

Analyse zur Bildung atomarer Defektkomplexe nach Dotierung von Cadmium-Tellurid und Zink-Oxid

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

von
Dipl.-Phys. Muhammed Türker

Saarbrücken
2012

Tag des Kolloquiums

19. September 2012

Dekan

Prof. Dr. H. Seidel

Mitglieder des Prüfungsausschusses

Prof. Dr. U. Hartmann (Vorsitzender)

Prof. Dr. Th. Wichert (Doktorvater)

Prof. Dr. R. Pelster (Zweitgutachter)

Dr. A. Leschhorn (Akademischer Mitarbeiter)

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 28. September 2012

Muhammed Türker

Kurzfassung

Für den technologischen Einsatz von Halbleitern ist die Realisierung von Elektronen- und Löcherleitung mit hoher Ladungsträgerkonzentration im jeweiligen Halbleiter durch Dotierung mit Fremdatomen essentiell, wobei für gewöhnlich II-VI Halbleiter einen Ladungstyp favorisieren. Dieses Asymmetrieproblem in der Dotierung kann die Ursache in der Kompensation durch intrinsische Defekte wie z. B. Leerstellen oder durch extrinsische Defekte (Fremdatome) haben.

Der Forschungsgegenstand dieser Arbeit ist die Analyse von Defektkomplexen anhand der Dotierung der Halbleiter CdTe und ZnO mit radioaktiven und stabilen Isotopen. Zum einen ist das Gruppe-III Element In auf einem Cd-Gitterplatz ein Donator, wobei DX-Zentren als ein Kompensationsmechanismus die erwünschte Wirkung der n-Dotierung reduzieren. Zum anderen bilden sich nach der Kodotierung von ZnO mit dem Gruppe-III Element In als Donator und einem Gruppe-V Element als Akzeptor Donator-Akzeptor-Komplexe, um eine höhere Ladungsträgerkonzentration bei der p-Dotierung zu erreichen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der DX-Zentren bzw. der Donator-Akzeptor-Komplexe in den beiden II-VI Halbleitern CdTe und ZnO bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften auf atomarer Ebene. Ein geeignetes Werkzeug ist die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC), die sich der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment eines radioaktiven Isotops und dem elektrischen Feldgradienten in der unmittelbaren Nähe des jeweiligen Kerns bedient.

Abstract

Manipulating the electrical conductivity by doping with foreign atoms, pure semiconductors get suitable for electronic applications. The realization of different carrier types with high carrier concentration is an essential requirement in the respective semiconductor. As a result of the doping process defects may form leading to difficulties in n-type or p-type doping. So usually some II-VI semiconductors favor one carrier type. A potential cause of this asymmetrical doping problem might be the compensation of the dopants by intrinsic defects (e.g., vacancies) or extrinsic defects (foreign atoms).

The object of this research is the analysis of defect complexes by doping the semiconductors CdTe and ZnO with radioactive and stable isotopes. This includes on the one hand the n-type doping of CdTe with the group-III element In as donor, whereby DX-centers as a possible compensation mechanism limit the achievable n-type carrier concentration, and on the other hand the p-type doping of ZnO by codoping with the group-III element In as donor and a group-V element as acceptor leads to donor-acceptor-complexes enhancing the p-type carrier concentration.

The goal of this work is the study of the structure of DX-centers and donor-acceptor complexes in the II-VI semiconductors CdTe and ZnO on an atomic level. A suitable tool is the perturbed $\gamma\gamma$ angular correlation (PAC) using the hyperfine interaction between the nuclear quadrupole moment of a radioactive isotope and the electrical field gradient in the close neighborhood of the respective nucleus.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Eigenschaften der II-VI Halbleiter CdTe und ZnO	5
2.1 Eigenschaften von CdTe.....	6
2.2 Eigenschaften von ZnO	7
2.3 Dotierung.....	9
3 Bildung von Defektkomplexen.....	11
3.1 n-Dotierung von CdTe.....	12
3.1.1 DX-Zentren in Indium dotiertem CdTe.....	12
3.1.2 PPC-Effekt und das LLR-Modell	13
3.2 p-Dotierung von ZnO	15
3.2.1 Donator-Akzeptor Kodotierung.....	16
3.2.2 Messungen zur Kodotierung in der Literatur	16
4 Messmethoden.....	19
4.1 Gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation.....	19
4.1.1 Elektrische Quadrupolwechselwirkung.....	21
4.1.2 Theorie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation	23
4.1.3 Messung der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation.....	26
4.1.4 Eigenschaften der PAC-Sonden	31
4.2 Elektrische Messungen	34
4.2.1 Metall-Halbleiter-Kontakt	34
4.2.2 Elektrische Messgrößen.....	36
4.2.3 Messung der elektrischen Größen	39
4.3 Photolumineszenz-Spektroskopie.....	40
4.3.1 Grundlagen	40
4.3.2 Messablauf der Photolumineszenz	43
4.4 Diffusionsmessungen	44
4.4.1 Grundlagen	44
4.4.2 Radio-Tracer-Methode	46
5 Probenbehandlung und Dotierung.....	47
5.1 Probenmaterial.....	47
5.2 Probenbehandlung	48
5.3 Diffusion.....	49
5.4 Implantation.....	50

6 Untersuchungen an Indium dotiertem CdTe	55
6.1 Dotierung und thermische Behandlung	56
6.2 Elektrische Messungen	58
6.2.1 Dotiert beim Wachstum	59
6.2.2 Dotiert durch Diffusion	63
6.2.3 Undotiertes CdTe	67
6.2.4 Zusammenfassung der elektrischen Messungen	68
6.3 PAC-Messungen mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$	69
6.4 PAC-Messungen mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$	75
6.5 Diskussion	81
7 Untersuchungen an ZnO	85
7.1 Diffusion von Indium in ZnO	86
7.2 PAC-Messungen mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$	89
7.2.1 Messung des EFG am Zn-Platz	89
7.2.2 Defekt-EFG nach Kodotierung durch Implantation	92
7.2.3 Defekt-EFG nach Kodotierung durch Diffusion	101
7.3 Elektrische Messungen	107
7.4 PL-Spektroskopie nach Kodotierung	110
7.5 PAC-Messungen mit der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$	122
7.5.1 Messung des EFG am O-Platz	123
7.5.2 Kodotierung mit Li oder mit Na	124
7.5.3 Kodotierung mit N	126
7.6 Diskussion	128
8 Zusammenfassung	135
9 Anhang	141
9.1 MOCVD	141
9.2 Ergänzungen zu den Messungen an CdTe:In	143
9.2.1 PAC-Messungen mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$	143
9.3 Ergänzungen zu den Messungen an ZnO	145
9.3.1 Diffusionsmessungen	145
9.3.2 PL-Spektroskopie nach Kodotierung	146
10 Veröffentlichungen und Vorträge	157
10.1 Veröffentlichungen	157
10.2 Vorträge (international)	157
10.3 Vorträge (national)	158
11 Literaturverzeichnis	159
12 Danksagung	169

1 Einleitung

Für die Anwendung von Halbleitern ist in der Regel eine Anpassung ihrer elektrischen Eigenschaften nötig. Dies ist durch Dotieren mit geeigneten Fremdatomen möglich, wobei nur elektrisch aktive Dotanden zur höheren Leitfähigkeit beitragen. Die Realisierung von verschiedenen Ladungstypen (Elektronen oder Löcher) mit hoher Ladungsträgerkonzentration im jeweiligen Halbleiter ist eine essentielle Voraussetzung für den technologischen Einsatz. Jedoch können sich als Folge des Dotierprozesses unerwünschte Störstellen im Halbleiterkristall bilden. Diese Defekte sind entweder intrinsischer Natur wie Leerstellen oder extrinsischer Natur wie Verunreinigungen durch unerwünschte Fremdatome. Diese Defekte können den elektrischen Beitrag der absichtlich eingebrachten Dotieratome kompensieren und somit den Dotierungserfolg beeinträchtigen. Die Folge ist eine Beschränkung der angestrebten Ladungsträgerkonzentration. Diese Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration kann entweder räumlich unkorreliert einfach durch die entgegengesetzte Ladung von Dotand und Defekt erfolgen (Kompensation) oder räumlich korreliert durch Bildung von Komplexen zwischen Dotand und Defekt (Passivierung).

Beispielsweise können bei der Dotierung des II-VI Halbleiters CdTe mit dem Donator Indium DX-Zentren [park1995] als ein Kompensationsmechanismus die erwünschte Wirkung der n-Dotierung reduzieren. In diesem DX-Zentren-Modell kommt es zu einer Verlagerung der Indium-Atome in einen Zwischengitterplatz und zu einer starken Lokalisierung der Elektronen. Die Folge ist eine Verminderung der Zahl der Ladungsträger im Leitungsband. Beleuchten bei tiefen Temperaturen führt zu einem Wechsel des DX-Zustands (In-Atom auf einem Zwischengitterplatz) zum metastabilen substitutionellen Zustand (In-Atom auf einem Gitterplatz). Dabei werden die Elektronen wieder in das Leitungsband übertragen und die Leitfähigkeit nimmt zu. Diese Änderung ist bei tiefen Temperaturen stabil, „Persistent Photoconductivity - PPC“ (fortdauernde Photoleitfähigkeit) [lang1977, riviera-alvarez2000]. Durch Zuführen thermischer Energie kann dieser Platzwechsel der In-Atome rückgängig gemacht werden, was wiederum eine Abnahme der Leitfähigkeit bedeutet. Dieser Wechsel zwischen den erwähnten Zuständen

bei Beleuchtungsexperimenten ist kennzeichnend für die Existenz von DX-Zentren und kann unter anderem über elektrische Messungen geprüft werden.

Ein anderes Material aus der Familie der II-VI Halbleiter ist ZnO. Bei der Dotierung mit einem Gruppe-V Element als Akzeptor begrenzen Kompensationsmechanismen die erreichbare Ladungsträgerkonzentration [kobayashi1983]. Ein Lösungsansatz aus der Literatur ist die Donator-Akzeptor-Kodotierung [yamamoto2001] bzw. Clusterdotierung [wang 2003]. Die Idee dieses theoretischen Ansatzes ist, durch gleichzeitiges Dotieren mit Donatoren und Akzeptoren wie z. B. Indium (Gruppe-III Element) und Stickstoff (Gruppe-V Element), die Löslichkeit der Akzeptoren im ZnO-Kristall zu steigern. Die mit der Akzeptor-Donator-Kodotierung verbundene Verbesserung der erreichbaren Ladungsträgerkonzentration bei der p-Dotierung im Vergleich zu nur mit Akzeptor dotierten ZnO-Proben ist in der Literatur durch elektrische Messungen am Beispiel ZnO:N und ZnO:In:N dokumentiert [bian2004, chen2005], wobei die Notation ZnO:N für eine Dotierung mit N und ZnO:In:N für eine Kodotierung mit In und N steht.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der oben erwähnten Defekte in den beiden II-VI Halbleitern CdTe und ZnO bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften auf atomarer Ebene.

- Bei der Bildung von DX-Zentren wechseln die Donatoratome von ihrem substitutionellen Gitterplatz auf einen interstitiellen Gitterplatz. Dabei brechen Bindungen der Dotieratome zu ihren Nachbaratomen auf und in Folge dessen treten starke Gitterrelaxationen auf.
- Im Falle der Kodotierung von ZnO wird die verbesserte elektrische Aktivierung der Akzeptoren auf die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen zurückgeführt.

Sowohl die Gitterrelaxation im DX-Zentren-Zustand in In-dotiertem CdTe als auch die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen nach der Kodotierung von ZnO führen zu einer Änderung der strukturellen Anordnung der Atome im Gitter und somit zu einer lokalen Abweichung von der Ladungsverteilung in einem ungestörten Gitter. Die Folge dieser Veränderungen ist ein elektrischer Feldgradient (EFG) am Ort des Donators, durch den Defekte wie DX-Zentren oder Donator-Akzeptor-Komplexe eindeutig zu identifizieren sein sollten.

Experimentell ist ein direkter Zugang zu den strukturellen Eigenschaften eines Kristalls auf atomarer Ebene nur mit Methoden möglich, die empfindlich auf die mikroskopisch lokale Umgebung eines Atoms im Kristallgitter sind. Als ein Mittel dient dazu die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment eines Kerns und dem elektrischen Feldgradienten in der unmittelbaren Nähe des jeweiligen Kerns. Somit können Hinweise auf lokale Störungen im Wirtsgitter anhand geeigneter Nachweistechiken der Hyperfeinwechselwirkung wie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) [wichert1999] erhalten werden. Bei dieser Messmethode werden Sondenatome benutzt, die über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade über einen isomeren Zustand zerfallen. Sofern die Emissionsrichtung des ersten γ -Quants festliegt, erfolgt die Emission des zweiten γ -Quants anisotrop. Ein EFG am Kernort führt zu einer Präzession des Kernspins und somit zu einer räumlichen und zeitlichen Änderung der anisotropen Emissionsrichtungen. Somit kann mit der PAC-Messmethode durch eine Koinzidenzmessung beider γ -Quanten der für einen Defekt charakteristische EFG am Ort des Sondenatoms ermittelt werden. Hierzu sind die Proben für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente mit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ als die radioaktiven Sondenatome dotiert, wobei das Isotop vor dem Schrägstrich für das Mutterisotop und nach dem Schrägstrich für das Tochterisotop steht.

Die Dotierung mit dem radioaktiven Isotop ^{111}In erfolgt entweder durch Diffusion aus der Gasphase in den Laboren des Lehrstuhls für Technische Physik der Universität des Saarlandes, Saarbrücken oder durch Implantation am IONAS der II. Physikalischen Fakultät, Göttingen [uhrmacher1998]. Die Isotope ^{117}Cd und ^{77}Br sind am Online-Implantator an der ISOLDE, CERN [kugler1992] verfügbar. Die stabilen Elemente können durch Diffusion aus der Gasphase in den Laboren des Lehrstuhls für Technische Physik der Universität des Saarlandes, Saarbrücken oder durch Implantation am IONAS [uhrmacher1998] oder ADONIS [uhrmacher2005] der II. Physikalischen Fakultät, Göttingen oder am Isotopenseparator am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik in Bonn eingebracht werden.

Für eine Charakterisierung der Kristalle bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften werden keine radioaktiven Isotope benötigt. Jedoch muss die Diffusion des Fremdatoms homogen stattfinden und ohmsche Kontakte an vier Punkten auf der Oberfläche aufgebracht werden. So kann mit der Van-der-Pauw-Messmethode [pauw1958] primär der spezifische Widerstand und durch Anlegen eines externen Magnetfelds die Hall-Konstante gemessen und der Ladungstyp bestimmt werden. Mit diesen elektrischen Größen lassen sich weiterhin Informationen über die Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit ableiten.

Neben Untersuchungen der strukturellen und elektrischen Eigenschaften wird als Ergänzung das Diffusionsverhalten von Indium in CdTe und ZnO mit der Radio-Tracer-Methode mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{111}In bestimmt. Dabei wird die Probe in Schichten abgetragen und die Aktivität in den Schichten gemessen. Auf diese Weise wird das Diffusionstiefenprofil erstellt, das Auskunft über die Eindringtiefe des radioaktiven Isotops und den Grad der Homogenität der Indium-Verteilung im Kristall längs der Eindringtiefe gibt.

Weitere Untersuchungen an den Donator-Akzeptor-Komplexen nach Kodotierung von ZnO werden durch Photolumineszenz (PL) -Spektroskopie durchgeführt. Sollten die an der Komplexbildung teilhabenden Donatoren und Akzeptoren optisch aktiv sein, ist eine Spektroskopie durch optische Anregung möglich. Mit der PL-Spektroskopie lassen sich Informationen über Defekte gewinnen oder eine Aussage über die Kristallqualität, die z. B. durch Spannungen im Gitter oder Ausscheidungen beeinflusst wird, treffen.

2 Eigenschaften der II-VI Halbleiter CdTe und ZnO

Festkörper, die eine Bandlücke (BL) aufweisen, werden in Halbleiter ($E_{BL} \leq 4 \text{ eV}$) und Isolatoren ($E_{BL} > 4 \text{ eV}$) eingeteilt. Metalle dagegen haben keine Bandlücke. Im Folgenden wird eine Übersicht einiger Eigenschaften von Halbleitern gegeben. Halbleiter haben bei tiefen Temperaturen einen hohen elektrischen Widerstand, der mit zunehmender Temperatur fällt. Neben Elementhalbleitern, wie z. B. Si, die aus einem Element mit kovalenten Bindungen bestehen, gibt es Verbindungshalbleiter, die aus gemischt kovalent-ionischen Bindungen zwischen Elementen der verschiedenen Gruppen des Periodensystems bestehen, wobei mit zunehmendem ionischen Anteil die Tendenz zu größeren Bandlücken zunimmt. Die Verbindungen werden im Falle binärer Verbindungshalbleiter als IV-IV, III-V, II-VI und I-VII Halbleiter klassifiziert.

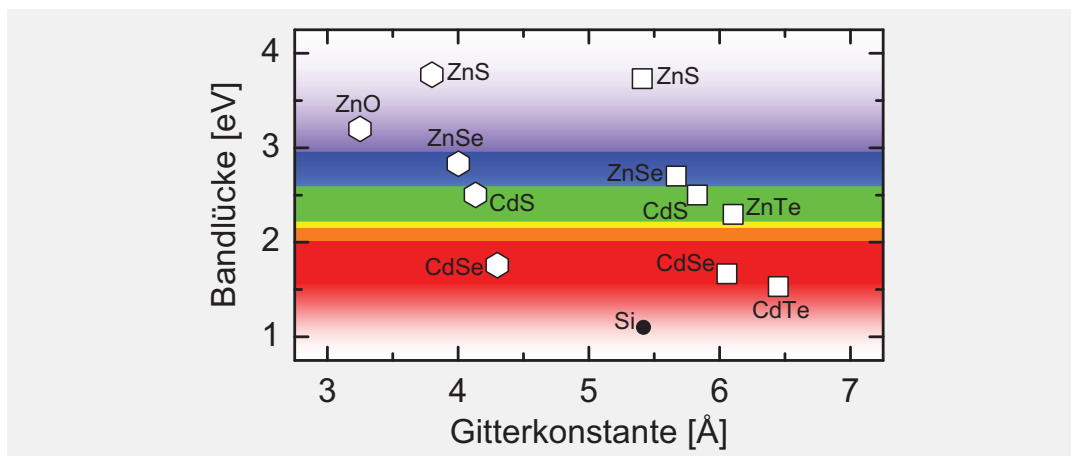


Abbildung 2.1 Dargestellt ist das Spektrum der Bandlücken bei Raumtemperatur von einigen II-VI Halbleitern und ihrer Gitterkonstanten. Die Kristallstruktur ist durch ein hexagonales Symbol ○ (Wurtzitgitter) oder ein Quadrat □ (Zinkblende) gekennzeichnet. Zum Vergleich ist der Elementhalbleiter Si • gekennzeichnet [nach bhargava1997].

Die Klasse der II-VI Halbleiter umfasst Verbindungen von Elementen der Gruppe IIb (Zn, Cd, Hg) bzw. der Gruppe IIa (Be, Mg) mit den Elementen der Gruppe VIb (O, S, Se, Te). Bei der Bindung der Elemente dieser Gruppen stehen 4 Valenzelektronen pro Atom zur

Verfügung und es ergibt sich eine tetraedrische Anordnung von vier Kationen um ein Anion und umgekehrt. Unter Normalbedingungen kristallisieren II-VI Verbindungshalbleiter entweder in Zinkblendestruktur (kubisch) oder in Wurtzitstruktur (hexagonal) und ihre Bandlücken liegen im Spektralbereich von infrarotem bis zu ultraviolettem Licht wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Da diese Doktorarbeit Analysen an den Halbleitern CdTe und ZnO beinhaltet, werden im Folgenden Eigenschaften dieser Halbleiter vorgestellt.

2.1 Eigenschaften von CdTe

CdTe hat eine chemische Bindung mit einem kovalenten Anteil, der durch eine sp^3 -Hybridisierung beschrieben wird. Aufgrund der Elektronegativitäten von Cd (1,46) und Te (2,01) haben die Bindungen einen nicht zu vernachlässigenden ionischen Anteil. CdTe kristallisiert ausschließlich in Zinkblendestruktur (kubisch). Abbildung 2.2 zeigt das CdTe-Kristallgitter, dessen Gitterkonstante bei Raumtemperatur $a = 6,481 \text{ \AA}$ beträgt. Die Bandlücke liegt bei Raumtemperatur mit $E_{BL} = 1,44 \text{ eV}$ [bube1955] im infraroten Bereich und absorbiert sichtbares Licht mit Wellenlängen kleiner als $\lambda = 830 \text{ nm}$, was die schwarze Farbe des Materials erklärt.

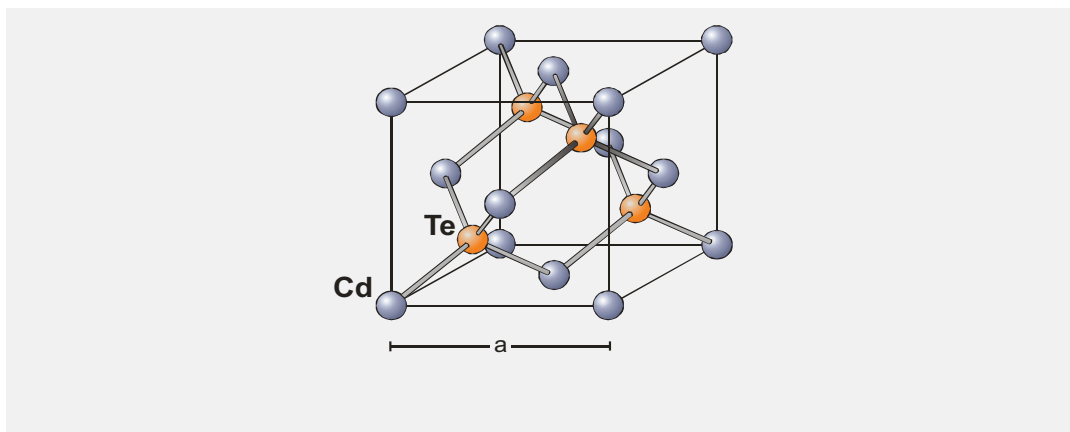


Abbildung 2.2 Zinkblendegitter von CdTe mit der Gitterkonstante a .

CdTe ist für den Einsatz in der Photovoltaik gut geeignet. Bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie mittels Solarzellen gibt der Wirkungsgrad das Verhältnis von maximaler Leistung, die einer Solarzelle entnommen werden kann zu eingestrahelter Lichtleistung wieder. Im Spektrum der theoretischen Wirkungsgrade von verschiedenen Materialien als Funktion der Bandlücke [wysocki1960, ravindra1979] liegt das Maximum bei etwa $E_{BL} = 1,5 \text{ eV}$. Der Halbleiter CdTe hat einen theoretischen Wirkungsgrad

von etwa 30 %. Das bekannte und überwiegend verwendete Material kristallines Silizium erreicht einen theoretischen Wirkungsgrad von bis zu 24 %. Aufgrund seiner direkten Bandlücke ist beim direkten Halbleiter CdTe die Absorption des Sonnenlichtes effektiver als beim indirekten Halbleiter Si. Im Bandstrukturdiagramm liegt bei direkten Halbleitern das Minimum des Leitungsbandes direkt über dem Maximum des Valenzbandes. Bei indirekten Halbleitern sind das Minimum und Maximum bezüglich der Impuls-Koordinate zueinander versetzt, so dass eine Photonenabsorption nur unter Beteiligung eines Phonons möglich ist. Ein weiterer Vorteil von CdTe gegenüber Si ist, dass für Anwendungszwecke kristallines Si mit hohem Reinheitsgrad benötigt wird. Daher ist die Herstellung von kristallinem Si aufwändiger und somit kostenintensiver.

Aktuell erreichen p-CdTe/n-CdS-Heterolayer im kommerziellen Bereich Wirkungsgrade von bis zu 10 % und Laborwerte von bis zu 16 % [ferekides1994, romeo2004]. Bei diesem Heterolayer ist CdS die Schwachstelle, da CdS aufgrund seiner Bandlücke von 2,4 eV [bube1955] bei Raumtemperatur das Sonnenspektrum nicht vollständig ausschöpft. Somit wäre es wünschenswert, n-CdS durch n-CdTe zu ersetzen.

2.2 Eigenschaften von ZnO

ZnO hat eine chemische Bindung mit einem kovalenten Anteil, der durch eine sp^3 -Hybridisierung beschrieben wird. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Zink (1,66) und Sauerstoff (3,5) haben die Bindungen einen starken ionischen Anteil. ZnO kann in drei Kristallstrukturen auftreten. Die häufigste und thermodynamisch stabilste Struktur ist unter Normalbedingungen die Wurtzitstruktur (Abbildung 2.3). Daneben gibt es die Zinkblendestruktur, für deren Bildung ein gitterangepasstes kubisches Substrat zum epitaktischen Wachstum benötigt wird [ashrafi2000]. Unter einem Druck von $p \geq 9$ GPa nimmt ZnO die Natriumchlorid-Struktur an [bates1962, desgreniers1998].

Im Rahmen dieser Arbeit beinhalten die Untersuchungen Messungen nur an ZnO mit Wurtzitstruktur. Die Kristallstruktur von ZnO besitzt eine hexagonale Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 3,249 \text{ \AA}$ und $c = 5,206 \text{ \AA}$, was ein c/a -Achsenverhältnis von 1,602(1) bedeutet. Die Länge der Zn-O-Bindung beträgt $u = 38,2(1) \%$ der c -Achse. Diese Struktur weicht von der idealen Wurtzitstruktur (c/a -Achsenverhältnis $(8/3)^{1/2} = 1,633$ und Bindungslänge $u = 3/8 = 37,5 \%$) leicht ab. In Wasser ist ZnO unlöslich, jedoch ist es gut löslich in starken Basen und starken Säuren.

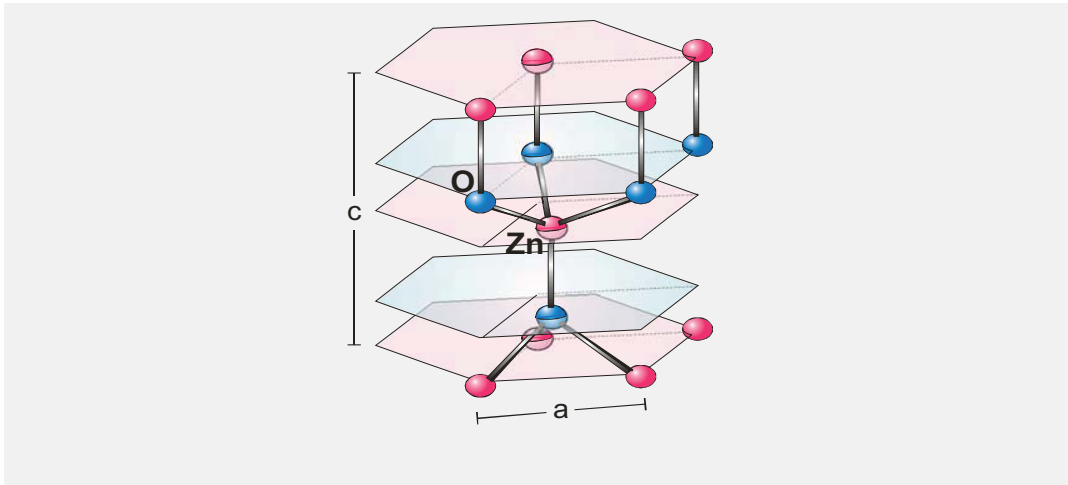


Abbildung 2.3 Wurtzitgitter von ZnO mit den Gitterkonstanten a und c .

Die Bandlücke des direkten Halbleiters ZnO liegt mit $E_{BL} = 3,3 \text{ eV}$ [srikant1998] bei Raumtemperatur im nahen Ultraviolett und ist somit transparent für sichtbares Licht. Diese Eigenschaft macht ZnO interessant für die Halbleiterindustrie im Bereich der Optoelektronik. Heutzutage sind InGaN/GaN-Layer als blaue Dioden kommerziell erhältlich. ZnO könnte neben GaN für optoelektronische Anwendungen im blauen und UV-Bereich verwendet werden oder es gar ablösen, wie z. B. bei LED's [xu2006, wei2007], Laserdioden [nicoll1966, bagnall1997] oder Hybrid-Polymer-Solarzellen [white2005, beek2005]. Ein Vorteil von ZnO im Vergleich zu GaN ist die Eignung für Einsätze im Weltall durch die höhere Widerstandsfähigkeit von ZnO gegen Bestrahlung durch Elektronen [look1999] oder Protonen [auret2001].

Für die Herstellung von sowohl ZnO als auch GaN Volumenkristallen ist die Lösungszüchtung wie z. B. das Hydrothermalverfahren geeignet. Im Falle von GaN jedoch ist aufgrund der schlechten N-Löslichkeit in Ga [karpiński1984] die Kristallzüchtung sehr aufwendig [meissner2005, song2003], dadurch auch kostenintensiv. Im Vergleich dazu ist die Züchtung von ZnO sowohl als Film als auch Volumenkristall mit weniger Aufwand verbunden und somit günstiger in der Herstellung. Eine Übersicht über die Eigenschaften von ZnO, seine Herstellung, seine Dotierung bis hin zu technischen Anwendungen findet sich in „Zinc Oxide – Fundamentals, Materials and Device Technology“ von H. Morkoç und Ü. Özgür [morkoç2009].

2.3 Dotierung

Die Eigenleitung von reinen Halbleitern kann durch thermische Anregung verbessert werden. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt und im Valenzband entstehen positiv geladene “Löcher“. Der Ladungstransport erfolgt über Elektronen im Leitungsband – n-Leitung und über “Löcher“ im Valenzband – p-Leitung. Eine Änderung der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters kann auch gezielt durch Dotierung erreicht werden. Dabei wird ein Teil der Wirtsatome im Kristall durch Fremdatome ersetzt. Bei einem Halbleiter erzeugen nicht-isoelektronische Atome Energiezustände in der Bandlücke und ändern die Leitfähigkeit gegenüber dem undotierten Kristall. Werden die Wirtsatome mit Dotanden, die mindestens ein Valenzelektron mehr als die Wirtsatome besitzen, ersetzt, werden diese Dotanden als Donatoren bezeichnet. Haben Donatoren flache Donatorzustände (bis etwa 200 meV nahe an der Leitungsbandkante), so werden Elektronen ins Leitungsband abgegeben – n-Dotierung. Im Gegensatz dazu besitzen Akzeptoren mindestens ein Valenzelektron weniger als die Wirtsatome und Elektronen können vom Valenzband in flache Akzeptorzustände (bis etwa 200 meV nahe an der Valenzbandkante) aufgenommen werden und “Löcher“ entstehen im Valenzband – p-Dotierung. Flache Donator- bzw. Akzeptorzustände haben bereits bei Raumtemperatur eine signifikante Ionisationswahrscheinlichkeit.

Dotieratome können entweder bereits beim Wachstum der Halbleiterkristalle oder nachträglich durch Ionenimplantation oder durch Diffusion aus der Gasphase eingebaut werden. Zweck der Dotierung eines Halbleiters ist es, die Leitfähigkeit und den Ladungsträgertyp des Halbleiters zu kontrollieren. Während des Wachstums oder auch bei der nachträglichen Dotierung ist eine Diffusion unerwünschter Fremdatome nicht auszuschließen. Diese Verunreinigungen können den erwünschten Effekt der Dotierung zumindest teilweise kompensieren (s. Kapitel 3).

Aus aktuellem Standpunkt der Forschung ist ein pn-Übergang in den Halbleitern CdTe und ZnO nur begrenzt realisierbar. Die Anforderung an CdTe und ZnO, um einen pn-Übergang zu realisieren, wären sowohl eine hohe p-Dotierbarkeit als auch eine hohe n-Dotierbarkeit. Jedoch bevorzugt, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, CdTe die p-Dotierung und ZnO die n-Dotierung. Solch ein Asymmetrieverhalten bezüglich des Ladungstyps ist bei Verbindungshalbleitern nicht ungewöhnlich und stellt für technische Anwendungen häufig ein Hindernis dar.

3 Bildung von Defektkomplexen

Unerwünschte Verunreinigungen und Abweichungen von der idealen Kristallstruktur oder von der Stöchiometrie können die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern beeinflussen. Außerdem können bei der Dotierung zusätzlich entstehende Defekte den Beitrag der Dotieratome zur Leitfähigkeit kompensieren. Insbesondere bei der Dotierung durch Diffusion kann es zur gleichzeitigen Eindiffusion von ungewollten und oft auch unbekannten Fremdatomen kommen. Sind diese Fremdatome elektrisch aktiv, können sie je nach Ladungstyp Donatoren durch akzeptorartiges Verhalten und Akzeptore durch ein donatorartiges Verhalten kompensieren. Ausgeschlossen werden können solche Verunreinigungen mit elektrisch aktiven Fremdatomen nicht, aber durch entsprechend kontrollierte Verfahren kann ihre Konzentration klein gehalten werden.

Es wird zwischen extrinsischen und intrinsischen Defekten unterschieden. Extrinsische Defekte sind Fremdatome, die substitutionell, d.h. auf Gitterplätzen oder interstitiell, d.h. auf Zwischengitterplätzen eingebaut sind. Unter intrinsischen Defekten werden Leerstellen, interstitielle Eigenatome und Antisite-Atome (z. B. Cd_{Te} - Cd-Atome auf Te-Gitterplätzen) erfasst.

Der Forschungsgegenstand dieser Arbeit ist die Analyse von Defektkomplexen, die nach Dotierung der Halbleiter CdTe und ZnO entstehen. Diese Arbeit beinhaltet zum einen die Dotierung von CdTe mit dem Gruppe-III Element In als Donator. Dabei wird angenommen, dass DX-Zentren [park1995] die n-Dotierung kompensieren und durch diese Kompensation eine hohe Ladungsträgerkonzentration verhindert wird. Zum anderen wird ZnO mit dem Gruppe-III Element In als Donator und einem Gruppe-V Element als Akzeptor kodotiert [yamamoto2001, wang2003], um eine höhere Ladungsträgerkonzentration bei der p-Dotierung zu erreichen. Dabei wird angenommen, dass durch die Bildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes die Löslichkeit des Akzeptors verbessert wird und dadurch eine höhere Ladungsträgerkonzentration erreicht werden kann.

3.1 n-Dotierung von CdTe

Gruppe-III Elemente auf Cd-Gitterplätzen sind Donatoren und führen somit zu einer n-Dotierung von CdTe. Jedoch begrenzen kompensierende Defekte, wie das DX-Zentrum, die erreichbare elektrische Leitfähigkeit. Die Bezeichnung DX-Zentrum ist auf die Annahme zurückzuführen, dass ein Donatoratom (D) mit einem unbekannten Defekt (X) eine Bindung eingeht [lang1979]. Spätere Erkenntnisse jedoch legen die Vermutung nahe, dass das DX-Zentrum nur durch eine Verschiebung des Donatoratoms weg von seinem substitutionell eingebauten Gitterplatz erzeugt wird [bourgoin1988]. Dieser Effekt kann durch Beleuchten des DX-Zentrums bei tiefen Temperaturen temporär rückgängig gemacht werden [lang1977, rivera-alvarez2000]. Diese Beobachtung führt zu der Annahme eines metastabilen Zustands der substitutionellen Donatoren, die durch ein theoretisches Modell [park1995] untermauert wird.

3.1.1 DX-Zentren in Indium dotiertem CdTe

In einem CdTe-Halbleiterkristall ist das Element In auf einem Cd-Gitterplatz (In_{Cd}) ein Donator. Jedoch verändert bei Indium-Konzentrationen größer als $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [park 1995] der Donator In seine atomare Konfiguration in der Weise, dass eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit die Folge ist [park1995]. Dabei brechen lokale Bindungen auf und starke Relaxationen treten auf (Abbildung 3.1). Bei der Relaxation verschiebt sich das Donatoratom von seinem Gitterplatz zum Zwischengitterplatz entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die gebrochenen Bindungen bleiben chemisch inaktiv. In Folge dessen tragen die Elektronen nicht zur Leitfähigkeit bei, da sie am DX⁻-Zentrum gebunden sind.

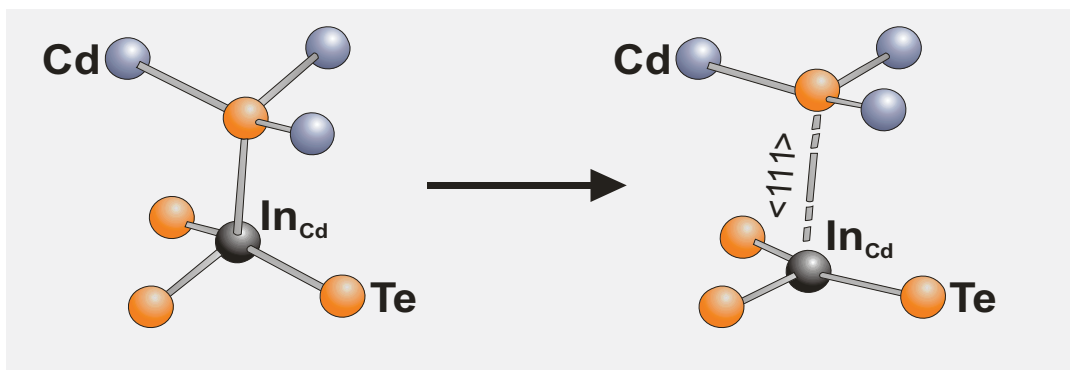


Abbildung 3.1 Zwei Konfigurationen des Indium-Donators auf einem Cd-Gitterplatz (In_{Cd}); substitutioneller Zustand des In-Donators (links) und tiefer DX-Zustand nach Relaxation auf einen Zwischengitterplatz (rechts) [park95].

Die theoretische Basis für das DX-Zentrum bildet das negative U-Zentrum [street1975, weiser1982]. Entsprechend dem Modell der negativen U-Zentren gilt die Reaktionsformel



wobei das eine neutrale Dotieratom In^0 ein Elektron abgibt (In^+) und das andere ein Elektron aufnimmt (DX^-). Der Donator In^+ beschreibt in Abbildung 3.1 den substitutionellen Zustand, d.h. In auf einem Gitterplatz (links) und der Akzeptor DX^- den tiefen DX^- -Zustand (rechts), d.h. In auf einem Zwischengitterplatz. In diesem Modell sind die DX^- -Zentren negativ geladen [chadi1989] und führen zu einer Begrenzung der Konzentration der Ladungsträger. Bei hohen Dotierkonzentrationen ist der DX^- -Zustand stabiler als der substitutionelle Zustand. Berechnungen zufolge ist bei Indiumkonzentrationen größer als $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ der Übergang vom DX^- -Zustand in den substitutionellen Zustand energetisch ungünstig [park1995].

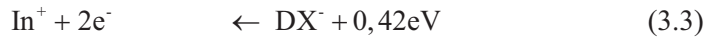
3.1.2 PPC-Effekt und das LLR-Modell

Ein wichtiger Hinweis auf die Existenz der DX^- -Zentren ist zum einen der Effekt der „fortdauernden Photoleitfähigkeit“ (Persistent Photoconductivity - PPC) [toyozawa1983, lang1987] und zum anderen ein „fortdauerndes Photo-EPR-Signal“ (Electron Paramagnetic Resonance- EPR) [khachatryan1989]. In dieser Arbeit wird der zweite Punkt nicht weiter ausgeführt, da er nicht relevant für die Ausführung der Untersuchungen ist.

Ein Beleuchten der CdTe-Probe ($E_{\text{Licht}} < E_{\text{BL}}$) bei Temperaturen unter 50 K führt zu Photoleitfähigkeit. Das Besondere hier ist, dass nach Abschalten der Beleuchtung die Photoleitfähigkeit fort dauert – PPC [lang1977, rivera-alvarez2000]. Diese Erscheinung lässt einen Konfigurationswechsel des Indium-Dotieratoms vom Zwischengitterplatz (tiefer DX^- -Zustand) zum Gitterplatz (Donatorzustand) vermuten, der für eine lange Zeit bei tiefen Temperaturen erhalten werden kann. Wird thermisch ausreichend Energie zugeführt, relaxiert das Indium-Dotieratom wieder auf seinen Zwischengitterplatz zurück.

In Abbildung 3.2 ist die Gesamtenergie des Systems für CdTe als Funktion der Verschiebung des Dotieratoms weg vom substitutionellen Gitterplatz dargestellt. Im sogenannten Konfigurationskoordinatendiagramm entspricht $Q = 0$ dem Einbau eines Indium-Dotieratoms auf einem substitutionellen Gitterplatz (substitutioneller Zustand), wobei in diesem Fall die Energie des Systems von der Indiumkonzentration abhängt. Die blaue Kurve repräsentiert den Fall $[\text{In}] < 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [park1995] und die rote Kurve höhere Indiumkonzentrationen. $Q = Q_{\text{DX}} = 1$ entspricht dem relaxierten tiefen DX^- -Zustand und die

schwarze Kurve repräsentiert die Energie des Systems nach der Relaxation des Indium-Dotieratoms. Ist $[In] < 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [park1995] (blaue Kurve), so ist der substitutionelle In_{Cd} -Zustand energetisch günstiger. Hingegen ist bei $[In] \geq 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (rote Kurve) mit der Energie $E_C = 0,23 \text{ eV}$ die Aufnahme von $2 e^-$ günstig und der tiefe DX^- -Zustand bei $Q = Q_{DX} = 1$ resultiert, in umgekehrter Richtung wird eine Energie $E_{em} = 0,42 \text{ eV}$ benötigt um $2 e^-$ abzugeben



In diesem Fall (3.3) kann unter Energiezufuhr z. B. durch Beleuchten das In-Dotieratom vom DX^- -Zustand in den substitutionellen Donatorzustand übergeführt werden. Wie schon erwähnt, kann dieser Zustand für eine lange Zeit bei tiefen Temperaturen stabil gehalten werden (PPC). Der PPC-Effekt ist ein klares Indiz für das theoretische Modell der negativen U-Zentren und somit für den relaxierten DX^- -Zustand (Large-Lattice-Relaxation (LLR) -Modell) [lang1979, chadi1988, park1995, castro-rodriguez1999].

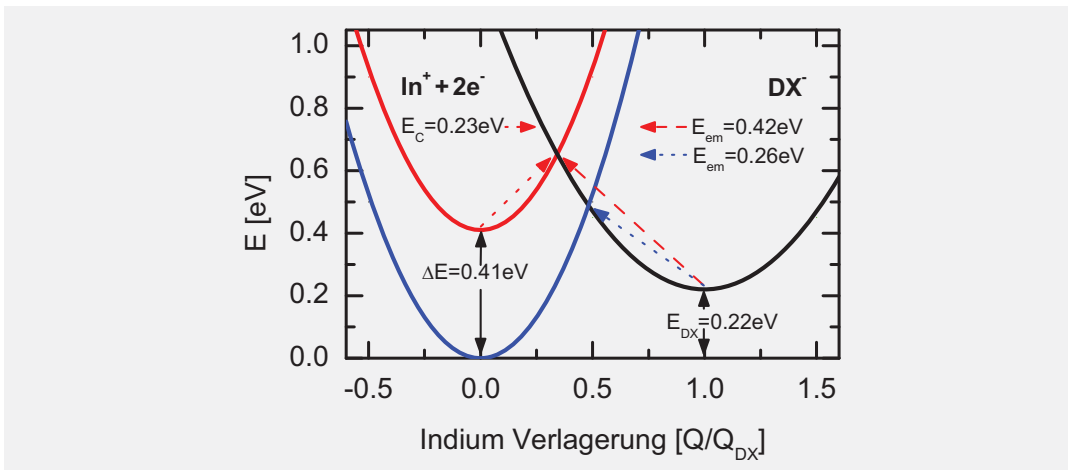


Abbildung 3.2 Konfigurationskoordinatendiagramm für In-dotiertes CdTe; blaue Kurve und blauer Pfeil:= niedrige Dotierkonzentration, rote Kurve und rote Pfeile := hohe Dotierkonzentration; $Q = 0$ entspricht einem In-Dotieratom auf substitutionellem Gitterplatz und $Q = Q_{DX} = 1$ dem tiefen DX^- -Zustand (Zwischengitterplatz), E_C bzw. E_{em} ist die Energie, die benötigt wird um $2 e^-$ aufzunehmen bzw. abzugeben [skierbiszewski1997, rivera-alvarez2000, lany2004].

Im Rahmen dieser Arbeit bieten zum einen Leitfähigkeitsmessungen einen experimentellen Zugang zum metastabilen Zustand des Indium-Donatoratoms. Zum anderen sollte als Folge einer Konfigurationsänderung die Änderung der Ladungsanordnung auch einen elektrischen Feldgradienten am Ort des Indiumatoms verursachen, was sich durch die Benutzung radioaktiver Donatoratome über kernphysikalische Messungen nachweisen lassen sollte.

3.2 p-Dotierung von ZnO

Nominell undotierte ZnO Kristalle sind n-Typ Halbleiter. Welche Defekte zu dieser unbeabsichtigten n-Leitung führen, ist noch nicht vollständig verstanden. Mögliche Gründe sind flache Donatorzustände von interstitiellem Zn_i , die kleine Formationsenthalpien [zhang2001] haben und Elektronen zur Verfügung stellen. Zudem fehlt es an Kompensation dieser Donatorzustände (Zn_i), da intrinsische akzeptorartige Defekte, wie interstitielles O_i oder Zn-Leerstellen hohe Formationsenthalpien haben [zhang2001]. Aber auch Fremdatome, wie interstitieller Wasserstoff als Donator, können als Ursache in Frage kommen [hofmann2002]. Des Weiteren lässt sich ZnO durch den Einbau von Gruppe-III Elementen, wie z. B. Al, Ga oder In leicht n-Typ dotieren [morkoç2009]. Dabei besetzen die genannten Dotanden Zn-Plätze und fungieren als Donatoren. Eine reproduzierbare p-Dotierung mit hinreichender Ladungsträgerkonzentration scheitert an der geringen Löslichkeit chemisch geeigneter Dotanden sowie an intrinsischen und extrinsischen Kompensationsmechanismen, die im Folgenden weiter ausgeführt werden.

Die Position des Dotanden im Gitter bestimmt seine elektrische Eigenschaft und hängt neben der Elektronegativität auch von den Ionenradien ab. So sollte das anfänglich vorgeschlagene Element Stickstoff [kobayashi1983], das ähnlich groß ist wie Sauerstoff, ein O-Gitterplatz besetzen und als ein Akzeptor fungieren. Mit einer Bindungsenergie von 165 meV [zeuner2004] ist N ein flacher Akzeptor und somit ein guter Kandidat für die Realisierung von p-Typ ZnO. In der technischen Ausführung begrenzen jedoch intrinsische Kompensationsmechanismen die erreichbare Ladungsträgerkonzentration bei der p-Dotierung von ZnO. Diese Begrenzung kann ihre Ursache in der kleinen Formationsenthalpie der Defekte wie O-Leerstellen, interstitiellem Zn_i oder Antisite-Zn haben [kobayashi1983, zhang2001]. Des Weiteren lassen sich donatorartige Fremdatome wie Wasserstoff [hoffmann2002] nicht vollständig verhindern. In der Bilanz kompensieren diese intrinsischen und extrinsischen Donatorzustände einen Großteil der flachen N-Akzeptoren.

Eine alternative Erklärung für die Schwierigkeit in der p-Dotierung wäre, dass die Gruppe-V Akzeptoren einschließlich N nur als tiefe Zustände existieren und deren Tiefe in der Bandlücke die Bildung der Löcher durch thermisches Ionisieren bei Raumtemperatur verhindert [lyons2009, park2002].

3.2.1 Donator-Akzeptor Kodotierung

Ein Lösungsvorschlag aus der Theorie, das Asymmetrieverhalten bezüglich der Dotierung in den Griff zu bekommen, ist die Kodotierung [yamamoto2001] bzw. Clusterdotierung [wang2003]. Die Idee dieses Ansatzes ist, dass durch Bildung eines Komplexes unter Beteiligung eines Donators und mindestens zweier Akzeptoren die Madelung-Energie, d.h. die elektrostatische Bindungsenergie in einem Ionenkristall gesenkt und die Löslichkeit des Akzeptors und somit die Ladungsträgerkonzentration erhöht wird. Dabei werden ein Zn-Atom durch einen Donator und im Mittel mindestens zwei O-Atome in dessen Nachbarschaft durch Akzeptoren ersetzt. Die Möglichkeit der Anordnung eines Donators und mindestens zwei Akzeptoren in der Nachbarschaft ist damit zu begründen, dass die starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Akzeptoren und Donatoren größer ist als die repulsive Wechselwirkung zwischen den Akzeptoren. Neben der Löslichkeit ist die Ionisierbarkeit ein wichtiges Kriterium. Ein Donator-Akzeptor-Komplex führt durch Senkung des Akzeptorzustands und Erhöhung des Donatorzustands in der Bandlücke zu flacheren Zuständen [yamamoto2001]. Als Beispiel für eine Donator-Akzeptor-Kodotierung sind in Abbildung 3.3 rechts ein In-Atom auf einem substitutionellem Zn-Gitterplatz und zwei N-Atome auf substitutionellen O-Gitterplätzen dargestellt.

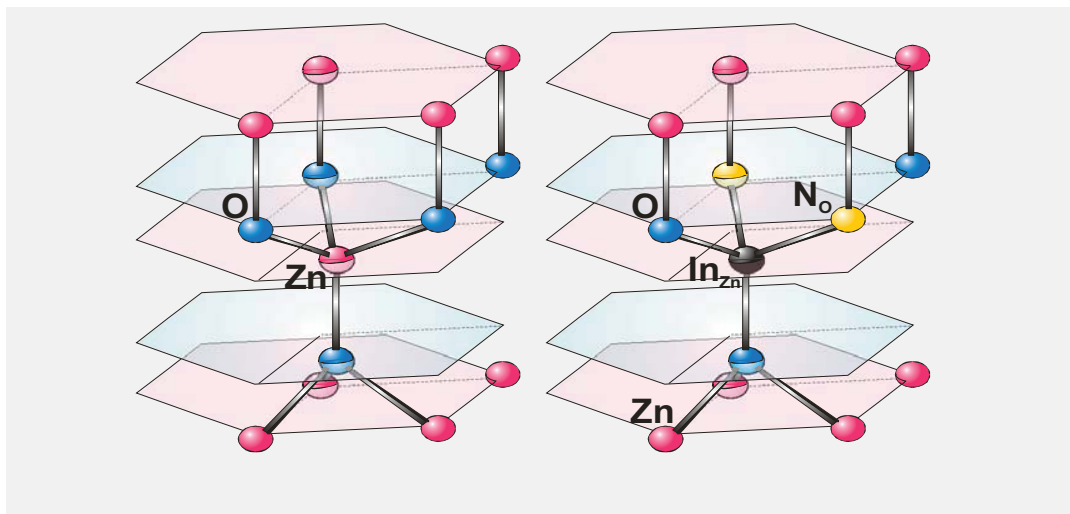


Abbildung 3.3 links: undotiertes ZnO Gitter, rechts: kodotiertes ZnO Gitter mit In_{Zn} als Donator und z. B. 2 N_{O} Atomen als Akzeptoren.

3.2.2 Messungen zur Kodotierung in der Literatur

Eine Voraussetzung für die Bildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes ist, dass sich die beteiligten Dotanden in unmittelbarer Nachbarschaft befinden. Sekundärionen-Massen-

spektrometrie (SIMS) -Messungen zeigen eine direkte örtliche Korrelation zwischen den Donatoren In und den Akzeptoren N im Halbleiter ZnO [park2003]. Zur Durchführung von SIMS-Messungen wird die Probe mit Primärionen beschossen und die dabei emittierten Teilchen (die Sekundärionen) über Massenspektrometrie analysiert [düsterhöft1999]. In Abbildung 3.4 sind die Konzentrationstiefenprofile von In und N kodotierten ZnO Einkristallen nach Beschuss mit $^{133}\text{Cs}^+$ mit einer Energie von 10 keV dargestellt [park2003]. Hierzu wird ZnO mit N mit einer Dosis von 4×10^{15} Ionen/cm² und einer Energie von 200 keV und danach In mit einer Dosis von 1×10^{16} Ionen/cm² und einer Energie von 170 keV implantiert. Diese Energien entsprechen einer Implantationstiefe von 311,5 nm für N und 44,5 nm für In. Nach anschließendem Tempern unter Sauerstoffatmosphäre zeigt der Vergleich der Konzentrationstiefenprofile vor und nach dem Tempern bei 1073 K für 0,5 h und 1h, dass das N-Profil unverändert bleibt, d.h. die Implantationstiefe von etwa 310 nm ändert sich nicht signifikant, wohingegen eine Änderung des In-Profils deutlich zu sehen ist. Die Indium-Ionen diffundieren in Richtung Probeninneres bis sie das Stickstoffprofil erreichen und sich beide Profile angleichen. Die Autoren erwähnen keine Auswirkungen auf das Diffusionsverhalten der Dotanden bei längerem Tempern.

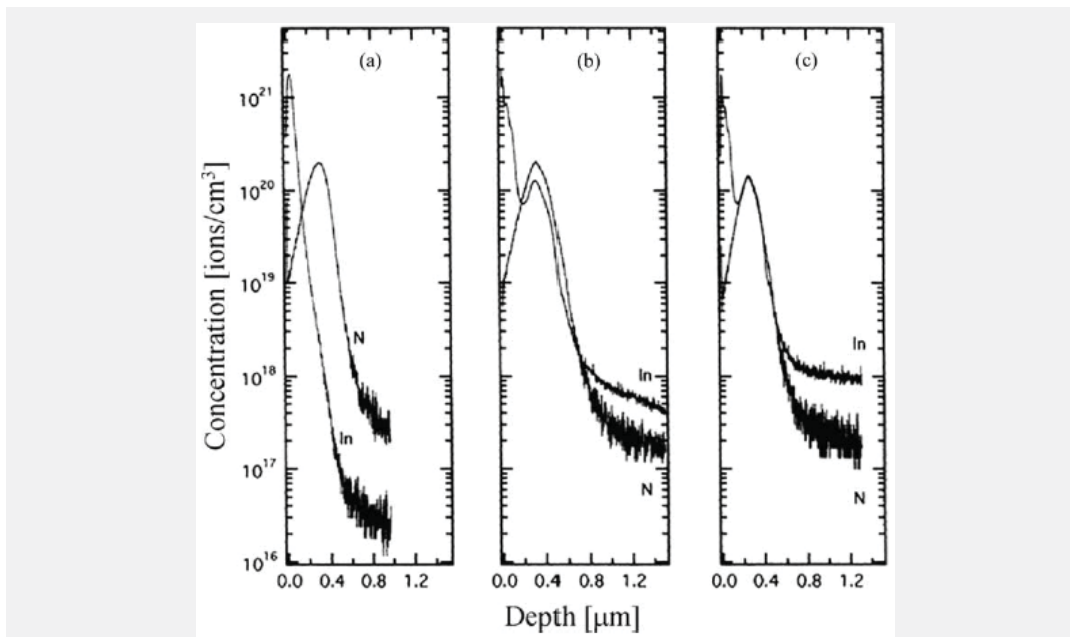


Abbildung 3.4 Konzentrationstiefenprofile mit SIMS von In und N kodotierten ZnO Einkristallen vor (a) und nach Tempern für 0,5 h, (b) und 1h (c) bei 1073 K [park2003].

Die Beobachtungen aus den vorgestellten SIMS-Messungen weisen auf eine Wechselwirkung zwischen In und N hin, die so stark ist, dass zumindest bei der angegebenen Temperatur die Indium-Ionen nicht über die Zone des Stickstoffprofils hinaus diffundieren.

Somit ist eine Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen nach der Kodotierung nahe-liegend.

Des Weiteren unterstützen elektrische Leitfähigkeitsmessungen den Ansatz der Kodotie-rung bzw. Clusterdotierung. Tabelle 3-1 zeigt für mit In und N kodotierte ZnO-Filme ein p-Typ Verhalten mit einer Ladungsträgerkonzentration von $3.51 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Gegensatz zu $3.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei nur mit N dotierten Proben [bian2004, chen2005].

Tabelle 3-1 Elektrische Eigenschaften von mit N dotierten und mit In und N kodotierten ZnO-Filmen gewachsen auf Glassubstrat bei $T = 813 \text{ K}$ [chen2005].

	Ladungstyp	Spezifischer Widerstand Ωcm	Ladungsträgerkonzentration cm^{-3}
N dotiert	p	9.39×10^3	3.25×10^{14}
In und N dotiert	p	23.7	3.51×10^{17}

Die Autoren haben nach 30 d keine wesentliche Änderung in den elektrischen Eigenschaf-ten feststellen können. Demnach scheint bei der p-Dotierung von ZnO-Filmen eine zeit-liche Stabilität gewährleistet zu sein. Von bian et al. ist nach Messungen an mit In und N kodotierten Filmen sogar eine p-Typ Ladungsträgerkonzentration von $2.44 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angegeben [bian2004].

4 Messmethoden

Eine Gitterrelaxation der DX^- -Zentren in CdTe oder die Bildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes nach der Kodotierung von ZnO bewirken eine lokale Änderung der Anordnung der beteiligten Fremdatome im Wirtsgitter. Diese Abweichung von der ursprünglichen Gitterstruktur ändert die Ladungsverteilung in der unmittelbaren Umgebung der beteiligten Fremdatome. Ein Mittel zur mikroskopischen Analyse der lokalen Strukturen ist die Hyperfeinwechselwirkung. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment eines Dotieratoms und eines elektrischen Feldgradienten am Kernort können mit geeigneten Methoden, wie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation, Informationen auf atomarer Ebene erhalten werden. Neben elektrischen Feldgradienten können auch magnetische Felder mit dem magnetischen Moment eines Atomkerns wechselwirken. Diese Möglichkeit wird hier nicht weiter ausgeführt, da sich die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf elektrische Feldgradienten beschränken.

Zusätzlich werden zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften Hall-Effekt-Messungen durchgeführt. Dabei werden die Größen spezifischer Widerstand, Hall-Konstante und Ladungsträgertyp, -konzentration und -beweglichkeit ermittelt. Als weitere Hilfsmittel eignen sich die Radio-Tracer-Methode für Diffusionsprofilmessungen zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens eines radioaktiven Sondenatoms und die Photolumineszenz-Spektroskopie zur Untersuchung der optischen Eigenschaften.

4.1 Gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Störungen der periodischen Gitterstruktur in einem Kristall durch extrinsische oder intrinsische Defekte verändern in der lokalen Umgebung des beteiligten Fremdatoms die Ladungsverteilung. Falls diese Ladungsverteilung eine kubische Symmetrie besitzt

existiert kein elektrischer Feldgradient (EFG). Bei Ladungsverteilungen, die eine niedrigere als kubische Symmetrie besitzen, kann ein EFG resultieren. Aufgrund seiner kurzen Reichweite ($\sim r^{-3}$) ist der EFG empfindlich auf die mikroskopisch lokale Struktur von Defekten und somit ein Fingerabdruck des Defektes. Durch verschiedene Methoden der nuklearen Festkörperphysik kann eine Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q eines geeigneten radioaktiven Kernes und einem EFG nachgewiesen werden. Hier wird nur näher auf die Methode der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC, perturbed $\gamma\gamma$ angular correlation) eingegangen.

Die PAC erfordert geeignete radioaktive Sondenatome und erlaubt die Charakterisierung von Defekten in unmittelbarer Nachbarschaft des Sondenatoms mit hoher Empfindlichkeit und Selektivität. Die in dieser Arbeit verwendeten Radioisotope sind $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$, wobei das Isotop vor dem Schrägstrich das Mutterisotop und nach dem Schrägstrich das Tochterisotop ist. Die für eine PAC-Messung benötigte absolute Anzahl an radioaktiven Sonden ist $10^{11} - 10^{12}$ Atome, was einer lokalen Konzentration der PAC-Sonden von $10^{14} - 10^{15}$ Ionen/cm³ entspricht, die im Verhältnis zur Moleküldichte des Gitters (10^{22} Ionen/cm³) sehr gering ist. Daher ist durch die PAC-Sonden eine signifikante Änderung der elektrischen Eigenschaften des Wirtgitters nicht zu erwarten. Das Besondere an PAC-Sonden ist, dass sie über einen isomeren Zustand zerfallen und dabei zwei γ -Quanten emittieren. Solch eine $\gamma\gamma$ -Kaskade und die Existenz eines isomeren Niveaus sind Voraussetzung für PAC-Messungen und ein notwendiges Kriterium für eine PAC-Sonde.

Für die Beobachtung an einem Ensemble von Kernen bedarf es einer Auswahl gerichteter Kernspins. Dann besteht beim Zerfall des Sondenkerns über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade eine eindeutige nichtisotrope Winkelkorrelation zwischen den emittierten γ -Quanten. D.h. liegt beispielsweise die Emissionsrichtung eines γ -Quants und damit die effektive Spinausrichtung fest, so erfolgt die Emission des nachfolgenden γ -Quants nicht mehr isotrop. Diese Eigenschaft benutzt das Prinzip der PAC. Existiert zudem ein EFG am Kernort, so führt dies zu einer Präzession des Kernspins und somit zu einer räumlichen Änderung der anisotropen Emissionsrichtungen. Erfolgt die $\gamma\gamma$ -Kaskade über einen isomeren Zwischenzustand mit hinreichend langer Lebensdauer (ns bis μ s), so kann experimentell über die Hyperfeinwechselwirkung an diesem Zustand die zeitliche Modulierung der Winkelkorrelation durch eine Koinzidenzmessung beider γ -Quanten nachgewiesen und somit auf den Defekt als Ursache des EFG rückgeschlossen werden. Eine ausführliche Darstellung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation sind im Lehrbuch „Nukleare Festkörperphysik“ von G. Schatz, A. Weidinger und M. Deicher [schatz2010] und bei H. Frauenfelder und R.M. Steffen

[frauenfelder1965] enthalten. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die elektrische Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem zu messenden elektrischen Feldgradienten (EFG) gegeben.

4.1.1 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Der EFG enthält charakteristische Informationen über die Eigenschaften des Kristallgitters am Ort des Sondenkerns. Da in Kristallen mit Zinkblendestruktur (kubisch) wie CdTe an regulären Gitterplätzen kein EFG auftritt, bedeutet das Vorhandensein eines EFG in Kristallen mit Zinkblendestruktur immer eine Störung des Gitters durch Defekte. Im Vergleich dazu resultiert bei von der kubischen Symmetrie abweichenden Kristallen wie ZnO aufgrund seiner Wurtzitstruktur (hexagonal) auch ohne Störung des Gitters ein Gitter-EFG. In diesen Fällen führen lokale Abweichungen in der Gitterstruktur zu zusätzlichen Defekt-EFG.

Der EFG ist der spurfreie Anteil der zweiten Ableitung des elektrischen Potentials und ist ein symmetrischer (3x3)-Tensor

$$V_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} V, \quad (4.1)$$

wobei die Hauptachsen so gewählt werden, dass

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|. \quad (4.2)$$

Für kugelsymmetrische Ladungsverteilungen ist

$$V_{zz} = V_{yy} = V_{xx}, \quad (4.3)$$

und da $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$, sind alle Komponenten des EFG-Tensors einer kugelsymmetrischen Ladungsdichteverteilung gleich Null.

Aufgrund der Spurfreiheit reichen zwei Parameter aus, um den EFG vollständig zu beschreiben:

- seine Stärke V_{zz}
- seine Abweichung von der Axialsymmetrie, dem Asymmetrieparameter η

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (4.4)$$

Aus der Konvention (4.2) ergibt sich $0 \leq \eta \leq 1$. Ist $V_{xx} = V_{yy}$, ist der elektrische Feldgradient axialsymmetrisch ($\eta = 0$).

Ein EFG am Kernort hebt die Entartung des Energieniveaus mit dem Kernspin I teilweise auf und führt zu einer Aufspaltung dieses Energieniveaus in Unterniveaus mit den Magnetquantenzahlen $M = \pm I, \pm(I-1), \pm(I-2), \dots$.

Ist der EFG axialsymmetrisch ($\eta = 0$), ist die Energie der elektrischen Quadrupolwechselwirkung gegeben durch [schatz2010]

$$E_Q(M) = \frac{3M^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQ V_{zz} . \quad (4.5)$$

Somit ist die Übergangsenergie zwischen zwei M -Untenzuständen im Kern (für $\eta = 0$)

$$E_Q(M) - E_Q(M') = \frac{3eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} |M^2 - M'^2| = 3 |M^2 - M'^2| \hbar \omega_Q , \quad (4.6)$$

wobei ω_Q die Quadrupolfrequenz ist

$$\omega_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} . \quad (4.7)$$

Für den Fall $I = 5/2$ und $\eta = 0$ treten Übergangsfrequenzen mit $\omega_1 = 6 \omega_Q$, $\omega_2 = 12 \omega_Q$ und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ auf. In der Literatur wird als Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung die Angabe der spinunabhängigen Quadrupolkopplungskonstante ν_Q bevorzugt

$$\nu_Q = \frac{eQ V_{zz}}{h} , \quad (4.8)$$

wobei für $\eta = 0$ gilt

$$\nu_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_1 . \quad (4.9)$$

In Abbildung 4.1 sind die Übergangsfrequenzen ω_n in Abhängigkeit von η dargestellt. Bei axialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$) gilt das Verhältnis $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = 1 : 2 : 3$.

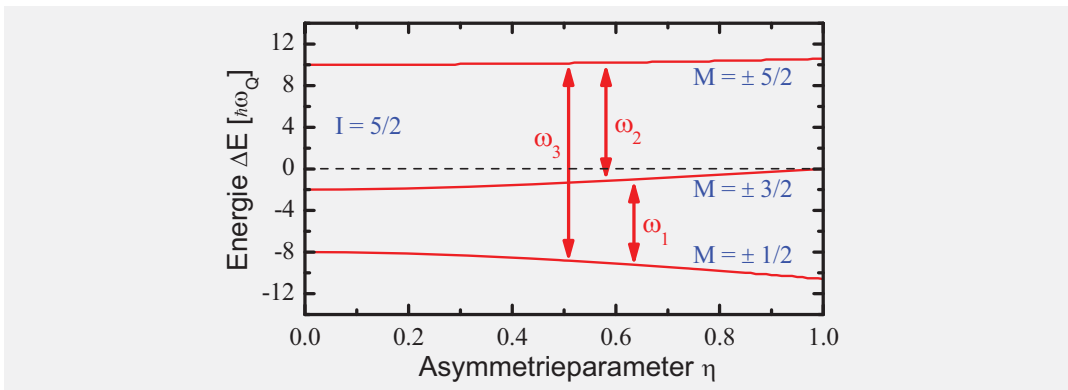


Abbildung 4.1 Quadrupolaufspaltung eines $I = 5/2$ Kernniveaus als Funktion des Asymmetrieparameters η [schatz2010].

Zwischen der Quadrupolkopplungskonstante v_Q , dem Asymmetrieparameter η und den Frequenzen ω_n besteht der folgende Zusammenhang

$$\omega_n = \frac{3\pi}{10} g(\eta) v_Q , \quad (4.10)$$

wobei $g(\eta)$ eine Funktion des Asymmetrieparameters η ist, der in Abhängigkeit zum Verhältnis ω_1/ω_2 steht und sich aus Abbildung 4.1 ergibt.

4.1.2 Theorie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

In Abbildung 4.2 ist das Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation mit $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ als die Emissionsrichtungen von γ_1 bzw. γ_2 dargestellt.

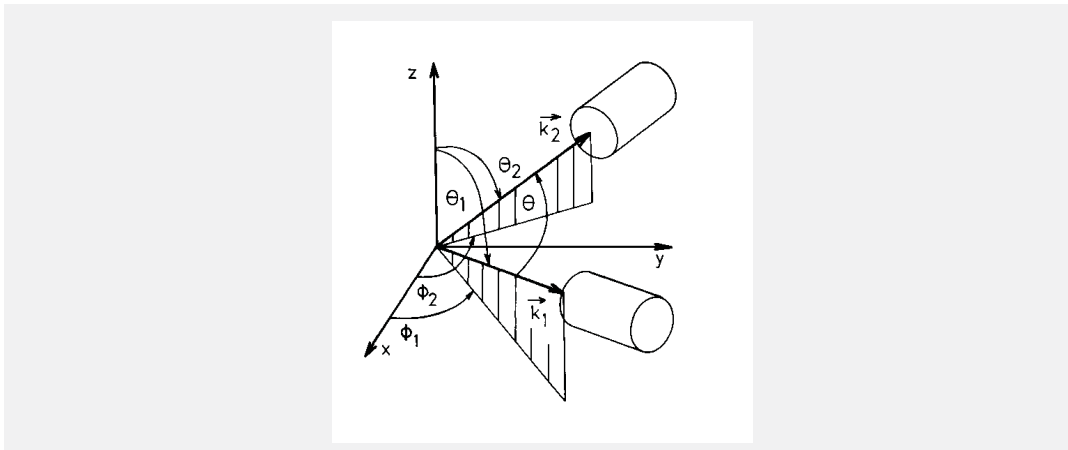


Abbildung 4.2 Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation, $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ bezeichnen die Emissionsrichtungen von γ_1 bzw. γ_2 [schatz2010].

