffusionsprofile bilden [12, 32]. Da für diese numerischen Simulationen mangels experimenteller Studien bisher nur theoretische Annahmen zu Grunde liegen, werden im Folgenden einige Punkte dieser Modellergebnisse experimentell überprüft. So wird gezeigt, dass die gemessenen Uphill-Diffusionsprofile den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln und nicht durch den Abkühlvorgang von der Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur beeinflusst werden. Weiterhin kann die Stöchiometrieabweichung ΔC der untersuchten Proben durch eine Vorbehandlung unter externer Cd- bzw. Te-Atmosphäre gezielt in Cd-reiche bzw. Te-reiche Proben mit definiertem Wert umgewandelt werden und zwar unabhängig von ihrem Ausgangszustand nach dem Wachstum. Dies ist zweckmäßig, da die Stöchiometrieabweichung der CdTe-Proben vor Beginn des Experiments nicht bekannt ist bzw. innerhalb eines Zuchtkristalls variieren kann. Insbesondere wird gezeigt, dass Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} notwendig ist, um Uphill-Diffusion beobachten zu können. Auch kann gezeigt werden, dass die Reihenfolge zwischen der Diffusion des Dotieratoms und dem Diffusionstempern der anfangs Te-reichen CdTe-Probe unter einer externen Cd-Atmosphäre vertauscht werden kann, da die eigentliche Bildung des Uphill-Profils nur durch die Änderung der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe durch eindiffundierende interstitielle Cd-Atome bewirkt wird.

4.3.1 Auswirkung des Abkühlvorgangs auf die Diffusion von Ag in CdTe

Da das Tempern der Proben bei Diffusionstemperatur und die Messung des Diffusionsprofils bei Raumtemperatur stattfinden, geht daraus nicht eindeutig hervor, ob die gemessenen Uphill-Diffusionsprofile den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln oder ob das Profil erst durch den Abkühlprozess entsteht bzw. dadurch zumindest signifikant beeinflusst wird. Da Defekte in Halbleitern geladen sein können,

erzeugt ein inhomogenes Profil geladener Defekte ein elektrisches Feld. Dieses wiederum übt eine Kraft auf die geladenen Defekte aus, die zu einer gerichteten Bewegung, der sogenannten Drift, führt (siehe Kapitel 2). Es ist also durchaus denkbar, dass sich die lokale Verteilung der geladenen Defekte während des Abkühlprozesses verändert.

Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Diffusionsprofil von Ag in CdTe unter Cd-Atmosphäre zu untersuchen, wurden drei CdTe Proben nach Implantation von ^{111}Ag bei gleicher Temperatur (800 K) für die gleiche Zeit (60 min) getempert, anschließend aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten wurden für alle Messungen CdTe-Proben der Charge B verwendet, die vor der Implantation einer Te-reichen Vorbehandlung unterzogen wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abbildung 35.

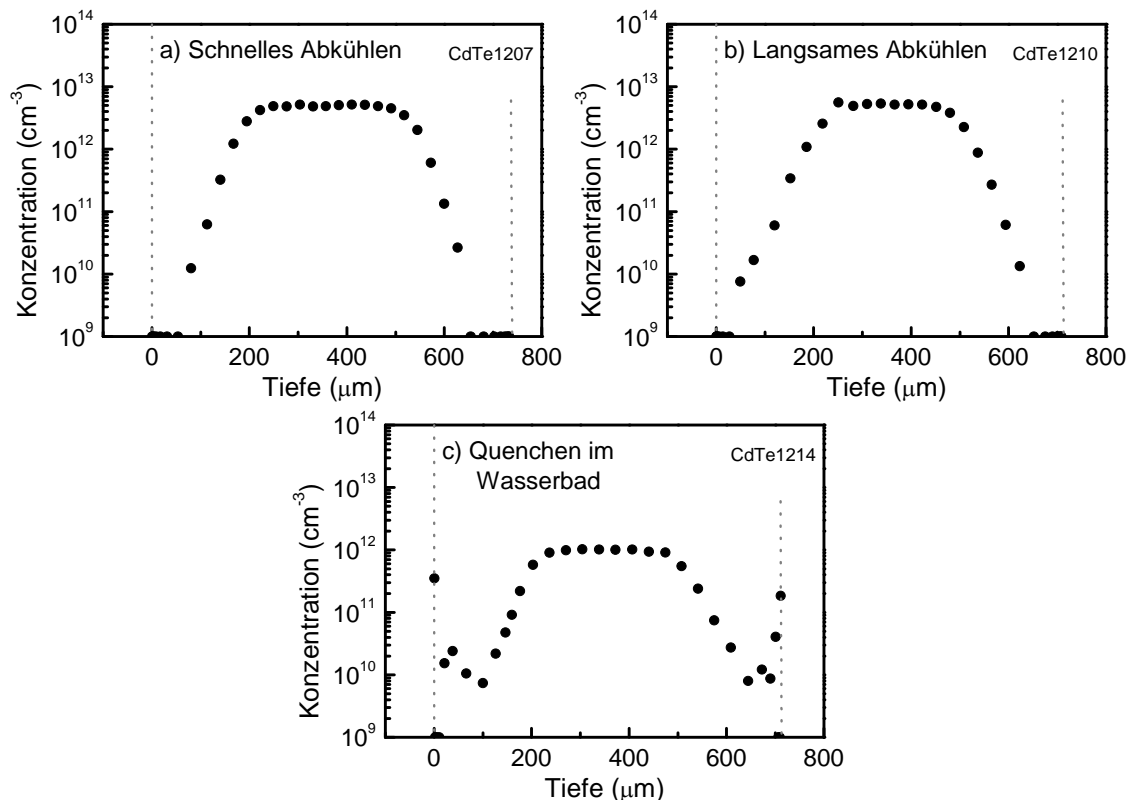


Abbildung 35: ^{111}Ag -Profile in Te-reichem CdTe nach Diffusion bei 800 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre nach a) schnellem Abkühlen, b) langsamem Abkühlen und c) Quenchen im Wasserbad.

Beim ersten Experiment in Abbildung 35a wurde die Probe nach Erreichen der Diffusionszeit aus dem Ofen gezogen und in der noch verschlossenen Ampulle an Luft auf einem Metallblech abgekühlt. Dieser Abkühlvorgang wurde bei allen bisher gezeigten Messdaten angewandt. Die Abkühlzeit von Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur betrug dabei etwa 5 Minuten. Um eine kürzere Abkühlzeit zu erreichen wurde in Abbildung 35b eine zweite Probe direkt nach Entnahme aus dem Ofen in einem Wasserbad innerhalb weniger Sekunden abgekühlt (gequencht). Bei einer dritten Probe

in Abbildung 35c wurde der Ofen nach der Diffusionszeit ausgeschaltet, ohne die Probe aus dem Ofen zu entfernen. Dabei war die Abkühlgeschwindigkeit deutlich geringer als in den zwei vorherigen Untersuchungen, die Abkühlzeit betrug etwa 6 Stunden.

Alle drei Proben zeigen das bei diesen Diffusionsbedingungen erwartete Uphill-Diffusionsprofil mit Verarmungszonen von ca. 200 μm unterhalb beider Oberflächen. Die gequenchete Probe zeigt eine leichte Anreicherung von Ag in den Randbereichen, jedoch ist daraus nicht eindeutig ersichtlich, dass dies mit der Abkühlgeschwindigkeit zusammenhängt. Bei den beiden anderen Proben war dagegen in einem Bereich von etwa 100 μm unterhalb der Oberflächen die ^{111}Ag -Konzentration unterhalb der Messgrenze. Die Position und die Steigung der Anstiegsflanken stimmen jedoch für alle drei Proben überein. Auffällig erscheint jedoch, dass die ^{111}Ag -Konzentration der gequenchten Probe im Plateaubereich deutlich geringer ist als bei den beiden anderen Proben. Dies lässt sich aber dadurch erklären, dass die Aktivität von ^{111}Ag zum Zeitpunkt der Diffusion in dieser Probe um etwa einen Faktor 5 geringer war.

Es konnte demnach kein signifikanter Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Diffusionsprofil von Ag in CdTe unter Cd-Atmosphäre beobachtet werden, so dass man davon ausgehen darf, dass das bei Raumtemperatur gemessene Konzentrationsprofil den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegelt.

4.3.2 Effekt der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Beobachtbarkeit der Uphill-Diffusion

Im Folgenden wird experimentell gezeigt, dass eine wesentliche Voraussetzung für die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} ist. Da die Stöchiometrieabweichung der Proben vor Beginn des Experiments nicht bekannt ist bzw. innerhalb eines Zuchtkristalls variieren kann, wurde untersucht, ob durch eine Vorbehandlung der CdTe-Proben nach dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren eine definierte Stöchiometrieabweichung eingestellt werden kann. Aufgrund der geringen Zn-Konzentration wird im Folgenden nicht zwischen CdTe und $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ unterschieden.

Abbildung 36 zeigt zwei Ag-Profile in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 60 min. Die Proben stammen aus den Chargen A und C, d.h. aus zwei unterschiedlichen Zuchtkristallen. Die Probe der Charge A (Abbildung 36a) zeigt ein Uphill-Diffusionsprofil (siehe Kapitel 4.1). Im Gegensatz dazu wurde in der Probe aus Charge C (Abbildung 36b) trotz gleicher Diffusionsbedingungen ein völlig unterschiedliches, konstantes Diffusionsprofil beobachtet, wobei an den Oberflächen eine Anreicherung von ^{111}Ag festgestellt wurde.

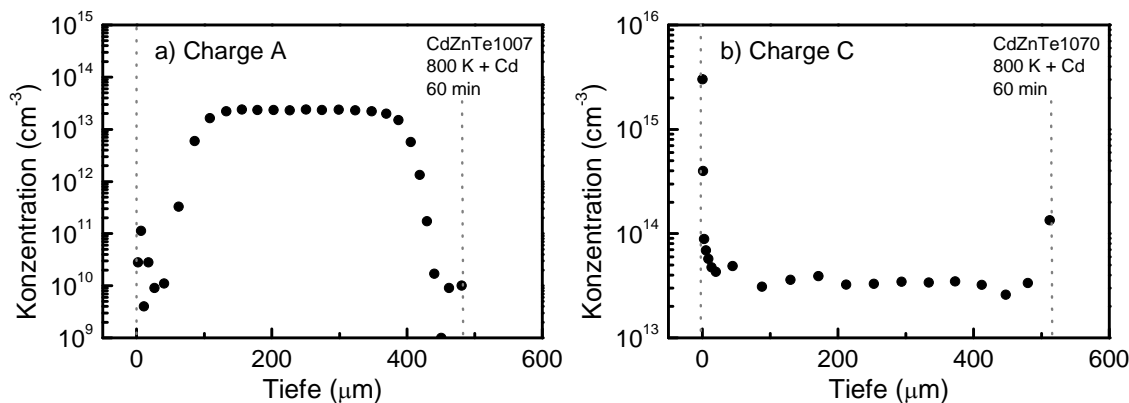


Abbildung 36: Ag-Profile nach Diffusion bei 800 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre für $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ a) der Charge A und b) der Charge C.

In der Arbeit von F. Wagner [12] konnte ein konstantes Diffusionsprofil beobachtet werden, wenn die CdTe-Probe vor der Implantation unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h getempert wurde. Aus der Ähnlichkeit der Diffusionsprofile von Abbildung 27b und Abbildung 36b lässt sich der Schluss ziehen, dass die Ausgangsstöchiometrie der Charge C dieser Arbeit Cd-reich ist.

Wird dagegen eine Probe der Charge C vor der Implantation von ^{111}Ag für 24 h bei 900 K unter Te-Atmosphäre getempert, ergibt sich aus der anschließenden Diffusion bei 800 K (120 min) unter Cd-Atmosphäre ein Uphill-Diffusionsprofil (Abbildung 37). Dies zeigt deutlich, dass für die Beobachtung der Uphill-Diffusion Te-reiches Ausgangsmaterial notwendig ist. Im Vergleich zur unbehandelten Probe der Charge A sind jedoch aufgrund der höheren Diffusionszeit die Verarmungszonen größer, gleichzeitig erscheinen die Konturen im Anstiegsbereich unschärfer. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Probenmitte und Verarmungszone liegt aber wie in der in Abbildung 36a gezeigten Messung etwa bei 1000.

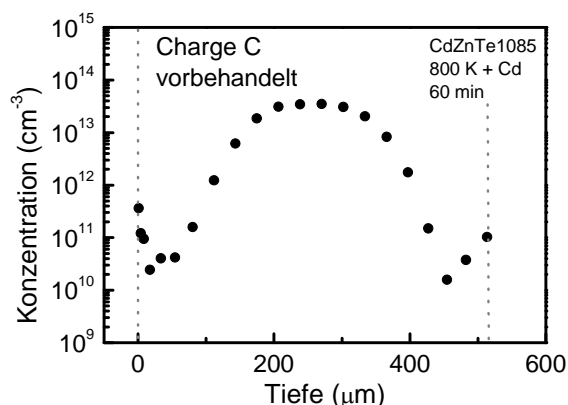


Abbildung 37: Ag-Profil nach Diffusion bei 800 K für 120 min unter Cd-Atmosphäre für Te-reiches $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ der Charge C.

Dass die anfängliche Stöchiometrieabweichung der Proben maßgeblich das Diffusionsverhalten beeinflusst, konnte auch für Au in CdTe gezeigt werden. Abbildung 38 zeigt

die Konzentrationsprofile von ^{193}Au nach Implantation und Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 60 min. Beide Proben stammen aus der Charge A, jedoch wurde die Probe in Abbildung 35b vor der Implantation bei 800 K für 24 h unter Cd-Atmosphäre und anschließend bei 900 K für 24 h unter Te-Atmosphäre getempert. In der nicht vorbehandelten Probe (Abbildung 38a) zeigt das Profil von der Oberfläche beginnend ein etwa 400 μm breites Plateau mit konstanter ^{193}Au -Konzentration, im Anschluss daran nimmt die ^{193}Au -Konzentration bis zur Probenrückseite hin monoton ab. Die vorbehandelte Probe hingegen zeigt ein Uphill-Diffusionsprofil mit Verarmungszonen von 90 μm Tiefe und einem Konzentrationsverhältnis zwischen der Probenmitte und den Verarmungszonen von einem Faktor 10 (Abbildung 38b, siehe auch Kapitel 4.2.4).

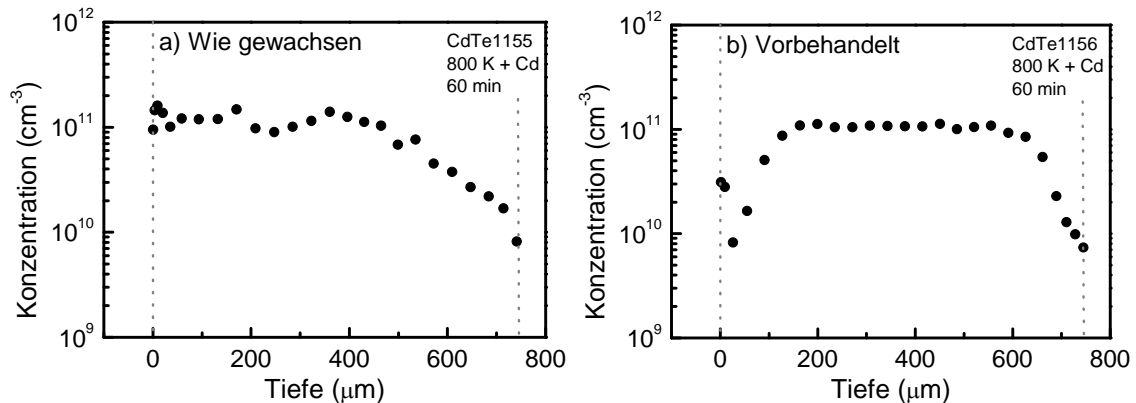


Abbildung 38: ^{193}Au -Profile nach Diffusion bei 800 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in a) unbehandeltem, wie gewachsenem CdTe und b) in Te-reichem CdTe.

Es konnte deutlich gezeigt werden, dass für die Beobachtbarkeit der Uphill-Diffusion Te-reiches Ausgangsmaterial notwendig ist. Weiterhin kann die Stöchiometrieabweichung ΔC der untersuchten Proben durch eine thermische Vorbehandlung unter externer Cd- bzw. Te-Atmosphäre gezielt in Cd-reiches bzw. Te-reiches Ausgangsmaterial umgewandelt werden und zwar unabhängig von ihrem Ausgangszustand nach dem Wachstum. Dies ist zweckmäßig, da die Stöchiometrieabweichung der CdTe-Proben vor Beginn des Experiments nicht bekannt ist bzw. innerhalb eines Zuchtkristalls variieren kann.

4.3.3 Erzeugung eines Profils der Stöchiometrieabweichung relativ zur Diffusion des Dotieratoms

Eine weitere Voraussetzung für die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen ist eine signifikante Änderung der Stöchiometrieabweichung ΔC während des Diffusions-temperns unter einer externen Cd-Atmosphäre. Befindet sich das Dotieratom nach hinreichend langer Diffusionszeit im thermischen Gleichgewicht mit der Probe, dann spiegelt das Dotierprofil letztendlich das Profil der Stöchiometrieabweichung wider. In fast allen Experimenten fand die Diffusion der Dotieratome nach deren Implantation zeitgleich mit der Änderung der Stöchiometrieabweichung ΔC während des Diffusions-

tempers unter einer externen Cd-Atmosphäre statt. Wenn aber das Dotierprofil letztendlich das Profil der Stöchiometrieabweichung widerspiegelt, dann sollte es möglich sein, die Reihenfolge der Diffusion des Dotieratoms und der Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre zu ändern. Dabei sind die folgenden drei Reihenfolgen möglich:

I) Die Diffusion der Dotieratome erfolgt zeitgleich mit der Erzeugung des Profils der Stöchiometrieabweichung ΔC durch geeignete Temperaturbehandlung unter einer externen Cd-Atmosphäre. Wie schon erwähnt erfolgt diese Abfolge in fast allen Experimenten.

II) Durch geeignete Temperaturbehandlung wird zuerst ein Profil der Stöchiometrieabweichung ΔC erzeugt und anschließend das Dotieratom diffundiert.

III) Das Dotieratom wird zuerst diffundiert und anschließend wird durch geeignete Temperaturbehandlung ein Profil der Stöchiometrieabweichung ΔC erzeugt.

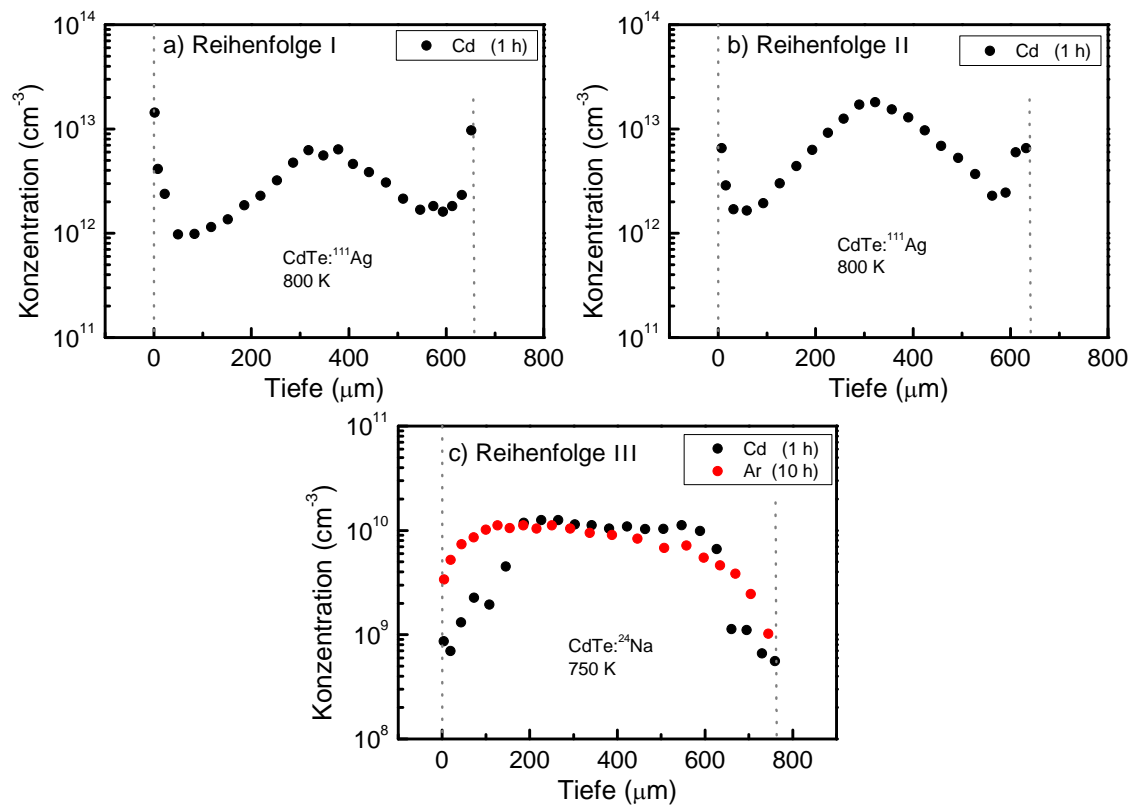


Abbildung 39: Uphill-Diffusionsprofile, bei denen die Reihenfolge der Diffusion des Dotieratoms und der Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre vertauscht wurde. a) Reihenfolge I, b) Reihenfolge II und c) Reihenfolge III (siehe auch Abbildung 30).

Abbildung 39 zeigt die zu diesen drei Abfolgen zugehörigen Diffusionsexperimente. In allen Fällen wird Uphill-Diffusion beobachtet. Die Entstehung des Uphill-Diffusionsprofils hängt demnach nicht von der Reihenfolge der Experimentierschritte ab.

Während der CdTe-Kristall in Abbildung 39a zuerst mit ¹¹¹Ag implantiert und anschließend bei 800 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre getempert wurde, erfolgte in

Abbildung 39b zunächst die Diffusion des Kristalls bei 800 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre und anschließend wurde die Probe mit ^{111}Ag implantiert. Zur Diffusion der ^{111}Ag -Atome wurde der Kristall erneut getempert, allerdings lediglich bei 600 K für 60 min unter Schutzgas. Diese Temperatur reicht einerseits aus, damit die ^{111}Ag -Traceratome durch die Probe diffundieren, andererseits ist aufgrund der um 200 K niedrigeren Temperatur zu erwarten, dass das Profil der Stöchiometrieabweichung sich nicht mehr wesentlich ändert. Der CdTe-Kristall in Abbildung 39c wurde nach Implantation des Radiotracers ^{24}Na in einem ersten Schritt unter Ar-Schutzgas bei 750 K für 10 h getempert, was in einer weitgehend homogenen Verteilung des Dotieratoms in der Probe resultiert (rote Kreise), und in einem zweiten Schritt unter einer externen Cd-Atmosphäre bei 750 K für 1 h getempert (schwarze Kreise).

Damit konnte gezeigt werden, dass die Abfolge zwischen der Diffusion des Dotieratoms und dem Diffusionstempern unter einer Cd-Atmosphäre vertauscht werden kann. Dies bestätigt die Annahme, dass das ^{111}Ag -Dotieratom nach der Diffusion das Profil der Stöchiometrieabweichung abbildet, sofern die Diffusionsbedingungen hinreichend sind, um das Dotieratom ins thermische Gleichgewicht mit dem Kristall zu bringen.

4.4 Diskussion

4.4.1 Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern

Im Folgenden sollen die Experimente aus Kapitel 4.2 anhand der theoretischen Grundlage aus Kapitel 2 diskutiert werden. Dabei soll zuerst das Phänomen der Uphill-Diffusion der Elemente Au, Na, Pd, Ag und Cu in CdTe diskutiert werden. Im Späteren Verlauf wird dann auf die quantitativen Unterschiede der Uphill-Diffusionsprofile in den verschiedenen Te-reichen II-VI Halbleiter-Matrizen eingegangen.

In Kapitel 2.3 wurde die numerische Simulation der Diffusion intrinsischer und extrinsischer Defekte in CdTe beschrieben, welche neben der klassischen Diffusion nach den Fick'schen Gesetzen auch die Reaktionen der Defekte untereinander berücksichtigt. Zudem schließt dieses Modell die Drift elektrisch geladener extrinsischer Defekte im internen elektrischen Feld mit ein, das sich durch die Verteilung geladener intrinsischer Defekte ergibt. Die aus der Literatur bekannten und für die Beschreibung der Defektkonzentrationen notwendigen thermodynamischen Größen intrinsischer Defekte sind in der Tabelle 3 des Kapitels 4.1 aufgelistet.

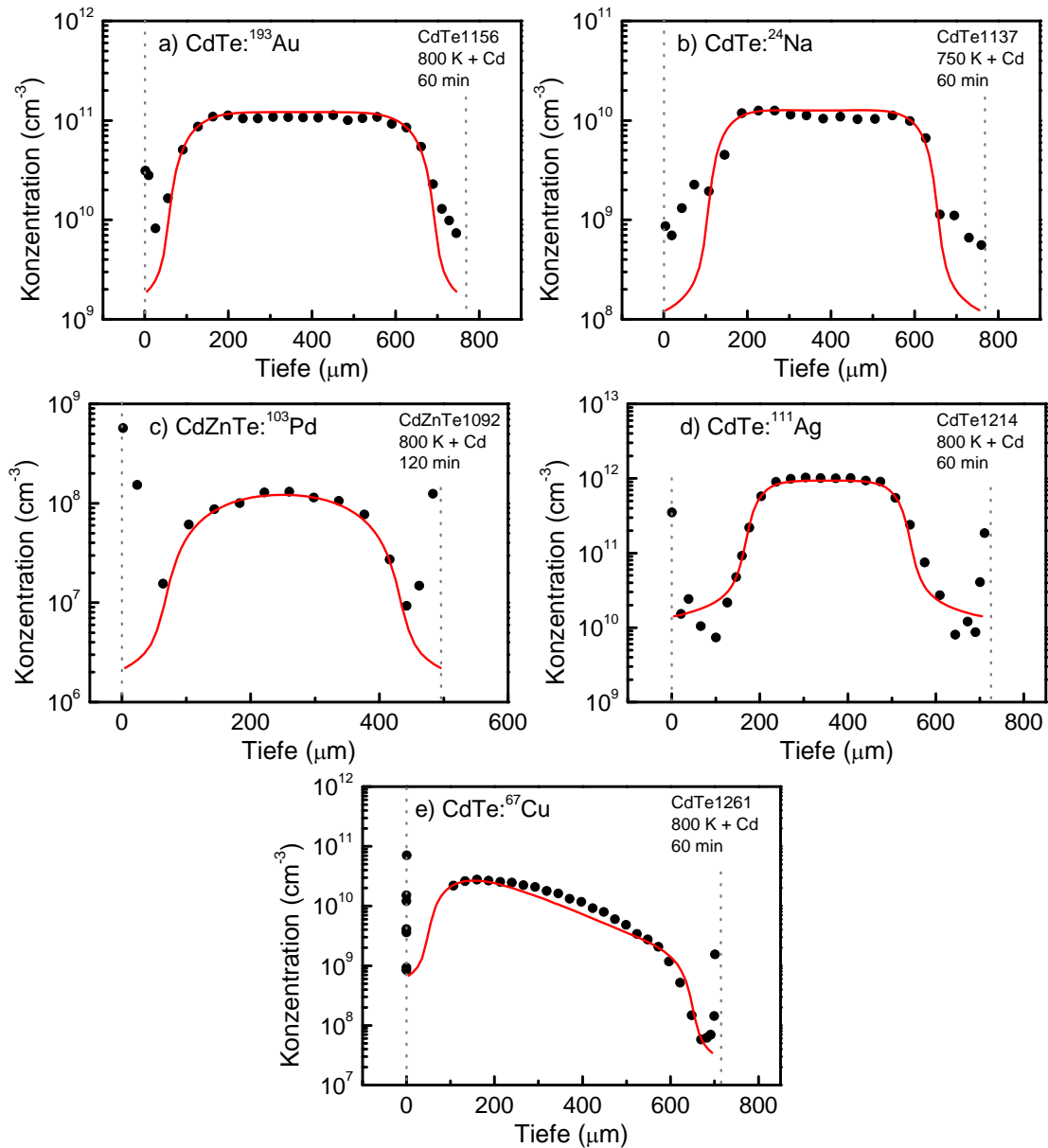


Abbildung 40: Uphill-Diffusionsprofile der Radiotracer a) ¹⁹³Au, b) ²⁴Na und c) ¹⁰³Pd sowie zum Vergleich d) ¹¹¹Ag und e) ⁶⁷Cu in CdTe. Die rote Linie entspricht der Simulation des Diffusionsprofils.

Abbildung 40 zeigt experimentelle Daten der Radiotracer-Diffusionsprofile mit den Isotopen ¹⁹³Au, ²⁴Na und ¹⁰³Pd sowie zur Referenz ¹¹¹Ag und ⁶⁷Cu. Als rote Linien sind die simulierten Profile des jeweiligen Dotieratoms eingezeichnet. Alle Proben waren ursprünglich Te-reich ($\Delta C < 0$) und wurden unter Cd-Atmosphäre für 60 min bei der jeweils angegebenen Temperatur getempert. Der Modellparameter $D(\text{Cd}_i)$ wurde individuell so variiert, dass die simulierten Diffusionsprofile die gemessenen Konzentrationsprofile möglichst gut wiedergeben. Die für die Simulationen verwendeten Parameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Die mit Ausnahme von Cu symmetrische Form der Profile in Abbildung 40 bedeutet, dass sich das jeweilige Dotieratom im Gleichgewicht mit der CdTe-Probe befindet. Abbildung 41 zeigt getrennt die Profile der chemischen Potentiale μ_q , μ_{Ag} und μ_{Δ} für

den Fall ^{111}Ag . Der konstante Verlauf des chemischen Potentials μ_{Ag} spiegelt das thermodynamische Gleichgewicht des Dotieratoms mit dem Kristall wider.

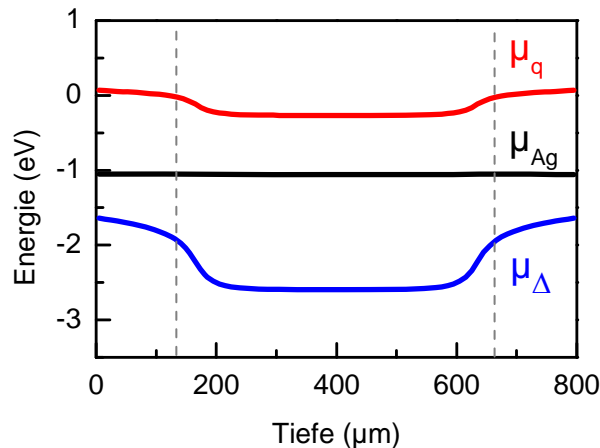


Abbildung 41: Die chemischen Potentiale $\mu_q = \mu(e^-)$, $\mu_{\text{Ag}} = \mu(\text{Ag}_i^0)$ und $\mu_{\Delta} = \mu(\text{Cd}_i^0)$ nach Diffusion von ^{111}Ag in CdTe simuliert unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 60 min.

Im Gegensatz dazu zeigt das asymmetrische Profil von ^{67}Cu in Abbildung 40e, dass sich in diesem Experiment die Cu-Atome nach der Diffusionszeit noch nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Probe befunden haben. Dies zeigt auch Abbildung 42, in der das μ_{Cu} -Profil (b) im Vergleich zum μ_{Ag} -Profil (a) dargestellt ist und im Fall von Cu keinen konstanten Wert im Kristall hat. Da sich das simulierte Cu_i^0 -Profil in Abbildung 40e nach Gleichung (2.38) aus der Differenz von μ_{Ag} und μ_{Δ} zusammensetzt, führt eine Asymmetrie im μ_{Cu} -Profil zu einem asymmetrischen Cu-Profil.