Für die ungestörte Winkelkorrelation gilt [schatz2010]

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos\theta) , \quad (4.11)$$

wobei k ein Laufindex ist, der die geraden Werte $0 \leq k \leq \text{Min}[2I, 2\ell_1, 2\ell_2]$ annehmen kann und $P_k(\cos\theta)$ sind die Legendre-Polynome. I ist der Kernspin des Zwischenzustands, ℓ_1 bzw. ℓ_2 sind die Multipolaritäten der emittierten γ -Quanten. $A_k(1)$ hängt nur vom ersten und $A_k(2)$ nur vom zweiten Übergang ab und werden zu A_{k1k2} zusammengefasst. Der Koeffizient A_{k1k2} beschreibt die Anisotropie der beobachteten $\gamma\gamma$ -Kaskade und hängt von den beteiligten Kernspins und den Multipolaritäten der Übergänge ab.

Eine Störung der Winkelkorrelation durch einen am Kernort existierenden EFG bewirkt, dass in der Zeit zwischen den Emissionen der beiden γ -Quanten eine Umbesetzung der

M-Untenzustände stattfindet. Dies führt zu einer zeitlichen Abhängigkeit der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, t) = W(\theta, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1 k_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \quad (4.12)$$

$$\times Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2)$$

mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \varphi_1)$ und $Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2)$, wobei $|N_i| \leq k_i$.

In polykristallinen Proben sind die Orientierungen der EFG statistisch verteilt und gemischt-geradzahlige Terme mit den Koeffizienten A_{k1k2} fallen weg. In diesem Spezialfall hat die Winkelkorrelation die Form [schatz2010]

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (4.13)$$

$$\text{mit } G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn}(\eta) \cos(\omega_n(\eta)t) . \quad (4.14)$$

Der Störfaktor G_{k1k2} ist nur von den magnetischen Untenzuständen abhängig und wird auch nur durch die Hyperfeinwechselwirkung bestimmt. Die Frequenz ω_0 entspricht der kleinsten nicht verschwindenden Energiedifferenz zweier M-Untenzustände und für $\eta = 0$ gilt

- $\omega_0 = 3\omega_Q$ und $n = |M^2 - M'^2|$ für I ganzzahlig ,
- $\omega_0 = 6\omega_Q$ und $n = \frac{1}{2}|M^2 - M'^2|$ für I halbzahlig .

(4.15)

Das Ergebnis der Gleichung (4.14) bedeutet, dass sich die Winkelkorrelation mit den Frequenzen $\omega_0, 2\omega_0, \dots, n_{\text{max}}\omega_0$ dreht, wobei jede Frequenz mit der Wahrscheinlichkeit s_{kn} vorkommt.

Terme mit $k > 2$ sind vernachlässigbar klein und (4.13) und (4.14) vereinfachen sich zu

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos \theta) \quad (4.16)$$

$$\text{mit } G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{2n}(\eta) \cos(\omega_n(\eta)t) . \quad (4.17)$$

Im polykristallinen Fall sind für axialsymmetrische EFG ($\eta = 0$) die Koeffizienten s_n für ein Sondenatom mit Kernspin $I = 5/2$ $s_{20}=1/5$; $s_{21}=13/35$; $s_{22}=2/7$; $s_{23}=1/7$ [schatz2010], wobei gilt

$$\sum_{n=0}^3 s_{2n} = 1 . \quad (4.18)$$

Im Falle einkristalliner Proben fallen Terme mit gemischt-geradzahligen Koeffizienten A_{k1k2} aus (4.12) nicht weg. Für ein Sondenatom mit Kernspin $I = 5/2$ ist der A_{42} -Term weiterhin vernachlässigbar klein und (4.16) wird um den A_{24} -Term erweitert [deicher1983]

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) + A_{24} G_{24}(t) \quad (4.19)$$

$$\text{mit} \quad G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_n^{22} \cos(\omega_n t) \quad (4.20)$$

$$\text{und} \quad G_{24}(t) = \sum_{n=0}^3 S_n^{24} \cos(\omega_n t) . \quad (4.21)$$

Im einkristallinen Fall treten keine neuen Frequenzen auf, lediglich ergeben sich neue Koeffizienten S_n [alder1953]. Analog zu (4.17) folgt

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_n(\eta) \cos(\omega_n(\eta)t) \quad (4.22)$$

$$\text{mit} \quad S_n = S_n^{22} + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_n^{24} . \quad (4.23)$$

Laut Konvention werden im polykristallinen Fall für die Koeffizienten kleine „s“ und im einkristallinen Fall große „S“, wobei gilt

$$\sum_{n=0}^3 S_n \neq 1 . \quad (4.24)$$

Die Koeffizienten S_n und somit die Winkelkorrelation hängen von der Orientierung der Hauptachsen des EFG-Tensors zur Detektoranordnung und vom Winkel zwischen den Detektoren ab. Wird nach (4.17) oder (4.22) gefittet, erhält man das Produkt von f_i und s_{2n} bzw. S_n für einen Defekt mit einem Anteil f_i . Im Falle von polykristallinen Proben sind die s_{2n} -Werte bekannt. Im einkristallinen Fall ist eine absolute Bestimmung von S_n nur bei bekanntem Wert für f_i möglich. Hierzu kann das PAC-Experiment unter zufälliger Änderung der Probenausrichtung während der Messung stattfinden. Dies führt zu einem Spektrum einer „polykristallinen“ Probe, bei der die s_{2n} -Werte bekannt sind. Auf diese Weise ist eine genaue Bestimmung der f_i -Werte möglich und damit auch eine Bestimmung der S_n bei der „einkristallinen“ Messung. Sind die Koeffizienten S_n für ausgezeichnete Orientierungen bekannt, so kann durch die Bestimmung dieser Werte für verschiedene Orientierungen der Kristallachse bzgl. der Detektorebene (Abbildung 4.6) die Orientierung der EFG bzgl. der Kristallachsen bestimmt werden.

4.1.3 Messung der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Zur Bestimmung der zeitlichen Koinzidenz zweier sukzessiv emittierter γ -Quanten wird der Winkel θ zwischen zwei γ -Detektoren festgehalten und so die zeitliche Abhängigkeit gemessen.

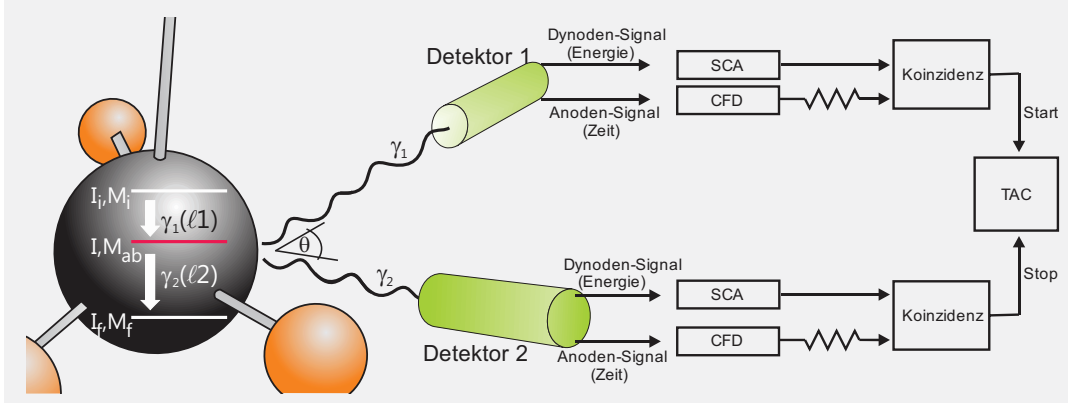


Abbildung 4.3 Aufbau einer $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsapparatur zur Bestimmung der zeitlichen Koinzidenz zweier sukzessiv emittierter γ -Quanten mit zwei γ -Detektoren, welche im Winkel θ zueinander angeordnet sind. I_i, M_i und I_f, M_f sind die Kernspins und die Magnetquantenzahlen des Anfangs- und Endzustands, M_{ab} verdeutlicht die Umbesetzung der M-Unterzustände. SCA: Einkanal-Analysator und CFD: Constant-Fraction-Diskriminator.

Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau einer $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsapparatur mit zwei γ -Detektoren (Szintillatoren mit Photomultipliern) angeordnet in einem festen Winkel θ zueinander. Von jedem Detektor werden zwei Signale erzeugt. Das Dynoden-Signal entspricht der Energie der γ -Strahlung. Dieses Signal wird verstärkt und der Einkanal-Analysator selektiert die Signale, die den Energien des Start (γ_1) - bzw. des Stopp (γ_2) - Signals entsprechen. Das Anoden-Signal wird mit Hilfe eines Constant-Fraction-Diskriminators in ein Zeitsignal verarbeitet. In einer Koinzidenzeinheit wird dieses Zeitsignal mit dem entsprechenden Energiesignal eines Start- oder Stopp-Ereignisses korreliert. Nach dieser Koinzidenz enthält das resultierende Signal sowohl die Energie- als auch die Zeitinformation. Mit einem Time-to-Amplitude Converter (TAC) wird das Zeitintervall t zwischen dem Start-Signal (γ_1) und dem Stopp-Signal (γ_2) in ein analoges Signal umgewandelt und in einem Vielkanal-Analysator digitalisiert und gespeichert. Somit ergibt sich das Zählraten-spektrum in der Form

$$N(\theta, t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta, t) \varepsilon_1 \varepsilon_2 \Omega_1 \Omega_2 + U, \quad (4.25)$$

wobei τ die Lebensdauer des Zwischenniveaus ist, $W(\theta, t)$ die zeitabhängige Winkelkorrelation, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ die Ansprechwahrscheinlichkeiten der jeweiligen Detektoren, Ω_1, Ω_2 die Raumwinkel der jeweiligen Detektoren und U die Untergrundzählrate, die unkorrelierte

Ereignisse beinhaltet. Auf diese Weise können verschiedene Koinzidenzspektren (üblicherweise für $\theta = 90^\circ$ und 180°) gemessen werden, wobei jeder Detektor als Start- und Stopdetektor benutzt werden kann. Zur Durchführung von PAC-Messungen sind Detektoren erforderlich, die sowohl durch hinreichende Energieauflösung als auch durch eine sehr gute Zeitauflösung charakterisiert sind. BaF_2 -Detektoren bilden einen guten Kompromiss zwischen hinreichender Energieauflösung und sehr guter Zeitauflösung. Die zu untersuchende Probe wird mittig zwischen vier Detektoren platziert (Abbildung 4.4) und unter rechtwinkliger Anordnung dieser vier Detektoren werden insgesamt zwölf Koinzidenzspektren gemessen (4 mit $\theta = 180^\circ$ und 8 mit $\theta = 90^\circ$). Einzelheiten zu der hier benutzten PAC-Apparatur finden sich in [ott1993].



Abbildung 4.4 Prinzip der Vier-Detektor-PAC-Messung.

Nach der Korrektur auf unkorrelierte Ereignisse ergibt der Quotient $R(t)$ das PAC Zeitspektrum

$$R(t) = 2 \frac{y - 1}{y + 2} \quad \text{mit} \quad y = \frac{\sqrt[4]{\prod_{m=1}^4 N_m(180^\circ, t)}}{\sqrt[8]{\prod_{n=1}^8 N_n(90^\circ, t)}}. \quad (4.26)$$

Dabei kürzen sich aus (4.25) die Exponential-Funktion und die Zählrate N_0 weg. Wichtig ist, dass die Ansprechwahrscheinlichkeit und der jeweilige Raumwinkel der Detektoren durch die Bildung des Quotienten $R(t)$ (4.26) sich wegekürzen (s. (4.25)). Für polykristalline Proben ist die Winkelkorrelationsfunktion

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos \theta), \quad (4.27)$$

wobei die Terme $k > 2$ vernachlässigbar sind. Somit ist das Zählratenverhältnis

$$R(t) \approx A_{22} G_{22}(t) \quad (4.28)$$

und enthält nur noch den Störfaktor $G_{22}(t)$, der die gesamte Information über die Wechselwirkung im isomeren Zwischenzustand enthält (s. (4.17)).

Für polykristalline Proben und einer Sonde mit Spin $I = 5/2$ berechnet sich das PAC-Spektrum $R(t)$ in der Form

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i \cdot \sum_{n=0}^3 s_{ni} e^{-\Delta\omega_{ni} t} \cdot \cos(\omega_{ni} t) \quad (4.29)$$

Der Summationsindex i berücksichtigt das gleichzeitige Auftreten mehrerer EFG, die von dem jeweiligen Anteil f_i der Sondenatome beobachtet werden. Die bekannten Koeffizienten s_{ni} geben die Übergangswahrscheinlichkeit (relativen Amplituden) der Übergänge mit ω_{ni} an. Der Faktor $e^{-\Delta\omega_{ni} t}$ berücksichtigt über eine Lorentz-Verteilung mit der Breite $\Delta\omega_{ni}$ die Variation des beobachteten EFG an verschiedenen Sondenatomen, was zu einer statischen Dämpfung des PAC-Spektrums führt. Sondenatome in kubischer Umgebung werden durch einen zusätzlich zeitunabhängigen Anteil f_0 berücksichtigt.

Die Abbildung 4.5 zeigt das Beispiel eines PAC-Zeitspektrums $R(t)$ (links) einer polykristallinen Probe mit einem EFG gemessen an ^{111}Cd ($I = 5/2$). Durch Fouriertransformation $FT(\omega)$ (rechts) werden die Übergangsfrequenzen direkt sichtbar und der Asymmetrieparameter kann bestimmt werden. Durch das Fitten des PAC-Zeitspektrums (rote Linie) mit dem von H.C. Hofsäss geschriebenen Programm UNCPAC werden der EFG (v_Q und η) und der Anteil f der daran beteiligten Sondenatome ermittelt.

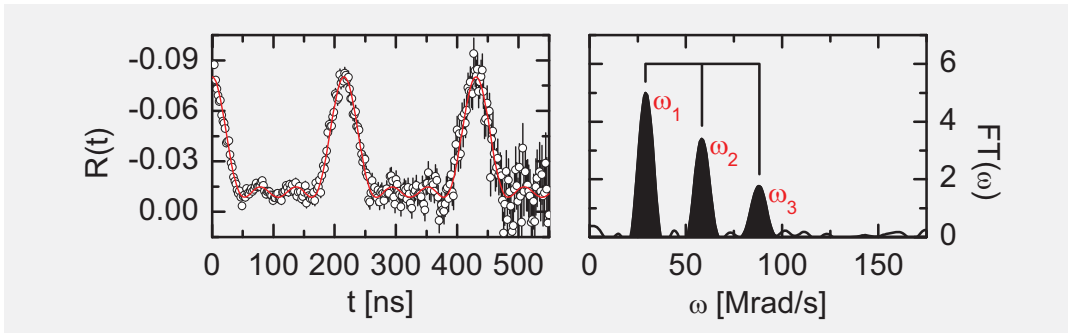


Abbildung 4.5 Beispiel für ein PAC-Spektrum $R(t)$ (links) und die dazugehörige Fouriertransformierte $FT(\omega)$ (rechts) mit den Übergangsfrequenzen an einem Kern mit $I = 5/2$; Gitter-EFG von polykristallinem ZnO gemessen mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$.

Neben der statischen Dämpfung gibt es die dynamische Dämpfung, wobei zwischen zwei Fällen unterschieden wird [deicher1993]. Im ersten Fall beschreibt das Modell das Wechseln zwischen äquivalenten Gitterplätzen in der Nachbarschaft der PAC-Sonde, so dass der EFG seine Orientierung ändert, jedoch nicht seine Stärke. Dabei ist der Dämpfungsfaktor mit der Sprungfrequenz f_W zwischen den Zuständen korreliert. Eine Sprungfrequenz f_W deutlich kleiner als die Frequenz der Quadrupolwechselwirkung ω resultiert in der Beobachtung eines statischen, ungedämpften PAC-Spektrums. Ist die Größenordnung von f_W im Bereich von ω , so führt dies zu einer exponentiellen Dämpfung im

PAC-Spektrum. In der Fouriertransformierten spiegelt sich dies in einer identischen Verbreiterung aller 3 Übergangsfrequenzen wieder. Im zweiten Fall beschreibt das Modell einen Wechsel zwischen nichtäquivalenten Gitterplätzen, so dass der EFG sowohl seine Orientierung als auch seine Stärke ändert, wobei auch hier die Dämpfung unter anderem von der Sprungfrequenz f_w abhängt. Ist die Sprungfrequenz f_w deutlich kleiner als ω , so ist der Störfaktor die Summe der beiden statischen Störfunktionen der zwei Zustände. Eine Sprungfrequenz f_w im Bereich von ω resultiert in der Beobachtung eines stark gedämpften PAC-Spektrums. In beiden Fällen, d.h. sowohl im Modell, in dem es zu einem Wechsel zwischen äquivalenten Gitterplätzen als auch im Modell, in dem es zu einer Änderung der Stärke des EFG kommt, entspricht das PAC-Spektrum bei Frequenzen deutlich größer als ω dem eines statischen EFG bzw. einem Mittelwert (motional narrowing).

Wie schon im Abschnitt 4.1.2 erwähnt, bestimmt bei einkristallinen Proben die Orientierung der Kristallachse bzgl. der Detektorebene das Amplitudenverhältnis der Frequenzen $S_1:S_2:S_3$. Für den Fall der Wurtzit-Struktur sind die Koeffizienten S_n für verschiedene EFG-Orientierungen und Probe-Detektor-Orientierungen für ein Sondenatom mit Kernspin $I = 5/2$ in Tabelle 4-1 zusammengefasst [nach magerle1991].

Tabelle 4-1 Zusammenfassung der Koeffizienten s_n für verschiedene EFG-Orientierungen und Probe-Detektor-Orientierungen für axialsymmetrische EFG [nach magerle1991]

Probe-Detektor-Orientierung		EFG-Orientierung	
		entlang der c-Achse	senkrecht zur c-Achse
c-Achse senkrecht zur Detektorebene	S_0	-0,0101	0,3782
	S_1	0,9276	0,2256
	S_2	-0,0206	0,3929
	S_3	0,1050	0,0093
c-Achse in Detektorebene in 45°-Winkel zu einem Detektor	S_0	0,0319	0,0071
	S_1	0,2386	0,5287
	S_2	0,8984	0,3266
	S_3	-0,1470	0,1515

Die in dieser Arbeit zur Bestimmung der EFG-Orientierung verwendeten Messgeometrien sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die c-Achse (links) des ZnO-Kristalls (Abbildung 2.3) ist entweder (mitte) senkrecht zur Detektorebene orientiert oder (rechts) sie liegt in der Detektorebene in einem Winkel von 45° zu einem Detektor. Für die verwendeten Kristalle ist die Orientierung der a-Achse (Abbildung 2.3) in der Basalebene nicht bekannt.

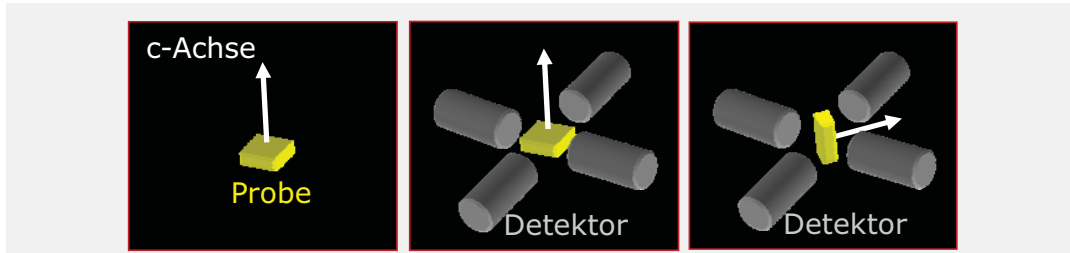


Abbildung 4.6 Dargestellt sind die Probe mit der c-Achse (links) und zwei Messgeometrien für die PAC-Messung; mitte: c-Achse des Kristalls ist senkrecht zur Detektorebene, rechts: c-Achse liegt in der Detektorebene in einem Winkel von 45° zu einem Detektor.

Abbildung 4.7 zeigt mit Hilfe von Tabelle 4-1 berechnete PAC-Spektren für beide Messgeometrien aus Abbildung 4.6 für einen axialsymmetrischen EFG mit seiner Hauptachse entlang der c-Achse. Für diesen Fall ist die Orientierung des EFG mit einem Pink-farbigem Pfeil dargestellt. Charakteristisch für diese EFG-Orientierung ist die Dominanz von ω_1 für die Anordnung der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und die Dominanz von ω_2 für die 45° -Anordnung in der Detektorebene.

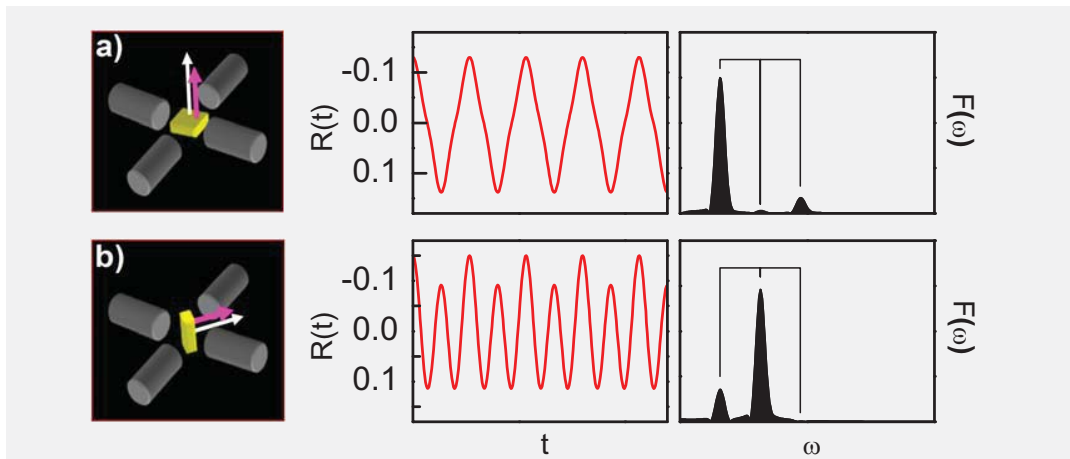


Abbildung 4.7 Berechnete PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) für einen axialsymmetrischen EFG (Pink-farbig Pfeil) entlang der c-Achse mit a) c-Achse senkrecht zur Detektorebene b) c-Achse in der Detektorebene im Winkel 45° zu einem Detektor.

Ist hingegen die Hauptachse eines EFG in der Basalebene bzw. entlang einer a-Richtung angeordnet (z. B. verursacht durch einen Defekt auf einem O-Platz in der Nachbarschaft zu einem Zn-Platz), ergeben sich im ZnO-Gitter drei äquivalente Richtungen zwischen Zn-Platz und den benachbarten O-Plätzen. Da in den PAC-Messungen die Richtungen der a-Achsen bezüglich der Detektoren nicht definiert sind, sind für die Simulation der PAC-Spektren für diesen Fall die S_n -Werte für eine zufällige Verteilung der a-Richtungen in der Detektorebene bzw. senkrecht zur Detektorebene berechnet [magerle1991]. Für diesen Fall zeigt Abbildung 4.8 mit Hilfe von Tabelle 4-1 berechnete PAC-Spektren für beide Messgeometrien (Abbildung 4.6), wobei die Orientierung des EFG mit einem grünen Pfeil

dargestellt ist. Es zeigt sich, dass für einen solchen EFG für die Anordnung der c-Achse senkrecht zur Detektorebene S_2 größer als S_1 und S_3 praktisch nicht beobachtbar ist. Für die Messgeometrie mit der c-Achse unter 45° in der Detektorebene ergibt sich $S_1 > S_2 > S_3$.

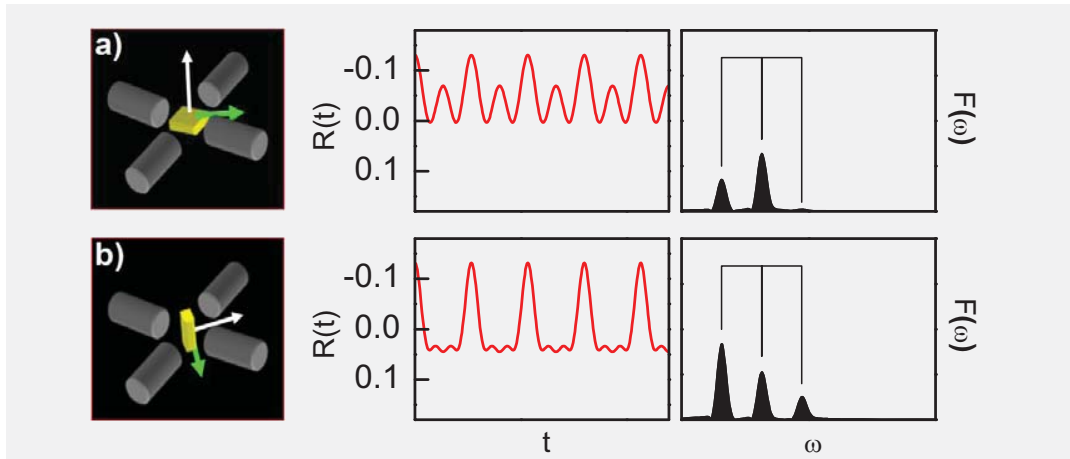


Abbildung 4.8 Berechnete PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) für einen axialsymmetrischen EFG (grüner Pfeil) in der Basalebene mit a) c-Achse senkrecht zur Detektorebene b) c-Achse in der Detektorebene im Winkel 45° zu einem Detektor.

4.1.4 Eigenschaften der PAC-Sonden

Eines der am besten geeigneten und meist verwendeten PAC-Sondenatome ist $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$. Abbildung 4.9 zeigt das Zerfallsschema für $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ und die Energieaufspaltung des $I = 5/2$ -Kernniveaus durch einen axialsymmetrischen EFG. Die radioaktiven ^{111}In -Atome zerfallen mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,83 \text{ d}$ durch Elektroneneinfang (EC) in einen angeregten Zustand des ^{111}Cd . Dieser Zustand geht unter Emission zweier γ -Quanten über den isomeren $5/2$ -Zustand mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 85 \text{ ns}$ in den Grundzustand des ^{111}Cd über.

Wie bereits erwähnt, benutzt die PAC während der Lebensdauer des isomeren Zwischen-niveaus die zeitabhängige räumliche Anisotropie zwischen den Ausstrahlungsrichtungen des ersten und zweiten γ -Quants der $\gamma\gamma$ -Kaskade zur Messung der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem EFG am Kernort. Dies führt zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung und somit zu den Energieniveaus $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ und $\pm 5/2$ mit den drei Übergangsfrequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 . Das Quadrupolmoment Q des isomeren Zwischenniveaus für $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ ist $Q = 0,83 \text{ barn}$. Für PAC-Messungen sind Kerne mit $Q \geq 0,1 \text{ barn}$ gut geeignet. Weiterhin ist ein wichtiges Kriterium für PAC-Messungen, dass die $\gamma\gamma$ -Kaskade eine hinreichend große Anisotropie besitzt. Je größer

A_{22} , desto besser kann die Hyperfeinwechselwirkung gemessen werden. Der Anisotropiekoeffizient ist bei $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ theoretisch $A_{22} = -0,18$ [steffen1956].

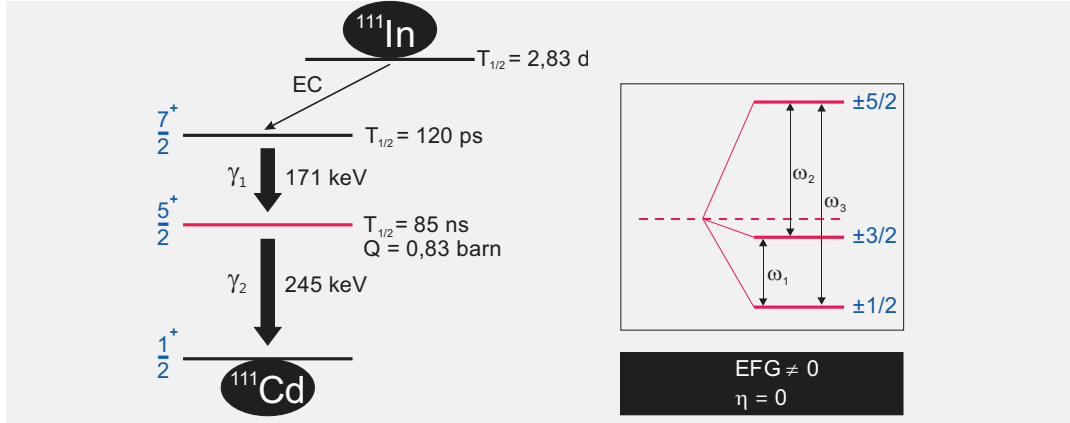


Abbildung 4.9 Links: vereinfachtes Zerfallsschema für $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$; rechts: Energieaufspaltung des $I = 5/2$ -Kernniveaus durch einen axialsymmetrischen EFG [firestone1996]; das radioaktive ^{111}In -Atom zerfällt durch Elektroneneinfang über den isomeren $5/2$ -Zustand des ^{111}Cd ; dieses Kernniveau wird durch Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem EFG am Kernort aufgespalten.

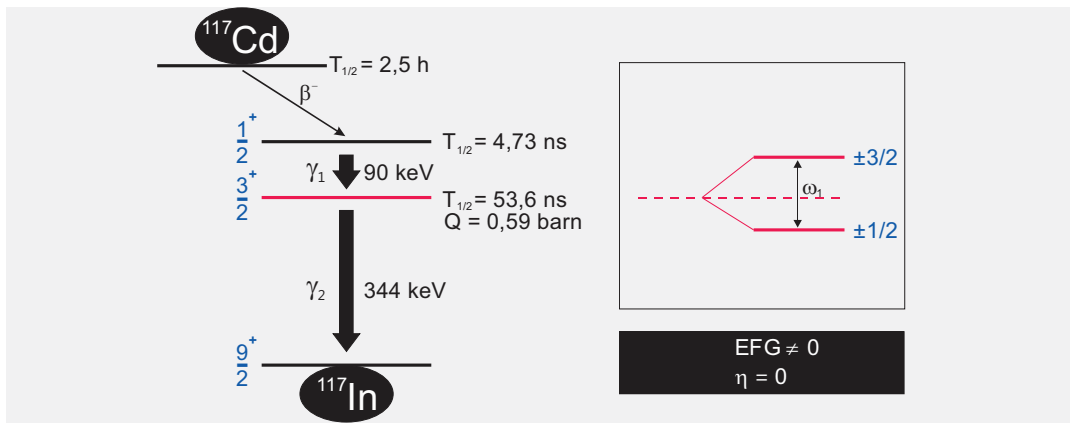


Abbildung 4.10 Links: vereinfachtes Zerfallsschema für $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$; rechts: Energieaufspaltung des $I = 3/2$ -Kernniveaus durch einen axialsymmetrischen EFG [firestone1996]; das radioaktive ^{117}Cd -Atom zerfällt durch β^- -Zerfall über den isomeren $3/2$ -Zustand des ^{117}In ; dieses Kernniveau wird durch Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem EFG am Kernort aufgespalten.

Im Gegensatz zur $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde ist bei der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ die Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,5 \text{ h}$ ein Faktor, der den Experimentator in seinen Möglichkeiten in Hinblick auf die thermische Behandlung und die Anzahl der PAC-Messungen an derselben Probe einschränkt. Abbildung 4.10 zeigt das Zerfallsschema für $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und die Energieaufspaltung des $I = 3/2$ -Kernniveaus mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 53,6 \text{ ns}$ durch einen axialsymmetrischen EFG. Dabei zerfällt das Mutterisotop ^{117}Cd mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,5 \text{ h}$ durch einen β^- -Zerfall über den isomeren $3/2$ -Zustand des ^{117}In . Die Hyper-

feinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem EFG führt aufgrund des $I = 3/2$ -Kernniveaus zu einer Aufspaltung mit nur einer Übergangsfrequenz ω_1 .

Die dritte und letzte PAC-Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$, mit der im Rahmen dieser Doktorarbeit gemessen wird, zerfällt wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, mit der Halbwertszeit $T_{1/2} = 2,38$ d über Elektroneneinfang (EC) über den isomeren $5/2$ -Zustand des ^{77}Se mit der Halbwertszeit $T_{1/2} = 9,68$ ns. Die teilweise Aufhebung der Entartung des $5/2$ -Zustands führt wie bei $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ zur Aufspaltung in drei Energiezustände mit den drei Übergangsfrequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 .

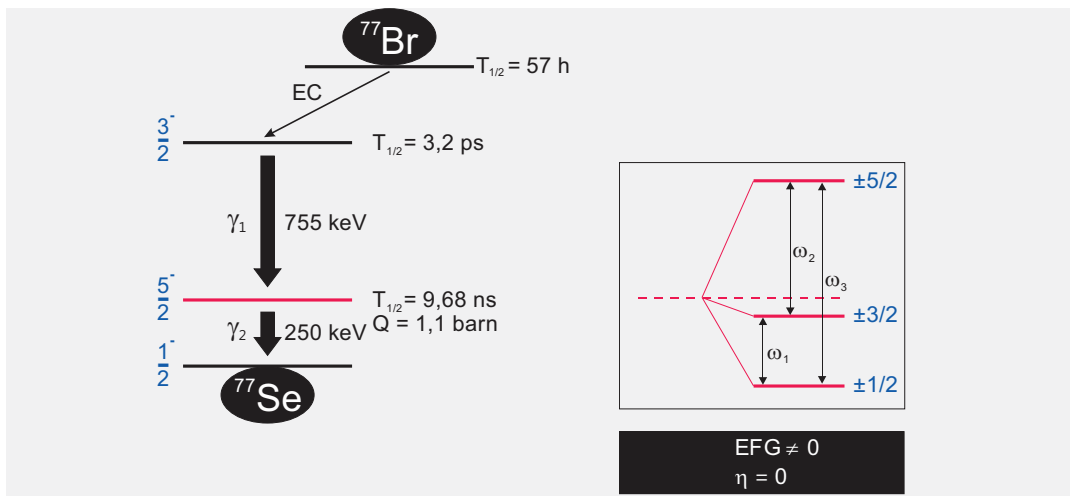


Abbildung 4.11 Links: vereinfachtes Zerfallsschema für $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$; rechts: Energieaufspaltung des $I = 5/2$ -Kernniveaus durch einen axialsymmetrischen EFG [firestone1996]; das radioaktive ^{77}Br -Atom zerfällt durch Elektroneneinfang über den isomeren $5/2$ -Zustand des ^{77}Se ; dieses Kernniveau wird durch Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q und dem EFG am Kernort aufgespalten.

Einige für PAC-Messungen wichtige Daten der drei PAC-Sondenatome sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Alle drei Isotope mit $Q(^{111}\text{Cd}) = 0,83$ barn und $T_{1/2} = 85$ ns, $Q(^{117}\text{In}) = 0,59$ barn und $T_{1/2} = 53,6$ ns und $Q(^{77}\text{Se}) = 1,1$ barn und $T_{1/2} = 9,68$ ns sind hinsichtlich ihrer Quadrupolmomente und Halbwertszeiten der Zwischenniveaus, an der die Messung stattfindet, für PAC-Messungen geeignet. Zudem sind die theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{22} für die drei Sonden mit $-0,18$ [steffen1956], $-0,36$ [raghavan1972] bzw. $-0,35$ [braga 1973] ausreichend groß. Für die Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ ist in der Literatur noch ein anderer theoretischer Wert $-0,45$ [mohsen1978] zu finden. Die effektiv gemessene Anisotropie hängt von der Raumwinkelauflösung der Detektoren ab und ist daher kleiner als die theoretisch berechnete Anisotropie.

Tabelle 4-2 Einige Daten der PAC-Sondenatome $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ [firestone 1996, steffen1956, raghavan1972, braga1973, mohsen1978].

Mutterisotop		^{111}In	^{117}Cd	^{77}Br
	Halbwertszeit	2,83 d	2,5 h	2,38 d
Zwischenniveau (PAC-Messung)	Halbwertszeit	85 ns	53,6 ns	9,68 ns
	Spin und Parität	$5/2^+$	$3/2^+$	$5/2^-$
	Quadrupolmoment	0,83 barn	0,59 barn	1,1 barn
Tochterisotop		^{111}Cd	^{117}In	^{77}Se
Anteil des Zerfalls über die PAC-Kaskade		99 %	3,3 %	1,7 %
Anisotropiekoeffizient A22 (theor.) der Kaskade		- 0,18	- 0,36	- 0,35

4.2 Elektrische Messungen

Im Rahmen der Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der hier benutzten Halbleiter werden temperaturabhängige Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen durchgeführt. Primär werden der spezifische Widerstand ρ und die Hall-Konstante R_H gemessen. Die daraus abgeleiteten Größen sind neben Ladungsträgertyp die Ladungsträgerkonzentration n und die Beweglichkeit der Ladungsträger μ . Um Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen durchzuführen, bedarf es ohmsche Kontakte, die an einer linearen I-U-Kennlinie zu erkennen sind. Die Kombination n-Typ CdTe und Indium als elektrischer Kontakt ist eine Möglichkeit, ohmsche Kontakte zu erhalten [ponpon85]. Im Falle von ZnO sind diverse Vorschläge zu finden. Beispielsweise soll die Kontaktierung mit Ni/Au auf p-Typ ZnO zu ohmschen Kontakten führen [ryu2003], während sich auf n-Typ ZnO die Kontaktierung mit Au eignet [mosbacker2005].

4.2.1 Metall-Halbleiter-Kontakt

Im Jahre 1874 wurde erstmals eine Kontaktverbindung zwischen einem Metall und einem Halbleiter systematisch untersucht [braun1974, schuster1974]. Solch ein Übergang kann sowohl den Strom in eine Richtung sperren, also als eine Schottky-Diode wirken, als auch den Strom in beide Richtungen fließen lassen, also als ein ohmscher Kontakt fungieren [sze2002]. In Abbildung 4.12 sind die I-U-Kennlinien für beide Arten dargestellt.

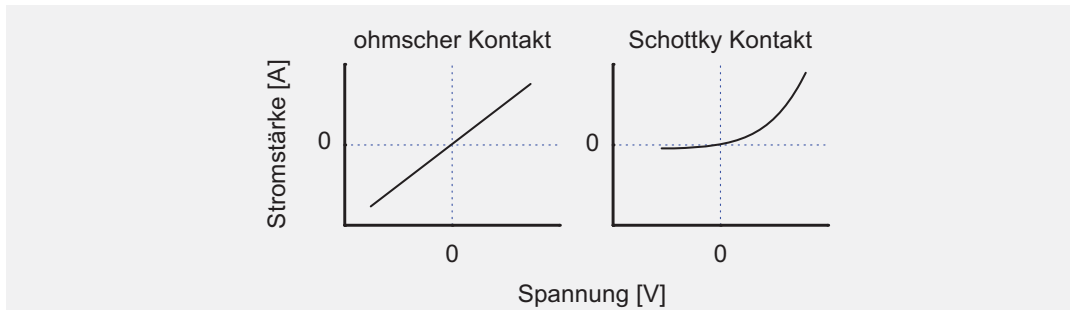


Abbildung 4.12 I-U-Kennlinien für Kontaktierung zwischen Metallen und Halbleiter, links: ohmscher und rechts: Schottky Kontakt.

Zum Verständnis des Halbleiter-Metall-Kontakts wird das Bänderschema dieses Kontakts betrachtet. Die Darstellung beschränkt sich hier auf n-Typ-Halbleiter, für p-Typ-Halbleiter ergibt sich ein analoges Ergebnis [sze2002]. Abbildung 4.13 a) zeigt das Bänderschema von nicht in Kontakt zueinander stehendem Metall und n-Typ-Halbleiter. Die Fermienergie E_F des Halbleiters ist größer als die des Metalls und die Austrittsarbeit des Halbleiters W_H ist kleiner als die des Metalls W_M . Kommt es, wie in Abbildung 4.13 b) gezeigt, zu einem Kontakt, so gleichen sich im thermischen Gleichgewicht die Fermienergien an und aufgrund der Stetigkeit des Bezugsniveaus, nämlich des Vakuum-Niveaus (untere Kante der grünen Fläche), ist eine Bandkrümmung die Folge. Die Barrierenhöhe entspricht der Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls W_M und der Elektronenaffinität χ . Die Elektronenaffinität χ ist ein Maß dafür, wie stark ein Elektron gebunden wird.

$$E_B = W_M - \chi \quad (5.1)$$

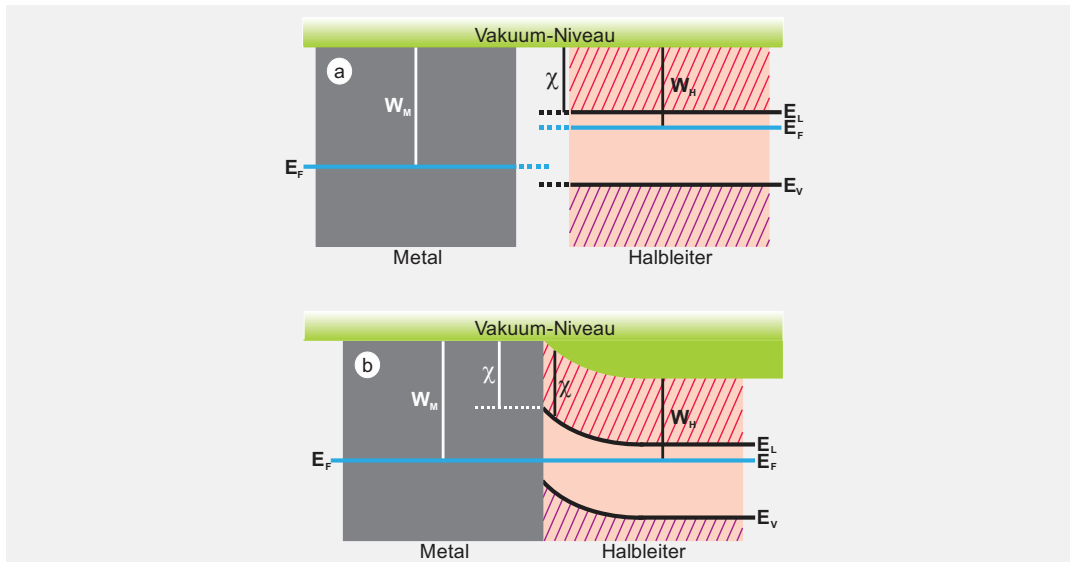


Abbildung 4.13 Bänderschema eines Metall/n-Typ-Halbleiter-Kontakts a) ohne physischen Kontakt und b) mit physischem Kontakt; χ : Elektronenaffinität, E_F : Fermienergie, E_L : Energie der Leitungsbandkante, E_V : Energie der Valenzbandkante, W_M : Austrittsarbeit im Metall, W_H : Austrittsarbeit im Halbleiter, Vakuum-Niveau: untere Kante der grünen Fläche [nach sze2002].

Eine angelegte Spannung führt zu einer Änderung der Barrierenhöhe, das Fermi-niveau im Halbleiter wird je nach Vorzeichen der Spannung gesenkt oder erhöht. Ist der positive Spannungspol auf der Halbleiter-Seite vergrößert sich die Energiebarriere aus Sicht der Elektronen im Halbleiter (Potential der Elektronen auf der HL-Seite sinkt) und der Stromfluss vom Halbleiter ins Metall wird verhindert. Ein geringer Stromfluss vom Metall in den Halbleiter bleibt erhalten, der nur von der Austrittsarbeit W_M abhängt. Ist der negative Spannungspol auf der Halbleiter-Seite verkleinert sich die Energiebarriere (Potential der Elektronen auf der HL-Seite steigt) und es kommt zu einem Stromfluss, der exponentiell mit der Spannung ansteigt. Die Folge ist eine Dioden-Kennlinie (Schottky-Kontakt).

Eine analoge Betrachtung für den Fall, dass die Austrittsarbeit im HL größer als im Metall ($W_{HL} > W_M$) ist, führt zum Ergebnis, dass der Stromfluss sowohl vom Metall in den Halbleiter als auch in umgekehrter Richtung unabhängig von der Spannungspolung linear ist. Der Strom wird vom ohmschen Widerstand begrenzt. Eine Folge und auch ein Merkmal für einen ohmschen Kontakt ist eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie.

4.2.2 Elektrische Messgrößen

Die Grundlage zur Bestimmung des Widerstands bzw. der Leitfähigkeit ist das ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$, das den Zusammenhang zwischen der Spannung U und der Stromstärke I wiedergibt. Die Proportionalitätskonstante ist der elektrische Widerstand R , der von der Geometrie des Leiters abhängt und somit ungeeignet als Materialgröße ist. Erst der spezifische Widerstand ρ trägt eine Materialeigenschaft, wobei A die Querschnittsfläche und L der Abstand zwischen den Kontakten ist.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} , \quad (5.2)$$

Zur Messung des spezifischen Widerstands von kleinen quadratischen oder runden Proben hat sich die sogenannte „Van-der-Pauw-Messtechnik“ etabliert [pauw1958, keithley1998]. Dabei ist es wichtig, dass die Größe der Kontakte verglichen mit dem Abstand zwischen den Kontakten klein ist. Eine weitere Voraussetzung ist, dass die Probe eine gleichmäßige Dicke aufweist und zusammenhängend ohne physikalische Löcher ist. Für die Messung werden vier ohmsche Kontakte symmetrisch auf dem Halbleiter angebracht. Über jeweils zwei der Kontakte fließt ein definierter Strom I und über die anderen beiden Kontakte wird der Spannungsabfall U gemessen. Dabei werden die für Strom und Spannung benutzten Kontakte während einer Messung nach der Konvention für die Van-der-Pauw-Widerstandsmessung (Abbildung 4.14) permutiert.

Der spezifische Widerstand ρ ergibt sich aus dem Mittelwert der beiden spezifischen Widerstände ρ_A und ρ_B

$$\begin{aligned}\rho_A &= \frac{\pi}{\ln 2} d_p \frac{(U_2 + U_4 - U_1 - U_3)}{4I} f \\ \rho_B &= \frac{\pi}{\ln 2} d_p \frac{(U_6 + U_8 - U_5 - U_7)}{4I} f ,\end{aligned}\quad (5.3)$$

wobei d_p die Dicke der Probe ist und I der Strom, der durch die Probe fließt. Der geometrische Korrekturfaktor f hängt von der Probensymmetrie ab und ist verknüpft mit den Verhältnissen der Widerstände $R(12,34)/R(24,13)$ wie folgt

$$\frac{R(12,34) - R(24,13)}{R(12,34) + R(24,13)} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right). \quad (5.4)$$

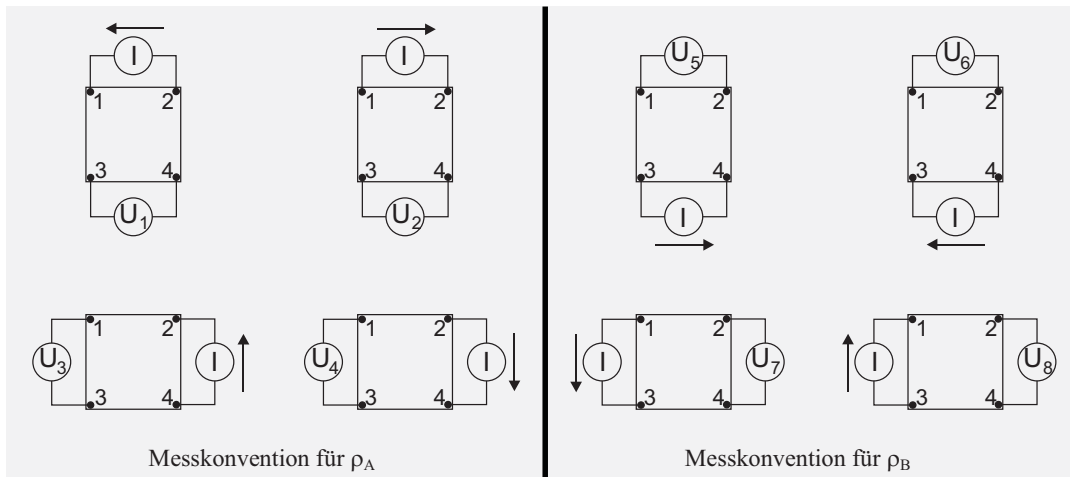


Abbildung 4.14 Konvention für die Van-der-Pauw-Widerstandsmessung [keithley1998], Spannungsmessung an zwei Kontakten, wobei ein Strom über die beiden anderen fließt.

Im Falle einer Abweichung zwischen ρ_A und ρ_B um größer als 10 % ist der spezifische Widerstand ρ nicht akkurat zu bestimmen.

Der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes ρ ist die elektrische Leitfähigkeit σ

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (5.5)$$

Um die Hall-Konstante R_H zu bestimmen, wird senkrecht zur Probenfläche und somit auch senkrecht zur Bewegungsrichtung der mit der Geschwindigkeit v bewegten Ladungen extern ein Magnetfeld B angelegt. Durch die Ladungstrennung aufgrund der Lorentzkraft F_L senkrecht zur Stromrichtung ergibt sich die Hall-Spannung U_H , wobei ein elek-

trisches Feld E_H senkrecht zu B und zur Stromrichtung aufgebaut wird. Diese generierte Feldkraft wirkt der Lorentzkraft F_L entgegen und es stellt sich ein Gleichgewicht ein

$$q(\vec{v} \times \vec{B}) = q \vec{E}_H . \quad (5.6)$$

Durch die Ladungstrennung kann die bei Plattenkondensatoren gültige Beziehung (Spannung U = Abstand zwischen den Platten $\cdot$ elektrisches Feld E) in (5.6) eingesetzt werden. Somit gilt mit v und B senkrecht zueinander für die Hall-Spannung U_H mit dem Abstand b zwischen den getrennten Ladungen

$$U_H = b(v \cdot B) . \quad (5.7)$$

Über die Stromdichte j und der Ladungsträgerkonzentration n lässt sich die Geschwindigkeit v durch die Stromstärke I und die Dicke d des Materials ausdrücken durch

$$\vec{j} = n \cdot q \cdot \vec{v} = \frac{\vec{I}}{b \cdot d} . \quad (5.8)$$

Mit (5.8) in (5.7) ergibt sich für die Hall-Konstante R_H

$$R_H = \frac{d \cdot U_H}{I \cdot B} \quad (5.9)$$

und aus dem Vorzeichen der Ladungsträgertyp. Aus den experimentell bestimmbar GröÖen, spezifischer Widerstand ρ und Hall-Konstante R_H , lassen sich die beiden GröÖen Ladungsträgerkonzentration n und –beweglichkeit μ direkt ableiten. So gilt für die Ladungsträgerkonzentration n ausgehend von den Gleichungen (5.7), (5.8) und (5.9) folgende Beziehung

$$n = \frac{1}{R_H \cdot q} . \quad (5.10)$$

Driftgeschwindigkeit v_D und elektrisches Feld E sind über Ladungsträgerbeweglichkeit μ verknüpft

$$\vec{v}_D = \mu \cdot \vec{E} . \quad (5.11)$$

Mit (5.8) ergibt

$$\vec{j} = n \cdot q \cdot \mu \cdot \vec{E} \quad (5.12)$$

und mit der Materialgleichung, die über die Leitfähigkeit σ die Stromdichte j mit dem elektrischen Feld E verknüpft

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} , \quad (5.13)$$

folgt mit (5.5) und (5.10) die Beziehung zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit μ , dem spezifischen Widerstand ρ und der Hall-Konstante R_H

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} . \quad (5.14)$$

In einem Festkörper werden die Ladungsträger in ihrer Beweglichkeit von Streuprozessen (elastische und inelastische Stöße) beeinflusst. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist Abhängig von der Störstellendichte und der Temperatur.

4.2.3 Messung der elektrischen Größen

Nach dem Kontaktieren der Probe wird der Probenhalter in einen Closed-Cycle-Kryostat eingebaut, der es erlaubt, die Messtemperatur zwischen 20K und 300K zu variieren. Der Probenhalter ist, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, von zwei Metallmänteln umgeben. Der äußere Mantel erhält das Vakuum aufrecht und der innere Mantel dient als Wärmeschild. Für den Nachweis des PPC-Effektes ist eine IR-LED im Kryostaten eingebaut. Für Hall-Effekt-Messungen wird mit zwei Spulen zusätzlich ein externes Magnetfeld senkrecht zur Probe erzeugt. Rechts in der Abbildung sind der Closed-Cycle-Kryostat und die Magnetspulen zur Erzeugung des externen Magnetfelds dargestellt. Die Messung der Magnetfeldstärke erfolgt über eine Hall-Sonde.

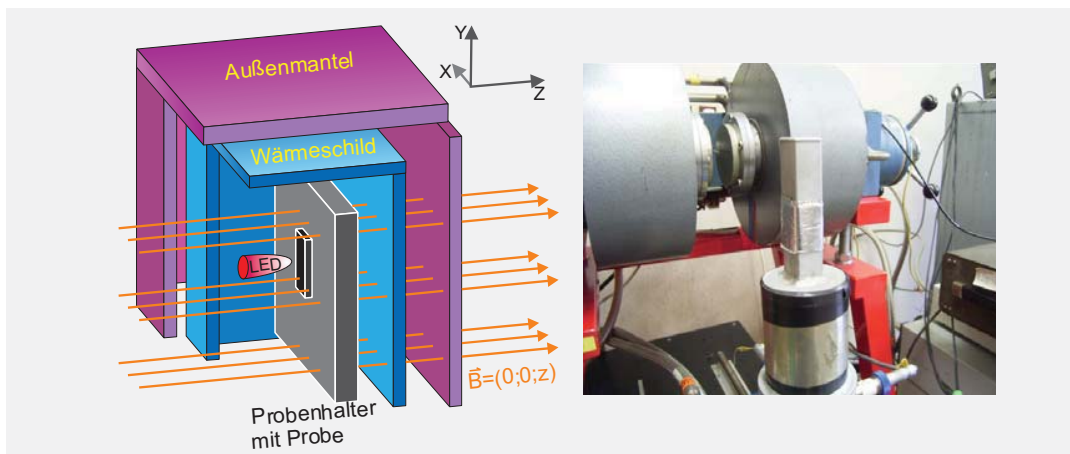


Abbildung 4.15 links: Schematische Darstellung der Anordnung der LED und der Probe im Closed-Cycle-Kryostat, der äußere Mantel hält das Vakuum aufrecht und der innere Mantel dient als Wärmeschild; rechts: Probe im Closed-Cycle-Kryostat und Magnetspulen zur Erzeugung des externen Magnetfeldes.

Die Durchführung der elektrischen Messungen erfolgt computergesteuert als Funktion der Messtemperatur. Die Spannungsmessungen erfolgen über eine Hall-Messkarte (Keithley 7065), die über ein doppelt geschirmtes Triax-Kabel mit der Probe verbunden ist. Diese Karte schaltet die verschiedenen Kontaktpaare für Strom und Spannung. Von einer Stromquelle (Keithley SMU 237) wird der Probenstrom über die Hall-Messkarte durch die

Probe geleitet und mit einem Picoamperemeter (Keithley 485) kontrolliert. Die Hall-Spannung wird an der Hall-Messkarte durch ein Voltmeter (Keithley DMM 196) ausgelesen. Einzelheiten des Aufbaus der benutzten Hall-Effekt Apparatur und zur Erfassung der Messdaten finden sich bei [ronning1993] und [stötzler2000].

4.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz (PL) -Spektroskopie dient zur Untersuchung der optischen Eigenschaften eines Halbleiters. Die PL beruht auf der Wechselwirkung zwischen Probenmaterial und dem oszillierenden elektrischen Feld elektromagnetischer Strahlung. Grundlage für die PL ist eine Anregung von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband durch Licht mit geeigneter Energie, wobei beim Übergang vom Leitungsband ins Valenzband die freiwerdende Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert wird. Auf ebenfalls mögliche strahlungslose Übergänge wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen. In dem Maße, wie die Untersuchung des emittierten Lichts freier Atome Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Atome ermöglicht, kann durch Analyse des von angeregten Festkörpern emittierten Lichts auf die elektronische Struktur der Festkörper, somit auf Defekte und Fremdatome, rückgeschlossen werden. Vorteilhaft an dieser Messmethode ist zum einen, dass sie zerstörungsfrei ist und zum anderen, dass es keiner elektrischen Kontaktierung der Probe bedarf. Wie in den weiteren Abschnitten beschrieben lassen sich anhand des PL-Spektrums verschiedene Defekte unterscheiden. Weiterhin sind mit der PL-Spektroskopie Aussagen über die Kristallqualität, die z. B. durch Spannungen im Gitter oder Ausscheidungen beeinflusst wird, möglich.

4.3.1 Grundlagen

Die Durchführung einer PL-Messung setzt im zu untersuchenden Material eine Bandlücke voraus, wie es der Fall bei Halbleitern und Isolatoren ist. Halbleiter haben eine Bandlücke kleiner als 4-5 eV. Im Vergleich dazu haben Isolatoren größere Bandlücken. Zur Messung eines PL-Spektrums durch Energie in Form von Licht ($h\nu$) werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt und das beim Übergang in energetisch günstigere Niveaus emittierte Licht analysiert. Eine ausführliche Darstellung der PL-Spektroskopie ist in „Semiconductor Optics“ von C.F. Klingshirn [klingshirn1995] und in „Luminescence Spectroscopy of Semiconductors“ von I. Pelant und J. Valenta [pelant2012]

enthalten. Im Folgenden wird ein Überblick gegeben. Abbildung 4.16 zeigt die schematische Darstellung des Leitungs- und des Valenzbandes mit der Bandlücke E_{BL} und eine Übersicht der möglichen strahlenden Elektronenübergänge, die im Folgenden erläutert werden:

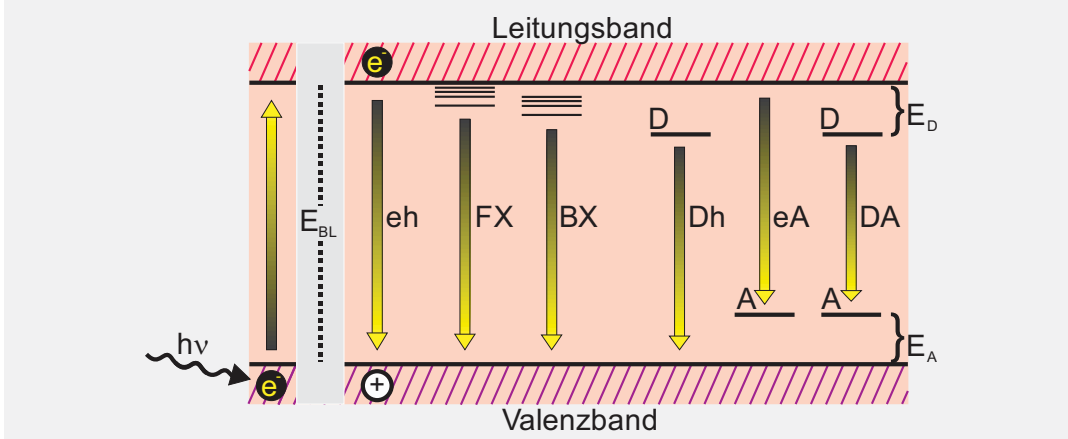


Abbildung 4.16 Schematische Darstellung des Leitungs- und Valenzbandes mit der Bandlücke E_{BL} und eine Übersicht der Elektronenübergänge nach einer Anregung durch Licht ($h\nu$) der e^- ins Leitungsband; (eh): Elektron-Loch oder Band-Band, FX: freie Exzitonen, BX: gebundene Exzitonen, Dh: Donator-Band, eA: Band-Akzeptor, DA: Donator-Akzeptor; $E_{D/A}$: Bindungsenergie des Donators bzw. Akzeptors.

- Elektron-Loch oder Band-Band (eh)

Der Übergang mit der höchsten abgestrahlten Energie ist die direkte Rekombination eines Elektrons im Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Die Energie des (eh)-Übergangs entspricht bei direkten Halbleitern der Bandlückenenergie E_{BL} .

- Exzitonen

Die Coulomb-Wechselwirkung bewirkt eine gegenseitige Bindung eines Elektrons im Leitungsband und eines Lochs im Valenzband. Das resultierende elektrisch neutrale Quasi-Teilchen wird als Exziton bezeichnet. Der Ausdehnungsbereich von Exzitonen muss frei von Störstellen sein. Daher ist mit Hilfe der Intensität der PL-Linie von Exzitonenübergängen Aussagen über die Kristallqualität möglich. In Analogie zum Wasserstoffmodell lassen sich die Energiezustände bestimmen durch

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{\mu c^2}{2} \alpha^2 \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (5.15)$$

wobei $a_0 = \mu e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2)$ der Bohrsche Radius ist, n der Hauptquantenzahl, $\mu = (m_e^* \cdot m_L^*) / (m_e^* + m_L^*)$ die reduzierte Masse und m_e^* und m_L^* die effektive

Masse des Elektrons bzw. des Lochs und α die Feinstrukturkonstante $e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar c)$. Es wird zwischen freien und gebundenen Exzitonen unterschieden.

- Freie Exzitonen FX können sich durch den Kristall frei bewegen und haben eine kinetische Energie, was zu einer Zunahme in der Übergangsenergie im Vergleich zum (eh)-Übergang führt. Hingegen führt die Bindungsenergie E_n zwischen Elektron und Loch zu einer Abnahme.
- Gebundene Exzitonen BX sind räumlich an Donatoren oder Akzeptoren gebunden. Die Energiezustände liegen aufgrund der Bindungsenergie $E_{D/A}$ (Abbildung 4.16) des Exzitons an die Störstelle tiefer als die der freien Exzitonen.
- Donator-Band Übergang Dh
Aufgrund von flachen Donatorzuständen ($E_{\text{Bind}} = \text{ca. } 200 \text{ meV}$) in der Bandlücke können Elektronen auch aus einem Donatorniveau in das Valenzband rekombinieren.
- Band-Akzeptor Übergang eA
Analog zum Donator-Band Übergang kann eine Rekombination auch über ein flaches Akzeptorniveau ($E_{\text{Bind}} = \text{ca. } 200 \text{ meV}$) stattfinden.
- Donator-Akzeptor Übergang DA
Eine Rekombination aus einem Donatorniveau in ein Akzeptorniveau ist auch möglich.

Bei jeder der oben genannten Rekombinationen kann das emittierte Licht mit dem Phononenzweig des Gitters in Wechselwirkung treten. Die Energie der dabei erzeugten Phononen ist im Spektrum dadurch sichtbar, dass zur jeweiligen Rekombination (Null-Phonon-Linie) im äquidistanten Abstand weitere Linien (Phononenrepliken) mit geringeren Energien auftreten. Die Phononenenergie E_{Ph} entspricht der Energie zwischen den Phononenrepliken. Das emittierte Licht der Phononenrepliken ist um ein Vielfaches der Phononenenergie E_{Ph} kleiner als die der Null-Phonon-Linie und E_{Ph} ist eine materialspezifische Größe. Abbildung 4.17 zeigt die schematische Darstellung der Phononenrepliken und das dazugehörige PL-Spektrum mit der Intensität gegen die Energie aufgetragen.

Nach der Regel von Hopfield [hopfield1959] gilt für die Intensitätsverteilung der Phononenrepliken

$$I_n = I_0 \frac{N^n}{n!}, \quad (5.16)$$

dabei ist I_n die Intensität der n -ten Phononenreplik und I_0 die Intensität der Null-Phonon-Linie. N ist die sogenannte Phononenkopplungskonstante, die für verschiedene Rekombinationswege unterschiedliche Werte annimmt.

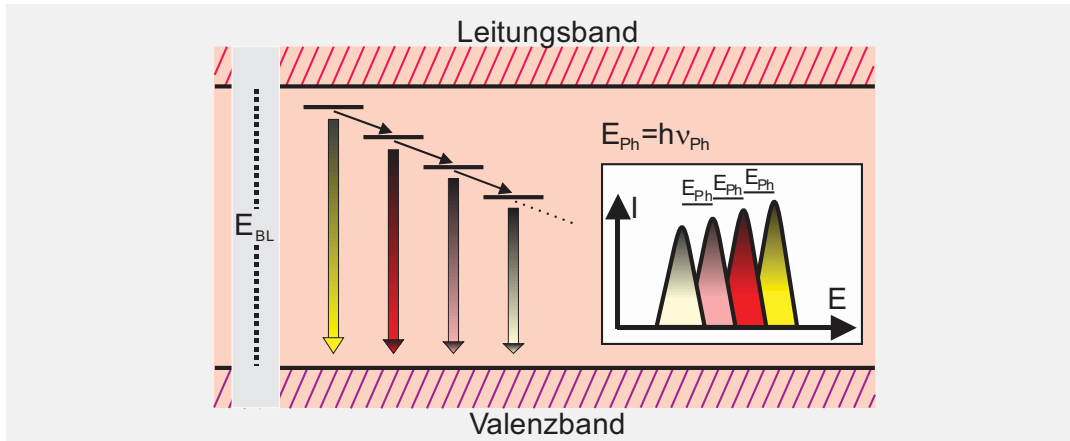


Abbildung 4.17 Schematische Darstellung der Phononenreplik und des PL-Spektrums: Intensität I gegen Energie E aufgetragen, E_{BL} : Energie der Bandlücke, gelb: Null-Phonon-Linie.

4.3.2 Messablauf der Photolumineszenz

Im Folgenden ist der Aufbau einer PL-Messanlage an der ISOLDE, CERN beschrieben. Die ZnO-Probe wird mit Fixogum auf dem Probenhalter fixiert und im Durchfluss-Kryostat (Janis SHI-950) mit Hilfe eines He-Kompressors (Sumitomo CSW-71) bis 4 K gekühlt. Für Messungen bei höheren Temperaturen als 4 K wird durch Gegenheizen die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Probenkammer ist durch ein Fenster optisch zugänglich. Zur Anregung der Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband steht ein He-Cd-Laser mit einer Wellenlänge $\lambda_{Laser} = 335 \text{ nm}$ ($E_{Laser} = 3,7 \text{ eV}$) zur Verfügung, mit der im Halbleiter ZnO ($E_{BL} = 3,44 \text{ eV}$) die Anregung der Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband erreicht wird. Abbildung 4.18 zeigt schematisch den Ablauf einer PL-Messung.

Der Lichtstrahl trifft durch eine Lochblende auf eine Sammellinse 1 mit einer Brennweite von $f = 150 \text{ mm}$ und wird auf die Probe fokussiert. Das emittierte PL-Licht wird mit Hilfe einer achromatischen Sammellinse 2 mit einer Brennweite von $f = 80 \text{ mm}$ auf den Eintrittsspalt eines 0,75 m-Gitter-Monochromators (Acton 750 – Czerny-Turner Geometrie) fokussiert, wobei die Angabe 0,75 m für die Brennweite der beiden Hohlspiegel im Monochromator steht. Im Monochromator wird das gebündelte Licht am ersten Hohlspiegel

parallelisiert und fällt auf ein Gitter. An diesem Gitter werden verschiedene Wellenlängen unter unterschiedlichen Winkeln gebeugt. Das gebeugte Licht wird an einem zweiten Hohlspiegel auf den Austrittsspalt gebündelt. Für die Beugung des Lichts stehen zwei Reflexionsgitter mit 150 Strichen/mm und 1200 Strichen/mm zur Verfügung, auf die man mit einer externen Steuereinheit Zugriff hat. Durch Drehung des Gitters um die vertikale Achse treffen unterschiedliche Wellenlängenbereiche auf den Austrittsspalt. Im Anschluss wird das PL-Spektrum mit einer CCD-Kamera (LN-CCD-1752-PF) detektiert und am Bildschirm über die Software SynerJY Version 1.8.5 dargestellt.

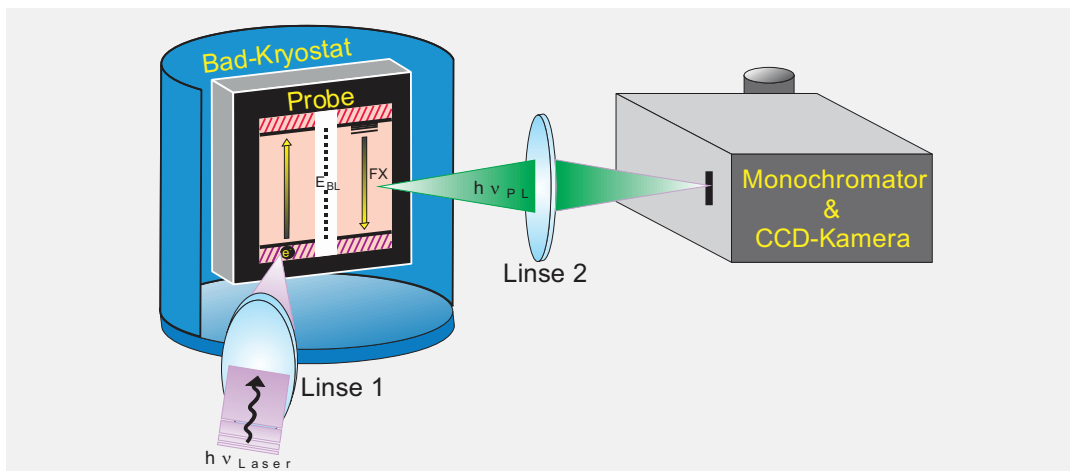


Abbildung 4.18 Schematische Darstellung der Photolumineszenz-Messung.