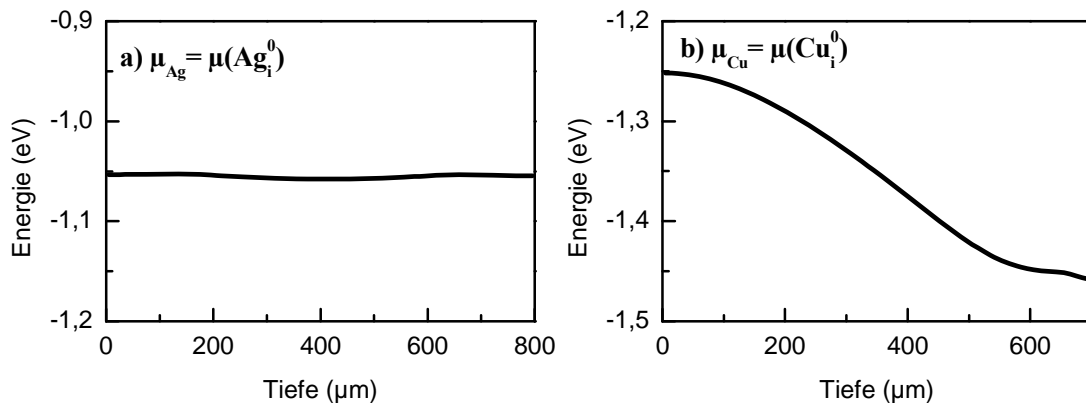


Abbildung 42: Simulation des Verlaufs des chemischen Potentials μ_A nach Diffusion von a) ^{111}Ag und b) ^{67}Cu in CdTe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 60 min.

Da bis auf Cu alle Dotieratome das Gleichgewicht mit dem 800 μm dicken Kristall erreicht haben, ist eine Diffusionslänge von mehr als 1 mm nach 60 Minuten Diffusionszeit offensichtlich. Dies ist im Einklang mit einem überwiegend interstitiellen Einbau der Dotieratome bei der Diffusionstemperatur. Im Fall von Ag wurde der Einbauplatz in CdTe als Funktion der Temperatur durch Gitterführungsexperimente

(Emission Channeling) untersucht [52]. Diese Experimente ergaben bei Raumtemperatur einen überwiegend auf Cd-Gitterplätzen substitutionellen Einbau, wohingegen oberhalb einer Temperatur von 400 K ein Wechsel zu interstitiellen Gitterplätzen festgestellt wurde. Da alle Experimente dieser Arbeit bei Temperaturen von mindestens 550 K durchgeführt wurden, ist bei den hier angewandten Diffusionstemperaturen von einem interstitiellen Einbau der Ag-Atome in CdTe auszugehen.

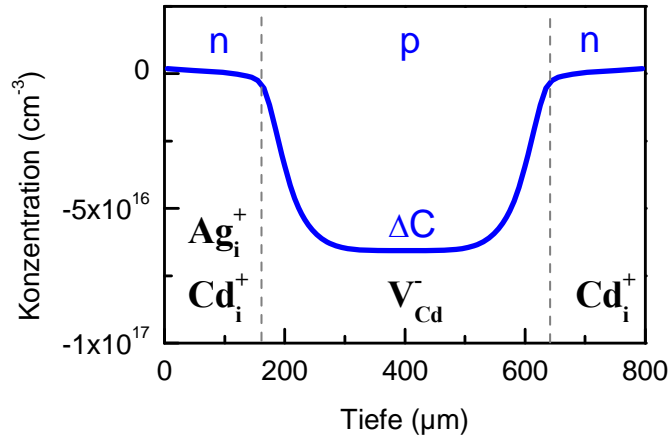


Abbildung 43: Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ nach Diffusion von ^{111}Ag in CdTe simuliert unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 60 min. Die gestrichelten, vertikalen Linien stellen den p-n Übergang dar.

Eine quantitative Messgröße der Konzentrationen intrinsischer Defekte ist die in Abbildung 43 dargestellte Stöchiometrieabweichung ΔC , welche durch das chemische Potential μ_{Δ} beschrieben wird. Da die Probenoberfläche sich im thermischen Gleichgewicht mit dem chemischen Potential des Cd-Partialdruckes $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ befindet, bestimmt letzterer den Wert von $[\Delta C]$ an den Probenoberflächen (siehe Kapitel 2.3). Daher wirkt die externe Cd-Atmosphäre als Quelle intrinsischer Defekte und das Profil der Stöchiometrieabweichung wird durch die Diffusion der intrinsischen Defekte bestimmt. Demnach spiegelt das Profil der Dotieratome das Profil von ΔC bzw. von μ_{Δ} wider. Da die Konzentration der intrinsischen Defekte (10^{16} cm^{-3}) groß gegenüber den extrinsischen Defekten ist (10^{11} cm^{-3}), sind letztere bei der Berechnung von $[\Delta C]$ vernachlässigbar. Die Diffusion unter Cd-Atmosphäre ändert den Wert von ΔC , falls die Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} vor der Diffusion sich von der Stöchiometrieabweichung ΔC_{Cd} von Cd-reichem CdTe unterscheidet. Die Bereiche in Abbildung 43 mit $[\Delta C] > 0$ werden also von interstitiellen Cd-Atomen dominiert. Da interstitielle Cd-Atome gleichzeitig als Donatoren wirken, sind diese Bereiche n-leitend. Basierend auf den Bildungsenergien und Energieniveaus der intrinsischen Defekte, die von Grill *et al.* und Berding publiziert wurden [56, 58], können nach Gleichung (2.56) Grenzen für ΔC berechnet werden, die ein Intervall definieren, in dem ΔC durch die intrinsischen Punktdefekte Cd_i und V_{Cd} repräsentiert wird. Für eine Diffusionstemperatur von 800 K liegt dieses Intervall zwischen $\Delta C > -6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta C < +2,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Für die Berechnung des Intervalls von ΔC wird angenommen, dass sich der CdTe Kristall im thermischen Gleichgewicht mit der externen Te- oder Cd-Atmosphäre befindet. Die Stöchiometrieabweichung ΔC von CdTe Kristallen kann jedoch auch außerhalb dieser

Grenzen liegen, je nachdem welche äußeren Bedingungen während der Kristallzucht gegeben waren. Dies führt dazu, dass sich im thermischen Gleichgewicht Te- oder Cd-Präzipitate bilden. Für die hier vorgestellten quantitativen Analysen wurden solche Präzipitate allerdings nicht berücksichtigt.

Während der Diffusion dringen aufgrund der externen Cd-Atmosphäre hoch mobile interstitielle Cd-Atome durch die Oberfläche in den Te-reichen Kristall ein und konvertieren diesen sukzessive in einen Cd-reichen Zustand, was das Profil von ΔC erzeugt (siehe Abbildung 43). Diese diffusionsbedingte Änderung von $[\Delta C]$ wird als chemische Diffusion bezeichnet und durch den chemischen Diffusionskoeffizienten D_{Δ} beschrieben [99]. Da die intrinsischen Defekte Donatoren (Cd_i^+) und Akzeptoren (V_{Cd}^-) repräsentieren, bewirkt dies gleichzeitig ein nicht konstantes Profil des elektrischen Potentials μ_q . Im Übergangsbereich von Te-reichem zu Cd-reichem CdTe bilden sich p-n Übergänge aus (siehe Abbildung 43) [114].

Falls das Dotieratom, wie ggf. durch eine hohe Mobilität angezeigt, hauptsächlich interstitiell eingebaut ist, so hängt das chemische Potential der Dotieratome nach Gleichung (2.36) nicht explizit vom chemischen Potential μ_{Δ} ab, sondern nur implizit über die Poisson-Gleichung. Falls außerdem das thermische Gleichgewicht mit dem Kristall erreicht ist ($\mu_{\Delta} = \text{konst.}$), können Strukturen des Dotierprofils nur noch durch das Profil von μ_q verursacht sein. Das Ansteigen der Diffusionsprofile der Dotieratome Au, Na, Pd, Ag und Cu hin zur V_{Cd}^- reichen Probenmitte deutet darauf hin, dass die Dotieratome ebenso wie die interstitiellen Cd-Atome als positiv geladene Teilchen vorliegen. Aufgrund des größeren Diffusionskoeffizienten erreichen die Dotieratome die p-leitende Probenmitte vor den interstitiellen Cd-Atomen.

Tabelle 9: $D(Cd_i)$ als freier Modellparameter zur Anpassung der Datenpunkte in Abbildung 40. Die restlichen Parameter wurden dabei festgehalten. In Klammern sind die für die Simulation verwendeten Werte angegeben.

	¹⁹³ Au	²⁴ Na	¹⁰³ Pd	¹¹¹ Ag	⁶⁷ Cu
$D(Cd_i)$ [cm^2/s]	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$0,8 \times 10^{-7}$
$D(V_{Cd})$ [cm^2/s]	5×10^{-9}	5×10^{-9}	5×10^{-9}	5×10^{-9}	5×10^{-9}
$D(A)$ [cm^2/s]	$> 10^{-6}$	$> 10^{-6}$	$> 10^{-6}$	$> 10^{-6}$	$> 10^{-8}$
$\Delta F(A)$ [eV]	< 1,3 (1,1)	< 1,3 (1,1)	< 1,3 (1,1)	< 1,3 (1,1)	< 1,3 (1,1)
$E(A)$ [eV]	< 0,6 (0,5)	< 0,6 (0,5)	< 0,6 (0,5)	< 0,6 (0,5)	< 0,6 (0,5)
ΔC_{ini} [cm^{-3}]	$-6,5 \times 10^{16}$	$-3,3 \times 10^{16}$	$-6,5 \times 10^{16}$	$-6,5 \times 10^{16}$	$-6,5 \times 10^{16}$
T_{Diff} [K]	800	750	800	800	800

Aus der quantitativen Analyse der Daten erhält man Informationen über den Diffusionskoeffizienten der intrinsischen Defekte $D(\text{Cd}_i)$ und $D(\text{V}_{\text{Cd}})$, eine untere Grenze des Diffusionskoeffizienten $D(\text{A})$ des Dotieratoms, eine obere Grenze für dessen Bindungsenergie $\Delta F(\text{A})$ auf einem substitutionellem Gitterplatz, eine obere Grenze für das Donatorniveau $E(\text{A})$ des interstitiellen Dotieratoms sowie Informationen über die Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} der Probe vor der Diffusion. Diese Parameter sind für die hier diskutierten Dotierelemente in Tabelle 9 aufgelistet. Da sich die Dotieratome in Abbildung 40 mit Ausnahme von Cu im Gleichgewicht mit dem Wirtskristall befinden, kann keine elementspezifische Unterscheidung von $D(\text{A})$, $\Delta F(\text{A})$ und $E(\text{A})$ getroffen werden. Letztere Aussage ist für Na nur bedingt gültig, da hier das Dotieratom vor der Diffusion unter Cd-Atmosphäre homogen über den Kristall verteilt war. Aus Tabelle 9 geht hervor, dass der Diffusionskoeffizient der interstitiellen Cd-Atome deutlich größer ist als der der Cd-Leerstellen. Dadurch korreliert die Tiefe der Verarmungszone des Uphill-Profiles stark mit $D(\text{Cd}_i)$ und nimmt mit steigendem $D(\text{Cd}_i)$ zu. Dagegen wird die Schärfe der Anstiegsflanken des Konzentrationsprofils durch $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ bestimmt und nimmt mit abnehmendem $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ zu [12]. Es ist zu beachten, dass auch experimentelle Gründe zu einer Unschärfe der Anstiegsflanken führen können. So ist es denkbar, dass die begrenzte Auflösung der Schichtenteilung durch mechanisches Polieren von 4 μm die Steigung der Flanken der Konzentrationsprofile in Abbildung 40 verschmiert.

Tabelle 10: ΔC_{ini} als freier Modellparameter zur Anpassung der Datenpunkte in Abbildung 40. Der Parameter $D(\text{Cd}_i)$ wurde dabei festgehalten.

	¹⁹³ Au	²⁴ Na	¹⁰³ Pd	¹¹¹ Ag	⁶⁷ Cu
$D(\text{Cd}_i)$ [cm^2/s]	$5,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$
ΔC_{ini} [cm^{-3}]	$-2,6 \times 10^{17}$	$-3,3 \times 10^{16}$	$-9,0 \times 10^{17}$	$-6,5 \times 10^{16}$	$-3,7 \times 10^{17}$
T_{Diff} [K]	800	750	800	800	800

Der Diffusionskoeffizient der intrinsischen Defekte sollte nicht vom Dotieratom abhängen. Vergleicht man jedoch die Profile der Experimente zur Au-, Pd-, Ag- und Cu-Diffusion, welche alle bei 800 K durchgeführt wurden, so sind deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ erforderlich, um die Profile zu simulieren, wenn man eine identische Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion annimmt (siehe Tabelle 9). Es erscheint jedoch plausibler anzunehmen, dass die Proben unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion aufweisen und der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ unabhängig vom Dotieratom ist. So lässt sich die Simulation der Konzentrationsprofile in Abbildung 40 auch mit identischem Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ und unterschiedlichen Werten von ΔC_{ini} durchführen. Die aus der quantitativen Analyse der Daten erhaltenen Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion sind in Tabelle 10 aufgelistet. Neben den verschiedenen ΔC_{ini} ist es auch denkbar, dass die CdTe-Proben, wie in Kapitel 4.4.3 gezeigt, unterschiedliche Dichten

von Te-Präzipitaten aufweisen. Auch dies kann in unterschiedlichen Anfangsbedingungen der verwendeten Proben resultieren, da Te-Präzipitate als innere Quellen für V_{Cd} -Defekte dienen [115] und die zeitliche Entwicklung der Verarmungszonen beeinflussen können.

Im Folgenden wird auf die qualitativen Unterschiede der Uphill-Diffusionsprofile in den Halbleiter-Matrizen $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ und $ZnTe$ eingegangen.

In Abbildung 40c wurde gezeigt, dass bei der Diffusion von Pd in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ ebenso wie in $CdTe$ Uphill-Diffusion beobachtet wird, wenn unter einer externen Cd-Atmosphäre diffundiert wird. Des Weiteren konnte das Phänomen der Uphill-Diffusion in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ qualitativ mit den gleichen Mechanismen erklärt werden, die auch für $CdTe$ diskutiert wurden. Quantitativ zeigen sich jedoch einige Unterschiede, die im Folgenden diskutiert werden.

Abbildung 33 zeigt die Uphill-Diffusion der Elemente Ag und Cu in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ nach Diffusion unter der externen Atmosphäre der Metallkomponente. Für Ag in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ beobachtet man ein im Vergleich zu $CdTe$ wesentlich größeres Konzentrationsverhältnis zwischen der Probenmitte und den Verarmungszonen des Uphill-Diffusionsprofils und zwar etwa von einem Faktor 1000 im Gegensatz von etwa 50 im Fall von Ag in $CdTe$. Durch das in Kapitel 2 beschriebene Modell der Ag-Diffusion in $CdTe$ lässt sich dieses große Konzentrationsverhältnis nicht erklären. Es ist jedoch denkbar, dass das Cd-Zn Verhältnis in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ das Konzentrationsprofil abbildet. So sollte sich der Randbereiche der $CdZnTe$ Probe während der Diffusion unter Cd-Dampfdruck aufgrund der Eindiffusion von interstitiellem Cd in $CdTe$ umwandeln. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Diffusion von Cu in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ unter Zn-Dampfdruck beobachtet, bei dem sich die Randbereiche in $ZnTe$ umwandeln. Da die Bandlücke von $CdZnTe$ aufgrund des Einbaus von Zn höher ist als von $CdTe$, resultiert dies in einem größeren Hub in der Fermi-Energie zur Probenmitte hin. Dadurch ist auch der Hub der Ladungsträger zur Probenmitte hin an den Grenzen $CdTe/CdZnTe/CdTe$ größer als in reinem $CdTe$. Da das Modell jedoch nicht für ternäre Halbleiter ausgelegt wurde, ist es für die Betrachtung der Diffusion von Ag in $CdZnTe$ unvollständig.

Im Falle des Uphill-Diffusionsprofils von Pd in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ (Abbildung 30c) beträgt das Verhältnis der Dotierkonzentrationen zwischen dem Zentralbereich und dem Randbereich der Probe etwa 10 und ist damit deutlich geringer als für Ag in $CdZnTe$. Im Anstiegsbereich ist das Profil im Vergleich zum Ag-Profil in $CdZnTe$ deutlich unschärfer, zudem ist die Konzentration von Pd-Atomen in der Probenmitte deutlich geringer. Gleichzeitig wurde aber eine erhöhte Pd-Konzentration an den Probenoberflächen beobachtet. Dies deutet auf eine geringe Löslichkeit der Pd-Atome in $CdZnTe$ hin, so dass diese an den Oberflächen segregieren.

Für Cu in $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ wurde die Diffusion sowohl unter Cd- als auch unter Zn-Atmosphäre untersucht (Abbildung 33 d und e). Hierbei zeigten sich unterschiedlich tiefe Verarmungszonen bei ansonsten identischen Diffusionsbedingungen. Die Tatsache, dass die Verarmungszone nach dem Zn-Tempem größer ist als nach dem Cd-

Tempern, könnte darauf hinweisen, dass der Diffusionskoeffizient der interstitiellen Zn-Atome größer ist als der der Cd-Atome. Es existieren jedoch Hinweise darauf, dass sich CdZnTe während der Diffusion unter Zn-Atmosphäre die Zusammensetzung in den Randbereichen der Probe stark verändert, d.h. der Zn-Anteil sich deutlich erhöht [116]. Dies wird dadurch sichtbar, dass beim Schichtabtrag durch mechanisches Polieren unterhalb der Probenoberflächen ein für ZnTe typischer rötlicher Abtrag beobachtet wurde, der sich vom grauen Abtrag der CdZnTe-Probe deutlich unterscheidet.

Bei der Diffusion von Cu in ZnTe wird in Anwesenheit einer Zn-Atmosphäre, ebenso wie in CdTe und CdZnTe, Uphill-Diffusion beobachtet (Abbildung 34). Es ist naheliegend, dass auch in ZnTe im Wesentlichen die gleichen Mechanismen zugrunde liegen, die auch für die Uphill-Diffusion in CdTe diskutiert wurden. Quantitativ existieren jedoch einige Unterschiede. So weisen die in ZnTe bei einer Diffusionstemperatur von 900 K erzeugten Verarmungszonen eine geringere Eindringtiefe auf, d.h. die zeitliche Entwicklung des Uphill-Diffusionsprofils ist deutlich langsamer als in CdTe. Da diese Unterschiede auch für die Diffusion von Ag in ZnTe beobachtet worden sind [12], ist davon auszugehen, dass diese Unterschiede auf das unterschiedliche Material zurückzuführen sind. Die im Vergleich zu CdTe langsamere Entwicklung der Verarmungszonen der Cu- und Ag-Profile in ZnTe kann auf unterschiedliche chemische Diffusionskoeffizienten D_{Δ} zurückgeführt werden. Dies ist auch im Einklang mit Literaturangaben, wonach D_{Δ} in ZnTe mit $D_{\Delta} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ um vier Größenordnungen kleiner als in CdTe ist [117]. Der Literaturwert von D_{Δ} in ZnTe ist dagegen zu gering, um die experimentell beobachtete Tiefe der Verarmungszone Δx quantitativ zu erklären. So berechnet sich Δx aus D_{Δ} über die Beziehung $\Delta x = \sqrt{D_{\Delta} t}$ zu 12 μm bei 900 K. Die experimentell beobachtete Tiefe der Verarmungszone in Abbildung 34a, d.h. die Tiefe, in der das Cu-Profil die Hälfte der maximalen Konzentration erreicht, beträgt jedoch 20 μm . Allerdings ist anzumerken, dass die ZnTe-Proben keine spezielle Vorbehandlung vor der Diffusion erfahren haben, so dass die anfängliche Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion nicht bekannt ist. Wie jedoch bereits für CdTe gezeigt, hängt die zeitliche Entwicklung der Verarmungszonen deutlich von ΔC_{ini} ab [12]. Aber auch die Dichte von Präzipitaten würde in ZnTe, ebenso wie in CdTe, die zeitliche Entwicklung der Verarmungszonen beeinflussen, da Präzipitate als Quellen intrinsischer Defekte wirken.

Ein grundlegender Unterschied zu CdTe ist, dass in p-leitendem ZnTe ($\Delta C < 0$) zwar die Zn-Leerstelle V_{Zn} dominiert, in n-leitendem ZnTe ($\Delta C > 0$) jedoch der Zn-Antisite-Defekt Zn_{Te} vorherrscht, der einen dreifache ionisierbaren Akzeptor darstellt [118]. Dies bedeutet für die Diffusion unter Zn-Atmosphäre, dass wesentlich mehr Zn-Antisite Defekte als interstitielle Zn-Atome erzeugt werden. Für die chemische Diffusion würden dann interstitielle Zn-Atome keine Rolle mehr spielen. Geht man außerdem davon aus, dass die Diffusivität des Zn_{Te} -Defekts vernachlässigbar gering ist, wäre die Entwicklung des Profils der Stöchiometrieabweichung ΔC und damit auch die Tiefe der Verarmungszone nur noch durch die Diffusion von V_{Zn} bestimmt und nicht wie im Falle von CdTe durch Zwischengitteratome des Metalluntergitters. Dies könnte zunächst einmal die im Vergleich zu CdTe deutlich langsamere Entwicklung des Uphill-

Diffusionsprofils erklären. Da der Zn_{Te} -Defekt einen Akzeptor darstellt, bildet er im Gegensatz zum Cd_i -Defekt in CdTe keine flachen Donator-Zustände aus. Ein Profil des elektrischen Potentials wäre aufgrund der Akzeptor-Eigenschaften der V_{Zn} -Leerstelle zwar immer noch zu erwarten, scharfe p-n Übergänge, wie im Fall von CdTe, würden sich daraus aber nicht ergeben. Dies könnte das Fehlen einer nahezu sprunghaften Konzentrationsänderung des ^{67}Cu - und auch des ^{111}Ag -Profils, wie es in CdTe beobachtet wird, erklären.

Für die Elemente Au, Pd und Na wurde erstmals das Phänomen der Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern beobachtet, nachdem die Diffusion der Dotieratome unter Cd-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 750 K und 900 K durchgeführt wurde. Die Elemente weisen ein qualitativ und quantitativ gleiches Verhalten auf wie Ag und Cu, welches gut durch das in Kapitel 2 vorgestellte theoretische Modell beschrieben werden kann. Bei der quantitativen Analyse der Daten wurde festgestellt, dass deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ erforderlich sind, um die Profile der verschiedenen Dotieratome zu simulieren, wenn man eine identische Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion annimmt. Da der Diffusionskoeffizient der intrinsischen Defekte nicht vom Dotieratom abhängen sollte, erscheint es plausibler anzunehmen, dass die Proben unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion aufweisen und der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ unabhängig vom Dotieratom ist. Es wurde gezeigt, dass sich die Simulation der Konzentrationsprofile auch mit identischem Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ und unterschiedlichen Werten von ΔC_{ini} durchführen lässt. Des Weiteren wurden die qualitativen Unterschiede der Uphill-Diffusionsprofile in den Halbleiter-Matrizen $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ und ZnTe diskutiert.

4.4.2 Einfluss des Abkühlvorgangs auf die Diffusion von Ag in CdTe

Die Uphill-Diffusion von Ag in CdTe wurde in Kapitel 4.1 mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Modell erklärt. Jedoch wird bei diesem Modell davon ausgegangen, dass beim Abkühlen der Zustand des Diffusionsprofils bei der Diffusionstemperatur eingefroren wird. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der interstitiellen Cd-Atome muss diese Annahme jedoch nicht unbedingt zutreffen. Demnach ist es keineswegs selbstverständlich, dass die in den Halbleitern CdTe, CdZnTe und ZnTe beobachteten Uphill-Diffusionsprofile der Elemente Au, Na, Pd, Ag und Cu (siehe Kapitel 4.2) den Konzentrationsverlauf bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln, denn die beobachteten Profilformen könnten wesentlich durch den Abkühlvorgang modifiziert werden.

Alle Profile in Abbildung 35 (Kapitel 4.3.1) zeigen unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit nahezu identische Profilformen, deren Verarmungszonen sowie Positionen und Steigungen der Anstiegsflanken übereinstimmen. Nur bei der gequenchten Probe (c) zeigt sich eine geringe Segregation von ^{111}Ag an der Probenoberfläche, was bei den anderen beiden Proben (a) und (b) („schnelles“ und „langames“ Abkühlen) nicht der Fall ist. Diese Segregation von ^{111}Ag bei der gequenchten Probe ist sehr wahrscheinlich auf die im Vergleich zu den Proben (a) und (b) sechsfache Menge implantierter Ag-Atome zurückzuführen. Dass die Segregation auf den Abkühlvorgang zurückzuführen ist, lässt sich aufgrund des zur Verfügung stehenden Datenmaterials nicht eindeutig entscheiden. Da aber eine derartige Segregation bei Uphill-Diffusionsprofilen häufig beobachtet wurde, ohne dass die jeweilige Probe gequenchet wurde, erscheint ein kausaler Zusammenhang zwischen der Segregation und der Abkühlgeschwindigkeit eher unwahrscheinlich.

Durch diese experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Abkühlgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die beobachtete Profilform hat. Damit wurde die theoretische Annahme, dass beim Abkühlen im Wesentlichen der Zustand des Kristalls bei der Diffusionstemperatur eingefroren wird, des in Kapitel 2 beschriebenen Modells zur Beschreibung der Uphill-Diffusion experimentell bewiesen.

4.4.3 Einfluss der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Beobachtbarkeit der Uphill-Diffusion

Eine wichtige Voraussetzung für systematische Diffusionsuntersuchungen ist Ausgangsmaterial mit identischen Eigenschaften. Dies bedeutet insbesondere, dass die Proben vor Beginn des Experiments eine definierte Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} aufweisen müssen. Über die Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} der verwendeten Kristalle ist jedoch sowohl in dieser Arbeit, als auch bei den Untersuchungen von F. Wagner [12] und H.F. Schaake [93, 94], wenig Verlässliches bekannt. Insbesondere hat sich herausgestellt, dass ΔC_{ini} von Probe zu Probe stark variieren kann.

Abbildung 36 zeigt die Ag-Diffusionsprofile zweier $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ -Proben unterschiedlicher Zuchtkristalle, welche nach identischen Diffusionsbedingungen unter einer externen Cd-Atmosphäre erzielt wurden. Während die Probe der Charge A ein Uphill-Diffusionsprofil zeigt, beobachtet man bei der Probe der Charge C ein konstantes Diffusionsprofil. Die Tatsache, dass trotz identischer Diffusionsbedingungen völlig unterschiedliche Diffusionsprofile beobachtet werden, deutet auf unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen ΔC_{ini} der Proben vor Beginn des Experiments hin.

Um unabhängig vom Ausgangszustand der Proben eine definierte Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} in den verwendeten Kristallen einzustellen, wurden die Proben einer Vorbehandlung unterzogen, die in Kapitel 3.3 beschrieben wurde. Ziel dieser Vorbehandlung ist die Erzeugung von sowohl Cd- als auch Te-reichen Proben mit definierten ΔC_{ini} . Befindet sich die Probe im thermischen Gleichgewicht mit dem externen Cd-Dampfdruck, so lässt sich der Wert für ΔC_{ini} berechnen, der dem jeweiligen äußeren chemischen Potential von Cd entspricht [46, 58]. Demnach ergibt sich für eine Vorbehandlung unter Cd-Atmosphäre bei 800 K eine Stöchiometrieabweichung von $\Delta C_{\text{ini}} = [\text{Cd}_i] - [\text{V}_{\text{Cd}}] = +2,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$, während die Vorbehandlung unter Te-Atmosphäre bei 900 K eine Stöchiometrieabweichung von $\Delta C_{\text{ini}} = -6,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt. Abbildung 37 zeigt, dass nach einer Te-reichen Vorbehandlung einer Probe der Charge C und anschließender Diffusion unter Cd-Atmosphäre ein Uphill-Diffusionsprofil beobachtet werden kann, welches dem der unbehandelten Probe der Charge A qualitativ gleicht.

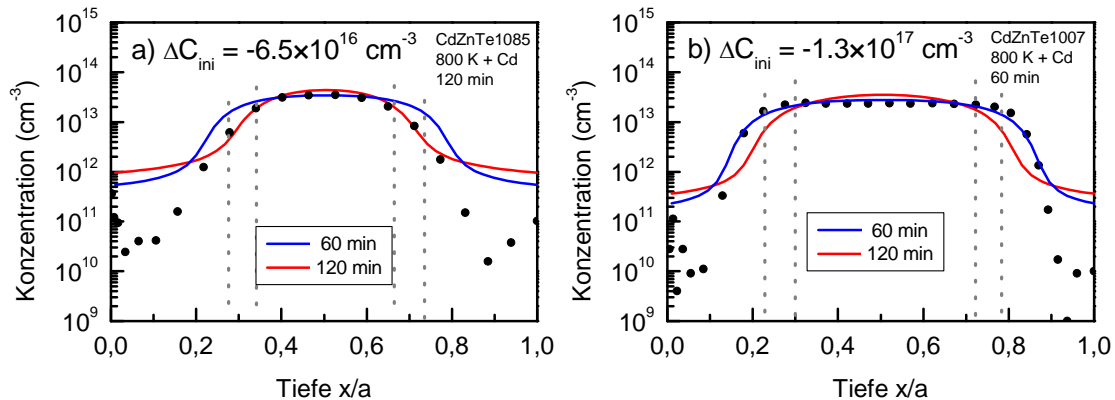


Abbildung 44: Einfluss der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Diffusion von Ag in $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ bei 800 K unter Cd-Atmosphäre. Die durchgezogenen Linien entsprechen numerischen Simulationen der Diffusionsprofile. Die Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} wurde individuell angepasst, alle übrigen Modellparameter sind identisch. a) Te-reich vorbehandelte Probe der Charge C (120 min) und b) Unbehandelte Probe der Charge A (60 min). Die Tiefe x wurde auf die Probendicke a normiert, die in a) 520 μm und in b) 480 μm betrug.

Im Folgenden wird der Einfluss der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} auf die Diffusion von Ag in CdTe diskutiert. Abbildung 44 zeigt die ^{111}Ag Profile nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 800 K der a) Te-reich vorbehandelten $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ -Probe der Charge C ($t_{\text{diff}} = 120 \text{ min}$) sowie b) der unbehandelten Probe der Charge A ($t_{\text{diff}} = 60 \text{ min}$). Die beiden Diffusionsprofile sehen sich zwar qualitativ ähnlich, es sind

jedoch einige quantitative Unterschiede zu erkennen. So unterscheiden sich sowohl die Ausdehnung der Verarmungszone als auch die Steigung der Anstiegsflanken in beiden Profilen. Um zu untersuchen, ob dies auf unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion zurückzuführen ist, wurde der Verlauf der Konzentration numerisch simuliert. Da die zur Simulation erforderlichen thermodynamischen Parameter für $Cd_{0,97}Zn_{0,03}Te$ nur unzureichend bekannt sind, wurde zur Simulation der Satz freier Parameter von Ag in CdTe aus Tabelle 9 übernommen.

Aufgrund der Te-reichen Vorbehandlung der Probe in Abbildung 44a kann zur numerischen Simulation für die Stöchiometrieabweichung der oben berechnete Wert $\Delta C_{ini} = -6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ verwendet werden. Man erkennt deutlich, dass die Simulation (rote Linie) gut die experimentellen Datenpunkte wiedergibt. Zur Simulation des ^{111}Ag Profils der unbehandelten Probe (Abbildung 44b) wurde ΔC_{ini} als einziger Modellparameter variiert, alle übrigen Modellparameter wurden von der Simulation des ^{111}Ag Profils der vorbehandelten Probe (Abbildung 44a) übernommen. Daraus ergibt sich mit $\Delta C_{ini} = -1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (blaue Linie) für die unbehandelte Probe der Charge A ein etwa doppelt so großer Wert für die anfängliche Stöchiometrieabweichung im Vergleich zur Te-vorbehandelten Probe der Charge C. Sofern die Annahme eines perfekten Te-Untergitters sinnvoll ist, d.h. die Stöchiometrieabweichung mit $[\Delta C] = [Cd_i] - [V_{Cd}]$ gut zu beschreiben ist, bedeutet eine größere anfängliche Stöchiometrieabweichung eine höhere Leerstellenkonzentration zu Beginn der Diffusion. Diese Leerstellen werden durch die interstitiellen Cd-Atome aus der externen Cd-Atmosphäre sukzessive ins Innere des Kristalls fortschreitend aufgefüllt, was das Profil der Stöchiometrieabweichung ΔC erzeugt. Bei einer größeren Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} sind also mehr Leerstellen aufzufüllen, so dass bei gleicher Anzahl eindiffundierter Cd_i -Atome der Bereich, in dem während der Diffusion ΔC von Te-reich in Cd-reich umgewandelt wird, kleiner wird und deshalb die Ausdehnung der Verarmungszone in Abbildung 44b geringer ausfällt als in Abbildung 44a.

Um sicherzustellen, dass die unterschiedliche Ausdehnung der Verarmungszone nicht auf die unterschiedlichen Diffusionszeiten zurückzuführen ist, wurde der Verlauf der Konzentration beider Proben in Abbildung 44 für die Diffusionszeiten von 60 min und 120 min simuliert. Führt man die Simulation in Abbildung 44a (b) für eine Diffusionszeit von 60 min (120 min) durch und vergleicht das Ergebnis mit dem experimentellen Profil in Abbildung 44b (a), so stellt sich heraus, dass die unterschiedliche Diffusionszeit nicht für die quantitativen Unterschiede beider Experimente verantwortlich sein kann. Dies erhärtet die Tatsache, dass die unterschiedliche Ausdehnung der Verarmungszone auf unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion zurückzuführen ist.

Unterschiedliche anfängliche Stöchiometrieabweichungen der Proben und die damit einhergehenden unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen können auf unterschiedliche Anfangsbedingungen der verwendeten Proben, wie z.B. unterschiedliche Dichten von Te-Präzipitaten bzw. Te-Einschlüssen, zurückgeführt werden. Diese wirken als innere Quellen für Cd-Leerstellen [115], was die Ausbildung der für die Uphill-Diffusionsprofile charakteristischen Verarmungszonen verlangsamt. Um

Informationen über die Verteilung der Präzipitate in CdTe zu erhalten wurden drei CdTe Proben mittels IR-Mikroskopie untersucht. Da CdTe aufgrund seiner Bandlücke von 1,56 eV im Infrarotbereich transparent erscheint, heben sich Te- und Cd-Präzipitate als dunkle Punkte ab, wobei Cd-Präzipitate auch als sechseckige Sterne auftreten können [119].

Abbildung 45 zeigt schematisch die Struktur des Zuchtkristalls, aus dem die drei Proben entstammen. Der Zuchtkristall hatte eine Länge von ca. 8 cm und wurde nach dem Wachstum von der Firma CRYSTEC GmbH in Berlin in etwa 1 mm dicke Scheiben geschnitten, die der Tiefe nach nummeriert wurden und aus denen zylindrische CdTe-Proben ausgebohrt wurden. Die Nummerierung der CdTe-Proben weist daher auf die Position im Zuchtkristall hin. Um die Verteilung der Präzipitate durch den CdTe-Zuchtkristall zu bestimmen, wurden zwei Proben aus den Randbereichen (#3 und #30) sowie eine Probe aus der Mitte des Zuchtkristalls (#17) untersucht. Es ist jedoch nicht bekannt, aus welchem Bereich der jeweiligen CdTe-Scheibe die Proben stammen.

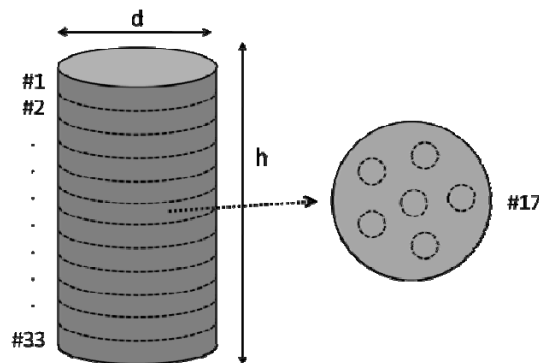


Abbildung 45: Schematische Darstellung des zylindrischen Zuchtkristalls mit Höhe h und Durchmesser d , welcher nach dem Wachstum in ca. 1 mm dicke Scheiben geschnitten wurde (links). Die einzelnen Scheiben wurden der Tiefe nach nummeriert. Aus den einzelnen Scheiben wurden im Anschluss zylindrische Proben ausgeschnitten (rechts).

Die Infrarot-Mikroskop-Aufnahmen[†] in Abbildung 46 zeigen, dass in allen drei Proben punktförmige Präzipitate zu erkennen sind, jedoch unterscheidet sich deren Verteilung von Probe zu Probe. So beobachtet man in Probe #3 eine homogene Verteilung der Präzipitate mit Durchmessern von 7 - 9 μm . In Probe #17 sind diese inhomogen über die Probe verteilt und bilden Ketten, die zum Teil durch die gesamte Probendicke reichen. Ein ähnliches Verhalten ist in Probe #30 zu beobachten, jedoch treten diese Ansammlungen häufiger auf. Es zeigt sich demnach ganz eindeutig eine inhomogene Verteilung der Präzipitate in den einzelnen Proben, so dass unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen ΔC_{ini} der Proben vor Beginn eines Diffusionsexperiments zu erwarten sind. Da aber keine Information über die Position der Proben innerhalb der nummerierten Scheiben vorliegt und die Verteilung der Präzipitate auch innerhalb einer

[†] Für die Durchführung der IR-Mikroskopie-Aufnahmen bedanke ich mich bei Herrn Henning Völm vom Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik der Universität des Saarlandes.

Scheibe variieren kann, ist im Rahmen dieser Untersuchung keine vollständige Aussage über die Verteilung der Präzipitate im Zuchtkristall möglich.

Um reproduzierbarere Ergebnisse zu erzielen, wurden die Proben in dieser Arbeit einer Vorbehandlung unterzogen (siehe Kapitel 3.3), durch die eine definierte Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} im Kristall eingestellt sowie Präzipitate im Kristall minimiert werden sollen. Unter Annahme eines perfekten Te-Untergitters werden in einem ersten Schritt durch Tempern unter einer externen Cd-Atmosphäre Cd-Leerstellen besetzt, Te-Präzipitate aufgelöst und interstitielles Cd in die Probe eingelagert, so dass Cd-reiche Proben erzeugt werden. IR-Mikroskopie-Messungen von R. Gerten [120] zeigen, dass durch diese Vorbehandlung die Dichte der Präzipitate in den Proben in Abbildung 46 verringert wird, so dass es sich bei den beobachteten Präzipitaten um Te-Präzipitate handeln sollte. Zur Erzeugung von Te-reichen Proben wird im Anschluss an diese Vorbehandlung der Kristall unter einer externen Te-Atmosphäre getempert. IR-Mikroskopie-Messungen wurden an solchen Proben noch nicht durchgeführt, da die experimentellen Untersuchungen dazu noch am Anfang stehen und nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sind.

Es konnte gezeigt werden, dass Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} notwendig ist, um Uphill-Diffusion beobachten zu können. Weiterhin kann die Stöchiometrieabweichung ΔC der untersuchten Proben durch eine Vorbehandlung unter externer Cd- bzw. Te-Atmosphäre gezielt in Cd-reiche bzw. Te-reiche Proben mit definiertem Wert umgewandelt werden und zwar unabhängig von ihrem Ausgangszustand nach dem Wachstum. Dies ist zweckmäßig, da die Stöchiometrieabweichung der CdTe-Proben vor Beginn des Experiments nicht bekannt ist bzw. innerhalb eines Zuchtkristalls variieren kann.

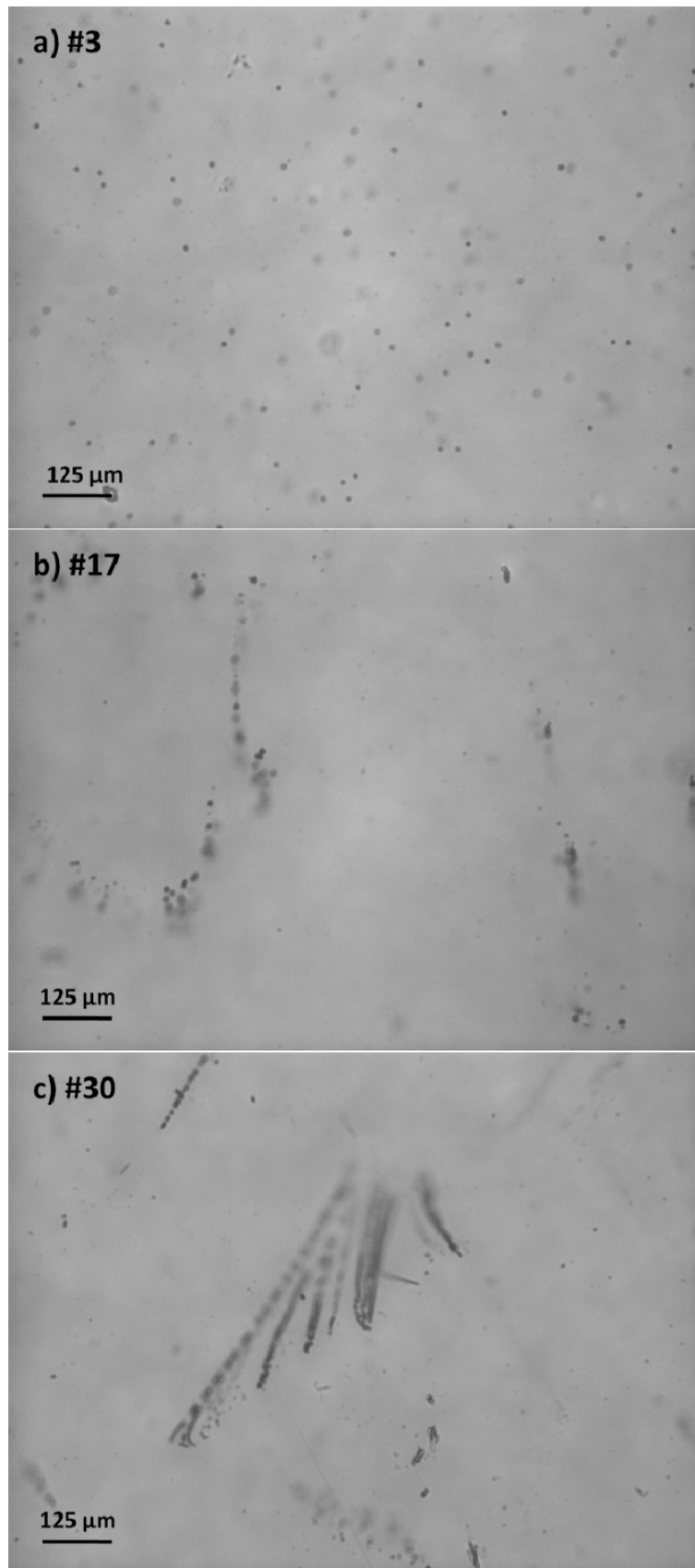


Abbildung 46: Infrarot Mikroskopie-Aufnahmen von drei unterschiedlichen CdTe-Proben desselben Zuchtkristalls (Charge B) ohne weitere Behandlung. Die Proben stammen aus drei verschiedenen Positionen des Zuchtkristalls.

4.4.4 Erzeugung eines Profils der Stöchiometrieabweichung relativ zur Diffusion des Dotieratoms

Im Folgenden wird der Einfluss der Abfolge zwischen der Diffusion des Dotieratoms und der Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre auf das resultierende Diffusionsprofil diskutiert. Ziel dieser Untersuchung ist es, die in Kapitel 4.1 aus dem Modell zur Uphill-Diffusion abgeleitete Voraussetzung an das Dotieratom für die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen experimentell zu überprüfen. Demnach muss das auf interstitiellen Gitterplätzen eingebaute Dotieratom als geladenes Teilchen vorliegen, was einerseits eine hohe Beweglichkeit des Dotieratoms bewirkt und andererseits in einer Anpassung des Profils des Dotieratoms aufgrund der Ladung an das Profil des elektrischen Potentials resultiert. Da die intrinsischen Defekte geladen sind, wird das Profil des elektrischen Potentials durch das Profil der Stöchiometrieabweichung ΔC erzeugt. Daraus folgt, dass die eigentliche Bildung des Uphill-Diffusionsprofils nur durch die Änderung der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe durch eindiffundierende interstitielle Cd-Atome bewirkt wird.

In Abbildung 47 werden die Uphill-Diffusionsprofile aus Abbildung 39a und b (Kapitel 4.3.3) verglichen. Da die quantitativen Unterschiede in der Ag-Konzentration auf unterschiedliche Implantationsdosen zurückzuführen sind, wurden aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit einerseits die ^{111}Ag -Gesamtkonzentration der Probe in Abbildung 39a auf die ^{111}Ag -Gesamtkonzentration der Probe in Abbildung 39b und andererseits die Tiefe x der Profile auf die jeweilige Probendicke a normiert. Es zeigt sich, dass ungeachtet der Reihenfolge der Diffusion des Dotieratoms und der Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre die resultierenden Diffusionsprofile nahezu identisch sind. Dies bedeutet, dass auch die Profile der Stöchiometrieabweichung in beiden Proben nahezu identisch sind. Die im Vergleich zu den Ag-Profilen unterschiedliche Form des Na-Profiles in Abbildung 39c kann auf die niedrigere Diffusionstemperatur sowie auf eine unterschiedliche Ausgangsstöchiometrie der unbehandelten CdTe-Probe zurückgeführt werden.

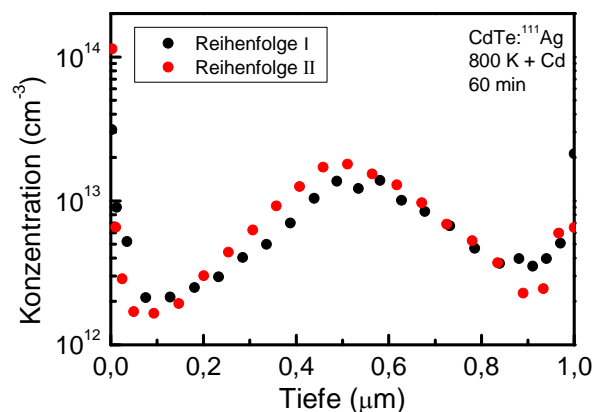


Abbildung 47: Uphill-Diffusionsprofile von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe nach Abbildung 39a (Reihenfolge I) und b (Reihenfolge II). Die Konzentration von Abbildung 39a wurde auf die Konzentration von Abbildung 39b normiert und die Tiefe x der Profile wurde auf die Probendicke a normiert.

Zusammenfassend zeigt diese Untersuchung, dass die Abfolge zwischen der Diffusion des Dotieratoms und dem Diffusionstempern der anfangs Te-reichen CdTe-Probe unter einer externen Cd-Atmosphäre vertauscht werden kann, da die eigentliche Bildung des Uphill-Diffusionsprofils nur durch die tatsächlich vorliegende Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe bewirkt wird. Dies erhärtet die in Kapitel 4.1 erwähnte Voraussetzung an das Dotieratom zur Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen.

4.5 Zusammenfassung

Für die Elemente Na, Pd und Au wurde erstmals das Phänomen der Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern beobachtet, nachdem die Diffusion der Dotieratome unter Cd-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 750 und 800 K durchgeführt wurde. Bisher wurde die Uphill-Diffusion allein für die Elemente Ag und Cu in II-VI Halbleitern veröffentlicht [12, 93, 94]. Die Elemente weisen ein qualitativ und quantitativ gleiches Verhalten auf wie Ag und Cu. Bei der quantitativen Analyse der Daten wurde festgestellt, dass deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ erforderlich sind, um die Profile der verschiedenen Dotieratome zu simulieren, wenn man eine identische Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} zu Beginn der Diffusion annimmt. Da der Diffusionskoeffizient der intrinsischen Defekte nicht vom Dotieratom abhängen sollte, erscheint es plausibler anzunehmen, dass die Proben unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion aufweisen und der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ unabhängig vom Dotieratom ist. Es wurde gezeigt, dass sich die Simulation der Konzentrationsprofile auch mit identischem Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ und unterschiedlichen Werten von ΔC_{ini} durchführen lässt. Des Weiteren wurden die qualitativen Unterschiede der Uphill-Diffusionsprofile in den Halbleiter-Matrizen $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ und ZnTe diskutiert. Für die Elemente K und Pt wurde unter den bisher untersuchten experimentellen Randbedingungen keine Uphill-Diffusion beobachtet. Aus den monoton abfallenden Profilformen konnten jedoch die zugehörigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Die Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen für Ag in CdTe nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre konnte von H. Wolf quantitativ erklärt werden [31]. Aus dem Modell konnten Voraussetzungen bezüglich der CdTe-Probe aber auch bezüglich der äußeren Bedingungen während des Diffusionsvorgangs abgeleitet werden, unter denen Uphill-Diffusion zu erwarten ist. Da das Modell teils auf theoretischen Annahmen basiert, wurden einige dieser Voraussetzungen in dieser Arbeit experimentell untersucht. So wurde gezeigt, dass die gemessenen Uphill-Diffusionsprofile den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln und nicht durch den Abkühlvorgang von der Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur beeinflusst werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} notwendig ist, um Uphill-Diffusion beobachten zu können. Weiterhin kann die Stöchiometrieabweichung ΔC der untersuchten Proben durch eine Vorbehandlung unter externer Cd- bzw. Te-Atmosphäre gezielt in Cd-reiche bzw. Te-reiche Proben mit

definiertem Wert umgewandelt werden und zwar unabhängig von ihrem Ausgangszustand nach dem Wachstum. Dies ist zweckmäßig, da die Stöchiometrieabweichung der CdTe-Proben vor Beginn des Experiments nicht bekannt ist bzw. innerhalb eines Zuchtkristalls variieren kann. Auch konnte gezeigt werden, dass die Reihenfolge zwischen der Implantation des Dotieratoms und dem Diffusionstempern der anfangs Te-reichen CdTe-Probe unter einer externen Cd-Atmosphäre vertauscht werden kann, da die eigentliche Bildung des Uphill-Profiles nur durch die Änderung der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe durch eindiffundierende interstitielle Cd-Atome bewirkt wird. Damit konnten die in Kapitel 4.1 teils postulierten Voraussetzung an das Dotieratom zur Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen bestätigt werden.

5 Einfluss einer Metall/Halbleiter Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen

Im Folgenden werden experimentelle Daten vorgestellt, die sich mit dem Einfluss einer Metall/Halbleiter Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen in CdTe befassen. In allen Darstellungen ist die Konzentration logarithmisch als Funktion der Tiefe x aufgetragen, wobei die implantierte Oberfläche der Position $x = 0$ entspricht. Die Fehler bezüglich der Position und der Konzentration sind dabei kleiner als die Größe der in den Graphen verwendeten Symbole zur Darstellung der Messpunkte.

5.1 Bisherige Experimente

Für die meisten technischen Anwendungen von Halbleitern ist es erforderlich, die Oberfläche mit Metallen zu kontaktieren. Daher sind die physikalischen Eigenschaften von Metall/Halbleiter Grenzflächen von besonderer Bedeutung. Dementsprechend finden sich in der Literatur zahlreiche Studien, in denen die elektronischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Metall/CdTe-Grenzflächen untersucht wurden [34, 35].

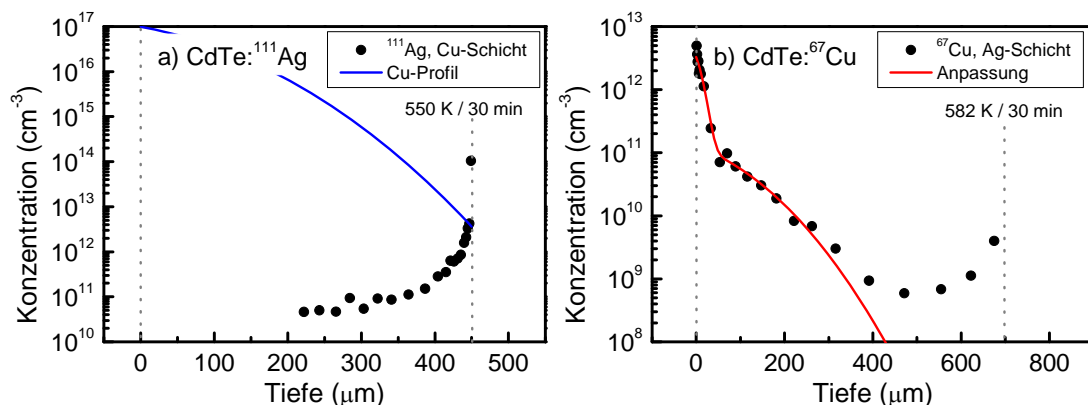


Abbildung 48: Effekt einer aufgedampften a) Cu-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag [37] und b) Ag-Schicht auf die Diffusion von ^{67}Cu [12] in CdTe. Die durchgezogene Linie stellt a) das nach Jones *et al.* berechnete Cu-Profil [107] und b) eine Anpassung des ^{67}Cu -Profils durch eine komplementäre Fehlerfunktion dar.

Dass eine Metallschicht auch einen starken Einfluss auf die Diffusion des Dotieratoms Ag in CdTe hat, wurde von V. Ostheimer [36] und H. Wolf *et al.* publiziert [37]. Dabei wurde eine 20 nm dicke Cu-Schicht auf die mit ^{111}Ag implantierte Oberfläche eines CdTe Kristalls aufgedampft. Nach anschließendem Tempern bei 550 K für 30 Minuten unter Vakuum befindet sich nahezu das gesamte implantierte ^{111}Ag an der Rückseite der 450 μm dicken CdTe-Probe (siehe schwarze Kreise in Abbildung 48a). Die blaue Kurve stellt das auf Basis der Daten von E.D. Jones *et al.* berechnete Cu-Konzentrationsprofil dar [107]. Als eine plausible Erklärung dafür erschien, dass die implantierten Ag-Atome

durch die aus der Metallschicht eindiffundierenden Cu-Atome bis zur Probenrückseite getrieben werden. Allerdings ergab sich zunächst kein Ansatzpunkt dafür, über welchen Mechanismus dies geschehen soll, zumal auch kein Grund ersichtlich ist, wieso sich die Ag- und Cu-Atome nicht einfach in der CdTe-Probe durchmischen.

Sollte eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Ag- und Cu-Atomen existieren, müsste das Experiment umkehrbar sein. Dies wurde von F. Wagner untersucht [12]. Abbildung 48b zeigt, dass nach Aufdampfen einer Ag-Schicht (20 nm) auf die mit ^{67}Cu implantierte Oberfläche einer CdTe-Probe und anschließendem Diffusionstempern bei 582 K für 30 Minuten unter Vakuum ein monoton fallendes Cu-Profil mit einer langsamen und einer schnellen Komponente beobachtet wird. Eine Auswirkung des aufgedampften Ag-Films auf die Diffusion von ^{67}Cu konnte nicht beobachtet werden, zumal die aus der Anpassung durch zwei komplementäre Errorfunktionen erhaltenen Cu-Diffusionskoeffizienten gut mit den von E.D. Jones *et al.* bestimmten Werten übereinstimmen [107].

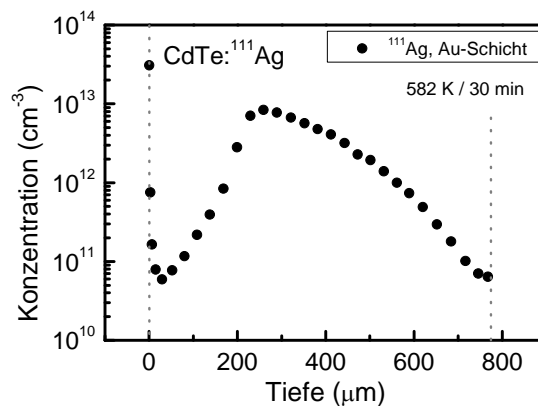


Abbildung 49: Effekt einer Au-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag in CdTe [12].

In einem weiteren Experiment von F. Wagner wurde der Effekt einer aufgedampften Au-Schicht auf die Ag-Diffusion untersucht [12]. Es stellte sich heraus, dass nach dem Diffusionstempern bei 582 K (30 min) unter Vakuum das Ag-Profil um 200 μm von der implantierten Oberfläche in den Kristall hinein verschoben ist und zur Probenrückseite hin monoton abfällt (siehe Abbildung 49). Demnach wird ein zur Cu-Schicht ähnlicher, aber schwächer ausgeprägter Effekt auf die Ag-Diffusion in CdTe beobachtet. Da die Tiefe der Verarmungszone nicht verträglich mit den bekannten Diffusionsdaten für Au ist (siehe Abbildung 29b), die nur eine Eindringtiefe von wenigen μm vorhersagen, wurde zur Erklärung des Effektes die Annahme getroffen, dass für Au, wie im Falle von Cu, eine bisher noch unbeobachtete, schnelle interstitielle Diffusionskomponente existiert, die aus der Metallschicht in die Probe eindiffundiert und die implantierten Ag-Atome in die Probe treibt. In Kapitel 5.2 wird experimentell gezeigt, dass diese Verschiebung sich nicht durch die Eindiffusion von Au-Atomen erklären lässt, da die Diffusionstiefe der Metallschicht-Atome bei diesen Diffusionsbedingungen nur 35 μm beträgt.

5.2 Effekt einer Metall/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen

Im Folgenden soll der Einfluss einer Metall/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von Dotieratomen genauer untersucht werden. Insbesondere soll ein Modell dafür entwickelt werden, das die stark modifizierten Diffusionsprofile aus Abbildung 48a und Abbildung 49 erklären kann. Dazu wird der Effekt einer Cu-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag -Dotieratomen in Te-reichem als auch Cd-reichem CdTe untersucht und es wird der Frage nachgegangen, ob der starke Einfluss einer aufgedampften Metallschicht auf die ^{111}Ag -Diffusion von der Ausgangsstöchiometrie der CdTe-Proben abhängt. Desweiteren wird gezeigt, dass auch andere Metallschichten die Diffusion von ^{111}Ag beeinflussen und dass das beidseitige Aufdampfen einer Au-Schicht zu symmetrischen, peakförmigen Diffusionsprofilen führt. Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob auch für andere Dotieratome eine Modifikation des Diffusionsverhaltens durch die Anwesenheit einer Metall/CdTe Grenzfläche beobachtet werden kann. Dazu wurden die in Tabelle 11 aufgelisteten Metallschicht/Dotieratom-Kombinationen in CdTe untersucht.

Tabelle 11: Übersicht der untersuchten Metallschicht/Dotieratom-Kombinationen in CdTe.

Dotieratom	Cu-Schicht	Au-Schicht	Ag-Schicht	Al-Schicht	Ni-Schicht
^{111}Ag	X	X		X	X
^{67}Cu		X			
^{193}Au	X		X		

Einfluss einer Metallschicht auf die Diffusion von Ag

Abbildung 50a (schwarze Kreise) zeigt das Diffusionsprofil des Radiotracers ^{111}Ag nach Diffusion bei 500 K für 30 Minuten in Te-reichem CdTe. Man beobachtet ein nach den Fick'schen Gleichungen monoton abnehmendes Konzentrationsprofil mit einer Diffusionslänge von ca. 100 μm . Die Anpassung eines Gauß-Profiles (Gleichung (2.43)) an die experimentellen Daten ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (schwarze Linie), welcher gut mit den im Temperaturbereich von 310 – 350 K von Wartlick *et al.* [28] bestimmten Diffusionskoeffizienten übereinstimmt, wenn man diese auf 500 K extrapoliert (siehe Abbildung 29a).

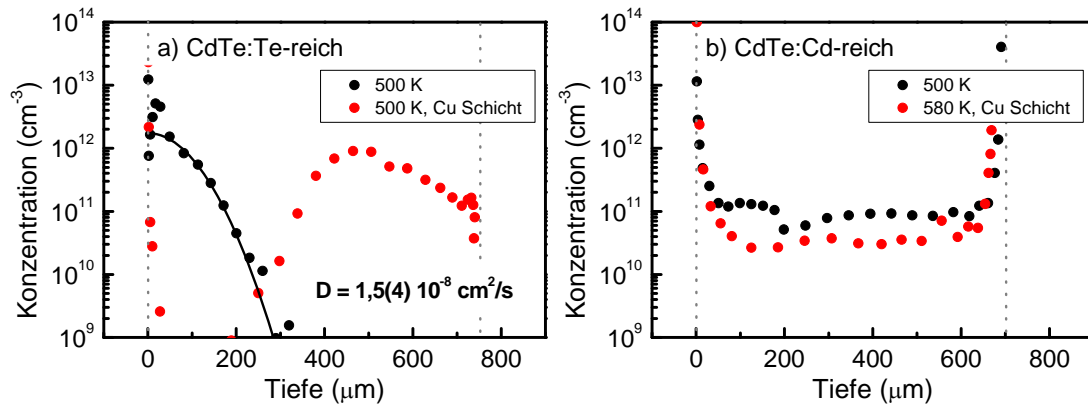


Abbildung 50: Einfluss einer auf die mit ^{111}Ag implantierte Oberfläche aufgedampften Cu-Schicht auf das Diffusionsprofil von Ag in CdTe. Es werden die Ergebnisse für a) Te- und b) Cd-reiches CdTe gezeigt. Verglichen werden die Diffusionsprofile mit und ohne Cu-Schicht (rote und schwarze Kreise).

Wird dagegen vor der Diffusion auf die implantierte Oberfläche ein 30 nm dicker Cu-Film aufgedampft, wird nach ansonsten identischen Diffusionsbedingungen ein völlig andersartiges Diffusionsprofil beobachtet, das in Abbildung 50a durch die roten Kreise dargestellt ist. Das Diffusionsprofil erscheint um etwa 400 μm unterhalb der mit Cu-bedampften Oberfläche verschoben. Ab einer Tiefe von etwa 500 μm beobachtet man ein monoton abnehmendes Diffusionsprofil, welches bis zur Rückseite des 740 μm dicken CdTe-Kristalls reicht. Etwa 16% der ^{111}Ag -Atome befindet sich direkt unterhalb der implantierten Oberfläche und beruhen möglicherweise auf einer Segregation der ^{111}Ag -Atome an der Cu/CdTe Grenzfläche oder auf einer Diffusion der Dotieratome in die Cu-Schicht. Da praktisch die gesamten implantierten Ag-Traceratome nachgewiesen werden konnten und dadurch ein Verlust von radioaktiven ^{111}Ag -Atomen experimentell ausgeschlossen werden konnte, lässt sich die 400 μm tiefe Verarmungszone nicht durch die Ausdiffusion von ^{111}Ag -Atomen erklären.