4.4 Diffusionsmessungen

Werden Fremdatome mit einer ungleichen Verteilung in einem Gitterkristall einer thermischen Behandlung ausgesetzt, so definiert das Konzentrationsgefälle die Richtung der Diffusion. Das resultierende Diffusionstiefenprofil ist unter anderem mit der Radio-Tracer-Methode [mehrer2007] experimentell zugänglich, in der radioaktive Sondenatome als Marker benutzt werden. Diese Methode ist durch den Nachweis von radioaktiver Strahlung sehr empfindlich, so dass Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{10} cm^{-3} detektiert werden können.

4.4.1 Grundlagen

Ein Konzentrationsgefälle $\vec{\nabla}c(\vec{r})$ einer Komponente in einem Kristallgitter hat einen Teilchenstrom zur Folge. Dieser Strom bzw. Materiefluss wird Diffusion genannt und

strebt an, das räumliche Teilchendefizit auszugleichen. Dieser Materiefluss wird durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben und lautet im eindimensionalen Fall

$$J(x) = -D(x) \cdot \frac{\partial}{\partial x} c(x) . \quad (5.17)$$

Die Diffusionsstromdichte $J(x)$ ist über den Diffusionskoeffizienten $D(x)$ proportional mit dem Konzentrationsgradient $\partial_x c$ verknüpft. Mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x) = - \frac{\partial}{\partial x} J(x) \quad (5.18)$$

folgt im Falle $D = \text{konst.}$ mit (5.17) das zweite Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x) . \quad (5.19)$$

Die beiden Fickschen Gesetze bilden die theoretische Grundlage der Diffusion [mehrer2007]. Ein Spezialfall ist, dass das zu diffundierende Material auf die Probenoberfläche in Form einer dünnen Schicht (δ -Profil) bei $x = 0$ aufgebracht wird. Ausgehend von einem halbseitig unendlich ausgedehnten Bulk-Material lässt sich das Konzentrationsprofil durch eine Gaußverteilung beschreiben (Lösung von 5.15)

$$c(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} , \quad (5.20)$$

wobei t die Diffusionszeit, S die Flächendichte des Diffusionsmaterials und D die Diffusionskonstante ist. Die Gaußverteilung (5.20) ist gültig, sofern die Diffusionsquelle endlich ist und die Diffusionskomponente die Probenrückseite nicht erreicht. In Abbildung 4.19 ist als Lösung dieses Spezialfalls gegen den normalisierten Abstand $x / 2\sqrt{D t}$ die normalisierte Konzentration c/c_s mit der Oberflächenkonzentration $c_s = S / \sqrt{\pi D t}$ abgebildet.

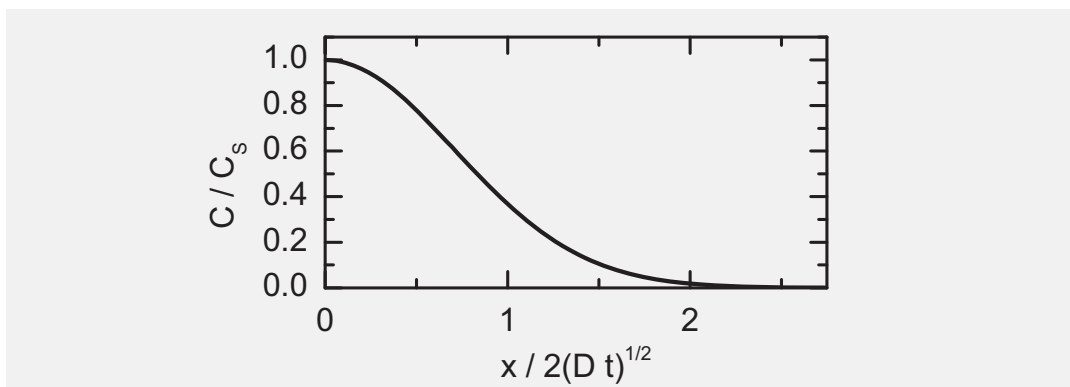


Abbildung 4.19 Normalisierte Konzentration c/c_s gegen den normalisierten Abstand $x / 2 \sqrt{D t}$.

4.4.2 Radio-Tracer-Methode

Die Radio-Tracer-Methode benutzt radioaktive Atome als Tracer, um das Diffusionsverhalten dieser Atome im Halbleiter zu untersuchen. Zur Realisierung der Diffusion von Indium beispielsweise in CdTe wird Indium direkt auf die Probenoberfläche aufgebracht. Diese Indiumschicht mit der Dicke von einigen 100 nm enthält sowohl stabiles als auch radioaktives Indium. Die so präparierte Probe wird unter Zugabe von Tellur in einer evakuierten Quarzampulle eingeschmolzen und thermisch behandelt (Tempern). Dabei bilden sich aufgrund des Tellurs Cd-Leerstellen, die von Indium besetzt werden können. Beim Tempervorgang beeinflusst die Temperatur die Profilausdehnung der Diffusionskomponente. Erlauben es die Halbwertszeit des radioaktiven Tracers und die Beschaffenheit der Probe, bietet das folgende Verfahren eine Möglichkeit, ein Diffusionstiefenprofil zu erhalten. Durch Abschleifen werden dünne Schichten (3 - 5 μm) von der Probenoberfläche abgetragen und die Dicke der abgetragenen Schicht wird über den Massenverlust bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Aktivität dieser Schicht mit einem Germaniumdetektor in der Bohrlochgeometrie gemessen. Hierbei ist durch ein Loch im Germaniumkristall gewährleistet, dass die Aktivitätsmessung annähernd den gesamten Raumwinkel umfasst. Die Aktivität aufgetragen gegen die abgetragenen Schichten gibt das Diffusionstiefenprofil wieder, aus dem die Oberflächenkonzentration c_s und die Diffusionskonstante D bestimmt werden können.

Im Gegensatz zu CdTe ist bei ZnO aufgrund seiner Härte ein kontrolliertes Abtragen von Schichten durch Abschleifen nicht einfach möglich. Versuche, das Diffusionstiefenprofil in ZnO durch Abtragen von Schichten mit einem Diamantschleifpapier zu messen, haben nicht funktioniert. Ein alternatives Abtragverfahren ist es, den Kristall sukzessive in Salzsäure zu ätzen. Die abgeätzte Dicke wird über den Massenverlust ermittelt. Die Ätzrate kann über die Konzentration der Salzsäure und der Ätzdauer kontrolliert werden. So wird bei Raumtemperatur mit einer 5-prozentigen Salzsäure und nach 30 s eine Tiefenauflösung von 2 - 3 μm erreicht. Hierzu wird die Probe in einer konischen Pipettenspitze platziert und mit der Säure geflutet. Aufgrund der konischen Geometrie der Spitze ist der Kontakt auf die Eckpunkte der Probe beschränkt. Somit ist ein gleichmäßiges Ätzen von allen Seiten gewährleistet. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Innenfläche der Pipettenspitze nicht benetzt wird. Somit bleiben beim Spülen mit Wasser und Azeton keine Säurereste zurück und daher auch keine Rückstände, die radioaktiv sind. Zur Erstellung eines Profils wird die Aktivität in der Säure bestimmt. Bei diesem Vorgehen wird angenommen, dass das Ätzen der Seitenflächen gegenüber der Grundfläche vernachlässigbar ist.

5 Probenbehandlung und Dotierung

Der Einbau der Dotanden in das Kristallgitter, sowohl der stabilen Elemente als auch der radioaktiven Isotope, ist entweder durch Diffusion oder Implantation möglich. Beim Dotieren durch Diffusion können unerwünschte Fremdatome mit eindiffundieren. Im Gegensatz zur Diffusion ist bei einer Implantation neben einem definierten Tiefenprofil je nach Aufwand auch eine Dotierung ohne unerwünschte Fremdatome erreichbar. In späteren Abschnitten werden die verwendeten Verfahren zur Dotierung durch Diffusion oder Implantation genauer dargestellt.

5.1 Probenmaterial

Die einkristallinen CdTe-Proben, bezogen entweder von der Firma CrysTec oder der Firma II-VI incorporated, sind nominell undotiert. Hingegen sind einige CdTe-Proben, bezogen von der Arbeitsgruppe Prof. Höschl (Institut of Physics an der Karls Universität, Prag) oder von der Arbeitsgruppe Prof. Fochuk (Inorganic Chemistry Department an der Chernivtsi National Universität), während des Wachstums mit Indium dotiert. Die hexagonalen ZnO-Kristalle, bezogen entweder von der Firma CrysTec, der Firma rubicon incorporated oder der Firma TokioDenpa, sind nominell undotiert und besitzen eine (0001)-Orientierung, d.h. die Orientierung der c-Achse ist senkrecht zur Oberfläche.

Volumenkristalle werden in der Regel aus der Schmelze gezogen. Das Prinzip der verschiedenen Verfahren ist, dass die Schmelze des jeweiligen Materials durch einen Temperaturgradienten bewegt wird und in der kühleren Temperaturzone kristallisiert. Dabei ist es auch möglich, die Kristalle während des Wachstums mit Fremdatomen zu dotieren. Zum Züchten von CdTe-Kristallen eignet sich das Bridgeman-Verfahren und zum Züchten von ZnO-Kristallen das Hydrothermal-Verfahren. Die Volumen kristalle werden im

Anschluss in kleinere Probenstücke zersägt. Durch das Sägen der Kristalle werden die oberflächennahen Bereiche von einigen μm stark gestört. Diese Störungen werden durch Polierverfahren weitgehend beseitigt. Die Flächen der im Rahmen dieser Arbeit benutzten CdTe- und ZnO-Proben sind $A = (20 - 25) \text{ mm}^2$ und ihre Dicken $d = (0,5 - 0,8) \text{ mm}$.

In einem weiteren Verfahren werden metallorganische Verbindungen benutzt, deren metallische Elemente technisch aufwendig über eine Gasphasenepitaxie in Halbleiterschichten abgeschieden werden (Metallorganische Gasphasenepitaxie – MOCVD). Im Anhang 9.1 ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Anlage, die in den Laboren des Lehrstuhls für Technische Physik der Universität des Saarlandes, Saarbrücken steht, beschrieben.

5.2 Probenbehandlung

Beobachtungen zeigen, dass sich auf der Oberfläche von CdTe an Luft und bei Raumlichtverhältnissen nach 30 Tagen eine TeO_2 -Schicht der Dicke $600 \text{ \AA}$ bildet [ponce1981]. Diese TeO_2 -Schicht erschwert insbesondere das Kontaktieren mit ohmschen Kontakten und beeinträchtigt das Dotieren. Des Weiteren können Verunreinigungen auf der Oberfläche ein sauberes und kontrolliertes Dotieren erschweren.

Um diesen Beeinträchtigungen vorzubeugen, wird die Probenoberfläche geätzt. Zum Ätzen der CdTe-Kristalle eignet sich Br-Methanol und KOH -Methanol. Dabei werden nach folgendem Schema 2 - 3 μm abgetragen:

- 30 s Ätzen in 0,25-molare Br-Methanol Lösung
- Spülen in Methanol
- 5 min Ätzen in 1-molare KOH -Methanol Lösung
- Spülen in Methanol
- 3 min Ultraschall-Bad in Methanol
- Spülen in Methanol/ H_2O (1:1)
- Spülen in Aceton

Zur Durchführung von elektrischen Messungen an CdTe wird an den vier Ecken der Probe zunächst Indium-Metall aufgelötet. Im Anschluss wird die CdTe-Probe an diesen vier Ecken weiter mit Golddrähten an den Probenhalter elektrisch gekoppelt. Das Löten von Indium-Metall ist eine Möglichkeit auf CdTe ohmsche Kontakte aufzubringen [ponpon1985], jedoch darf die Löttemperatur $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ nicht überschreiten. Bei höheren

Temperaturen können Modifikationen im Material auftreten, die eine Änderung der elektrischen Eigenschaften des Materials hervorrufen können [ponpon1985].

5.3 Diffusion

Um während der thermischen Behandlung (Tempern) eine Diffusion unerwünschter Fremdatome in die Probe zu verhindern, sollte der Kontakt mit anderen Materialien vermieden werden. Um insbesondere der Eindiffusion von Metallen vorzubeugen, ist die Benutzung von Plastikpinzetten vorzuziehen. Verunreinigungen an der Quarzampulle werden vor dem Abschmelzen durch Ausglühen der Ampulle entfernt. Zum Tempern wird die Probe zusammen mit der einzudiffundierenden Komponente unter einer gewünschten Atmosphäre (Luft, Vakuum, Cd-Atmosphäre ...) in einer Quarzampulle eingeschmolzen. Die so präparierte Ampulle wird bei einer Temperatur T für eine Zeit t thermisch behandelt. Die Ampulle wird anschließend an Luft abgekühlt und gebrochen.

Für Diffusionszwecke des radioaktiven Isotops ^{111}In ist ^{111}In kommerziell als Lösung von InCl_3 in HCl (Perkin Elmer, Life and Analytical Sciences, Boston, Massachusetts) erhältlich. Einige Tropfen der ^{111}In - HCl Lösung, eingetrocknet entweder direkt auf der Probenoberfläche oder auf einem Stück Quarzglas dienen als Diffusionsquelle. Ein Bestandteil des Ausgangsmaterials ist Cl . Somit ist das Eindiffundieren von Cl in den Kristall nicht auszuschließen. Da Cl sowohl in CdTe als auch in ZnO auf einem Te - bzw. O -Platz als ein Donator fungieren sollte, ist eine Wechselwirkung mit dem Donator In nicht zu erwarten. Eine Diffusion aus der Gasphase der Isotope ^{117}Cd und ^{77}Br ist nur bedingt zu realisieren, da diese Isotope in Form von Verbindungen in einer Lösung auf kommerziellem Wege nicht erhältlich sind.

Generell ist zu erwähnen, dass bei Diffusionsexperimenten das Verhalten der einzelnen Komponenten bei Diffusionsquellen, die aus mindestens binären Verbindungen bestehen, nicht zu kontrollieren und somit das Eindiffundieren von unerwünschten Fremdatomen nicht zu vermeiden ist. Hierdurch können unbeabsichtigt Verunreinigungen in die Probe eingebaut werden. Im weiteren Verlauf wird die Notation $^{111}\text{In}(T, t)$ benutzt, um beispielsweise die Dotierung von ^{111}In über Diffusion aus der Gasphase bei der Temperatur T für die Zeit t zu verdeutlichen.

5.4 Implantation

Bei der Implantation werden Ionen auf eine Energie beschleunigt und auf ein Targetmaterial gerichtet. Die Implantation ermöglicht unabhängig von der Löslichkeit des Elements das nachträgliche Einbringen der Ionen in einen Festkörper nach dem Kristallwachstum. Mit dieser Methode der Dotierung kann die Probe durch eine Selektion nach Isotopen durch einen Massenseparator ohne unerwünschte Fremdatome dotiert werden, wobei abhängig von der Massenauflösung des Implantators eventuell eine Verunreinigung durch Isobare gegeben ist. Ein Vorteil der Implantation gegenüber der Diffusion aus der Gasphase ist, dass eine hohe Reproduzierbarkeit in den implantierten Schichten gegeben ist. Die Dosen und die Reichweiten der implantierten Dotieratome können mit dem Programm SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [ziegler2010] simuliert werden (Abbildung 5.1). Das Implantationsprofil $n(x)$ lässt sich näherungsweise durch eine Gaußfunktion der Breite ΔL mit dem Maximum in der Tiefe L beschreiben

$$n(x) = D \frac{1}{\Delta L \sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-(x-L)^2}{2(\Delta L)^2} \right)}, \quad (6.1)$$

dabei ist D die Dosis und wird durch Messung des Strahlstroms am Ort der Probe bestimmt. Im Verlauf der Arbeit wird die Notation $^{111}\text{In}(E, x, D)$ benutzt um beispielsweise die Dotierung von ^{111}In über Implantation mit der Implantationsenergie E , der -reichweite x und der -dosis D zu verdeutlichen.

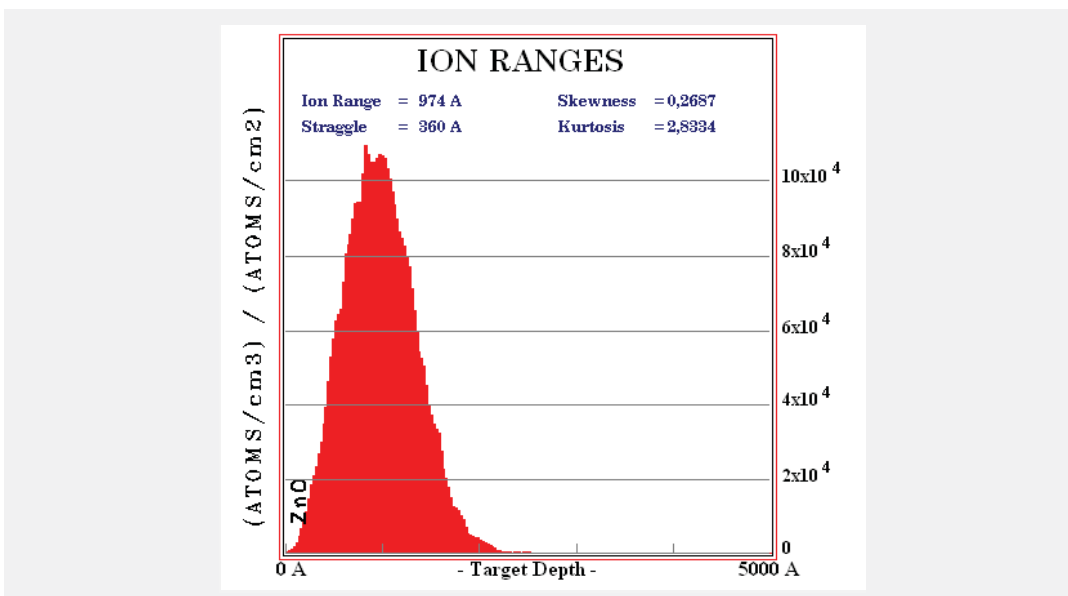


Abbildung 5.1 Simulation der Eindringtiefe des Indiumions mit der Energie $E = 400 \text{ keV}$ am Beispiel ZnO mit SRIM [ziegler2010].

Experimentell sind der Implantationstiefe durch die Maximalenergie des Implantators und der Masse des Dotieratoms Grenzen gesetzt. Unter anderem sind diese beiden Parameter bei der gewaltsamen Einbringung der Fremdatome die Ursachen für im Kristallgitter entstehende Strahlenschäden, worin ein Nachteil dieser Dotiermethode zu sehen ist. Diese Implantationsschäden sind proportional zur Strahlendosis. Diese Schäden können durch thermische Behandlung ausgeheilt werden, wobei eine Verbreiterung des Implantationsprofils als Folge eines Diffusionsprozesses möglich ist. In Abbildung 5.2 ist der Aufbau eines Implantators schematisch dargestellt. Nach Extrahieren aus der Ionenquelle werden die Ionen mit Hilfe einer Beschleunigungsblende auf eine Geschwindigkeit v beschleunigt. Der gelbe Strahl repräsentiert den Anteil des Ionenstrahls mit der gewünschten Masse X , der orangene und der rote Strahl den Anteil mit den Massen ungleich X . Im Anschluss wird der Strahl über elektrostatische Linsen in ein Magnetfeld geführt. Im Magnetfeld wird aufgrund der Lorentzkraft der Ionenstrahl abgelenkt und anschließend die gewünschte Masse X (gelber Strahl) mit Hilfe einer Blende separiert. Die Ionen samt ihrer unvermeidlichen Isobaren werden mit Hilfe von elektrostatischen Linsen auf die Probe gelenkt.

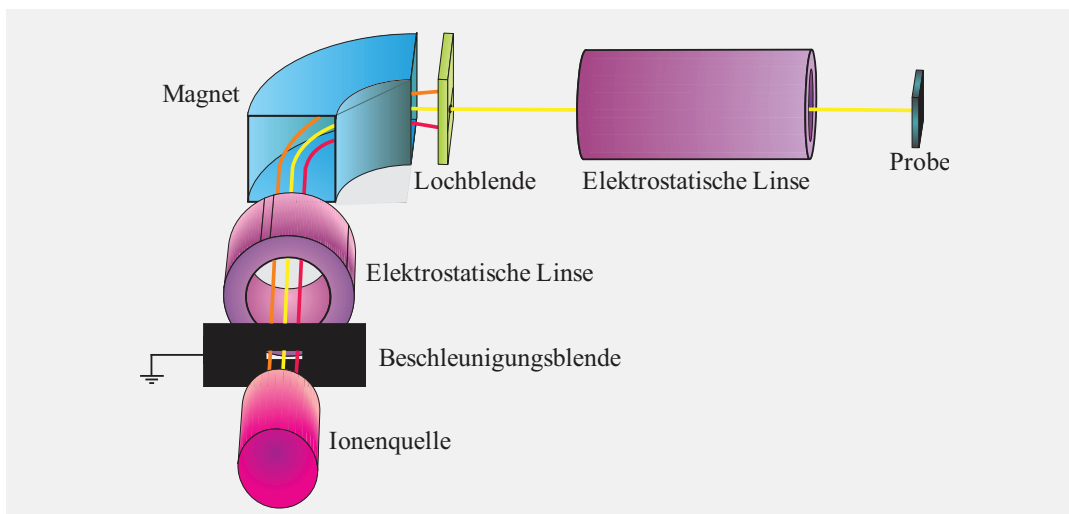


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung eines Ionenimplantators: der Implantationsstrahl der Ionen mit der Masse X ist gelb, mit den Masse $\neq X$ orange bzw. rot dargestellt.

Eine Implantationsmöglichkeit von ^{111}In bietet der Implantator IONAS der II. Physikalischen Fakultät, Göttingen [uhrmacher1998]. Das kommerziell erhältliche $^{111}\text{InCl}_3$ wird in der Ionenquelle verdampft und in einem Plasma ionisiert. Nach einer Beschleunigung von 30 kV durchläuft der Strahl einen Magneten. Nach der Massenseparation können die Teilchen noch einmal mit bis zu 370 kV beschleunigt werden. Somit ist die erreichbare maximale Implantationsenergie 400 keV. Aufgrund des geringen Massenunterschieds bei der Implantation von ^{111}In ist ein Anteil von stabilem ^{111}Cd nicht zu vermeiden, wobei in

II-VI Halbleitern ^{111}Cd als ein Gruppe-II Element nicht störend wirkt. Nach dem gleichen Prinzip werden am IONAS stabile Elemente wie ^{14}N , ^{31}P oder ^{51}Sb implantiert. Für Implantationsenergien von bis zu 30 keV steht in Göttingen der Implantator ADONIS [uhrmacher2005] zur Verfügung. Ein weiterer Implantator ist der Isotopenseparator am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik in Bonn, an der auch sowohl stabile als auch radioaktive Elemente mit einer maximalen Energie von 160 keV implantiert werden können.

Mit größerem Aufwand, jedoch ähnlichem Vorgehen ist die Implantation der radioaktiven Isotope ^{117}Cd und ^{77}Br am Online-Isotopenseparator ISOLDE [kugler1992] am CERN, Genf möglich. Nach dem Beschuss eines geeigneten Targets mit einem hochenergetisch gepulsten Protonenstrahl mit einer Energie von 1 GeV entstehen durch Kernreaktionen, Kernspaltungen und Kernspaltungen je nach Zusammensetzung des Targets zahlreiche stabile und radioaktive Isotope. Nach Extrahieren, Ionisieren und einer Beschleunigung auf eine maximale Energie von 60 keV durchläuft der Strahl ein Magnetfeld. Als Folge der Massenseparation erhält man das gewünschte Isotop und ggf. die unerwünschten Isobare. Erfolgt eine Ionisierung durch eine 2-stufige LASER-Anregung [mishin1993, fedosseev2008], werden auch die unerwünschten Isobare unterdrückt. In der Regel besteht die Möglichkeit, von Frühjahr bis Herbst an der ISOLDE zu implantieren.

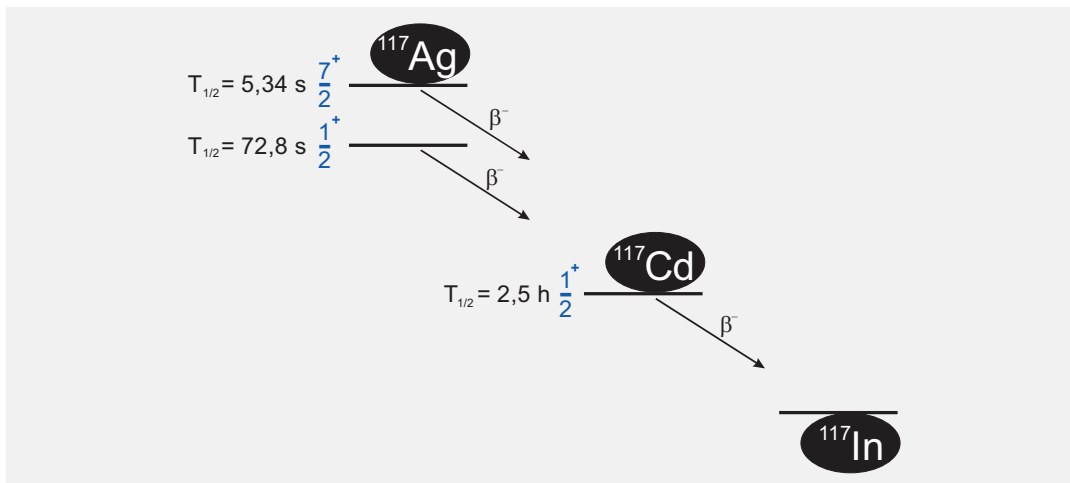


Abbildung 5.3 Vereinfachtes Zerfallsschema für ^{117}Ag ; ^{117}Ag zerfällt über β^- -Zerfall zu ^{117}Cd , das wiederum zu ^{117}In zerfällt [firestone1996].

Zum Dotieren mit den PAC-Sonden $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ werden zunächst die radioaktiven Isotope ^{117}Ag bzw. ^{77}Kr in die Proben implantiert. Diese zerfallen weiter zu den gewünschten PAC-Sonden. Abbildung 5.4 zeigt das vereinfachte Zerfallsschema für das Isotop ^{117}Ag . ^{117}Ag zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 1 min zu ^{117}Cd , das

weiter zu ^{117}In zerfällt. Somit ist bereits wenige Minuten nach der Implantation der Anteil von Ag verschwindend gering.

Abbildung 5.4 zeigt das vereinfachte Zerfallsschema für das Isotop ^{77}Kr . ^{77}Kr zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 1 h zu ^{77}Br , das weiter zu ^{77}Se zerfällt. Somit ist wenige Stunden nach der Implantation der Anteil von Kr gering. Zudem sollte das Edelgas Kr bei der thermischen Behandlung weitgehend aus der Probe herausdiffundieren.

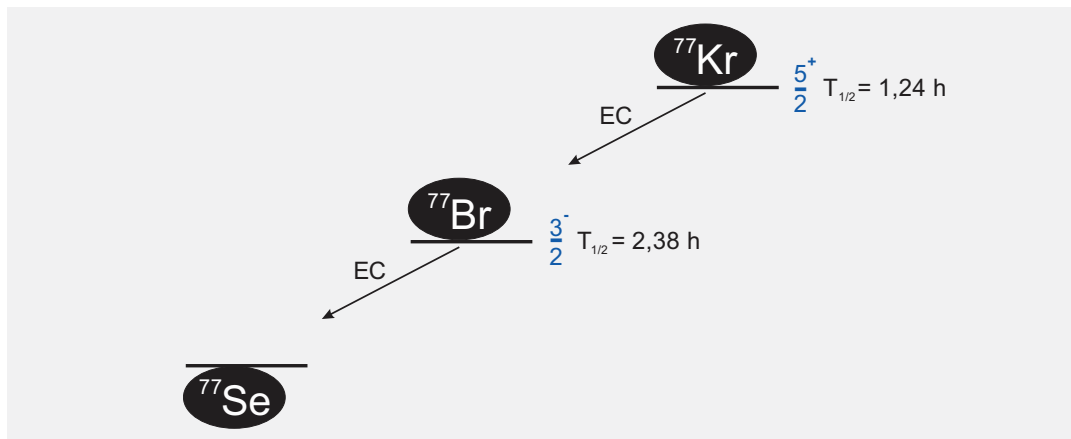


Abbildung 5.4 Vereinfachtes Zerfallsschema für ^{77}Kr ; ^{77}Kr zerfällt über einen EC zu ^{77}Br , das wiederum zu ^{77}Se zerfällt [firestone1996].

6 Untersuchungen an Indium dotiertem CdTe

Wird CdTe mit dem Donator In dotiert, so ist zu erwarten, dass die elektrische n-Leitfähigkeit entsprechend der Donatorkonzentration ansteigt. Dieser Anstieg kann jedoch durch Defekte, die bei der Dotierung entstehen oder bereits im Kristall vorhanden sind, reduziert werden. Einer der Defekte, der die Leitfähigkeit verringert, ist das DX^- -Zentrum, das mit dem Large Lattice Relaxation (LLR) -Modell [lang1979, chadi1988, park1995, castro-rodriguez1999] theoretisch beschrieben wird. Wird das DX^- -Zentrum bei hinreichend tiefen Temperaturen ($T < 50$ K) optisch angeregt, geht das In von seinem DX^- -Zustand (Zwischengitterplatz) in den substitutionellen Zustand, d.h. auf einen Cd-Gitterplatz über. Dadurch wird die Leitfähigkeit erhöht. Dieser substitutionelle Zustand kann für eine längere Zeit erhalten werden. Dies wird als „fortdauernde Photoleitfähigkeit“ (PPC-Persistent Photoconductivity) [lang1977, rivera-alvarez2000] bezeichnet. Dieser metastabile Zustand des Indium-Donatoratoms kann durch thermische Anregung wieder in den DX^- -Zustand übergeführt werden, wodurch die Ladungsträgerkonzentration wieder reduziert wird. Der experimentelle Nachweis dieses PPC-Effekts ist ein Indiz für die Existenz des DX^- -Zentrums.

Die Ladungsträgerkonzentrationsänderung kann über elektrische Leitfähigkeitsmessungen direkt nachgewiesen werden. Die Gültigkeit des LLR-Modells für das DX^- -Zentrum sollte auch über $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen (PAC) [wichert1999] nachzuweisen sein, da eine Änderung der Lage des Donators zu einer Änderung des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Donators führen sollte. In früheren Arbeiten sind die Nachweisversuche des PPC-Effekts mit der PAC-Messmethode nicht eindeutig [lany2002, kronenberg2004]. Im Rahmen dieser Arbeit findet unter anderem eine Ergänzung der Messungen durch elektrische Charakterisierung und durch Erweiterung auf die PAC-Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ statt.

6.1 Dotierung und thermische Behandlung

Zur Dotierung mit Indium durch Diffusion über die Gasphase wird $^{111}\text{InCl}_3$, gelöst in HCl auf der Probenoberfläche eingetrocknet. Somit dient $^{111}\text{InCl}_3$ als Quelle für radioaktives ^{111}In für PAC-Messungen. Stabiles Indium wird in Form eines In-Films der Dicke 500 - 1000 nm auf die Probe aufgedampft, um so nach der Diffusion eine Indiumkonzentration der Größenordnung $(10^{18} - 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ über die gesamte Probe (Probendicke etwa 500 μm) zu erreichen. Diese hohe Dotierkonzentration ist für die Bildung der DX^- -Zentren erforderlich [skierbiszewski1997, rivera-alvarez2000, lany2004]. Zum Aufdampfen steht eine Vakuumdampfanlage (Balzers BAE 250) zur Verfügung. Die so präparierte CdTe-Probe wird in einer evakuierten Quarzampulle ($p \leq 10^{-4} \text{ mbar}$) abgeschmolzen. Zur thermischen Behandlung (Tempern) unter Te- oder Cd-Atmosphäre befindet sich in der Ampulle, von der Probe durch eine Eindellung getrennt, 10 - 15 mg Cd bzw. Te. Nach dem Tempervorgang wird die Ampulle an Luft gekühlt und anschließend gebrochen.

Bei der Behandlung unter Te-Atmosphäre führt das Tempern zur Ausdiffusion der flüchtigen Komponente Cd und somit zu einer Steigerung der Zahl der Cd-Leerstellen. Dies hat zur Folge, dass sich vermehrt A-Zentren, d.h. Donator- V_{Cd} -Paare bilden, die ein Akzeptorverhalten aufweisen. Im Gegensatz dazu führt Tempern unter Cd-Atmosphäre zu einer Reduktion der Zahl der A-Zentren durch das Besetzen der V_{Cd} durch Cadmium. Dadurch kommt es zu einer Steigerung in der Elektronenkonzentration und somit auch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit.

Für elektrische Messungen ist radioaktives Indium nicht nötig. Jedoch ist für eine erfolgreiche elektrische Charakterisierung eine homogene Verteilung des Indiums im Kristall Voraussetzung. Abbildung 6.1 zeigt zwei Diffusionsprofile von Indium in CdTe. Die Beispiele geben die Indiumkonzentration nach Dotierung durch Diffusion aus der Gasphase a) mit einem Indium-Film der Dicke 750 nm bei der Temperatur 850 K für 9,7 d und b) mit einem Indium-Film der Dicke 400 nm bei der Temperatur 900 K für 6 d wieder. Bei der experimentellen Bestimmung des Profils wird die Konzentration des radioaktiven ^{111}In -Anteils bestimmt. Da davon auszugehen ist, dass das Diffusionsverhalten von radioaktivem Indium und stabilem Indium gleich ist, wird das Konzentrationsprofil des radioaktiven Anteils auf den stabilen Anteil übertragen.

Zunächst ist zu sehen, dass das Indium in CdTe unter den angegebenen Bedingungen gut diffundiert. Somit sind beispielsweise in den PAC-Spektren Effekte, die aufgrund von

Oberflächeneffekten auftreten können, als Ursache der Signale auszuschließen. Zur Erstellung des theoretischen Diffusionsprofils wird angenommen, dass Indium beidseitig in die Probe eindiffundiert. Somit werden die beiden Profile, welche die Diffusion sowohl von der Vorderseite als auch von der Rückseite der Probe beschreiben, summiert. Den Rechnungen liegt folgende Formel zu Grunde

$$K = K_{O_1} e^{-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}} + K_{O_2} e^{-\frac{(1-x)^2}{4 \cdot D \cdot t}}, \quad (6.2)$$

wobei K der Konzentration, K_{O_1} und K_{O_2} den Oberflächenkonzentrationen (N/A: Teilchenzahl/ Fläche) auf der Vorderseite bzw. auf der Rückseite, x der Tiefe und t der Zeit entsprechen. Die Diffusionskoeffizienten sind $D(850 \text{ K}) = 9,85 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D(900 \text{ K}) = 2,36 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [watson1983]. In dieser einfachen Überlegung wird angenommen, dass die Oberflächenkonzentrationen K_{O_1} und K_{O_2} gleich sind. Da jedoch der Film nur auf die Vorderseite aufgedampft wird, sollte K_{O_1} etwas höher sein als K_{O_2} . Dies ist auch im experimentellen Verlauf des Diffusionsprofils ersichtlich. Die berechneten Profile geben den Verlauf der experimentell erhaltenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe in guter Übereinstimmung wieder. Es kann festgehalten werden, dass mit diesem Verfahren eine Dotierung des gesamten CdTe-Kristalls mit In einer Konzentration von etwa 10^{19} cm^{-3} möglich ist.

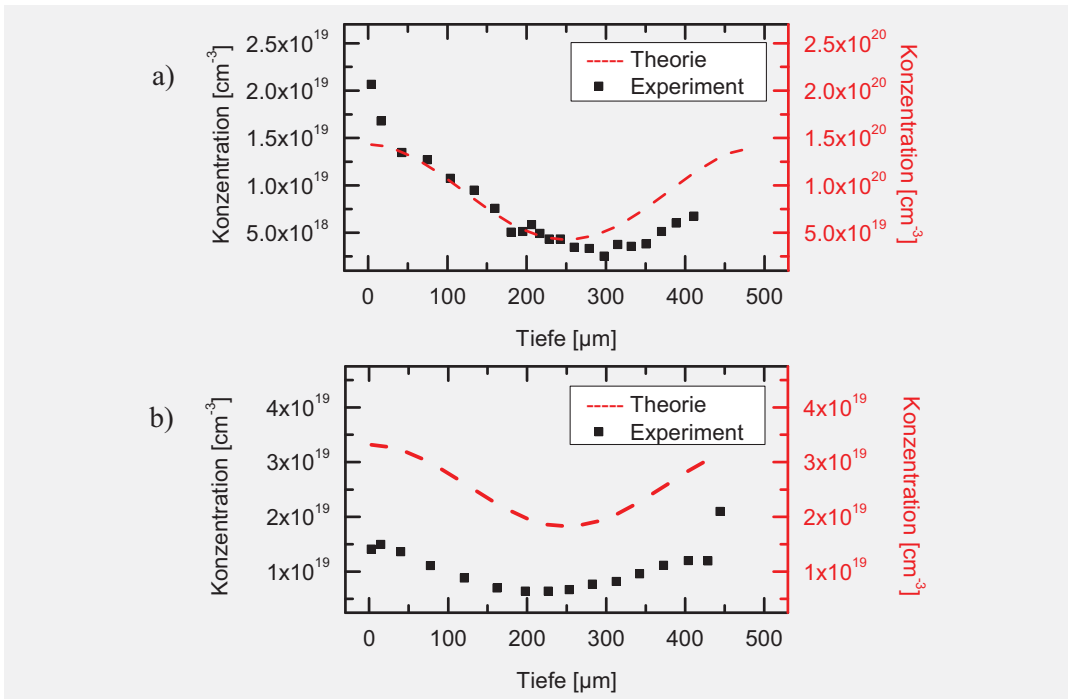


Abbildung 6.1 Diffusionstiefensprofil von In in CdTe nach Dotierung durch Diffusion aus der Gasphase; a) In-Filmdicke = 750 nm, $T_{\text{diff}} = 850 \text{ K}$, $t_{\text{diff}} = 9,7 \text{ d}$ und b) In-Filmdicke = 400 nm, $T_{\text{diff}} = 900 \text{ K}$, $t_{\text{diff}} = 6 \text{ d}$; --- Theorie, ■ Experiment.

6.2 Elektrische Messungen

Für elektrische Leitfähigkeitsmessungen sind ohmsche Kontakte Voraussetzung. Eine sehr gute Methode [ponpon1985] ohmsche Kontakte, d.h. eine lineare I-U-Kennlinie, auf n-Typ CdTe zu erhalten, ist die Kontaktierung der Proben durch Auflöten von Indium-Metall. Dazu werden im Folgenden exemplarisch einige Strom-Spannungs-Kennlinien gezeigt. Anhand dieser Kennlinien ist die Art der elektrischen Kontakte auf einem Halbleiter zu sehen. In den darauffolgenden beschriebenen Messungen werden die zugehörigen Kennlinien nicht mehr explizit dargestellt.

Abbildung 6.2 zeigt die Kennlinie für CdTe bei Raumtemperatur vor und nach dem Tempern unter Cd-Atmosphäre. Die Spannung bei der Messung ist auf $U = \pm 8$ V begrenzt. Vor dem Tempern zeigt die Probe eine nichtlineare Kennlinie (●). Die Existenz von zwei Bereichen $|U| < 2$ V und $|U| > 2$ V deutet darauf hin, dass die Probe vor dem Tempern p-Typ-leitend ist und somit eine Diodencharakteristik aufweist. Ab einer bestimmten Schwellspannung U_S beginnt der Strom stark anzusteigen. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Kontakte nicht ohmsch sind und dass das System eine Schottky-Diode bildet. Wird die CdTe-Probe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 22 h getempert (■), so ist die Strom-Spannungs-Kennlinie typisch für eine n-Typ CdTe-Probe. Der Verlauf der Kennlinie ist linear und der Widerstand $R = U/I$ beträgt $2278(5) \Omega$. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur kann abgeschätzt werden mit $\rho = 80 \Omega\text{cm}$.

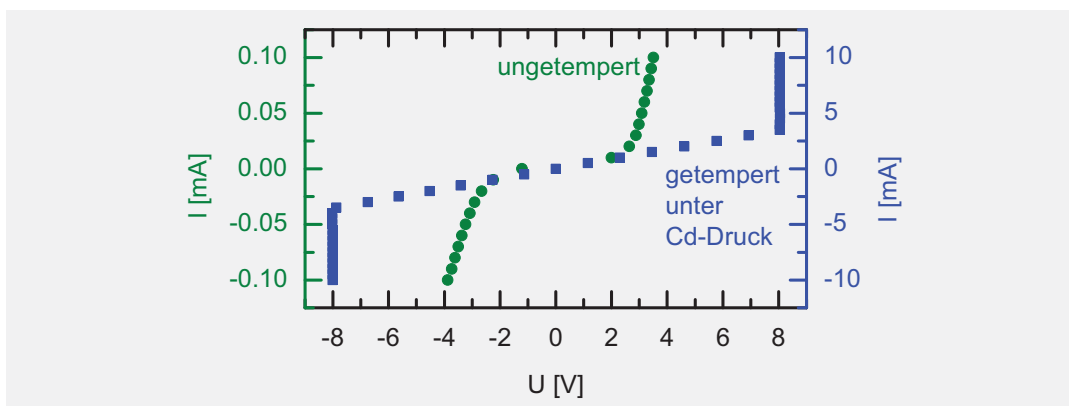


Abbildung 6.2 I-U-Kennlinie von CdTe mit In-Kontakten gemessen bei Raumtemperatur ungetempert (●) und nach Tempern unter Cd-Druck bei 800 K für 22 h (■).

In Abbildung 6.3 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie für In-dotiertes CdTe (CdTe:In) dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Kennlinie einer CdTe-Probe nach Dotierung mit In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre linear ist, wobei $R = U/I = 450(1) \Omega$. Dieses lineare Verhalten ist typisch für einen ohmschen Kontakt und weist somit auf einen n-Typ

Halbleiter hin. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur der Probe beträgt etwa $\rho = 25(1) \Omega\text{cm}$. Die beiden Abschätzungen für CdTe und CdTe:In stimmen im Rahmen der Fehler mit den über die Van-der-Pauw-Methode ermittelten Werte für $\rho(300\text{K})$ [Abbildung 6.11, Abbildung 6.7] gut überein.

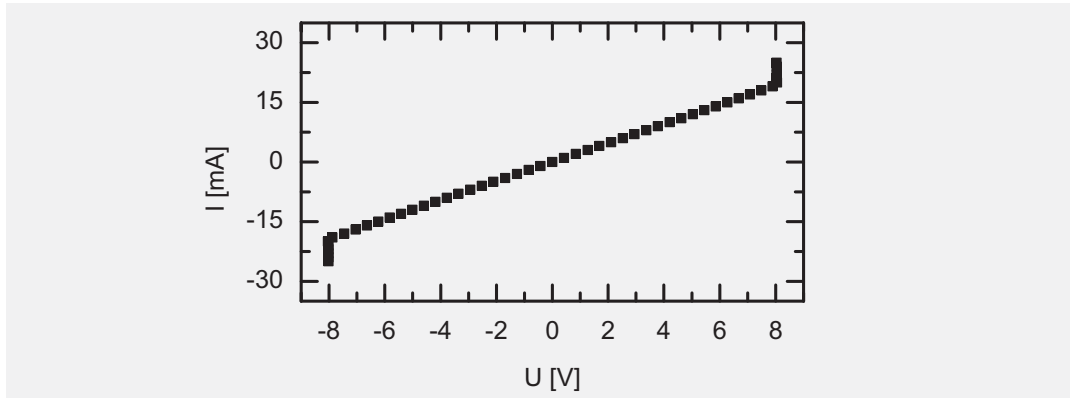


Abbildung 6.3 I-U-Kennlinie von CdTe:In (CdTe dotiert mit In (873 K, 11 d)); mit In kontaktiert und gemessen bei Raumtemperatur.

6.2.1 Dotiert beim Wachstum

Zunächst werden an einer bei ihrem Wachstum bereits mit Indium dotierten CdTe-Probe (CdTe:In) die Messgrößen und die daraus abgeleiteten Größen erläutert. Die tatsächliche In-Konzentration der $(0,78 \pm 0,01)$ mm dicken runden Probe mit dem Durchmesser von $d = (6,00 \pm 0,01)$ mm (gezüchtet am Lehrstuhl Prof. Höschl, Institute of Physics, Karls-Universität, Prag) ist unbekannt. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Probe über das gesamte Volumen eine im Wesentlichen homogene Dotierung aufweist.

Zur temperaturabhängigen elektrischen Charakterisierung wird die CdTe:In-Probe nach der Kontaktierung von 300 K auf 20 K abgekühlt und dabei der spezifische Widerstand ρ und die Hall-Konstante R_H gemessen. Die Größen ρ , R_H und die daraus abgeleiteten Größen (elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n und die -beweglichkeit μ) sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Der spezifische Widerstand (schwarze Kurve ■) in I und die entsprechende elektrische Leitfähigkeit (rote Kurve ●) zeigen einen typischen temperaturabhängigen Verlauf für Halbleiter. Durch das Ausfrieren der Ladungsträger weisen Halbleiter bei sehr tiefen Temperaturen ein Isolatorverhalten auf. Mit Erhöhung der Temperatur werden zunächst Störstellen (z. B. Donatoratome) ionisiert. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur werden schließlich Ladungsträger über die Bandlücke angeregt. In II zeigt die schwarze Kurve (■) den Verlauf der Hall-Konstante R_H . Wie in allen durchgeführten Messreihen zeigt das negative Vorzeichen von R_H , dass die Probe n-leitend ist. Aus R_H

wird die Ladungsträgerkonzentration n (♦) berechnet. Sie gibt Aufschluss darüber, wie viele der eindiffundierten Indiumatome (und anderen eventuell vorhandenen elektrisch aktiven Defekte) zur Leitfähigkeit beitragen. Falls alle gemessenen Ladungsträger den Indiumdonoratomen zugeordnet werden können, dann entspricht die bei Raumtemperatur gemessene Ladungsträgerkonzentration $n = 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ der Konzentration der elektrisch aktiven Indiumatome n_{In} . Damit würde auch die gesamte Indiumkonzentration in der Probe mindestens $n_{\text{In}} = 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ betragen. Eine Untersuchung des Instituts Fresenius mit der induktiv gekoppelten Plasma-Atomemissionsspektrometrie gemäß DIN EN ISO 11885 nach Lösen in Salpetersäure ergibt für diese Probe eine Indiumkonzentration von $n_{\text{In}} = 5.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nach einem Vergleich mit unserer Messung kann somit gesagt werden, dass rund 50 % aller Indiumatome zur Leitfähigkeit beitragen.

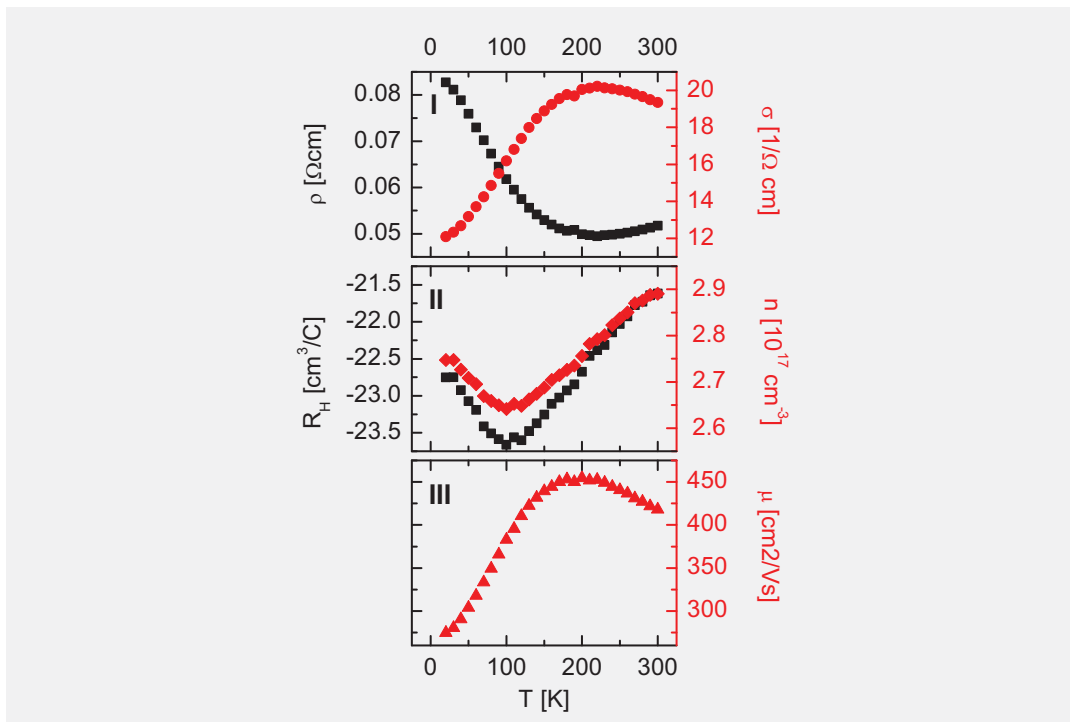


Abbildung 6.4 CdTe:In (beim Wachstum mit Indium dotierte CdTe-Probe); als Funktion der Mess-temperatur I: spezifischer Widerstand ρ (■) bzw. Leitfähigkeit σ (●); II: Hall-Konstante R_H (■) und Ladungsträgerkonzentration n (♦); III: Ladungsträgerbeweglichkeit μ (▲).

In III ist die Beweglichkeit μ (▲) der Ladungsträger dargestellt. Legt man ein äußeres elektrisches Feld an, so führt man den Ladungsträgern Energie zu. Durch Stöße wird diese gewonnene Energie an das Gitter abgegeben. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist somit ein Maß für die Streuung von Ladungsträgern. Sie wird von verschiedenen Streumechanismen beeinflusst. In CdTe wird die Beweglichkeit von Ladungsträgern hauptsächlich durch die Streuung an ionisierten Störstellen und Phononen bestimmt [zanio1978]. Somit

gilt für die Beweglichkeit von Ladungsträgern in CdTe nach der empirischen Regel von Matthiessen [ashcroft1976]

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{ion}}} + \frac{1}{\mu_{\text{ph}}} . \quad (6.3)$$

Ionisierte Störstellen sind entweder extrinsische Verunreinigungen oder intrinsische Gitterdefekte. Die Coulombfelder solcher ionisierten Störstellen lenken die Elektronen und Löcher von ihren Trajektorien ab. Besonders bei tiefen Temperaturen, wenn die thermische Gitterbewegung klein ist, dominiert die Streuung an ionisierten Störstellen die Beweglichkeit der Ladungsträger mit $\mu_{\text{ion}} \sim T^{\frac{3}{2}}$. Phononen oder Gitterschwingungen bringen die Atome im Kristall aus ihrer Gleichgewichtslage. Durch die Schwingungen der Atome werden die Ladungsträger in ihrer Beweglichkeit μ_{ph} beeinflusst. In Abbildung 6.4 III verzeichnet der Verlauf der Kurve für die Beweglichkeit der Ladungsträger bei 200 K ein Maximum von $\mu = 455 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Probe n-leitend ist. Bei p-Typ leitender Probe läge die typische Beweglichkeit bei $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [singh2001].

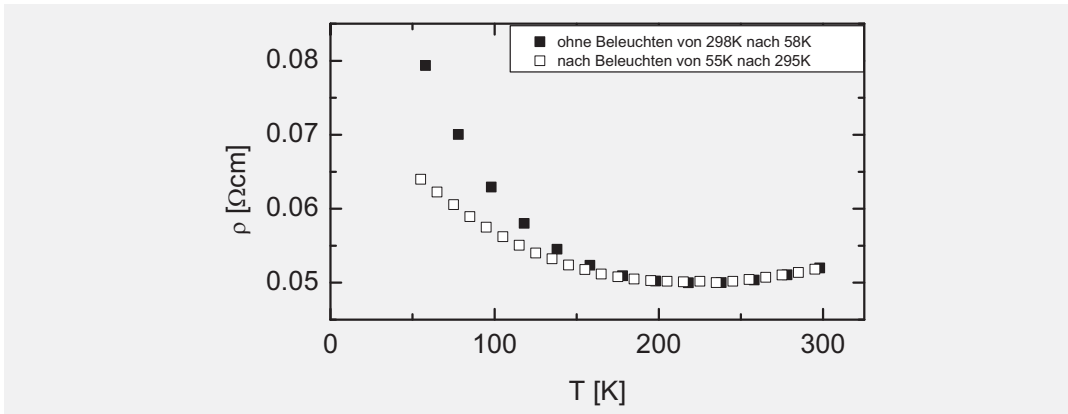


Abbildung 6.5 CdTe:In (beim Wachstum mit Indium dotierte CdTe-Probe); unter Cd-Atmosphäre getempert bei 800 K für 70 min. Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur gemessen (■): bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten; (□): bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min.

Ein weiterer Schritt im Rahmen dieser Experimentreihe beinhaltet eine thermische Behandlung dieser Probe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 70 min. Hierzu ist in Abbildung 6.5 der spezifische Widerstand von CdTe:In als Funktion der Temperatur dargestellt. Ein Tempern unter Cd-Atmosphäre sollte die Anzahl evtl. vorhandener Cd-Leerstellen und somit der Akzeptoren reduzieren. Im Vergleich zu Abbildung 6.4 (I) ist keine Änderung bezüglich der Größenordnung von ρ festzustellen. Die geschlossenen Symbole (■) zeigen den spezifischen Widerstand mit abnehmender Messtemperatur ohne Beleuchten.

Ein Beleuchten der Probe bei 40 K für 10 min führt zu einer Abnahme des spezifischen Widerstands von $0,079 \, \Omega\text{cm}$ (58 K) auf $0,064 \, \Omega\text{cm}$ (55 K). Diese Abnahme bleibt auch nach Abschalten der Beleuchtung erhalten. Wird nun die Messtemperatur ohne weiteres Beleuchten erhöht (Abbildung 6.5), verschwindet diese erhöhte Leitfähigkeit oberhalb von 170 K. Dieses Verhalten entspricht dem PPC-Effekt, der in der Literatur als ein starkes Indiz für das Auftreten von DX-Zentren mit einer Gitterrelaxation angesehen wird. [lang1977, lang1979, chadi1988, park1995, castro-rodriguez1999, alvarez2000]. Nach ähnlicher Vorgehensweise (Kontaktierung mit Golddrähten über Indium und Beleuchten mit einer IR-LED) wird in der Literatur solch ein PPC-Effekt an Ga-dotierten $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Kristallen beobachtet [stankiewicz1995], wobei hier der PPC-Effekt schon bei 100 K verschwindet. Im Vergleich dazu zeigen Messungen an $\text{CdTe}:\text{In}$ -Filmen [rivera-alvarez2000] das Verschwinden des PPC-Effektes erst bei Temperaturen über 250 K. Ein Vergleich der Stärke des PPC-Effektes aus Abbildung 6.5 mit [stankiewicz1995] ist nicht möglich, da die Achsenbeschriftung in der angegebenen Literatur nicht eindeutig zu erkennen ist. Hingegen ändert sich die Leitfähigkeit bei den Messungen aus [rivera-alvarez2000] um einen Faktor von mindestens 10.

Als Ergänzung zu Abbildung 6.5 sind die weiteren elektrischen Größen der Messreihe in Abbildung 6.6 dargestellt. Links ist die Messreihe bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchtung und rechts bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min dargestellt. Wie schon erwähnt, ist in I der PPC-Effekt anhand des spezifischen Widerstands (■) und (□) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (●) und (○) deutlich festzustellen.

In II sind die Hall-Konstante (■) und (□) und die Ladungsträgerkonzentration (◆) und (◇) dargestellt. Qualitativ kann ausgesagt werden, dass ab einer Temperatur von ungefähr 170 K ein kleiner Anstieg entsprechend den Beobachtungen am spezifischen Widerstand zu verzeichnen ist.

Anhand der roten Kurve (▲) und (△) in III ist die Änderung der Beweglichkeit der Ladungsträger nach Beleuchten mit maximalen Beweglichkeiten von $\mu(200 \, \text{K}) = 500 \, \text{cm}^2/\text{Vs}$ zu verzeichnen. Belas et al. geben für Indium dotiertes CdTe nach Tempern unter Cd-Atmosphäre $\mu(35 \, \text{K}) = 1000 \, \text{cm}^2/\text{Vs}$ an [belas2005]. Nach Beleuchten der Probe ändert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit bei 50 K von etwa $300 \, \text{cm}^2/\text{Vs}$ auf $400 \, \text{cm}^2/\text{Vs}$.

Nimmt man das LLR-Modell der DX⁻-Zentren als Grundlage für diese Änderung des spezifischen Widerstandes ρ bzw. der elektrischen Leitfähigkeit, so ist davon auszugehen, dass beim Beleuchten die an den DX⁻-Zentren beteiligten Indium-Dotieratome auf substi-

tutionelle Cd-Gitterplätze übergehen. Dabei werden Elektronen in das Leitungsband freigesetzt, die vor dem Beleuchten von den DX^- -Zentren eingefangen waren.

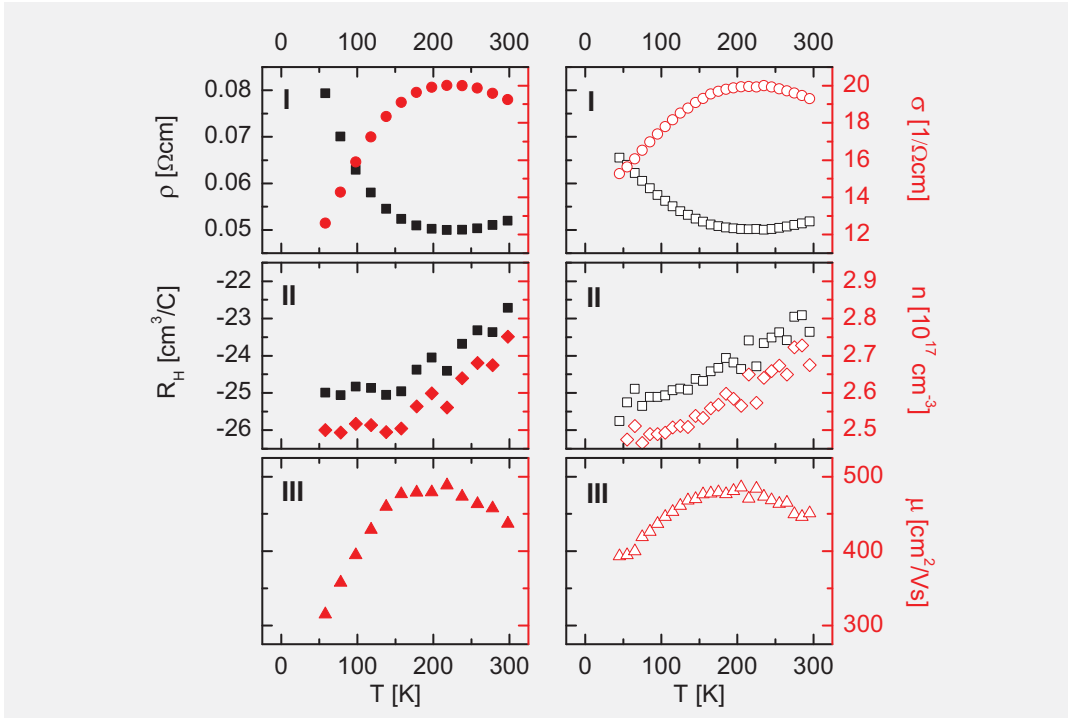


Abbildung 6.6 CdTe:In (beim Wachstum mit Indium dotierte Probe); unter Cd-Atmosphäre getempert bei 800 K für 70 min. Als Funktion der Messtemperatur I: Spezifischer Widerstand ($\blacksquare$, $\square$) bzw. Leitfähigkeit ($\bullet$, $\circ$); II: Hall-Konstante ($\blacksquare$, $\square$) und Ladungsträgerkonzentration ($\blacklozenge$, $\diamond$); III: Ladungsträgerbeweglichkeit ($\blacktriangle$, $\triangle$); links bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten; rechts bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min.

6.2.2 Dotiert durch Diffusion

Abbildung 6.7 zeigt das temperaturabhängige Verhalten des spezifischen Widerstands für eine mit Indium (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre dotierte CdTe-Probe. Die geschlossenen Symbole ($\blacksquare$) zeigen den spezifischen Widerstand mit abnehmender Messtemperatur ohne Beleuchten. Auch in diesem Fall spricht nach Beleuchten der Probe bei 40 K für 10 min die Abnahme des spezifischen Widerstands bei 50 K von 390 Ωcm auf 114 Ωcm für den Nachweis des PPC-Effekts. Diese Abnahme bleibt auch nach Abschalten der Beleuchtung erhalten. Wird nun die Messtemperatur ohne weiteres Beleuchten ($\square$) erhöht, so verschwindet die erhöhte Leitfähigkeit oberhalb von 170 K. Dieses Verhalten entspricht dem PPC-Effekt, der in der Literatur als ein starkes Indiz für das Auftreten von DX^- -Zentren mit einer Gitterrelaxation angesehen wird [lang1977, lang1979, chadi1988, park1995, castro-rodriguez1999, alvarez2000].

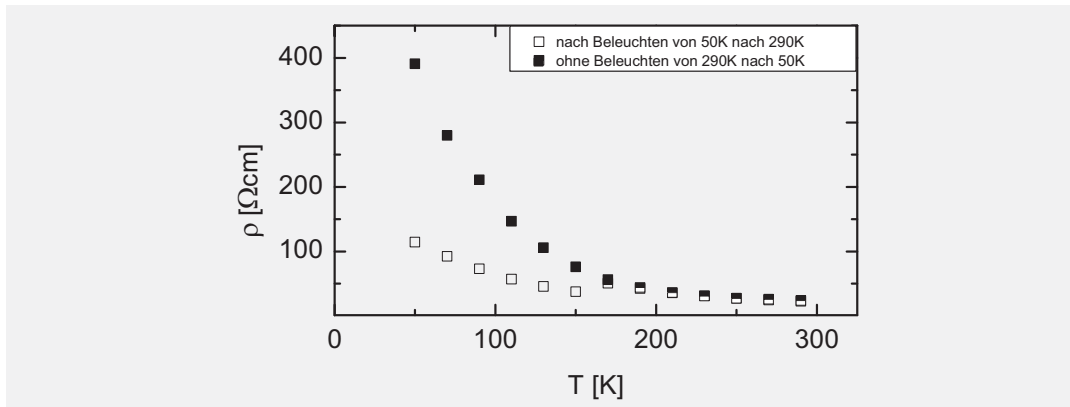


Abbildung 6.7 CdTe:In (Dotierung von CdTe mit In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre); spezifischer Widerstand als Funktion der Messtemperatur (■) bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten (□), bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min.

Es ist gut bekannt, dass der spezifische Widerstand ρ von CdTe:In von der Züchtung und Nachbehandlung des Kristalls abhängt. Tempern unter Cd-Druck scheint zu einem n-Typ Verhalten von CdTe:In mit niedrigem spezifischen Widerstand zu führen [belas2005]. Durch das Besetzen der Cd-Leerstellen durch Cadmium führt das Tempern zu einer Reduktion der Zahl der akzeptorartigen A-Zentren, was in einer Zunahme der elektrisch aktiven In_{Cd} -Donatoren ersichtlich wird. Als Folge dessen sollte eine niedrig-ohmige CdTe:In-Probe entstehen. Diese Auswirkung des Temperns unter Cd-Druck wird im Folgenden an der Probe aus Abbildung 6.7 verdeutlicht. Hierzu wird diese aus der Gasphase dotierte CdTe:In-Probe zusätzlich unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h getempert.

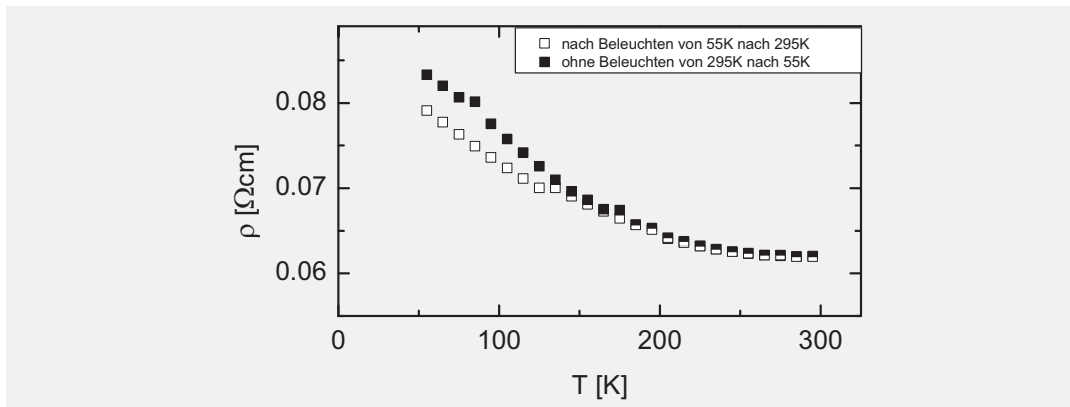


Abbildung 6.8 CdTe:In (Dotierung von CdTe mit In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre) nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h; spezifischer Widerstand als Funktion der Messtemperatur (□) bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min (■) bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten.

Der Vergleich von Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 zeigt, dass sich der spezifische Widerstand ρ nach der Cd-Behandlung von der Größenordnung $10^2 \Omega\text{cm}$ auf $10^{-2} \Omega\text{cm}$ ändert. In Abbildung 6.8 ist das Verhalten des spezifischen Widerstandes als Funktion der

Temperatur dargestellt. Offene Symbole $\square$ zeigen das Verhalten bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min. Eine Messung bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten (geschlossene Symbole $\blacksquare$) zeigt unter ungefähr 150 K einen Anstieg des spezifischen Widerstands (von $0,079 \Omega\text{cm}$ (55 K) auf $0,084 \Omega\text{cm}$ (55 K)).

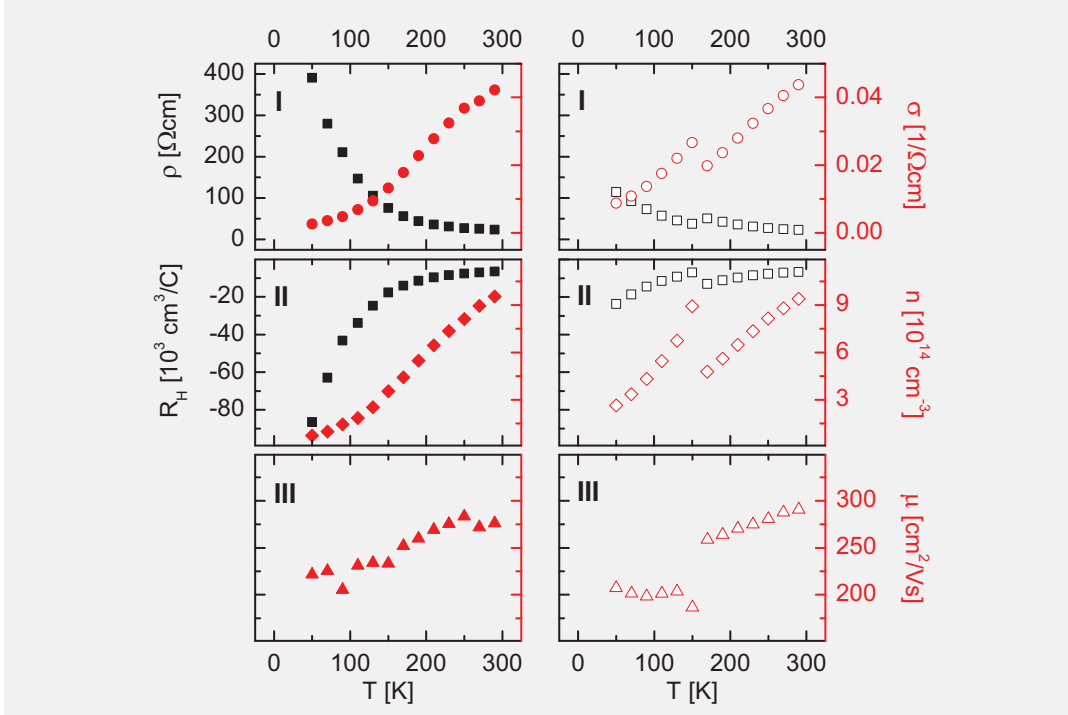


Abbildung 6.9 CdTe:In (Dotierung von CdTe mit In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre). Als Funktion der Messtemperatur I: Spezifischer Widerstand ($\blacksquare$, $\square$) bzw. Leitfähigkeit ($\bullet$, $\circ$); II: Hall-Konstante ($\blacksquare$, $\square$) und Ladungsträgerkonzentration ($\blacklozenge$, $\lozenge$); III: Ladungsträgerbeweglichkeit ($\blacktriangle$, $\triangle$); links bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten; rechts bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min.

Zur Vervollständigung von Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 sind in Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 weitere elektrische Größen der Messreihen dargestellt. Links sind die Messreihen bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten und rechts bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min dargestellt. Wie schon erwähnt, ist in I der PPC-Effekt anhand des spezifischen Widerstands ($\blacksquare$) und ($\square$) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit ($\bullet$) und ($\circ$) sowohl vor dem Tempern als auch nach dem Tempern unter Cd-Druck deutlich zu sehen.