Im Gegensatz dazu scheint in Cd-reichem CdTe eine aufgedampfte Cu-Schicht keinen Einfluss auf die ^{111}Ag -Diffusion auszuüben (Abbildung 50b). In beiden Diffusionsprofilen beobachtet man trotz unterschiedlicher Temperaturen (500 K und 580 K) eine homogene Verteilung der Ag-Konzentration in der 700 μm dicken Probe und eine Segregation an beiden Probenoberflächen, die auf eine Segregation der ^{111}Ag -Atome zurückzuführen ist.

Abbildung 51 zeigt den Einfluss einer Cu-, Au-, Al- und Ni-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe nach der Diffusion bei 580 K für 30 min. Die experimentellen Daten zum Einfluss einer Au-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag in CdTe wurde der Dissertation von F. Wagner entnommen [12]. Ganz offensichtlich zeigen alle vier Metall/Halbleiter Grenzflächen einen deutlichen Effekt auf die Diffusion von ^{111}Ag . Im Falle einer Cu-Schicht befinden sich nach dem Tempern etwa 60% der ^{111}Ag -Atome auf der 720 μm entfernten Rückseite der CdTe Probe. Im Gegensatz dazu erscheint das ^{111}Ag -Profil unter dem Einfluss einer Au-, Ni- und Al-Schicht von der metallbedampften Seite aus in die Probe unterschiedlich stark in den Kristall

verschoben. Diese Verschiebung beträgt für die Au-Schicht $x_{\text{Au}} = 195 \mu\text{m}$, Ni-Schicht $x_{\text{Ni}} = 108 \mu\text{m}$ und für die Al-Schicht $x_{\text{Al}} = 65 \mu\text{m}$, wobei x von der implantierten Oberfläche bis zur Position der halben Höhe der Anstiegsflanke gemessen wurde. Die Ag-Konzentration nimmt bei der Au-, Ni-, und Al-Schicht nach Erreichen des Konzentrationsmaximums zur Probenrückseite monoton ab und erreicht in allen Fällen die Probenrückseite.

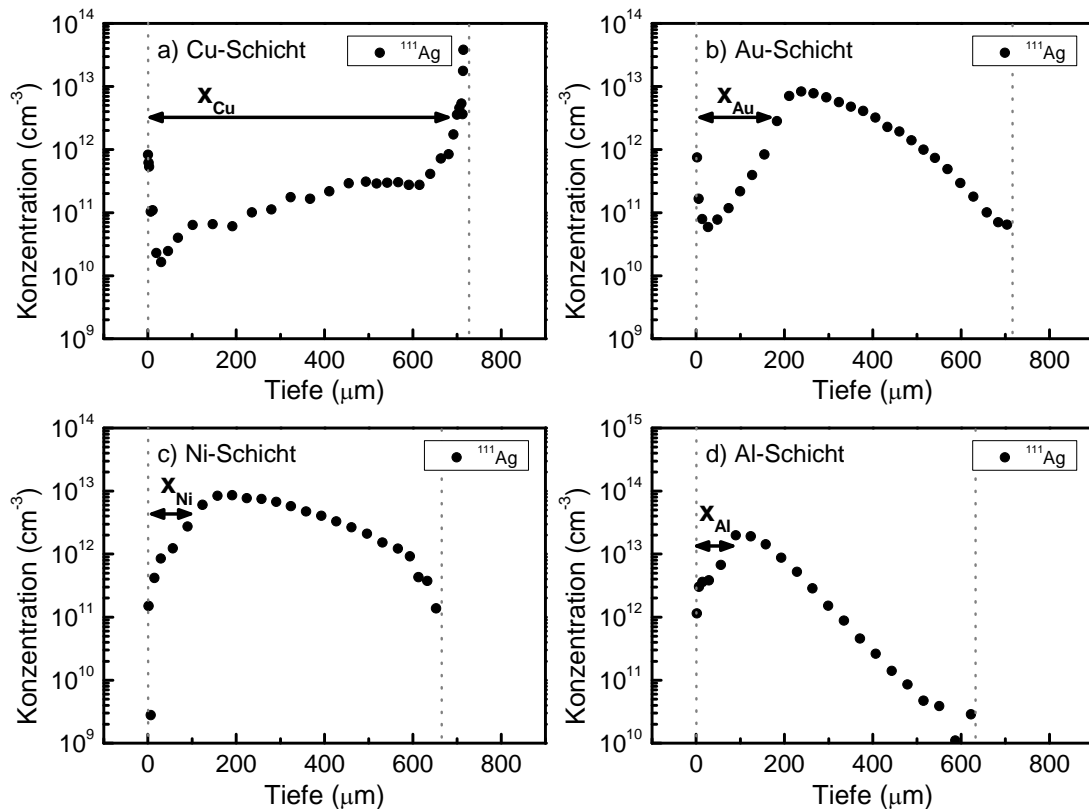


Abbildung 51: Diffusionsprofile des Radiotracers ^{111}Ag in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min) unter Vakuum mit einseitig aufgedampfter a) Cu-Schicht, b) Au-Schicht aus Referenz [12], c) Ni-Schicht und d) Al-Schicht.

Diese experimentellen Ergebnisse gaben Anlass zur Annahme, dass sich durch beidseitiges Bedampfen einer CdTe-Probe mit Metallfilmen ein symmetrisches Diffusionsprofil des Dotieratoms erzielen lassen sollte. Aufgrund der Reichweite der Verarmungszonen erschien für entsprechende Experimente der Au-Film am günstigsten. Dazu wurde eine Te-reiche, mit ^{111}Ag implantierte CdTe-Probe beidseitig mit einer Au-Schicht (30 nm) bedampft und der Einfluss dieser Au-Schicht als Funktion der Temperatur untersucht. Die Diffusionsexperimente wurden bei 530 K (60 min), 550 K (30 min) und 580 K (30 min) unter Vakuum durchgeführt (siehe Abbildung 52).

Nach Diffusion bei 530 K (60 min) zeigt sich eine Anreicherung der ^{111}Ag -Atome in der Mitte des Kristalls. An beiden Seiten zeigt das ^{111}Ag -Profil Verarmungszonen, der Effekt des Au-Films ist jedoch an der implantierten Seite etwas stärker ausgeprägt. Das Profil ist bezüglich der Probenmitte asymmetrisch, was darauf zurückzuführen ist, dass die ^{111}Ag -Atome bei den Diffusionsbedingungen noch nicht das thermische Gleich-

gewicht mit der CdTe Probe erreicht haben. Es ist aber davon auszugehen, dass nach hinreichend längerer Diffusionszeit das thermische Gleichgewicht erreicht und in Folge dessen ein symmetrisches Diffusionsprofil beobachtet werden kann. Das Profil bei 550 K (30 min) sieht dem Profil in Abbildung 51b ähnlich, bei dem nur eine Probenoberfläche mit einer Au-Schicht bedampft wurde. Die Ausdehnung der Verarmungszone beträgt jedoch nur 160 μm , was auf die niedrigere Diffusionstemperatur zurückzuführen ist. Das ^{111}Ag -Profil erreicht in diesem Fall auch nicht die Probenrückseite, so dass die rückseitig aufgedampfte Au-Schicht keinen Effekt auf die Ag-Atome ausgeübt hat. Dass die Ausdehnung der Verarmungszone auch geringer ist als nach Tempern bei 530 K (Abbildung 52a) ist auf die kürzere Diffusionszeit zurückzuführen. Bei einer Diffusionstemperatur von 580 K wird nach 30 Minuten Diffusionszeit ein symmetrisches ^{111}Ag -Profil beobachtet (Abbildung 52c). In allen drei Fällen wird außerdem nach der Diffusion eine Anreicherung von Ag an den mit Au bedampften Oberflächen beobachtet, mit der Ausnahme von Fall b), wo das ^{111}Ag -Profil die Probenrückseite noch nicht erreicht hatte und in Folge dessen dort auch keine Anreicherung von Ag vorliegt. Diese Anreicherungen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass ein Teil der ^{111}Ag -Atome in die aufgedampften Au-Filme eindiffundiert ist.

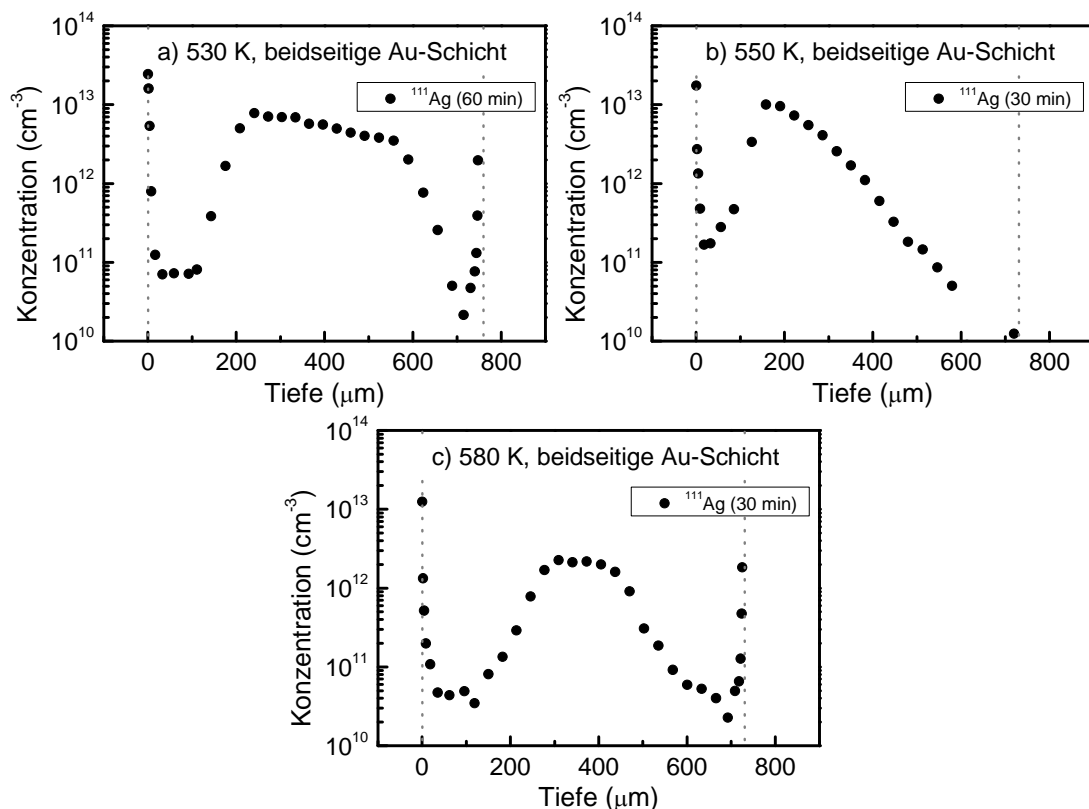


Abbildung 52: Entwicklung des Diffusionsprofils von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe bei beidseitig aufgedampfter Au-Schicht nach Diffusion bei a) 530 K (60 min), b) 550 K (30 min) und c) 580 K (30 min).

Einfluss einer Metallschicht auf die Diffusion von Cu

Der Einfluss einer Ag-Schicht auf die Diffusion von Cu in CdTe wurde von F. Wagner untersucht [12], es konnte jedoch kein Einfluss des Ag-Films auf die Diffusion von ^{67}Cu beobachtet werden. In diesem Abschnitt werden Experimente vorgestellt, die der Frage nachgehen, ob eine Metallschicht generell keinen Einfluss auf das Dotieratom Cu in CdTe zeigt.

Abbildung 53a (schwarze Kreise) zeigt das Diffusionsprofil des Radiotracers ^{67}Cu nach Diffusion bei 580 K für 30 Minuten in Te-reichem CdTe. Nahezu alle Dotieratome (99,9 %) befinden sich unterhalb der implantierten Oberfläche, was darauf hindeutet, dass die Diffusionslänge für den größten Teil der Cu-Atome unter $1\ \mu\text{m}$ beträgt. Ein geringer Anteil der Cu-Atome diffundiert schneller in die Probe und zeigt ein gaußförmiges Konzentrationsprofil. Eine Anpassung der Gleichung (2.43) ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,1 \times 10^{-9}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ und eine Diffusionslänge von etwa $30\ \mu\text{m}$ (schwarze Linie). Der Diffusionskoeffizient liegt etwas oberhalb des von Jones *et al.* publizierten Wertes von $D = 7,4 \times 10^{-10}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ (siehe Abbildung 29c) [107]. Zum Vergleich ist in Abbildung 53a (blaue Kreise) das Diffusionsprofil bei identischen Diffusionsbedingungen dargestellt, allerdings wurde in diesem Fall eine $30\ \text{nm}$ dicke Au-Schicht vor dem Diffusionstempern auf die implantierte Oberfläche der CdTe-Probe aufgedampft. Zwar wird hier, im Gegensatz zur ^{111}Ag -Diffusion unter dem Einfluss eines aufgedampften Au-Films (siehe Kapitel 5.2.1), keine Uphill-Diffusion beobachtet, dennoch führt die Au-Schicht offensichtlich zu einer beschleunigten Diffusion der Cu-Atome, da die Diffusionslänge sich auf etwa $95\ \mu\text{m}$ verdreifacht hat. Eine Anpassung von Gleichung (2.43) ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,2 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ (blaue Linie).

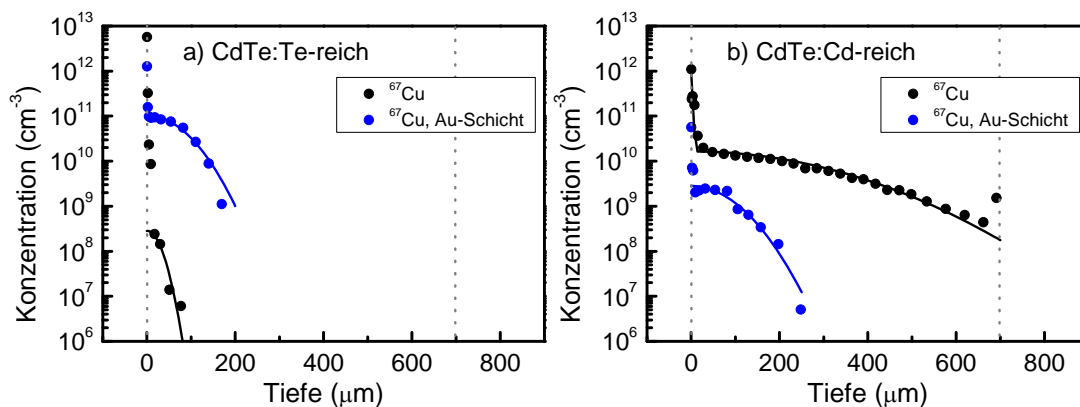


Abbildung 53: Einfluss einer $30\ \text{nm}$ dicken Au-Schicht auf die Diffusion von ^{67}Cu bei $580\ \text{K}$ ($30\ \text{min}$). Es werden die Ergebnisse für a) Te- und b) Cd-reiches CdTe gezeigt. Verglichen werden die Diffusionsprofile mit und ohne aufgedampfte Au-Schicht (blaue und schwarze Kreise).

Abbildung 53b (schwarze Kreise) zeigt das Diffusionsprofil des Radiotracers ^{67}Cu nach Diffusion bei $580\ \text{K}$ für $30\ \text{Minuten}$ in Cd-reichem CdTe. Dieses unterscheidet sich deutlich von dem in Te-reichem CdTe und setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Ein Großteil der ^{67}Cu -Atome ($70\ \%$) diffundiert wie bei der Te-reichen Probe langsam

in die Probe mit einer Diffusionslänge von etwa 15 μm . Die restlichen Dotieratome diffundieren schnell und erreichen die Rückseite des 700 μm dicken Kristalls, die Diffusionslänge beträgt dabei 350 μm . Eine Anpassung von Gleichung (2.43) ergibt einen Diffusionskoeffizient der langsamen Komponente von $D_L = 1,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und einen Diffusionskoeffizienten der schnellen Komponente von $D_S = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (schwarze Linie). Beide Diffusionskoeffizienten liegen etwas oberhalb der publizierten Werte von Jones *et al.* ($D_L = 7,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_S = 5,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Wird jedoch vor dem Diffusionstempern eine Au-Schicht auf die implantierte Oberfläche der Cd-reichen Probe aufgedampft, so beobachtet man ein einkomponentiges, gaußförmiges Diffusionsprofil mit einer Diffusionslänge von etwa 115 μm . Sowohl die Profilform als auch der Diffusionskoeffizient von $D = 1,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gleichen dabei dem der Te-reichen Probe mit aufgedampfter Au-Schicht.

Abbildung 54 zeigt die Cu-Diffusion einer mit Au bedampften Te-reichen CdTe-Probe bei 580 K als Funktion der Diffusionszeit. Während nach 30 min noch ein gaußförmiges Diffusionsprofil beobachtet wird (schwarze Kreise), bildet sich nach einer Diffusionszeit von 150 min ein etwa 300 μm breites Plateau mit nahezu konstanter Cu-Konzentration unterhalb der implantierten Oberfläche aus, an welches sich ein zur Probenrückseite monoton fallendes Diffusionsprofil anschließt (rote Kreise). In beiden Fällen ist eine Anreicherung von Cu an der implantierten Oberfläche zu erkennen. Die unterschiedlichen Konzentrationswerte bei $x = 0$ der beiden Profile lassen sich dadurch erklären, dass die Proben zwar zur selben Zeit mit derselben Dosis implantiert, jedoch zu verschiedenen zeitlichen Abständen nach der Implantation gemessen wurden.

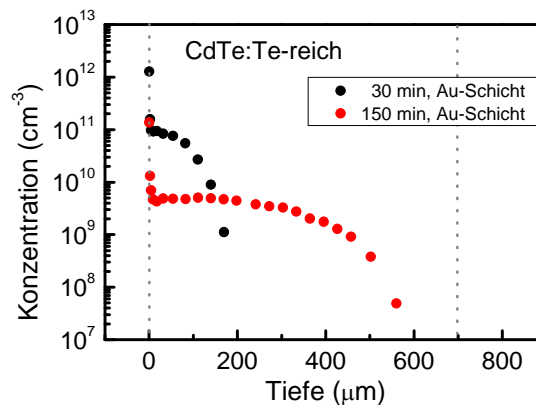


Abbildung 54: Einfluss einer 30 nm dicken Au-Schicht auf die Diffusion von ^{67}Cu in Te-reichem CdTe. Verglichen werden die Diffusionsprofile bei 580 K nach einer Diffusionsdauer von 30 und 150 min (schwarze und rote Kreise).

Einfluss einer Metallschicht auf die Diffusion von Au

Abbildung 55 zeigt das Diffusionsprofil des Radiotracers ^{193}Au nach Diffusion bei 580 K für 30 Minuten in Te-reichem CdTe. Man beobachtet ein gaußförmiges Konzentrationsprofil. Eine Anpassung von Gleichung (2.43) ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,6(8) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und eine Diffusionslänge von $35 \mu\text{m}$ (rote Linie). Auffallend ist, dass auch an der Probenrückseite ^{193}Au nachgewiesen werden konnte.

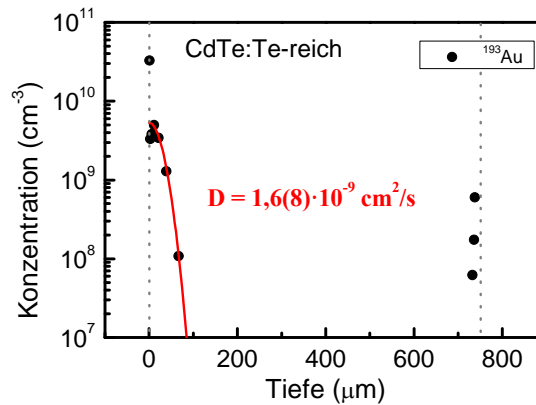


Abbildung 55: Diffusionsprofil des Radiotracers ^{193}Au in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min) unter Vakuum.

Abbildung 56 zeigt den Einfluss einer aufgedampften Cu- und Ag-Schicht auf die Diffusion von ^{193}Au in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min). In beiden Fällen befindet sich der Großteil der Au-Atome direkt unterhalb der implantierten Oberfläche und die Konzentration fällt innerhalb der ersten $30 \mu\text{m}$ um drei bzw. vier Größenordnungen ab. Im Falle der Cu-Schicht ist über die gesamte Probe auf einem geringen Konzentrationsniveau ^{193}Au nachweisbar. Im Gegensatz dazu ist im Falle der Ag-Schicht ab einer Tiefe von etwa $120 \mu\text{m}$ kein ^{193}Au mehr nachweisbar. Bemerkenswert ist allerdings, dass an der Rückseite der Probe bis zu einer Tiefe von $100 \mu\text{m}$ erneut ^{193}Au beobachtet wurde.

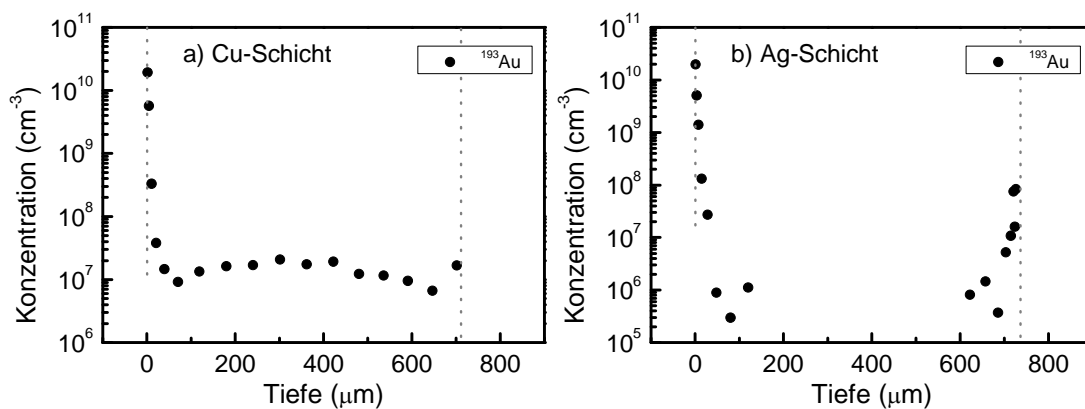


Abbildung 56: Diffusionsprofile des Radiotracers ^{193}Au in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min) unter Vakuum mit einseitig aufgedampfter a) Cu-Schicht und b) Ag-Schicht.

5.3 Diskussion

Einfluss einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche auf die Diffusion von Ag

Abbildung 50a zeigt eindrucksvoll, dass eine aufgedampfte Cu-Schicht einen starken Einfluss auf die Diffusion von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe hat. Abgesehen von einer dünnen Randschicht von ca. 20 μm ist bis zu einer Tiefe von mehr als 300 μm nur eine sehr geringe ^{111}Ag -Konzentration nachweisbar. Erst ab einer Tiefe von 450 μm schließt sich ein monoton abnehmendes ^{111}Ag -Profil an, das bis zur Probenrückseite reicht. Auch für die Metalle Au, Ni und Al wird ein ähnlicher Effekt beobachtet, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt (siehe Abbildung 51). Es handelt sich hierbei offensichtlich um ein allgemeineres Phänomen in Te-reichem CdTe, welches nicht in Cd-reichem CdTe beobachtet wird (siehe Abbildung 50b). Die unterschiedlich starken Einflüsse der verschiedenen Metalle auf das ^{111}Ag -Diffusionsprofil lassen vermuten, dass der Effekt von den chemischen Eigenschaften der jeweiligen Metall/CdTe Grenzfläche abhängt. Man kann zwar davon ausgehen, dass die verschiedenen Metall/CdTe Grenzflächen Schottky Kontakte mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten darstellen und dadurch in der oberflächennahen Raumladungszone eine Drift auf geladene Defekte in der CdTe-Probe ausgeübt wird, was auch die Diffusion der Dotieratome beeinflussen würde. Da diese Raumladungszone jedoch nicht mehr als einen μm in die Probe reichen würde, kann sie den beobachteten, mehrere hundert μm weit reichenden Effekt nicht verursachen.

Ein Erklärungsansatz zur Ursache einer Metall/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von ^{111}Ag soll anhand der beiden Diffusionsprofile in Abbildung 57 diskutiert werden, die durch zwei unterschiedliche experimentelle Bedingungen erzielt wurden. Abbildung 57a zeigt den Effekt einer auf beide Probenoberflächen aufgedampften Au-Schicht auf die Diffusion von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe. Die beiden Au/CdTe Grenzflächen führen zu 200 μm breiten Verarmungszonen unterhalb beider Probenoberflächen, was in einer nahezu symmetrischen Ansammlung der ^{111}Ag -Atome in der Mitte der Probe resultiert. Im Gegensatz dazu wurden die Daten in Abbildung 57b ohne eine vor dem Diffusions-tempern auf die Probenoberflächen aufgedampfte Metallschicht erzielt. Auch bei diesem Experiment war die Anfangsstöchiometrie der CdTe-Probe Te-reich und der Tracer ^{111}Ag wurde einseitig in die Probe implantiert. Jedoch wurde die Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre bei 800 K durchgeführt. Trotz unterschiedlicher Diffusionsbedingungen ist die Ähnlichkeit der beiden Diffusionsprofile in Abbildung 57 offensichtlich. Das Maximum der Konzentration liegt in beiden Experimenten in der Mitte des Kristalls und die Positionen der Anstiegsflanken zur Probenmitte hin sind quantitativ vergleichbar. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass diese symmetrische, peakförmige Profilform mit Hilfe der Au/CdTe Grenzfläche schon bei einer Temperatur von $T = 580\text{ K}$ erhalten worden ist, also bei einer um 220 K niedrigeren Diffusionstemperatur als es im Fall der externen Cd-Atmosphäre war.

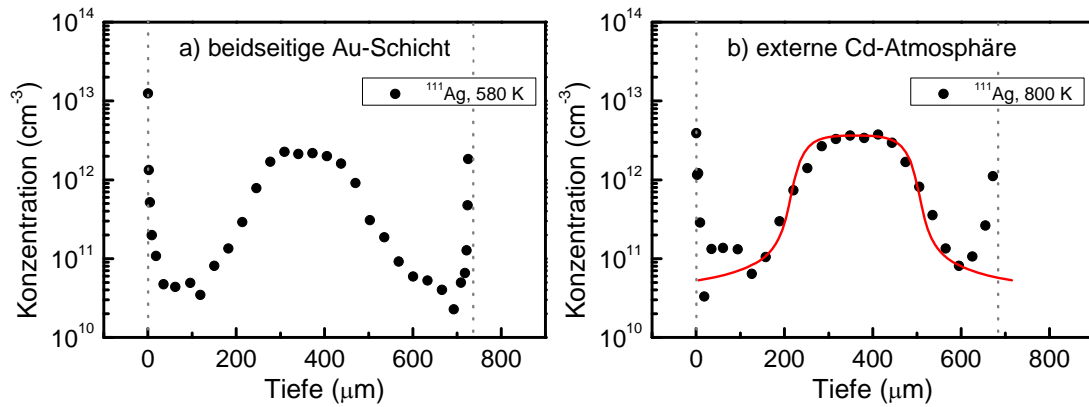


Abbildung 57: Diffusionsprofil von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe bei a) beidseitig aufgedampfter Au-Schicht nach Diffusion bei 580 K (30 min) unter Schutzgas und b) Diffusion bei 800 K (60 min) unter Cd-Atmosphäre.

Das Diffusionsprofil in Abbildung 57b wurde im Rahmen von Untersuchungen zur Uphill-Diffusion gemessen, d.h. der Diffusion von Dotieratomen gegen den eigenen Konzentrationsgradienten. Wie in Kapitel 4 näher beschrieben, sind die Voraussetzungen für die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen quantitativ gut verstanden. So stellt die rote Linie in Abbildung 57b eine Simulation der experimentellen Daten innerhalb eines Modells dar, welches zur Erklärung der Uphill-Diffusion von Ag in CdTe von H. Wolf aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Th. Wichert entwickelt wurde [31]. Eine der bedeutendsten Eigenschaften dieses Modells besteht darin, dass von einer externen Quelle interstitielle Cd-Atome von beiden Seiten in eine Te-reiche CdTe-Probe eindiffundieren (Abbildung 58b). Die Cd-Quelle wird im Fall des Experiments in Abbildung 57b durch eine externe Cd-Atmosphäre realisiert.

Die Übereinstimmung der beiden Diffusionsprofile in Abbildung 57 gibt Grund zur Annahme, dass im Wesentlichen in beiden Fällen derselbe Mechanismus die Profilbildung bestimmt. Dies bedeutet, dass auch im Fall des in Abbildung 57a dargestellten Experiments eine externe Cd-Quelle vorhanden sein muss, die in diesem Fall aber nur an der Metall/Halbleiter Grenzfläche entstehen kann. Diese Annahme wird durch eine Vielzahl von Studien zu Metall/Halbleiter Grenzflächen gestützt. Diese zeigen, dass der Übergang zwischen einer Metallschicht und dem Halbleiter nicht abrupt verläuft, sondern dass es zu chemischen Reaktionen und der Ausdiffusion von Wirtsatomen des Halbleiters in die Metallschicht kommt [34, 35, 121, 122]. Dabei stellt sich heraus, dass für Metallschichten auf binären Halbleitern gewöhnlich die Bildung der Metall-Anion Komponente gegenüber der Metall-Kation Komponente bevorzugt wird. Ein weiteres verbreitetes Phänomen ist die schon bei Raumtemperatur auftretende Segregation von Halbleiter-Wirtsatomen in der Nähe der Metalloberfläche. Hierbei ist die Segregation von Te-Atomen der von Cd-Atomen meist bevorzugt [34, 35]. Desweiteren konnte im Fall einer Cu/CdTe Grenzfläche beobachtet werden, dass das Erhitzen dieser Grenzfläche auf 400°C die Te-Segregation in der Nähe der Metalloberfläche verstärkt [123]. Demnach scheint eine Metall/Halbleiter Grenzfläche im Falle von CdTe zu einem bevorzugten Einbau von Te-Atomen in den Metallfilm zu

führen, so dass Cd-Atome an der CdTe-Oberfläche bzw. in der Metallschicht gelöst zurückbleiben, wie es in Abbildung 58a schematisch dargestellt ist. Beim Diffusionstempern werden diese Cd-Atome freigesetzt und können in die Probe diffundieren [123]. Dadurch entsteht an der Metall/CdTe Grenzfläche, analog zur externen Cd-Atmosphäre bei der Uphill-Diffusion in Kapitel 4, eine Quelle für interstitiell eindiffundierende Cd-Atome. Alle anderen im oben erwähnten Modell zur Beschreibung der Uphill Diffusion formulierten Bedingungen, auf die in Kapitel 4 näher eingegangen wurde, sind weiterhin erfüllt. Insbesondere ist die Bedingung einer anfänglich Te-reichen CdTe-Probe in beiden Experimenten erfüllt, so dass der Kristall durch Einbringen von interstitiellem Cd während des Diffusionstemperns in eine Cd-reiche Probe konvertiert werden kann.

Dies bedeutet jedoch umgekehrt, dass in einer anfänglich Cd-reiche Probe nach Diffusion unter externer Cd-Atmosphäre keine Uphill-Diffusion beobachtbar sein sollte, da in diesem Fall das Eindiffundieren von interstitiellen Cd-Atomen während des Temperns zu keiner Änderung der anfänglichen Stöchiometrieabweichung der Probe führt (siehe Kapitel 4). Demnach ist auch im Fall einer Metall/Halbleiter Grenzfläche keinen Effekt auf die Diffusion von Dotieratomen in Cd-reichem CdTe zu erwarten, was Abbildung 50b auch zeigt. Abgesehen von den unterschiedlichen Diffusionstemperaturen von 500 K und 580 K gleichen sich die Diffusionsprofile in Cd-reichem CdTe, unabhängig davon, ob vor dem Diffusionstempern eine Cu-Schicht aufgedampft wurde oder nicht. Die ^{111}Ag Konzentration beträgt in beiden Fällen im Inneren des Kristalls zwischen 10^{10} cm^{-3} und 10^{11} cm^{-3} . Der konstante Verlauf der Profile in Cd-reichem CdTe bedeutet, dass sich die ^{111}Ag -Atome im Gleichgewicht mit dem Kristall befinden. Man kann annehmen, dass im Inneren des Cd-reichen Kristalls die Löslichkeitsgrenze von ^{111}Ag erreicht wurde, die Anreicherung von Ag in den Randbereichen deutet auf eine Segregation von Ag an der Oberfläche hin.

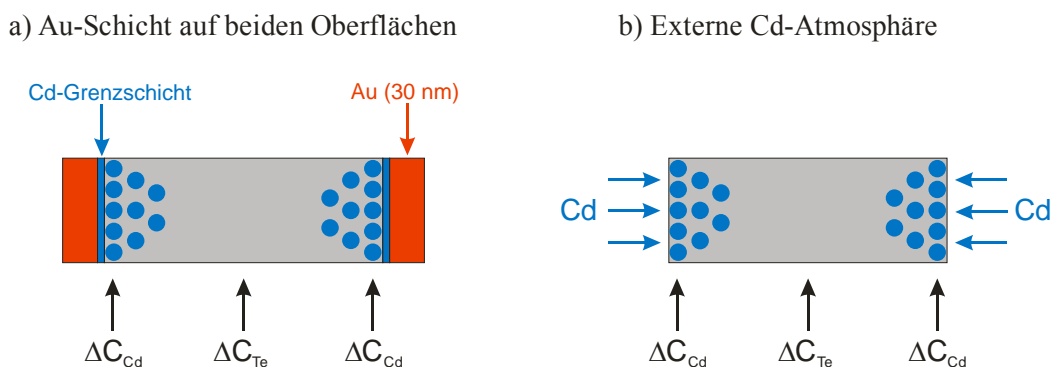


Abbildung 58: Schematische Darstellung der Uphill-Diffusion in Te-reichem CdTe mit der Stöchiometrieabweichung ΔC_{Te} . Die Quelle für interstitiell eindiffundierende Cd-Atome, die die Randbereiche in Cd-reiches CdTe mit ΔC_{Cd} umwandeln, wird in a) durch eine von der Metall/Halbleiter Grenzfläche erzeugten Cd-Grenzschicht realisiert und in b) durch eine externe Cd-Atmosphäre.

Auch das Diffusionsprofil in Abbildung 50a, das nach Aufdampfen einer Cu-Schicht vor dem Diffusionstempern (rote Kreise) gemessen wurde, zeigt den Effekt der Uphill-

Diffusion. Da in diesem Fall jedoch nur eine Cu/CdTe Grenzfläche vorhanden ist, wird kein symmetrisches Diffusionsprofil beobachtet. Ähnliches lässt sich auch im Falle einer gasförmigen Cd-Quelle beobachten, wenn eine Probenoberfläche mit SiO₂ versiegelt wird. Ein entsprechendes Experiment wurde von F. Wagner durchgeführt und es wurde tatsächlich nur eine Verarmungszone unter der nicht versiegelten Oberfläche beobachtet [12]. Die Symmetrie der Uphill-Diffusionsprofile in Abbildung 57 ist demnach nur durch die beidseitige Präsenz einer externen Cd-Quelle verursacht.

Abbildung 52 zeigt, dass durch beidseitig aufgedampfte Au-Schichten auch bei etwas niedrigeren Temperaturen von 530 K (60 min) und 550 K (30 min) peakförmige Profilformen zu beobachten sind, jedoch sind die Profile nicht symmetrisch zur Mitte des Kristalls. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei diesen Temperaturen während der Diffusionszeit das thermische Gleichgewicht der ¹¹¹Ag-Dotierung mit dem Kristall noch nicht erreicht worden ist.

Die von den Metallen Al, Ni, Au und Cu verursachten unterschiedlich tiefen Verarmungszonen unterhalb der Metall/CdTe Grenzfläche in Abbildung 49 und Abbildung 51 deuten auf unterschiedliche Effizienzen bezüglich der Freisetzung von Cd-Zwischengitteratomen der entsprechenden Metall/CdTe Grenzfläche hin. Tatsächlich deuten Photoelektronenspektroskopie-Experimente zur Untersuchung der Grenzflächenbildung von Metallen auf CdTe darauf hin, dass schon bei Raumtemperatur chemische Reaktionen sowie die Segregation von Cd- und Te-Atomen in der Metallschicht auftreten und diese für verschiedene Metallschichten unterschiedlich stark ausfallen [34, 35]. Die derzeitig verfügbaren Daten lassen jedoch noch keine quantitative Analyse bezüglich der unterschiedlichen Effizienzen der Metalle hinsichtlich der Freisetzung von Cd-Atomen an der Metall/CdTe Grenzschicht zu.

Auffallend in Abbildung 59 ist, dass für die Metalle Au, Ni und Al der Verlauf des Ag-Konzentrationsprofils hinter dem Konzentrationsmaximum bis zur Probenrückseite unterschiedlich ist. Wie in Kapitel 3.3 diskutiert, wurden die CdTe-Proben vor dem Diffusionstempern unter einem definierten Te-Dampfdruck ins thermische Gleichgewicht gebracht. Ziel dieser Vorbehandlung ist das Schaffen identischer Ausgangsbedingungen, insbesondere soll damit ein einheitlicher, definierter Wert für die Stöchiometrieabweichung erreicht werden. Da nach dem Diffusionstempern die anfangs Te-reiche Probe nur im Bereich der Verarmungszone durch die Eindiffusion interstitieller Cd-Atome in eine Cd-reiche Probe umgewandelt wurde, sollte die ¹¹¹Ag-Diffusion in allen drei Proben im Te-reichen Bereich gleich erfolgen und das Profil zur Probenrückseite hin dieselbe Form aufweisen. Während sich die ¹¹¹Ag-Diffusionsprofile für die Metalle Au und Ni nach Erreichen des Konzentrationsmaximums ähneln, unterscheidet sich das für Al doch recht deutlich. Die Anpassung eines Gauß-Profiles (Gleichung (2.43)) an das zur Probenrückseite monoton fallende Konzentrationsprofil ergibt einen Diffusionskoeffizienten des Ag-Dotieratoms von $1,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ im Falle einer Au-Schicht, $2,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für eine Ni-Schicht und $4,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für eine Al-Schicht, wobei letzterer dem im Temperaturbereich von 310 – 350 K von Wartlick *et al.* [28] bestimmten Diffusionskoeffizienten $D(\text{Ag}) = 7,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ähnelt, wenn man diesen auf 580 K extrapoliert (siehe Abbildung 29a). Die unterschiedlichen Profil-

formen und Diffusionskoeffizienten deuten auf unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen der drei Proben hin. Möglicherweise ist die Diffusionszeit der in Kapitel 3.3 diskutierten Te-reichen Vorbehandlung der Kristalle zu gering, um in den Proben eine annähernd identische Cd-Leerstellenkonzentration einzustellen (siehe dazu Kapitel 4.4.3).

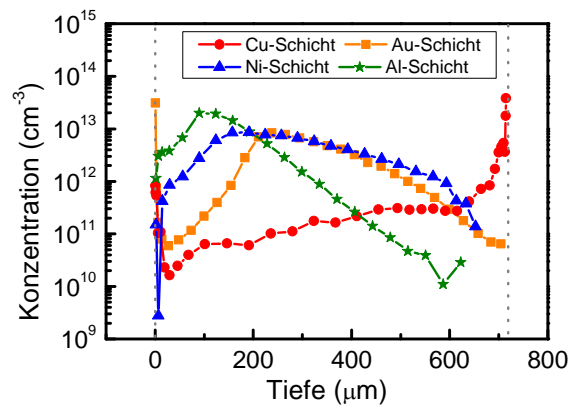


Abbildung 59: Diffusionsprofile des Radiotracer ^{111}Ag in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min) unter Vakuum mit einseitig aufgedampfter Cu-Schicht (rot), Au-Schicht (orange) aus Referenz [12], Ni-Schicht (blau) und Al-Schicht (grün).

Das von F. Wagner diskutierte Modell der Ko-Diffusion, bei dem die Metall-Atome selbst aus der Schicht in den Halbleiter diffundieren und dadurch die Ag-Dotieratome auf die Probenrückseite verdrängen [12, 38], kann zumindest für die Metalle Cu und Au durch Diffusionsexperimente mit den Radiotracer ^{67}Cu bzw. ^{193}Au bei der Diffusionstemperatur von 500 K bzw. 580 K (30 min) in Te-reichem CdTe ausgeschlossen werden, da deren Diffusionslängen von 105 μm (Cu) und 35 μm (Au) viel zu gering sind, um die über einige 100 μm weit reichenden Effekte erklären zu können (siehe Abbildung 50a und Abbildung 55). Für Ni und Al sind aus der Literatur weder Diffusionskoeffizienten bekannt, noch konnten eigene Diffusionsexperimente durchgeführt werden.

Einfluss einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche auf die Diffusion von Cu

In Abbildung 53a und b sind Diffusionsprofile des Radiotracer ^{67}Cu nach Tempern unter Schutzgas bei 580 K (30 min) in sowohl Te- als auch Cd-reichem CdTe dargestellt, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

In Te-reichem CdTe liefert die Anpassung einer Gaußfunktion an das monoton abnehmende ^{67}Cu -Profil einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei 580 K. Im Gegensatz dazu wird in Cd-reichem CdTe ein zweikomponentiges Diffusionsprofil beobachtet, welches sich aus einer langsamen und einer schnellen Komponente zusammensetzt. Beide Komponenten lassen sich jeweils mit einer Gaußfunktion beschreiben (schwarze Linie). Der Diffusionskoeffizient der langsamen Komponente $D_L = 1,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ gleicht dabei dem der Te-reichen Probe. Der Diffusionskoeffizient der schnellen Komponente ist dagegen mit $D_S = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ erheblich größer. Die langsame Komponente ist demnach nicht von der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe abhängig, da sie sowohl in Te-reichem als auch in Cd-reichem CdTe auftritt. Die schnelle Komponente ist jedoch nur in Cd-reichem CdTe zu beobachten.

Die Studien von *Panchuk et al.* [109] konnten keine Abhängigkeit der Cu-Diffusion von der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Kristalle feststellen. Während jedoch Jones *et al.* [107] und Woodbury *et al.* [108] von zweikomponentigen Diffusionsprofilen berichten, die sich aus einer langsamen und einer schnellen Komponente zusammensetzen, beobachten *Panchuk et al.* und *Wartlick et al.* [28] nur ein-komponentige Profile, wobei die Profile von *Panchuk* der langsamen Komponente von Jones und Woodbury entsprechen (siehe Kapitel 4.1). Die Untersuchungen dieser Arbeit lassen vermuten, dass Jones und Woodbury ihre Untersuchungen an Cd-reichem CdTe und *Panchuk* und *Wartlick* an Te-reichem CdTe durchgeführt haben. Die in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen etwas oberhalb der publizierten Werte von Jones *et al.* ($D_L = 7,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $D_S = 5,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), Woodbury *et al.* ($D_L = 5,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) und *Panchuk et al.* ($D_L = 7,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), welche in Abbildung 29c zusammengefasst sind.

Es soll hier erwähnt werden, dass das von F. Wagner durchgeführte Experiment in Abbildung 48b, bei dem der Effekt einer Ag/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von ^{67}Cu -Dotieratome untersucht werden sollte, im Rahmen der oben erwähnten Ergebnisse zur ^{67}Cu -Diffusion verstanden werden kann. Die Tatsache, dass sich das Diffusionsprofil in Abbildung 48b aus zwei Komponenten zusammensetzt, deren Diffusionskoeffizienten sehr gut mit den Daten von Jones *et al.* übereinstimmen, deutet darauf hin, dass das verwendete Probenmaterial Cd-reich war. Wie in Kapitel 5.3.1 diskutiert wurde, übt eine Metall/Halbleiter Grenzfläche in Cd-reichem CdTe keinen Effekt auf die Diffusion von Dotieratomen aus, da die Stöchiometrieabweichung einer Cd-reichen Probe durch die Eindiffusion von interstitiellem Cd nicht mehr nennenswert verändert wird. Dies könnte somit den ausbleibenden Effekt der Ag/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von ^{67}Cu in Abbildung 48b erklären. Im Übrigen deuten Photoelektronenspektroskopie-Experimente zur Untersuchung der Grenzflächenbildung von

Metallen auf CdTe von Trafas *et al.* [34] darauf hin, dass eine Ag-Schicht auf CdTe keine Reaktion oder Segregation der Wirtsatome hervorruft, so dass eine Ag/CdTe Grenzfläche als abrupter Übergang angesehen werden kann, die nicht als Cd-Quelle agieren sollte. Auch dies könnte den ausbleibenden Effekt einer Ag/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von ^{67}Cu erklären.

In Kapitel 5.3.1 wurde für das Dotieratom ^{111}Ag die Hypothese aufgestellt, dass beim Effekt einer Metall/Halbleiter Grenzfläche derselbe Mechanismus wirksam ist wie bei der in Kapitel 4 diskutierten Uphill-Diffusion. Da letztere unter anderem auch für das Dotieratom ^{67}Cu beobachtet wird (siehe Kapitel 4.2), sollte der Effekt einer Metall/Halbleiter Grenzfläche in Te-reichem CdTe auch im Fall der Diffusion von ^{67}Cu beobachtbar sein. Jedoch zeigt Abbildung 53, dass eine auf die ^{67}Cu -implantierte Oberfläche aufgedampfte Au-Schicht in Te-reichem CdTe zu einem gaußförmigen Diffusionsprofil führt, das nahezu identisch ist mit dem Diffusionsprofil in einem Cd-reichem CdTe-Kristall. Zum besseren Vergleich sind in Abbildung 60 die Diffusionsprofile von ^{111}Ag und ^{67}Cu nach Aufdampfen einer Au-Schicht auf die implantierte Oberfläche Te-reicher CdTe Kristalle bei identischen Diffusionsbedingungen dargestellt. Man erkennt deutlich, dass im Gegensatz zum Dotieratom ^{111}Ag bei der ^{67}Cu -Diffusion keine Verarmungszone unterhalb der Au/CdTe Grenzfläche beobachtet wird.

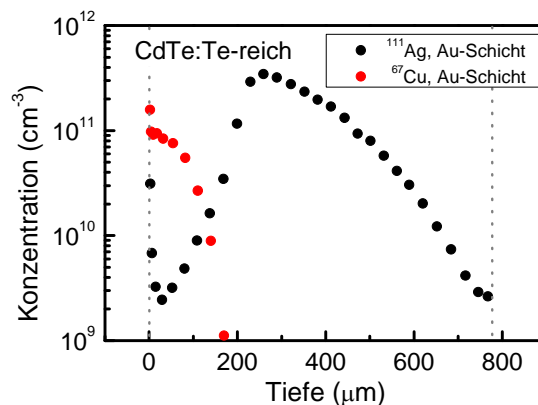


Abbildung 60: Einfluss einer aufgedampften Au-Schicht (30 nm) auf die Diffusion von a) ^{111}Ag (schwarze Kreise) [12] und b) ^{67}Cu (rote Kreise) in Te-reichem CdTe bei 580 K (30 min). Das ^{67}Cu -Profil wurde dabei so skaliert, das es im gleichen Konzentrationsbereich wie das ^{111}Ag -Profil dargestellt werden konnte.

Dies erscheint unverständlich, da die für die Bildung von Uphill Diffusionsprofilen notwendigen Voraussetzungen sowohl im Falle von ^{111}Ag als auch von ^{67}Cu eigentlich erfüllt sein sollten. Um zu untersuchen, ob eine Verarmungszone möglicherweise erst bei einer höheren Diffusionszeit auftritt, wurde bei dem in Abbildung 54 dargestellten Experiment der Effekt einer Au/CdTe Grenzfläche auf die Diffusion von ^{67}Cu als Funktion der Diffusionszeit untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Diffusionszeit von 30 min auf 150 min zwar zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe von 80 μm auf 400 μm führt und damit ein linearer Zusammenhang zwischen der Diffusionszeit und der Eindringtiefe vorhanden ist, jedoch konnte für ^{67}Cu

auch nach 150 min Diffusionszeit keine Verarmungszone an der Seite der Au/CdTe Grenzfläche beobachtet werden. Es ist jedoch anzumerken, dass die Profilform nach 150 min Diffusionszeit aufgrund des steilen Abfalls der Konzentration zur Probenrückseite hin nicht mehr als Gaußprofil beschrieben werden kann.

Es soll aber erwähnt werden, dass die Möglichkeit der Uphill-Diffusion von ^{67}Cu in CdTe unter dem Einfluss aufgedampfter Metallfilme auf der Basis des vorliegenden Datenmaterials noch nicht abschließend bewertet werden kann. So kann derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass lediglich das für diese Experimente verwendete Ausgangsmaterial trotz Vorbehandlung nicht den Anforderungen genügt hat. Dies könnte erst eine Wiederholung dieser Experimente zeigen.

Einfluss einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche auf die Diffusion von Au

Abbildung 55 zeigt das Diffusionsprofil des Radiotracers ^{193}Au nach Tempern unter Schutzgas bei 580 K (30 min) in Te-reichem CdTe. Die Anpassung einer Gaußfunktion an das monoton abnehmende ^{193}Au -Profil liefert einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1,6(8) \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Hierbei ist eine erhebliche Diskrepanz um sechs Größenordnungen im Vergleich zu den von Teramoto *et al.* [112] und Hage-Ali *et al.* [110] veröffentlichten Diffusionskoeffizienten festzustellen (siehe Abbildung 29b). Die ^{193}Au -Aktivität auf der Probenrückseite ist wahrscheinlich durch Diffusion des implantierten Vorläufers ^{193}Hg über die Gasphase in der Quarzampulle während des Diffusions-temperns gelangt. Eine Diffusion von ^{193}Au über die Gasphase ist dagegen aufgrund des sehr geringen Dampfdruckes von Au bei 580 K sehr unwahrscheinlich [124].

Wie in Kapitel 5.3.1 für das Dotieratom ^{111}Ag dargestellt, ist es als wahrscheinlich anzusehen, dass an einer Metall/Halbleiter Grenzfläche derselbe Mechanismus wirksam ist wie im Fall der in Kapitel 4 diskutierten Uphill-Diffusion unter dem Einfluss eines äußeren Cd-Dampfdruckes. Da unter diesen Bedingungen aber auch für das Dotieratom ^{193}Au eine Uphill-Diffusion beobachtet wird (siehe Kapitel 4.2), wäre anzunehmen, dass in Te-reichem CdTe auch für ^{193}Au der Effekt einer Metall/Halbleiter Grenzfläche beobachtbar sein sollte. Abbildung 56 zeigt, dass dies nicht der Fall ist. So scheint eine Metall/Halbleiter Grenzfläche die Diffusion von ^{193}Au eher zu verlangsamen und einen Großteil der ^{193}Au -Atome an der bedampften Oberfläche zu binden. Während im Falle einer Cu/CdTe Grenzfläche etwa zehn Prozent der ^{193}Au -Dotieratome auf einem sehr geringen Konzentrationsniveau homogen im Kristall verteilt sind, befinden sich im Falle einer Ag/CdTe Grenzfläche etwa ein Prozent der ^{193}Au -Dotieratome auf der Probenrückseite. Diese sind wahrscheinlich auch hier durch Diffusion des implantierten Vorläufers ^{193}Hg über die Gasphase während des Temperns dorthin gelangt. Die Tatsache, dass beide Profile in Abbildung 56 eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Diffusionsprofil von ^{111}Ag in Abbildung 50b (rote Kreise) haben, welches nach Aufdampfen einer Cu-Schicht in Cd-reichem CdTe beobachtet wurde, legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den verwendeten CdTe Proben um inhomogenes Probenmaterial gehandelt haben könnte.

Auch hier ist anzumerken, dass die hier vorgestellten ^{193}Au -Experimente mit einer aufgedampften Metall-Schicht bisher noch nicht wiederholt worden sind. Die Frage, ob

für ^{193}Au aufgedampfte Metallschichten eine Uphill-Diffusion verursachen können, kann deshalb noch nicht abschließend beantwortet werden.

5.4 Zusammenfassung

Metall/Halbleiter Grenzflächen verursachen Uphill-Diffusion von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe. Dies konnte für die Metalle Al, Ni, Au und Cu gezeigt werden, wobei quantitativ deutliche Unterschiede beobachtet werden. So deuten die von den verschiedenen Metallen verursachten unterschiedlich tiefen Verarmungszonen unterhalb der Metall/CdTe Grenzfläche auf unterschiedliche Effizienzen bezüglich der Freisetzung von Cd-Atomen, die ins Zwischengitter von CdTe eindiffundieren, der entsprechenden Metall/CdTe Grenzfläche hin. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Uphill-Diffusion mit Hilfe einer Metall/CdTe Grenzfläche schon bei einer Temperatur von nur $T = 580\text{ K}$ stattfindet. Das in der Dissertation von F. Wagner [12] diskutierte Modell der Ko-Diffusion, bei dem die Metall-Atome selbst aus der Schicht in den Halbleiter diffundieren und dadurch die ^{111}Ag -Dotieratome auf die Probenrückseite verdrängen, konnte zumindest für die Metalle Cu und Au durch Diffusionsexperimente mit den Radiotraceren ^{67}Cu bzw. ^{193}Au bei der Diffusionstemperatur in Te-reichem CdTe ausgeschlossen werden, da deren Diffusionslängen viel zu gering sind, um die über einige $100\ \mu\text{m}$ weit reichenden Effekte erklären zu können.

Die durch Metall/Halbleiter Grenzflächen verursachte Uphill-Diffusion scheint demselben Mechanismus zu unterliegen wie die Diffusion durch eine externe Cd-Atmosphäre. Eine wichtige Eigenschaft des Modells zur Erklärung der Uphill-Diffusion besteht darin, dass von einer externen Quelle interstitielle Cd-Atome von beiden Seiten in eine Te-reiche CdTe-Probe eindiffundieren. Diese Cd-Quelle kann entweder durch einen externen Cd-Dampfdruck realisiert werden oder aber auch an einer Metall/CdTe Grenzfläche entstehen. Obwohl eigentlich anzunehmen ist, dass auch die Diffusion der Dotieratome ^{67}Cu und ^{193}Au in ähnlicher Weise durch aufgedampfte Metallschichten beeinflussbar sein müssten, konnten für ^{67}Cu und ^{193}Au solche Effekte bisher noch nicht beobachtet werden. Allerdings stehen die experimentellen Untersuchungen dazu noch am Anfang. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob auch in anderen Verbindungshalbleitern durch das Aufdampfen von Metallschichten Uphill-Diffusion verursacht werden kann. Hierzu gibt es aber noch keine experimentellen Untersuchungen.

6 Diffusion der Elemente Ni und Co in II-VI Halbleitern

Im Folgenden werden experimentelle Daten vorgestellt, die sich mit der Diffusion der Elemente Ni und Co in II-VI Halbleitern befassen. In allen Darstellungen ist die Konzentration logarithmisch als Funktion der Tiefe x dargestellt, wobei die implantierte Oberfläche der Position $x = 0$ entspricht. Die Fehler bezüglich der Position und der Konzentration sind dabei kleiner als die Größe der in den Graphen verwendeten Symbole zur Darstellung der Messpunkte. Die Diffusionsprofile werden in Kapitel 6.3 soweit möglich auf Basis des in Kapitel 2 vorgestellten theoretischen Modells diskutiert.

6.1 Bisherige Experimente

Das Verhalten der Übergangselemente in Halbleitern wird schon seit längerer Zeit auch im Hinblick auf magnetische Eigenschaften untersucht. So wurden die Mn dotierten Halbleiter GaAs, InAs und CdTe von Ohno *et al.* [21-23] sowie der Fe und Co dotierte Halbleiter CdTe von Alawadhi *et al.* und Miotkowska *et al.* [20, 24, 25] im Hinblick auf ferromagnetische Eigenschaften erforscht. Für die mit 5 % Mn dotierten p-leitenden Halbleiter ZnO und GaN sagen theoretische Modelle sogar Curie-Temperaturen nahe der Raumtemperatur voraus [125]. Über die Diffusion magnetischer Übergangselemente in II-VI Halbleitern ist jedoch bis auf Ausnahme von Mn und Fe wenig bekannt [126]. So findet sich in der Literatur zur Diffusion der in dieser Arbeit untersuchten magnetischen Übergangselemente Co und Ni in CdTe keine Information.

6.2 Kastenförmige Diffusionsprofile der Übergangselemente Ni und Co

Abbildung 61 zeigt die Diffusionsprofile der Übergangselemente Co und Ni in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ bei einer Temperatur von 800 K, die Diffusionsprofile wurden mit den Radiotracern ^{61}Co ($T_{1/2} = 1,65$ h) und ^{65}Ni ($T_{1/2} = 2,52$ h) gemessen. Gezeigt sind die Konzentrationsprofile, die nach Diffusion unter a) Argon-Atmosphäre (30 min) und b) Cd-Atmosphäre (60 min) gemessen wurden.

Wird die Diffusion unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, so beobachtet man sowohl für Co als auch für Ni ein nach den Fick'schen Gleichungen monoton abnehmendes Diffusionsprofil, wobei die Diffusionslänge des ^{61}Co -Profils $6\ \mu\text{m}$ und die des ^{65}Ni -Profils $40\ \mu\text{m}$ beträgt. Aufgrund dieser geringen Eindringtiefe ist in Abbildung 61 (linke Spalte) nur ein Ausschnitt von $200\ \mu\text{m}$ der $800\ \mu\text{m}$ dicken Proben dargestellt. Im restlichen Teil der Probe konnten keine Co- bzw. Ni-Atome mehr nachgewiesen werden. Durch Anpassung einer Gauß-Kurve (Gleichung (2.43)) an die experimentellen Daten lässt sich für ^{61}Co ein Diffusionskoeffizient von $D = 4,6 \times 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{s}$ bei 800 K

bestimmen, im Falle von ^{65}Ni ist dieser zwei Größenordnungen größer und beträgt $D = 2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (siehe rote Linie). Da in der Literatur keine Diffusionskoeffizienten für Co und Ni in CdZnTe bekannt sind, ist ein entsprechender Vergleich hier nicht möglich.

Die Profilform ändert sich drastisch im Falle der Diffusion unter Cd-Atmosphäre. Die Konzentration hält sich dabei zuerst auf einem konstanten Niveau und nimmt ab einer Tiefe von $160 \mu\text{m}$ (Co) bzw. $120 \mu\text{m}$ (Ni) drastisch ab, so dass sich ein kastenförmiges Diffusionsprofil ausbildet. Der Plateau-Bereich erstreckt sich demnach bis zu einer Tiefe von etwa $160 \mu\text{m}$ für Co und von etwa $120 \mu\text{m}$ für Ni. Die Senke im ^{65}Ni Profil bei einer Tiefe von etwa $70 \mu\text{m}$ beruht möglicherweise auf einer makroskopischen Probeninhomogenität. Wäre ausschließlich die unterschiedliche Diffusionszeit im Vergleich zum Tempern unter Ar-Atmosphäre maßgebend, dann wäre nach dem Zusammenhang $L_D = 2\sqrt{Dt}$ für die Diffusionslänge im Falle von Co $L_D = 8 \mu\text{m}$ und im Falle von Ni $L_D = 60 \mu\text{m}$ zu erwarten. Die Ausdehnung der kastenförmigen Profile ist, insbesondere im Fall von Co, in beiden Fällen deutlich größer, zudem ist eine solche Profilform mit den Fick'schen Gleichungen nicht vereinbar. Daneben wird für beide Elemente eine schwach ausgeprägte Verarmungszone von $20 \mu\text{m}$ Tiefe beobachtet.

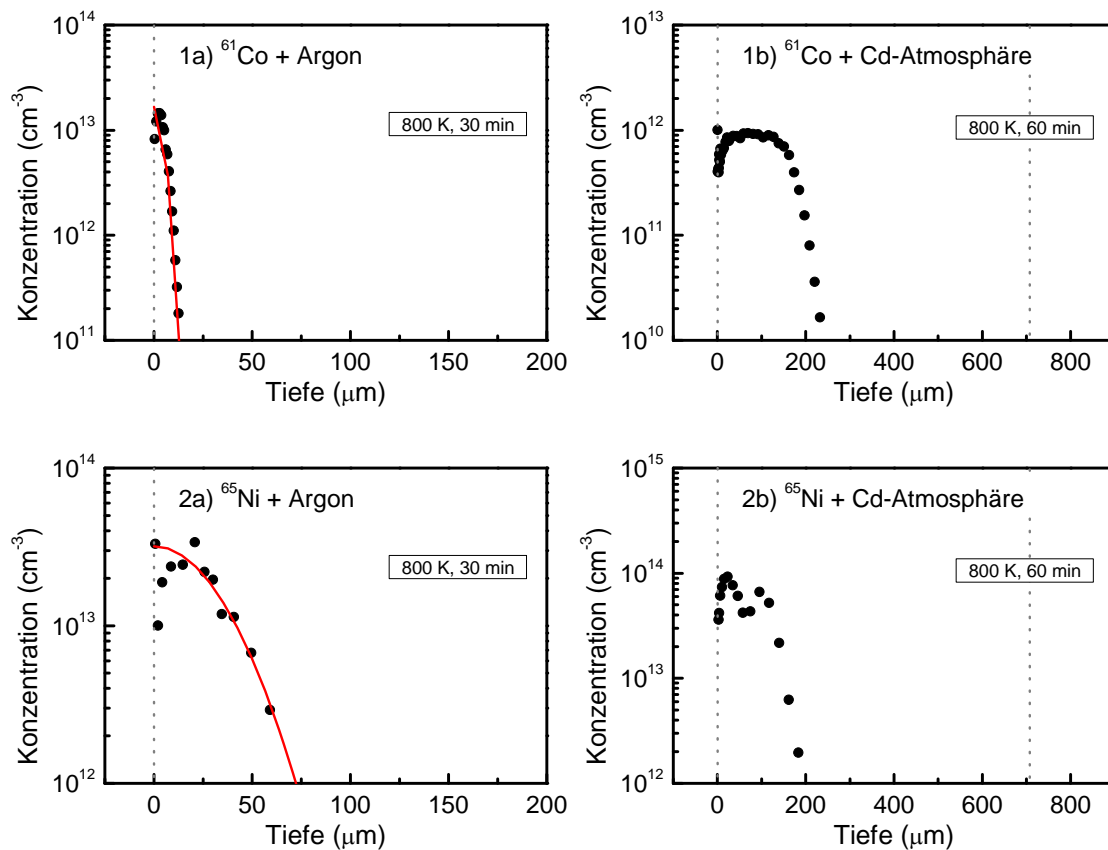


Abbildung 61: 1) ^{61}Co und 2) ^{65}Ni Diffusion in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ bei 800 K unter a) Argon-Atmosphäre (30 min) und b) unter Cd-Atmosphäre (60 min).

Um weitere Informationen zur Entstehung dieser kastenförmigen Diffusionsprofile zu erhalten, wurde im Falle von Co die Diffusion von ^{61}Co unter Cd-Atmosphäre in Te-reichen und Cd-reichen CdTe-Proben bei verschiedenen Diffusionstemperaturen untersucht.