Ein Vergleich der Kurven ($\blacklozenge$) und ($\lozenge$) in II aus Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 zeigt nach Tempern unter Cd-Druck eine deutliche Steigerung der Ladungsträgerkonzentration von etwa 10^{14} cm^{-3} auf etwa 10^{17} cm^{-3} . In der Literatur beträgt die maximal erreichbare Konzentration der Ladungsträger mit dem Donator Indium in CdTe $n = 1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

[bassani1992, filz1997]. Die Erhöhung der Indium-Konzentration über diesen Wert hinaus führt zu keiner weiteren Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration. Donatoren in CdTe werden leicht durch die Bildung von Donator- V_{Cd} -Paaren (A-Zentren) [mandel1964] elektrisch passiviert. Mit zunehmender In-Konzentration nimmt auch die Konzentration der A-Zentren zu. Tempern unter Cd-Atmosphäre führt zu einer Reduktion der Zahl der A-Zentren durch das Besetzen der Cd-Leerstellen durch Cadmium. Dadurch kommt es zu einer Steigerung in der Elektronenkonzentration und somit auch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit.

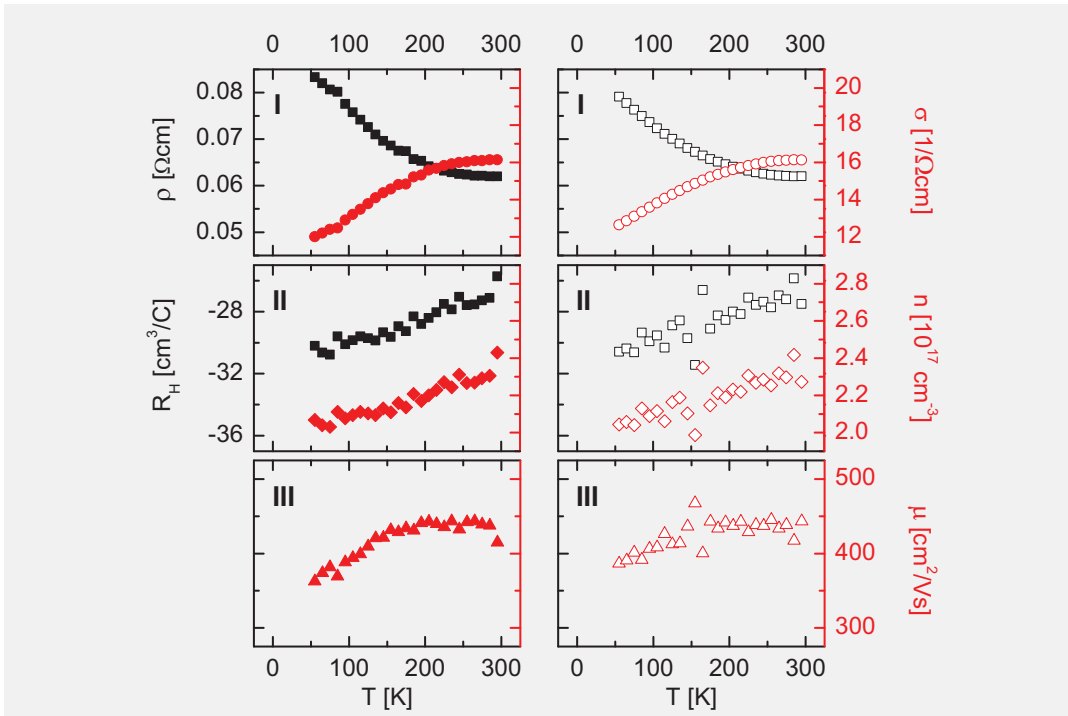


Abbildung 6.10 CdTe:In (Dotierung von CdTe mit In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre) nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h). Als Funktion der Messtemperatur I: Spezifischer Widerstand (■, □) bzw. Leitfähigkeit (●, ○); II: Hall-Konstante (■, □) und Ladungsträgerkonzentration (◆, ◇); III: Ladungsträgerbeweglichkeit (▲, △); links: bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten; rechts: bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 40 K für 10 min.

Mittels der hier dargestellten Messungen konnte zwar die Ladungsträgerkonzentration und ihre Änderung bestimmt werden, da aber für die über die Gasphase dotierte Probe die tatsächlich vorhandene Indium-Konzentration nicht bekannt ist, lässt sich auch keine genaue Aussage zu dem Anteil der Indium-Atome treffen, die als Donatoren elektrisch aktiv sind bzw. die an DX^- -Zentren beteiligt sind. Jedoch kann die Indium-Konzentration mit $[\text{In}] = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden (Abbildung 6.1). Somit kann nach einem Vergleich mit Abbildung 6.10 gesagt werden, dass rund 7 % aller Indiumatome zur Leitfähigkeit beitragen.

6.2.3 Undotiertes CdTe

Als nächstes wird nominell undotiertes Probenmaterial elektrisch charakterisiert. Nominell undotiertes CdTe ist in der Regel p-Typ leitend und es lassen sich nur schwierig ohmsche Kontakte realisieren. Tempern dieser Probe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h reduziert die Zahl der Cd-Leerstellen, die als Akzeptor wirken, was das Aufbringen ohmscher Kontakte erleichtert [ponpon1985].

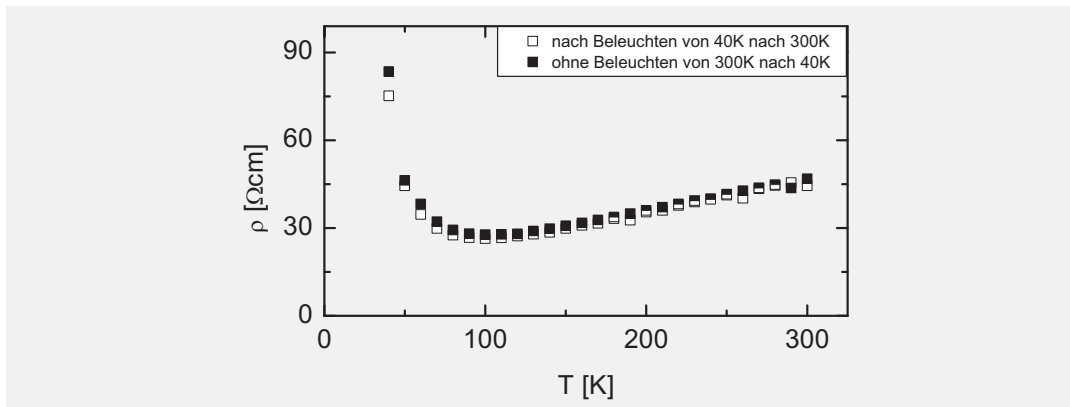


Abbildung 6.11 CdTe (nominell undotiert) nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h; spezifischer Widerstand als Funktion der Messtemperatur ($\square$) bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 30 K für 10 min ($\blacksquare$) bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten.

Insbesondere sollte überprüft werden, ob bereits im Ausgangsmaterial vorhandene oder beim Tempern erzeugte Defekte möglicherweise ebenfalls einen PPC-Effekt zeigen. Abbildung 6.11 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur vor und nach Beleuchten der Probe bei 30 K für 10 min. Obwohl diese Probe nominell undotiert ist, ist bei diesem Beleuchtungsexperiment bei 40 K eine kleine Abnahme des spezifischen Widerstands von 83,5 Ωcm auf 75 Ωcm zu sehen, die als PPC-Effekt gedeutet werden könnte. Allerdings ist die Änderung der Ladungsträgerkonzentration nie größer als 1 % (Abbildung 6.12). Diese Änderung ist sehr viel kleiner als die für bewusst mit Indium dotierte Proben beobachtete Zunahme der Ladungsträgerkonzentration von 5 % mit Tempern unter Cd-Atmosphäre nach der Dotierung oder 75 % und mehr ohne Tempern unter Cd-Atmosphäre nach der Dotierung. Ein weiterer wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Temperatur, oberhalb welcher der PPC-Effekt verschwindet, bei etwa 60 K liegt. Bei CdTe:In beträgt diese Temperatur etwa 170 K.

In der Literatur wird ein solcher PPC-Effekt an undotiertem CdTe beobachtet, der sich je nach Cd-Temperzeit unterschiedlich stark bemerkbar macht [lorenz1963]. Der diesem

Effekt zu Grunde liegende Defekt wird als der „Double Acceptor“ Defekt gedeutet. Es wird angenommen, dass sich bei Beleuchten bei tiefen Temperaturen Elektron-Loch-Paare bilden. Weiterhin wird eine starke Attraktion eines doppelt ionisierten Zustands eines Akzeptor-Defekts zu Löchern erwähnt. Somit geht dieser doppelt ionisierte Zustand über eine Lochbindung in den einfach ionisierten Zustand über, wobei das Elektron in das Leitungsband übertragen wird.

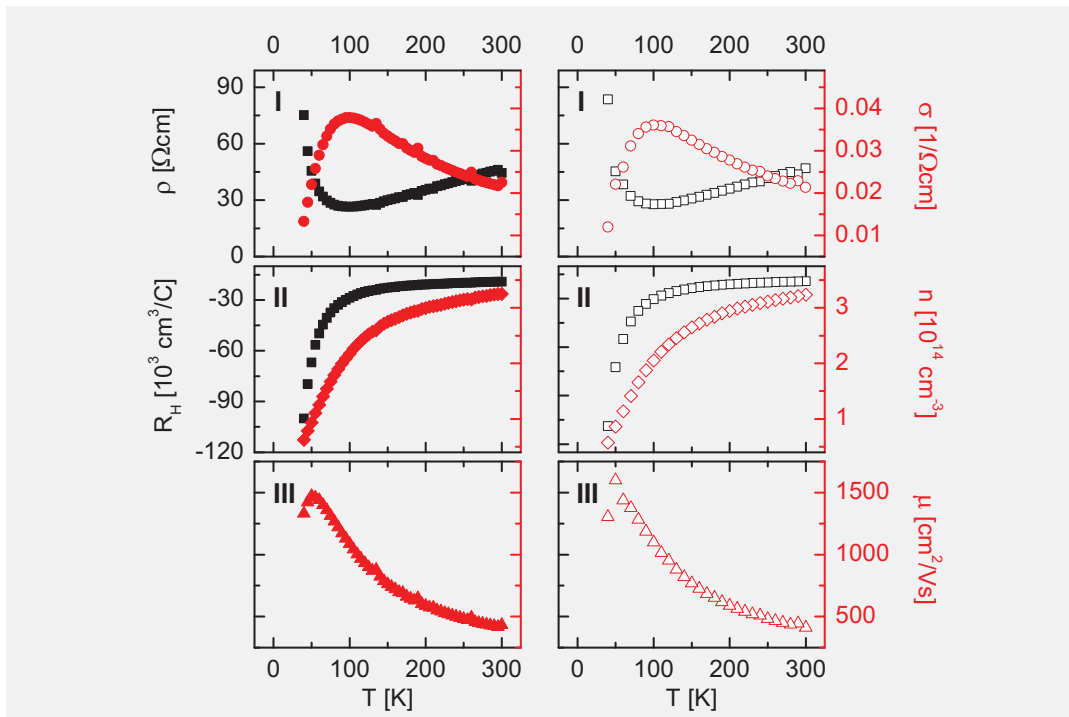


Abbildung 6.12 CdTe (nominell undotiert) nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h). Als Funktion der Messtemperatur I: Spezifischer Widerstand (■, □) bzw. Leitfähigkeit (●, ○); II: Hall-Konstante (■, □) und Ladungsträgerkonzentration (◆, ◇); III: Ladungsträgerbeweglichkeit (▲, △); links: bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten; rechts: bei zunehmender Temperatur nach Beleuchten bei 30 K für 10 min.

Darüber hinaus werden Komplexbildungen von interstitiellen Defekten und/ oder Leerstellen oder gar chemischen Verunreinigungen nicht ausgeschlossen. Ein DX^- -Zentrum als Ursache für den „schwachen“ PPC-Effekt bei nominell undotierter CdTe-Probe ist mit Sicherheit auszuschließen.

6.2.4 Zusammenfassung der elektrischen Messungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Messreihen der Beleuchtungsexperimente sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Aufgeführt sind die Vorbehandlung der Probe, die Änderung des elektrischen spezifischen Widerstands durch den PPC-Effekt und die Temperatur, ober-

halb welcher der PPC-Effekt verschwindet. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass sowohl bei einer Indium-dotierten CdTe-Probe als auch bei nominell undotierter CdTe-Probe das Verhalten nach Beleuchten bei tiefen Temperaturen dem PPC-Effekt entspricht. Die in diesem Kapitel dargestellten Messungen zeigen, dass besonders an Indium-dotierten CdTe-Proben bei tiefer Temperatur nach Beleuchten eine metastabile Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auftritt. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Vorhandensein von DX^- -Zentren, die durch das LLR-Modell beschrieben werden.

Tabelle 6-1 Zusammenfassung der Proben, ihre Vorbehandlung, Änderung des elektrischen spezifischen Widerstands $\Delta\rho$ durch Beleuchten und die Temperatur, oberhalb welcher der PPC-Effekt verschwindet.

Probe		Tempern unter Cd-Atmosphäre		Beleuchten für 10 min		
		T [K]	t [h]	PPC-Effekt		Kein PPC-Effekt
	Dotierung			T [K]	$\Delta\rho$ [%]	ab T [K]
CdTe:In	beim Wachstum	800	1,17	55	19	170
	durch Diffusion (873 K, 11 d)	ohne		50	71	170
		800	24	55	7	150
CdTe	„nominell“ undotiert	800	24	40	9	60

Die elektrischen Messungen alleine geben jedoch keinen Hinweis auf die dem DX^- -Zentrum zu Grunde liegenden strukturellen Eigenschaften und über die Richtigkeit des LLR-Modells. Eine solche Aussage ist nur mit Methoden möglich, die direkt empfindlich auf die lokale Gitterumgebung des Donators Indium sind. Wie im Abschnitt 4.1 dargestellt, ist die $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation solch eine Methode.

6.3 PAC-Messungen mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

Ist das Large Lattice Relaxation (LLR) -Modell des DX^- -Zentrums richtig, dann nimmt der akzeptorartige Zustand des Indiums einen Zwischengitterplatz ein. Dieser Zustand besitzt keine kubische Symmetrie und erzeugt einen von Null verschiedenen elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Indiumatoms. Dieser EFG sollte sich mit einem geeigneten radioaktiven Sondenatom mit Hilfe der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation - PAC) nachweisen lassen. Bei der in dieser Arbeit benutzten PAC-Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ kann sich das DX^- -Zentrum zwar am ^{111}In bilden, die eigentliche PAC-Messung findet jedoch nach dem Zerfall von ^{111}In zu ^{111}Cd statt. Falls das durch den Zerfall entstandene Cd-Atom nicht ebenfalls einen DX^- -artigen Zustand (Zwischen-

gitterplatz) einnimmt, wird das ^{111}Cd -Atom nach einer gewissen Zeit auf den substitutionellen Gitterplatz zurückkehren und das ursprünglich vorhandene DX^- -Zentrum verschwindet. Damit wäre kein EFG mehr beobachtbar. Die Zeitspanne für diese Relaxation hängt unter anderem von der Messtemperatur und von der Lage des Fermi-niveaus ab und ist nicht bekannt. Wenn diese Zeitspanne im Zeitfenster der PAC-Messung von etwa 1 ns - 500 ns liegt, so führt dies zu einer Dämpfung der PAC-Spektren. Noch kürzere Relaxationszeiten im Pikosekunden-Bereich wären überhaupt nicht beobachtbar, da sie bereits während der Lebensdauer ($T_{1/2} = 120$ ps) des $7/2^+$ -Niveaus des ^{111}Cd abgeschlossen wären (vgl. Abbildung 4.9). Das $7/2^+$ -Niveau wird direkt nach dem Electron Capture (EC) -Zerfall des ^{111}In bevölkert und erst der nachfolgende γ -Zerfall führt in den Zustand, an dem die PAC-Messung stattfindet. Nur für den Fall, dass die Relaxationszeiten deutlich länger als die Lebensdauer des $5/2^+$ -Niveaus sind, kann ein statischer EFG beobachtet werden, der dem ursprünglich vorhandenen DX^- -Zentrum zugeordnet werden kann. Wird ein solcher statischer EFG beobachtet, können theoretische Berechnungen des EFG Aufschlüsse über die ihm zu Grunde liegende Gitterstruktur bzw. die Natur des beobachteten Defekts geben [lany2002].

Hierzu sind im Folgenden Messungen an mit Indium dotierten CdTe-Proben (getempert bei 873 K für 11 d unter Te-Atmosphäre mit stabilem In und ^{111}In) dargestellt. In Abbildung 6.13 zeigt das Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte gemessen bei Raumtemperatur vor und nach dem zusätzlichen Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h. Die Indiumkonzentration dieser Probe liegt schätzungsweise [vergl. Abbildung 6.1] zwischen $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Das Spektrum (Abbildung 6.13 a)) zeigt das Auftreten von zwei EFG, die durch $\nu_{Q1} = (102 \pm 1) \text{ MHz}$ mit $\eta = 0$ und durch $\nu_{Q2} = (112 \pm 1) \text{ MHz}$ mit $\eta = (0,18 \pm 0,01)$ charakterisiert sind. Die Anteile der Sondenatome, die diese EFG beobachten, sind $f_1 = (28 \pm 2) \%$ und $f_2 = (31 \pm 2) \%$. Frühere Messungen zeigen, dass beide EFG in CdTe dotiert mit hohen In-Konzentrationen ($> 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) auftreten [filz1996, ostheimer 2001]. Berechnungen des EFG haben ihre Zuordnung zu In- V_{Cd} -Komplexen (A-Zentren) bestätigt [lany2001]. Allerdings haben diese Rechnungen auch ergeben, dass die Zuordnung dieser EFG zu einem Komplex von zwei In-Atomen mit einer Cd-Leerstelle ($^{111}\text{Cd}-\text{V}_{\text{Cd}}-\text{In}_{\text{Cd}}$) nicht ausgeschlossen werden kann, da der zu dieser Konfiguration gehörige EFG innerhalb der Auflösung der PAC-Messung nicht von dem EFG des A-Zentrums unterschieden werden kann. Damit können die beobachteten Anteile der Sondenatome durch die Überlagerung beider Defekt-komplexe zustande kommen.

In den PAC-Messungen nach Tempern der Probe unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h ist eine deutliche Änderung im PAC-Spektrum zu verzeichnen. Die direkt nach der In-Dotierung beobachteten EFG, die A-Zentren zugeordnet werden, sind bis auf einen Anteil von wenigen Prozent verschwunden und es tritt ein neuer axialsymmetrischer EFG auf (Abbildung 6.13 b)), der durch $\nu_{Q3} = (17 \pm 1)$ MHz mit einem Anteil $f_3 = (71 \pm 1) \%$ charakterisiert ist. Darüber hinaus zeigt das Spektrum eine breite Verteilung von Frequenzen nahe Null, d.h. der überwiegende Anteil der Sondenatome befindet sich in leicht gestörten Umgebungen.

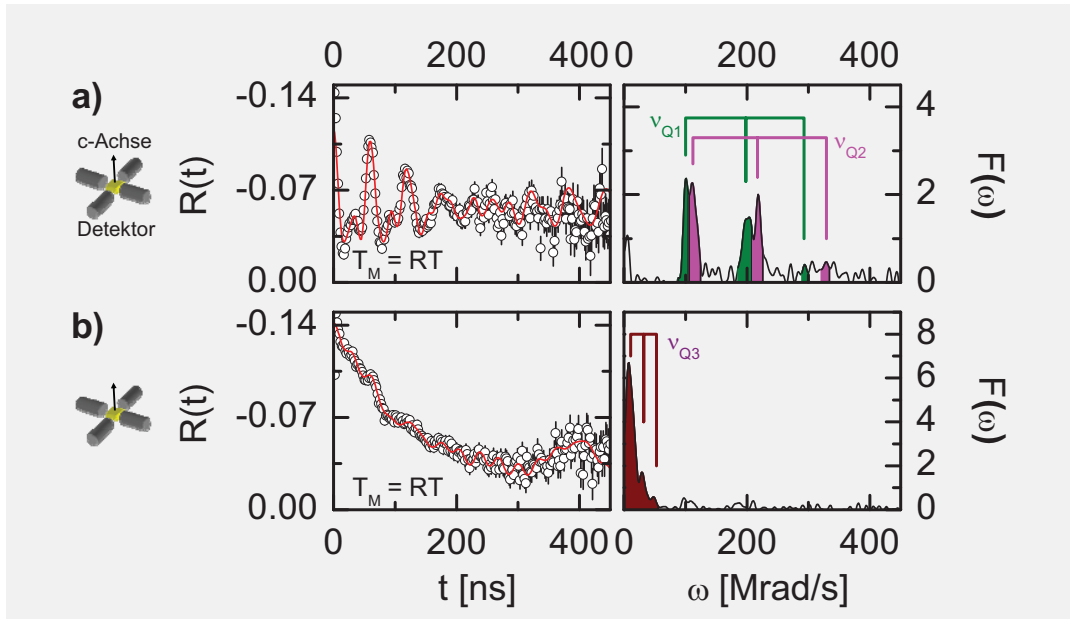


Abbildung 6.13 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe dotiert mit In und ^{111}In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre); gemessen bei Raumtemperatur a) vor und b) nach zusätzlichem Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h.

Diesen Wechsel der beobachteten EFG beim Übergang von Te-reichen zu Cd-reichen CdTe-Proben zeigen auch frühere Arbeiten [lany2003, kronenberg2004]. Berechnungen von Lany et al. [lany2004] ergeben, dass ein DX $^-$ -Zentrum, an dem ein ^{111}In Atom beteiligt ist, auch nach dem Zerfall von ^{111}In zu ^{111}Cd „überleben“ kann. Demnach befindet sich auch das entstandene ^{111}Cd -Atom in einer DX-artigen Konfiguration, die durch eine Energiebarriere vom substitutionellen Cd-Gitterplatz getrennt ist. Allerdings existiert eine solche Energiebarriere nur für den Zustand Cd^{2-} . Die Berechnungen ergeben für diesen Cd-DX $^-$ -Zustand einen deutlich kleineren, mit ν_{Q3} verträglichen EFG, als den für die A-Zentren berechneten EFG. Falls ν_{Q3} ein solches Zentrum charakterisiert, zeigen die PAC-Messungen, dass die Stöchiometrie von CdTe die wesentlichen Kompensationsme-

chanismen für die In-Donatoren bestimmt. Demzufolge bestimmen A-Zentren in Tellur-reichen Kristallen die Kompensation und DX⁻-Zentren in Cadmium-reichen Kristallen.

Falls ν_{Q3} den aus dem ursprünglich vorhandenen In-DX⁻-Zentrum entstandenen Cd-DX⁻-Defekt charakterisiert, sollten “beide” DX-artigen Defekte ihre Konfiguration durch Beleuchten des In-DX⁻-Zustands bei tiefen Temperaturen ändern, d.h. die ^{111}In -Atome bzw. die ^{111}Cd -Atome sollten auf einen substitutionellen Platz wechseln und der Anteil des durch ν_{Q3} charakterisierten EFG sollte verschwinden oder zumindest abnehmen. Hierzu wird als nächstes ein Beleuchtungsexperiment bei 20 K an einer CdTe:In-Probe diskutiert.

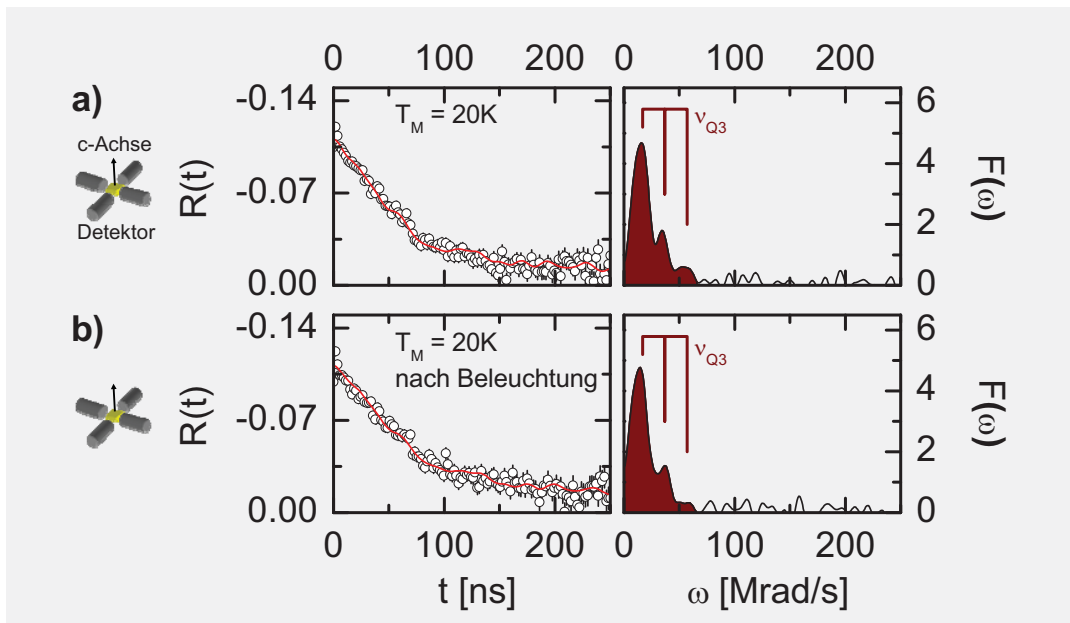


Abbildung 6.14 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe dotiert mit In und ^{111}In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre) und zusätzliches Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 24 h nach der Dotierung; gemessen bei 20 K; a) vor Beleuchten und b) nach Beleuchten für 10 min.

Da der Wert des EFG temperaturabhängig ist, wird bei 20 K eine etwas höhere Kopplungskonstante als bei Raumtemperatur gemessen. In Abbildung 6.14 sind die PAC-Spektren gemessen bei 20 K vor und nach Beleuchten für 10 min dargestellt. Vor und nach Beleuchten entspricht die Kopplungskonstante $\nu_{Q3} = (19 \pm 1)$ MHz und der Anteil der Sondenatome beträgt vor dem Beleuchten und nach dem Beleuchten $f_3 = (51 \pm 2) \%$. Ein PPC (Persistent Photoconductivity) -Effekt sollte sich im PAC-Spektrum in einem Beleuchtungsexperiment durch eine Reduktion des Anteils von ν_{Q3} äußern, da der substitutionelle Anteil mit $\nu_Q = 0$ MHz der In- bzw. Cd-Atome zunehmen sollte. Innerhalb der Messgenauigkeit unserer Messungen konnte dies nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Innerhalb des Messfehlers können sich die Anteile nur um wenige Prozent verän-

dert haben. Auch in früheren Arbeiten haben Experimente mit der PAC nach Beleuchten bei tiefen Temperaturen den PPC-Effekt nicht nachweisen können [lany2002, kronenberg2004]. Um sicherzustellen, dass die für die PAC-Messungen benutzte Probe einen PPC-Effekt zeigt, findet nach der Durchführung der PAC-Messungen an derselben Probe eine elektrische Charakterisierung statt.

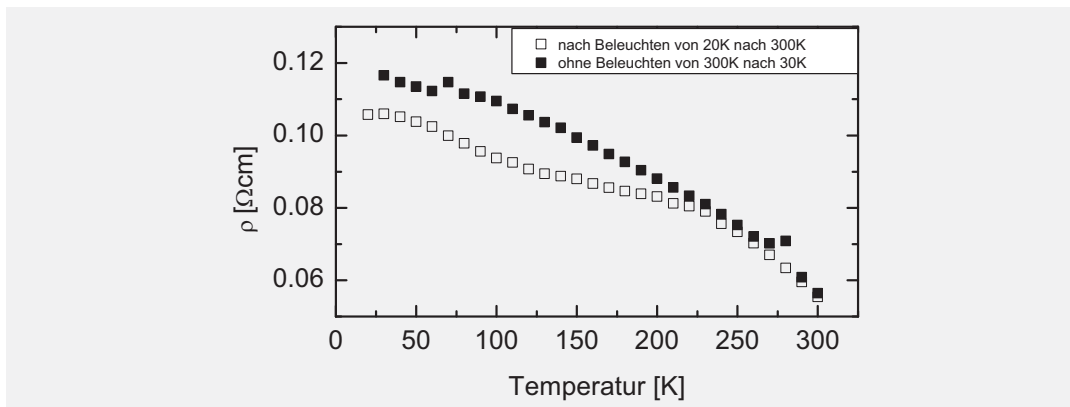


Abbildung 6.15 CdTe:In (CdTe dotiert mit In und ^{111}In (873 K, $t = 11$ d) unter Te-Atmosphäre); nach der Dotierung getempert unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 23 h. Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur gemessen (□): bei zunehmender Temperatur nach Beleuchtung bei 20 K für 10 min; (■): bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchtung.

Hierzu zeigt Abbildung 6.15 den temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstandes in einem Beleuchtungsexperiment. Die offenen Symbole □ zeigen den Verlauf des spezifischen Widerstands nach Beleuchten bei 20 K für 10 min und ohne weiteres Beleuchten bei zunehmender Temperatur. Die schwarze Kurve (■) zeigt die Messung bei abnehmender Temperatur ohne Beleuchten. Bei 30 K verringert sich nach dem Beleuchten der Widerstand von $0,117 \Omega\text{cm}$ auf $0,106 \Omega\text{cm}$, was einem PPC-Effekt entspricht. Dies entspricht einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration um etwa 10 %. Eine nachweisbare Änderung des PAC-Signals wäre nur zu erwarten, falls tatsächlich nahezu alle sich in der Probe befindlichen elektrisch-aktiven In-Atome als substitutionelle Donatoren bzw. in DX^- -Zentren vorliegen würden.

Wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben, ist ein PPC-Effekt bei elektrischen Messungen an einer CdTe:In-Probe, die nach ihrer Dotierung mit Indium durch Diffusion nicht weiter unter Cd-Atmosphäre getempert wird, deutlich zu sehen (Abbildung 6.9). Eine PAC-Messung bei einer ähnlich behandelten Probe deutet auf die Existenz von A-Zentren hin (Abbildung 6.13). Somit stellt sich die Frage, ob der PPC-Effekt aus Abbildung 6.9 mit den A-Zentren in Verbindung zu setzen ist, oder ob die EFG im PAC-Spektrum wirklich als A-Zentren zu deuten sind. Wichtig ist demnach ein PAC-Experiment mit Beleuchtung an einer In-dotierten CdTe-Probe ohne Tempern unter Cd-Druck nach der Dotierung durch Diffusion.

Hierzu werden im Folgenden PAC-Messung an einer nach Aufdampfen eines In-Films der Dicke 1000 nm mit ^{111}In (873 K, 11 d) dotierter Probe diskutiert. In Abbildung 6.16 sind die PAC-Spektren gemessen bei 40 K a) vor, b) nach Beleuchten für 10 min und c) nach Erwärmen auf Raumtemperatur wieder bei 40 K ohne Beleuchten dargestellt. Das Spektrum zeigt das Auftreten von zwei EFG, die durch $\nu_{Q1} = (102 \pm 1)$ MHz mit $\eta = 0$ und durch $\nu_{Q2} = (112 \pm 1)$ MHz mit $\eta = (0,18 \pm 0,01)$ charakterisiert sind. Die Anteile der Sondenatome, die diese EFG beobachten, sind vor und nach Beleuchten $f_1 = (18 \pm 2) \%$ bzw. $f_2 = (21 \pm 2) \%$. Somit liegt keine messbare Änderung vor.

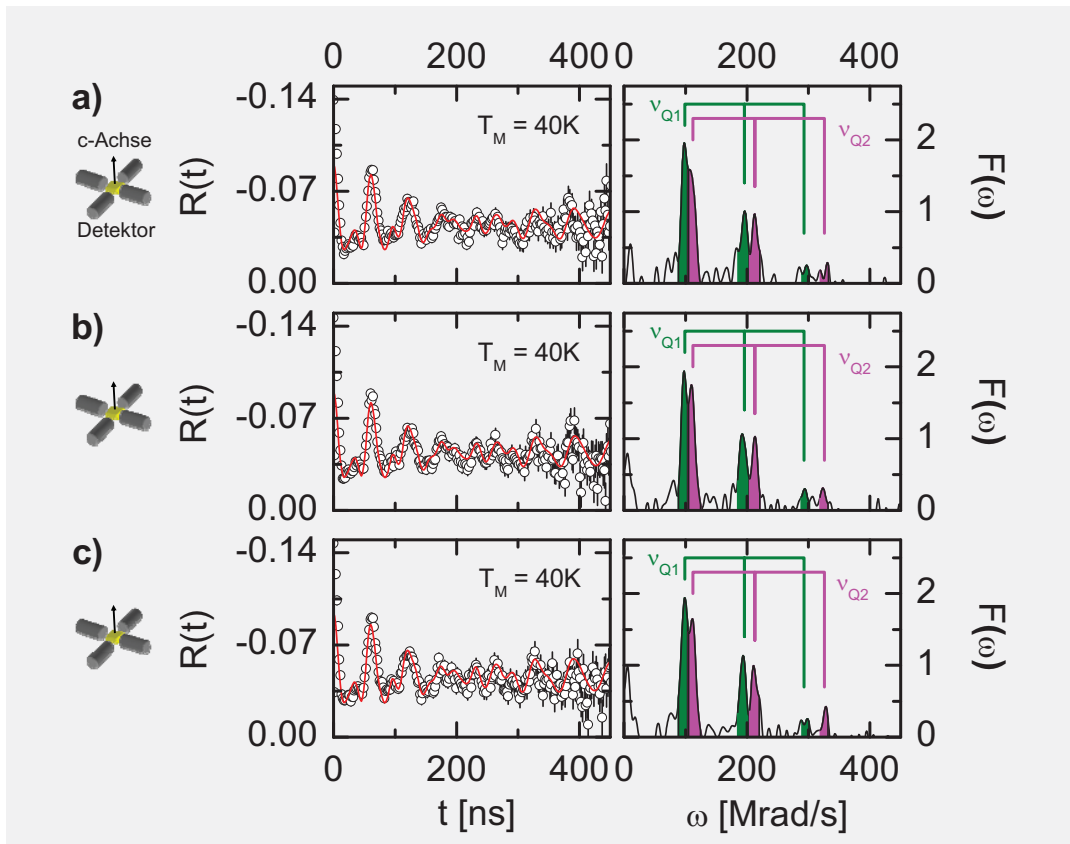


Abbildung 6.16 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe dotiert mit In ($d_{\text{Film}} = 1000$ nm) und ^{111}In (873 K, 11 d) unter Te-Atmosphäre); gemessen bei 40 K; a) vor Beleuchten, b) nach Beleuchten für 10 min und c) nach Erwärmen auf Raumtemperatur wieder bei 40 K ohne Beleuchten.

Eine Alternative zur Diffusion von In aus der Gasphase ist die Dotierung per Implantation. Hierzu zeigt Abbildung 6.17 PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte nach der Implantation einer CdTe:In-Probe mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 723 K für 30 min unter Cd-Atmosphäre gemessen a) bei Raumtemperatur, b) bei 20 K vor und c) bei 20 K nach Beleuchten für 10 min. Innerhalb des Messfehlers ist

auch bei dieser Vorgehensweise keine signifikante Änderung festzustellen, die Anteile weichen nur um wenige Prozent ab. Vor und nach Beleuchten entspricht die Kopplungskonstante bei 20 K $\nu_{Q3} = (19 \pm 1)$ MHz. Der Anteil der Sondenatome beträgt sowohl vor Beleuchten als auch nach Beleuchten $f_3 = (59 \pm 1) \%$.

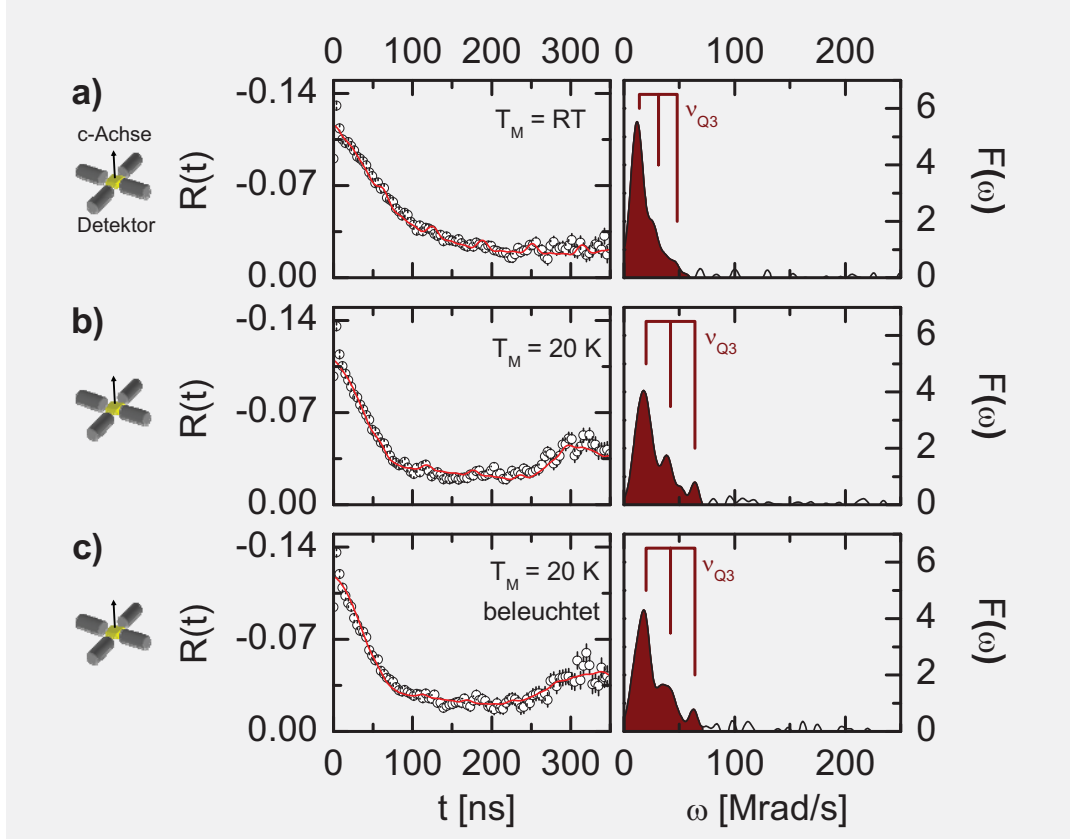


Abbildung 6.17 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe beim Wachstum mit In dotiert); nach der Implantation mit ^{111}In thermische Behandlung bei 723 K für 30 min unter Cd-Atmosphäre; gemessen bei a) Raumtemperatur, b) bei 20K vor Beleuchten und c) nach Beleuchten für 10 min.

6.4 PAC-Messungen mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$

Zur experimentellen Überprüfung der Rechnungen von Lany et al. [lany2004], die die Stabilität eines DX-artigen ^{111}Cd -Defekts nach dem Zerfall des ^{111}In ergeben, ist $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ eine für PAC-Experimente denkbare Sonde. ^{117}Cd zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa $T_{1/2} = 3$ h in einen angeregten Zustand von ^{117}In , der eine Halbwertszeit von $T_{1/2} = 4,73$ ns hat. An diesem Zustand könnte die Bildung des DX $^-$ -Zentrums stattfinden.

Dieser Kernzustand zerfällt in einen isomeren ^{117}In -Zustand, an dem schließlich die PAC-Messung zu einem möglichen direkten Nachweis des DX-Zentrums unter Beteiligung von In-Atomen stattfindet. Zur Durchführung wird an der ISOLDE, CERN [kugler1992] das Isotop ^{117}Ag implantiert, welches mit einer Halbwertszeit von etwa 1 min zu ^{117}Cd . ^{117}Cd zerfällt weiter zu ^{117}In und ^{117}In weiter zu ^{117}Sn (Abbildung 5.4).

In Abbildung 6.18 sind die Energiespektren gemessen mit einem Germaniumdetektor in der Bohrlochgeometrie dargestellt: a) Ampulle und b) Probe nach dem Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min. Die Linien in rot entsprechen den Zerfällen $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und in violett $^{117}\text{In}/^{117}\text{Sn}$. Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Germaniumdetektors ist im Bereich zu höheren Energien schlechter. Dessen ungeachtet zeigt der Vergleich der Linien 434,4 keV und 553,1 keV, dass sich nach dem Tempern das Verhältnis von $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ zu $^{117}\text{In}/^{117}\text{Sn}$ in der Probe zu Gunsten der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ ändert. Prinzipiell ist eine quantitative Aussage über die einzelnen Konzentrationen mit solch einem Aufbau möglich, jedoch an dieser Stelle nicht erforderlich.

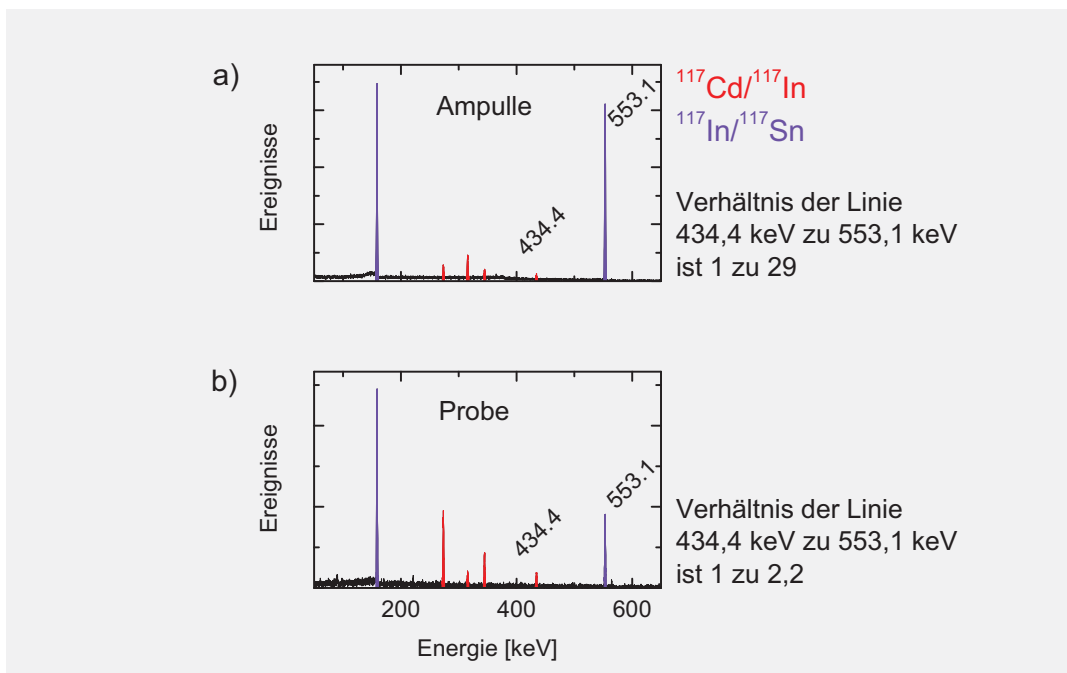


Abbildung 6.18 Energiespektrum gemessen mit einem Germaniumdetektor in der Bohrlochgeometrie nach Implantation von CdTe:In mit ^{117}Ag mit der Energie $E = 30$ keV und nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min a) Quarzampulle und b) Probe.

Jedes Jahr wird die Zeit von Frühjahr bis Herbst in Strahlzeiten eingeteilt, an denen an der ISOLDE eine Anzahl verschiedener radioaktiver Isotope implantiert werden können. Somit ist die Verfügbarkeit eines Isotops auf eine Strahlzeit pro Jahr begrenzt. Während

einer Strahlzeit sind mehrere Gruppen vor Ort, so dass der Zugang für eine Implantation nicht nach Belieben frei ist. Dadurch ist eine Wiederholung von Experimenten beschränkt möglich. Durch diese begrenzte Verfügbarkeit, verbunden mit geringen Produktionsraten und der Halbwertszeit von $T_{1/2} = 3 \text{ h}$ der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$, ist ein Messen bei Raumtemperatur, bei tiefen Temperaturen und unter Beleuchten nicht immer systematisch gegeben oder die Durchführung dieser drei Schritte mit einem Implantationsschritt nicht realisierbar. Diese Vorgaben und die Tatsache, dass die Population der für die PAC benötigten Kaskade einen Anteil von 3,3 % (Tabelle 4-2) der Gesamtaktivität ausmacht, spiegeln sich in den Spektren in Form von schlechter Statistik wieder. Im Gegensatz zu den PAC-Messungen an $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ erfolgt das Beleuchtungsexperiment bei dieser Reihe von Experimenten unter Dauerbeleuchten, da am Zustand ^{117}In gemessen wird. Ein Beleuchten von 10 min würde bedeuten, dass der ^{117}Cd -Zustand beleuchtet wird und dieser Zustand nach dem Zerfall zu ^{117}In optisch nicht angeregt wird.

Zu Beginn dieser Experimentreihe am $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ zeigt Abbildung 6.19 das Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte einer PAC-Messung an einer CdTe-Probe nach der Implantation mit ^{117}Cd ($E_{\text{Imp}} = 30 \text{ keV}$) gemessen bei Raumtemperatur. Diese nominell undotierte Probe weist nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min auf keinen EFG hin. Dies ist zu erwarten, da sich die Sonde nach dem Ausheilvorgang auf einem substitutionellem Gitterplatz in nahezu kubischer Symmetrie befinden sollte.

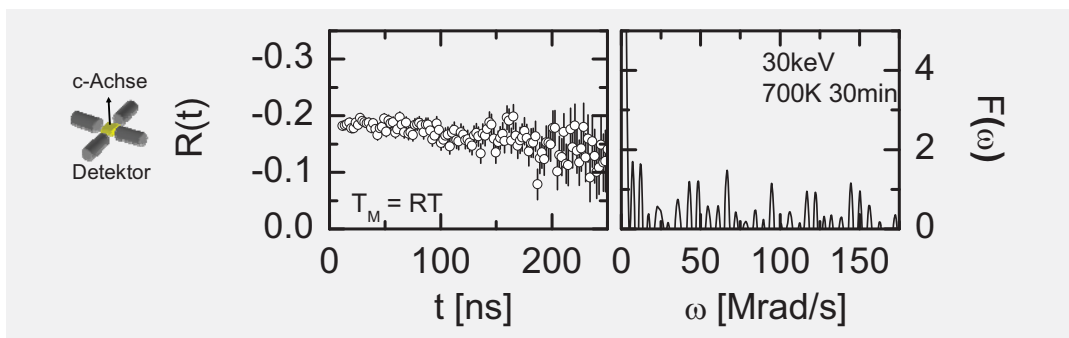


Abbildung 6.19 PAC-Spektrum (links) und die dazugehörige Fouriertransformierte (rechts) von CdTe; mit ^{117}Cd mit einer Energie $E = 30 \text{ keV}$ implantiert; nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min gemessen bei Raumtemperatur.

Als Nächstes werden Beleuchtungsexperimente an nominell undotierter CdTe-Probe diskutiert. Hierzu zeigt Abbildung 6.20 PAC-Spektren und die dazugehörige Fouriertransformierte von PAC-Messungen an drei CdTe-Proben nach der Implantation mit ^{117}Cd ($E_{\text{Imp}} = 30 \text{ keV}$). Nach Ausheilen bei 700 K für 30 min unter Cd-Atmosphäre lässt sich am Rande der Signifikanz eine Modulation mit der Frequenz $\nu = 70 \text{ MHz}$ erkennen. Dies hat seine Ursache in der schlechten Statistik, welche sich auch in Form der starken Streuung

in den Spektren ab 100 ns zeigt. Des Weiteren sind die Implantationsdosen für die Messungen in Abbildung 6.20 doppelt so hoch als die der Messung in Abbildung 6.19. Daher kann die erwähnte Frequenz auch auf nicht ausgeheilte Implantationsschäden zurückzuführen sein. Ungeachtet dessen sieht man keine Änderung in den Spektren gemessen b) bei 100 K ohne Beleuchten oder c) bei 50 K dauerbeleuchtet.

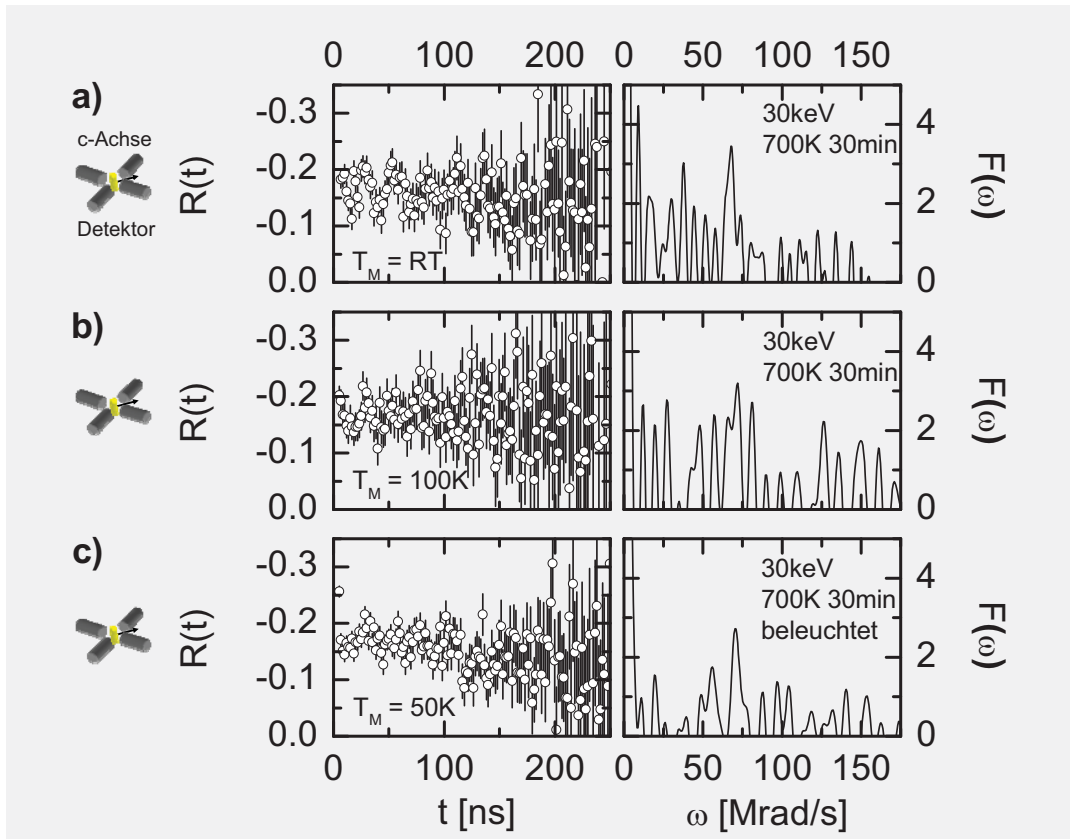


Abbildung 6.20 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe; mit ^{117}Cd mit einer Energie $E = 30 \text{ keV}$ implantiert; nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min gemessen bei a) Raumtemperatur, b) bei 100 K ohne Beleuchten und c) bei 50 K dauerbeleuchtet.

Im Folgenden werden die Beleuchtungsexperimente auf In-dotierte CdTe-Proben erweitert, um die Bildung des DX⁻-Zentrums am In-Atom überprüfen zu können. Die beim Wachstum mit In dotierte CdTe-Probe (CdTe:In) wird nach der Implantation mit ^{117}Cd ($E_{\text{Imp}} = 30 \text{ keV}$) bei 700 K für 30 min unter Cd-Atmosphäre getempert. Hierzu sind in Abbildung 6.21 die Spektren und die dazugehörige Fouriertransformierte einer PAC-Messung gemessen a) bei Raumtemperatur, b) bei 50 K ohne Beleuchten und c) bei 50 K dauerbeleuchtet dargestellt. Auch in diesen Spektren ist keine Änderung zu erkennen.

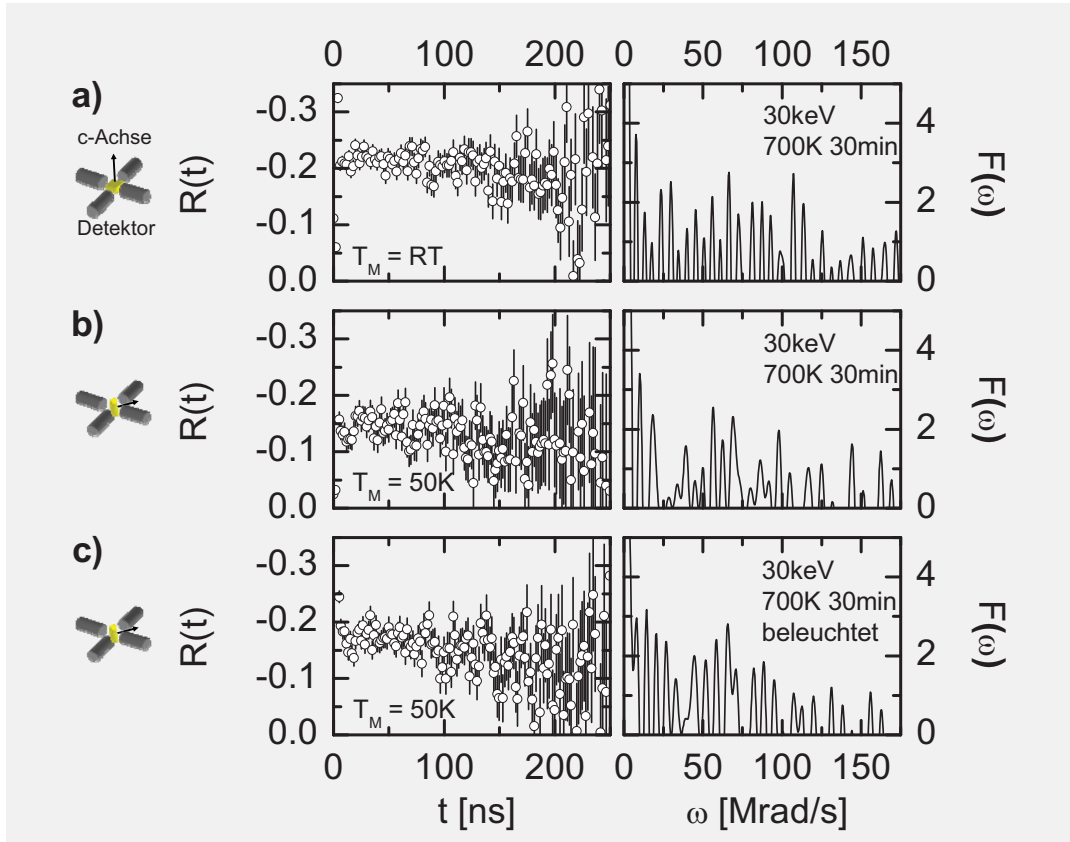


Abbildung 6.21 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe beim Wachsen mit In dotiert) mit ^{117}Cd mit einer Energie $E = 30 \text{ keV}$ implantiert; nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min gemessen bei a) Raumtemperatur, b) bei 50 K ohne Beleuchten, c) bei 50 K dauerbeleuchtet.

Zum Abschluss zeigt Abbildung 6.22 PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte von PAC-Messungen gemessen an einer aus der Gasphase durch Diffusion mit In dotierten CdTe-Probe a) bei 100 K ohne Beleuchten, b) bei 100 K dauerbeleuchtet. Für diese Messreihe existiert keine Messung bei Raumtemperatur und aufgrund eines technischen Fehlers am Probenkühlraum beträgt die Temperatur der Kaltmessung 100 K anstatt 50 K. Da die elektrischen Messungen zeigen, dass der PPC unterhalb einer Temperatur von 170 K feststellbar ist, sollte eine Messung bei 100 K ausreichend sein. Auch hier ist unter Beleuchtung keine Änderung zu erkennen.

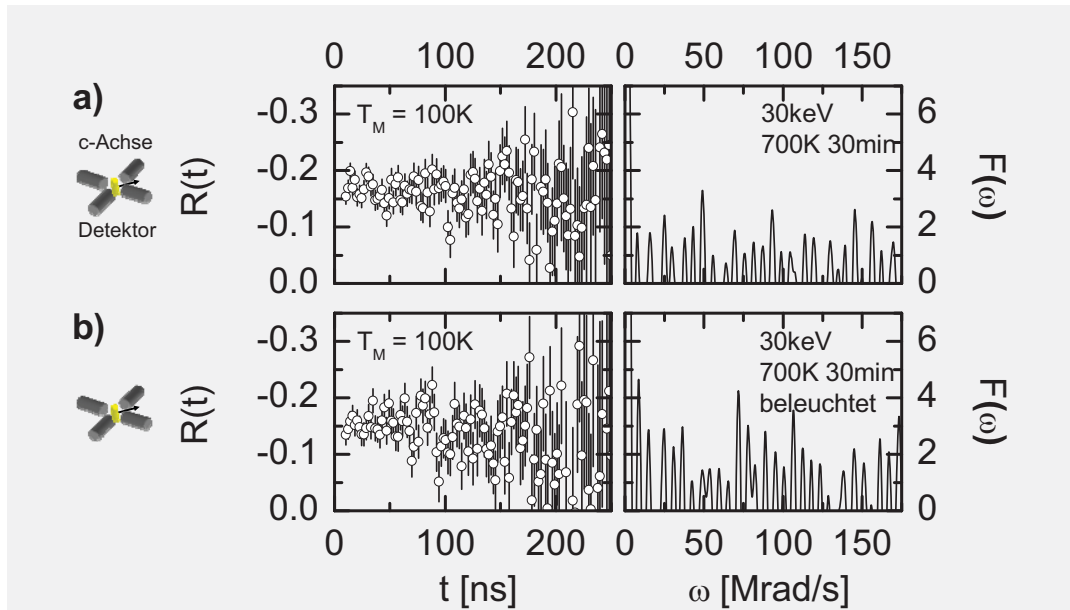


Abbildung 6.22 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe mit In (1000 K, 3 d) dotiert und getempert unter Cd-Atmosphäre bei 800 K für 1 d); mit ^{117}Cd mit einer Energie $E = 30\text{ keV}$ implantiert; nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei 700 K für 30 min gemessen bei a) 100 K ohne Beleuchten, b) bei 100 K dauerbeleuchtet.

Innerhalb des Messfehlers ist bei den Messungen an der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ keine signifikante Änderung in den Spektren mit und ohne Beleuchtung festzustellen. Dies gilt auch für die in Anhang 9.2 dargestellten PAC-Spektren, die Messungen zu folgenden Aspekten beinhalten:

- Abbildung 9.3 zeigt eine Messung an einer CdTe:In-Probe nach Implantation mit ^{117}Cd mit einer Energie von 230 keV. Höhere Implantationsenergien entsprechen größeren Eindringtiefen.
- Abbildung 9.4 zeigt eine Messung an einer bei 500 K mit ^{117}Cd implantierten CdTe:In-Probe. Damit ist es eventuell möglich, Strahlenschäden schon während der Implantation auszuheilen. Dadurch entfällt das zusätzliche Ausheilen.
- Abbildung 9.5 zeigt eine Messung an einem mit der Gasphasenepitaxie gezüchteten CdTe:In-Film nach Implantation mit ^{117}Cd .

Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass die PAC-Messungen an In-dotierter CdTe-Probe gemessen an der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ keinen Hinweis auf eine Änderung unter Beleuchtung geben.

6.5 Diskussion

Für das Ausbleiben des PPC-Effekts in den vorliegenden PAC-Messungen bzw. für die innerhalb der Messgenauigkeit zu kleine Änderung der Spektren bei den Beleuchtungsexperimenten kann es mehrere Erklärungen geben:

1. Eine Änderung der strukturellen Anordnung auf atomarer Ebene kann in den Beleuchtungsexperimenten nur erfolgen, wenn wie im beschriebenen Modell durch Aufbrechen der Bindung das Atom vom substitutionellen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz (DX^- -Zustand) relaxiert und bei Beleuchten dieser Prozess reversibel ist. Somit ist nur bei Gültigkeit des LLR-Modells der Nachweis des DX^- -Zentrums mit PAC möglich.
2. Voraussetzung für den Nachweis des DX^- -Zentrums mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ ist die Richtigkeit der oben skizzierten Rechnungen [Iany2004], dass auch nach dem Zerfall des ^{111}In , das sich in der DX^- -Konfiguration befindet, das Tochteratom ^{111}Cd ebenfalls durch eine vergleichbare Energiebarriere vom substitutionellen Gitterplatz getrennt ist. Falls diese Rechnungen quantitativ nicht alle Parameter korrekt berücksichtigt haben, ist diese Barriere möglicherweise sehr viel kleiner oder gar nicht vorhanden und damit das DX^- -Zentrum am ^{111}Cd nicht beobachtbar.
3. In den Rechnungen wird auch nicht berücksichtigt, dass beim Zerfall des ^{111}In durch Elektroneneinfang das dabei emittierte Neutrino einen Rückstoß von etwa 1 eV auf den Tochterkern ^{111}Cd überträgt. Diese Energie muss im Gitter dissipiert werden und kann möglicherweise dazu führen, dass ein Anteil der ^{111}Cd -Atome trotz der vorhandenen Energiebarriere auf den substitutionellen Platz wechselt.
4. Die Rechnungen ergeben außerdem, dass für ^{111}Cd die DX^- -Konfiguration nur für den Zustand Cd^{2-} stabil ist. Für Cd^- und Cd^0 ergeben die Rechnungen keine Energiebarriere. Dass der Cd^{2-} Zustand mit überwiegendem Anteil gebildet wird, erfordert, dass das durch den EC-Zerfall fehlende Elektron in der K-Schale des ^{111}Cd durch Rekombination des Lochs mit Elektronen höherer Schalen im Wesentlichen unter Emission von Röntgenstrahlung aufgefüllt wird. Falls der dazu konkurrierende Prozess der Emission von Auger-Elektronen einen wesentlichen

Anteil hat, ist eine Aussage über den unmittelbar nach der Rekombination vorhandenen genauen Ladungszustand des Cd-Atoms nicht möglich.

5. Eine weitere nicht auszuschließende Erklärung ist, dass der durch ν_{Q3} charakterisierte EFG nicht einem DX-artigen Defekt oder einem anderen einfachen Defekt-komplex in CdTe zuzuordnen ist. Die In-Konzentration ist zwar nicht genau bekannt, aber relativ hoch (ca. $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Das Tempern unter Cd-Atmosphäre könnte zur teilweisen Ausscheidung des Indiums z. B. an Korngrenzen führen. Solche Ausscheidungen würden bedeuten, dass die Sondenatome sich in einer lokalen Umgebung befinden, die der Struktur des metallischen Indiums entspricht. Metallisches Indium besitzt eine nicht-kubische tetragonale Struktur mit einem von Null verschiedenen EFG am substitutionellen Gitterplatz mit $\nu_Q = 17 \text{ MHz}$ bei Raumtemperatur und mit $\nu_Q = 20 \text{ MHz}$ bei $T = 20 \text{ K}$ [christiansen1976].
6. Voraussetzung für den Nachweis des DX-Zentrums mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ ist, dass nach dem Zerfall von ^{117}Cd zu ^{117}In die Zeit für einen Konfigurationswechsel und somit für die Bildung des relaxierten Zustands ausreicht. Im Zustand des Mutterisotops ist davon auszugehen, dass ^{117}Cd auf einem substitutionellen Cd-Platz sitzt. Im Vergleich zur Zeitskala des Gittersystems von fs bis ps hat die PAC-Sonde im angeregten ^{117}In -Zustand knapp 5 ns Zeit, das DX-Zentrum zu bilden.

In Szenario 5 wäre möglicherweise der Anteil der Sondenatome mit dem DX⁻-Zentrum zugeordneten EFG dem sehr ähnlichen EFG des „metallischen“ Anteils überlagert. Zum eindeutigen Nachweis eines Defekt-induzierten EFG muss sich mindestens ein Anteil von etwa 5 % aller Atome in dieser Defektkonfiguration befinden. Da die PAC nicht zwischen elektrisch aktiven und inaktiven Sondenatomen unterscheiden kann, bedeutet das für den Nachweis der DX⁻-Zentren, dass mindestens 5 % aller in der Probe vorhandenen Indium-Atome sich in DX⁻-Zentren befinden. Da, wie oben dargestellt, die elektrischen Messungen nur eine Aussage über die elektrisch aktive Donatorkonzentration treffen können, kann aus diesen Messungen nicht auf den Anteil aller Indium-Atome geschlossen werden, die an DX⁻-Zentren beteiligt sind. Da die absolute Indium-Konzentration in den untersuchten Proben unbekannt ist, ist nicht auszuschließen, dass dieser Anteil deutlich unter 5 % und damit unter der Nachweisgrenze für die PAC liegt.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen erlauben keinen Schluss auf die chemische Natur der Defekte, die die beobachteten Änderungen der Leitfähigkeit bzw. der Ladungsträgerkonzentration verursachen. Jedoch ermöglicht der Einsatz radioaktiver Dotieratome, elektrische Größen dem eingebrachten Dotieratom direkt zuzuordnen. Entsprechend der Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls sollte sich die Leitfähigkeit bzw. Ladungsträgerkonzentration bei einer bestimmten Temperatur mit einer bestimmten Zeitkonstante ändern. Die erfolgreiche Durchführung solcher Messungen ist in der Literatur an GaN [stötzler2000] und GaAs [rohrlack1997] zu finden. Um für den Nachweis von DX⁻-Zentren unter Beteiligung von In-Donatoren in CdTe eine hinreichende lokale radioaktive In-Konzentration von mindestens 10^{18} cm^{-3} zu erreichen, ohne große Mengen radioaktiven Materials verwenden zu müssen, müssen die Proben durch Ionenimplantation dotiert werden. Bei typischen Implantationsenergien von einigen 100 keV ist eine solche Konzentration in einem Bereich von etwa 100 nm unter der Oberfläche erreichbar. Da für CdTe kein intrinsisch hochohmiges (d.h. defektfreies) Bulk-Material erhältlich ist, ist unter diesen Bedingungen keine aussagekräftige Messung der Leitfähigkeit möglich. Eine solche Messung würde CdTe erfordern, das epitaktisch mit der Dicke von einigen 100 nm auf einem isolierenden Substrat aufgewachsen ist. Voraussetzung für ein solches Experiment ist außerdem, dass trotz der Lage der Donatoren nahe an der Oberfläche, d.h. im Bereich der ober- bzw. grenzflächeninduzierten Bandverbiegung, der DX⁻-Defekt gebildet wird.

Falls ein solches Experiment erfolgreich wäre, d.h. der PPC-Effekt nachgewiesen wird, könnte durch ein Emission-Channeling (EC) -Experiment [hofsäss1991, wahl1997] direkt die Gültigkeit des LLR-Modells geprüft werden. In einem EC-Experiment wird durch den Nachweis der beim radioaktiven Zerfall aus dem Kristallgitter emittierten Teilchen (α , e^- , e^+ , Konversionselektronen) direkt der Gitterplatz des emittierenden Atoms bestimmt. Allerdings erfordert diese Technik, dass die emittierenden Atome nahe unter der Oberfläche lokalisiert sind.

7 Untersuchungen an ZnO

Dotierung von ZnO mit einem Gruppe-V Element auf dem O-Platz als Akzeptor sollte zu einem Anstieg der elektrischen p-Leitfähigkeit entsprechend der Akzeptorkonzentration führen, falls der Akzeptorzustand flach genug ist. Jedoch ist die erreichbare Ladungsträgerkonzentration aufgrund von intrinsischen und/ oder extrinsischen Kompensationsmechanismen begrenzt. Gleichzeitiges Kodotieren mit Gruppe-III Elementen auf einem Zn-Platz als Donatoren wird als eine Möglichkeit für eine verbesserte p-Dotierung vorgeschlagen. Theoretischen Überlegungen nach soll die Donator-Akzeptor-Kodotierung [yamamoto2001] oder die Cluster-Dotierung [wang2003] durch Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen zur Verbesserung der Akzeptorlöslichkeit und somit zu einer Steigerung der p-Leitfähigkeit führen. Als ein Hinweis bestätigen elektrische Messungen an In-N-kodotierten ZnO-Filmen diesen Ansatz [chen2005]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Notation X-Y-Kodotierung für eine Kodotierung der Elemente X und Y steht und nicht für eine Dotierung mit einem X-Y-Molekül.

Auf atomarer Ebene sollten die bei der Kodotierung gebildeten Defektkomplexe zu einer Änderung der strukturellen Gitteranordnung führen und als Folge dessen durch einen elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Donators zu charakterisieren sein. Solch eine Änderung der Ladungsverteilung kann mit Hilfe der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) [wichert1999] und des radioaktiven Donators ^{111}In bestimmt werden. Somit könnte die oben erwähnte Annahme einer Donator-Akzeptor-Komplexbildung bestätigt werden. Für andere II-VI Halbleiter wie CdTe, ZnTe und ZnSe haben PAC-Messungen gezeigt, dass ein gleichzeitiges Dotieren von In (Gruppe-III Element) als Donator und ein Gruppe-V Element als Akzeptor zu einer Bildung von Donator-Akzeptor-Paaren führt [ostheimer1996, lany2000]. Im Rahmen dieser Arbeit werden neben Untersuchungen an In-Akzeptor-kodotierten ZnO-Proben auch Untersuchungen an Br-Akzeptor-kodotierten Proben durchgeführt.

Sind die am Komplex beteiligten Akzeptoren und Donatoren optisch aktiv, sind Untersuchungen mittels optischer Spektroskopie möglich. Hierzu finden Photolumineszenz (PL) -Messungen statt. Zu Beginn der Experimentreihe an ZnO wird mit der Radio-Tracer-Methode das Diffusionsverhalten von In in ZnO untersucht.