Abbildung 62a zeigt die Diffusionsprofile von ^{61}Co in Te-reichem CdTe unter Cd-Atmosphäre für verschiedene Temperaturen (60 min). Alle Diffusionsprofile zeigen in den Randbereichen eine Anreicherung von ^{61}Co , was möglicherweise auf eine Segregation eines Teils der implantierten Co-Atome an den Probenoberflächen zurückzuführen ist. Bei einer Diffusionstemperatur von 800 K (schwarze Kreise) bildet sich innerhalb der ersten 90 μm ein Plateau-Bereich mit konstanter Konzentration aus, gefolgt von einer starken Abnahme der Konzentration um etwa drei Größenordnungen innerhalb von 100 μm , wie es auch schon in $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ zu beobachten war (siehe Abbildung 61). Im restlichen Teil der Probe ist kein ^{61}Co mehr nachweisbar. Erhöht man die Temperatur auf 850 K (rote Kreise), so vergrößert sich der Plateaubereich auf eine Breite von 240 μm . Danach fällt die Konzentration innerhalb von 200 μm um zwei Größenordnungen ab, hält sich jedoch im weiteren Verlauf nahezu konstant auf diesem niedrigen Konzentrationsniveau. Nach einer Erhöhung der Diffusionstemperatur auf 900 K (blaue Kreise) ist kein kastenförmiges Profil mehr zu beobachten, sondern es ergibt sich ein nach den Fick'schen Gleichungen monoton abnehmendes Konzentrationsprofil mit einer Diffusionslänge von 370 μm , welches bis zur Probenrückseite reicht.

In Abbildung 62b sind die Diffusionsprofile von ^{61}Co auch in Cd-reichem CdTe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K und 900 K (60 min) dargestellt. Hier ergeben sich für beide Temperaturen gaußförmige Diffusionsprofile, wie es gemäß den Fick'schen Gleichungen zu erwarten ist. Die Diffusionslänge erhöht sich mit steigender Temperatur von 165 μm (800 K) zu 320 μm (900 K). Bei 900 K stimmt das Diffusionsprofil auch quantitativ mit dem in der Te-reichen Probe überein.

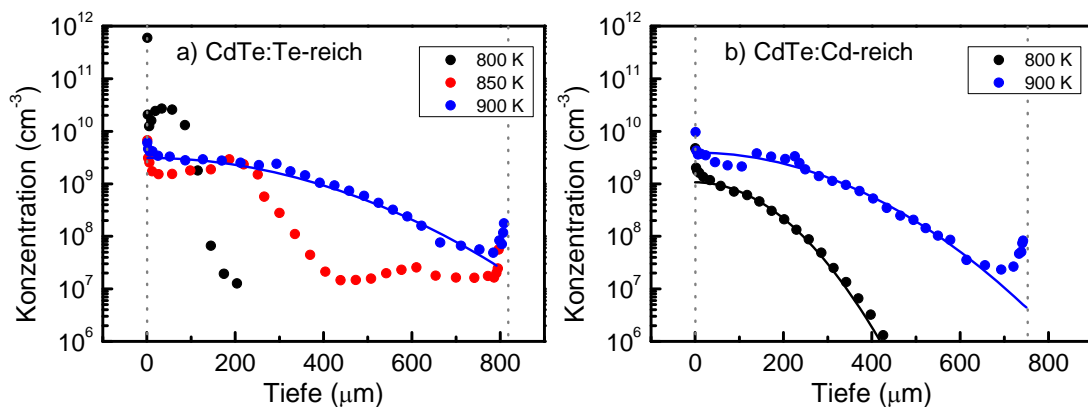


Abbildung 62: ^{61}Co Diffusion unter Cd-Atmosphäre für 60 min in a) Te-reichem CdTe bei 800 K (schwarz), 850 K (rot) und 900 K (blau) und b) in Cd-reichem CdTe bei 800 K (schwarz) und 900 K (blau).

6.3 Diskussion

In Kapitel 2.3 wurde die numerische Simulation der Diffusion intrinsischer und extrinsischer Defekte in CdTe beschrieben, welche neben der klassischen Diffusion nach den Fick'schen Gesetzen auch die Reaktionen der Defekte untereinander berücksichtigt. Die aus der Literatur bekannten und für die Beschreibung der Defektkonzentrationen notwendigen thermodynamischen Parameter der intrinsischen Defekte finden sich im Kapitel 4.1 in Tabelle 3.

Abbildung 63 zeigt den simulierten Verlauf der Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ einer anfangs Te-reichen CdTe-Probe ($\Delta C < 0$) nach Tempern unter Cd-Atmosphäre (60 min) bei verschiedenen Temperaturen. Als einziger Modellparameter wurde der Diffusionskoeffizient der interstitiellen Cd-Atome variiert, so dass die simulierten Diffusionsprofile die charakteristischen Eigenschaften der Konzentrationsprofile in Abbildung 62, d.h. die Tiefe der Verarmungszone sowie die Steigung der Anstiegsflanke, qualitativ wiedergeben. Die bei der Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten bestimmten Diffusionskoeffizienten der interstitiellen Cd-Atome wurden in Tabelle 12 zusammengefasst.

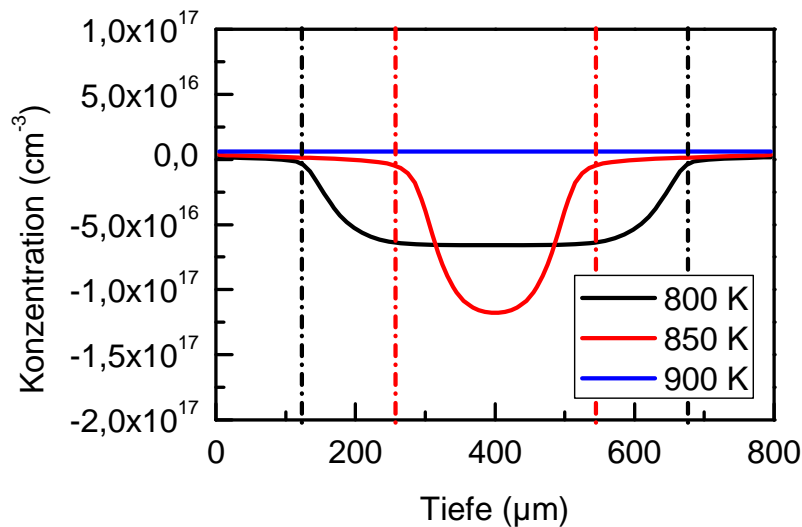


Abbildung 63: Stöchiometrieabweichung ΔC nach Diffusionstempern einer anfänglich Te-reichen CdTe-Probe ($\Delta C < 0$) unter Cd-Atmosphäre für 60 min bei 800 K (schwarz), 850 K (rot) und 900 K (blau). Die gestrichelten, vertikalen Linien kennzeichnen den p-n Übergang für 800 K (schwarz) und 850 K (rot).

Nach Diffusion bei 800 K unter Cd-Atmosphäre liegt das Profil der Stöchiometrieabweichung bis in eine Tiefe von 100 μm unterhalb beider Probenoberflächen höher im Vergleich zur Probenmitte (siehe schwarze Linie). Da die Probenoberfläche sich im thermischen Gleichgewicht mit dem chemischen Potential des Cd-Partialdruckes $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ befindet, bestimmt letzterer den Wert von $[\Delta C]$ an den Probenoberflächen (siehe Kapitel 2.3). Daher wirkt die externe Cd-Atmosphäre als Quelle intrinsischer Defekte, so dass das Profil der Stöchiometrieabweichung durch die Diffusion der intrinsischen Defekte angehoben wird. Da die Konzentration der

extrinsischen Defekte klein gegenüber den intrinsischen Defekten ist, wurden letztere bei der Berechnung von $[\Delta C]$ vernachlässigt. Die Bereiche in Abbildung 63 mit $[\Delta C] > 0$ werden also von interstitiellen Cd-Atomen dominiert und sind n-leitend. Die Tatsache, dass die Dotieratome Ni und Co in diesen Bereichen schnell diffundieren weist auf einen überwiegend interstitiellen Einbau in Cd-reichem Material ($\Delta C > 0$) hin. Die viel niedrigere Eindringtiefe beider Dotieratome in den mit $[\Delta C] < 0$ gekennzeichneten leerstellenreichen p-leitenden Bereich der Probe deutet auf eine wesentlich geringere Mobilität von Ni und Co in Te-reichem Material, was auf einen überwiegend substitutionellen Einbau der Dotieratome in Te-reichem Material ($\Delta C < 0$) hinweist. Während der Diffusion unter Cd-Atmosphäre wird ein p-n Übergang erzeugt, dessen Position vom Diffusionskoeffizienten der interstitiellen Cd-Atome bestimmt wird und in Abbildung 63 als vertikale gestrichelte Linie dargestellt ist. Der steile Abfall der Konzentrationsprofile nach dem Plateau-Bereich liegt in etwa an der Position des p-n Übergangs. Da das Innere des Kristalls auch nach der Diffusion bei 800 K unter Cd-Atmosphäre nach wie vor Te-reich ist und die Mobilität von Ni und Co in diesem Bereich aufgrund des angenommenen substitutionellen Einbaus stark abnimmt, erreichen diese nicht den Cd-reichen Randbereich der Probenrückseite. Als Konsequenz spiegeln die Diffusionsprofile von Ni und Co das Profil der Stöchiometrieabweichung nur von der implantierten Vorderseite der Probe bis hin zum p-n Übergang wider.

Aufgrund der elektrischen Eigenschaften der intrinsischen Defekte Cd_i^+ und V_{Cd}^- entsteht in der CdTe-Probe ein elektrisches Potential μ_q , das das Profil der Stöchiometrieabweichung widerspiegelt (vgl. Abbildung 43). Liegt das Dotieratom bei der Diffusionstemperatur ionisiert vor, passt sich das Profil des Dotieratoms aufgrund der Ladung dem Profil des elektrischen Potentials an. Da die Ni- und Co-Profile direkt dem Profil von μ_q folgen, wird vorgeschlagen, dass die interstitiellen Dotieratome im Cd-reichen Bereich als negativ geladene Ionen vorliegen. Das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Au, Na, Pd, Ag und Cu in Kapitel 4 auf der einen Seite und Ni und Co auf der anderen Seite lässt sich dann mit den Ladungszuständen der interstitiellen Dotieratome in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ erklären. In beiden Fällen spiegeln die hoch mobilen und geladenen Ionen das Profil der Stöchiometrieabweichung wider und das Vorzeichen des geladenen Zustandes bestimmt das Vorzeichen des Gradienten der Konzentrationsprofile.

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten der interstitiellen Cd-Atome und der Cd-Leerstelle, die bei der Anpassung an die experimentellen Daten in Abbildung 62 bestimmt wurden.

Temperatur [K]	$D(Cd_i)$ [cm^2s^{-1}]	$D(V_{Cd})$ [cm^2s^{-1}]
800	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$
850	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$
900	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$

Da eine Erhöhung der Diffusionstemperatur auf 850 K zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der interstitiellen Cd-Atome führt, vergrößert sich der Cd-reiche Bereich mit $[\Delta C] > 0$ unterhalb beider Probenoberflächen und die Position des p-n Übergangs rückt tiefer in die CdTe-Probe (siehe rote Linie in Abbildung 63). Der Te-reiche Bereich der Probe verkleinert sich dadurch zwar, jedoch scheint dieser auszureichen, um den Großteil der Dotieratome im mittleren Kristallbereich in ihrer Fortbewegung zu behindern, so dass nur ein geringer Anteil der Dotieratome den Cd-reichen Randbereich der Rückseite des Kristalls erreicht (siehe Abbildung 62a, rote Kreise). Das monoton abnehmende Diffusionsprofil bei 900 K lässt sich unter der Annahme erklären, dass bei dieser Temperatur die interstitiellen Cd-Atome durch den gesamten Kristall diffundieren und der anfänglich Te-reiche Kristall in einen Cd-reichen Kristall umgewandelt wird, so dass die Co-Atome ungehindert durch den Kristall diffundieren können.

Dies wird dadurch bestärkt, dass das ^{61}Co -Profil in Cd-reichem CdTe bei 900 K dem Verlauf der Te-reichen Probe gleicht (siehe Abbildung 64b). Der Te-reiche Kristall wird demnach schneller in einen Cd-reichen Kristall umgewandelt, als die Co-Atome eindiffundieren. Beide Profile zeigen einen gaussförmigen Verlauf, wie er nach den Fick'schen Gesetzen zu erwarten ist und die Anpassung einer Gauß-Kurve (Gleichung (2.43)) an die experimentellen Daten ermöglicht die Berechnung der Diffusionskoeffizienten, welche sich bei der Diffusionstemperatur von 900 K für die Te-vorbehandelte Probe zu $D_{\text{Te}} = 9,7(8) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für die Cd-vorbehandelte Probe zu $D_{\text{Cd}} = 7,2(6) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergeben. Im Gegensatz zur Te-reichen Probe zeigt bei 800 K das ^{61}Co -Profil des Cd-reichen Kristalls ein gaussförmiges Diffusionsprofil (siehe Abbildung 64a). Daraus lässt sich der Diffusionskoeffizient zu $D_{\text{Cd}} = 1,9(3) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Da in der Literatur keine Diffusionskoeffizienten für Co in CdTe bekannt sind, ist ein entsprechender Vergleich hier nicht möglich.

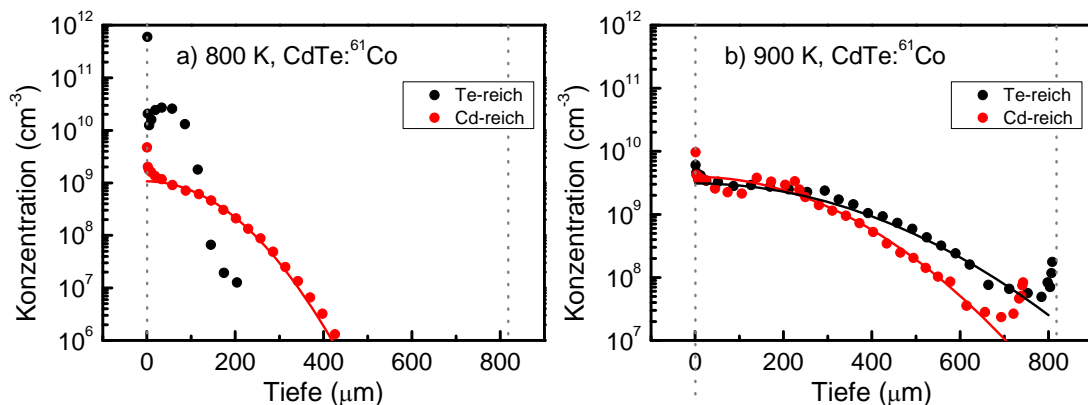


Abbildung 64: Vergleich der ^{61}Co -Konzentrationsprofile in Cd- (schwarz) und Te-reichem (rot) CdTe nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre für 60 min bei a) 800 K und b) 900 K. Desweiteren wurden die Gaussfunktionen angepasst.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Untersuchung der Diffusion der Übergangselemente ^{61}Co und ^{65}Ni in CdTe und $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ beschrieben. Dabei wurde ein starker Einfluss einer externen Cd-Atmosphäre auf die Form des Diffusionsprofils beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Dotieratome ^{61}Co und ^{65}Ni in Cd-reichem CdTe eine hohe und in Te-reichem CdTe eine deutlich geringere Mobilität aufweisen.

Die Bildung der kastenförmigen Konzentrationsprofile nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre konnte unter der Annahme erklärt werden, dass die Dotieratome in Cd-reichem CdTe interstitiell und in Te-reichem CdTe substitutionell eingebaut sind. Durch die Eindiffusion von interstitiellen Cd-Atomen aus der externen Cd-Atmosphäre in die Te-reiche CdTe -Probe entstehen unterhalb der Probenoberflächen Cd-reiche Bereiche und es bildet sich ein p-n Übergang an der Grenze von Cd-reichem zu Te-reichem CdTe aus. Der steile Abfall der kastenförmigen Konzentrationsprofile nach dem Plateaubereich liegt in etwa an der Position des p-n Übergangs. Da die Dotieratome im Te-reichen, mittleren Kristallbereich eine deutlich geringere Mobilität aufweisen, erreichen diese nicht den Cd-reichen Randbereich der Rückseite des Kristalls. Als Konsequenz spiegeln die Diffusionsprofile von ^{61}Co und ^{65}Ni das Profil der Stöchiometrieabweichung nur von der implantierten Vorderseite des Kristalls bis hin zum p-n Übergang wider.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Diffusion der Elemente Na, K, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt und Au in Te-reichen II-VI Halbleitern mit Hilfe der Radiotracer ^{24}Na , ^{43}K , ^{61}Co , ^{65}Ni , ^{67}Cu , ^{103}Pd , ^{111}Ag , ^{191}Pt und ^{193}Au untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen, die sich von den üblichen monoton abnehmenden Diffusionsprofilen durch ein Diffusionsverhalten entgegen des eigenen Konzentrationsgradienten unterscheiden.

So konnte für die Elemente Au, Pd und Na erstmals das Phänomen der Uphill-Diffusion in Te-reichen II-VI Halbleitern nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei Diffusionstemperaturen zwischen 750 K und 800 K beobachtet werden. Bisher wurde die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen in II-VI Halbleitern allein für die Elemente Ag und Cu publiziert [12, 93, 94]. Die Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen für Ag und Cu in CdTe ist daher sowohl qualitativ als auch quantitativ gut verstanden [13, 31]. So wird die Uphill-Diffusion durch die Änderung der Stöchiometrieabweichung ΔC_{ini} während der Diffusion unter einer externen Cd-Atmosphäre bestimmt. Die untersuchten Elemente Au, Pd und Na weisen ein qualitativ und quantitativ gleiches Verhalten auf wie Ag und Cu. Bei der quantitativen Analyse der Daten wurde festgestellt, dass deutlich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ erforderlich sind, um die Profile der verschiedenen Dotieratome auf Basis eines Diffusionsmodells zu simulieren, wenn man eine identische Stöchiometrieabweichung zu Beginn der Diffusion annimmt. Es erschien jedoch plausibler anzunehmen, dass die Proben unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion aufweisen und der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ unabhängig vom Dotieratom ist. Es wurde gezeigt, dass sich die Profile der Dotieratome mit unterschiedlichen Stöchiometrieabweichungen zu Beginn der Diffusion simulieren lassen, wenn man einen identischen Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ annimmt.

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war die experimentelle Untersuchung von Bedingungen für die Beobachtbarkeit von Uphill-Diffusionsprofilen. So konnte der Nachweis erbracht werden, dass Ausgangsmaterial mit einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung notwendig ist, um Uphill-Diffusion beobachten zu können. Auch konnte gezeigt werden, dass die Reihenfolge zwischen der Implantation des Dotieratoms und dem Diffusionstempern der anfangs Te-reichen CdTe-Probe unter einer externen Cd-Atmosphäre vertauscht werden kann, da die eigentliche Bildung des Uphill-Profiles nur durch die Änderung der Stöchiometrieabweichung der CdTe-Probe durch eindiffundierende interstitielle Cd-Atome bewirkt wird. Auch konnte sichergestellt werden, dass die gemessenen Uphill-Diffusionsprofile den Zustand bei der Diffusionstemperatur widerspiegeln und nicht durch den Abkühlvorgang von der Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur beeinflusst werden.

Für die Elemente K und Pt wurde unter den bisher untersuchten experimentellen Randbedingungen keine Uphill-Diffusion beobachtet. Aus den monoton abfallenden Profilformen konnten jedoch die zugehörigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Bei der Untersuchung des Diffusionsverhaltens der Übergangselemente ^{65}Ni und ^{61}Co in CdTe und $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ wurde ein starker Einfluss einer externen Cd-Atmosphäre auf die Form des Diffusionsprofils beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Dotieratome ^{61}Co und ^{65}Ni in Cd-reichem CdTe eine hohe und in Te-reichem CdTe eine deutlich geringere Mobilität aufweisen, was zur Bildung von kastenförmigen Konzentrationsprofilen nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre führt. Dies konnte unter der Annahme erklärt werden, dass die Dotieratome in Cd-reichem CdTe interstitiell und in Te-reichem CdTe substitutionell eingebaut sind. Das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Na, Pd und Au auf der einen Seite und Ni und Co auf der anderen Seite wurde mit den Ladungszuständen der interstitiellen Dotieratome in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ erklärt.

Dass auch Metall/Halbleiter Grenzflächen Uphill-Diffusion von ^{111}Ag in Te-reichem CdTe verursachen, konnte für die Metalle Al, Ni, Au und Cu gezeigt werden, wobei quantitativ deutliche Unterschiede beobachtet werden. So deuten die von den verschiedenen Metallen verursachten unterschiedlich tiefen Verarmungszonen unterhalb der Metall/ CdTe Grenzfläche auf unterschiedliche Effizienzen bezüglich der Freisetzung von Cd-Atomen, die ins Zwischengitter von CdTe eindiffundieren, der entsprechenden Metall/ CdTe Grenzfläche hin. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Uphill-Diffusion mit Hilfe einer Metall/ CdTe Grenzfläche schon bei einer Temperatur von nur $T = 580\text{ K}$ stattfindet. Das Modell der Ko-Diffusion [12], bei dem die Metall-Atome selbst aus der Schicht in den Halbleiter diffundieren und dadurch die ^{111}Ag -Dotieratome auf die Probenrückseite verdrängen, konnte für die Metalle Cu und Au durch Diffusionsexperimente mit den Radiotraceren ^{67}Cu bzw. ^{193}Au bei der Diffusionstemperatur in Te-reichem CdTe ausgeschlossen werden, da deren Diffusionslängen viel zu gering sind, um die über einige $100\text{ }\mu\text{m}$ weit reichenden Effekte erklären zu können. Es wird vorgeschlagen, dass die durch Metall/Halbleiter Grenzflächen verursachte Uphill-Diffusion demselben Mechanismus unterliegt wie die Diffusion durch eine externe Cd-Atmosphäre. Eine wichtige Eigenschaft des Modells zur Erklärung der Uphill-Diffusion besteht darin, dass von einer externen Quelle interstitielle Cd-Atome von beiden Seiten in eine Te-reiche CdTe -Probe eindiffundieren. Diese Cd-Quelle kann entweder durch einen externen Cd-Dampfdruck realisiert werden oder aber auch an einer Metall/ CdTe Grenzfläche entstehen.

Um die Diffusion der Elemente Na, K, Co, Ni, Pd, Pt und Au untersuchen zu können, wurde eine Apparatur für die Durchführung von Diffusionsexperimenten direkt am on-line Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf aufgebaut, wodurch erstmals Diffusionsmessungen an Radiotraceren mit Halbwertszeiten bis zu einer Stunde möglich sind. Um die Dauer einer Diffusionsmessung soweit zu verkürzen, dass Isotope mit Halbwertszeiten im Minutenbereich für Radiotracer-Messungen verwendbar werden, wurde des Weiteren der Aufbau einer on-line Diffusionskammer am Isotopenseparator ISOLDE am CERN realisiert, welche die Implantation der Tracer-Isotope, das Diffusionstempern, die Schichtenteilung mittels Ionenstrahlung sowie die Messung der

Zerfallsstrahlung in ein und derselben Vakuumkammer vereint. Die Komponenten der Kammer und deren Zusammenspiel wurden erfolgreich auf ihre Funktionsfähigkeit getestet und lassen sich über ein LabView Programm ansteuern. Darüber hinaus wurde in einem Testexperiment das Implantationsprofil von ^{111}In in CdTe gemessen. Obwohl die Ionenquelle bei diesem Testexperiment noch nicht in das LabView-Programm integriert war, konnte das Experiment in etwa 40 Minuten durchgeführt werden, so dass im Prinzip Diffusionsprofile von Isotopen mit Halbwertszeiten unter einer Stunde (z.B. ^{38}Cl oder ^{11}C) messbar sein werden. In der Zwischenzeit wurde an einer erweiterten Version des LabView Programms gearbeitet, in dem alle Komponenten integriert sind und der automatische Ablauf der Anlage ermöglicht wird. Dies dürfte die Dauer der Bestimmung eines Tiefenprofils auf etwa 15-20 min verringern, so dass in Zukunft Diffusionsprofile von Isotopen mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten (wie z.B. ^{13}N oder ^{29}Al) messbar sein sollten.

8 Anhang

8.1 Aufbau einer on-line Diffusionskammer für Diffusionsmessungen mit kurzlebigen, radioaktiven Isotopen

Ein Teil dieser Arbeit bestand im Aufbau einer on-line Diffusionskammer, welche die Verwendung von Radiotracern mit der Sputtertechnik zum Schichtabtrag kombiniert. Im Vergleich zur SIMS-Methode sind damit deutlich geringere Fremdatomkonzentrationen nachweisbar (siehe Kapitel 3). Bei der Radiotracer-Methode wird aufgrund der Dauer eines Diffusionsexperimentes die Anzahl der nutzbaren Isotope durch deren Halbwertszeit begrenzt. Um Isotope mit Halbwertszeiten im Minutenbereich für Radiotracer-Messungen zu erschließen, muss die Dauer einer Diffusionsmessung daher soweit verkürzt werden, dass sie im Bereich einiger Halbwertszeiten des entsprechenden Isotops liegt. Um dies zu erreichen, vereint die on-line Diffusionskammer die Implantation der Tracer-Isotope, das Diffusionstempnern, die Schichten- teilung mittels Ionenstrahlung sowie die Messung der Zerfallsstrahlung in ein und derselben Vakuumkammer. Aufgebaut wird diese Experimentieranlage nach Fertigstellung am Isotopenseparator ISOLDE am CERN.

8.1.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Eine Apparatur, die die Radiotracer-Methode mit der Sputtertechnik verbindet, wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helmut Mehrer der Universität Münster realisiert (Münsteraner Kammer) [127]. Jedoch beschränkt sich diese Anlage nur auf den Sputterprozess, so dass die Implantation, das Diffusionstempnern sowie die Messung der Aktivität extern erfolgen. Während des Sputtervorgangs wird das abgetragene Probenmaterial auf einer Mylar-Folie aufgefangen. Dieses Mylar-Folienband lässt sich in einer Art Filmkassette aufrollen. Die abgetragenen Schichten werden abschnittsweise auf der Folie aufgefangen und erst nachdem alle Schichten abgetragen wurden, kann die gesamte Filmkassette ausgebaut werden. Daraufhin wird das Folienband entsprechend der Abschnitte des aufgefangenen Probenmaterials zerschnitten und anschließend die Aktivität in den einzelnen Schichten in einem Germaniumdetektor gemessen. Aufgrund der Trennung der einzelnen Arbeitsschritte während des Diffusionsexperiments ist dieses Verfahren zeitaufwändig und damit nur begrenzt zur Anwendung kurzlebiger, radioaktiver Isotope geeignet.

Eine Weiterentwicklung stellt die Experimentieranlage der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Frank der Universität Stuttgart dar [59]. Dabei werden die Implantation, das Diffusionstempnern sowie die Schichtenteilung durch Ionensputtern in ein und derselben Vakuumkammer durchgeführt. Das abgesputterte Material wird dabei aber wie bei der Münsteraner Kammer in einer Filmkassette gesammelt. Erst nach dem Ausbau der Filmkassette und Segmentierung des Folienbandes erfolgt die Aktivitätsmessung in

einem Germaniumdetektor. Auch wenn mit dieser Kammer unter anderem die Diffusion der kurzlebigen Isotope ^{11}C ($T_{1/2} = 20,39$ min) in Ge und ^{31}Si ($T_{1/2} = 157,3$ min) in Si-Ge-Legierungen untersucht werden konnte [59, 128, 129], stellt der letzte Arbeitsschritt einen nicht unerheblichen Zeitverlust dar, was im Fall des Isotops ^{11}C als problematisch einzuschätzen ist. Die Kammer befindet sich inzwischen permanent am Beschleuniger IGISOL (Ion Guide Isotope-Separator OnLine) der Universität Jyväskylä in Finnland.

Die hier beschriebene on-line Diffusionskammer ist eine Weiterentwicklung der Stuttgarter Kammer, da in dieser Apparatur zusätzlich die Aktivitätsmessung in den Arbeitsablauf integriert wird. Das absputterte Probenmaterial wird auch hier auf einer Kapton-Folie aufgefangen, das Foliensegment wird nun jedoch direkt nach Beendigung des Sputterschrittes zur Detektorposition gefahren, an der ein Germaniumdetektor zur Messung der γ -Aktivität platziert ist. Alternativ kann auch ein Positronen-Emissions-Tomographie (PET)-Detektorsystem installiert werden, wenn β^+ -Strahler als Radiotracer verwendet werden. Für diesen Fall lässt sich durch den koinzidenten Nachweis der 511 keV Vernichtungsstrahlung eine besonders hohe Empfindlichkeit erreichen. Während der Aktivitätsmessung kann dabei die nächste Schicht der Probe abgesputtert und auf einem anderen Foliensegment aufgefangen werden. Als Ziel dieser Apparatur sollen kurzlebige Isotope mit Halbwertszeiten im Minutenbereich für Diffusionsmessungen zugänglich gemacht werden (siehe Tabelle 1).

8.1.2 Aufbau der on-line Diffusionskammer

Vakuumkammer

Der Grundriss der on-line Diffusionskammer ist in Abbildung 65 schematisch und in Abbildung 66 bildlich dargestellt. Die zentrale Vakuumkammer aus Edelstahl ($\varnothing = 30$ cm) wurde von der Firma Trinos Vacuum Systeme GmbH gefertigt, enthält die für die einzelnen Komponenten benötigten UHV-CF-Flanschanschlüsse und ist auf einem fahrbaren Aluminiumgestell montiert.

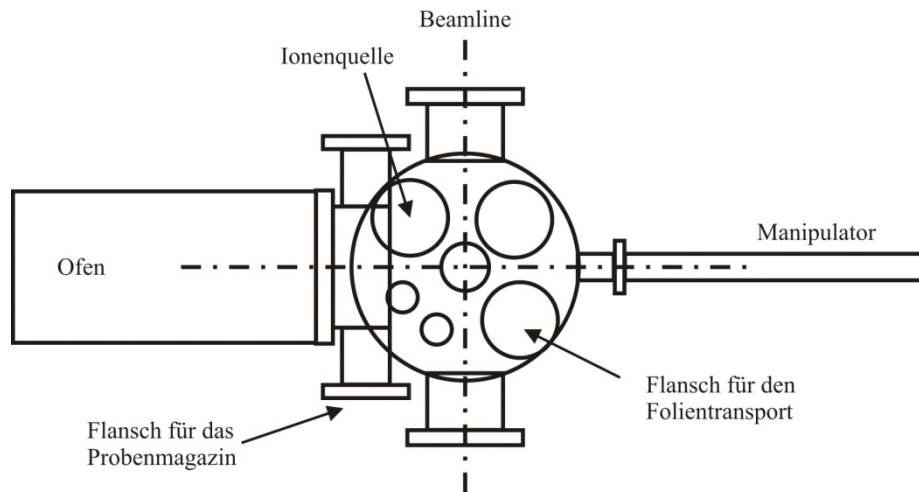


Abbildung 65: Schematische Darstellung des Grundrisses der on-line Diffusionskammer. Eingezeichnet sind die Flanschanschlüsse für das Probenmagazin und den Probentransport sowie der Ofen, die Sputterquelle als auch der Manipulator. Die Strahlachse der radioaktiven Isotope (Beamline) steht senkrecht zur Manipulatorachse.

Das Pumpsystem, bestehend aus einer Vorpumpe (PASCAL Drehschieberpumpe 2015 SD der Firma Alcatel Hochvakuum Technik GmbH) und einer Turbopumpe (ATP 400 der Firma Alcatel Hochvakuum Technik GmbH), erzeugt den für die Implantation als auch für den Sputterprozess benötigten Druck von $p < 10^{-5}$ mbar und ist am Kammerboden angebracht. Die Druckmessung erfolgt mittels einer kombinierten Pirani- und Kaltkathoden-Messröhre (ACC1009 der Firma Alcatel Hochvakuum Technik GmbH).

Manipulator und Probenhalter

Die Positionierung der Probe erfolgt durch einen Dreh-Schiebemanipulator der Firma VG Scienta. Die Richtung der Linearbewegung des Manipulators steht senkrecht zur Achse des radioaktiven Ionenstrahls, dabei liegen beide Achsen in der Horizontalebene der Vakuumkammer. Die Implantations- und Sputterposition befinden sich bezüglich der Linearbewegung des Manipulators an derselben Stelle in der Kammermitte, unterscheiden sich jedoch bezüglich des Drehwinkels um 90° . Die Ofenposition befindet sich 45 cm abseits des Kammermittelpunktes und wird durch die Linearbewegung des Manipulators erreicht. Des Weiteren lässt sich der Manipulator so weit zurückfahren, dass die Kammermitte frei bleibt.

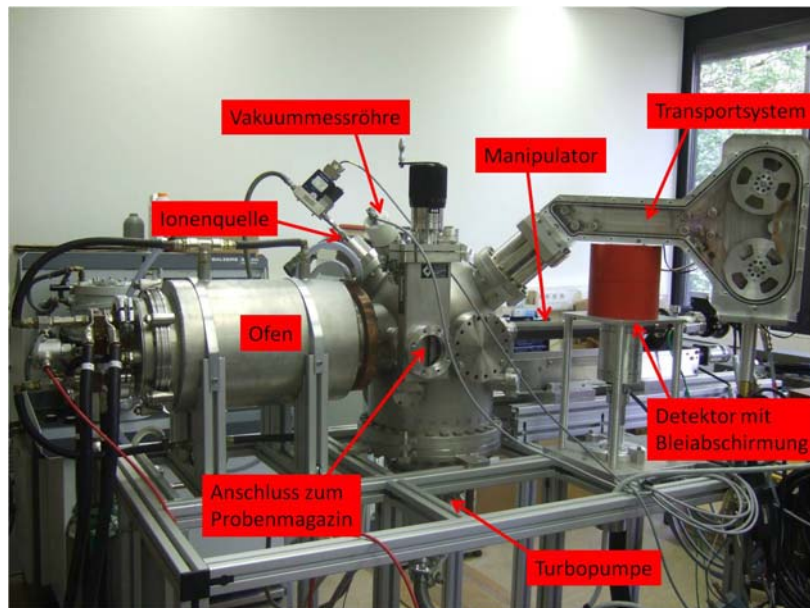


Abbildung 66: Bild der on-line Diffusionskammer mit Kennzeichnung der wichtigsten Komponenten.

Dadurch kann ein Faraday-Cup über eine Drehdurchführung auf die Implantationsposition bewegt werden, was die Fokussierung des radioaktiven Teilchenstrahls auf die exakte Probenposition über die Kontrolle des eintreffenden Strahlstroms ermöglicht. Nach der Strahljustierung wird der Faraday-Cup von der Strahlachse zur Seite weg gedreht und die Probe wird in Implantationsposition in der Mitte der Vakuumkammer positioniert.



Abbildung 67: Abschaubarer Probenhalter mit halbkreisförmiger Edelstahlblende und montierter Probe. Der Probenhalter wird an einem Keramik-Stab fixiert, welcher mit dem Manipulator verschraubt werden kann.

Der Probenhalter wurde aus der hitzebeständigen Keramik Macor gefertigt und ist im Dauerbetrieb für Temperaturen bis 800°C einsetzbar. Die Probe wird durch eine halbkreisförmige Edelstahlblende am Probenhalter befestigt, die zusätzlich für eine definierte Sputterfläche sorgt. Die halbkreisförmige Blende ist so ausgerichtet, dass sich das abgesputterte Material nicht am Blendenrand ablagern kann. Der Probenhalter wird nicht direkt an den Manipulator sondern an einen Keramikstab angeschraubt, letzterer wird am vorderen Ende des Manipulators verschraubt. Dadurch wird gewährleistet, dass

der aus Edelstahl gefertigte Manipulator nicht in den Ofen gefahren wird und thermisch vom heißen Probenhalter hinreichend entkoppelt ist.

Ofen

Nach der Implantation findet das Diffusionstempern in einem wassergekühlten Vakuumofen (Tantal-Ofen der Firma Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) statt, der für Temperaturen bis zu 1800°C ausgelegt ist. Damit die hohen Temperaturen nicht das Innere der Kammer sowie den Probenhalter und damit auch die Probe über Wärmestrahlung aufheizen, wurde ein beweglicher Hitzeschild aus Kupfer vor den Ofeneingang platziert. Die dort abgefangene Wärme wird über eine an das Kühlwasser angeschlossene Flanschkühlung abtransportiert. Die Bewegung des Hitzeschildes erfolgt über eine druckluftgesteuerte Schiebedurchführung der Firma VG Scienta.

Bestimmung des Tiefenprofils

Zur Tiefenprofilmessung wird von der Ionenquelle ein Primärstrahl aus Argon-Atomen ausgesendet (eine ausführliche Beschreibung folgt im Kapitel 8.1.3), der mit einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche auftrifft und Teilchen der Probenoberfläche ablöst. Diese abgesputterten Teilchen werden von einer Kapton-Folie aufgefangen, die in einem Winkel von 45° zur Vertikalachse der Kammer positioniert ist (siehe Abbildung 68).

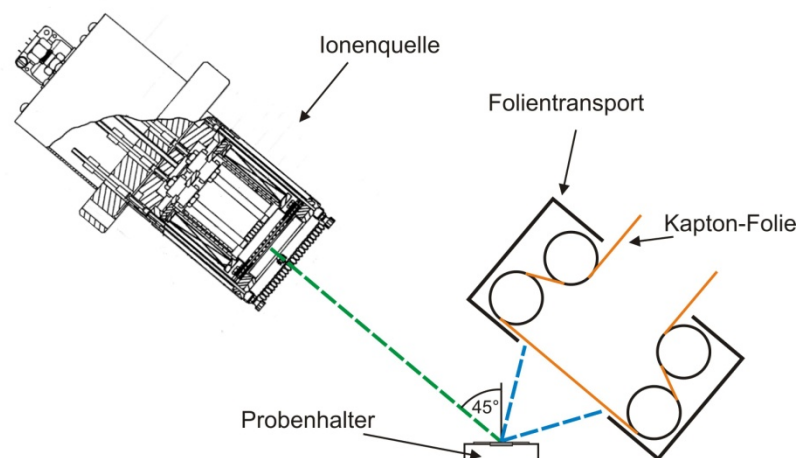


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Ionenquelle, dem Probenhalter sowie der Kapton-Folie zum Auffangen des abgesputterten Probenmaterials. Der Probenhalter liegt in der horizontalen Ebene der Vakuumkammer.

Folientransport und Messsystem

Der Transport des abgesputterten Materials erfolgt nach dem Prinzip einer Filmkamera. In einem an die Zentralkammer angeflanschten Aluminiumgehäuse befinden sich zwei Spulen, auf die ein an beiden Seiten perforiertes, 6 cm breites und 60 m langes Band aus Kaptonfolie aufgewickelt ist (siehe Abbildung 70). Dieses Band wird über Umlenkzahnräder an der Auffangposition im Inneren der Kammer vorbei geleitet. Die Auffangfläche wird durch eine rechteckige Edelstahlblende definiert und beträgt $5,5 \times 6 \text{ cm}^2$ (siehe Abbildung 69). Der dadurch erzielte Raumwinkel beträgt 4 % vom Vollwinkel und es wird eine Sputterausbeute von 5-10 % erreicht.

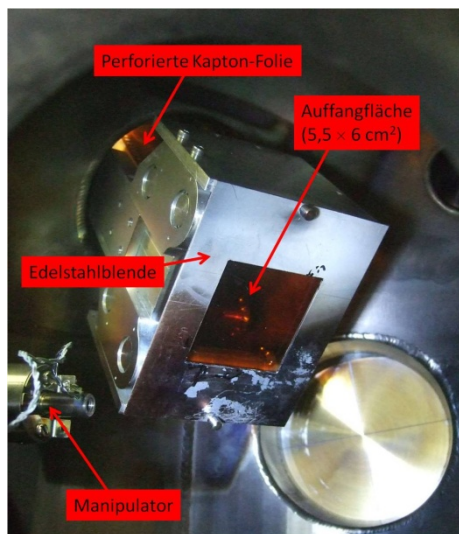


Abbildung 69: Bild der Auffangposition im Inneren der Kammer aus Sicht der Beamline. Zu sehen ist im linken Bereich der Manipulator, an dem der Keramik-Stab mit Probenhalter befestigt werden kann. Im mittleren Teil des Bildes ist die rechteckige Edelstahlblende zu sehen, die die Auffangfläche der Kapton-Folie (orange) begrenzt.

Die Detektorposition befindet sich im waagerechten Teil des Gehäuses außerhalb der Zentralkammer, an der je nach Zerfallsart des implantierten Isotops entweder ein Germanium-Detektor (Gem HPGe der Firma ORTEC) zur Messung von γ -Strahlung oder zwei NaI-Detektoren zum koinzidenten Nachweis der 511 keV Vernichtungsstrahlung in Folge eines β^+ -Zerfalls installiert werden können. An der Messposition ist die Gehäusewand auf 3 mm abgedünnt, um die Absorption der radioaktiven γ -Strahlung so gering wie möglich zu halten. Des Weiteren wird der Germaniumdetektor von einer Bleiabschirmung vor störender Hintergrundstrahlung geschützt. Um die 54 cm lange Transportstrecke von der Auffangposition bis zur Detektorposition zu kontrollieren, wurde eine Gabellichtschranke konstruiert, die die Perforation des Folienbandes ausnutzt, um pro Loch ein Signal auszusenden, welches mitgezählt wird. Der Abstand zwischen den beiden Positionen entspricht dann 90 Löchern.

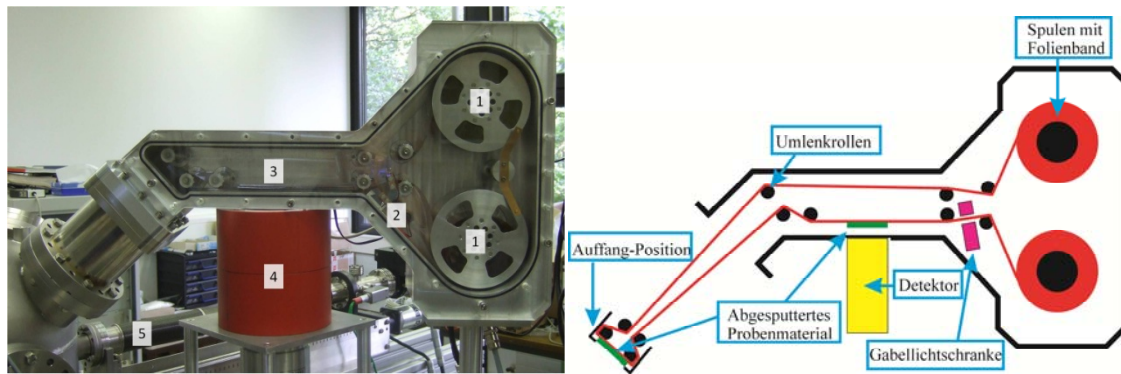


Abbildung 70: Foto (links) und schematische Darstellung (rechts) des Transportsystems. In Position 1 sind die beiden an die Schrittmotoren angeschlossenen Bandrollen zu sehen, mit denen der perforierte Film auf- und abgespult werden kann. Desweiteren ist in Position 2 die Gabellichtschranke zur Bestimmung der Transportstrecke und in Position 3 die Messposition zu erkennen. Der durch die Bleiabschirmung (rot) geschützte Germanium-Detektor in Position 4 sowie der Manipulator im Hintergrund in Position 5 sind ebenfalls zu erkennen.

Probenmagazin

Noch in Planung ist ein Probenmagazin, welches sich in einer separat evakuierbaren Kammer befinden wird und durch eine Schleuse an der Hauptkammer angeschlossen wird. Dieses Magazin soll mehrere Probenhalter aufnehmen können, so dass mit Hilfe des Manipulators ein Probenwechsel ohne Bruch des Vakuums durchführbar wird.

Steuerung

Alle Komponenten, die während des laufenden Betriebes bedient werden müssen, d.h. Manipulator, Ofen, Hitzeschild, Sputterkanone, Folientransport, Detektorsystem und Faraday-Cup werden mittels PC angesteuert. Hierzu wurde ein LabView Programm entwickelt, mit dem eine vollständige Durchführung einer Diffusionsmessung mit der on-line Diffusionskammer gesteuert werden kann[‡]. Die Fernsteuerung aller Prozessschritte ist aus strahlenschutztechnischen Gründen notwendig, da während eines Tracerdiffusionsexperiments in unmittelbarer Nähe zur Kammer eine hohe Strahlenbelastung herrscht. Zudem ermöglicht ein automatisiertes Messprogramm den schnellen und reibungslosen Messablauf, der zur Untersuchung der Diffusion kurzlebiger Isotope notwendig ist.

[‡] Für die Entwicklung des LabView Programms bedanke ich mich bei Herrn Christian Held vom Leibnitz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken.

8.1.3 Ionenquelle

Aufbau und Funktionsweise der Ionenquelle

Für den schichtweisen Abtrag der Probe wird eine Ionenquelle der Firma Veeco mit einem Ionenstrahldurchmesser von 3 cm am Beschleunigungsgitter eingesetzt. Der schematische Aufbau dieser Quelle ist in Abbildung 71 wiedergegeben. Das zu ionisierende Argongas wird über den Gaseinlass der Hohlkathode in die Ionisationskammer der Quelle eingeleitet. Der Gasfluss wird dabei mit einem Massendurchflussregler konstant gehalten (HFC-302, Firma Teledyne Hastings). In der Entladungskammer wird das Argon-Gas mit Hilfe der von einer Glühkathode emittierten Elektronen ionisiert. Um die Wegstrecke durch die Entladungskammer und damit die Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit den Argonteilchen zu erhöhen, werden die Elektronen durch von zwölf Permanentmagneten erzeugte Magnetfelder auf Kreisbahnen gezwungen. Durch diese Stoßprozesse werden Elektronen aus den neutralen Argonatomen herausgeschlagen und letztere somit ionisiert. Die Rekombination der Elektronen mit den positiv geladenen Ionen wird verhindert, indem die Oberflächen der Ionisationskammer auf das positive Potential V_B gelegt werden, so dass die Elektronen abgesaugt werden.

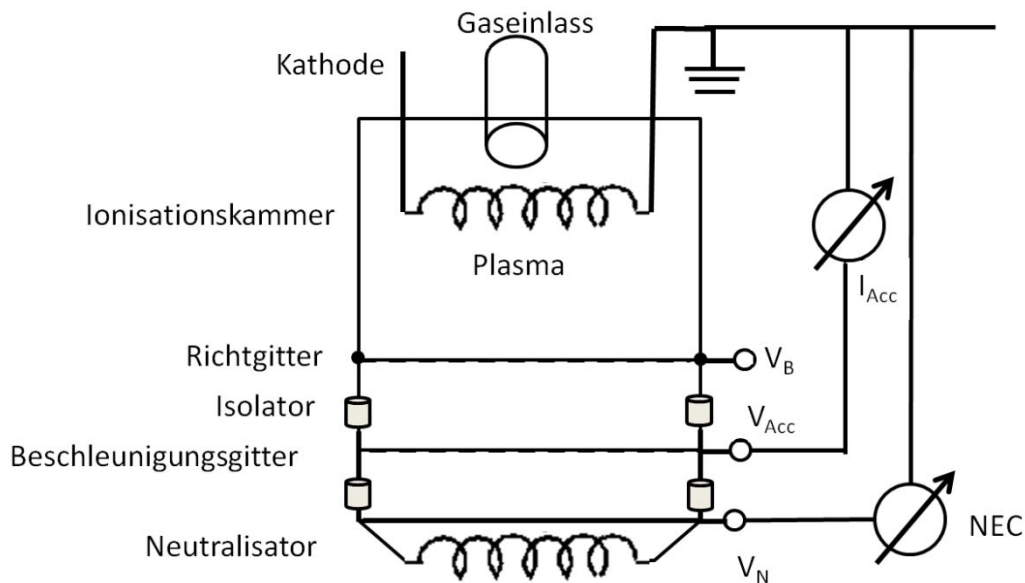


Abbildung 71: Schematische Darstellung der Ionenquelle mit den relevanten Komponenten und den wichtigsten Strömen und Spannungen.

Im Inneren der Ionisationskammer entsteht ein Plasma, bestehend aus neutralen Gasatomen, positiv geladenen Gas-Ionen und Elektronen. Die positiv geladenen Ionen, die das positiv geladene Richtgitter passieren, werden zum Beschleunigungsgitter hin beschleunigt (V_{Acc}). Die Potentialdifferenz $V_B - V_{Acc}$ dient dabei als Beschleunigungsspannung. Der Strahl beschleunigter Ar-Ionen wird nach Verlassen der Quelle an einem Glühdraht (den Neutralisator) vorbeigeleitet, der dafür sorgt, dass die positiv geladenen Ionen Elektronen aufnehmen und somit neutralisiert werden. So wird eine

Strahlaufweitung aufgrund der Coulombkräfte unterdrückt. Der neutrale Strahl beschleunigter Argonatome bildet dann den Sputterstrahl. Bei dem Stoßprozess von Argonatomen mit Atomen der Kristalloberfläche wird Energie übertragen, wodurch die Kristallatome aus dem Gitter herausgelöst werden. Die Sputterrate, d.h. die Menge des abgetragenen Materials pro Zeit, hängt sowohl von der Energie der einfallenden Argon-Teilchen, der Strahlstromdichte und dem Einfallswinkel des Teilchenstrahls auf die Probenoberfläche ab. Die Sputterrate ist zudem eine spezifische Eigenschaft des zu untersuchenden Probenmaterials.

Steuereinheit

Der Betrieb der Ionenquelle erfolgt durch eine Steuerungseinheit (MPS-3000 der Firma Veeco), mit der sich Ionenenergien bis 1200 eV sowie Strahlströme bis 100 mA realisieren lassen, welche beide direkten Einfluss auf die Sputterrate haben. Dabei bestimmen die Beschleunigungsspannung die Energie der Argonatome und der Strahlstrom die Teilchenstromdichte. Um eine möglichst konstante Abtrage während der Dauer eines Diffusionsexperimentes zu erhalten, müssen die Beschleunigungsspannung und der Strahlstrom zeitlich konstant gehalten werden. In der Diplomarbeit von J. Lehnert [130] wurden die Bedingungen für einen stabilen Betrieb der Ionenquelle untersucht. Dazu wurde der Sputterstrom an einem an der Probenposition befestigten Kupferblech ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) gemessen. Die Ionenquelle wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 600 V und einem Strahlstrom von 55 mA betrieben. Nach 40-minütigem Betrieb konnte eine Abnahme des Sputterstroms auf $2/3$ seines Ausgangswertes festgestellt werden. Dabei könnte es sich um ein messtechnisches Artefakt handeln, da die Möglichkeit besteht, dass sich der Keramikstab während des Sputtervorgangs elektrisch aufgeladen und damit die Feldeigenschaften in der Umgebung des Kupferblechs verändert hat. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, soll in noch ausstehenden Experimenten die Abhängigkeit der Abtrage von der Betriebsdauer der Ionenquelle direkt über die Kratertiefenbestimmung untersucht werden.

8.1.4 Tiefeneichung

Für Radiotracer-Diffusionsmessungen mittels Sputtertechnik ist es erforderlich, die Abtrage in Abhängigkeit der Betriebsparameter der Ionenquelle zu kennen. Dies ist notwendig, um eine genaue Tiefenbestimmung zu erhalten. Grundsätzlich ist bei allen Methoden der Schichtenteilung eine Tiefenbestimmung durch Wägung der Restprobe möglich. Bei einer Sputterfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ und einem Abtrag von $1 \mu\text{m}$ beträgt der Massenverlust im Falle einer CdTe-Probe ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) jedoch nur $0,1 \text{ mg}$. Dies erfordert zunächst einmal die Verfügbarkeit einer entsprechenden Präzisionswaage. Bei der Montage und Demontage der CdTe Probe besteht jedoch die Gefahr, dass Material von der Probe abgetragen wird oder sogar Splitter abbrechen, so dass dieser Massenverlust weitaus größer sein kann als das durch Sputtern abgetragene Material. Als alternatives Verfahren zur Tiefenbestimmung des Sputterkraters bietet sich hier das Weißlichtinterferometer (WLI) an. Mit dem WLI lassen sich außerdem Informationen über die laterale Homogenität des Sputterprozesses gewinnen. Hierfür ist aber eine ausreichende

Reflektivität der Probe erforderlich, was jedoch für CdTe der Fall ist. Mit der WLI lässt sich eine Tiefenauflösung von wenigen nm erreichen. Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise findet sich in Referenz [131].

In der Diplomarbeit von J. Lehnert [130] wurden erste Experimente zur Bestimmung der Abtragrate von CdTe mit dem WLI (Weißlichtinterferometer der Firma ZYGO Corporation) durchgeführt[§]. Dabei wurde festgestellt, dass bei Verwendung einer Lochblende ($\varnothing = 5$ mm) abgestäubtes Probenmaterial während des Sputterns vom Blendenrand im Krater zurückgehalten wurde, was das Ergebnis einer Radiotracer-Diffusionsmessung verfälschen würde. Daraufhin wurde im Folgenden eine halbkreisförmige Blende ($\varnothing = 5$ mm) eingesetzt, so dass auf der vom Sputterstrahl abgewandten Seite kein Blendenrand mehr vorhanden ist (siehe Abbildung 67).

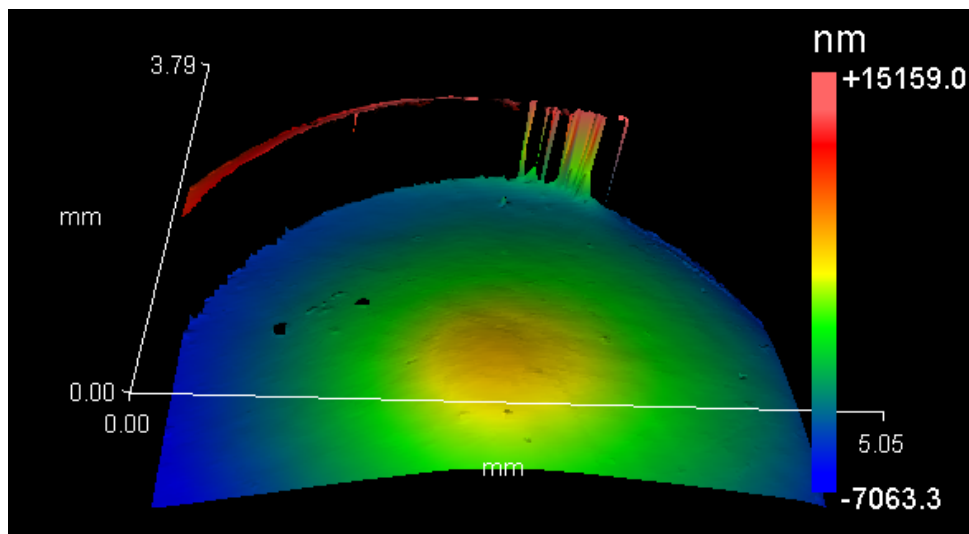


Abbildung 72: 3D-Topografie eines gesputterten CdTe-Kristalls. Die Ionenquelle wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 750 V und einem Strahlstrom von 62 mA betrieben, die Sputterdauer betrug 10 Minuten.

Abbildung 72 zeigt die dreidimensionale Topografie einer gesputterten Probe. Das Tiefenprofil ist in der Falschfarbendarstellung gut zu erkennen. Dabei wurde die Ionenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 750 V und einem Strahlstrom von 62 mA betrieben, die Sputterdauer betrug 10 Minuten. In Abbildung 72 sind drei Bereiche erkennbar. Der rötliche Randbereich (oben links) stellt den Kraterrand dar, der beim Sputtervorgang von der halbkreisförmigen Blende abgedeckt wurde. Die steile Kraterwand ist jedoch nicht sichtbar, da diese im Schattenbereich der Lichtquelle lag und somit nicht vom WLI aufgezeichnet werden konnte. Aus der Farbskala lässt sich eine Kratertiefe von 14 μm ablesen. Unter der Annahme, dass sich die Betriebsbedingungen der Sputterkanone während der 10-minütigen Sputterzeit nicht verändert haben, ergibt sich eine Abtragrate von 1,4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Für dieselbe Probe wurde die Kratertiefe auch über den Massenverlust bestimmt, wobei das dadurch erhaltene

[§] Für die Durchführung der WLI-Aufnahmen bedanke ich mich bei Herrn Michael Hans vom Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes.

Ergebnis von 15 μm gut mit der WLI-Messung übereinstimmt. Der Mittelbereich der Probe, in den Farben blau, grün und gelb, zeigt das Innere des Kraters. Dabei ist eine Wölbung der Probe erkennbar, die in der Probenmitte eine Höhe von etwa 6 μm im Zentrum gegenüber dem Rand erreicht. Diese Wölbung ist, wie eine Vergleichsmessung an einer nicht gesputterten Probe zeigt, schon vor dem Sputtern beim Ausgangsmaterial vorhanden und somit nicht durch das Sputtern selbst verursacht worden.

Abbildung 73 zeigt eine WLI-Messung einer nicht gesputterten CdTe-Probe. Man erkennt deutlich eine gewölbte Oberfläche mit einem Höhenunterschied zwischen Rand und Mitte von etwa 7 μm , also einen vergleichbarer Wert mit dem Höhenunterschied der Wölbung am Kraterboden der gesputterten Probe. Man kann also davon ausgehen, dass der Abtrag durch Sputtern auch bei einer gewölbten Oberfläche gleichmäßig über die gesputterte Probenfläche erfolgt.

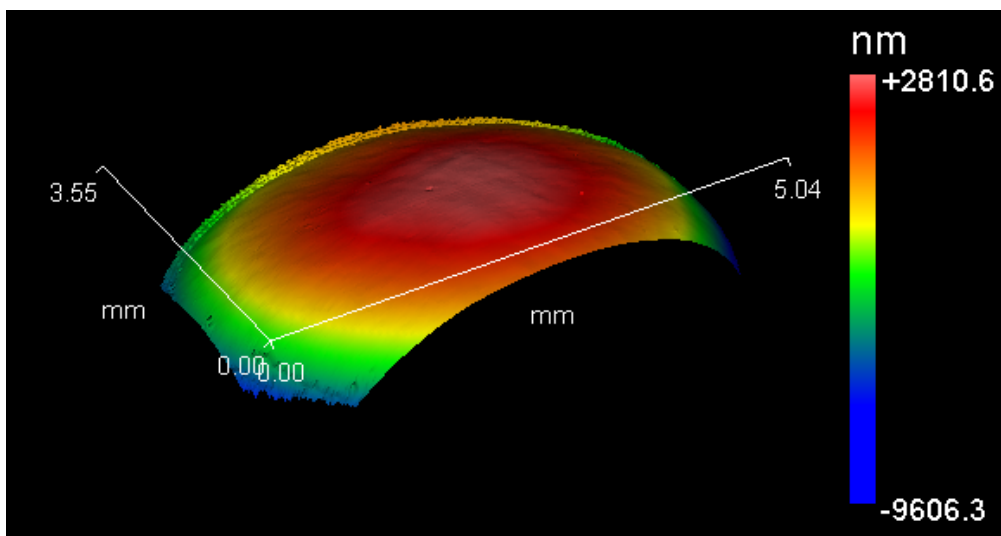


Abbildung 73: 3D-Topografie eines ungesputterten CdTe-Kristalls.

8.1.5 Ablauf eines on-line Diffusionsexperiments

Bevor die Vakuumkammer für Diffusionsexperimente verwendet werden kann, wird das Kapton-Folienband in das Transportsystem eingebaut. Da die Diffusionsexperimente unter Verwendung von kurzlebigen Isotopen mit Halbwertszeiten im Minutenbereich stattfinden, muss das Folienband zwischen den einzelnen Experimenten jedoch nicht gewechselt werden. Zum einen ist das Folienband mit 60 m so lang, dass genügend Foliensegmente für mehrere Experimente vorhanden sind. Zum anderen sollte die Halbwertszeit der untersuchten Isotope so gering sein, dass die besputterten Foliensegmente nach kurzer Zeit keine radioaktive Strahlung mehr aufweisen und wieder besputtert werden können.

Derzeit muss die Probe vor dem Abpumpen der Kammer auf dem Probenhalter montiert werden. Mit dem vorgesehenen Probenmagazin wird zukünftig aber ein Probenwechsel ohne Bruch des Vakuums möglich sein. Die Vakuumkammer wird auf einen Druck von

etwa 10^{-6} mbar abgepumpt, anschließend wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt.

Nachdem der Ofen die Diffusionstemperatur erreicht hat, wird das Ventil zur Beamline geöffnet und die Probe mit der gewünschten Dosis des gewählten radioaktiven Isotops implantiert. Anschließend wird das Ventil zur Beamline wieder geschlossen. Von diesem Zeitpunkt an muss das Diffusionsexperiment innerhalb einiger Halbwertszeiten des implantierten Isotops durchgeführt werden.

Im nächsten Schritt wird die Probe durch den Manipulator in den vorgeheizten Ofen gefahren und für eine definierte Zeit bei der Diffusionstemperatur getempert. Nach Beendigung des Diffusionstemperns wird die Probe durch den Manipulator wieder in die Kammermitte gefahren.

Es folgt der Schichtabtrag durch Sputtern mit Argon-Ionen. Nach einer definierten Sputterdauer, welche die Dicke der abgetragenen Schicht definiert, wird die Ionenquelle abgeschaltet und das besputterte Folienband zur Position des Germaniumdetektors gefahren. Während der Aktivitätsmessung kann die Ionenquelle im Prinzip wieder angeschaltet und eine weitere Schicht abgesputtert werden.

Die maximal zur Verfügung stehende Zeit für ein Diffusionsexperiment mit kurzlebigen radioaktiven Isotopen ist begrenzt durch die Halbwertszeit des verwendeten Isotops und beträgt in etwa zehn Halbwertszeiten. Möchte man z.B. Diffusionsmessungen mit dem Isotop ^{13}N ($T_{1/2} = 9,96$ min) durchführen, so ergibt sich für das Diffusionsexperiment eine Gesamtdauer von etwa 100 Minuten nach der Implantation. In dieser Zeit muss die Probe getempert sowie die Messung des Diffusionsprofils durchgeführt werden. Die Dauer der Messung des Diffusionsprofils ist abhängig von der Anzahl der Messpunkte, der Dauer der Schichtenteilung sowie der Dauer der Aktivitätsbestimmung des Radiotracers für die Einzelschichten. Die Dauer der Schichtenteilung ist wiederum abhängig von der Sputterzeit, welche zusammen mit der Sputterrate die Dicke der abgesputterten Einzelschicht bestimmen. Durch Implantation einer ausreichend hohen Dosis des Tracers zu Beginn des Diffusionsexperiments kann die Dauer der Aktivitätsbestimmung der Einzelschichten minimiert sowie die Dauer der Diffusionszeit im Ofen kompensiert werden, sofern eine ausreichende Strahlstromstärke des radioaktiven Isotops bereitgestellt werden kann.