7.1 Diffusion von Indium in ZnO

Oberflächeneffekte können bei PAC-Messungen einen Einfluss auf das Spektrum haben. Um diese Störung zu verhindern und tatsächlich Eigenschaften des Volumenkristalls zu messen, sollte die PAC-Sonde möglichst tief als einige nm eindringen. Eine Abschätzung für die Eindringtiefe von In in ZnO ist über ein Diffusionsprofil möglich, welches anhand des radioaktiven Isotops ^{111}In (Marker) mit Hilfe der Radio-Tracer-Methode bestimmt werden kann. Hierzu erfolgt die Dotierung durch Diffusion aus der Gasphase mit $^{111}\text{InCl}_3$ als Diffusionsquelle für radioaktives ^{111}In . Alternativ dazu werden Proben am Implantator IONAS [uhrmacher 1998] mit ^{111}In durch Implantation dotiert. Die dabei entstehenden Strahlenschäden werden durch thermische Behandlung (Tempern) ausgeheilt. Je nach Temperdauer und Temperatur kann dabei ^{111}In weiter in Richtung Probeninneres diffundieren. Werden nun durch Ätzen der Probe Schichten abgetragen, kann die Aktivität in dieser abgetragenen Schicht gemessen werden. Diese gemessene Aktivität aufgetragen gegen die Probentiefe gibt das Diffusionsprofil wieder.

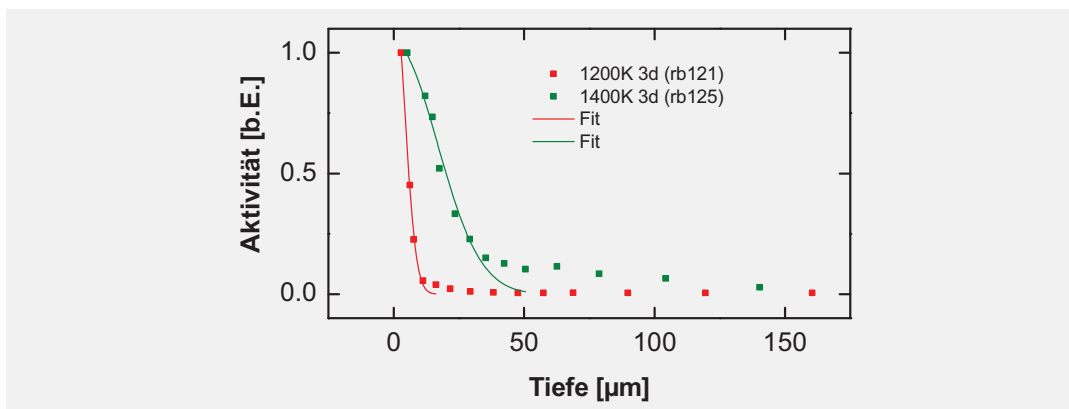


Abbildung 7.1 Diffusionsprofile von In in ZnO nach Diffusion aus der Gasphase von ^{111}In in ZnO für 3 d ■ bei 1200 K und ■ bei 1400 K. Die Messpunkte sind durch eine Gaußkurve angepasst.

Abbildung 7.1 zeigt exemplarisch die Diffusionsprofile von In in ZnO nach Diffusion aus der Gasphase von ^{111}In in ZnO für 3 d bei den Temperaturen 1200 K und 1400 K. Dabei

ist die Dauer des Ätzvorgangs 30 s in 5-prozentiger Salzsäure, was einem Abtrag von ca. 2 - 3 μm entspricht. Die Diffusionsprofile von In in ZnO nach Implantation mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1100 K, 1250 K und 1400 K sind in Anhang 9.3.1 dargestellt. Es ist festzuhalten, dass eine Diffusion von In in ZnO mit Eindringtiefen von 20 - 25 μm und einer Eindiffusionsrate von über 70 % bei einer Diffusionstemperatur von 1400 K gegeben ist, wohingegen bei 1200 K Eindringtiefen von etwa 10 μm und eine Eindiffusionsrate von 20 - 40 % erreicht werden. Durch Anpassen einer Gaußkurve der Form $\exp(-x^2/(4 D t))$ an die Diffusionsprofile werden die Diffusionskonstanten bestimmt. In Tabelle 7-1 sind die Art der Dotierung, die Diffusionsbedingungen Temperatur und Zeit, der Diffusionskoeffizient und die Eindringtiefe zusammengefasst.

Tabelle 7-1 Übersicht der Diffusionsexperimente mit ^{111}In in ZnO nach Diffusion aus der Gasphase oder nach Implantation; Diffusionstemperatur, Diffusionszeit, Diffusionskoeffizient und Eindringtiefe; (*:nicht bestimmbar).

Name	Art	Temperatur K	Zeit d	Diffusionskoeffizient $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$	Eindringtiefe μm
Rb121	Diffusion	1200	3	3,3(0,3)	6(1)
Rb125		1400	3	52(4)	18(1)
Ct024	Implantation	1100	3	0,2(*)	3(1)
Rb165		1250	3	8(1)	7(1)
Rb139		1400	5	13(1)	10(2)

Zwischen der Diffusionskonstante D und der Aktivierungsenergie E_{Akt} besteht folgender Zusammenhang

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{\text{Akt}}}{k_b T}} \quad (6.4)$$

wobei D_0 präexponentieller Faktor genannt wird [mehrer2007]. An dieser Stelle wird auf den Faktor D_0 nicht weiter eingegangen und D_0 ist für die folgende Diskussion nicht relevant. In Abbildung 7.2 sind der Logarithmus der Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken Diffusionstemperatur aufgetragen. Somit kann aus der Steigung direkt die Aktivierungsenergie E_{Akt} abgelesen werden. Ein Vergleich zeigt, dass die ermittelten Werte für Diffusion sowohl aus der Gasphase als auch nach der Implantation die Diffusionskonstanten aus der Literatur bestätigen und den Temperaturbereich erweitern. In der Abbildung 7.2 sind die Werte von Nakagawa et al. [nakagawa2008] mit “★” gekennzeichnet. Diese Daten sind nach der Dotierung von ZnO mit In (170keV, 10^{16} cm^{-2}) über Sekundärionen-Massenspektrometrie ermittelt. Die Autoren unterscheiden

zwischen einer Oberflächendiffusion (s) und einer Volumendiffusion (i). Die Werte von Thomas [thomas1958] sind mit “---“ dargestellt. Der Autor benutzt zur Dotierung eine Indiumnitrat-Lösung, die auf der ZnO-Probe eingetrocknet wird. Im Anschluss bildet sich nach thermischer Behandlung ein In_2O_3 -Film, welcher als In-Diffusionsquelle für eine Dotierung durch Diffusion aus der Gasphase dient. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgt über elektrische Leitfähigkeitsmessungen.

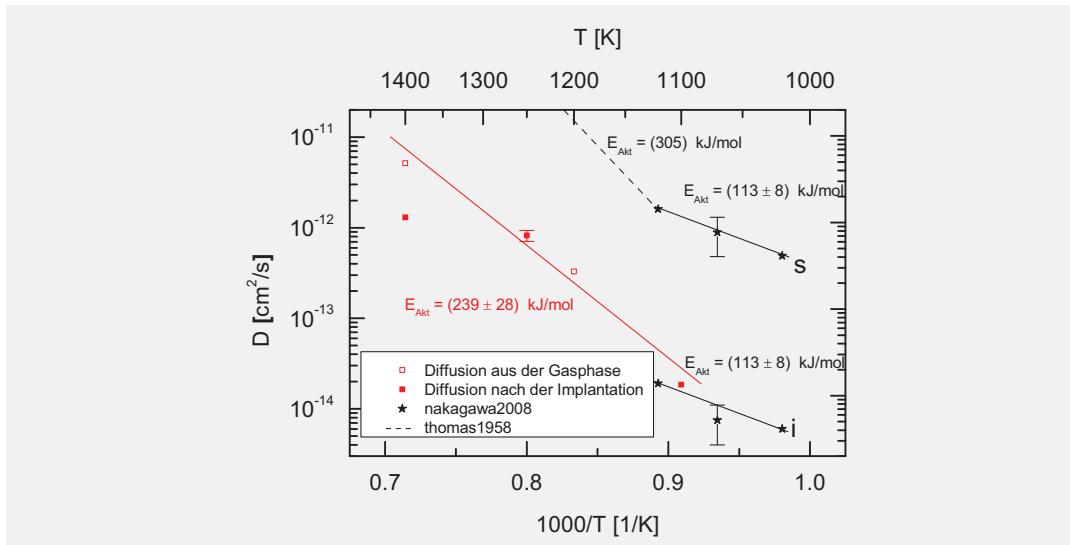


Abbildung 7.2 Diffusionskoeffizienten von In in ZnO $\square$ Diffusion aus der Gasphase; $\blacksquare$ Diffusion nach Implantation; $\star$ Diffusion nach Implantation (i: Volumendiffusion, s: Oberflächendiffusion) [nakagawa2008]; --- [thomas1958].

Nach diesem Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten mit der Literatur wird im Folgenden das Diffusionsverhalten der Dotanden diskutiert. Hierzu wird zunächst an die im Kapitel 3.2.2 gezeigten, mit SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) bestimmten Diffusionsprofile in einer ZnO-Probe erinnert. Diese weisen auf eine Wechselwirkung zwischen N und In hin [park2003]. Die Messungen von Park et al. zeigen an mit N und In dotierter ZnO-Probe, dass sich nach thermischem Behandeln (Tempern) bei 1073 K für 1 h nur die In-Atome bewegen und die N-Atome nicht weiter eindiffundieren, was zur Folge hat, dass obwohl N tiefer implantiert wird, sich die Profile beider Elemente überlagern. Die Autoren erklären diese Ergebnisse durch mögliche Bildung von InN . Aber auch die Bildung von In_2O_3 steht zur Diskussion, wobei die Verdrängung eines O-Atoms durch einen N-Atom angenommen wird. Messungen bei höheren Temperaturen wären durchaus interessant, da diese Hinweise auf ein Aufbrechen der In-Defekt-Komplexe geben würden. Bei der Durchführung der Experimente muss die Implantationstiefe des N nicht notwendigerweise höher sein als die des In. In Anlehnung an die oben erwähnte Literatur wird jedoch diese Vorgehensweise bei den im Rahmen dieser Arbeit durch-

geführten Untersuchungen beibehalten. Bei tieferer Implantation der In-Atome als der N-Atome ist auch die Frage, ob der Anteil des Indiums, der Richtung Stickstoff diffundiert und somit die lokale Konzentration des In um die N-Atome hinreichend groß für einen messbaren Effekt ist.

Die Auflösung der in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Diffusionsuntersuchung ist nicht ausreichend hoch, um derart quantitative Aussagen zu erlauben. Weiteres Verdünnen der Salzsäure und kürzere Ätzdauer würden größere Messschwankungen mit sich führen. Jedoch sollte auch mit der benutzten Ätzmethode eine In-N Wechselwirkung im Diffusionsprofil im Vergleich zu Abbildung 7.1 dadurch nachweisbar sein, dass nahezu die gesamte Aktivität in der Probe im Tiefenbereich des ersten Ätzvorgangs vorhanden ist, da das In nicht tiefer als das N-Profil eindiffundiert. Messungen nach einer Kodotierung mit N nach Tempern bei 1000 K für 30 min oder mit P bei 900 K für 3 Tage zeigen, dass nach dem ersten Ätzvorgang keine Aktivität mehr in der Probe zu messen ist.

Es kann festgehalten werden, dass die Diffusionsmessungen sowohl nach Dotieren durch Diffusion aus der Gasphase als auch durch Implantation eine ausreichende Eindringtiefe von Indium in ZnO zeigen. Dies ist ein guter Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen mittels PAC.

7.2 PAC-Messungen mit der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

Für die Donator-Akzeptor-Kodotierung bietet sich Indium als Donator an, da das radioaktive Isotop ^{111}In auch eine geeignete PAC-Sonde ist. Bevor verschiedene Verfahren der In-Akzeptor-Kodotierung (Implantation und/oder Diffusion) untersucht werden, wird zunächst mit Hilfe der PAC-Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ der intrinsische EFG von ZnO charakterisiert. Dabei wird im Falle der Diffusion auf die Eindiffusionsrate und im Falle der Implantation auf das Ausheilen der Strahlenschäden eingegangen.

7.2.1 Messung des EFG am Zn-Platz

Aufgrund der Wurtzitstruktur von ZnO existiert ein intrinsischer EFG, der bei Raumtemperatur durch die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_{Q0} = 31,2(1)$ MHz und dem Asymmetrieparameter $\eta = 0$ für die Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ beschrieben ist [wolf1986]. Der Anteil der Sondenatome, die diesen EFG beobachten, ist ein Maß dafür, welcher Anteil der

Indiumatome einen einheitlichen Gitterplatz einnimmt. In der oben erwähnten Literatur wird dieser EFG dem substitutionellen Einbau von In auf Zn-Plätzen (In_{Zn}) zugeordnet.

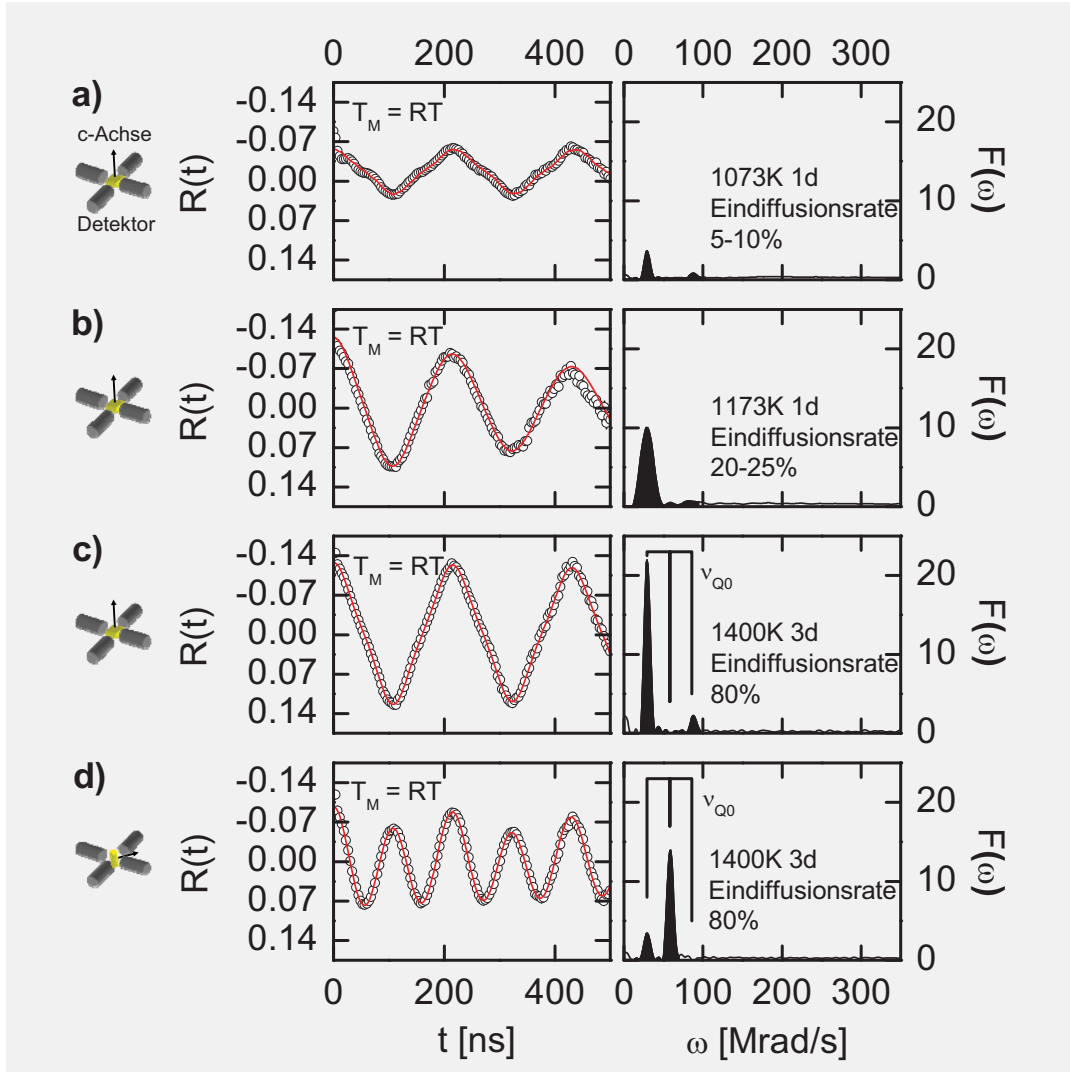


Abbildung 7.3 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO; gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Dotieren von ZnO mit a) ^{111}In (1073 K, 1 d), b) ^{111}In (1173 K, 1 d), c) ^{111}In (1400 K, 3 d) und d) ^{111}In (1400 K, 1 d) mit der c-Achse in der Detektorebene.

Zunächst wird die Diffusion von In in ZnO untersucht. In Abbildung 7.3 sind PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte gemessen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene für drei Diffusionstemperaturen dargestellt, nämlich nach Diffusion von a) ^{111}In (1073 K, 1 d), b) ^{111}In (1173 K, 1 d) und c) ^{111}In (1400 K, 3 d). Die Eindiffusionsraten entsprechen 5 - 10 %, 20 - 25 % bzw. 70 - 80 %. In c) hat der axialsymmetrische EFG eine Frequenz von $\nu_{Q0} = (31 \pm 1)$ MHz und einen Anteil von (95 ± 1) %. In d) führt die Änderung der Messgeometrie (c-Achse in der Detektorebene im Winkel 45° zu einem

Detektor) zu einer Änderung der Übergangsamplituden und somit zu einem Wechsel der Dominanz von ω_1 zu ω_2 . Dies zeigt, dass die Symmetrieachse des intrinsischen EFG, wie zu erwarten ist, entlang der c-Achse orientiert ist.

Im Folgenden wird die Implantation von ZnO mit In untersucht. In Abbildung 7.4 sind PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte, gemessen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene, nach der Implantation von ZnO mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) dargestellt. a) zeigt die Messung nach der Implantation ohne Tempern, wobei der geringe Anteil von $(28 \pm 1) \%$ der Sonden mit ν_{Q0} auf Strahlenschäden zurückzuführen ist. Tempern bei 873 K für 30 min (b) heilt diese Schäden zu einem Anteil von $(40 \pm 1) \%$ aus. Bei 1073 K für 30 min (c) sind die Schäden nahezu vollständig ausgeheilt und ein Anteil von $(85 \pm 1) \%$ der PAC-Sonden ist substitutionell im Gitter mit defektfreier Umgebung eingebaut.

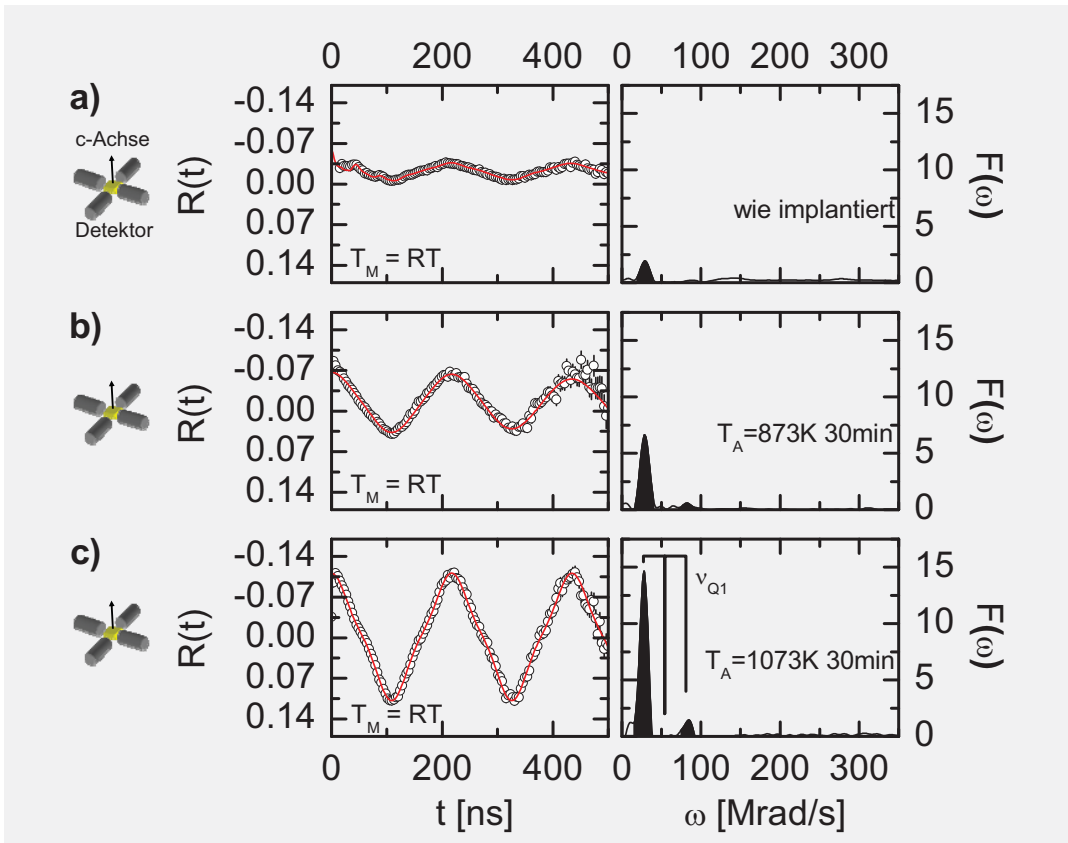


Abbildung 7.4 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO; ZnO dotiert mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene a) ohne Tempern, b) nach Tempern bei 873 K 30 min und c) bei 1073 K für 30 min.

Es kann festgehalten werden, dass sowohl durch Diffusion aus der Gasphase als auch durch Implantation es möglich ist, ZnO mit dem PAC-Sondenatom $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ zu dotieren. In beiden Fällen ist ein axialsymmetrischer EFG mit $\nu_{Q0} = (31 \pm 1)$ MHz zu beobachten, der in Richtung der c-Achse orientiert ist. Die PAC-Zeitspektren zeigen weiterhin, dass ^{111}In zu einem hohen Anteil substitutionell auf einem Zn-Platz in ungestörter Nachbarschaft eingebaut wird (nach Implantation und Ausheilen ein Anteil von $(85 \pm 1)\%$ und nach Diffusion ein Anteil von $(95 \pm 1)\%$).

7.2.2 Defekt-EFG nach Kodotierung durch Implantation

Die Schwierigkeit der p-Dotierung (s. Kapitel 3.2) könnte durch das Verfahren des gleichzeitigen Dotierens mit Donatoren und Akzeptoren überwunden werden. Theoretischen Überlegungen nach kommt es dabei durch Absenkung der Madelung-Energien, d.h. der elektrostatischen Bindungsenergien in einem Ionenkristall zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Akzeptoren im Gitter [yamamoto2001]. Die Idee ist, dass die repulsive Wechselwirkung zwischen den Akzeptoren von der starken attraktiven Donator-Akzeptor-Wechselwirkung überwunden wird. Sind dabei am Defektkomplex ein Donator und im Mittel mehr als ein Akzeptor beteiligt, sollte dadurch die p-Dotierung verbessert werden. Ein Hinweis auf solche In-Akzeptor-Komplexe wären neben dem EFG des ungestörten ZnO-Gitters ($\nu_{Q0} = 31$ MHz) das Auftreten weiterer EFG, durch die diese Defektkomplexe charakterisiert sind. Bei der benutzten PAC-Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ kann sich ein In-Akzeptor-Komplex am ^{111}In bilden. Nach dem Zerfall zu ^{111}Cd sollte bei Messungen bei Raumtemperatur die Struktur des In-Akzeptor-Komplexes noch bestehen, allerdings bestünde keine Bindungsenergie zwischen Cd und dem Akzeptor. Demnach könnte bei Messtemperaturen, die hoch genug sind, das Cd-Atom oder der Akzeptor wegdiffundieren und zum Gitter-EFG wären keine zusätzlichen EFG mehr beobachtbar.

Wenn das Auseinanderdiffundieren der Cd-Akzeptor-Bindungen im Zeitfenster der PAC-Messung von etwa 1 ns - 500 ns liegt, so führt dies zu einer Dämpfung der PAC-Spektren (s. Kapitel 4.1.3). Noch kürzere Sprungraten im Pikosekunden-Bereich wären überhaupt nicht beobachtbar, da der Prozess der Auflösung der Bindungen bereits während der Lebensdauer ($T_{1/2} = 120$ ps) des $7/2^+$ -Niveaus des ^{111}Cd abgeschlossen wäre (vgl. Abbildung 4.9). Dieses $7/2^+$ -Niveau wird direkt nach dem EC-Zerfall des ^{111}In bevölkert und erst der nachfolgende γ -Zerfall führt in den Zustand, an dem die PAC-Messung stattfindet. Ist das Produkt aus Sprungfrequenz und Lebensdauer des $5/2^+$ -Niveaus deutlich kleiner als 1, kann ein statischer EFG beobachtet werden, der einem ursprünglich vorhandenen In-Akzeptor-Komplex zugeordnet werden kann. Ist das Produkt etwa 1 ist

der EFG dynamisch gedämpft und bei deutlich größer als 1 ist ein gemittelter EFG zweier Zustände zu beobachten.

Wie in 3.2.2 dargestellt, zeigen Konzentrationstiefenprofile, dass nach Tempern bei 1073 K für $t \geq 1$ h Stickstoff nicht weiter in die Probe eindiffundiert, jedoch das flacher implantierte Indium in Richtung Probeninneres bis zum Stickstoff diffundiert [park2003]. Das Angleichen der beiden Profile ist ein Hinweis auf eine örtliche Korrelation von In und N. Analog dazu werden zunächst Messungen an ZnO-Proben, die zuerst mit Stickstoff, dann mit Indium implantiert sind, diskutiert. Abbildung 7.5 zeigt PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte gemessen an ZnO nach der Implantation von N (220 keV, 330 nm, 10^{16} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}). Unter diesen Bedingungen ist es gewährleistet, dass für eine Komplexbildung einem Donator ausreichend N-Atome zur Verfügung stehen. Nach Tempern bei 1000 K für 30 min sind neben dem Gitter-EFG deutlich zwei Defekt-EFG mit $\nu_{Q1} = (209 \pm 1) \text{ MHz}$ ($\eta = 0$) und $\nu_{Q2} = (232 \pm 1) \text{ MHz}$ ($\eta \leq 0,1$) beobachtbar.

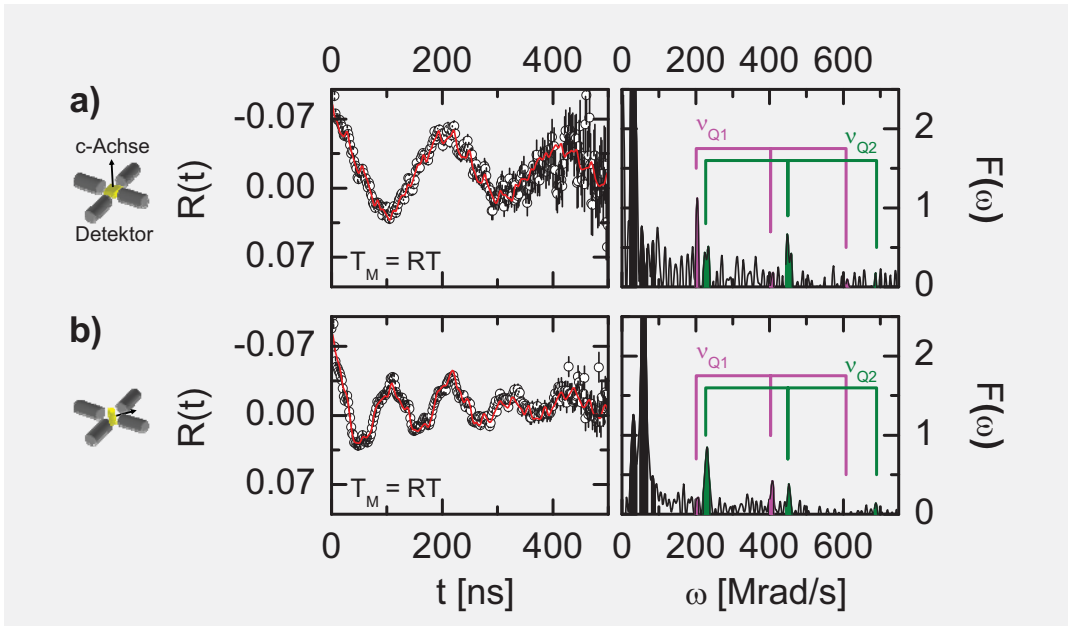


Abbildung 7.5 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:N (ZnO mit N (220 keV, 330nm, 10^{16} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen nach Tempern bei 1000 K für 30 min bei Raumtemperatur a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und b) mit der c-Achse in der Detektorebene.

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der beobachteten Defekt-EFG von der Ausheiltemperatur und von der Messtemperatur untersucht. Hierzu zeigt Abbildung 7.6, dass diese Defekte ab einer Ausheiltemperatur von 800 K auftreten und bei 1200 K verschwinden, wobei in den gemessenen Temperschritten der maximale Anteil bei 1000 K liegt.

Durch die zwei Messgeometrien a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und b) mit der c-Achse in der Detektorebene im 45° Winkel zu einem Detektor kann über das Verhältnis von $s_1:s_2:s_3$ die Orientierung des EFG bestimmt werden. Durch Vergleich der Abhängigkeit s_1 und s_2 mit Abbildung 4.7 kann die Richtung des axialsymmetrischen ■ Defekt-EFG₁ ($\eta = 0$) als entlang der c-Achse festgelegt werden. Die Beobachtungen sprechen dafür, dass zwei nichtäquivalente Gitterplätze für Defekte besetzt werden und sind damit verträglich, dass die Orientierung des zweiten nahezu axialsymmetrischen ■ Defekt-EFG₂ ($\eta \leq 0,1$) entlang einer zweiten Defekt-Achse ist. Zwei Orientierungen sind bei Wurtzit-strukturierten Gittern zu erwarten (Abbildung 2.3). Die Richtung des Defekt-EFG₂ wird im weiteren Verlauf der Einfachheit halber als in der Basalebene liegend beschrieben, wohl wissend dass die Defekt-Achse nicht in der Basalebene liegt.

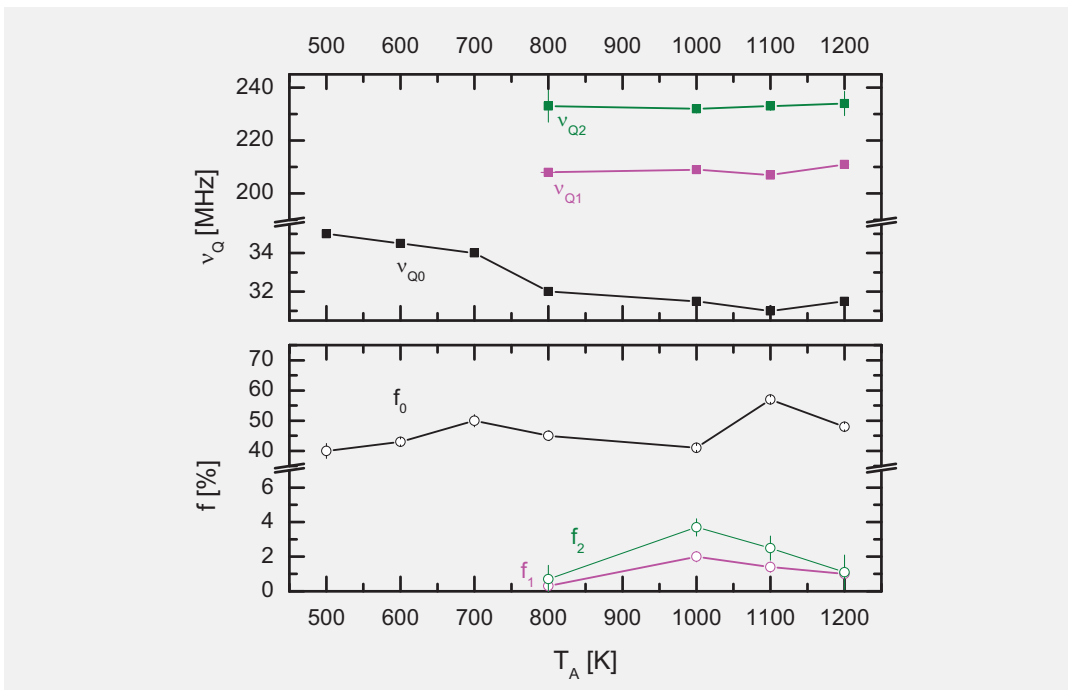


Abbildung 7.6 v_Q (oben) und Anteile f (unten) der EFG beim isochronen Ausheilen von ZnO:In:N (ZnO mit N (220 keV, 330 nm, 10^{15} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen bei Raumtemperatur nach Tempern für 30 min bei verschiedenen Ausheiltemperaturen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene.

In Abbildung 7.7 sind die Frequenzen der EFG und ihre Anteile in Abhängigkeit von der Messtemperatur dargestellt. Die Frequenz v_{Q0} des Gitter-EFG bleibt nahezu konstant bei abnehmendem Anteil f_0 von etwa 40 % (80 K) auf etwa 30 % (900 K). Hingegen nehmen die Frequenzen beider Defekt-EFG von der Messtemperatur 80 K auf 900 K um etwa 15 MHz ab. Die Anteile dieser Defekt-EFG sind bei 80 K etwa $f_1 = 3 \%$ und $f_2 = 5 \%$ und verdoppeln sich bei 900 K.

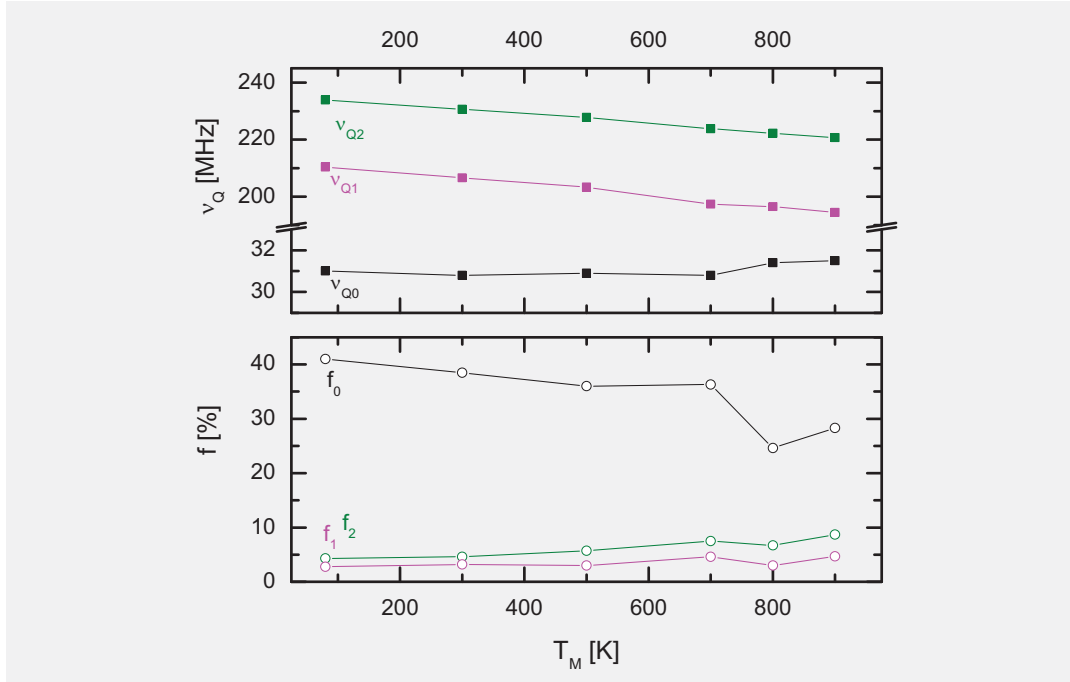


Abbildung 7.7 v_Q (oben) und Anteile f (unten) der EFG in Abhängigkeit der Messtemperatur von ZnO:In:N (ZnO mit N (220 keV, 330 nm, 10^{16} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen nach Tempern bei 1000 K für 30 min bei verschiedenen Messtemperaturen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene.

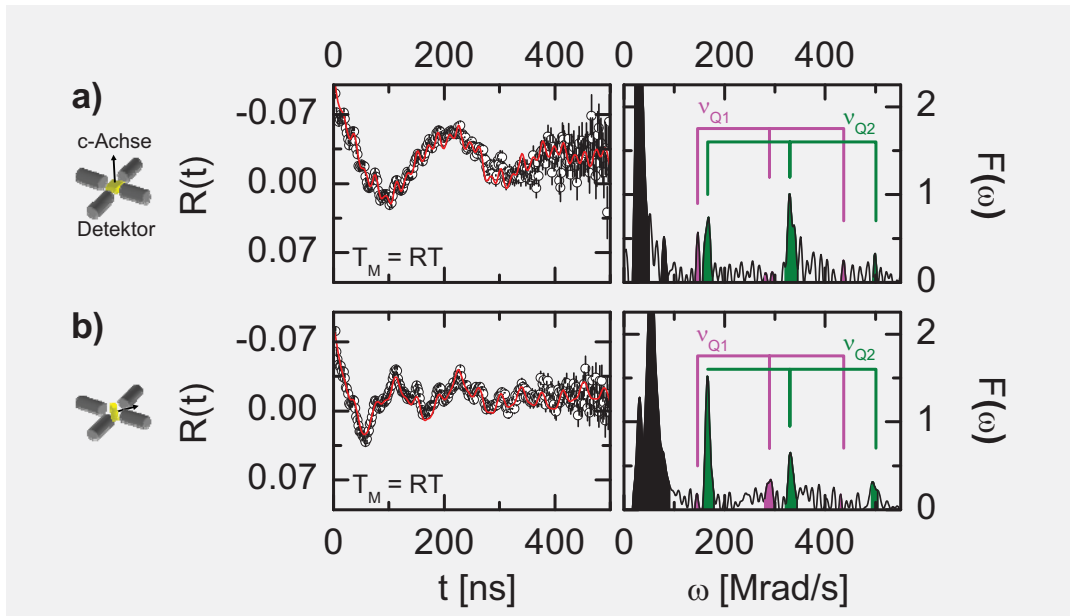


Abbildung 7.8 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:P (ZnO mit P (400 keV, 318 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen nach Tempern bei 800 K für 30 min bei Raumtemperatur a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und b) mit der c-Achse in der Detektorebene.

Zum Abschluss dieser Messreihe werden Messungen an ZnO-Proben, die In-P- und In-Sb-kodotiert sind, dargestellt. Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 zeigen die PAC-Messungen nach gleichzeitigem Dotieren von ZnO mit In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und P (400 keV, 318 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) bzw. Sb (400 keV, 123 nm, 10^{15} cm^{-2}) nach Ausheilen bei 800 K bzw. 850 K für 30 min in zwei Messgeometrien. Die Frequenz, der Anteil, die Symmetrie und die Orientierung der beobachteten Defekt-EFG nach der Kodotierung von In mit N, P bzw. Sb sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

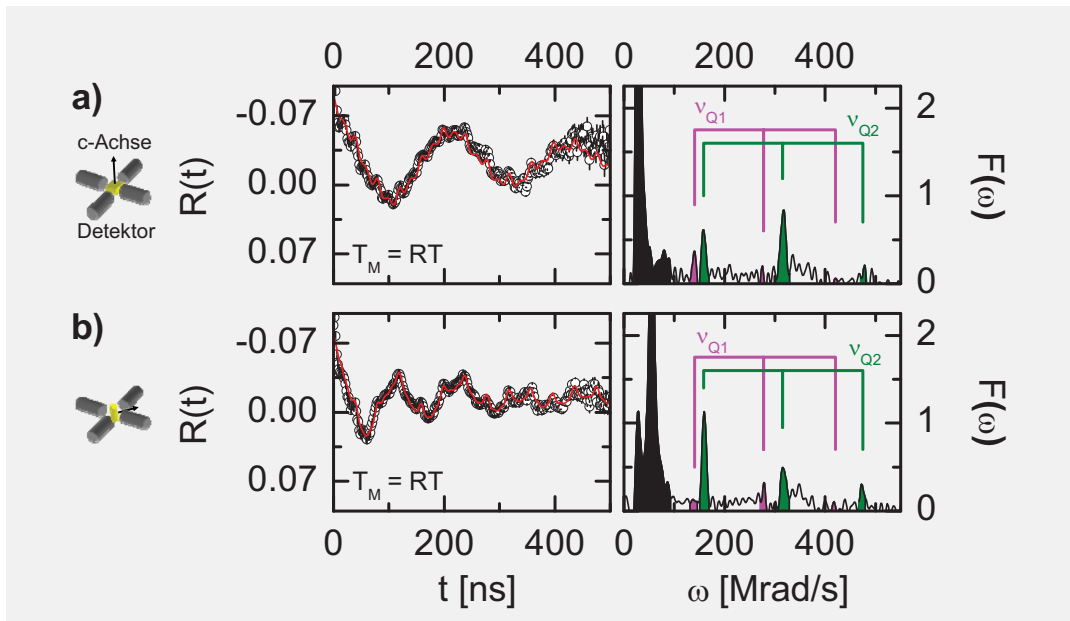


Abbildung 7.9 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:Sb (ZnO mit Sb (400 keV, 123 nm, 10^{15} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen nach Tempern bei 850 K für 30 min bei Raumtemperatur a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene, b) mit der c-Achse in der Detektorebene.

Tabelle 7-2 Indium-Akzeptor-Komplexe in ZnO; zusammengefasst sind die Größen T_A , v_Q , f , η und Orientierung der gemessenen Defekt-EFG nach Implantation mit In und N, P bzw. Sb.

	T_A [K]	v_Q [MHz]	f [%]	η	Orientierung
$^{111}\text{In-N}$	1000	209(1)	2,2(2)	0	c-Achse
		232(1)	5,3(5)	$\leq 0,1$	Basalebene
$^{111}\text{In-P}$	800	153(1)	1,8(4)	0	c-Achse
		176(1)	10,0(5)	$\leq 0,1$	Basalebene
$^{111}\text{In-Sb}$	850	147(1)	1,2(3)	0	c-Achse
		168(1)	9,1(7)	$\leq 0,1$	Basalebene

Es ist festzuhalten, dass bei jeder der In-Akzeptor-Kombinationen zusätzlich zum Gitter-EFG zwei weitere EFG erscheinen, wobei der Anteil des Gitter-EFG mit $\nu_Q = 31$ MHz in allen drei Fällen maximal 42(1) % ist. Dieser im Vergleich zur Dotierung nur mit Indium kleine Anteil deutet darauf hin, dass entweder die durch die hohe implantierte N-, P- bzw. Sb-Dosis erzeugten Defekte nicht vollständig ausgeheilt sind, oder die Akzeptoren in der näheren Nachbarschaft zum In statistisch verteilt sind, ohne eindeutige In-Defekt-Komplexe zu bilden. Aufgrund der Wurtzitstruktur von ZnO sind die Abstände zu den nächsten Nachbarn in Richtung der c-Achse und zu den nächsten Nachbarn in der Basalebene unterschiedlich. Demzufolge ist auch zu erwarten, dass die Anordnungen entlang der c-Achse oder in der Basalebene für den identischen Defektkomplex in zwei verschiedenen EFG resultieren. Aufgrund ihrer Axialsymmetrie und der Orientierung ist im einfachsten Modell für eine strukturelle Anordnung ein Punktdefekt in der Nachbarschaft der ^{111}In -Sonde anzunehmen. Demnach hätte ein Defekt-Komplex die Form $\text{In}_{\text{Zn}}\text{-A}_{\text{O}}$ -Paar, wobei A für den jeweiligen Akzeptor steht. Liegt die Symmetrieachse des EFG in Richtung der c-Achse, so gibt es nur eine Möglichkeit der Anordnung in erster Nachbarschaft, wohingegen sich in der Basalebene im ZnO-Gitter drei äquivalente Richtungen zwischen Zn-Platz und den benachbarten O-Plätzen ergeben. Die Anteile der gemessenen Defekt-EFG entsprechen diesen Überlegungen insofern, dass die Anteile der EFG mit Orientierung in Richtung der c-Achse kleiner sind als die Anteile der EFG mit Orientierung in der Basalebene.

Es ist zu beachten, dass durch Implantation erzeugte Defekte, wie Leerstellen oder andere intrinsische Defekte, eventuell als Ursache für die beobachteten Defekt-EFG in Frage kommen können. Dagegen spricht, dass nach der Implantation nur mit ^{111}In keine eindeutigen Defekt-EFG zu beobachten sind. Ein weiteres Argument für den Ausschluss eines In-Leerstelle-Komplexes liefert ein Kontrollexperiment durch ein anderes implantiertes Ion wie z. B. Argon, das kein Akzeptor in ZnO ist. Zur Simulation von Implantationsschäden ist eine Koimplantation der radioaktiven Sonde ^{111}In mit ^{40}Ar mit den Dosen 10^{14} cm^{-2} , 10^{15} cm^{-2} und 10^{16} cm^{-2} erfolgt. In Abbildung 7.10 sind die PAC-Spektren am Beispiel der Kodotierung mit ^{40}Ar (400 keV, 258 nm, 10^{15} cm^{-2}) für verschiedene Ausheiltemperaturen dargestellt. Das Fehlen zusätzlicher EFG ist ein weiteres Indiz für die Zuordnung der in Abbildung 7.5, Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 beobachteten EFG zu In-Akzeptor-Komplexen. Der im Vergleich zur Kodotierung höhere Anteil an In-Donator auf ungestörten Gitterplätzen nach Tempern bei 800 K spricht dafür, dass es eine räumliche Korrelation zwischen In und den Gruppe-V Elementen N, P bzw. Sb gibt, ohne immer eindeutige In-Defekt-Komplexe zu bilden. Argon erzeugt zwar einen vergleichbaren Strahlenschaden, diffundiert aber möglicherweise beim Tempern aus der Probe heraus.

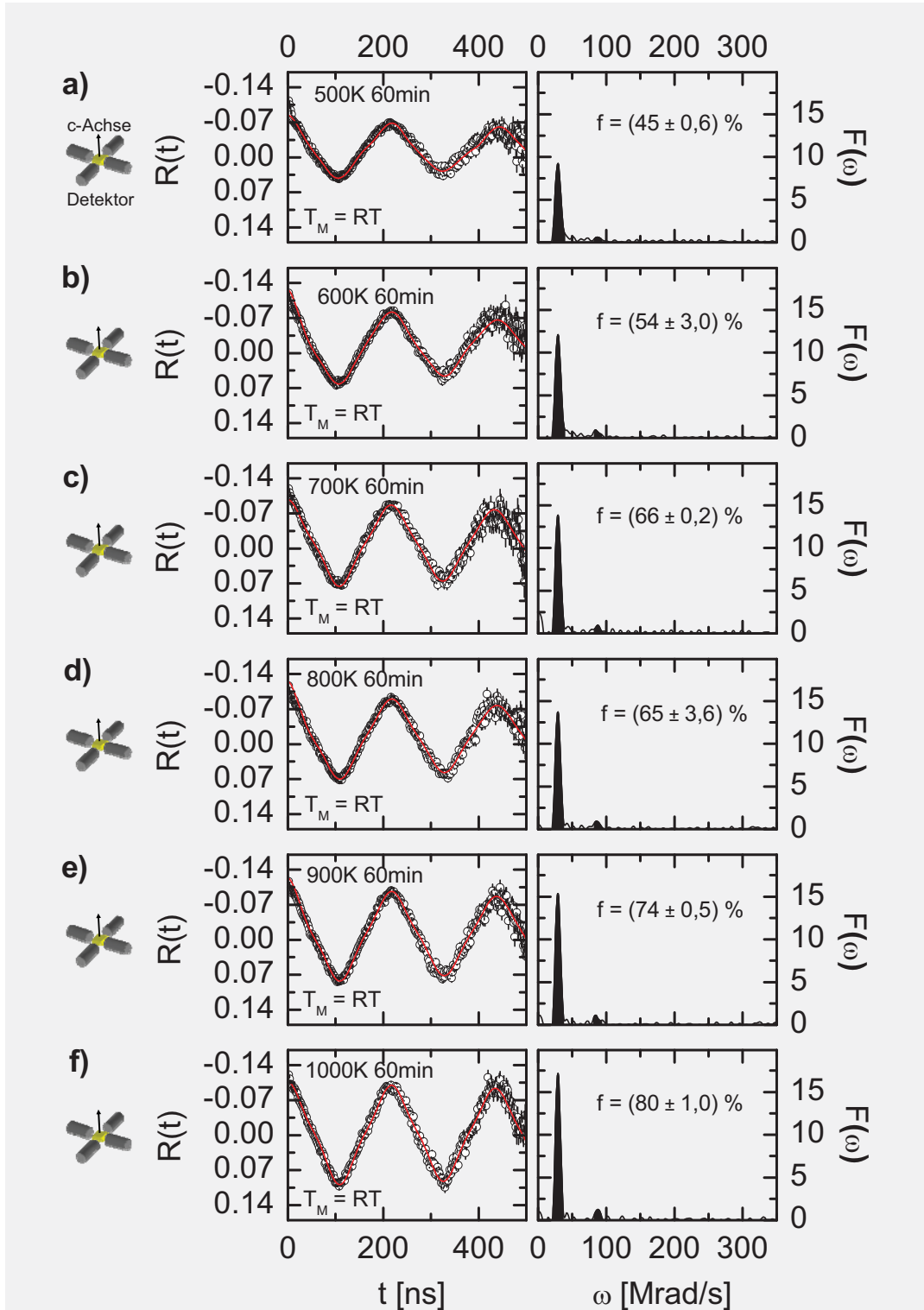


Abbildung 7.10 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:Ar (ZnO mit ^{40}Ar (400 keV, 258 nm, 10^{15} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern für 60 min a) bei 500 K, b) bei 600 K, c) bei 700 K, d) bei 800 K, e) bei 900 K und f) bei 1000 K.

Ergänzend wird die Druckabhängigkeit der beiden beobachteten Defekt-EFG diskutiert. Falls die beiden EFG für zwei Orientierungen, nämlich zum einen in c-Achsen-Richtung und zum anderen in der Basalebene stehen, so sollte ein uniaxialer Druck entlang der c-Achse nur oder zumindestest stärkere Auswirkungen auf den EFG entlang dieser Achse haben. Polyaxiale druckabhängige Untersuchungen ergeben, dass das Verhältnis c/a mit zunehmendem Druck kleiner wird [desgreniers1998]. Wird uniaxialer Druck entlang der c-Achse ausgeübt, so ist davon auszugehen, dass diese Abhängigkeit weiterhin besteht und sogar noch verstärkt wird. Dazu wird, wie in Abbildung 7.11 dargestellt, eine Schraubklemme benutzt, auf deren Stempelfläche die Probe gelegt und die Stempelflächen mit an den Punkten a, b, c und d angebrachten Schraubmuttern gegeneinander gepresst werden.

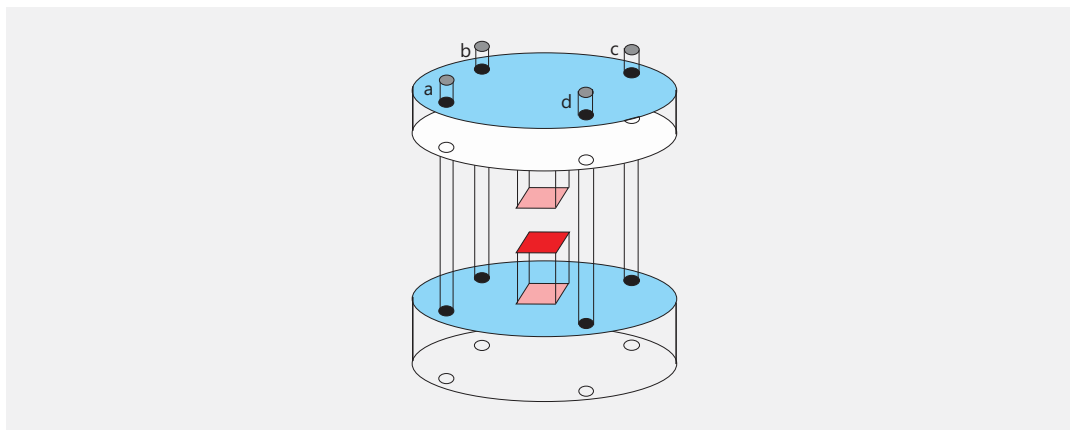


Abbildung 7.11 Aluminiumschraubklemme, an den Punkten a, b, c und d werden mit Schraubmuttern die Flächen (rot) des Stempels zusammengedrückt.

Abbildung 7.12 zeigt druckabhängige PAC-Messungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst. Nach gleichzeitigem Dotieren mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und N (220 keV, 337 nm, 10^{16} cm^{-2}) und Ausheilen bei 1000 K für 30 min sind neben dem Gitter-EFG zusätzlich zwei Defekt-EFG mit den Frequenzen ν_{Q1} und ν_{Q2} zu beobachten (Abbildung 7.12 a)). Die Messreihe zeigt a) eine Messung ohne Druck p_0 , b) mit uniaxialen Druck p_1 und c) ohne Druck p_0 . Der ausgeübte Druck p_1 ist unbekannt. Jedoch ist zu erkennen, dass der entlang der c-Achsen-Richtung orientierte EFG im Gegensatz zum in der Basalebene liegenden EFG eine Änderung aufweist und der Prozess reversibel ist.

Quantitativ ist zu sagen, dass sich der Gitter-EFG unter uniaxialen Druck um 9 MHz auf $\nu_{Q0} = (40 \pm 1) \text{ MHz}$ vergrößert. Dieses Verhalten ist mit der Druckabhängigkeit des c/a -Verhältnisses [desgreniers1998] in Übereinstimmung, da die Größe des Gitter-EFG empfindlich auf das c/a -Verhältnis reagiert. Die Tatsache, dass ν_{Q1} um etwa 7 MHz kleiner wird und ν_{Q2} sich nicht ändert, deutet darauf hin, dass wie erwartet der EFG₁ entlang der c-Achse orientiert ist und somit auch auf die Änderung des c/a -Verhältnisses

reagiert, wohingegen der EFG₂ entlang der Basalebene orientiert ist und der uniaxiale Druck wenig bis keine Auswirkungen in dieser Richtung zeigt. Es ist beachtlich, dass obwohl der Gitter-EFG mit ν_{Q0} und der Defekt-EFG mit ν_{Q1} entlang der c-Achse ausgerichtet sind, die Änderung der jeweiligen EFG relativ zueinander entgegengesetzt ist.

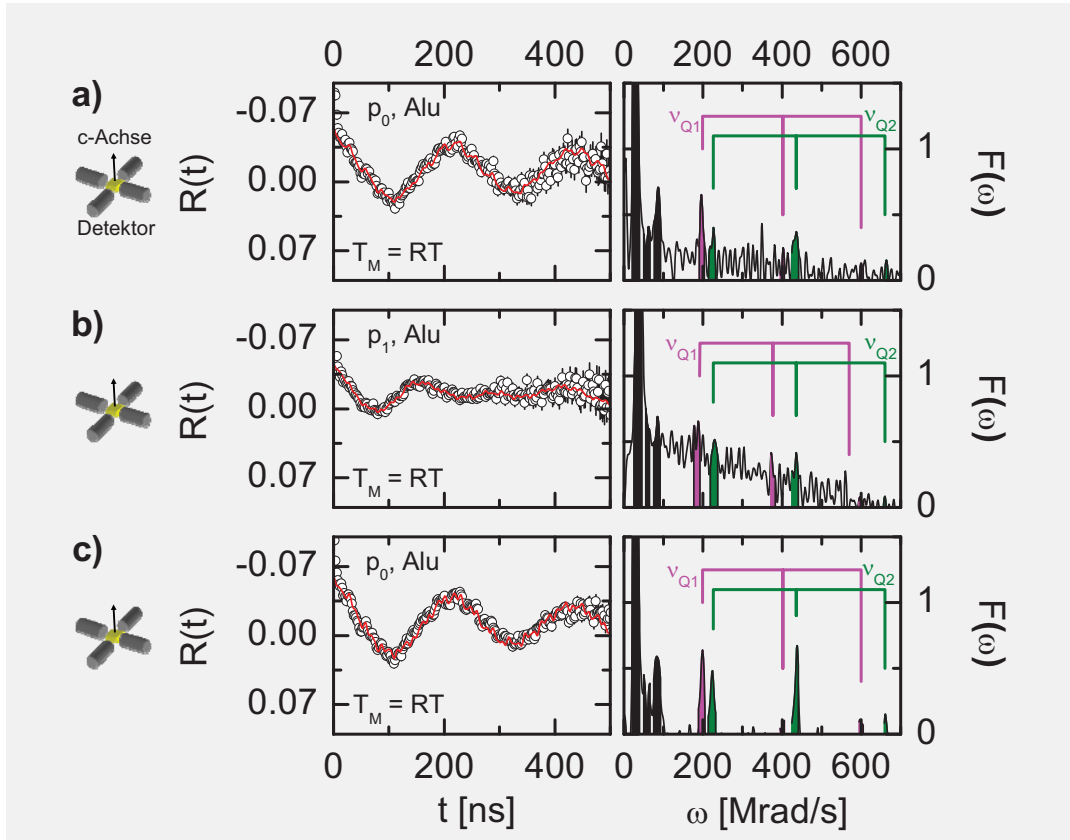


Abbildung 7.12 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:N (ZnO mit N (220 keV, 337 nm, 10^{16} cm^{-2}) und ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) implantiert); gemessen nach Tempern bei 1000 K für 30 min bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene in der Aluminiumschraubklemme a) ohne Druck, b) mit Druck p_1 = unbekannt und c) ohne Druck.

Tabelle 7-3 Druckabhängige PAC-Messung an ZnO:N:In; zusammengefasst sind die Größen ν_Q , f und η der gemessenen EFG nach Dotieren mit In und N, p_0 : kein Druck, p_1 : unbekannter uniaxialer Druck.

		ν_{Q0} [MHz]	ν_{Q1} [MHz]	ν_{Q2} [MHz]
a)	p_0	31(1) $f = (30 \pm 1) \%$, $\eta = 0$	208(1) $f = (1,4 \pm 0,4) \%$, $\eta = 0$	231(1) $f = (3,5 \pm 0,7) \%$, $\eta \leq 0,1$
b)	p_1	40(1) $f = (23 \pm 1) \%$, $\eta = 0$	201(2) $f = (0,8 \pm 0,4) \%$, $\eta = 0$	233(1) $f = (2,2 \pm 0,5) \%$, $\eta \leq 0,1$
c)	p_0	31(1) $f = (31 \pm 1) \%$, $\eta = 0$	209(1) $f = (1,6 \pm 0,3) \%$, $\eta = 0$	231(1) $f = (4,5 \pm 0,6) \%$, $\eta \leq 0,1$

7.2.3 Defekt-EFG nach Kodotierung durch Diffusion

Dieser Abschnitt zeigt Untersuchungen an ZnO, in das der Akzeptor aus der Gasphase eindiffundiert wird. Hierzu finden sich in der Literatur Vorgehensweisen, wie ZnO mit N und P durch Diffusion aus der Gasphase dotiert werden kann. Ein Verfahren zur Dotierung, das im Folgenden angewendet wird, benutzt NH_4NO_3 [meyer2005] als Diffusionsquelle. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Stickstoffdotierung ZnO mit NH_4NO_3 in einer Ampulle abgeschmolzen und bei 1400 K für 4 d thermisch behandelt. Eine N-Dotierung direkt mit N_2 -Gas ist nicht möglich.

Zunächst ist im Anschluss an die Dotierung mit N die Dotierung mit ^{111}In (1400 K, 5 d) erfolgt. Hierzu zeigt Abbildung 7.13 die PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte a) gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und b) und c) mit der c-Achse in der Detektorebene bei Raumtemperatur bzw. bei 80 K.

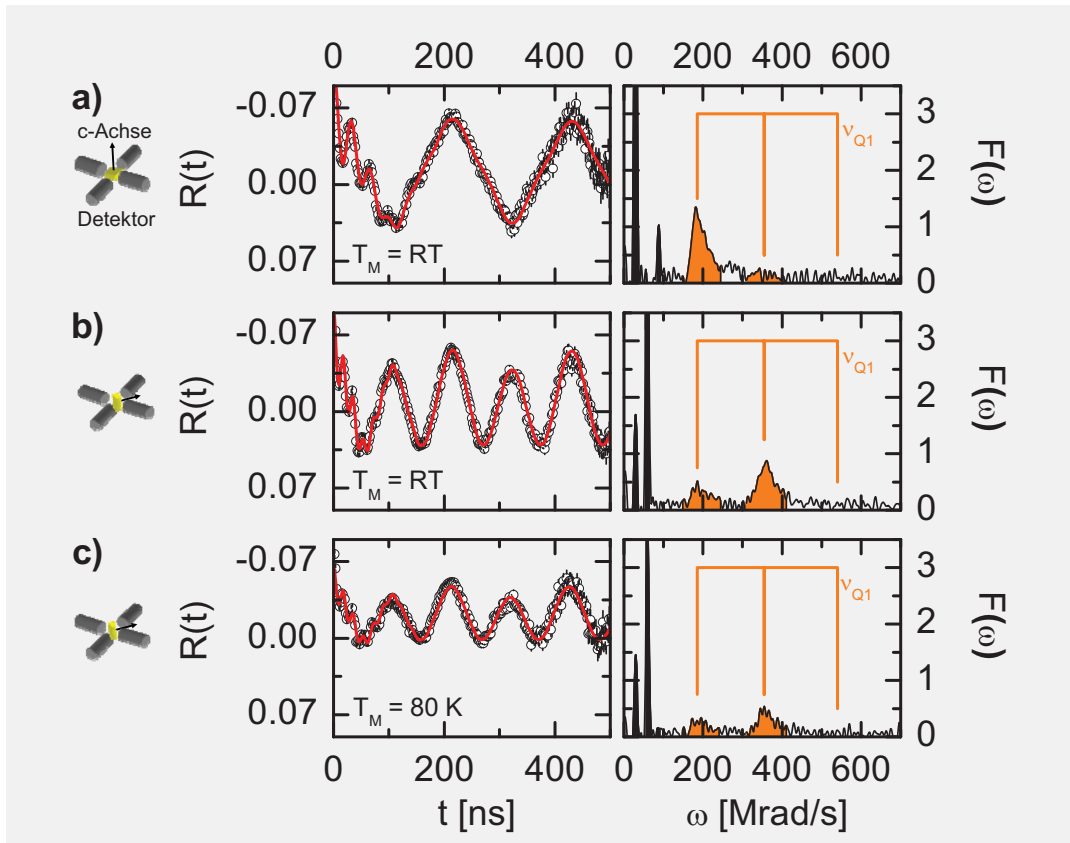


Abbildung 7.13 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:N (ZnO zunächst mit NH_4NO_3 bei 1400 K 4 d getempert, dann mit ^{111}In (1400 K, 5 d) unter Luft dotiert); gemessen bei Raumtemperatur a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene, b) mit der c-Achse in der Detektorebene, c) bei 80 K.

Zusätzlich zum Gitter-EFG mit einem Anteil von $(40 \pm 2) \%$ ist ein EFG ($\nu_{Q1} = (198 \pm 2) \text{ MHz}$) mit einem Anteil von $(10 \pm 2) \%$ mit starker Dämpfung, der für die Bildung eines In-Defekt-Komplexes spricht, deutlich zu erkennen. Die Dominanz von ω_1 zu ω_2 wechselt von a) nach b) mit der Messanordnung und ist ein Hinweis auf eine Orientierung entlang der c-Achse. Ein Unterschied zu der Kodotierung durch Implantation aus Kapitel 7.2.2 ist die Breite der Frequenzverteilung und die Beobachtung nur einer Frequenz. Die Abnahme des Anteils der EFG von b) nach c) ist durch die Absorption der γ -Strahlung im Kryostaten gegeben. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine Änderung der Frequenz in Abhängigkeit von der Messtemperatur zu beobachten.

Nach der Dotierung mit N durch Diffusion aus der Gasphase wird im Folgenden alternativ zur ^{111}In -Diffusion die Probe mit ^{111}In implantiert. Dazu zeigt Abbildung 7.14 das PAC-Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte nach Dotierung mit N (1300 K, 5d) über NH_4NO_3 und anschließender Implantation mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1000 K für 3 d, gemessen bei Raumtemperatur. Auch bei dieser Vorgehensweise ist nur ein EFG mit $\nu_{Q1} = (198 \pm 2) \text{ MHz}$ mit einer breiten Frequenzverteilung zu sehen. Es ist festzuhalten, dass nach der Dotierung mit N durch Diffusion über die Gasphase und anschließender Diffusion oder Implantation mit ^{111}In nur ein Defekt-EFG erscheint und dessen Frequenz ν_{Q1} nicht identisch ist mit den Frequenzen nach Kodotierung durch Implantation sowohl des Akzeptors N als auch des Donators In. Möglicherweise ist an dieser Stelle der Defekt ein anderer, an dem nicht nur N oder eventuell gar kein N beteiligt ist.

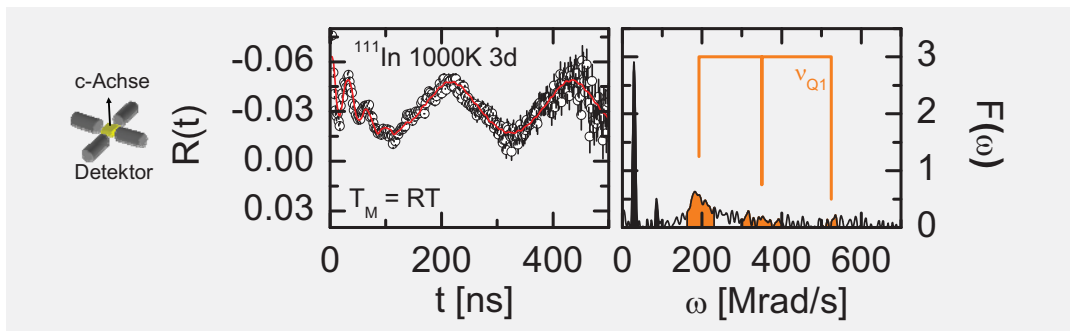


Abbildung 7.14 PAC-Spektrum (links) und die dazugehörige Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:N (ZnO zunächst mit NH_4NO_3 bei 1300 K für 5 d getempert, dann mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) dotiert und unter Luft bei 1000 K für 3 d getempert); gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene.

Eine andere mögliche Diffusionsquelle zur Stickstoff-Dotierung ist LiNO_3 [Meyer2005]. In den Untersuchungen wird ZnO nach Dotierung mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) mit LiNO_3 bei 1173 K nacheinander für 20 h, 1 h, 20 h und wieder 1 h thermisch behandelt. Hierzu zeigt Abbildung 7.15 die PAC-Spektren, in denen keine zum Gitter-EFG

zusätzliche EFG zu beobachten sind. Es ist jedoch auffällig, dass die Amplitude und somit der Anteil der substitutionellen ^{111}In -Sonden bei einer thermischen Behandlung von 1 h kleiner ist als nach 20 h. Für diese Beobachtung gibt es keine plausible Erklärung. Von dieser Beobachtung unabhängig, sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei diesem Verfahren möglicherweise Li und N während der thermischen Behandlung in die Probe eindiffundieren. Li als ein Gruppe-I Element auf einem Zn-Platz wirkt ebenfalls als ein Akzeptor.

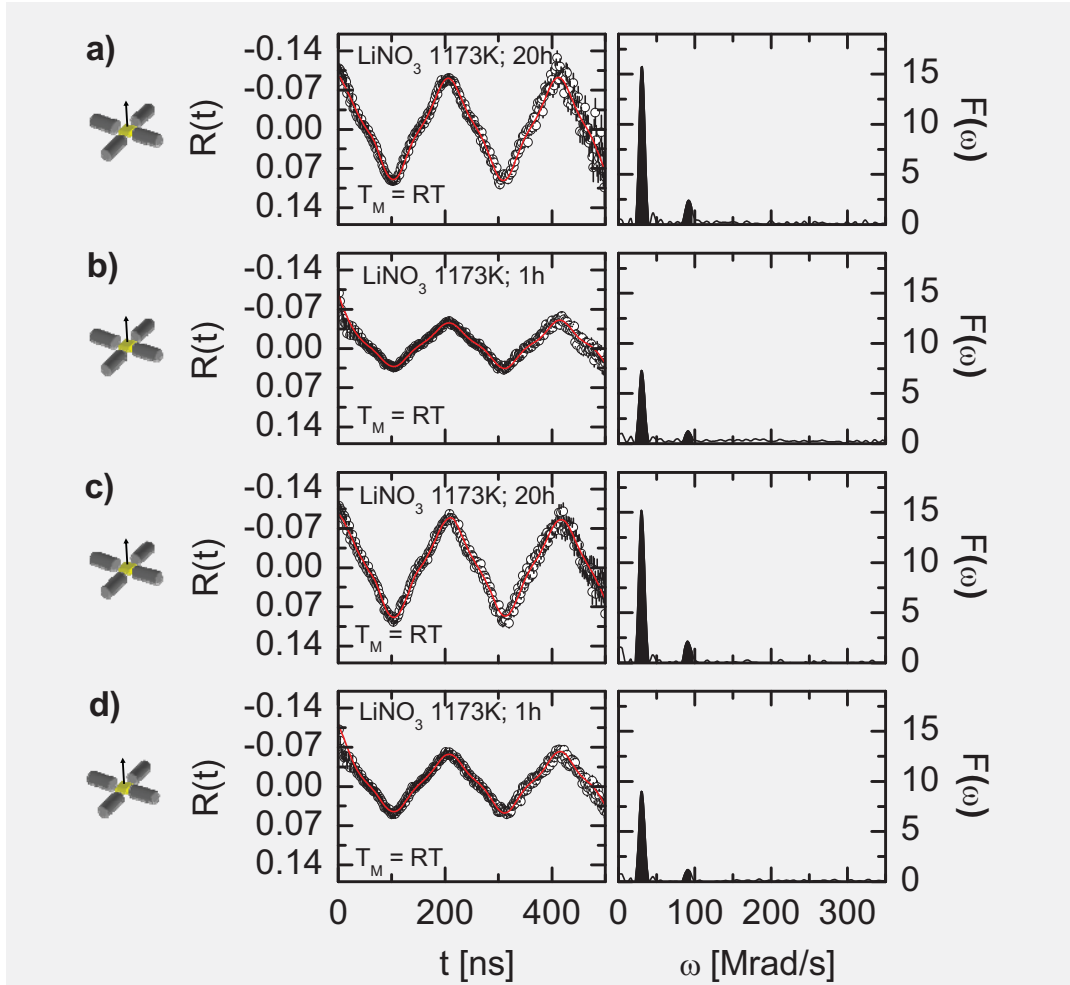


Abbildung 7.15 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:N (ZnO dotiert mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2})) gemessen bei RT mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern mit LiNO_3 bei 1173 a) 20 h, b) 1 h, c) 20 h und d) 1 h.

Als nächstes werden PAC-Messungen an einer In-P-kodotierten Probe diskutiert. Als eine Quelle für die Dotierung von P über Diffusion aus der Gasphase bietet sich P_2O_5 an [lee2006]. Abbildung 7.16 a) zeigt PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte nach Dotierung mit ^{111}In (1400 K, 3 d). Es ist zu erkennen, dass etwa 84 % der ^{111}In -Atome auf einem Zn-Gitterplatz eingebaut sind. Nach anschließender Phosphor-

Dotierung aus P_2O_5 (800 K, 1 d) schwindet b) dieser Anteil auf $(3 \pm 0,4) \%$ und ein weiterer EFG ($\nu_{Q1} = (94 \pm 1) \text{ MHz}$, $\eta = (0,4 \pm 0,02)$) mit einem Anteil von $(14 \pm 0,6) \%$ erscheint.

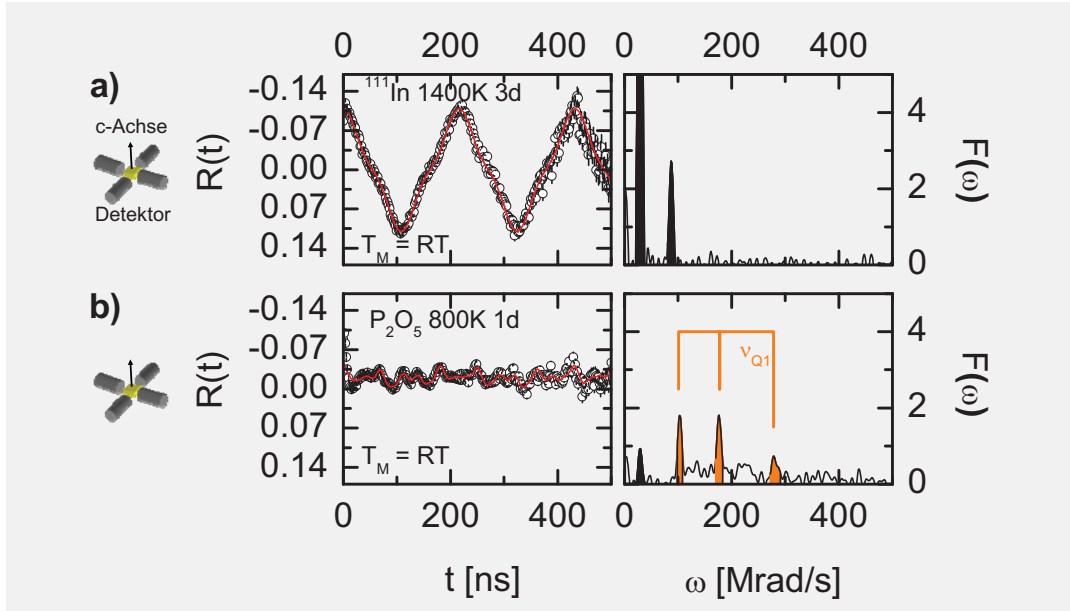


Abbildung 7.16 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:P (ZnO mit ^{111}In (1400 K, 3 d) dotiert) gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern a) vor P-Dotierung und b) nach P-Dotierung mit P_2O_5 bei 800 K für 1 d.

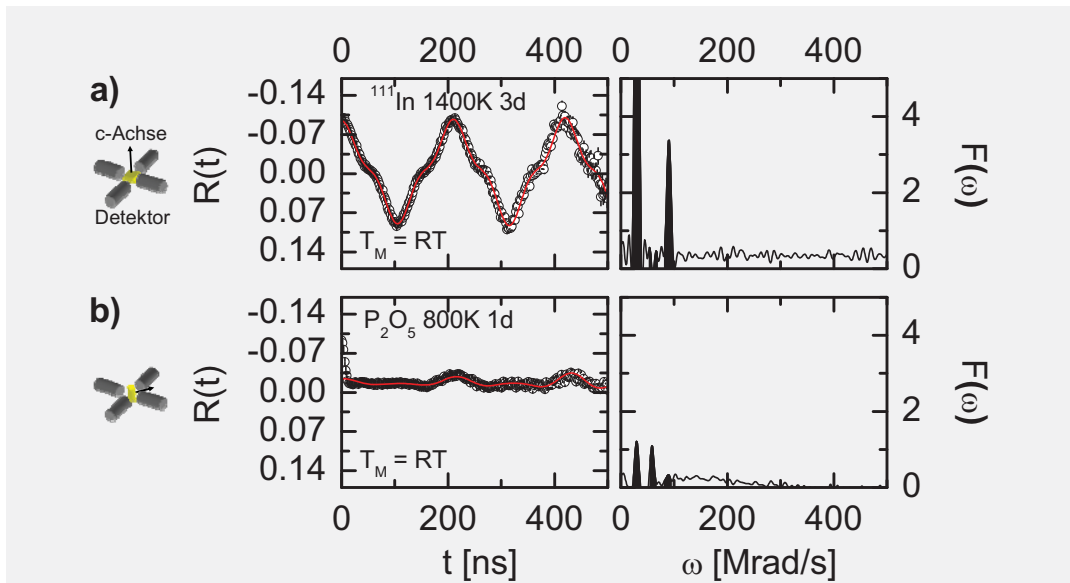


Abbildung 7.17 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:In:P (ZnO mit ^{111}In (1400 K, 3 d) dotiert) gemessen bei Raumtemperatur a) vor P-Dotierung mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern und b) nach P-Dotierung mit P_2O_5 bei 800 K für 1 d mit der c-Achse in der Detektorebene.

Ein weiterer Versuch unter den gleichen Bedingungen zeigt ebenfalls das Verschwinden des Gitter-EFG nach Tempern mit P_2O_5 bei 800 K für 1 d. In Abbildung 7.17 a) ist nach der Dotierung mit ^{111}In (1400 K, 3 d) der Gitter-EFG mit einem Anteil von 68 % zu sehen. Nach der thermischen Behandlung mit P_2O_5 und nach Ätzen beträgt dieser Anteil 7 %. Auffällig ist, dass der in Abbildung 7.16 erscheinende zusätzliche EFG ausbleibt. Die Tatsache, dass in Abbildung 7.17 nach dem Ätzen kein weiterer EFG zu beobachten ist, lässt vermuten, dass der in Abbildung 7.16 beobachtete EFG von einer Veränderung des oberflächennahen Bereiches herrührt, so dass nicht mehr die ZnO-Struktur gegeben ist.

Zum Abschluss dieser PAC-Messreihe an durch Diffusion dotierten Proben finden Dotierungen mit As als Akzeptor durch Diffusion aus der Gasphase nach und vor ^{111}In -Dotierung statt. Hierzu zeigt Abbildung 7.18 PAC-Zeitspektren und die zugehörigen Fouriertransformierte von ZnO bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene a) nach Dotierung mit ^{111}In , b) zusätzlich dotiert mit As unter H_2 -Atmosphäre und c) unter Vakuum.

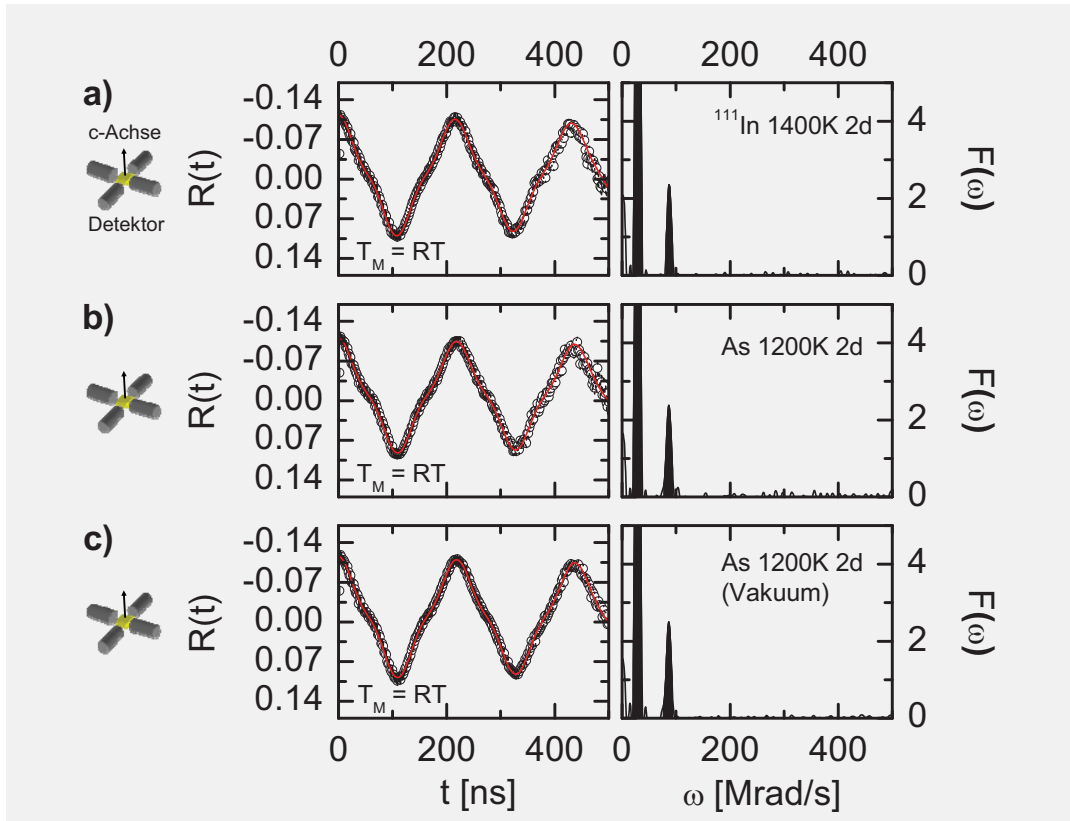


Abbildung 7.18 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO (ZnO mit ^{111}In (1400 K, 2 d) dotiert) gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene a) vor Tempern, b) nach Tempern bei 1200 K für 2 d mit metallischem As unter H_2 -Atmosphäre und c) mit metallischem As (Vakuum).

Alle drei Spektren weisen auf einen nahezu vollständig ausgeheilten Kristall mit dem Gitter-EFG ($\nu_Q = (31 \pm 1)$ MHz, $f = (82 \pm 1) \%$ und $\eta = 0$) hin. Das Verfahren der Arsen-Kodotierung unter Zugabe von metallischem Arsen unter H_2 -Atmosphäre (1200 K, 2 d) nach der ^{111}In -Dotierung (1400 K, 2d) zeigt keine zusätzlichen EFG. Vermutlich diffundiert das As nicht in die Probe ein, welches in einem weiteren Versuch deutlich wird.

In einem weiteren Verfahren der Kodotierung wird zunächst durch Tempern von ZnO mit metallischem As unter H_2 -Atmosphäre (1100 K, 2 d) versucht, Arsen in die Probe einzudiffundieren und im Anschluss mit ^{111}In (1400 K, 1 d) zu dotieren. Hierzu zeigt Abbildung 7.19 die PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte. Der Gitter-EFG hat einen Anteil von etwa 3 % und ein Defekt-EFG ($\nu_Q = (169 \pm 2)$ MHz, $f = (11 \pm 1) \%$ und $\eta = (0,6 \pm 0,03)$) erscheint. Sowohl a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene als auch b) mit der c-Achse in der Detektorebene ist in Hinblick auf den Defekt-EFG keine Änderung zu erkennen, was mit einer Annahme einer polykristallinen Oberfläche verträglich ist. Die Tatsache, dass das Gitter stark gestört ist, deutet darauf hin, dass die Probenoberfläche durch das Tempern von ZnO mit As sehr stark beschädigt wird. Diese veränderte Oberfläche könnte dafür verantwortlich sein, dass Indium bei der Diffusion an der beschädigten Oberfläche gebunden bleibt.

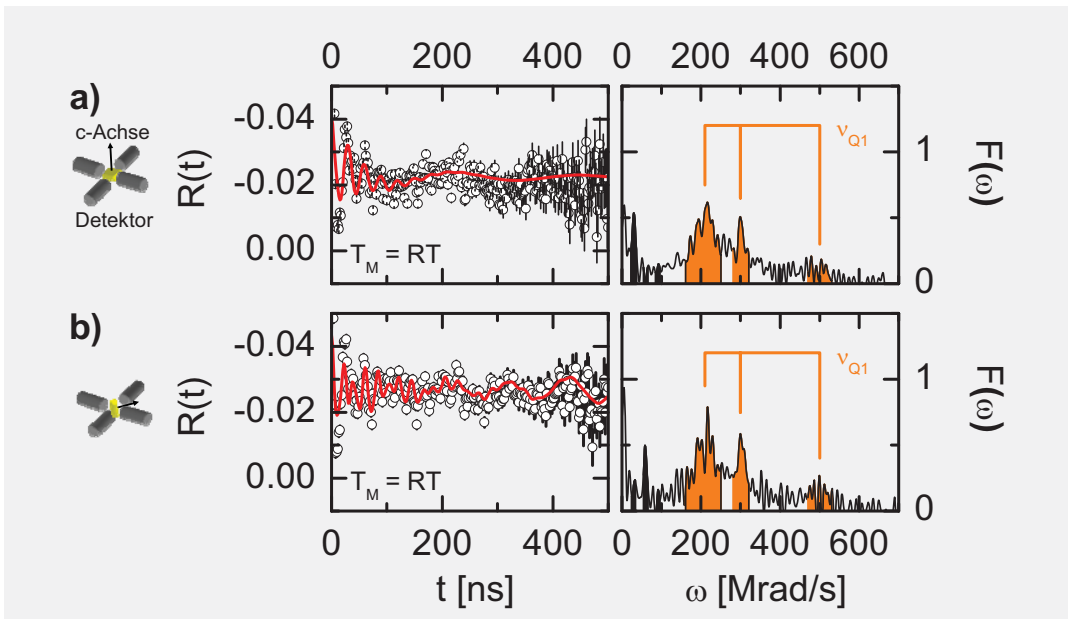


Abbildung 7.19 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO (ZnO mit As (1100 K, 2 d) dotiert unter H_2 -Atmosphäre; im Anschluss mit ^{111}In dotiert (1400 K, 1 d) gemessen bei Raumtemperatur a) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene und b) mit der c-Achse in der Detektorebene.

Es kann festgehalten werden, dass unter den vorgestellten Bedingungen ein Donator-Akzeptor-Kodotieren mit ^{111}In und einem Gruppe-V Element durch Diffusion aus der Gasphase nicht möglich erscheint.

7.3 Elektrische Messungen

Strukturelle Untersuchungen auf atomarer Ebene deuten nach einer Kodotierung durch Implantation von ZnO-Bulkkristallen auf die Bildung von In-Akzeptor-Komplexe hin. An dieser Stelle ist es interessant, die Auswirkungen der Kodotierung auf die elektrischen Eigenschaften von ZnO zu untersuchen, wobei die Behandlung der Probe denen der PAC-Messungen entspricht. Dazu finden zunächst Messungen an nominell undotiertem ZnO statt. Zur Durchführung der elektrischen Charakterisierung sind ohmsche Kontakte auf der Probe ein notwendiges Kriterium. Abbildung 7.20 zeigt die I-U-Kennlinie von nominell undotiertem ZnO gemessen bei Raumtemperatur mit Au-Kontakten. Wie am linearen Verlauf zu erkennen ist, ergibt eine Kontaktierung mit Gold ohmsche Kontakte.

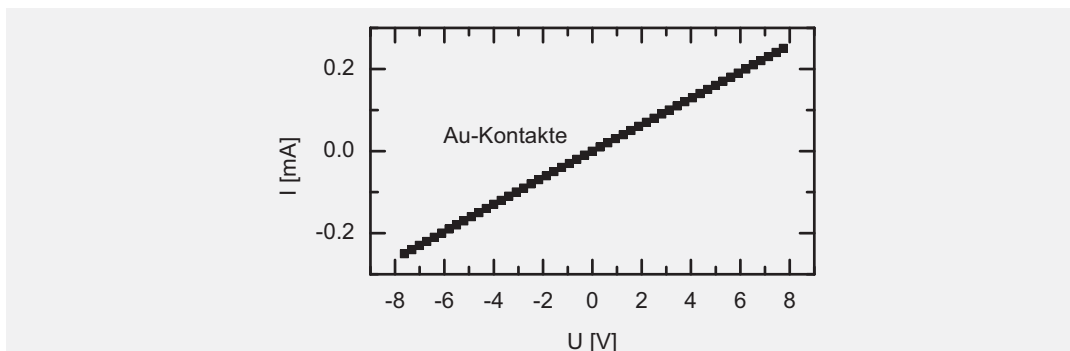


Abbildung 7.20 I-U-Kennlinie von nominell undotiertem ZnO gemessen bei Raumtemperatur mit Au-Kontakten.

Zur elektrischen Charakterisierung wird die ZnO-Probe nach der Kontaktierung mit Gold von 300 K auf 30 K abgekühlt. Dabei wird der spezifische Widerstand ρ , die Hall-Konstante R_H und die Mobilität μ ermittelt. Diese Größen sind in Abbildung 7.21 dargestellt. Die Kurve (■) in I zeigt einen typischen temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstandes für Halbleiter. Durch das Ausfrieren der Ladungsträger weisen Halbleiter bei sehr tiefen Temperaturen ein Isolatorverhalten auf. Mit Erhöhung der Temperatur werden die Störstellen (z. B. Donatoratome) ionisiert. Bei 30 K beträgt der spezifische Widerstand $\rho = 5,4 \, \Omega\text{cm}$ und fällt auf $\rho = 0,2 \, \Omega\text{cm}$ bei 100 K. Von 100 K bis 300 K schwankt der Widerstand im Bereich $0,2 \, \Omega\text{cm} > \rho > 0,01 \, \Omega\text{cm}$.

Die Kurve (●) in II zeigt den Verlauf der Hall-Konstante R_H . Das negative Vorzeichen von R_H deutet auf eine n-leitende Probe hin. Dies ist auch zu erwarten, da nominell undotiertes ZnO immer n-leitend ist. Das Ausfrieren der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen führt zu einer Hall-Konstante $R_H = -8427 \text{ cm}^3/\text{C}$ bei 30 K, was einer Ladungsträgerkonzentration $n = 7,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Durch thermische Anregung tragen mehr Ladungsträger zur Leitfähigkeit bei, was sich zwischen 100 K und 300 K in den Wertebereichen $-397 \text{ cm}^3/\text{C} < R_H < -56 \text{ cm}^3/\text{C}$ bzw. $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} < n < 1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wieder spiegelt. Sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur ist eine Übereinstimmung der Werte mit denen aus der Literatur gegeben [thonke2001]. Die bei Raumtemperatur gemessene Ladungsträgerkonzentration ist $n = 2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Damit beträgt die gesamte Defektkonzentration in der Probe mindestens $n = 2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

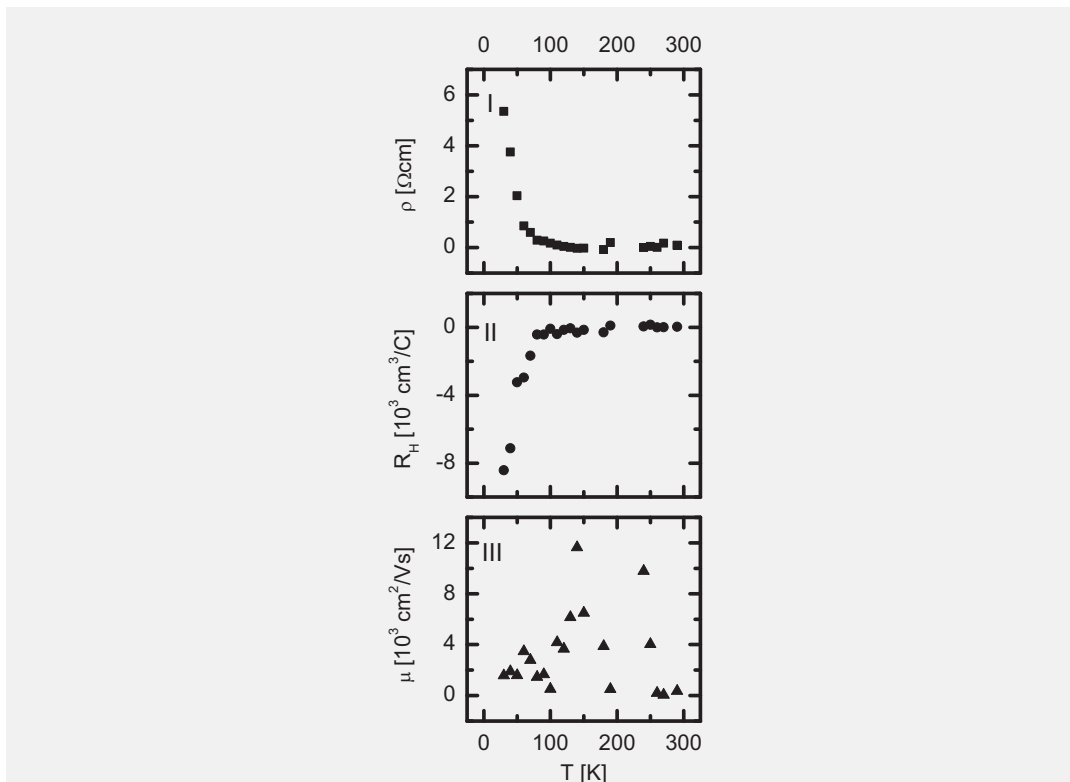


Abbildung 7.21 ZnO wie geliefert; als Funktion der Messtemperatur I: spezifischer Widerstand ρ (■); II: Hall-Konstante R_H (●); III: Ladungsträgerbeweglichkeit μ (▲).

In III ist die Beweglichkeit μ (▲) der Ladungsträger dargestellt. Sie wird durch die Wechselwirkung mit dem Gitter beeinflusst und ist somit ein Maß für die Streuung von Ladungsträgern. Der Einfluss verschiedener Streumechanismen auf die elektrischen Eigenschaften von ZnO wird in der Literatur noch diskutiert. So kann die starke nicht-systematische Schwankung der Beweglichkeit von $50 \text{ cm}^2/\text{Vs} < \mu < 11640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verschiedene Ursachen haben. Es gibt Hinweise, dass an der Oberfläche eine mögliche

Akkumulation von Wasserstoff, der als Donator wirkt, die gemessene Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration dominiert [look2005]. Durch Tempern in einem O_2 -Plasma kann dieser Einfluss reduziert werden.

Der Einfluss der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften ist noch nicht verstanden, was durch Messungen an p-Typ ZnO gezeigt wird [sun2006]. Diese Messungen bezüglich der Beweglichkeit nicht vorbehandelter sowohl n-Typ als auch p-Typ ZnO-Filmen zeigen auch vergleichbar starke Schwankungen. Im Gegensatz dazu verschwindet diese Schwankung nach der thermischen Behandlung bei 400 K für 1 h einer n-Typ ZnO-Probe [sun2006, claflin2006]. Eine simple Erklärung für Ursache der Schwankungen ist die geringe Hall-Spannung. Aufgrund der Van-der-Pauw-Messmethode, die pro Messpunkt ein Umschalten zwischen den Messanordnungen erfordert, ist nicht auszuschließen, dass eine Impulspitze das Rauschen verursacht.

Zur elektrischen Untersuchung der in der PAC nachgewiesenen In-Akzeptor-Wechselwirkung werden Messungen an einer $ZnO:In:N$ -Probe durchgeführt. Dazu ist in Abbildung 7.22 nach der Probendotierung mit N (220 keV, 337 nm, 10^{16} cm^{-2}) und stabilem In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1000 K für 1 d die I-U-Kennlinie bei Raumtemperatur nach der Kontaktierung der Probe mit Gold dargestellt. Der nicht-lineare Verlauf entspricht nicht einer Schottky-Diode, die für nicht-ohmsche Metallkontakte charakteristisch wäre. Vielmehr zeigt der Verlauf Ähnlichkeiten mit Kennlinien, die bei Homodioden aus n-Typ ZnO und p-Typ ZnO [sui2009] beobachtet werden. Demnach entspräche der Verlauf der Kennlinie einem Übergang von p- zu n-Leitung zwischen der dotierten und der undotierten Schicht im Kristall.

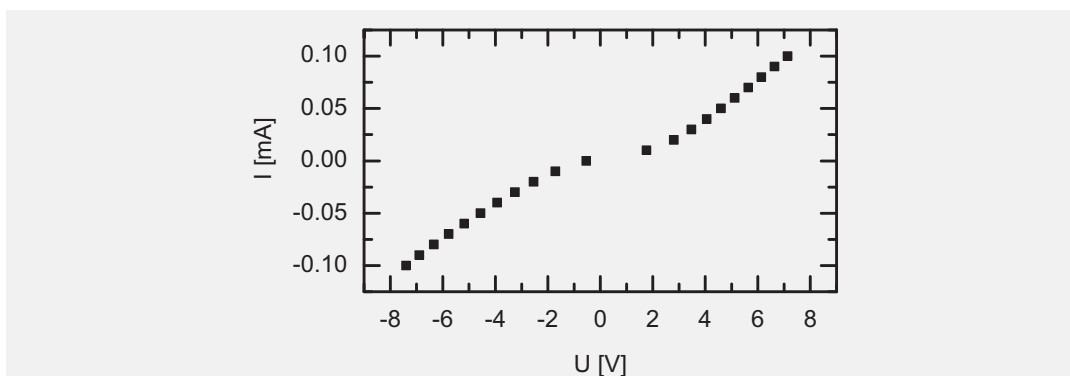


Abbildung 7.22 I-U-Kennlinie von $ZnO:In:N$ (nach der Dotierung mit N (220 keV, 337 nm, 10^{16} cm^{-2}) und In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) bei 1000 K für 1 d getempert); gemessen bei Raumtemperatur mit Au-Kontakten.

Im Rahmen dieser Arbeit gibt es aufgrund der Schwierigkeiten, ohmsche Kontakte zu erzeugen, keine weiteren elektrischen Untersuchungen.

7.4 PL-Spektroskopie nach Kodotierung

Die strukturelle Analyse auf atomarer Ebene belegt experimentell die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen. Sind dabei die Donatoren und Akzeptoren optisch aktiv, so können diese mittels optischer Spektroskopie untersucht werden, wobei eine Beschränkung der Wechselwirkung auf nächste Nachbarn nicht gegeben ist. D.h. die an der Rekombination teilnehmenden Donatoren und Akzeptore können ein Vielfaches eines Gitterabstands entfernt sein. Hierzu werden ZnO-Proben (TokyoDenpa) zunächst mit Gruppe-V Elementen und anschließend mit dem Gruppe-III Element Indium am Implantator am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik in Bonn implantiert.

Die Empfindlichkeit der Photolumineszenz (PL) -Spektroskopie auf Strahlenschäden begrenzt die Höhe der implantierten Dosis. Eine untere Grenze für die Dosis gibt die Sensitivität dieser Messmethode vor. Diese liegt erfahrungsgemäß bei einer lokalen Konzentration von $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Im Gegensatz zu den PAC-Messungen sind für die PL-Messungen sowohl Indium als auch die jeweiligen Akzeptore mit einer Dosis von 10^{12} cm^{-2} implantiert. Die Eindringtiefe des Lasers in ZnO beträgt einige μm und somit entsprechen die gewählten Implantationsenergien von $E(\text{N}) = 30 \text{ keV}$, $E(\text{P}) = 60 \text{ keV}$, $E(\text{As}) = 120 \text{ keV}$ und $E(\text{Sb}) = 160 \text{ keV}$ Implantationstiefen, in denen mit der PL optische Spektroskopie möglich ist. Für die Eindringtiefen der jeweiligen Atome siehe Tabelle 7-4.

Tabelle 7-4 Übersicht der Implantationskombination, den Implantationstiefen und der Behandlung der ZnO-Proben; die Implantationstiefen sind mit dem Programm SRIM [ziegler2010] simuliert, ✓: T_M bei 4 K, *: $4 \text{ K} < T_M < 100 \text{ K}$.

Implantationsweise	Denpa1	Denpa2	Denpa3	Denpa4	Denpa5
ganzflächig (Implantationstiefe)	---	N (51,5 nm)	P (48,1 nm)	As (44,8 nm)	Sb (41,5 nm)
halbflächig (Implantationstiefe)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)
Behandlung					
800 K	✓	✓			
900 K	✓ *	✓ *	✓ *	✓ *	✓ *
1000 K	✓ *	✓ *			
1200 K	✓ *	✓ *			
1400 K	✓ *				

Zur Versuchsdurchführung wird nach der ganzflächigen Implantation der Proben mit einem Gruppe-V Element in einem zweiten Schritt die Probe halbflächig mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) dotiert. Somit wird erreicht, dass eine Hälfte nur mit Akzeptoren dotiert und eine Hälfte mit Indium und Akzeptoren kodotiert wird, wobei bei der Probe Denpal eine Hälfte nominell undotiert und die zweite Hälfte nur mit Indium dotiert ist. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, dass beide Hälften der jeweiligen Proben unter denselben Bedingungen getempert und spektroskopiert werden. Eine Übersicht der Implantationskombination, den Implantationstiefen und der Post-Implantationsbehandlung ist in Tabelle 7-4 zusammengestellt, wobei ✓ eine Messung bei 4 K und * eine Mess-temperaturreihe ($4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$) bedeutet. Die Implantationstiefen sind mit dem Programm SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [ziegler2010] simuliert.

In Tabelle 7-5 sind die Energien gebundener Exzitonenlinien in ZnO-Kristallen zusammengestellt [morkoç2009]. Die Genauigkeit der Identifizierung der Linien liegt bei einigen meV. Beispielsweise sind die Energien für die Linie I_9 $3,3562 \text{ eV} < E < 3,358 \text{ eV}$ und für die Linie I_6 $3,3600 \text{ eV} < E < 3,361 \text{ eV}$, wobei die Unterscheidung zwischen den Linien I_6 und I_7 sich als schwierig erweist.

Tabelle 7-5 Energien [eV] gebundener Exzitonenlinien in ZnO-Kristallen [nach morkoç2009, Seite 167]; für [1], [2], [3], [4], [5] und [6] siehe morkoç2009.

Author	I_9	I_8	I_7, I_6	I_5	I_4	I_3	I_2	I_1	I_0
[1]	3,3564	3,3598	3,3605	3,3618	3,3634 3,3643	3,3650 3,3664	3,3686	3,3702	3,3724
[2]	3,3562	3,3594	3,3602	3,3610	3,3624 3,3634	3,3652	3,3670 3,3662	3,3702 3,3714	
[3]	3,358		3,361	3,362		3,364			
[4]	3,3566	3,3597	3,3606	3,3611	3,3628	3,364			
[5]		3,3592			3,3622 3,3632	3,3653 3,3693	3,3693 3,3707	3,3741 3,3754	3,3707 3,3741 3,3754 3,3772
[6]	3,3567	3,3598 3,3593	3,3608 3,3604 3,3600	3,3614	3,3628	3,3665 3,3660	3,3674	3,3718 3,3679	3,3725

In Abbildung 7.23 ist der Exzitonenlinienbereich von $3,345 \text{ eV} < E < 3,375 \text{ eV}$ für ZnO, ZnO:N, ZnO:In und ZnO:In:N nach Tempern bei 900 K für 30 min, gemessen bei 4 K dargestellt. Die Energiebereiche der Linien I_9 und I_6 sind mit schwarzen Balken markiert. Die schwarzen Markierungslinien liegen bei $E(I_9) = 3,3564 \text{ eV}$ und $E(I_6) = 3,3606 \text{ eV}$.

Alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren sind anhand dieser schwarzen Markierungslinien horizontal verschoben, um so die Wellenlängeneichung entlang der x-Achse zu korrigieren. Auffallend ist die Ausbildung der Linien 3,3593 eV und 3,3596 eV (rote Markierung) bei mit N-dotierter oder In-N-kodotierter Probe.

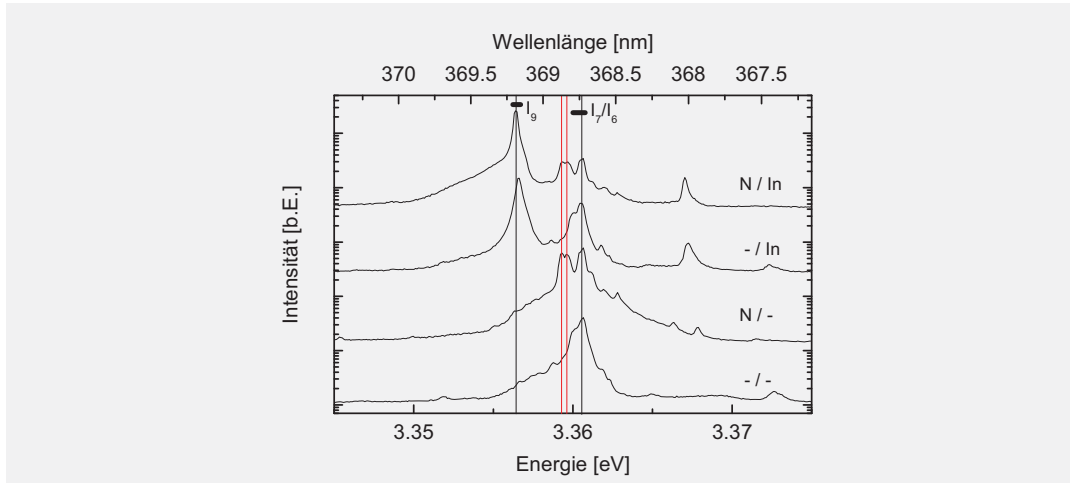


Abbildung 7.23 PL-Spektren von ZnO, ZnO:N, ZnO:In und ZnO:In:N; getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei 4 K; zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben; Markierungslinien: schwarz bei $E(I_9) = 3,3564$ eV und $E(I_6) = 3,3606$ eV, rot bei 3,3593 eV und 3,3596 eV.

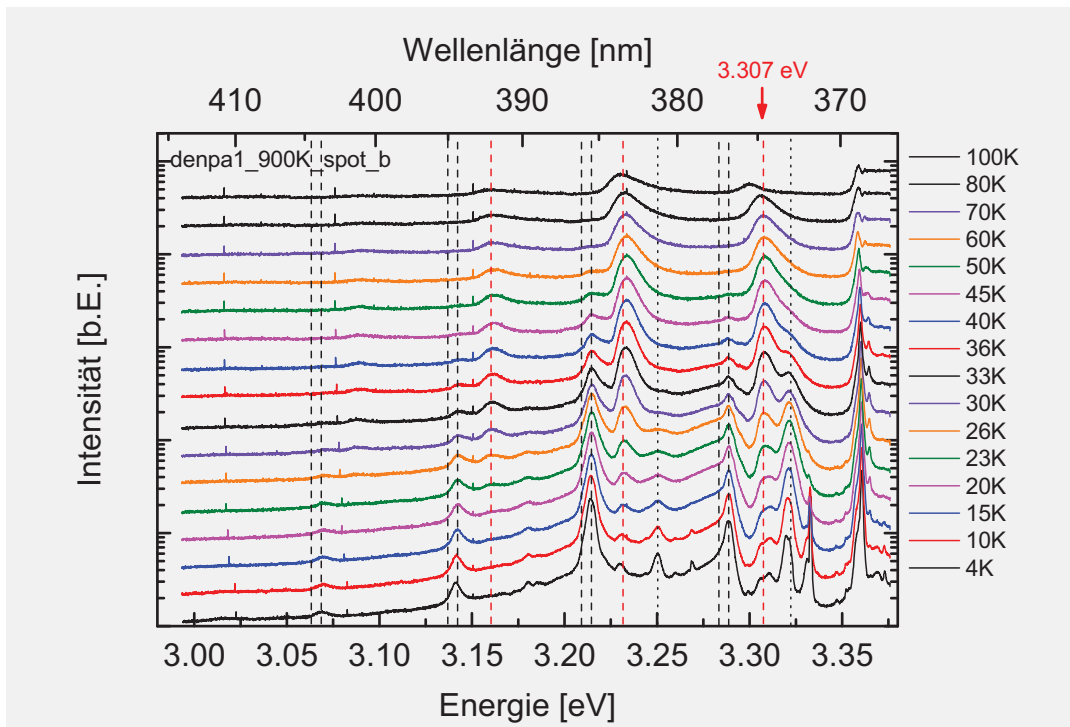


Abbildung 7.24 PL-Spektren von ZnO (nominell undotiert); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

Zunächst ist in Abbildung 7.24 das PL-Spektrum von nominell undotiertem ZnO nach Tempern bei 900 K für 30 min, gemessen von 4 K bis 100 K, abgebildet. Zum besseren Vergleich sind in den Abbildungen einige Markierungen gesetzt. Der Abstand zwischen den gestrichelten Linien in schwarz oder rot und den gepunkteten Linien entspricht der Energie eines Phonons, welche 71 - 76 meV beträgt. In der Literatur wird der Bereich $\text{LO-E}_{\text{Phonon}}$ mit 71 - 73 meV [morkoç2009] angegeben, wobei auch 60 meV als ein Wert für die Phononenenergie erwähnt wird [shan2005]. Die Angabe eines Bereiches 71 - 73 meV liegt entweder an der schwachen Intensität der Linien oder an ihrer Breite und somit an der Schwierigkeit der eindeutigen Identifizierung von einzelnen Linien.

Auffällig ist, dass im gemessenen Bereich $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$ die Intensitäten der Linien der rot-gestrichelten Markierung (3,307 eV/ 3,232 eV/ 3,160 eV) mit höherer Temperatur zunehmen, wohingegen bei der schwarz-gestrichelten (3,289 eV/ 3,215 eV/ 3,142 eV/ 3,068 eV) und der gepunkteten (3,322 eV/ 3,250 eV) Markierung eine Abnahme der Intensität zu verzeichnen ist. Dieser Verlauf ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen aus der Literatur.

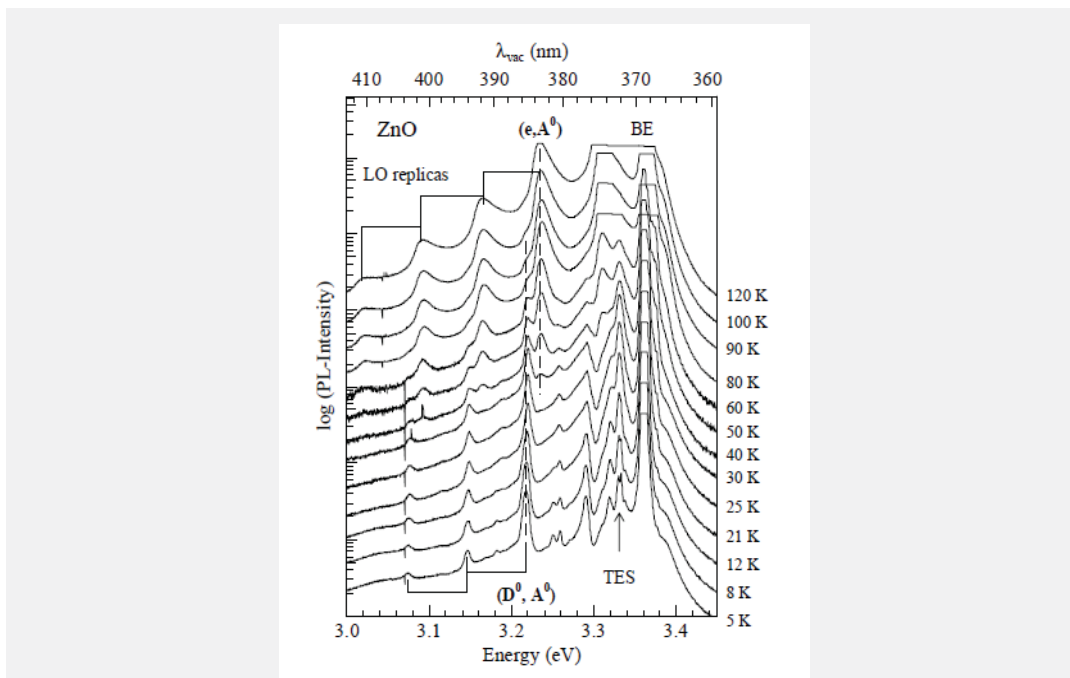


Abbildung 7.25 PL-Spektren an ZnO bei $5\text{ K} < T < 120\text{ K}$; zwischen 30 K und 100 K nimmt der DAP bei 3,220 eV ab und der eA-Übergang bei 3,236 eV nimmt zu, die Sättigung der BE-Linien kommt durch Überbelichtung zustande [thonke2001].

Die Exzitonenlinien liegen bei etwa 3,36 eV und die in Abbildung 7.25 auftretenden Linien bei 3,220 eV werden als DAP (Donator-Akzeptor Paar) -Übergang und die bei 3,236 eV als eA (Band-Akzeptor) -Übergang identifiziert [thonke2001]. Die Differenz

von 16 meV deckt sich mit ΔE zwischen den schwarz- und rot-gestrichelten Markierungen aus Abbildung 7.24. Das typische Verhalten dieser Linien bei zunehmender Messtemperatur ist ein Hinweis darauf, dass durch leichtere thermische Ionisierung der Donatoren DAP-Übergänge verschwinden und eA-Übergänge zunehmen. Demnach können die Linien aus Abbildung 7.24 gezeigten Spektren wie folgt interpretiert werden; die rot-gestrichelte Markierung entspricht eA-Übergängen und die schwarz-gestrichelte Markierung DAP-Übergängen.

Im Gegensatz zu der Zuordnung aus [thonke2001] werden diese Linien bei 3,220 eV und 3,236 eV in [shang2005] und [wang2003b] (Abbildung 7.26) Phononenrepliken (2LO) zugeordnet. Die erste Phononenreplik bei 3,306 eV (100 K) aus [wang2003b] entspräche der Linie bei 3,307 eV (100 K) aus Abbildung 7.24. Ungeachtet der Gültigkeit der Zuordnung stimmt der Verlauf der in dieser Arbeit gezeigten Messungen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$ mit der Literatur gut überein.

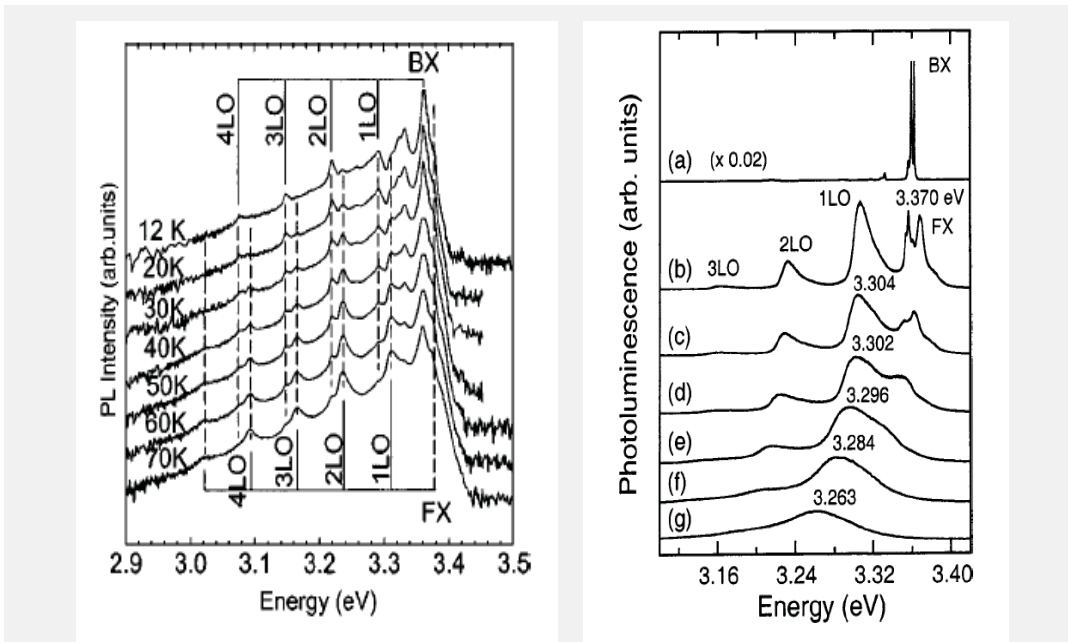


Abbildung 7.26 links: PL-Spektren an ZnO bei $12\text{ K} < T < 70\text{ K}$; gestrichelte Linien dienen zur Markierung der Phononenrepliken der freien (BX) und gebundenen (FX) Exzitonen [shan2005] und rechts PL-Spektren an ZnO bei $4,8\text{ K} < T < 290\text{ K}$; b) 1 LO bei 3,306 eV [wang2003b].

Als nächster Schritt folgen Berechnungen der Ionisationsenergien für Donatoren und Akzeptoren E_D und E_A anhand Abbildung 7.24

$$E_D = \left[E(e^-A) - \frac{1}{2}k_B T \right] - E(DA) + \alpha \sqrt[3]{N_{D,A}} \quad (6.5)$$

$$\text{und} \quad E_A = E_{BL} - E_D - E(DA) + \alpha \sqrt[3]{N_{D,A}}, \quad (6.6)$$

wobei $E_{BL}(2\text{ K}) = 3,438\text{ eV}$, $\alpha(\text{ZnO}) = 2,7 \times 10^{-8}\text{ eVcm}$ [reuss2004] eine materialabhängige Konstante und $N_{D,A}$ die Majoritätsladungskonzentrationen sind. Die Konzentrationen $N_{D,A}$ sind nicht genau bekannt, können jedoch mit $N_D \approx 1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ [siehe Kapitel 7.3] und $N_A \approx 1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden. Somit ergeben sich für eine nominell undotierte ZnO-Probe $E_D = 29,5\text{ meV}$ und $E_A = 194\text{ meV}$. In der Literatur wird für intrinsische Akzeptoren der Wert von E_A mit 195 meV angegeben [zeuner2004].

In Abbildung 7.27 sind PL-Spektren von ZnO, dotiert mit In (80 keV , $24,4\text{ nm}$, 10^{12} cm^{-2}) und getempert bei 900 K für 30 min , gemessen von 4 K bis 100 K , abgebildet. Werden die doppelt schwarz-gestrichelten Markierungen ($3,289\text{ eV}$ und $3,284\text{ eV}$ | $3,215\text{ eV}$ und $3,209\text{ eV}$ | $3,142\text{ eV}$ und $3,137\text{ eV}$ | $3,068\text{ eV}$ und $3,063\text{ eV}$) in eine rechte und eine linke Linie unterschieden, so wird bei der mit Indium dotierten Probe eine Rotverschiebung der DAP-Linie deutlich und nach (6.5) entspricht die Ionisierungsenergie $34,8\text{ meV}$. Im Vergleich zu Abbildung 7.24 (nominell undotierte Probe) dominiert bei Indium dotierter ZnO-Probe jeweils die linke Linie.

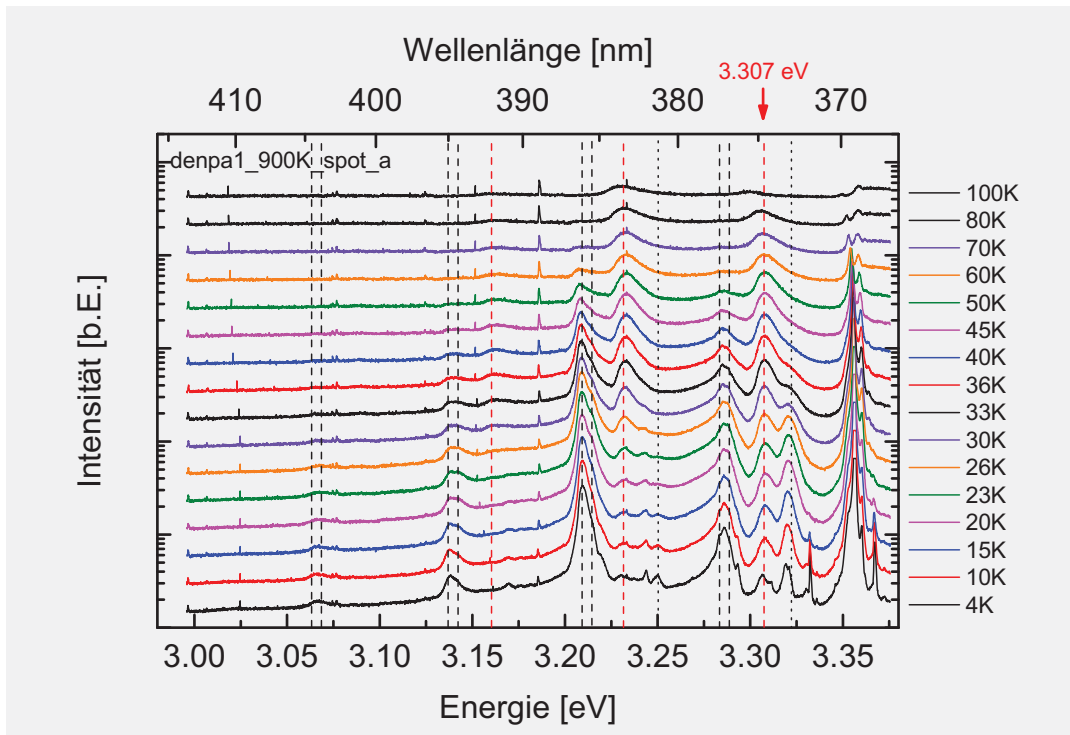


Abbildung 7.27 PL-Spektren von ZnO:In (dotiert mit In (80 keV , $24,4\text{ nm}$, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

In Abbildung 7.28 sind die Spektren für ZnO, ZnO:N, ZnO:In:N und ZnO:In nach Tempern bei 900 K für 30 min zusammengefasst, gemessen bei 4 K , 23 K , 45 K und 70 K . Die linke Linie bei $3,209\text{ eV}$ erscheint nur bei Indium dotierter Probe und ist somit

eindeutig dem Indium zuzuordnen. Bei der Linie 3,215 eV ist es unklar, um welchen intrinsischen Donator es sich handelt. Ebenso gibt es in der Literatur keinen eindeutigen Hinweis, welcher Akzeptor an diesen DAP-Übergängen beteiligt ist. Es wird vermutet, dass es sich beim intrinsischen Donator um Wasserstoff und beim Akzeptor um Stickstoff handelt [thonke2001].

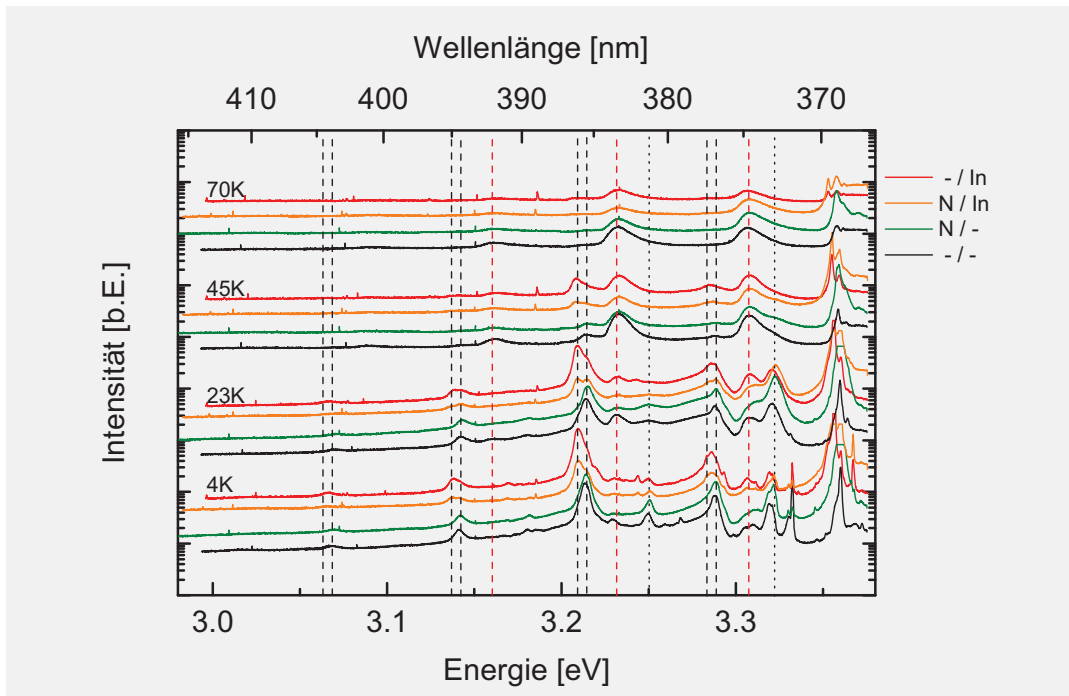


Abbildung 7.28 PL-Spektren von ZnO, ZnO:N, ZnO:In:N und ZnO:In; getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $T = 4\text{ K}$, 23 K, 45 K und 100 K, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

Zur Untersuchung des Ausheilverhaltens der beiden Linien im Bereich 3,20 eV und 3,22 eV sind die PL-Spektren in Abbildung 7.29 nach Tempern bei 900 K, 1000 K und 1200 K für 30 min, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$ für ZnO, ZnO:In, ZnO:N, ZnO:In:N dargestellt. Alle Spektren haben gemeinsam, dass mit zunehmender Messtemperatur die Intensität der beiden Linien bei 3,209 eV und 3,214 eV abnimmt. Zwischen den Spektren in a) (ZnO) und b) (ZnO:N) gibt es keine signifikanten Unterschiede. Es existiert nur die rechte Linie bei 3,214 eV. Somit ist der Einfluss des N nicht sichtbar. In c) (ZnO:In) ist bei 900 K und 1000 K die linke Linie bei 3,209 eV dominant und verschwindet bei 1200 K. Wird diese Linie dem Donator Indium zugeordnet, so kann ihr Verschwinden bei höheren Temperaturen so interpretiert werden, dass ein Tempern bei 1200 K zur Diffusion von In in Richtung Probeninneres führt. Damit nimmt die In-Konzentration im Bereich der Eindringtiefe des Anregungslichtes ab. In d) (ZnO:In:N) ist zu beobachten, dass die Intensität der linken Linie mit zunehmender Ausheiltemperatur an Dominanz gegenüber der rechten Linie gewinnt.

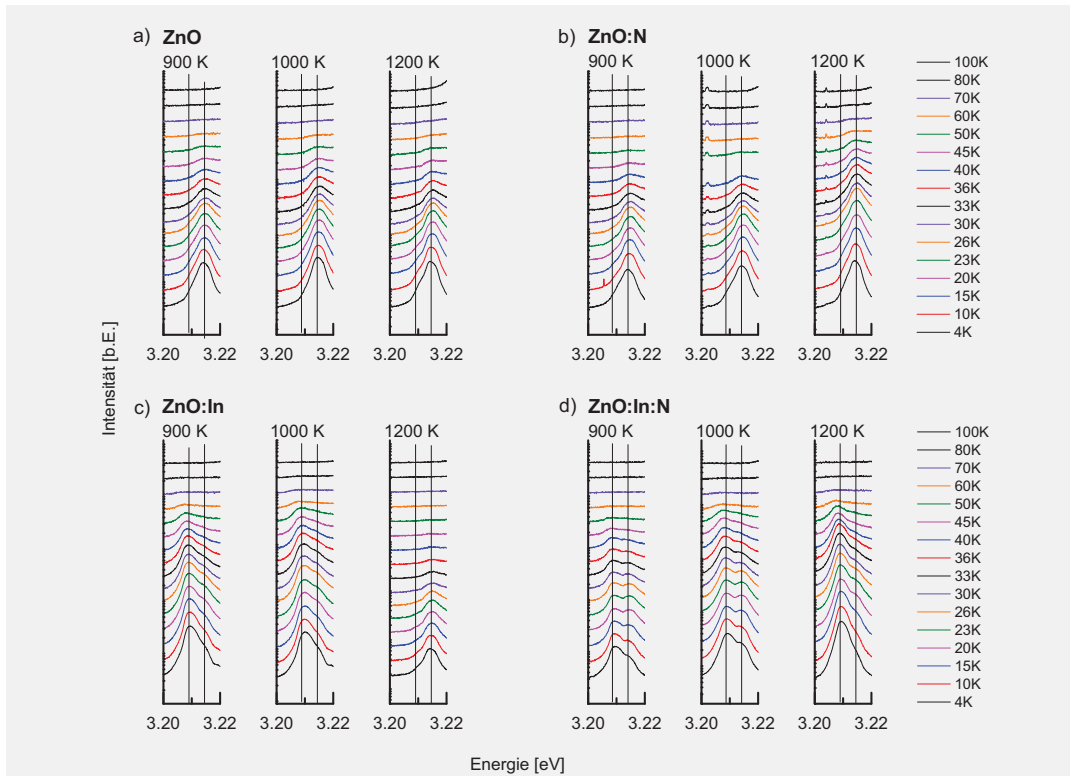


Abbildung 7.29 PL-Spektren von ZnO im Energiebereich 3,20 eV bis 3,22 eV nach Tempern bei 900 K, 1000 K und 1200 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$ a) ZnO, b) ZnO:N, c) ZnO:In und d) ZnO:In:N; zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

Es kann festgehalten werden, dass die Linie bei 3,209 eV nur bei Indium dotierter oder In-N kodotierter ZnO-Probe zusehen ist, wobei diese Linie nach Tempern bei 1200 K nur nach der Kodotierung nicht verschwindet. Dies ist ein Hinweis auf eine In-N-Wechselwirkung, die eine Diffusion des Donators verhindert. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Diffusionsmessungen. Obwohl N tiefer implantiert wird, überlagern sich die Profile beider Elemente nach Tempern bei 1073 K für 1 h [park2003]. Analog dazu zeigen, wie in Kapitel 7.1 erwähnt, Messungen mit der Radio-Tracer-Methode, dass das Indium ohne Kodotierung deutlich weiter diffundiert als bei einer Kodotierung. Die PL-Experimente deuten somit auf eine Wechselwirkung zwischen N und In. Der Einfluss von Akzeptoren auf den Donator In wird später noch durch Untersuchungen des Exzitonenbereichs deutlich [Abbildung 7.23]. In diese Reihe passen auch die PAC-Messungen sehr gut (Kapitel 7.2.2). Diese zeigen auf atomarer Ebene, dass sich bei einer bestimmten Ausheiltemperatur In-Akzeptor-Komplexe bilden, die im Falle von N bei 1200 K verschwinden. Die Tatsache, dass man in der PL-Spektroskopie im Gegensatz zu den PAC-Messungen bei höheren Ausheiltemperaturen noch Signale sieht, ist darauf zurückzuführen, dass die an der Rekombination teilnehmenden Donatoren und Akzeptoren nicht in der unmittelbaren Nachbarschaft sein müssen.

Die vollständigen Spektren zu Abbildung 7.29, Spektren zu ZnO:P und ZnO:In:P, ZnO:As und ZnO:In:As, sowie ZnO:Sb und ZnO:In:Sb sind im Anhang (9.3.2) zu finden. Da der Verlauf der Spektren für alle untersuchten Akzeptoren (N, P, As und Sb) ähnlich ist, werden die einzelnen Spektren hier nicht diskutiert.

In Abbildung 7.30 sind aufgrund einer Besonderheit die Spektren von a) ZnO:In:As und b) ZnO:As im Bereich von 3,30 eV bis 3,35 eV dargestellt. Im Gegensatz zu anderen Spektren nach Kodotieren verschwindet bei den As dotierten Proben die Linie bei 3,33 eV sowohl bei ZnO:As als auch bei ZnO:In:As statt bei 15 K bei einer Messtemperatur von 60 K. Die Ursache dieser Linie bei 3,33 eV scheint unklar zu sein und ihre Natur in der Literatur nicht verstanden. Sie wird als an einen Defekt gebundenes Exziton (DBX oder DD) [meyer2004, johnston2011] beschrieben.

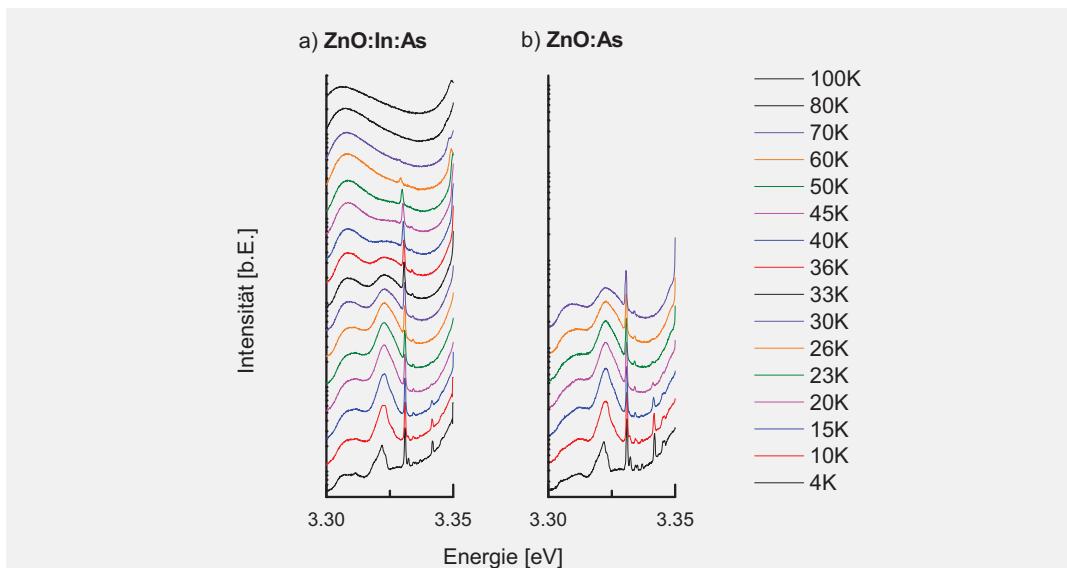


Abbildung 7.30 PL-Spektren von ZnO getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$, a) ZnO:In:As (dotiert mit As (120 keV , $44,8\text{ nm}$, 10^{12} cm^{-2}) und In (80 keV , $24,4\text{ nm}$, 10^{12} cm^{-2}) und b) ZnO:As (dotiert mit As (120 keV , $44,8\text{ nm}$, 10^{12} cm^{-2}); zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

Zur Identifizierung von Linien im Spektrum eignet sich PL-Spektroskopie mit radioaktiven Isotopen. Hierbei wird nach Dotierung mit einem radioaktiven Isotop bei einer Messung über einen Zeitraum von mehreren Halbwertszeiten je nach Isotop und Wirtsgitter eine Abnahme oder Zunahme der Intensität der jeweiligen Linie beobachtet. Da eine Korrelation der Intensität der beobachteten Linie zur Halbwertszeit des entsprechenden Isotops gegeben ist, kann die zu identifizierende Linie mit Sicherheit einem Isotop zugeordnet werden. Dazu finden im Folgenden Untersuchungen an ZnO:In:As-Proben statt. Hierzu zeigt Abbildung 7.31 die PL-Spektren bei 4 K und 30 K nach 0, 1 und 2 Halb-

wertszeiten von $^{70}\text{As}/^{70}\text{Ge}$ nach Dotierung von ZnO mit In (40 keV, 14,7 nm, 10^{12} cm^{-2}) und $^{70}\text{As}/^{70}\text{Ge}$ (50 keV, 21 nm, 10^{11} cm^{-2}) und Ausheilen der Strahlenschäden bei 900 K für 15 min. ^{70}As zerfällt mit einer Halbwertszeit von 52,5 min zu ^{70}Ge . Sollte As der Grund für das Erscheinen der Linie bei 3,33 eV aus Abbildung 7.30 sein, sollte diese mit der entsprechenden Zeitkonstante verschwinden. Unerfreulicherweise ist bei dieser Messung die Linie bei 3,33 eV nicht zu sehen (Abbildung 7.31), da der Exzitonenbereich durch hohe Belichtungszeiten zu stark übersättigt. Somit ist anhand dieser Messung eine Aussage über den Zusammenhang zwischen erwähnter Linie bei 3,33 eV und As nicht möglich.

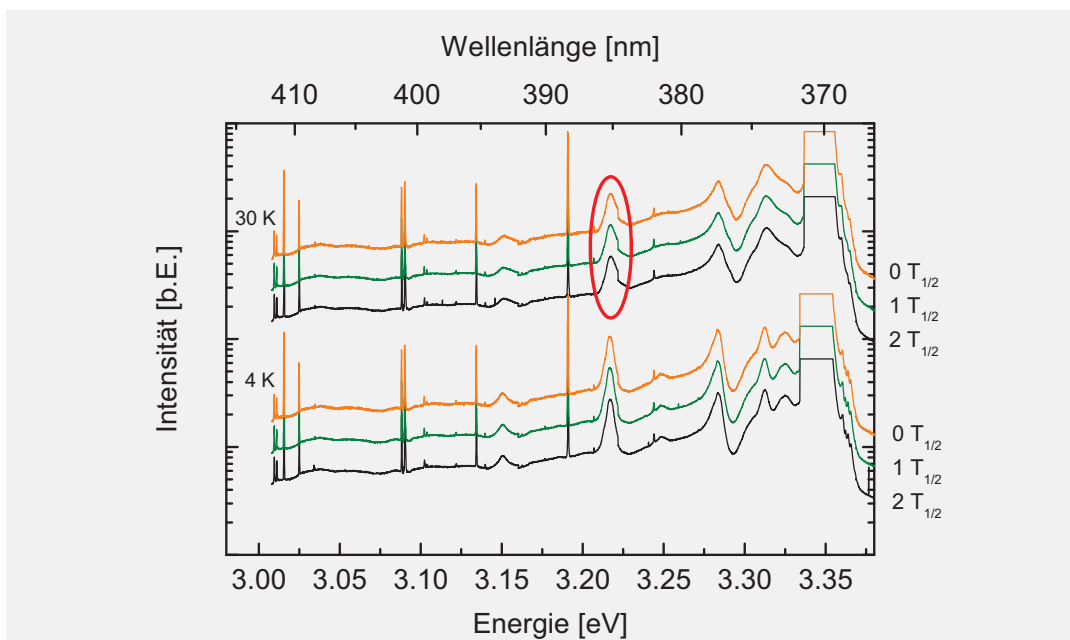


Abbildung 7.31 PL-Spektren von ZnO:As (dotiert mit ^{70}As (50 keV, 21 nm, 10^{11} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$, die scharfen Linien unterhalb von 3,2 eV sind aufgrund von Streuungen Artefakte.

Eine weitere Frage ist, ob As als Akzeptor bei den DAP-Übergängen in Betracht kommt (rote Markierung in Abbildung 7.31). Die Messungen zeigen keine Änderung des Spektrums nach 2 Halbwertszeiten sowohl bei 4 K als auch bei 30 K. Diese PL-Spektroskopie mit radioaktivem ^{70}As gibt keinen Hinweis auf eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Linien zu Arsen, was wahrscheinlich an der geringen As Konzentration liegen dürfte. Ursache hierfür könnte eine Kontamination des Implantationsstrahls mit einem isobaren stabilen Element sein. Der gemessene Strom von 10 pA während der Implantation dieser Probe sollte erfahrungsgemäß um einen Faktor 5 niedriger sein, falls der Implantationsstrahl im wesentlichen ^{70}As enthält. Somit kann von einer starken ^{70}Ge Kontamination ausgegangen werden. Dies hieße abgeschätzt eine effektive Arsendosis von etwa $2 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$, was an der unteren Grenze der Empfindlichkeit der PL-Spek-

trioskopie liegt. Längere Implantationszeiten ergeben aufgrund der Halbwertszeit des verwendeten radioaktiven Isotops keinen Sinn.

Zum Abschluss der PL-Messreihe wird der Exzitonenbereich untersucht. In Abbildung 7.32 sind in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur die PL-Spektren der jeweiligen Exzitonenbereiche nach Tempern bei 900 K, 1000 K, 1200 K und 1400 K für 30 min, gemessen bei 4 K für ZnO, ZnO:In, ZnO:N, ZnO:In:N dargestellt. Radioaktive PL-Messungen zeigen eine eindeutige Zuordnung der I_9 -Linie zum Indium [müller2007, johnston2011p]. Nach der Implantation von ZnO mit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ und nach Tempern unter Luft bei 973 K für 45 min nimmt die Intensität der I_9 -Linie mit der entsprechenden Zeitkonstante entsprechend der Halbwertszeit im PL-Spektrum ab [müller2007]. Wird hingegen ZnO mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ implantiert und unter Luft bei 1073 K für 20 min getempert, so ist eine Zunahme dieser Linie zu sehen [johnston2011p]. Diese dem Indium zugeordnete Linie erscheint in Abbildung 7.32 nicht in ZnO und ZnO:N, sondern nur in ZnO:In und ZnO:In:N. Bei zunehmender Ausheiltemperatur verschwindet diese I_9 -Linie, wobei bei einer Kodotierung (ZnO:In:N) diese Linie nicht verschwindet.

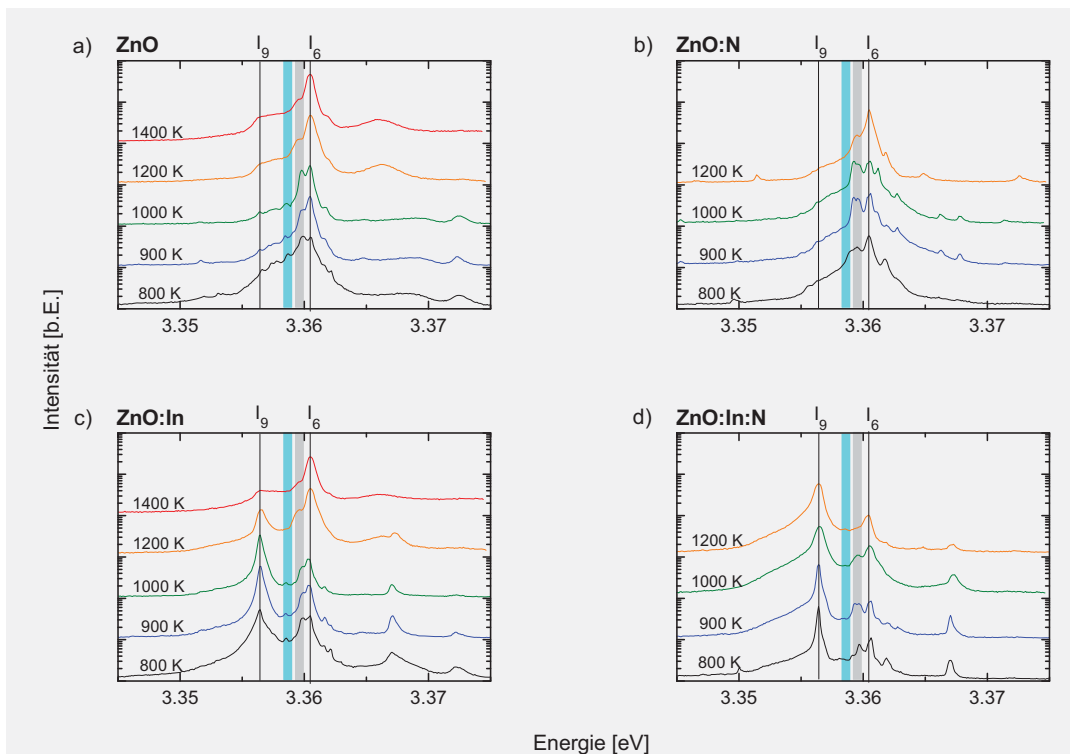


Abbildung 7.32 PL-Spektren von ZnO nach Tempern bei 900 K, 1000 K, 1200 K und 1400 K für 30 min unter Luft, gemessen bei 4 K a) ZnO; b) ZnO:N; c) ZnO:In und d) ZnO:In:N; Markierungen bei I_6 : 3,3605 eV und I_9 : 3,3564 eV, Bereich 3,3592 eV - 3,3598 eV für I_8 dunkelgrau schattiert, Bereich 3,3583 eV - 3,3590 eV türkis schattiert; zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen aus Abbildung 7.29 und ist ein Hinweis darauf, dass N das Diffundieren von In weiter in das Probeninnere verlangsamt oder gar verhindert, welches für eine In-N-Wechselwirkung spricht. Eine weitere Linie, die in Abbildung 7.32 auch nur bei Indium dotierten Proben erscheint, ist die I_2 -Linie (3,367 eV). Diese wird eventuell auch dem Indium zugeordnet [johnston2011p].

Der in Abbildung 7.32 dunkelgrau schattierte Bereich 3,3592 eV - 3,3598 eV wird in der Literatur der I_8 -Linie zugeordnet [Tabelle 7-5]. Die Linie bei 3,3585 eV im türkis schattierten Bereich 3,3583 eV - 3,3590 eV wird nur in ZnO und ZnO:In beobachtet und ist in der Literatur nicht verzeichnet. Alves identifiziert eine Linie bei 3,358 eV als die I_9 -Linie [Tabelle 7-5]. Jedoch erscheint in Abbildung 7.23 diese Linie (3,358 eV) im türkis schattierten Bereich gleichzeitig mit der I_9 -Linie.

Zur Vervollständigung sind in Abbildung 7.33 PL-Spektren von a) ZnO:P, ZnO:As und ZnO:Sb und b) ZnO:P:In, ZnO:As:In und ZnO:Sb:In nach Tempern bei 900 K für 30 min dargestellt. Wie zu erwarten, erscheint die I_9 -Linie nur bei Proben mit einer In-Dotierung. Nur im Falle von ZnO:As sind in diesem Bereich einige Linien zu sehen, welche im Vergleich zu ZnO:In:As weniger ausgeprägt sind. Dies könnte daran liegen, dass der Messort auf der Probe nicht optimal gewählt ist, so dass eventuell auch die Erfassung von In bei der Anregung nicht ausgeschlossen ist.

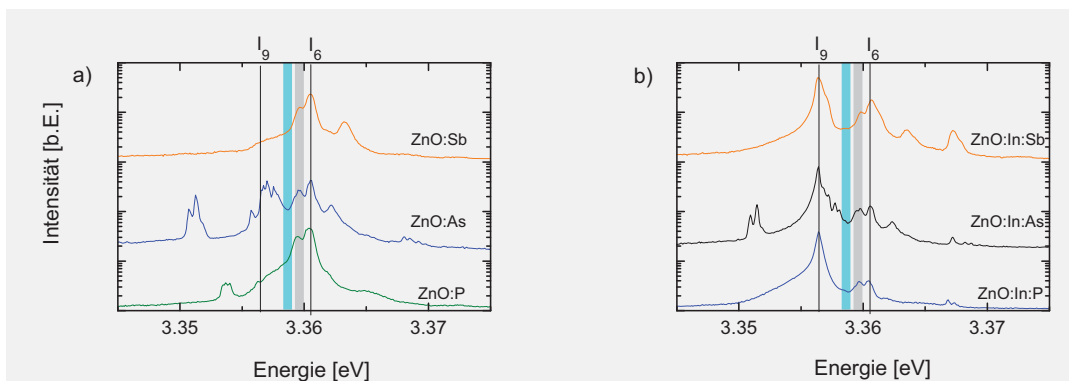


Abbildung 7.33 PL-Spektren von ZnO nach Tempern bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei 4 K a) ZnO:V; b) ZnO:V:In mit V: P, As, Sb; Markierungen bei I_6 : 3,3605 eV und I_9 : 3,3564 eV, Bereich 3,3592 eV - 3,3598 eV für I_8 dunkelgrau schattiert, Bereich 3,3583 eV - 3,3590 eV türkis schattiert; zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

7.5 PAC-Messungen mit der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$

Eine andere Möglichkeit zur p-Typ Dotierung von ZnO ist das Dotieren mit Li, das als ein Gruppe-I Element auf einem Zn-Platz ein Akzeptor ist. Hall-Effekt-Messungen an Li dotierten ZnO-Filmen weisen auf ein p-Typ Verhalten mit einer erreichbaren Ladungsträgerkonzentration von 10^{17} cm^{-3} hin [zeng2006]. Diese elektrische Eigenschaft bleibt auch nach einem Monat nahezu unverändert, was auf eine zeitlich stabile p-Dotierung von ZnO-Filmen deutet. Gruppe-VII Elemente wie Brom wirken auf einem O-Platz als ein Donator. Somit wären bei einer Kodotierung mit einem Gruppe-I Element die Bildung von Br-Akzeptor-Komplexe denkbar. Solch eine Komplexbildung sollte mit der Methode der PAC (Perturbed Angular Correlation) mit dem radioaktiven Isotops $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ zu messen sein, sofern nach dem Zerfall von ^{77}Br zu ^{77}Se keiner der am Komplex beteiligten Partner wegdiffundiert, so dass die Störung noch erhalten bleibt.

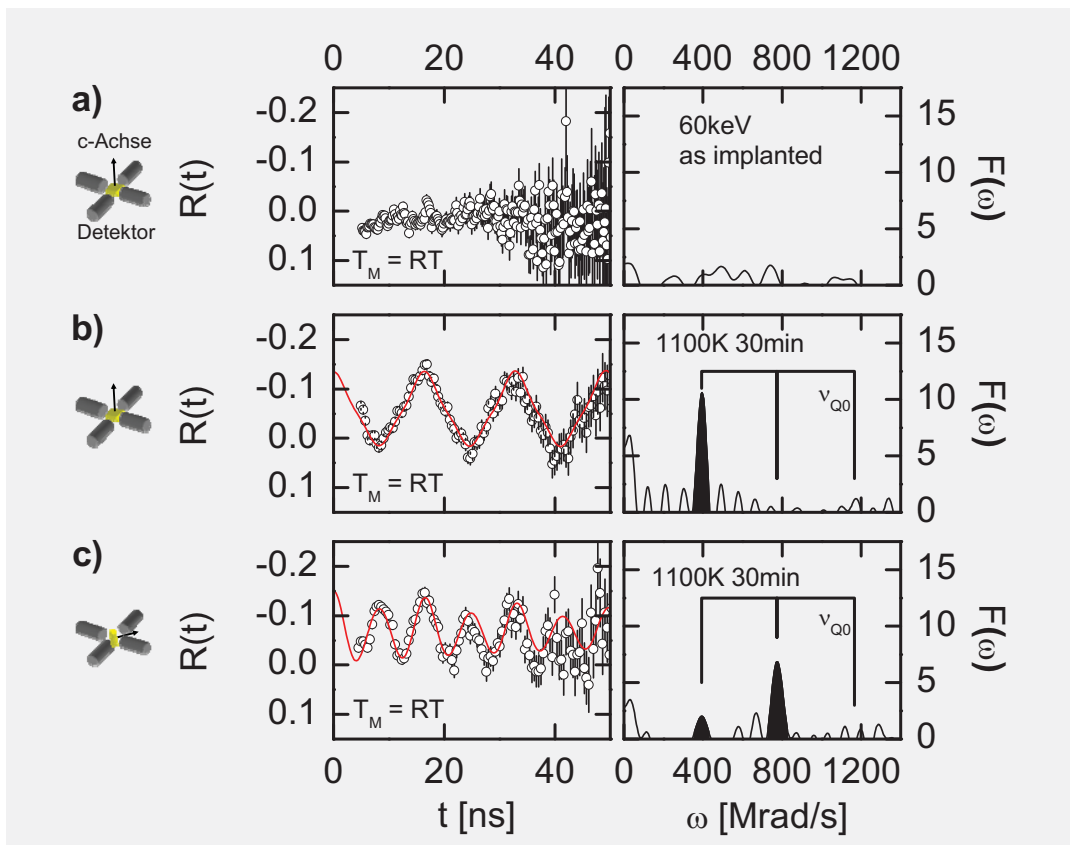


Abbildung 7.34 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO (implantiert mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ @ 60 keV); gemessen bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene a) wie implantiert, b) nach Tempern bei 1100 K für 30 min und c) mit der c-Achse in der Detektorebene.

7.5.1 Messung des EFG am O-Platz

Zunächst wird der EFG am O-Platz mit der PAC-Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ untersucht und temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Dazu zeigt Abbildung 7.34 a) die PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte nach der Implantation von ^{77}Br mit der Energie 60 keV. Das Fehlen einer Modulation ist typisch für starke Strahlenschäden nach der Implantation. Wird die Probe bei 1100 K für 30 min getempert, werden die Strahlenschäden zum Teil ausgeheilt und ein EFG ($\nu_Q = (400 \pm 2 \text{ MHz})$, $\eta = 0$, $f = (43 \pm 1) \%$) erscheint. Der Wechsel der Dominanz von ω_1 zu ω_2 von b) mit c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach c) mit c-Achse in der Detektorebene zeigt, dass der EFG entlang der c-Achse orientiert ist.

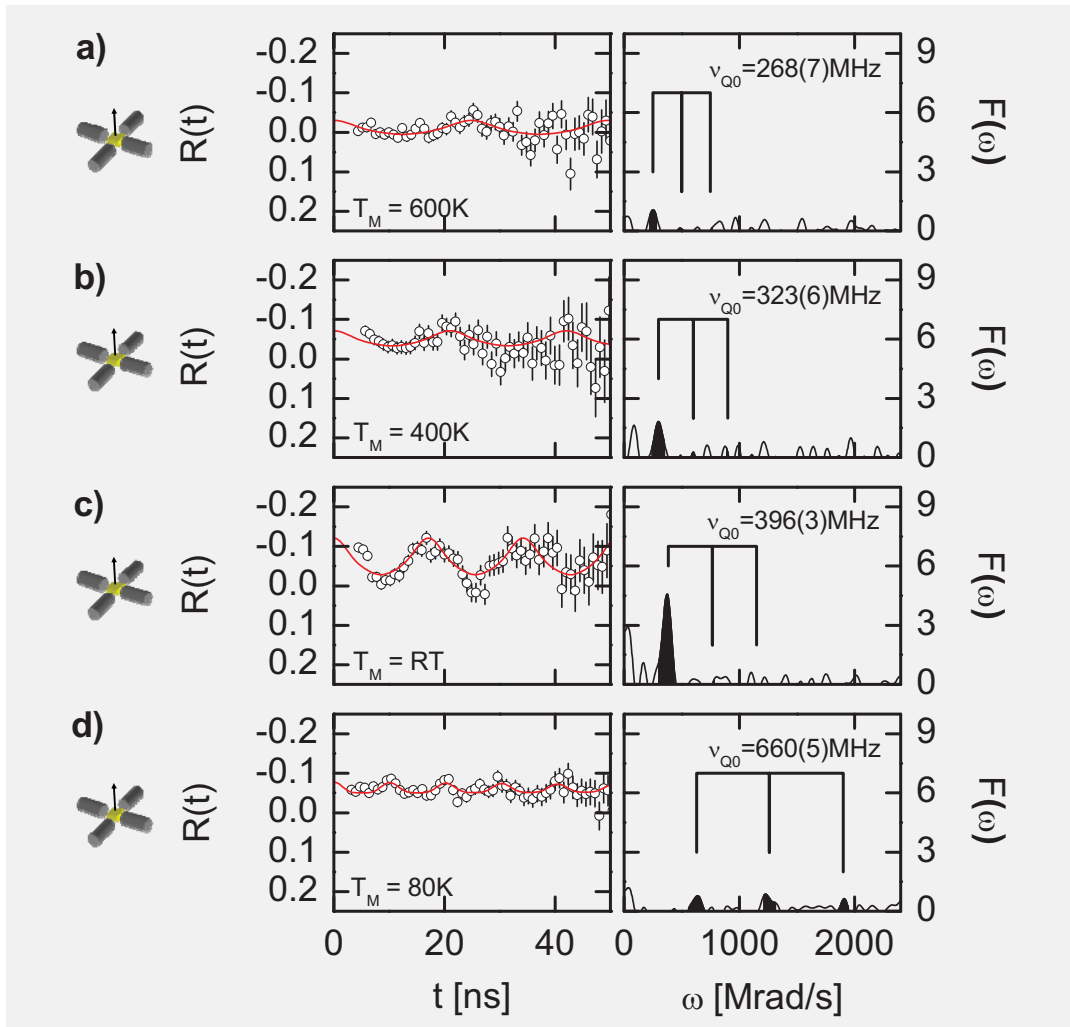


Abbildung 7.35 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO (implantiert mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ @ 60 keV); gemessen nach Tempern bei 1200 K für 30 min mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene bei Messtemperatur a) 600 K, b) 400 K, c) Raumtemperatur außerhalb des Ofens und d) 80 K.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des beobachteten EFG von der Messtemperatur zeigt Abbildung 7.35 die PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte von ZnO nach der Implantation von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ mit einer Energie von 60 keV und nach Tempern bei 1200 K für 30 min mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene bei den Messtemperaturen a) 600 K, b) 400 K, c) Raumtemperatur und d) 80 K. Die starke Abnahme der Amplitude bei a), b) und d) kann die Folge der Absorption der γ -Strahlung durch den PAC-Ofen bzw. den Kryostaten sein. Ungeachtet der kleinen Amplituden der Signale in a) b) und d) kann festgehalten werden, dass in Abbildung 7.35 die Frequenz des beobachteten EFG mit abnehmender Messtemperatur zunimmt. Um genaue Aussagen treffen zu können, könnten dies bezüglich ab initio Berechnungen in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit des EFG wie am Beispiel ^{111}Cd in Cd [torumba2006] durchgeführt werden. Auffällig in Abbildung 7.35 ist auch die starke Änderung des EFG von c) nach d), wobei eventuell auch die Orientierung des EFG sich ändert. Diese starke Änderung könnte mit einer Umladung des Br-Atoms zusammenhängen, falls nach dem Zerfall zu Se in der Halbwertszeit von 3,2 ps (Abbildung 4.11) des 3/2-Zustands die Konfiguration sich nicht ändert, da mit der PAC am Se gemessen wird.

7.5.2 Kodotierung mit Li oder mit Na

Messungen an ZnO anhand der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ deuten nach der Kodotierung mit Li oder mit Na auf eine In-Li- bzw. In-Na-Wechselwirkung [wolf1986]. Diese Untersuchungen deuten auf einen Alkali-O-In-Komplex hin. Sollten Gruppe-I Elemente auf einem Zn-Platz, die Akzeptoreigenschaften haben, und Br-Atome auf einem O-Platz, die Donatoreigenschaften haben, einen Komplex bilden und dieser nach dem Zerfall von ^{77}Br zu ^{77}Se noch bestehen, sollte es möglich sein den dazugehörigen EFG mit der PAC zu untersuchen.

Hierzu verlaufen die Messungen analog zur In-Akzeptor-Kodotierung. Zunächst wird ZnO mit Li (8 keV, 34 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) oder mit Na (30 keV, 35 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und im zweiten Schritt mit ^{77}Br (60 keV, 24 nm, 10^{11} cm^{-2}) dotiert. In Abbildung 7.36 und Abbildung 7.37 sind die PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte von ZnO:Li und von ZnO:Na mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Ausheilen für 30 min bei a) 750 K b) 800 K c) 900 d) 950 K und e) 1000 K gezeigt. Die Beobachtung ist, dass bei der Kodotierung sowohl mit Li als auch mit Na bei höheren Ausheiltemperaturen d) und e) der Gitter-EFG erscheint, jedoch keine weiteren EFG zu sehen sind, die auf die Bildung eines Defekt-Komplexes hinweisen. Dies deutet darauf hin, dass möglicherweise keine attraktive Wechselwirkung zwischen Br und Li bzw. zwischen Br und

Na existiert. Möglich ist auch, dass bei den benutzten Ausheiltemperaturen keiner der beiden Partner hinreichend schnell diffundiert oder die Gruppe-I Elemente so schnell ein- oder ausdiffundieren, dass es nicht zu einer Br-Akzeptor-Komplexbildung kommen kann.

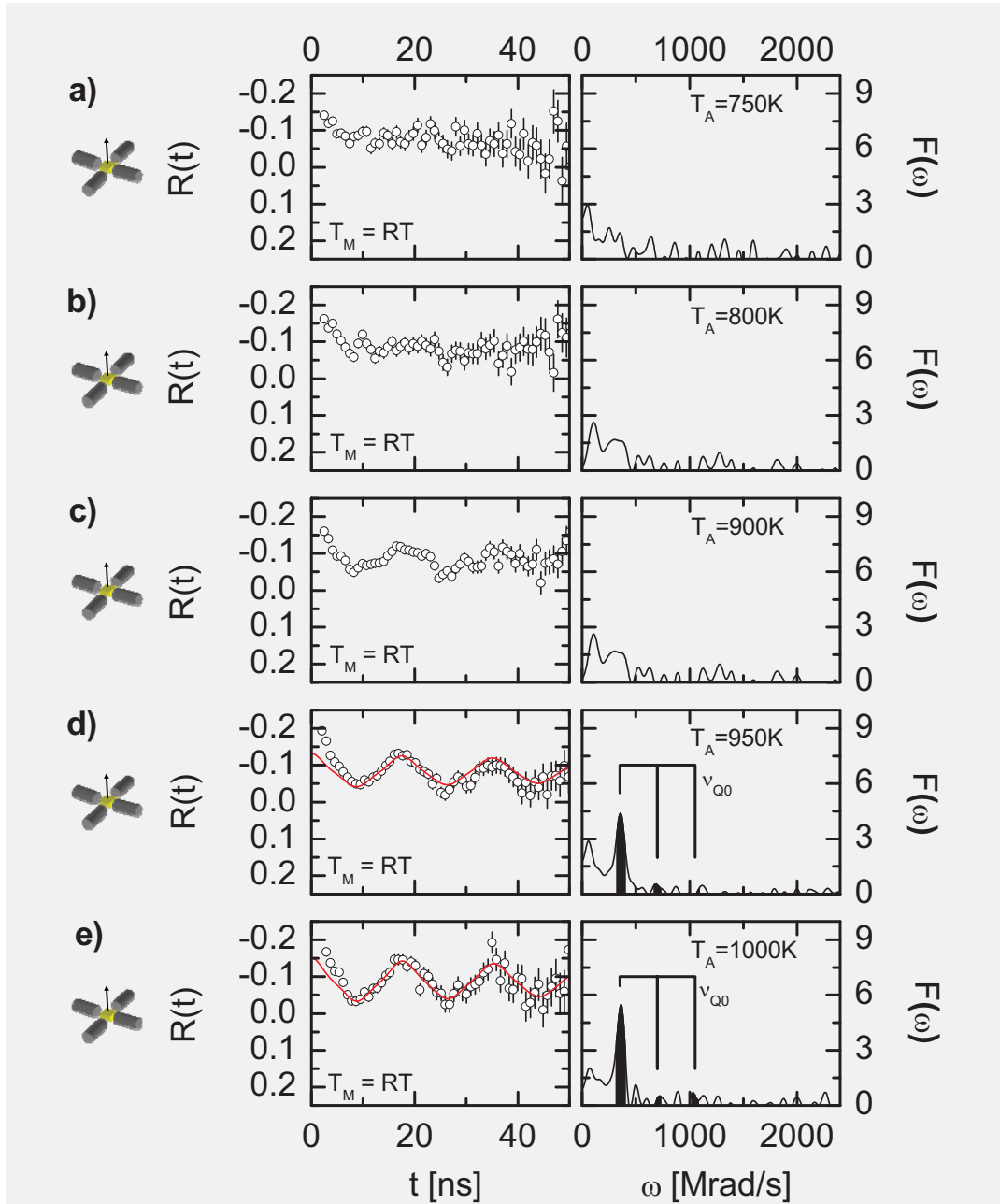


Abbildung 7.36 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:Li (ZnO dotiert Li (8 keV, 34 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)); gemessen nach Implantation mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV, 24 nm) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern für 30 min bei a) 750 K, b) 800 K, c) 900 K, d) 950 K und e) 1000 K.

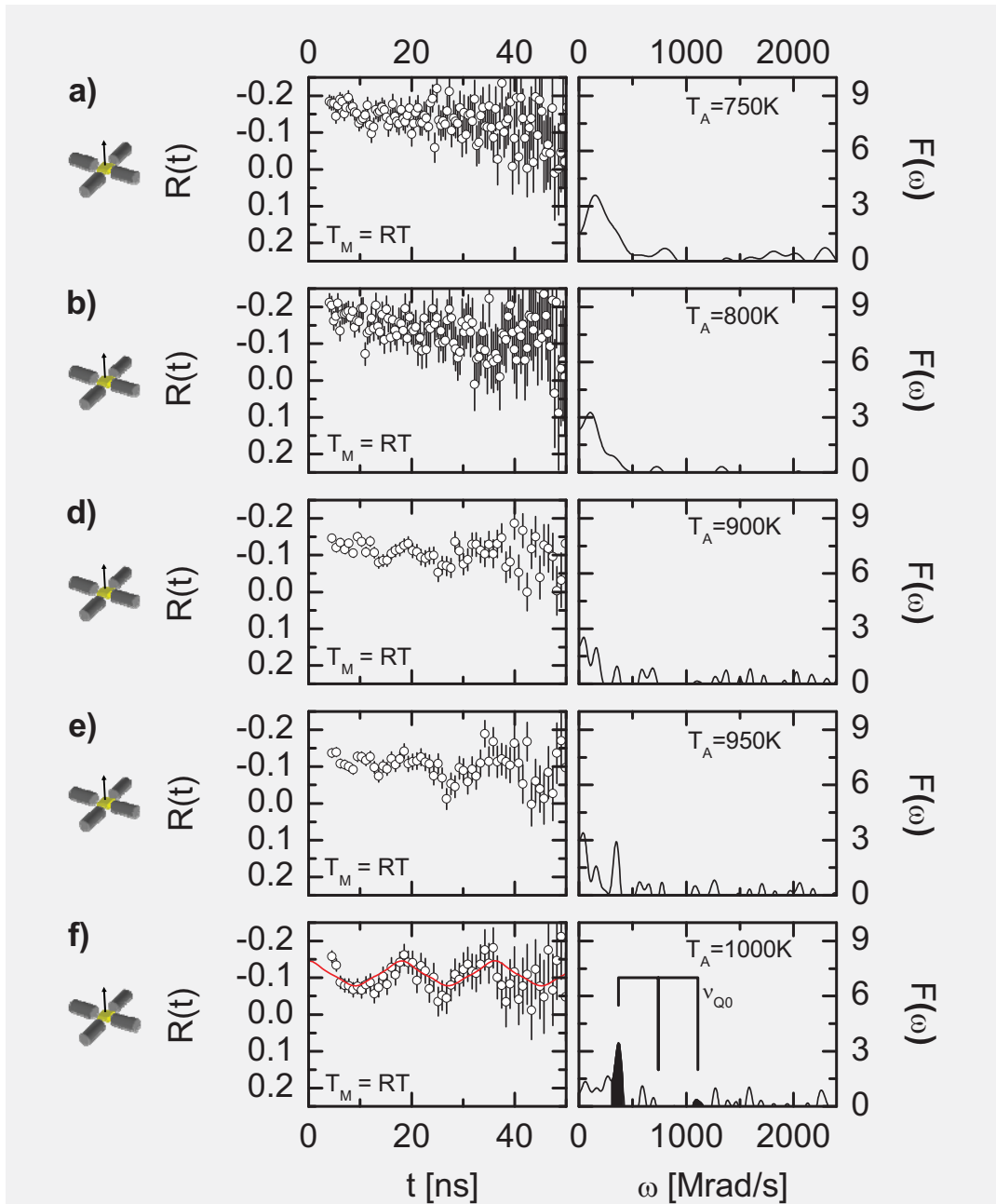


Abbildung 7.37 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:Na (ZnO dotiert mit Na (30 keV, 35 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)); gemessen nach Implantation mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV, 24 nm) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern für 30 min bei a) 750 K, b) 800 K, c) 900 K, d) 950 K und e) 1000 K.

7.5.3 Kodotierung mit N

Ein weiterer Ansatz die Löslichkeit der N-Atome zu verbessern ist die Kodotierung von ZnO mit Fluor und Stickstoff. Die Idee dabei ist, dass ein F-Atom auf einem O-Platz mit

zwei N-Atomen auf O-Plätzen eine Bindung eingeht und durch diese Bildung von F-N-Komplexen die Löslichkeit des Akzeptors verbessert werden soll [wen2011].

Br als ein Gruppe-VII Element auf einem O-Platz ist ein Donator und demnach wäre eine $\text{Br}_\text{O}-2\text{N}_\text{O}$ -Komplexbildung denkbar, dessen Nachweis mit der PAC-Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ möglich sein sollte. Allerdings sind in dieser Konstellation die Akzeptoren in der übernächsten Nachbarschaft zur PAC-Sonde und der resultierende EFG könnte zu klein für einen eindeutigen Nachweis sein. In der Literatur werden solche Komplexe mit übernächsten Nachbarn an mit Na und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ oder mit Li und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ kodotierten ZnO-Proben dokumentiert [wolf1986, deubler1992]. In diesem Kontext zeigt Abbildung 7.38 PAC-Spektren und die dazugehörigen Fouriertransformierte von ZnO nach der Dotierung mit N (20 keV, 35 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV, 24 nm, 10^{11} cm^{-2}). Nach dem Tempern für 30 min bei a) 800 K, b) 850 K und c) 900 K lässt sich im Rahmen der Messbarkeit ein EFG mit der Frequenz 400 MHz erkennen.

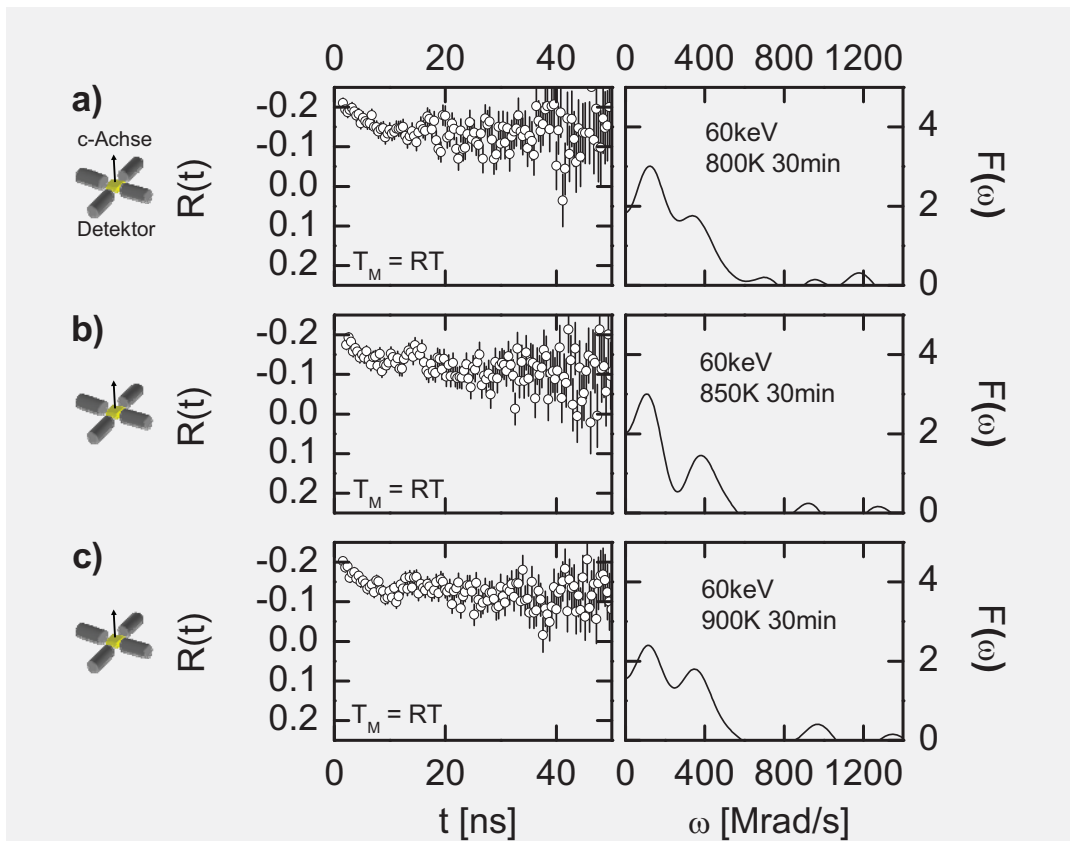


Abbildung 7.38 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:N (ZnO dotiert mit N (20 keV, 35 nm, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)); gemessen nach Implantation mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV, 24 nm, 10^{11} cm^{-2}) mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene nach Tempern für 30 min bei a) 800 K, b) 850 K und c) 900 K.

Zum Abschluss dieser Messreihe zeigt Abbildung 7.39 das PAC-Spektrum und die dazugehörige Fouriertransformierte von ZnO nach der Implantation der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV) und anschließender Kodotierung mit N (1200 K, 18 h) aus NH_4NO_3 . Auch nach dieser Vorgehensweise ist kein EFG zu beobachten.

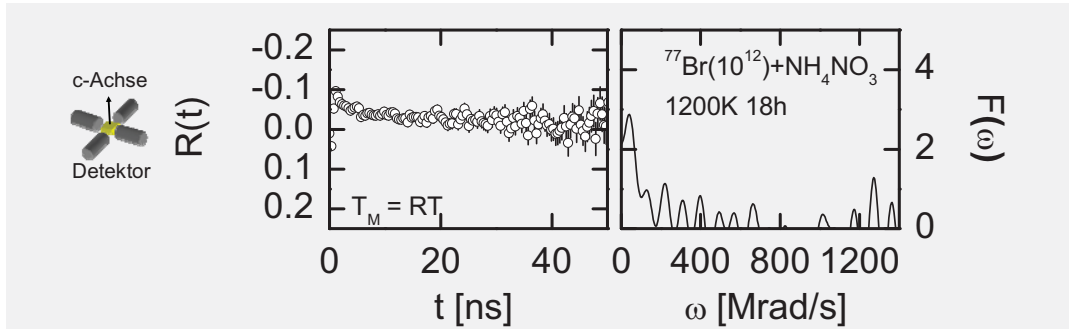


Abbildung 7.39 PAC-Spektrum (links) und die dazugehörige Fouriertransformierte (rechts) von ZnO:N (ZnO dotiert mit $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ (60 keV, 24 nm) dann mit N (1200 K, 18 h) mit NH_4NO_3 als Quelle für N); gemessen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene Raumtemperatur.

Die Tatsache, dass in dieser Versuchsreihe der Kodotierungen der beobachtete Gitter-EFG ($\nu_Q = 400$ MHz, $\eta = 0$) nicht deutlich zu erkennen ist, könnte an zu starker Störung des Gitters durch die Implantation und somit am nicht ausreichenden Ausheilprozesses liegen.

7.6 Diskussion

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen ist das Konzept, über die Kodotierung [yamamoto2001] bzw. Clusterdotierung [wang2003] die p-Dotierung von ZnO zu verbessern. Diese theoretischen Überlegungen, welche die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen voraussagen, sollen im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestätigt werden. Somit ist das Ziel dieser Arbeit der Nachweis von möglichen In-Akzeptor-Komplexen nach einer Kodotierung von ZnO durch strukturelle Untersuchungen auf atomarer Ebene mittels $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC). Die Ergebnisse dieser Messungen legen nahe, dass In als Donator auf einem Zn-Gitterplatz und die Akzeptoren N, P und Sb auf einem der benachbarten O-Plätze eingebaut werden. Der Gitterplatz wird wesentlich durch die Größe der Dotanden und der Wirtsatome bestimmt. Ein Vergleich der Ionenradien zeigt, dass aufgrund einer Fehlanpassung P, As und Sb nicht auf einem O-Platz, sondern auf einem Zn-Platz sein sollten [limpijumnong1992, park2002].

Dies sollte durch Emission-Channeling (EC) -Experiment [hofsäss1991, wahl1997] an As oder Sb dotiertem ZnO zu überprüfen sein. In einem EC-Experiment wird durch den Nachweis der Gitterführung der aus dem Kristallgitter beim radioaktiven Zerfall emittierten Teilchen (α , e^- , e^+ , Konversionselektronen) direkt der Gitterplatz des emittierenden Atoms bestimmt. Diese Technik erfordert allerdings, dass die emittierenden Atome nahe der Oberfläche lokalisiert sind. Dies kann durch Ionenimplantation erreicht werden.

Messungen mit der EC-Methode an ZnO:As [wahl2005] und ZnO:Sb [wahl2009] zeigen, dass ein bevorzugter Einbau von As bzw. Sb auf einem Zn-Platz stattfindet. Hierzu zeigt Abbildung 7.40 die Anteile der ^{73}As -Sonden, die substitutionell und interstitiell eingebaut sind und die Summe dieser Anteile in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur. Nach der Dotierung zerfällt ^{73}As (60 keV, 23,4 nm, $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) unter Elektroneneinfang zu $^{73\text{m}}\text{Ge}$, das mit einer Halbwertszeit von 499 ms weiter in den Grundzustand übergeht und dabei γ -Strahlung oder Konversionselektronen emittiert. Die Rückstoßenergie von 0,54 eV die dem ^{73}Ge übertragen wird, wird im Vergleich zur Gitterversetzungsenergie von etwa 60 eV sowohl für Zn-Atome als auch für O-Atome [locker1972] vernachlässigt, so dass der Gitterplatz von ^{73}As durch den Zerfall zu ^{73}Ge sich nicht verändert [wahl2005].

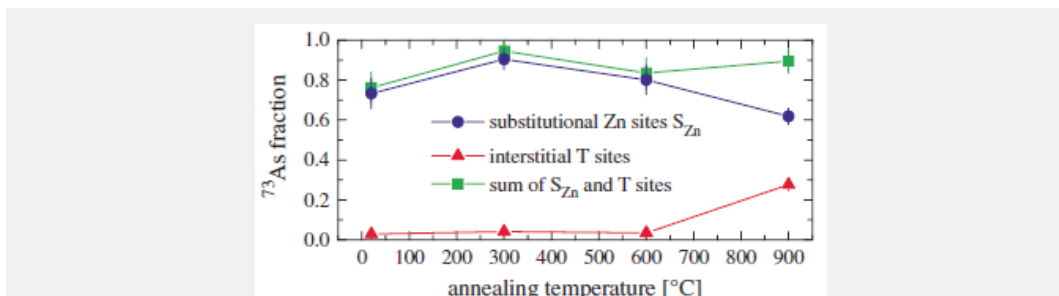


Abbildung 7.40 Anteile der ^{73}As -Sonden, die substitutionell und interstitiell eingebaut sind und die Summe beider in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur [wahl2005].

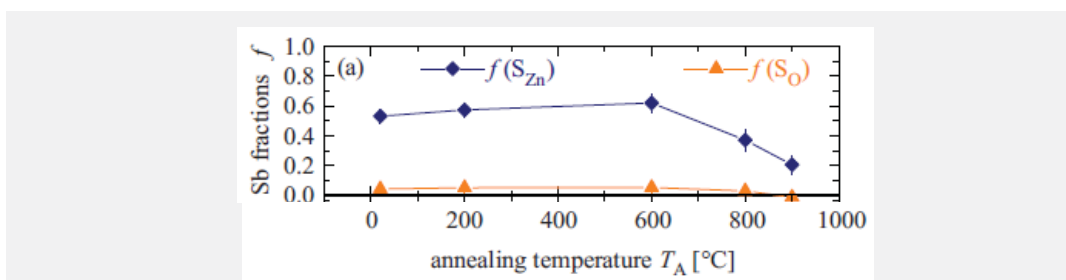


Abbildung 7.41 Anteile der ^{124}Sb -Sonden, die substitutionell auf einem Zn-Platz und substitutionell auf einem O-Platz eingebaut sind in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur [nach wahl2009].

In Abbildung 7.41 sind die Anteile der ^{124}Sb -Sonden, die substitutionell auf einem Zn-Platz und substitutionell auf einem O-Platz eingebaut sind in Abhängigkeit von der Aus-

heiltemperatur dargestellt [wahl2009]. Hierzu wird ZnO mit ^{124}Sb (30 keV, 10,6 nm, $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) dotiert. Dieses Isotop zerfällt unter Emission von β^- -Teilchen zum stabilen ^{124}Te .

Sowohl in Abbildung 7.40 als auch in Abbildung 7.41 steigt der Anteil der Sonden, die substitutionell auf einen Zn-Platz eingebaut sind, zunächst an und fällt im Falle von ^{73}As von etwa 90 % (300 °C) auf etwa 60 % (900 °C) und im Falle von ^{124}Sb von etwa 60 % (600 °C) auf etwa 20 % (900 °C) ab. Der Anteil der interstitiell eingebauten ^{73}As -Sonden steigt ab einer Ausheiltemperatur von 600 °C von etwa 3 - 4 % auf 25 % (900 °C) an. Der Anteil der interstitiell eingebauten Sonden für ^{124}Sb ist nicht angegeben, wohingegen in diesem Fall der Anteil der auf einen O-Platz substitutionell eingebauten Sonden bei etwa 4 % liegt, der bei 900 °C verschwindet. Diese Untersuchungen zeigen, dass wider Erwarten die Gruppe-V Elemente As und Sb auf einem Zn-Platz sitzen. Diese Tatsache ist eine Erklärung zur Schwierigkeit in der p-Typ Dotierung von ZnO mit diesen Elementen. As auf einem Zn-Platz (As_{Zn}) oder Sb auf einem Zn-Platz (Sb_{Zn}) haben keine Akzeptoreigenschaften, sondern wirken als Donatoren. Ein p-Typ Verhalten, wie in der Literatur beobachtet, ist in diesem Fall nur durch Bildung von Defektkomplexen, wie z. B. $\text{As}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ zu erklären.

Mit den Ergebnissen der EC-Messungen wären die mit der PAC beobachteten In-Sb-Komplexe nicht in den Modellen von Yamamoto et al. und Wang et al. zu verstehen. Allerdings sind die EC-Experimente von Wahl et al. reine Monodotierungen. Nach Kodotierung ist nicht auszuschließen, dass bei der Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen der O-Platz von den Gruppe-V Elementen bevorzugt wird. Somit schließen die EC-Experimente unsere Interpretation der PAC-Ergebnisse nicht aus.

Tabelle 7-6 EFG von Indium-Akzeptor Paaren in II-VI Halbleitern.

	wurtzit	kubisch [ostheimer1996, lany2001]			
	ZnO	ZnSe	ZnTe	CdTe	CdTe (theor.)
	ν_Q [MHz]	ν_Q [MHz]	ν_Q [MHz]	ν_Q [MHz]	ν_Q [MHz]
$^{111}\text{In-N}$	209 232	271	262	280	274
$^{111}\text{In-P}$	153 176	219	222	212	224
$^{111}\text{In-As}$		196	199	186	190
$^{111}\text{In-Sb}$	147 168	156	167	153	162

Ein Argument dafür, dass Gruppe-V Elemente, zumindest nach der Bildung von Donator-Akzeptor-Paaren, auf einem O-Platz sind, liefert ein Vergleich der in ZnO gemessenen elektrischen Feldgradienten (EFG) mit denen der bekannten In-Akzeptor-Komplexe in anderen II-VI Halbleitern wie ZnSe, ZnTe und CdTe [ostheimer1996, lany2000]. Aufgrund ihrer kubischen Gitterstruktur ist in diesen Halbleitern nur ein EFG für ein In-Akzeptor-Paar zu erwarten. In Tabelle 7-6 sind die EFG von In-Akzeptor-Paaren in II-VI Halbleitern zusammengefasst. Die theoretischen Werte für CdTe in der letzten Spalte sind mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Sowohl die Größe der EFG als auch die Abnahme von N zu Sb ist vergleichbar. Dies deutet darauf hin, dass in ZnO der Donator In auf einem Zn-Platz und der jeweilige Akzeptor auf einem benachbarten O-Platz sitzen.

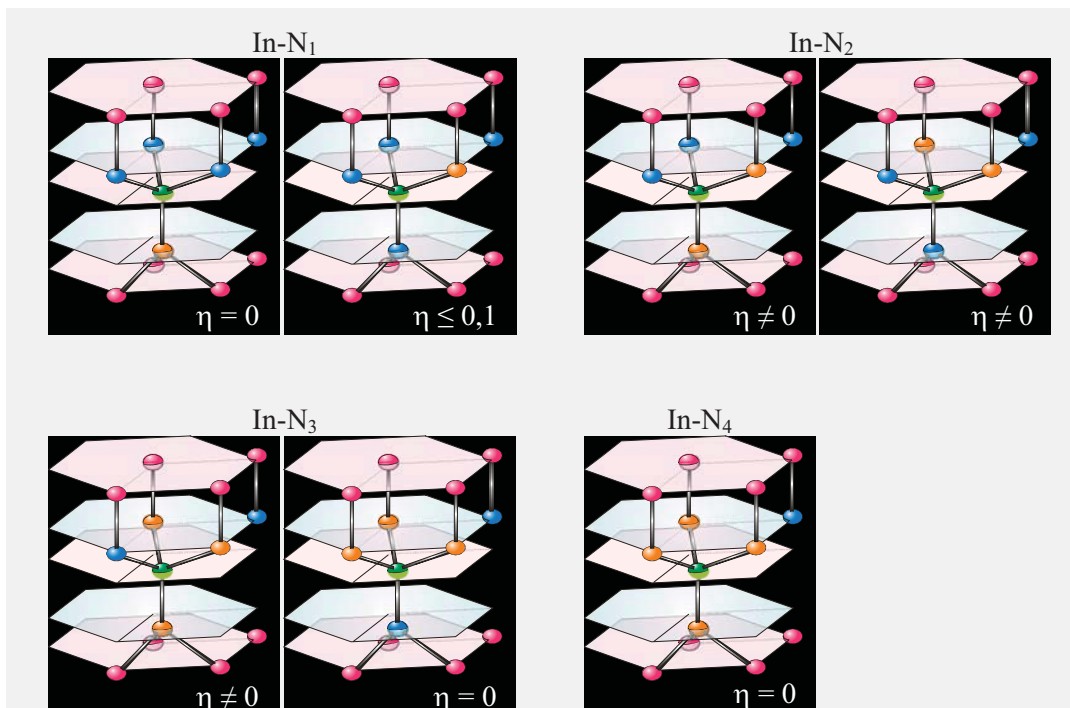


Abbildung 7.42 Mögliche Konfigurationen für In-N_x -Komplexe mit dem zugehörigen Asymmetrieparameter η , rosa: Zn, blau: O, grün: In_{Zn} , orange: Gruppe-V Element auf einem O-Platz.

In Abbildung 7.42 sind im einfachsten Modell mögliche Konfigurationen für In-N_x -Komplexe mit dem zugehörigen Asymmetrieparameter η dargestellt, wobei mit rosa Zn, mit blau O, mit grün In_{Zn} und mit orange ein Gruppe-V Element auf einem O-Platz dargestellt sind. Das Modell für In-N_1 Paare ist mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen in guter Übereinstimmung. Die zwei beobachteten EFG haben zwei verschiedene Orientierungen und sind axialsymmetrisch $\eta = 0$ oder $\eta \leq 0,1$. In der Konfiguration In-N_2 müssten aus Symmetriegründen zwei nicht-axialsymmetrische EFG auftreten, was unseren Messungen widerspricht. Da somit die Bildung eines Komplexes In-N_2 auszu-

schließen ist, ist auch die Existenz von In-N_3 und In-N_4 -Komplexen sehr unwahrscheinlich. Zudem wäre für In-N_3 einer der EFG nicht-axialsymmetrisch und sollte ein In-N_4 -Komplex sich bilden, wäre nur ein EFG zu erwarten.

Damit das Konzept der Kodotierung tatsächlich zu einer netto p-Dotierung führt, sollten im Mittel ein Donator und mehr als ein Akzeptor einen Komplex bilden. Den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zufolge kann festgehalten werden, dass die strukturellen Untersuchungen auf atomarer Ebene bei In-Akzeptor-dotierten ZnO-Kristallen auf zwei Defekt-EFG mit zwei unterschiedlichen Orientierungen hinweisen, die In-Akzeptor-Paaren zugeordnet werden können. Die PAC-Messungen geben keinen Hinweis auf eine Donator-Akzeptor-Komplexbildung, bei der mehr als ein Akzeptor involviert ist. In Bezug auf eine Donator-Akzeptor-Komplexbildung schlägt in einer weiteren Veröffentlichung Yamamoto das in Abbildung 7.43 dargestellte Modell vor, in dem Ga als Donator auf einem Zn-Platz ein Gruppe-III Element repräsentiert [yamamoto2002]. In diesem Modell sind in einer Superzelle ein N-Atom direkt auf einem nächst benachbartem O-Platz und ein zweites N-Atom aufgrund der repulsiven Kraft auf einem übernächsten O-Platz angeordnet. Eine solche Konfiguration würde am Ort des Donators einen nicht-axialen EFG ergeben. Nur unter der Annahme, dass der Einfluss des entfernteren N-Atoms auf den EFG vernachlässigbar ist, wären die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen EFG und die Überlegungen anhand Abbildung 7.42 mit dem Modell aus Abbildung 7.43 verträglich.

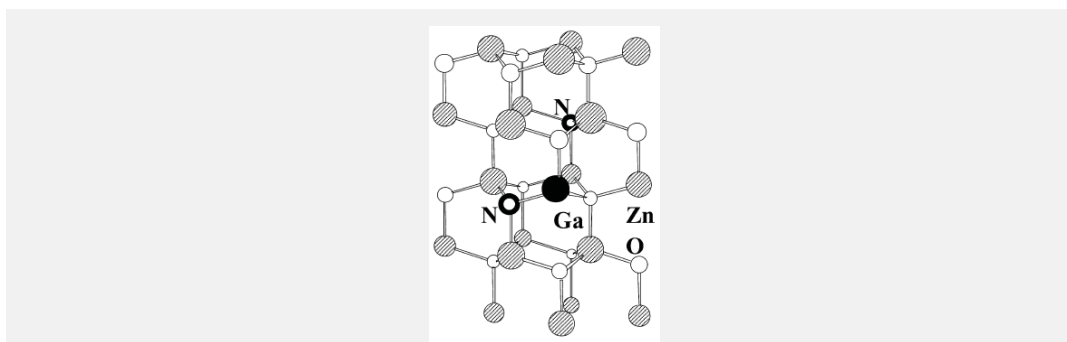


Abbildung 7.43 Kristallstruktur einer Superzelle für $\text{ZnO}:(2\text{N:Ga})$ [yamamoto2002].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten PAC-Experimente zeigen zwei Defekt-EFG, die der Bildung eines In-Akzeptor Paares mit zwei unterschiedlichen Anordnungen im Gitter zugeordnet werden können. Die Summe der beobachteten Anteile dieser Paare ist $(10 \pm 1)\%$. Der Grund für diesen kleinen Anteil könnte zum einen eine zu kleine Konzentration der ionisierten Akzeptoren und Donatoren sein, die für eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung zur Paarbildung Sorge tragen und/ oder zum anderen Strahlenschäden, die bei der Implantation entstehen und nicht vollständig ausgeheilt werden können und eine Paarbildung verhindern.

SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) -Messungen [park2003] zeigen, dass ein thermisches Behandeln nach der Implantation mit zunächst N und dann mit In bei verschiedenen Implantationstiefen dazu führt, dass die Profile beider Dotanden sich überlappen. Die in der Literatur beschriebenen Experimente bezüglich guter p-Dotierung beinhalten Hall-Effekt-Messungen an ZnO-Filmen, die während ihres Wachstums dotiert werden. Diese Tatsache schließt aber nicht aus, dass auch die Methode der Kodotierung über Ionenimplantation zu p-Typ ZnO mit hoher Ladungsträgerkonzentration führen kann. Möglicherweise gibt es eine attraktive Wechselwirkung zwischen Donatoren und Akzeptoren, die aber nicht notwendigerweise zu eindeutigen und eng benachbarten Donator-Akzeptor-Komplexen in einer für die PAC nachweisbaren Konzentration führt.

Im Vergleich zu der PAC-Messmethode, die eine Anordnung der am Komplex beteiligten Partner in der nächsten Nachbarschaft voraussetzt, ist die einzige Voraussetzung für die Photolumineszenz (PL) -Messmethode die optische Aktivität der Donatoren und Akzeptoren. Die PL-Messungen ergeben, dass nach Dotierung mit Indium (Gruppe-III Element) und einem Gruppe-V ein neuer Übergang erscheint, der als ein Donator-Akzeptor (DAP) -Übergang interpretiert werden kann. Die diesem Übergang zugehörigen Linien bei 3,284 eV, 3,209 eV, 3,137 eV und 3,063 eV sind bei ZnO-Proben, die entweder nur mit Indium dotiert oder mit Indium und einem Gruppe-V Element (als Akzeptor) kodotiert wurden, beobachtet. Dieser Übergang wurde so in der Literatur noch nicht beobachtet. Die Messungen zeigen deutlich, dass Indium an diesem DAP-Übergang als Donator beteiligt ist. Das gleichzeitige Erscheinen der I_9 -Linie, die in der Literatur eindeutig Indium zugeordnet wird, bestätigt diese Annahme. Eine genaue Zuordnung um welchen Akzeptor es sich handelt, war nicht möglich.

Des Weiteren zeigen die PL-Messungen analog zu den oben erwähnten SIMS-Messungen den Einfluss des Stickstoffs auf das Diffusionsverhalten von Indium. So wurde beobachtet, dass der dem Indium zugeordnete DAP-Übergang bei höheren Temperaturen wie 1200 K bei Messungen an In-dotiertem ZnO verschwindet, jedoch bei Messungen an In-N-kodotiertem ZnO nicht verschwindet. Bedenkt man, dass N tiefer in die Probe implantiert wurde als In, so deutet diese Tatsache darauf hin, dass Stickstoff das weitere Eindiffundieren von Indium zu verlangsamen oder gar zu verhindern scheint. Ob P, As und Sb auch das weitere Eindiffundieren von Indium verlangsamen oder gar verhindern ist zu überprüfen. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Messungen nicht erfolgt.

Bei allen PL-Spektren erscheint eine Linie bei 3,33 eV, die ab einer Messtemperatur von etwa 15 K verschwindet. Nur im Falle von As- bzw. In-As-Dotierung ist diese Linie bis zu

einer Messtemperatur von 60 K zu sehen. Diese Tatsache spricht dafür, dass die Linie bei 3,33 eV mit As korreliert ist. Eine Identifizierung dieser Linie mit As mittels radioaktiver PL war nicht erfolgreich. Es kann auch keine Aussage getroffen werden, ob As ein Akzeptor ist und auf welchem Gitterplatz As sitzt. Demnach sind As- bzw. In-As-Dotierungsexperimente mit der PL nicht im Widerspruch mit den EC-Experimenten von Wahl [wahl2005].

Zum Schluss ist zu erwähnen, dass nur bei Sb- bzw. In-Sb-Dotierungsexperimenten im PL-Spektrum ein Linien-Ensemble bei 3,03 eV| 3,12 eV| 3,19 eV| erscheint [Abbildung 9.23 und Abbildung 9.24]. Dieses Linien-Ensemble ist im Bereich der Donator-Akzeptor (DAP) -Übergänge. Sollte Sb auf einem O-Platz sitzen, wäre Sb ein Akzeptor. Diese Möglichkeit ist mit den EC-Experimenten von Wahl [wahl2009] auch verträglich, da in den EC-Experimenten ein Prozentsatz von etwa 4 % der Sb-Atome auf einem O-Platz sitzt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass mit der PL keine quantitativen Aussagen gemacht werden können bezüglich des prozentualen Anteils der Donatoren bzw. der Akzeptoren und dass die Electron-Channeling-Experimente auf den oberflächennahen Bereich beschränkt sind.

8 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der dargestellten Untersuchungen liegt in der strukturellen Analyse von Defektkomplexen auf atomarer Ebene in den II-VI Halbleitern CdTe und ZnO. Zum einen begrenzen DX^- -Zentren bei der Dotierung von CdTe mit dem Donator In die erreichbare Ladungsträgerkonzentration bei der n-Dotierung und zum anderen soll durch Donator-Akzeptor-Komplexbildung nach gleichzeitigem Dotieren von ZnO mit Donatoren und Akzeptoren eine verbesserte p-Dotierung erreicht werden. Beiden Konzepten liegen strukturelle Änderungen in der Nachbarschaft der Donatoren zu Grunde. Diese Änderungen in der lokalen Umgebung der Donatoren sind durch eindeutige elektrische Feldgradienten (EFG) charakterisiert, die mit Hilfe der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) nachgewiesen werden sollten. Die Dotierung mit den PAC-Sonden $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ erfolgte entweder durch Diffusion aus der Gasphase oder durch Implantation und die Dotierung mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ und $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ nur durch Implantation. Bei der Dotierung von CdTe ist In auf einem Cd-Platz ein Donator. Im Falle von ZnO ist In auf einem Zn-Platz und Br auf einem O-Platz ein Donator.

Der erste Teil der Arbeit umfasst die Untersuchungen an In-dotiertem CdTe bezüglich der Bildung und des Nachweises von DX^- -Zentren. Dazu eignen sich Hall-Effekt-Messungen und PAC-Messungen. Ergänzende Diffusionsmessungen über die Radio-Tracer-Methode zeigen eine homogene Verteilung des Indiums im CdTe-Kristall für die im Rahmen dieser Untersuchungen benutzten Bedingungen bei der thermischen Behandlung der Proben.

Ein klares Indiz für die Existenz der DX^- -Zentren ist das Auftreten einer fortdauernden Photoleitfähigkeit (PPC-Effekt) nach Beleuchten bei tiefen Temperaturen. Dieser Effekt führt zur theoretischen Beschreibung der DX^- -Zentren durch das Large Lattice Relaxation (LLR) -Modell. Zum Nachweis des PPC-Effektes eignen sich temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen, wobei die Proben bei Temperaturen unter 50 K beleuchtet werden. Bei anschließender Messung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ohne Beleuchten und

beim erneuten Abkühlen ohne Beleuchten wird der PPC-Effekt beobachtet. Für die PAC-Messreihen wird die Probe mit und ohne Beleuchten bei Temperaturen unter 50 K gemessen. Die Idee bei diesen Beleuchtungsexperimenten ist, dass durch optische Anregung das Indium-Dotieratom von einem interstitiellen Gitterplatz auf einen substitutionellen Gitterplatz (substitutioneller Zustand) relaxiert und somit zur Leitfähigkeit beiträgt. Dieser metastabiler substitutioneller Zustand wird durch thermische Anregung in den DX^- -Zustand übergeführt, wodurch die Ladungsträgerkonzentration reduziert wird. Solch ein Wechsel der Position des Donators im Wirtsgitter sollte zu einer Änderung des EFG am Ort des Donators führen, wodurch ein Nachweis der Gültigkeit des LLR-Modells für das DX^- -Zentrum mittels PAC-Experimente möglich sein sollte.

Die Untersuchungen beinhalten Messungen an nominell undotiertem CdTe und an mit Indium dotiertem CdTe, wobei das Indium auf einem Cd-Platz den Donator bildet. Die elektrische Charakterisierung ergibt, dass Indium-Kontakte auf CdTe nach Tempern unter Cd-Atmosphäre und auf In-dotiertem CdTe eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie aufweisen. Dieses Verhalten zeigt, dass die Kontaktierung mit Indium-Metall ohmsch ist und deutet somit auf eine n-Typ leitende Probe, was durch Hall-Effekt-Messungen bestätigt wird. Des Weiteren kann anhand der Beleuchtungsexperimente mit Hilfe der Hall-Effekt-Messungen der PPC-Effekt an Indium-dotierten CdTe-Kristallen nachgewiesen werden. Diese Beobachtung zeigt die Existenz der DX^- -Zentren.

Die Ergebnisse der PAC-Messungen legen nahe, dass die Stöchiometrieabweichung des Kristalls, d.h. die Bildung von A-Zentren, wesentlich den Kompensationsmechanismus der Donatoren bestimmt. Hierzu werden bei Messungen an In-dotierten CdTe-Proben vor dem Tempern unter Cd-Atmosphäre im PAC-Spektrum zwei Defekt-EFG beobachtet, die Donator- V_{Cd} -Paaren (A-Zentren) zugeordnet werden. Nach der thermischen Behandlung unter Cd-Atmosphäre verschwinden diese EFG und ein weiterer EFG erscheint, der möglicherweise DX^- -Zentren zuzuordnen ist. Der Nachweis sollte durch PAC-Experimente mit Beleuchten bei tiefen Temperaturen möglich sein. Dieser Nachweisversuch der DX^- -Zentren über den PPC-Effekt war nicht erfolgreich. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich nach der Dotierung mit ^{111}In der DX^- -Zustand am Indium bildet, jedoch mit der PAC-Messmethode am isomeren ^{111}Cd -Zustand gemessen wird. Es stellt sich die Frage, ob nach dem Zerfall des ^{111}In das entstandene ^{111}Cd sich weiterhin im DX^- -Zustand befindet. Des Weiteren sind Indium-Ausscheidungen innerhalb des CdTe-Kristalls nicht ausgeschlossen, da der EFG an ^{111}In in metallischem Indium vergleichbar zu dem hier beobachteten EFG ist, wodurch die Zuordnung des gemessenen EFG nicht mehr eindeutig ist. Somit bleibt die Aussagekraft der durchgeführten PAC-Experimente mit Beleuchtung begrenzt.

Mit der PAC-Sonde ^{111}In findet die eigentliche PAC-Messung nach dem Zerfall zu ^{111}Cd statt und nicht am Donator Indium. Hingegen ist bei der Messung mit der PAC-Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ zwar gewährleistet, dass nach deren Zerfall am isomeren ^{117}In -Zustand, also am Donator Indium gemessen wird. Allerdings stellt sich hier die Frage, ob eine Konfigurationsänderung nach dem Zerfall von ^{117}Cd in der kurzen Lebensdauer (4,7 ns) des 1/2-Zustands des ^{117}In möglich ist. Auch bei den Messungen an der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ bleibt die Aussagekraft der durchgeführten PAC-Experimente mit Beleuchtung begrenzt.

Der zweite Teil der Arbeit beinhaltet die Untersuchung der Donator-Akzeptor-Komplexbildung nach der Kodotierung von ZnO durch PAC-Messungen, durch PL-Spektroskopie und elektrische Charakterisierung durch Hall-Effekt-Messungen. Des Weiteren geben Diffusionsmessungen mit der Radio-Tracer-Methode einen Einblick in das Diffusionsverhalten von In in ZnO. Die Dotierung des Halbleiters ZnO mit Indium oder Brom als Donator und den Gruppe-V oder Gruppe-I Elementen als Akzeptor erfolgt durch Diffusion aus der Gasphase oder durch Implantation.

Ein Gruppe-V Element auf einem O-Platz ist ein Akzeptor und sollte demnach die elektrische p-Leitfähigkeit von ZnO verbessern, was jedoch aufgrund von Kompensationsmechanismen verhindert wird. Das in der Literatur vorgeschlagene Konzept der Donator-Akzeptor-Kodotierung, wobei ein Gruppe-III Element (z. B. In) auf einem Zn-Platz den Donator bildet, soll von theoretischen Überlegungen ausgehend zu einer Verbesserung der elektrischen p-Leitfähigkeit führen. Die Idee dabei ist, durch die Bildung eines Komplexes, an dem ein Donator und im Mittel mehr als ein Akzeptor beteiligt sind, die Akzeptor-Löslichkeit zu erhöhen. Die in der Literatur aufgeführten Messungen an In-Akzeptor-kodotierten ZnO-Filmen zeigen eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit gegenüber nur Akzeptor-dotierten ZnO-Filmen. In den hier gezeigten Messungen ist Indium als Donator gut geeignet, da das ^{111}In -Isotop zugleich eine PAC-Sonde ist. In diesem Kontext der Kodotierung zeigen PAC-Experimente, die Messungen an mit In und N, mit In und P und mit In und Sb kodotierten ZnO-Proben beinhalten, zusätzlich zum Gitter-EFG zwei weitere EFG, durch welche ein In-Akzeptor-Paar charakterisiert ist. Aufgrund der Wurtzite-Struktur von ZnO entsprechen diese zwei unterschiedliche EFG der Anordnung der Paare entlang der c-Achsen-Richtung und in der Basalebene. Die Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Kodotierungsverfahren geben keinen Hinweis auf eine Komplexbildung, bei der mehr als ein Akzeptor involviert ist.

Eine andere Möglichkeit zur p-Dotierung ist die Kodotierung von ZnO mit einem Gruppe-VII Element auf einem O-Platz als Donator und einem Gruppe-I Element auf einem

Zn-Platz als Akzeptor, wobei als Gruppe-VII Element sich Brom anbietet, da das Isotop ^{77}Br eine PAC-Sonde ist. Messungen an Donator-Akzeptor-kodotierten ZnO-Proben mit Li bzw. Na als Akzeptor geben keinen Hinweis auf die Bildung eindeutiger Komplexe, an denen Brom und Lithium oder Brom und Natrium beteiligt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch Hall-Effekt-Messungen nicht geklärt werden, ob die kodotierten ZnO-Proben eine (verstärkte) p-Typ Leitfähigkeit zeigen. PL-Messungen an kodotierten ZnO-Proben im Temperaturbereich von 4 K bis 100 K zeigen den Einfluss einer In-Akzeptor-Wechselwirkung. Ein Linien-Ensemble konnte als ein Donator-Akzeptor-Paar (DAP) -Übergang interpretiert werden, wobei Indium als an diesem Übergang beteiligten Donator identifiziert werden konnte. Es ist zu erkennen, dass dieser DAP-Übergang bei einer kodotierten Probe im Gegensatz zu einer nur mit Indium dotierten Probe bei höheren Ausheiltemperaturen weiterhin zu sehen ist. Dies deutet auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen Indium und dem Akzeptor hin, auch wenn beide nicht in der nächsten Nachbarschaft zueinander angeordnet sein müssen.

Für den ersten Teil der Arbeit kann zusammengefasst gesagt werden, dass nach der Dotierung von CdTe mit dem Donator Indium der Beitrag zur n-Leitfähigkeit durch DX^- -Zentren kompensiert wird. Die elektrischen Untersuchungen an In-dotiertem CdTe in Hinblick auf DX^- -Zentren mittels Hall-Effekt-Messungen zeigen einen PPC-Effekt. Jedoch ergeben PAC-Messungen sowohl an der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ als auch an $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ keine Beobachtungen, die einer strukturellen Änderung durch den PPC-Effekt zugeordnet werden können und so zur Klärung der strukturellen Eigenschaften der DX^- -Zentren auf atomarer Ebene beitragen könnten. Ergebnisse aus der Literatur bezüglich elektrischer Charakterisierung deuten auch auf einen PPC-Effekt hin, wohingegen bezüglich struktureller Charakterisierung durch PAC-Messungen ein Nachweis der DX^- -Zentren auch nicht erfolgreich war.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte das aus der Literatur vorgeschlagene Modell zur Verbesserung der p-Leitfähigkeit von ZnO experimentell überprüft werden. In dem Modell soll durch Bildung eines Komplexes, an dem ein Donator und im Mittel mehr als ein Akzeptor beteiligt sind, nach gleichzeitigem Dotieren mit Donatoren und Akzeptoren die Ladungsträgerkonzentration von p-Typ ZnO erhöht werden. In der Literatur zeigen ZnO-Filme nach der Kodotierung mit III-V und VII-I Elementen eine verstärkte p-Typ Leitfähigkeit. Eigene elektrische Messungen scheiterten an der Schwierigkeit, reproduzierbar ohmsche Kontakte an ZnO-Kristalle anzubringen. Mit Hilfe der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ zeigen PAC-Messungen die Bildung eines Defektkomplexes, an dem ein Donator (Gruppe-III Element

In) und nur ein Akzeptor (Gruppe-V Element) beteiligt sind. PAC-Messungen mit Hilfe der PAC-Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ geben keine Hinweise auf eine Komplexbildung zwischen Gruppe-VII Donatoren und Gruppe-I Akzeptoren.

9 Anhang

9.1 MOCVD

Ein Verfahren, mit dem in der Wachstumsphase Halbleiterschichten dotiert werden können, ist die metallorganische Gasphasenabscheidung (metall organic chemical vapor deposition – MOCVD). Mit der MOCVD erfolgte die Züchtung des CdTe:In-Films, an der im Rahmen dieser Arbeit PAC-Messungen mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ stattfanden (Abbildung 9.5). Bei dieser Gasphasenepitaxie werden metallorganische Verbindungen als Träger für die Elemente benutzt. Der genaue technische Aufbau der MOCVD-Anlage von Thomas Swan ist in [filz1997] beschrieben. Im Folgenden wird nur ein Überblick über die Funktionsweise gegeben. Dazu zeigt Abbildung 9.1 schematisch den Ablauf eines Wachstumsprozesses mit den Gasverteilungssystemen, den sogenannten „Run-Leitung“ und „Vent-Leitung“. Die „Run-Leitung“ transportiert das Trägergas H_2 in den Reaktor, in dem sich das Substrat für das epitaktische Wachstum befindet. In der „Vent-Leitung“ fließt das Inertgas N_2 , welches durch ein Filtersystem in den Abluftstrom geleitet wird.

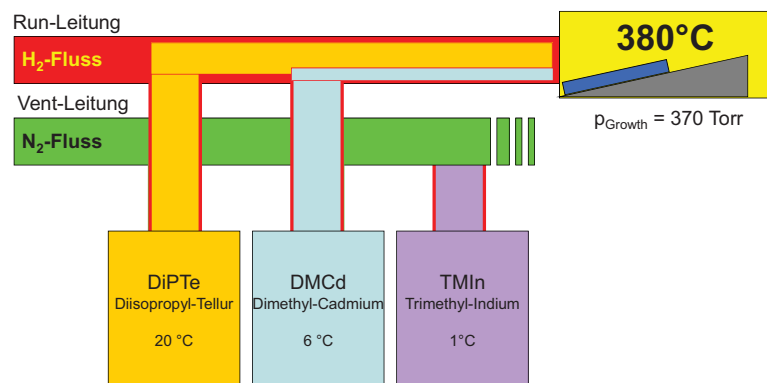


Abbildung 9.1 Schematischer Ablauf des Wachstumsprozesses mit den „Bubblern“ für die Vorläufer, Run- und Vent-Leitung und dem Reaktor (gelb) mit dem Substrat (blau).

Für das Wachstum von In-dotiertem CdTe (CdTe:In) werden die Vorläufer Diisopropyl-Tellur, Dimethyl-Cadmium und Trimethyl-Indium mittels hochreinem Wasserstoffgas 6.0

als Trägergas durch die „Run-Leitung“ zum Reaktor transportiert. Die „Vent-Leitung“ dient zur Stabilisierung der Flüsse, da das Umleiten eines bereits herrschenden Stromes nach dem Öffnen des Ventils schneller zu einem stabilen Fluss führt. Nach der thermischen Abspaltung der organischen Reste im Reaktor bei $T = 380\text{ °C}$ und $p = 370\text{ Torr}$, bilden die freien Atome auf dem Substrat eine epitaktische CdTe:In-Schicht. Das Mischungsverhältnis der Vorläufer entscheidet über die Stöchiometrie des gezüchteten Materials. Nicht pyrolysierte Moleküle und organische Reste werden in einem Ofen zersetzt und in einem Aktivkohlefilter gefiltert. Der Wasserstoff wird in einem Palladiumfilter gesammelt.

Relativ reproduzierbare hohe Reinheit der aufgewachsenen Filme spricht für dieses Verfahren. Jedoch sind je nach Substratmaterial bei Heteroepitaxie aufgrund von Gitterfehlpassungen Spannungen im Kristall nicht zu vermeiden. Das Wachstum von CdTe-Schichten ist in [filz1997] beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Rezeptur ist aus [filz1997]. Als Substratmaterial wird GaAs benutzt, das auf einem Graphitträger, dem sogenannten Suszeptor mit einer Neigung von 15° liegt. Nach Angaben des Herstellers soll dadurch die Homogenität des Wachstums gefördert werden.

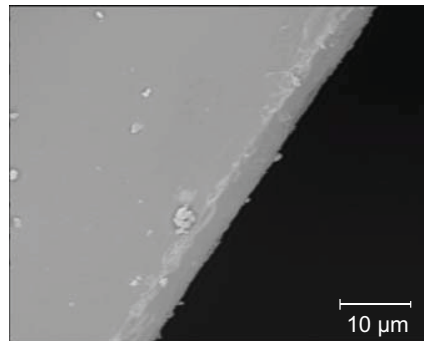


Abbildung 9.2 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer mit der MOCVD gewachsenen CdTe-Schicht auf GaAs; Dauer des Wachstums 1 h.

Abbildung 9.2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer mit der MOCVD für eine Stunde gewachsenen CdTe-Schicht auf GaAs. Damit kann die Wachstumsrate bei den oben angegebenen Bedingungen mit $2\text{--}3\text{ µm/h}$ abgeschätzt werden.

9.2 Ergänzungen zu den Messungen an CdTe:In

9.2.1 PAC-Messungen mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$

In diesem Abschnitt finden sich ergänzende PAC-Messungen zu Kapitel 6.4 mit der Sonde $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ an In dotierten CdTe -Proben. Diese Untersuchungen dienen zum Nachweis eines DX-artigen Defekts. ^{117}Cd zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa $T_{1/2} = 3 \text{ h}$ zu einem angeregten Zustand von ^{117}In , der eine Halbwertszeit von $T_{1/2} = 4,73 \text{ ns}$ hat. An diesem Zustand könnte die Bildung des DX'-Zentrums stattfinden. Dieser Kernzustand zerfällt in einen isomeren ^{117}In -Zustand, an dem schließlich die PAC-Messung zu einem möglichen direkten Nachweis des DX'-Zentrums, unter Beteiligung von In-Atomen stattfindet. Auf die Schwierigkeiten bei den Messungen und die Aussagekraft dieser Spektren ist in Kapitel 6.4 eingegangen.

Abbildung 9.3 zeigt eine Messung an CdTe:In nach Implantation mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ mit einer Energie von 230 keV, die einer Eindringtiefe von etwa 75 nm entspricht. Die Abbildung zeigt Messungen a) bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene, b) bei der Messtemperatur 50 K mit der c-Achse in der 45°-Geometrie nach Tempern bei 800 K für 30 min.

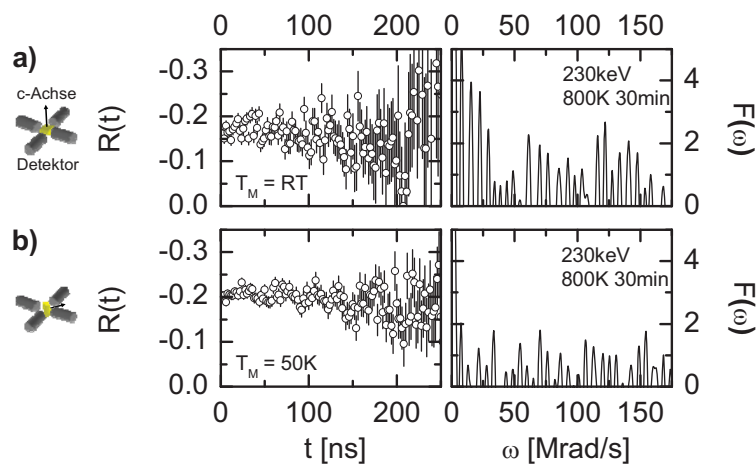


Abbildung 9.3 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe während des Wachstums mit In dotiert) mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ mit einer Energie $E = 230 \text{ keV}$ implantiert; gemessen nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei 800 K für 30 min a) bei Raumtemperatur mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene, b) bei der Messtemperatur 50 K mit der c-Achse in der 45°-Geometrie.

Abbildung 9.4 zeigt eine Messung an einer bei 500 K mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ implantierter CdTe:In-Probe. Die Implantationsenergie von 30 keV entspricht einer Eindringtiefe von etwa 20 nm. Durch die Implantation bei 500 K ist es eventuell möglich, Strahlenschäden schon während der Implantation auszuheilen. Die Idee hierbei ist, durch den Wegfall des

nachträglichen Temperns bessere Messstatistik zu erreichen, da die Messung direkt nach der Implantation gestartet werden kann.

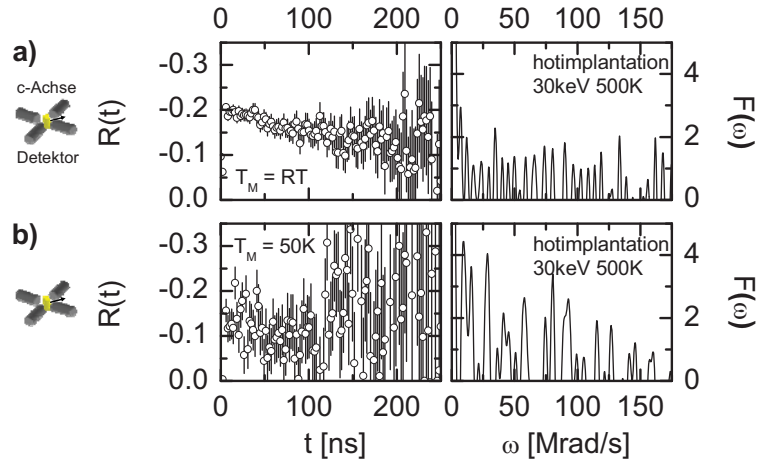


Abbildung 9.4 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe während des Wachstums mit In dotiert) mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ mit einer Energie $E = 30$ keV bei $T = 500$ K implantiert; gemessen a) bei Raumtemperatur, b) bei $T_M = 50$ K.

Abbildung 9.5 zeigt eine Messung an mit der Gasphasenepitaxie gezüchtetem CdTe:In-Film nach Implantation mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ mit der Energie 30 keV, die einer Eindringtiefe von etwa 20 nm entspricht. Die Abbildung zeigt Messungen mit der c-Achse senkrecht zur Detektorebene a) bei Raumtemperatur, b) bei der Messtemperatur 80 K nach Tempern bei 800 K für 15 min.

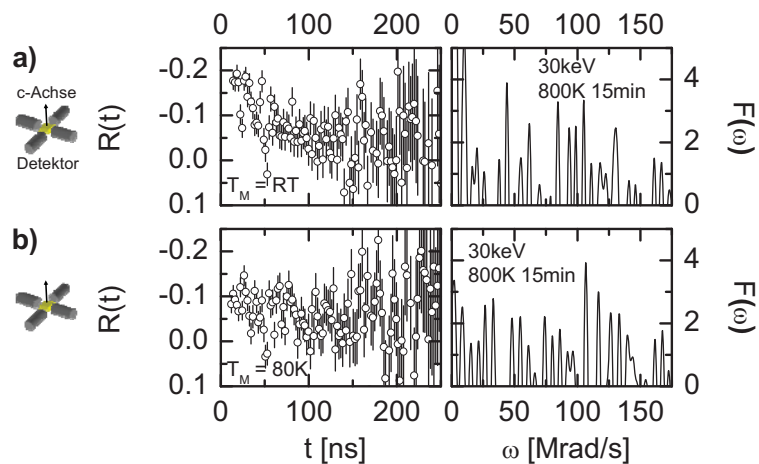


Abbildung 9.5 PAC-Spektren (links) und die dazugehörigen Fouriertransformierte (rechts) von CdTe:In (CdTe während des Wachstums mit In dotiert) mit $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$ mit einer Energie $E = 30$ keV implantiert; gemessen nach Tempern unter He-Schutzgas und Cd-Atmosphäre bei $T = 800$ K für $t = 15$ min a) bei Raumtemperatur, b) bei $T_M = 80$ K.

9.3 Ergänzungen zu den Messungen an ZnO

9.3.1 Diffusionsmessungen

In diesem Abschnitt werden zu den Diffusionsdaten aus Kapitel 7.1 ergänzende Diffusionsprofile gezeigt. Wie schon im erwähnten Kapitel beschrieben, werden durch Ätzen der Probe in Salzsäure Schichten abgetragen und die Aktivität in dieser Schicht gemessen. Diese gemessene Aktivität aufgetragen gegen die Dicke der Probe gibt das Diffusionsprofil wieder. Abbildung 9.6 zeigt die Diffusionsprofile von In in ZnO nach Diffusion aus der Gasphase von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in ZnO bei den Temperaturen 1200 K und 1400 K und nach Implantation mit ^{111}In (400 keV, 97 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1100 K, 1250 K und 1400 K. Die Dauer des Ätzvorgangs ist 30 s in 5-prozentiger Salzsäure, was einem Abtrag von ca. 2 - 3 μm entspricht. Auf genauere Diskussion dieser Daten wird hier verzichtet, da diese in Kapitel 7.1 zu lesen ist.

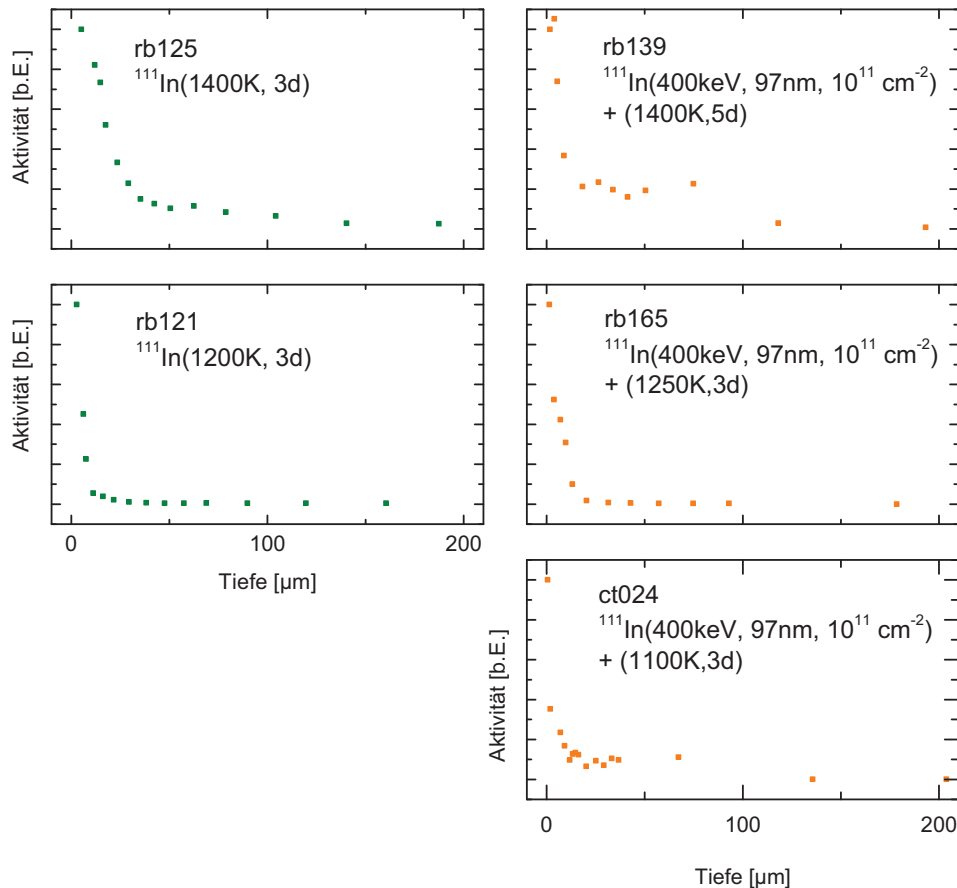


Abbildung 9.6 Diffusionsprofile von ^{111}In in ZnO unter verschiedenen Bedingungen.

9.3.2 PL-Spektroskopie nach Kodotierung

In diesem Abschnitt werden zu den Messdaten der Photolumineszenz (PL) -Spektroskopie aus Kapitel 7.4 ergänzende messtemperaturabhängige PL-Spektren von ZnO gezeigt. Werden durch optische Anregung Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt, so können mit der Methode der PL-Spektroskopie strahlende Übergänge spektroskopiert werden. In Tabelle 9-1 ist eine Übersicht der in diesem Abschnitt gezeigten Messungen, wobei „ganzflächig“ bedeutet, dass die gesamte Oberfläche der Probe mit dem entsprechenden Gruppe-V Element aus der Tabelle implantiert wurde. Bei Denpa1 entfällt dieser Schritt. „halbflächig“ bedeutet, dass nach der ganzflächigen Implantation die Hälfte der Probe abgedeckt und mit Indium implantiert wurde. Die Auswertung und Diskussion der im Folgenden gezeigten Daten ist in Kapitel 7.4 erfolgt. Daher sind die folgenden Spektren unkommentiert.

Tabelle 9-1 Übersicht der Implantationskombination, den Implantationstiefen und der Behandlung der ZnO-Proben; die Implantationstiefen sind mit dem Programm SRIM [ziegler2010] simuliert; *: $4\text{ K} < T_M < 100\text{ K}$.

Implantationsweise	Denpa1	Denpa2	Denpa3	Denpa4	Denpa5
ganzflächig (Implantationstiefe)	---	N (51,5 nm)	P (48,1 nm)	As (44,8 nm)	Sb (41,5 nm)
halbflächig (Implantationstiefe)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)	In (24,4 nm)
Behandlung					
900 K		*	*	*	*
1000 K	*	*			
1200 K	*	*			
1400 K	*				

denpa 1

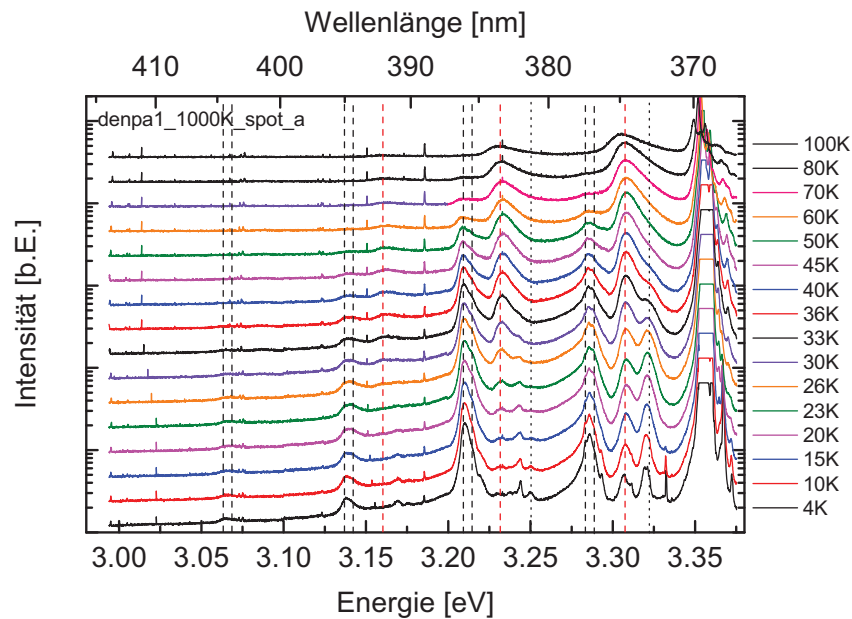


Abbildung 9.7 PL-Spektren von ZnO:In (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1000 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

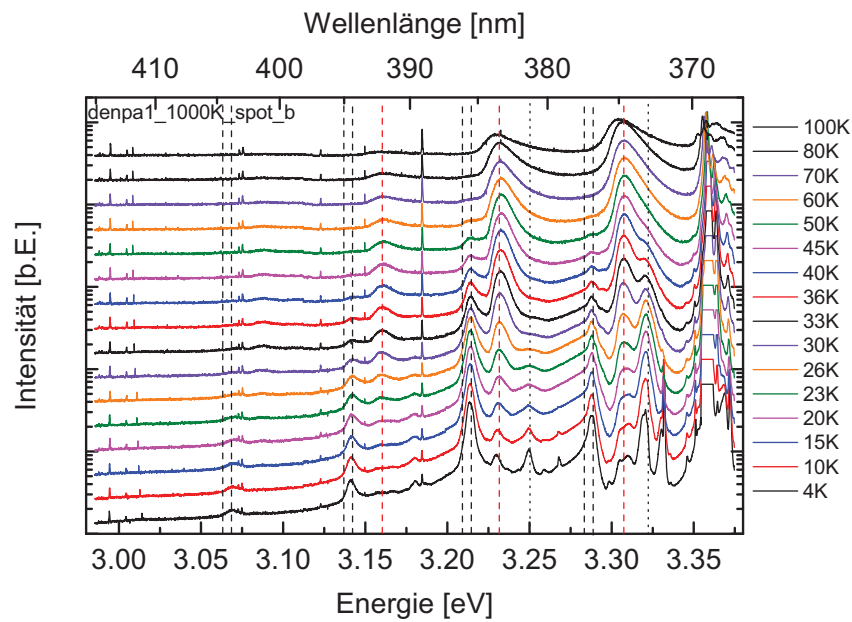


Abbildung 9.8 PL-Spektren von ZnO (nominell undotiert); getempert bei 1000 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

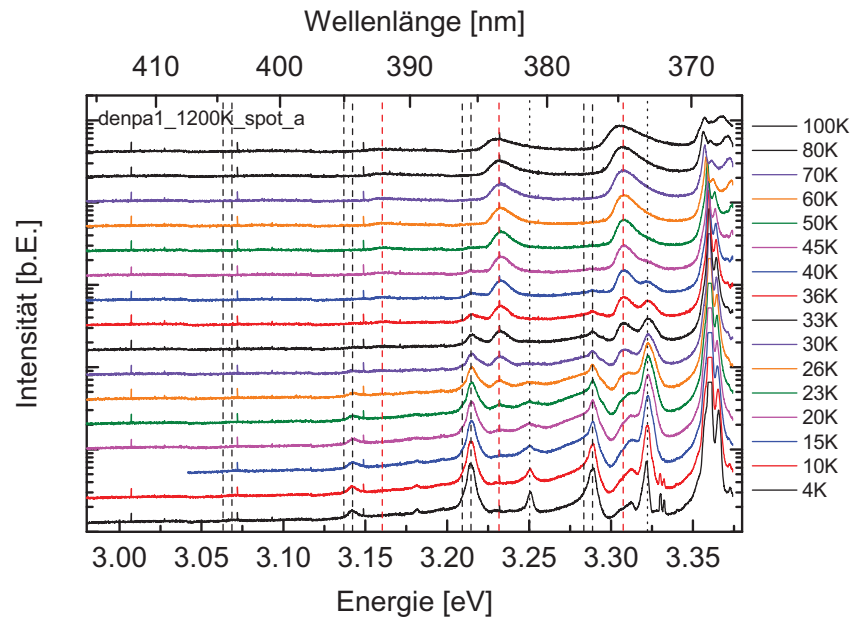


Abbildung 9.9 PL-Spektren von ZnO:In (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1200 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

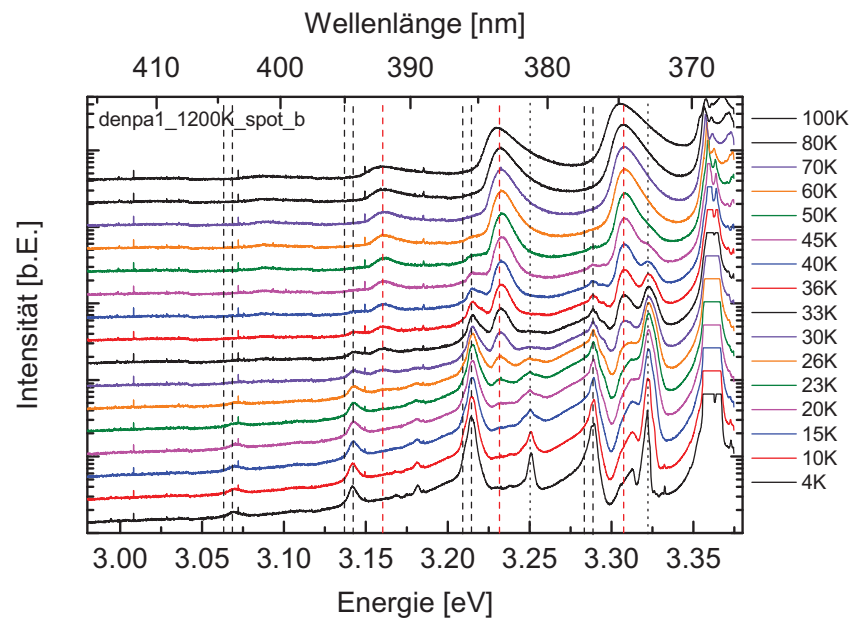


Abbildung 9.10 PL-Spektren von ZnO (nominell undotiert); getempert bei 1200 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

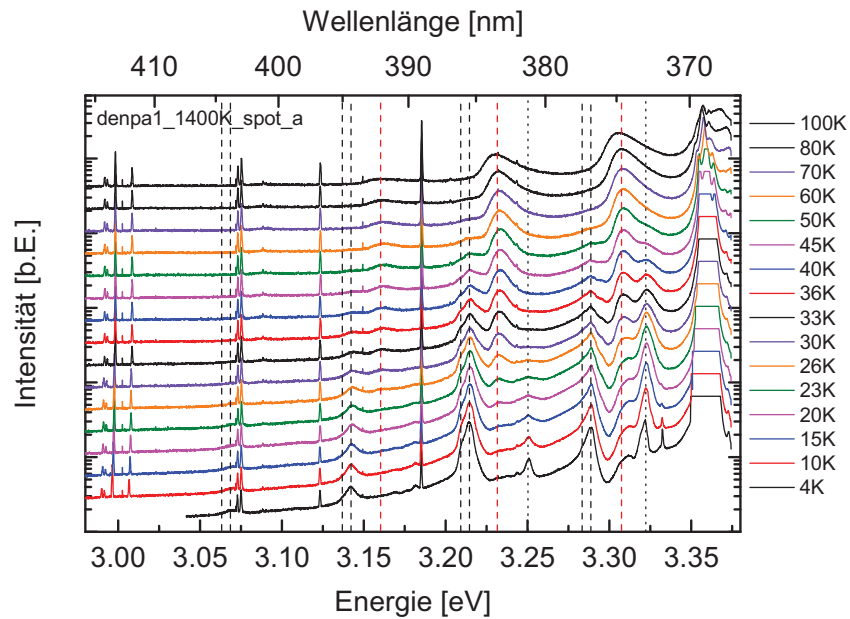


Abbildung 9.11 PL-Spektren von ZnO:In (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm $^{-2}$)); getempert bei 1400 K für 30 min unter Luft, gemessen bei 4 K < T < 100 K, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

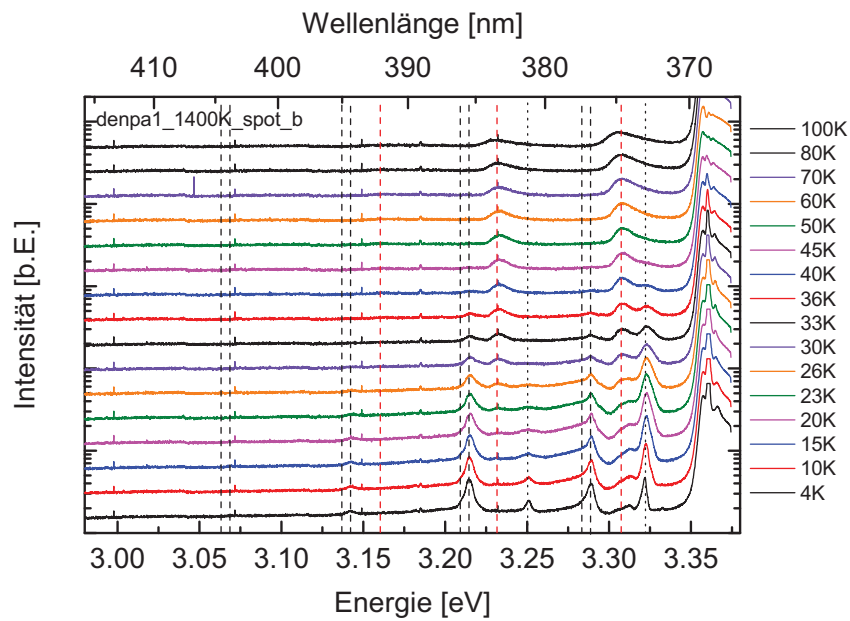


Abbildung 9.12 PL-Spektren von ZnO (nominell undotiert); getempert bei 1400 K für 30 min unter Luft, gemessen bei 4 K < T < 100 K, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

denpa2

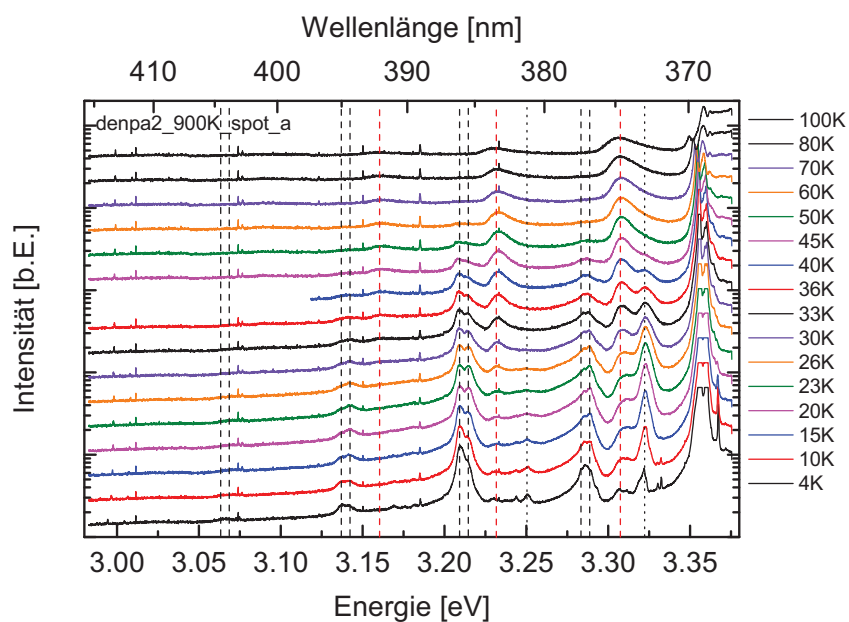


Abbildung 9.13 PL-Spektren von ZnO:In:N (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

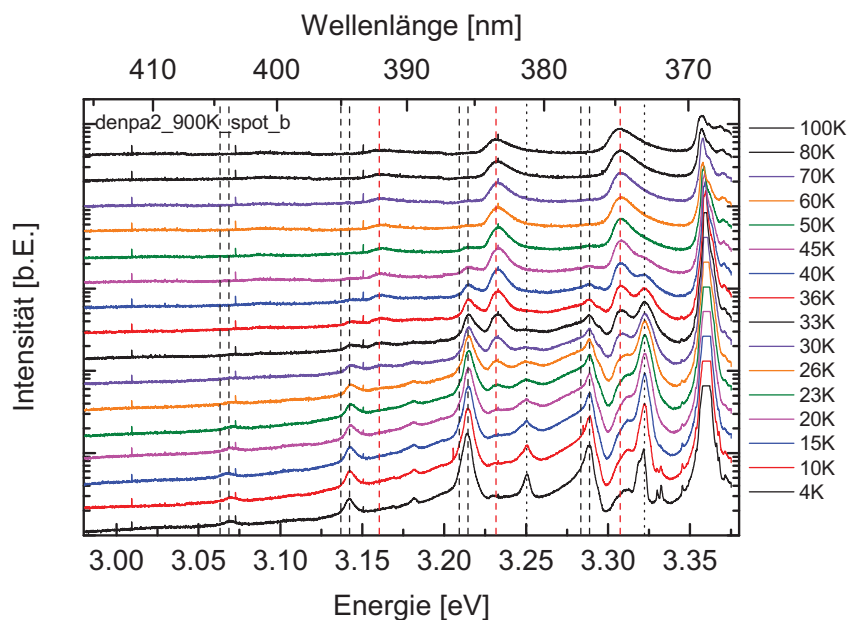


Abbildung 9.14 PL-Spektren von ZnO:N (dotiert mit N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

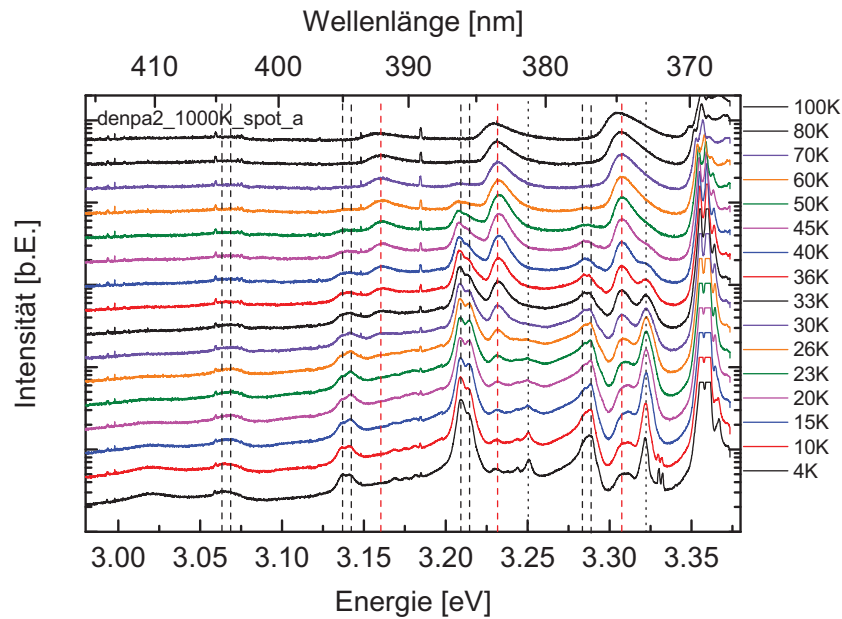


Abbildung 9.15 PL-Spektren von ZnO:In:N (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1000 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

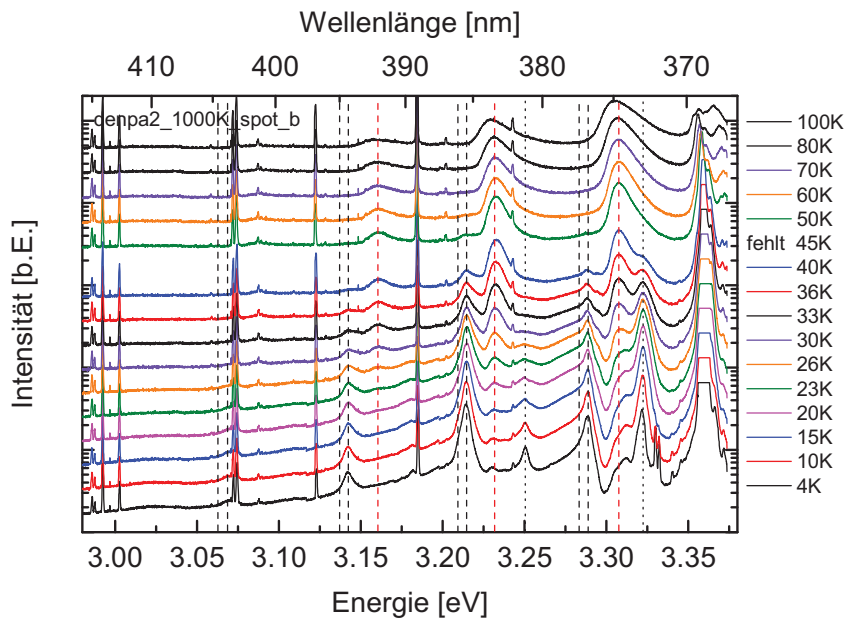


Abbildung 9.16 PL-Spektren von ZnO:N (dotiert mit N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1000 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

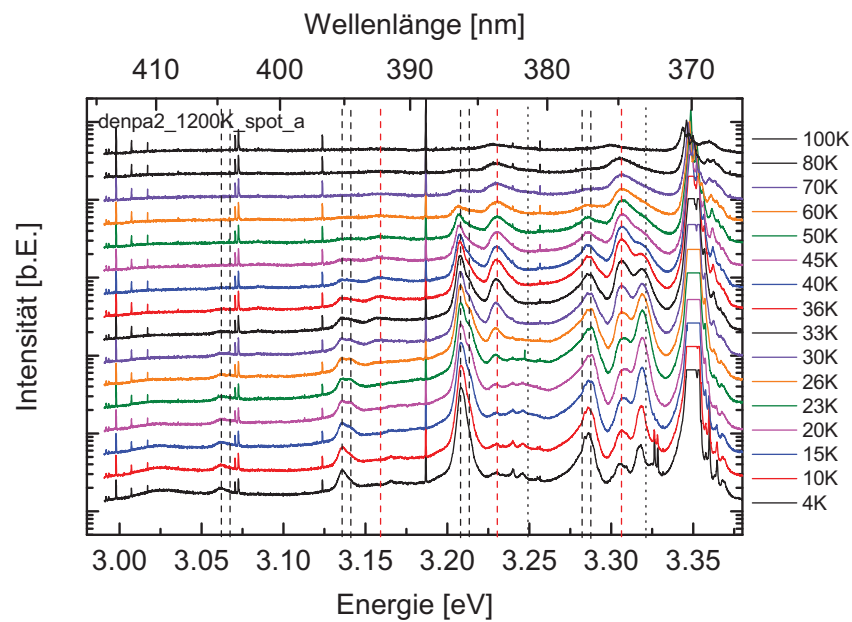


Abbildung 9.17 PL-Spektren von ZnO:In:N (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1200 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

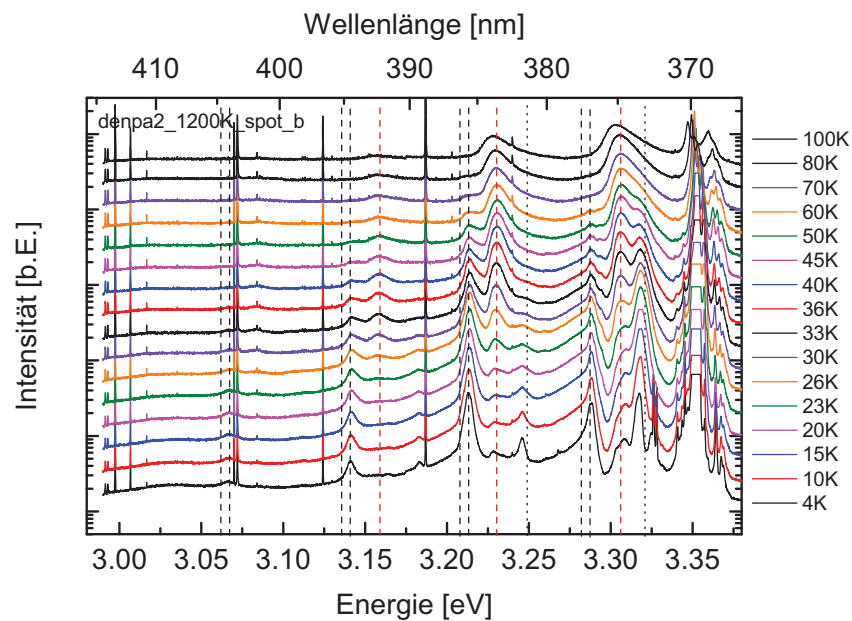


Abbildung 9.18 PL-Spektren von ZnO:N (dotiert mit N (30 keV, 51,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 1200 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

denpa3

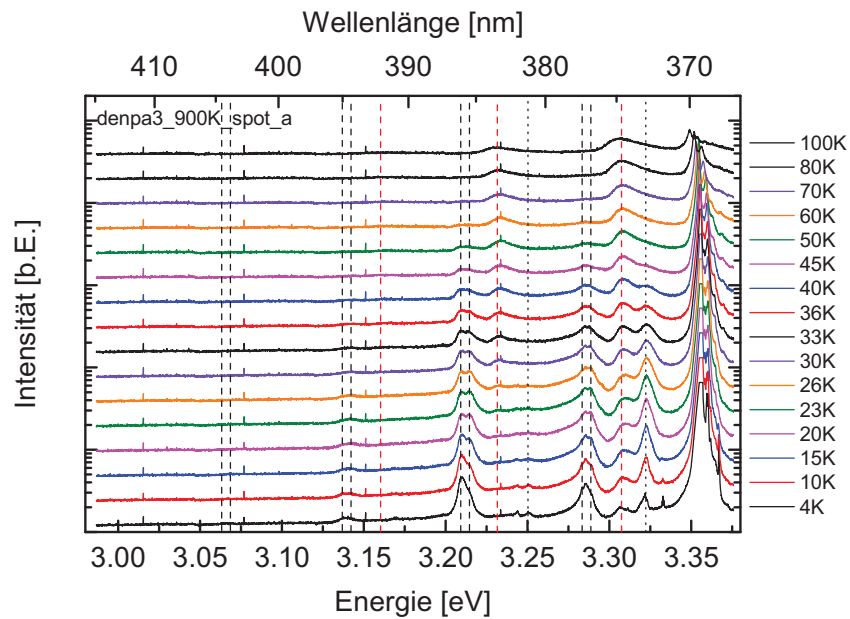


Abbildung 9.19 PL-Spektren von ZnO:In:N (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und P (60 keV, 48,1 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

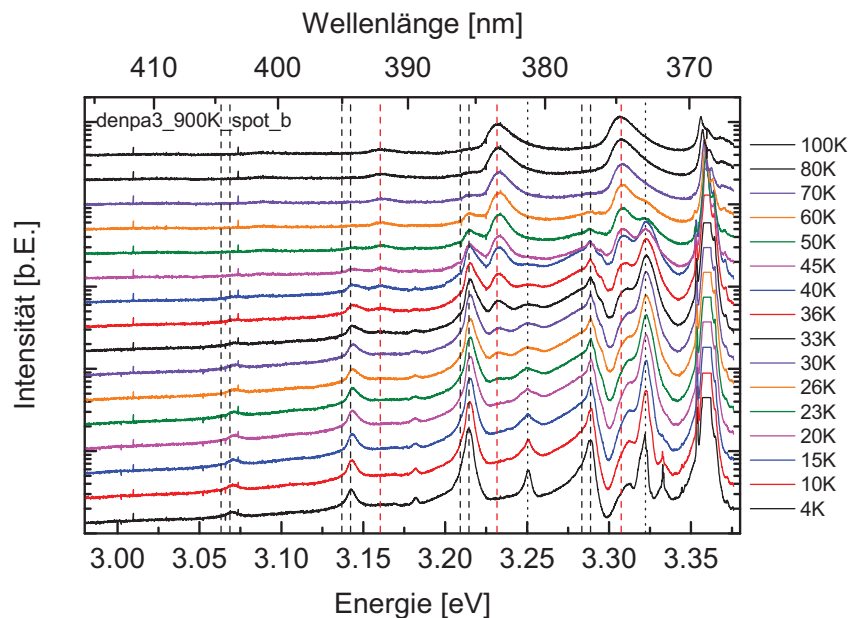


Abbildung 9.20 PL-Spektren von ZnO:P (dotiert mit P (60 keV, 48,1 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

denpa4

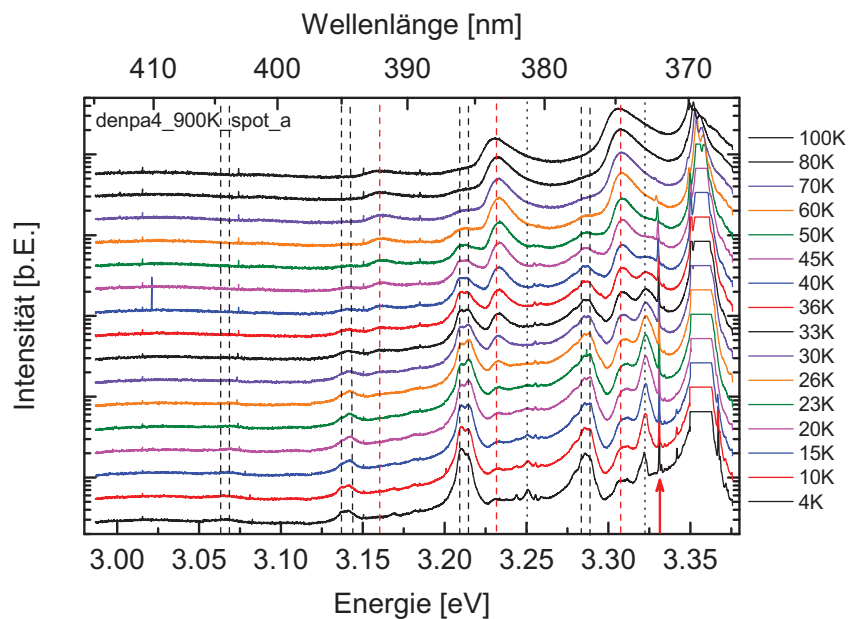


Abbildung 9.21 PL-Spektren von ZnO:In:As (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und As (120 keV, 44,8 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

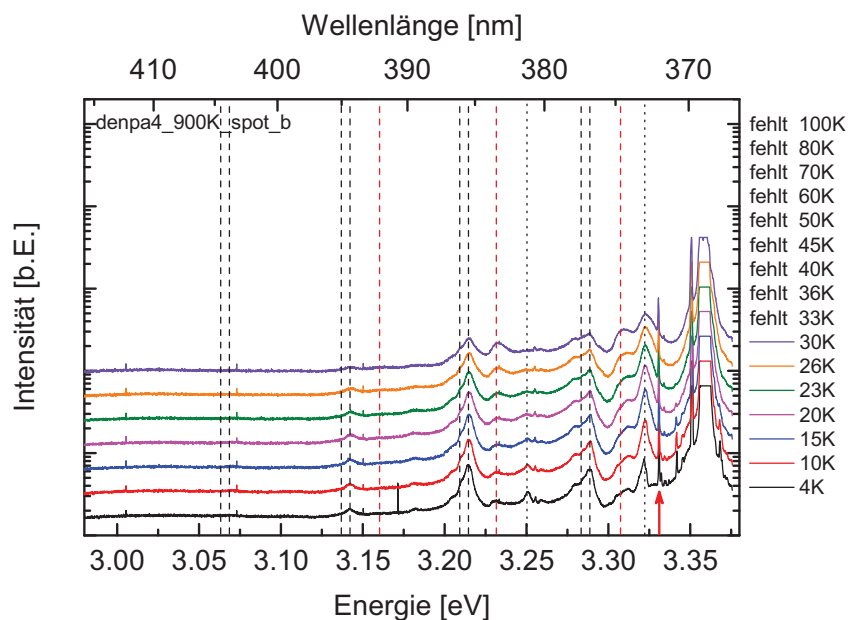


Abbildung 9.22 PL-Spektren von ZnO:As (dotiert mit As (120 keV, 44,8 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

denpa5

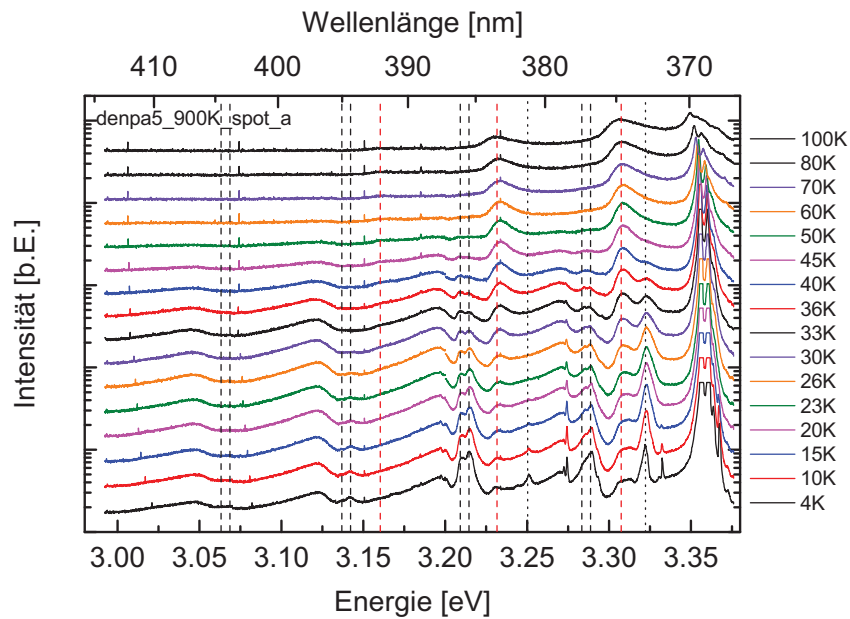


Abbildung 9.23 PL-Spektren von ZnO:In:Sb (dotiert mit In (80 keV, 24,4 nm, 10^{12} cm^{-2}) und Sb (160 keV, 41,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

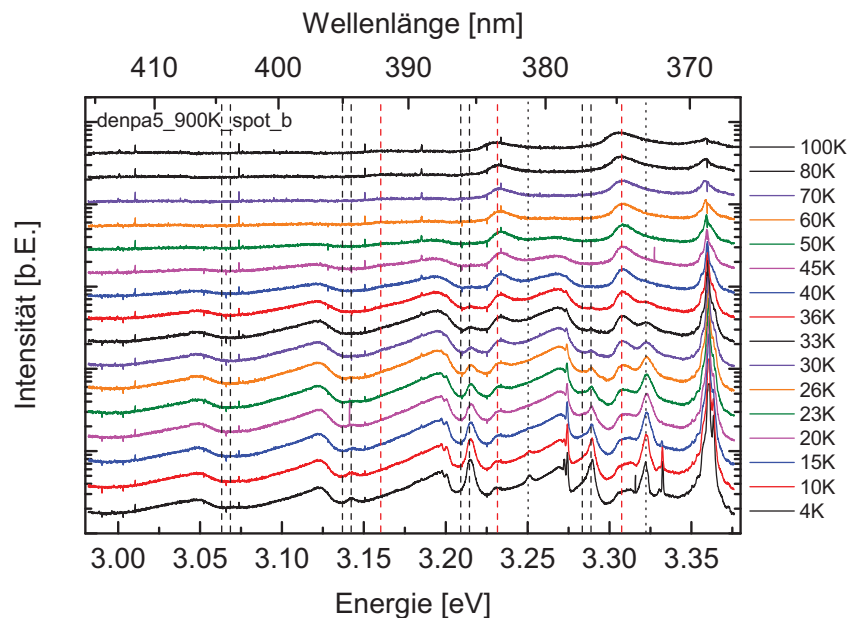


Abbildung 9.24 PL-Spektren von ZnO:Sb (dotiert mit Sb (160 keV, 41,5 nm, 10^{12} cm^{-2})); getempert bei 900 K für 30 min unter Luft, gemessen bei $4 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$, zur besseren Darstellung sind die Messungen gegeneinander entlang der y-Achse verschoben.

10 Veröffentlichungen und Vorträge

10.1 Veröffentlichungen

Formation of DX-centers in indium doped CdTe

M. Tuerker, J. Kronenberg, M. Deicher, H. Wolf und Th. Wichert

Hyperfine Interactions 177 (2008) 103-110

Donor-acceptor complexes in ZnO

M. Tuerker, M. Deicher, H. Wolf, Th. Wichert und The ISOLDE Collaboration

Hyperfine Interactions 197 (2010) 173-180

10.2 Vorträge (international)

DX-Centers in Indium doped CdTe: Electrical characterization and PAC study

II-VI workshop, 10. - 12. Oktober 2006, Newport Beach, California, USA

Structural characterization of In-N codoped ZnO by PAC

II-VI workshop, 11. - 13. November 2008, Las Vegas, Nevada, USA

Structural characterization of Indium-acceptor complexes in ZnO by PAC

E-MRS Fall Meeting, 14. - 18. September 2009, Warschau, Polen

Donor-acceptor complexes in ZnO

HFI/NQI, 12. - 17. September 2010, Genf, Schweiz

Formation of donor-acceptor complexes for p-type doping of ZnO

II-VI workshop, 26. - 28. Oktober 2010, New Orleans, Louisiana, USA

10.3 Vorträge (national)

DX-Centers in Indium-doped CdTe: Electrical Characterization and PAC-study

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 27. - 31. März 2006

Electrical and structural characterization of DX-Centers in Indium doped CdTe

Phd students day, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 01. März 2007

In-N Kodotierung von ZnO

Seminarvortrag eingeladen von Herrn Dr. M. Uhrmacher, Georg-August-Universität, Göttingen,
16. Juli 2008

Strukturelle Charakterisierung der Donator-Akzeptor-Kodotierung von ZnO

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 22. -27. März 2009

Strukturelle Charakterisierung der Donator-Akzeptor-Kodotierung von ZnO

Phd students day, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 17. Februar 2009

Donator-Akzeptor-Komplexbildung in ZnO

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 21. - 26. März 2010

Bildung von Defektkomplexen nach Dotierung von CdTe und ZnO

Phd students day, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 28. - 29. Juni 2012

11 Literaturverzeichnis

- alder1953 Helvetica Physica Acta 26 (1953) 761
K. Alder, H. Albers-Schonberg, E. Heer und T.B. Novey, „The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods“.
- ashcroft1976 N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, „Solid State Physics“
Saunders College Publishing, 1976.
- ashrafi2000 Applied Physics Letters 76 (2000) 550
A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok und T.-Y. Seong, „Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers“.
- auger2001 Applied Physics Letters 79 (2001) 3074
F.D. Auret, S.A. Goodman, M. Hayes, M.J. Legodi und H.A. van Laarhoven und D.C. Look, „Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO“.
- bagnall1997 Applied Physics Letters 70 (1997) 2230
D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. yao, S. Koyama, M.Y. Shen und T. Goto, „Optically pumped lasing of ZnO at room temperature“.
- bassani1992 Journal of Applied Physics 72 (1992) 2927
F. Bassani, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea, R.T. Cox, A. Tardot, C. Grattapain, „Indium doping of CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by molecular-beam epitaxy: Uniformly and planar-doped layers, quantum wells, and superlattices “.
- bates1963 Science 137 (1962) 993
C.H. Bates, W.B. White und R. Roy, „New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide“.
- beek2005 Journal of Physics and Chemistry B 109 (2005) 9505
W.J.E. Beek, M.M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang und R.A.J. Janssen „Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells“.
- belas2005 IEEE Transactions on Nuclear Science 52 (2005) 1932
E. Belas, R. Grill, A.L. Toth, P. Movarec, P. Horodyský, J. Franc, P. Höschl, H. Wolf und T. Wichert, „Electrical and optical properties of In-doped CdTe after Cd-rich annealing“.
- bian2004 Applied Physics Letters 84 (2004) 541
J.M. Bian, X.M. Li, X.D. Gao, W.D. Yu und L.D. Chen, „Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis“.

- bhargava1997 R. Bhargava, „Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors“
INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, UK 1997.
- bourgoin1988 Applied Physics Letters 53 (1988) 749
J.C. Bourgoin und A. Mauger, „Physical Origin of the DX center“.
- braun1974 Annalen der Physik und Chemie 153 (1874) 377
F. Braun, „Über die Stromleitung durch Schwefelmetal“.
- bube1955 Physical Review 98 (1955) 431
R.H. Bube, „Temperature Dependence of the Width of the Band Gap in Several Photoconductors“.
- castro-rodriguez1999 Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 153
R. Castro-Rodriguez, A. Zapata-Navarro, M. Zapata- Torres und J.L. Peña,
„Lattice relaxation in heavily In-doped CdTe films“.
- chadi1988 Physical Review Letters 61(1988) 873
D.J. Chadi und K.J. Chang, „Energetics of DX-center formation in
GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys“.
- chen2005 Applied Physics Letters 87 (2005) 252106
L.L. Chen, J.G. Lu, Z.Z. Ye, Y.M. Lin, B.H. Zhao, Y.M. Ye, J.S. Li und L.P. Zhu,
„p-type behavior in In-N codoped ZnO thin films“.
- christiansen1976 Zeitschrift für Physik B 24 (1976) 177
J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner und
W. Witthuhn, „Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in
Noncubic Metals“.
- claflin2006 Journal of Crystal Growth 287 (2006) 16
B. Claflin, D.C. Look, S.J. Park, G. Cantwell, „Persistent n-type photoconducti-
vity in p-type ZnO“.
- deicher1983 Hyperfine Interactions 15/16 (1983) 437
M. Deicher, R. Minde, E. Recknagel und Th. Wichert, „Geometrical significance
of the orientation of defect-induced electric field gradients“.
- desgreniers1998 Physics Review B 58 (1998) 14102
S. Desgreniers, „High-density phases of ZnO: Structural and compressive para-
meters“.
- deubler1992 Physics Research B 63 (1992) 223
S. Deubler, J. Meier, R. Schütz und W. Witthuhn, „PAC studies on impurities in
ZnO“.
- düsterhöft1999 H. Düsterhöft, M. Riedel und B.K. Düsterhöft, „Einführung in die Sekundärionen-
massenspektrometrie (SIMS)“
Teubner Verlag, Auflage 1, Stuttgart, 1999.
- fedosseev2008 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 4378
V.N. Fedosseev, L.-E. Berg, N. Lebas, O.J. Launila, M. Lindroos, R. Losito, B.A.
Marsh, F.K. Österdahl, T. Pauchard, G. Tranströmer, J. Vannesjö, „ISOLDE
RILIS: New beams, new facilities“.
- ferekides1994 Solar Energy Materials and Solar Cells 35 (1994) 255
C. Ferekides und J. Britt, „CdTe solar cells with efficiencies over 15%“.

- filz1996 Journal of Crystal Growth 159 (1996) 68
T. Filz, J. Hamann, R. Müller, V. Ostheimer, H. Wolf und Th. Wichert, „MOCVD Grown CdTe Investigated by Photoluminescence and PAC“.
- filz1997 T. Filz, „Charakterisierung mittels MOCVD gewachsener CdTe-Schichten unter Verwendung radioaktiver Dotieratome“
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1997.
- firestone1996 R.B. Firestone, „Table of Isotopes“
CD-ROM Edition, Wiley-Interscience, 1996.
- frauenfelder1965 H. Frauenfelder und R.M Steffen, „Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“
Herausgeber K. Siegbahn, North Holland Amsterdam 1965 Band 2.
- hofmann2002 Physical Review Letters 88 (2002) 45504
D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S.B. Orlinskii, J. Schmidt und P.G. Baranov, „Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide“.
- hofsäss1991 Physics Reports 201 (1991) 121
H. Hofsäss und G. Lindner, „Emission Channeling and Blocking“.
- hopfield1959 Journal of Physics and Chemistry of Solids 10 (1959) 110
J.J. Hopfield, „A theory of edge-emission phenomena in CdS, ZnS and ZnO“.
- keithley1998 J.F. Keithley, „Low Level Measurement 5th Edition“
Keithley Instruments, 1998.
- johnston2011 Physical Review B 83 (2011) 125205
K. Johnston, J. Cullen, M.O. Henry, E. McGlynn und M. Stachura, „Evidence for As lattice location and Ge bound exciton luminescence in ZnO implanted with ⁷³As and ⁷³Ge“.
- johnston2011p Poster: ICDS-26 2011, Nelson in Neuseeland
K. Johnston, „Properties and identification of bound excitons in ZnO“.
- karpinski1984 Journal of Crystal Growth 66 (1984) 1
J. Karpinski, J. Jun und S. Porowski, „Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN“.
- khachaturyan1989 Physical Review B 40 (1989) 6304
K. Khachaturyan, M. Kaminska, E.R. Weber, P. Becla und R.A. Street, „Lattice relaxation of DX-like donors in Zn_xCd_{1-x}Te“.
- klingshirn1995 C.F. Klingshirn, „Semiconductor Optics“
Springer, Berlin, 1995.
- kobayashi1983 Physical Review B 28 (1983) 946
A. Kobayashi, O.F. Sankey und J.D. Dow, „Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO“.
- kronenberg2004 J. Kronenberg, „DX-Zentren in Indium-dotiertem CdTe“
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2004.
- kugler1992 Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B70 (1992) 41
E. Kugler, D. Fiander, B. Jonson, H. Haas, A. Przewloka, H.L. Ravn, D.J. Simon, K. Zimmer, and The ISOLDE Collaboration, „The new CERN-ISOLDE on-line mass-separator facility at the PS-Booster“.

- lang1977 Physical Review Letters 39 (1977) 635
D.V. Lang und R.A. Logan, „Large-Lattice-Relaxation Model for
Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors“.
- lang1979 Physical Review B 19 (1979) 1015
D.V. Lang, R.A. Logan und M. Jaros, „Trapping characteristics and a donor-
complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-
doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ “.
- lang1987 D.V. Lang, „Deep Centers in Semiconductors“
edited by S.T. Pantelides, Gordon and Breach, New York, 1987.
- lany2000 Physical Review B 62 (2000) R2259
S. Lany, P. Blaha, J. Hamann, V. Ostheimer, H. Wolf und Th. Wichert, „Group V
acceptors in CdTe: Ab initio calculation of lattice relaxation and the electric-field
gradient“.
- lany2001 Physica B 308-310 (2001) 958
S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf und Th. Wichert, „Vacancies in CdTe:
Experiment and theory“.
- lany2002 S. Lany, „Elektronische und strukturelle Eigenschaften von Punktdefekten in II-
VI Halbleitern“
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2002.
- lany2003 Material Research Society Symposium Proceedings 763 (2003) B1.3.1
S. Lany, H. Wolf und Th. Wichert, „DX-centers in CdTe and ZnTe observed by
locally sensitive probe atoms“.
- lany2004 Physical Review Letters 92 (2004) 225504
S. Lany, H. Wolf und Th. Wichert, „Density Functional Theory Calculations
Establish the Experimental Evidence of the DX Center Atomic Structure in
CdTe“.
- lee2006 Physical Review B 73 (2006) 024117
W.J. Lee, J. Kang, and K.J. Chang, „Defect properties and p-type doping
efficiency in phosphorus-doped ZnO“.
- limpijumnong2004 Physical Review Letters 92 (2004) 155504
S. Limpijumnong, S.B. Zhang, S.H. Wei und C.H. Park, „Doping by large-size-
mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic- or antimony-doped p-
type zinc oxide“.
- locker1972 IEEE Transactions on Nuclear Science 19 (1972) 237
D.R. Locker und J.M. Meese, „Displacement Tresholds in ZnO“.
- look1999 Applied Physics Letters 75 (1999) 813
D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones und J. R. Sizelove,
„Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO“.
- look2005 Superlattices and Microstructures 38 (2005) 406
D.C. Look, H.L. Mosbacker, Y.M. Strzhemechny, L.J. Brillson, „Effects of
surface conduction on Hall-effect measurements in ZnO“.
- lorenz1963 Physical Review Letters 10 (1963) 215
M.R. Lorenz und H.H. Woodbury, „Double Acceptor Defect in CdTe“.

- lyons2009 Applied Physics Letters 95 (2009) 252105
J.L. Lyons, A. Janotti und C.G. Van de Walle, „Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO“.
- magerle1991 R. Magerle, „Wechselwirkung des Donators ¹¹¹In mit Defekten in CdS“
Diplomarbeit, Universität Konstanz, Konstanz (1991).
- mandel1964 Physical Review 134 (1964) A1073
G. Mandel, „Self-Compensation Limited Conductivity in Binary Semiconductors. I. Theory“.
- mehrer2007 H. Mehrer, „Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes“
Springer, Berlin, 2007.
- meissner2005 Physica Status Solidi (c) No. 7 (2005) 2040
G. Mandel, „Self-Compensation Limited Conductivity in Binary Semiconductors. I. Theory“.
- meyer2004 Physica Status Solidi (b) 241 (2004) 231
B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hoffmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A.V. Rodina, „Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO“.
- meyer2005 Semiconductor Science and Technology 20 (2005) 62
B.K. Meyer, J. Sann, D.M. Hoffmann, C. Neumann und A. Zeuner, „Shallow donors and acceptors in ZnO“.
- mishin1993 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B73 (1993) 550
V.I. Mishin, V.N. Fedoseyev, H.-J. Kluge, V.S. Letokhov, H.L. Ravn, F. Scheerer, Y. Shirakabe, S. Sundell, O. Tengblad und The ISOLDE Collaboration, „Chemically selective laser ion-source for the CERN-ISOLDE on-line mass separator facility“.
- morkoç2009 H. Morkoç und Ü. Özgür, „Zinc Oxide – Fundamentals, Materials and Device Technology“
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2009.
- mosbacker2005 Applied Physics Letters 87 (2005) 012102
H.L. Mosbacker, Y.M. Strzhemechny, B.D. White, P.E. Smith, D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton und L.J. Brillson, „Role of near-surface states in ohmic-Schottky conversion of Au contacts to ZnO“.
- müller2007 Applied Physics Letters 90 (2007) 012107
S. Müller, D. Stichtenroth, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, C. Ronning und J. Röder, „Unambiguous identification of the PL-I₉ line in zinc oxide“.
- nakagawa2008 Japanese Journal of Applied Physics 47 (2008) 7848
T. Nakagawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, M. Uematsu, H. Haneda und N. Ohashi, „Analysis of Indium diffusion Profiles Based on the Fermi-level effect in single-crystal Zinc Oxide“.
- nicoll1966 Applied Physics Letters 9 (1966) 13
F.H. Nicoll, „Ultraviolet ZnO LASER pumped by an electron beam“.
- ott1993 U. Ott, „Aufbau einer PAC-Apparatur zur systematischen Untersuchung der Bildung eines In-C Komplexes in Silizium“
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1993.

- ostheimer1996 Applied Physics Letters 69 (1996) 2840
V. Ostheimer, A. Jost, T. Filz, St. Lauer, H. Wolf und Th. Wichert, „Atomic configuration of group V acceptors in ZnSe, ZnTe, and CdTe“.
- ostheimer2001 V. Ostheimer, „PAC-Untersuchungen zur Bildung atomarer Defektkomplexe und zum Einbau von Dotieratomen in II-VI Halbleitern“
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2001.
- park1995 Physical Review B 52 (1995) 11884
C.H. Park und D.J. Chadi, „First-principles study of DX centers in CdTe, ZnTe, and $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ alloys“.
- park2002 Physics Review B 66 (2002) 073202
C.H. Park, S.B. Zhang und S.H. Wei, „Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective“.
- park2003 Applied Surface Science 203-204 (2003) 359
D.C. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, Sh. Hishita und H. Haneda, „SIMS depth profiling of N and In in a ZnO single crystal“.
- pauw1958 Philips Research Reports 13 (1958) 1
L.J. van der Pauw, „A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape“.
- pelant2012 I. Pelant und J. Valenta, „Luminescence Spectroscopy of Semiconductors“
Oxford University Press Inc., Auflage 1, New York, 1999.
- ponce1981 Applied Physics Letters 39 (1981) 951
F.A. Ponce, R. Sinclair und R.H. Bube, „Native tellurium dioxide layer on cadmium telluride: A high-resolution electron microscopy study“.
- ponpon1985 Solid-State Electronics 28 (1985) 689
J.P. Ponpon, „A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride“.
- raghavan1972 Physical Review Letters 28 (1972) 54
R.S. Raghavan und P. Raghavan, „Quadrupole Moment of the 660-keV “Rotational” Level of ^{117}In “.
- ravindra1979 Solar Energy Materials 1 (1979) 59
N.M. Ravindra und V.K. Srivastava, „Some relations governing major solar cell parameters“.
- reuss2004 Journal of Applied Physics 95 (2004) 3385
F. Reuss, C. Kirchner, Th. Gruber, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag und P. Ziemann, „Optical investigations on the annealing behaviour of gallium- and nitrogen-implanted ZnO“.
- rivera-alvarez2000 Solid State Communications 113 (2000) 621
Z. Rivera-Alvarez, L. Hernández, M. Becerril, A. Picos-Vega, O. Zelaya-Angel, R. Ramirez-Bon und J.R. Vargas-Garcia, „DX centers and persistent photoconductivity in CdTe-In films“.
- rohrlack1997 Trans Tech Publications. Materials Science Forum, vol. 248-249 (1997) 119-24
G. Rohrlack, K. Freitag, C. von Nathusius, R. Vianden, R.G. William, B.J. Sealy, „Hall effect measurements on transmutation doped semiconductors“.
- romeo2004 Solar Energy 77 (2004) 795
N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari und A. Podestà, „Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells“.

- ronning1993 C. Ronning, „Elektrische Charakterisierung von DX-Zentren in AlGaAs-Verbindungen nach Ionenimplantation“
Diplomarbeit, Universität Konstanz, Konstanz, 1993.
- ryu2003 Applied Physics Letters 83 (2003) 4032
Y.R. Ryu, T.S. Lee, J.H. Leem und H.W. White, „Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenic-doped p-type ZnO“.
- skierbiszewski1997 Material Science Forum 258-263 (1997) 1353
C. Skierbiszewski, P. Wisniewski, Z. Wilamowski, W. Jantsch und G. Karczewski, „Experimenteal evidence for the two-electron nature of In-related DX states in CdTe“.
- schatz2012 G. Schatz, A. Weidinger und M. Deicher, „Nukleare Festkörperphysik“
Vieweg+Teubner 4.Auflage, Stuttgart, 2012.
- schuster1874 Philosophical Magazine 48 (1874) 556
A. Schuster, „On Unilateral Conductivity“.
- shang2005 Applied Physics Letters 86 (2005) 191911
W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, K.M. Yu, H.B. Yuan, H.P. Xin, G. Cantwell und J.J. Song, „Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO“.
- singh2001 J. Singh, „Semiconductor Devices - Basic Principles“
J. Wiley & Sons, New York, 2001.
- song2003 Journal of Crystal Growth 247 (2003) 275
Y. Song, W. Wang W. Yuan, X. Wu und X. Chen, „Bulk GaN single crystals: growth conditions by flux method“.
- srikant1998 Journal of Applied Physics 83 (1998) 5447
V. Srikant und D.R. Clarke, „On the optical band gap of zinc oxide“.
- stankiewicz1995 Solid State Communications 95 (1995) 75
J. Stankiewicz und V. M. Yartsev, „Photoionization of electron traps in Ga-doped $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ “.
- steffen1956 Physical Review 103 (1956) 116
R.M. Steffen, „Influence of the Time-Dependent Quadrupole Interaction on the Directional Correlation of the Cd^{111} Gamma Rays“.
- stötzler2000 A. Stötzler, „Identifikation und Charakterisierung von Defektzuständen in GaN durch radioaktive Isotope“
Dissertation, Universität Konstanz, Konstanz, 2000.
- street1975 Physical Review Letters 35 (1975) 1293
R.A. Street und N.F. Mott, „States in the Gap in Glassy Semiconductors“.
- sui2009 Journal of Physics D: Applied Physics 42 (2009) 065101
Y.R. Sui, B. Yao, Z. Hua, G.Z. Xing, X.M. Huang, T. Yang, L.L. Gao, T.T. Zhao, H.L. Pan, H. Zhu, W.W. Liu, T. Wu, „Fabrication and properties of B-N codoped ZnO thin films“.
- sun2006 Journal of Electronic Materials 35 (2006) 76
S. Sun, G.S. Tompa, B. Hoerman, D.C. Look, B.B. Claflin, C.E. Rice, „Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of ZnO