Um die Dauer eines Experiments an die Halbwertszeit des verwendeten Radiotracers anzupassen, muss also vor dem Diffusionsexperiment eine geeignete Kombination aus implantierter Dosis des Radiotracers, Diffusionszeit, Sputterrate sowie Sputterzeit ausgewählt werden. Dabei soll auch eine ausreichende Anzahl von Messpunkten erreicht werden.

8.1.6 Messung des Implantationsprofils von ^{111}In in CdTe

Um das Zusammenspiel aller Komponenten der on-line Diffusionskammer und insbesondere die Genauigkeit der Schichtenteilung mittels Ionenstrahlen sowie der

Aktivitätsbestimmung über den Germaniumdetektor zu testen, wurde in Saarbrücken das Implantationsprofil von ^{111}In ($T_{1/2} = 2,8$ Tage) in CdTe gemessen.

Die Implantation erfolgte am Ionenbeschleuniger IONAS der Georg-August-Universität Göttingen mit einer Implantationsenergie von 400 keV**. Die Tiefenverteilung des implantierten Isotops wurde mit dem Programm SRIM2010 für die Energie von 400 keV berechnet [91] und ist in Abbildung 68 als rote Linie dargestellt. Die mittlere Eindringtiefe des Implantationsprofils beträgt $R_p = 132$ nm mit einer Halbwertsbreite (HWHM) von $\Delta R_p = 65$ nm.

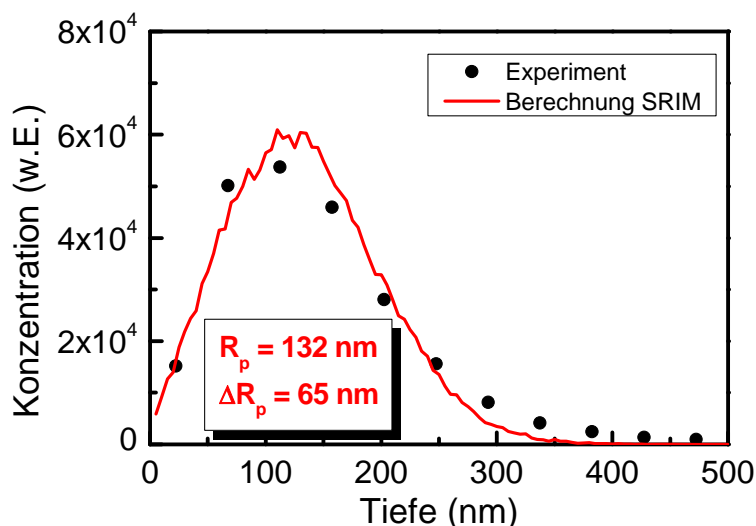


Abbildung 74: Implantationsprofil von ^{111}In (400 keV) in CdTe (schwarze Kreise). Die durchgezogene, rote Linie stellt eine Berechnung des Implantationsprofils mit dem Programm SRIM 2010 dar [91].

Die experimentelle Bestimmung des Implantationsprofils ist in Abbildung 74 dargestellt (schwarze Kreise). Die Ionenquelle wurde dabei mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einem Strahlstrom von 12 mA betrieben. Da die Sputterrate bei diesen Betriebsparametern nicht bekannt war, wurde zu deren Bestimmung die Tiefenskala der experimentellen Daten an die durch SRIM berechnete Kurve (rote Linie) angepasst. Durch diese Skalierung ergibt sich eine Schichtdicke von 45 nm pro abgesputtertes Segment. Da die Ionenquelle pro abgesputtertes Segment für 30 Sekunden betrieben wurde, erhält man für die oben angegebenen Parameter eine Abtragerate von 90 nm/min. Die Konzentrationsbestimmung der ^{111}In -Atome je Foliensegment erfolgte durch einen Germaniumdetektor über den Nachweis der 245 keV Zerfallsstrahlung und nahm drei Minuten pro Foliensegment in Anspruch. Da insgesamt 11 Messpunkte aufgenommen wurden, hat die gesamte Messung des Diffusionsprofils etwa 40 Minuten gedauert. Die Anlage wurde dabei über das LabView-Programm bedient, mit Ausnahme der Ionenquelle, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht in das LabView-Programm integriert war. Es zeigt sich, dass schon in diesem zum Teil noch manuellen Betrieb Diffusionsmessungen mit Isotopen der Halbwertszeiten unter einer Stunde wie z.B. ^{38}Cl ($T_{1/2} = 37,3$ min) und

** Für die Durchführung der Implantation bedanke ich mich bei Herrn Dr. Uhrmacher und Herrn Jürgens vom II. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

^{11}C ($T_{1/2} = 20,38$ min) möglich sein werden, da die Gesamtdauer eines Diffusions-experiments auf etwa zehn Halbwertszeiten des verwendeten Isotops ausgedehnt werden kann. Für einen automatischen Ablauf der Anlage wurde in der Zwischenzeit an einer erweiterten Version des LabView Programms gearbeitet, bei dem alle Komponenten durch das Programm gesteuert werden können. Dies wird die Messdauer weiter verkürzen und die Verwendung von Isotopen mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten wie z.B. ^{13}N ($T_{1/2} = 9,96$ min) und ^{29}Al ($T_{1/2} = 6,6$ min) für Diffusionsmessungen ermöglichen.

8.1.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde unter Anderem der Aufbau der on-line Diffusionskammer realisiert, die nun für erste Experimente an ISOLDE nutzbar ist. Die Komponenten und deren Zusammenspiel wurden erfolgreich auf ihre Funktionsfähigkeit getestet und lassen sich über ein LabView Programm ansteuern. Insbesondere wurde für ausgewählte Betriebsparameter der Ionenquelle eine Tiefeneichung der beim Sputterprozess entstehenden Krater im Probenmaterial durchgeführt. Dabei wurde die Kratertiefe der Proben mit der Weißlichtinterferometrie analysiert. Darüber hinaus wurde in einem Testexperiment das Implantationsprofil von ^{111}In (400 keV) in CdTe gemessen. Obwohl die Ionenquelle bei diesem Testexperiment noch nicht in das LabView-Programm integriert war, konnte das Experiment in etwa 40 Minuten durchgeführt werden, so dass im Prinzip Diffusionsprofile von Isotopen mit Halbwertszeiten unter einer Stunde (z.B. ^{38}Cl oder ^{11}C) messbar sein werden. In der Zwischenzeit wurde an einer erweiterten Version des LabView Programms gearbeitet, in dem alle Komponenten integriert sind und der automatische Ablauf der Anlage ermöglicht wird. Dies dürfte die Dauer der Konzentrations-Tiefen-Bestimmung auf etwa 15-20 min verringern, so dass in Zukunft Diffusionsprofile von Isotopen mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten (wie z.B. ^{13}N oder ^{29}Al) messbar sein sollten. Die on-line Diffusionskammer ist also bereit, um an ISOLDE Diffusionsmessungen mit Radiotracern mit Halbwertszeiten im Minutenbereich durchzuführen. Mit der Erweiterung der on-line Diffusionskammer um das Probenwechselmagazin werden zukünftig umfangreiche Messreihen mit mehreren Proben effizient durchgeführt werden können.

Literaturverzeichnis

- 1 J. Bardeen and W. H. Brattain. The Transistor, A Semi-Conductor Triode. *Physical Review* **74**, 230-231 (1948).
- 2 J. Qiu, H. Cheng, J. M. DePuydt and M. A. Haase. Recent developments in the MBE growth of wide bandgap II – VI semiconductors for laser diodes and LEDs. *Journal of Crystal Growth* **127**, 279-286 (1993).
- 3 Y. Harada, K. Ando, S. Nakagawa, H. Sakamoto, T. Abe and H. Kasada. Current-pulse-width control of degradation in II-VI and III-N compound blue-UV-white LEDs. *physica status solidi (c)* (2012).
- 4 W. Wettling. *Phys. Bl.* **53**, 1197 (2005).
- 5 R. W. Miles, K. M. Hynes and I. Forbes. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **51**, 1 (2005).
- 6 A Rogalski. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook. *Reports on Progress in Physics* **68**, 2267 (2005).
- 7 Antoni Rogalski. Infrared detectors: an overview. *Infrared Physics & Technology* **43**, 187-210 (2002).
- 8 Csaba Szeles. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications. *physica status solidi (b)* **241**, 783-790 (2004).
- 9 D. S. McGregor and H. Hermon. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **395**, 101-124 (1997).
- 10 Y. Eisen and A. Shor. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma ray detectors. *Journal of Crystal Growth* **184–185**, 1302-1312 (1998).
- 11 Adolf Fick. Über Diffusion. *Annalen der Physik und Chemie* **170**, 59-86 (1855).
- 12 F. Wagner. *Durch intrinsische Defekte induzierte Uphill-Diffusion von Ag und Cu in CdTe*, Universität des Saarlandes, (2008).
- 13 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas and The ISOLDE Collaboration. Internal Drift Effects on the Diffusion of Ag in CdTe. *J. Electr. Mat.* **35**, 1350 (2006).
- 14 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert and The ISOLDE Collaboration. The role of Intrinsic Defects for the Diffusion of Ag and Cu in CdTe. *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, 491-498 (2005).
- 15 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert and The ISOLDE Collaboration. The unusual influence of intrinsic defects on the diffusion of Ag and Cu in CdTe. *Physica B* **340-342**, 275-279 (2003).
- 16 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert and The ISOLDE Collaboration. Anomalous Diffusion Profiles of Ag in CdTe due to Chemical Self-Diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 25901-25904 (2005).
- 17 F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas and ISOLDE Collaboration. Thermodynamic properties of defects in CdTe as derived by diffusion experiments. *Physica B* **401-402**, 286-290 (2007).
- 18 L.S. Darken. Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition. *Trans. AIME* **180**, 430-438 (1948).
- 19 H. Zimmermann, R. Boyn, C. Albers, K.W. Benz, D. Sinerius, C. Eiche, B.K. Meyer and D.M. Hoffmann. State and distribution of point defects in doped and undoped Bridgman-grown CdTe single Crystals. *J. Cryst. Growth* **128**, 593-598 (1993).
- 20 H. Alawadhi, I. Miotkowski, A. Lewicki, A.K. Ramdas, S. Miotkowska and M. McElfresh. Magnetic susceptibility and compositional dependence of the energy gap in Cd_{1-x}Co_xTe. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 4611-4620 (2002).
- 21 H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár and L.L. Chang. Magnetotransport properties of *p*-type (In,Mn)As diluted magnetic II-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2644 (1992).

- 22 H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- 23 A. Hauray, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl and Y. Merle d'Aubigné. Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511-514 (1997).
- 24 H. Alawadhi, I. Miotkowski, V. Souw, M. McElfresh and A.K. Ramdas. Excitonic Zeeman effect in the zinc-blende II-VI diluted magnetic semiconductors $Cd_{1-x}Y_xTe$ ($Y = Mn, Co, \text{ and } Fe$). *Phys. Rev. B* **63**, 155201 (2001).
- 25 S. Miotkowska, E. Dynowska, I. Miotkowski, H. Alawadhi, A. Lewicki, P.A. Metcalf and A.K. Ramdas. Solubility and Segregation of Co in CdTe-Based Ternary and Quaternary Alloys. *Acta Physica Polonica A* **101**, 735-741 (2002).
- 26 M. Roumié, M. Hageali, K. Zahraman, B. Nsouli and G. Younes. Characterization of electroless Au, Pt and Pd contacts on CdTe and ZnTe by RBS and SIMS techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **219–220**, 871-874 (2004).
- 27 M. Hage-Ali, M. Ayoub, F. Lmaï, M. RoumiÉ, K. Zahraman, B. Nsouli and M. Sowinska. in *IEEE Trans. Nucl. Sci.* *51*. pp. 1875-1880 - vol.1851 (Nuclear Science, IEEE Transactions on, international).
- 28 B.O. Wartlick, C. Blanchard and J.F. Barbot. Study of silver and copper diffusion in p-type $Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te$ and CdTe by capacitance measurements. *Mat. Sci. Eng. B* **71**, 254-257 (2000).
- 29 Igor Lyubomirsky, M.K. Rabinal and David Cahen. Room-temperature detection of mobile impurities in compound semiconductors by transient ion drift. *J. Appl. Phys.* **81**, 6684 (1997).
- 30 R. Krause-Rehberg, H. Zimmermann, A. Klimatow and Th. Drost. Occupation of the Cd vacancy site in CdTe by diffusing silver atoms observed by positron annihilation. *Phys. Stat. Sol. A* **134**, K45-K47 (1992).
- 31 H. Wolf, F. Wagner, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas and The ISOLDE Collaboration. Drift-Diffusion of Highly Mobile Dopants in CdTe. *Diffusion Fundamentals* **8**, 3.1-3.8 (2008).
- 32 H. Wolf, J. Kronenberg, F. Wagner and Th. Wichert. Pre-requisites for the formation of unusual diffusion profiles in II–VI semiconductors. *physica status solidi (b)* **247**, 1405-1408 (2010).
- 33 Arturo Morales-Acevedo. Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives. *Solar Energy* **80**, 675-681 (2006).
- 34 B.M. Trafas, H.M. Meyer, C.M. Aldao, R.L. Siefert, F. Xu and J.H. Weaver. CdTe(110) interface formation with reactive and nonreactive overlayers: Al, Ti, Pd, Ag, Au In, and Ce. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2055-2060 (1990).
- 35 D.J. Friedman, I. Lindau and W.E. Spicer. Noble-metal - CdTe interface formation. *Phys. Rev. B* **37**, 731 (1988).
- 36 V. Ostheimer. *PAC-Untersuchung zur Bildung atomarer Defektkomplexe und zum Einbau von Dotieratomen in II-VI Halbleitern*, Universität des Saarlandes, (2001).
- 37 H. Wolf, M. Deicher, V. Ostheimer, A. Rodriguez Schachtrup, N.A. Stolwijk, Th. Wichert and The ISOLDE Collaboration. The strange diffusivity of Ag atoms in CdTe. *Physica B* **308-310**, 963-966 (2001).
- 38 F. Wagner, H. Wolf, Th. Wichert and ISOLDE Collaboration. in *1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids*. 799-804 (University of Aveiro, Aveiro, 2005).
- 39 M.G. Williams, R.D. Tomlinson and M.J. Hampshire. X-ray determination of the lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in the temperature range 20—420°C. *Solid State Commun.* **7**, 1831-1832 (1969).
- 40 S. Larach, R.E. Shrader and C.F. Stocker. Anomalous Variation of Band Gap with Composition in Zinc Sulfo- and Seleno-Tellurides. *Phys. Rev.* **108**, 587 (1957).

- 41 R. Grill and A. Zappettini. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **48/49**, 209 (2004).
- 42 L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- 43 A.R. Allnatt and A.B. Lidiard. in *Atomic Transport in Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- 44 Su-Huai Wei and S.B. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).
- 45 G.F. Neumark. Defects in wide band gap II-VI crystals. *Mat. Sci. Eng. R* **21**, 1-46 (1997).
- 46 R. Grill, J. Franc, P. Höschl, E. Belas, I. Turkevych, L. Turjanska and P. Moravec. Semiinsulating CdTe. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **487**, 40-46 (2002).
- 47 R.N. Bhargava. The role of impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconductors. *J. Cryst. Growth* **59**, 15-26 (1982).
- 48 U. Gosele, W. Frank and A. Seeger. Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon. *Applied Physics* **23**, 361-368 (1980).
- 49 T.Y. Tan and U. Gösele. *Diffusion in Semiconductors*. (Springer Verlag, 2005).
- 50 F. C. Frank and D. Turnbull. Mechanism of diffusion of copper in germanium. *Physical Review* **104**, 617-618 (1956).
- 51 F.H. Huang and H.B. Huntington. Diffusion of Sb^{124} , Cd^{109} , Sn^{113} and Zn^{65} in tin. *Phys. Rev. B* **9**, 1479 (1974).
- 52 S.G. Jahn, The ISOLDE Collaboration, H. Hofsäss, M. Restle, C. Ronning, H. Quaintel, K. Bharuth-Ram and U. Wahl. Thermal stability of substitutional Ag in CdTe. *J. Cryst. Growth* **161**, 172 (1996).
- 53 H. Mehrer. in *Diffusion in Solids* (Springer Verlag, Berlin, 2007).
- 54 A.S. Nowick and G. Murch. *Diffusion in Crystalline Solids*. (1984).
- 55 S.M. Sze. *Semiconductor devices, physics and technology*. (John Wiley & Sons, 2002).
- 56 R. Grill, L. Turjanska, J. Frank, E. Belas, I. Turkevych and P. Höschl. Chemical Self-Diffusion in CdTe. *Phys. Stat. Sol. B* **229**, 161 (2002).
- 57 E. Molva, J. P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot and G. Neu. Excited states of Ag and Cu acceptors in CdTe. *Solid State Communications* **44**, 351-355 (1982).
- 58 M.A. Berding. Native defects in CdTe. *Phys. Rev. B* **60**, 8943 (1999).
- 59 T. Voss, A. Strohm, St. Matics, P. Scharwaechter and W. Frank. A Novel Technique for Measuring Diffusivities of Short-Lived Radioisotopes in Solids. *Z. Metallkd.* **93**, 1077 (2002).
- 60 T.G.M. Van Den Belt and J.H.W. De Wit. The Diffusion of Platinum and Gold in Nickel Measured by Rutherford Backscattering Spectrometry. *Thin Solid Films* **109**, 1-10 (1983).
- 61 G.M. Hood, T. Larson, J.A. Jackman, R. Belec, R.J. Schulz and J.L. Whitton. Solute diffusion in α -Zr: Rutherford backscattering and secondary-ion mass spectrometry study. *Phil. Mag.* **A 63**, 937-947 (1991).
- 62 G. De Roos, J.M. Fluit, L.A.M. Hermans and J.W. Geus. Investigation of the Interaction of Precipitating Nickel(II) Hydroxide with Silica Surfaces by Rutherford Back Scattering (RBS). *Z. anorg. allg. Chem.* **449**, 115-126 (1979).
- 63 G. Amsel, G. Béranger, B. De Gélas and P. Lacombe. Use of the Nuclear Reaction $\text{O}^{16}(d,p)\text{O}^{17}$ to Study Oxygen Diffusion in Solids and its Application to Zirkonium. *J. Appl. Phys.* **39**, 2246 (1968).
- 64 G. Amsel and B. Maurel. High Resolution Techniques for Nuclear Reaction Narrow Resonance Width Measurements and for Shallow Depth Profiling. *Nucl. Inst. Meth.* **218**, 183-196 (1983).
- 65 H.J. Leamy. Charge collection scanning electron microscopy. *J. Appl. Phys.* **53**, R51-R80 (1982).
- 66 J.I. Hanoka and R.O. Bell. Electron Beam Induced Currents in Semiconductors. *Ann. Rev. Mat. Sci.* **11**, 353-380 (1981).

- 67 N.A. Stolwijk, W. Frank, J. Hölzl, S.J. Pearton and E.E. Haller. Diffusion and solubility of copper in germanium. *J. Appl. Phys.* **57**, 5211-5219 (1984).
- 68 T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hofijk and W. Vandervorst. Characterization of electrically active dopant profiles with spreading resistance probe. *Mat. Sci. Eng. R* **47**, 123-206 (2004).
- 69 N V Sochinskii, M D Serrano, V N Babentsov, N I Tarbaev, J Garrido and E Dieguez. Short-time annealing of as-grown p-CdTe wafers. *Semiconductor Science and Technology* **9**, 1713 (1994).
- 70 P. Horodyský, E. Belas, J. Franc, R. Grill, P. Hlíděk and A. L. Tóth. Photoluminescence mapping of p-to-n conversion in CdTe by annealing in Cd atmosphere. *physica status solidi (c)* **2**, 1189-1193 (2005).
- 71 R.F. Gerten. *Analyse von Diffusionsprofilen mittels Photolumineszenzspektroskopie* Diplomarbeit thesis, Universität des Saarlandes, (2008).
- 72 Robert Gerten, Florian Strauß, Herbert Wolf, Manfred Deicher and Thomas Wichert. Profiling unusual diffusion by scanning photoluminescence. *physica status solidi (c)* (2012).
- 73 J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark. (Pergamon Press, New York, 1985).
- 74 A. Mahsur, H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Overhof and H. Mehrer. Point defects in silicon after zinc diffusion—a deep level transient spectroscopy and spreading-resistance profiling study. *Semicond. Sci. Technol* **14**, 435 (1999).
- 75 P. Williams. Secondary Ion Mass Spectrometry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15**, 517 (1985).
- 76 H.P. Macht and V. Naundorf. Direct measurement of small diffusion coefficients with secondary ion mass spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **53**, 7551 (1982).
- 77 H. Mehrer. in *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series Vol. III/26* (Springer Verlag, 1990).
- 78 A.C.S. Sabioni, A.M.J.M. Daniel, W.A.A. Macedo, M.D. Martins, A.M. Huntz, F. Jomard and A.I.C. Persiano. First Study of Iron Self-Diffusion in Fe₂O₃ Single Crystals by SIMS. *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, 277-281 (2005).
- 79 J. Gróh and G. v. Hevesy. Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit von geschmolzenen Bleis. *Ann. d. Phys.* **65**, 218 (1920).
- 80 D. Graham. Tracer Diffusion Studies on Metals Using a Microtom. *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 897 (1969).
- 81 N. M. Steward, E. D. Jones and J. B. Mullin. Use of anodic oxidation as a sectioning technique for diffusion measurements in cadmium telluride. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron* **3**, 211 (1992).
- 82 J. Kärger, P. Heitjans and R. Haberlandt. in *Diffusion in Condensed Matter* (Vieweg, 1998).
- 83 P. Sigmund. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **184**, 383-416 (1969).
- 84 Rainer Behrisch and Wolfgang Eckstein. Vol. 110 *Topics in Applied Physics* 1-20 (Springer Berlin / Heidelberg, 2007).
- 85 H. Oechsner. Untersuchungen zur Festkörperbestäubung bei schiefwinkligem Ionenbeschuß polykristalliner Metalloberflächen im Energiebereich um 1 keV. *Z. Physik* **261**, 37-58 (1973).
- 86 P. Höschl, Yu.M. Ivanov, E. Belas, J. Franc, R. Grill, P. Hlíděk, P. Moravec, M. Zvára, H. Sitter and A.L. Toth. Electrical and luminescence properties of (CdZn)Te single crystals prepared by the vertical gradient freezing method. *J. Cryst. Growth* **184/185**, 1039-1043 (1998).
- 87 M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Webel, J. Ludwig and K.W. Benz. Characterization of CdTe crystals grown by the Vertical Bridgman method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **509**, 70-75 (2003).
- 88 <http://isolde.web.cern.ch/ISOLDE/>.
- 89 Erich Kugler. The ISOLDE facility. *Hyperfine Interactions* **129**, 23-42 (2000).
- 90 C.M. Lederer and V.S. Shirley. in *Table of Isotopes* (John Wiley & Sons, New York, 1978).

- 91 J.F. Ziegler, M.D. Ziegler and J.P. Biersack. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Solids (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 1818-1823 (2010).
- 92 R.C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd edn, (CRC PRESS, 1982).
- 93 H.F. Schaake, J.H. Tregilgas, J.D. Beck and M.A. Kinch. Observation of a new gettering mechanism in (Hg,Cd)Te. *Solid State Commun.* **50**, 133-136 (1984).
- 94 H.F. Schaake, J.H. Tregilgas, J.D. Beck, M.A. Kinch and B.E. Gnade. The effect of low temperature annealing on defects, impurities, and electrical properties of (Hg,Cd)Te. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 143-149 (1984).
- 95 E. D. Jones, N. M. Steward and J.B. Mullin. Studies on the self-diffusion of cadmium in cadmium telluride in the temperature range 350-650°C using anodic oxidation. *J. Cryst. Growth* **130**, 6 (1993).
- 96 P.M. Borsenberger and D.A. Stevenson. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1277 (1968).
- 97 R.C. Whelan and D. Shaw. in *II-VI semiconducting compounds* (ed D.G. Thomas) (Benjamin, 1967).
- 98 S.S. Chern and F.A. Kröger. The Defect Structure of CdTe: Self-Diffusion Data. *J. Solid State Chem.* **14**, 44 (1975).
- 99 S.S. Chern and F.A. Kröger. Chemical Self Diffusion in CdTe. *J. Solid State Chem.* **14**, 299 (1975).
- 100 M.U. Ahmed and E. D. Jones. in *Properties of narrow gap cadmium based compounds* (ed Peter Capper) 466 (INSPEC, 1994).
- 101 Yu. V. Rud' and K.V. Sanin. *Inorg. Mat. (USA)* **10**, 839 (1974).
- 102 Yu. V. Rud' and K.V. Sanin. *Soviet Physics - Semiconductors* **6**, 764 (1972).
- 103 K. Zanio. *J. Appl. Phys.* **41**, 1935 (1970).
- 104 E. D. Jones and J.C. Clark. in *Properties of narrow gap cadmium based compounds* (ed Peter Capper) Ch. B4.3, (INSPEC, 1994).
- 105 J.C. Clark and E. D. Jones. in *Properties of narrow gap cadmium based compounds* (ed Peter Capper) Ch. B4.4, (INSPEC, 1994).
- 106 D. Shaw. Diffusion mechanism in II-VI materials. *J. Cryst. Growth* **86**, 778-796 (1988).
- 107 E.D. Jones, N.M. Stewart and J.B. Mullin. The diffusion of copper in cadmium telluride. *J. Cryst. Growth* **117**, 244-248 (1992).
- 108 H.H. Woodbury and M. Some. Some Diffusion and Solubility Measurements of Cu in CdTe. *J. Appl. Phys.* **39**, 5485-5488 (1968).
- 109 O.E. Panchuk, V.I. Grytsiv and D.P. Belotskii. Diffusion of Cu in CdTe. *Inorg. Mat.* **11**, 1510 (1975).
- 110 M. Hage-Ali, I.V. Mitchell, J.J. Grob and P. Siffert. Heavy element diffusion in Cadmium Telluride. *Thin Solid Films (Switzerland)* **19**, 409-418 (1973).
- 111 A. Musa, J.P. Ponpon, J.J. Grob, M. Hage-Ali, R. Stuck and P. Siffert. Properties of electroless gold contacts on p-type cadmium telluride. *J. Appl. Phys.* **54** 3260 (1983).
- 112 I. Teramoto and Sh. Takayangi. Behaviour of Gold in Cadmium Telluride Crystals. *J. Soc. Jpn (Japan)* **17**, 1137-1141 (1962).
- 113 W. Akutagawa, D. Turnbull, W.K. Chu and J.W. Mayer. Solubility and lattice location of Au in CdTe by Backscattering Techniques. *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 521-528 (1975).
- 114 E. Belas, J. Franc, R. Grill, A. Toth, P. Horodysky, P. Moravec and P. Höschl. Regular and anomalous-type conversion of p-CdTe during Cd-rich annealing. *J. Electron. Mater.* **34**, 957-962 (2005).
- 115 R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Höschl, B. Nahlovskyy, P. Moravec, P. Fochuk, Y. Verzhak and O. Panchuk. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **54**, 792 (2007).
- 116 P. Fochuk, R. Grill, O. Kopach, A. Bolotnikov, E. Belas, M. Bugar, G. Camarda, W. Chan, Y. Cui, A. Hossain, K. H. Kim, I. Nakonechnyj, O Panchuk, G. Yang and R. B. James. Elimination of Inclusions in Cd_{1-x}Zn_xTe Crystals by Short-term Thermal Annealing. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **59**, 256-263 (2012).
- 117 D.A. Stevenson. in *Atomic Diffusion in Semiconductors* (ed D. Shaw) (Plenum Press, London and New York, 1973).

- 118 Robert W. Jansen and Otto F. Sankey. Theory of relative native- and impurity-defect abundances in compound semiconductors and the factors that influence them. *Physical Review B* **39**, 3192 (1989).
- 119 E. Belas, M. Bugar, R. Grill, P. Horodysky, R. Fes, J. Franc, P. Moravec, Z. Matej and P. Hoschl. Elimination of inclusions in (CdZn)Te substrates by post-grown annealing. *J. Electron. Mater.* **36**, 1025-1030 (2007).
- 120 R.F. Gerten. Personal communication. (2011).
- 121 D.J. Friedman, G.P. Carey, I. Lindau and W.E. Spicer. Effect of different cation-anion bond strengths on metal-ternary-semiconductor interface formation: Cu/Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te and Cu/CdTe. *Phys. Rev. B* **34**, 5329 (1986).
- 122 I.M. Vitomirov, S. Chang, L.J. Brillson, D.F. Rioux, S. Sivananthan and J.P. Faurie. Au interfaces with epitaxially grown CdTe(111): Chemistry and barrier heights. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 966-970 (1991).
- 123 B. Späth. *Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften*, Technischen Universität Darmstadt, (2007).
- 124 Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen*. Vol. II (Springer, 1960).
- 125 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science* **287**, 1019-1022 (2000).
- 126 J.L. Paustrat and N. Magnea. *Properties of narrow gap cadmium-based compounds*. (INSPEC, 1994).
- 127 F. Wenwer, A. Gude, G. Rummel, M. Eggersmann, T. Zumkley, N.A. Stolwijk and H. Mehrer. A universal ion-beam-sputtering device for diffusion studies. *Meas. Sci. Technol.* **7**, 632-640 (1996).
- 128 P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, Nieminen A., T. Voss, C. Grodon, I. Riihimäki, M. Kummer, J. Äystö, P. Dendooven, J. Räisänen, W. Frank and The ISOLDE Collaboration. Self-Diffusion of ³¹Si and ⁷¹Ge in Relaxed Si_{0.20}Ge_{0.80} Layers. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 085902 (2002).
- 129 A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen and J. Räisänen. Self-difusion of ⁷¹Ge and ³¹Si in Si-Ge alloys. *Z. Metallk.* **93**, 737 (2002).
- 130 J. Lehnert. *Diffusionsexperimente in CdTe mit kurzlebigen Radiotraceren an ISOLDE* Diplomarbeit thesis, Universität des Saarlandes, (2010).
- 131 C. Daniel and F. Mücklich. *Prakt. Metallorg. Sonderb.* **35**, 405-410 (2004).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Doktorarbeit auf vielfältige Weise unterstützt und dadurch zum Gelingen dieses Werkes beigetragen haben.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert meinen Dank aussprechen. Er ermöglichte mir die Durchführung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl und stand mir während der Zeit in seiner Arbeitsgruppe mit zahlreichen Anregungen zur Seite, die meiner Arbeit immer wieder neue Impulse gegeben haben.

Ein besonderes Dankeschön geht an Herrn Dr. Herbert Wolf für seine engagierte Betreuung, für seine Unterstützung bei experimentellen Problemen, bei der Interpretation der erzielten Ergebnisse sowie für seine Bereitschaft, zentrale Teile dieser Arbeit Korrektur zu lesen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danke ich den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe.

Besonderer Dank gilt den Lehrstuhlsekretärinnen Frau Michel und Frau Müller für ihre tatkräftige Hilfe bei verwaltungstechnischen und organisatorischen Fragen.

Prof. R. Grill und seiner Arbeitsgruppe an der Karls Universität in Prag sowie Herrn P.D. Fiederle und seiner Arbeitsgruppe an der Universität Freiburg gilt mein Dank für die zur Verfügung gestellten Proben.

Dr. Karl Johnston an ISOLDE / CERN in Genf danke ich für die große Hilfe und Koordination der vielen Strahlzeiten.

Den Mitarbeitern/innen des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn danke ich für die Implantationen von ^{111}Ag .

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Freundin Julia, die mit ihrer Geduld und ihrem Verständnis ganz besonders zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Zuletzt danke ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich während der gesamten Studienzeit unterstützt und mir durch ihr Verständnis den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift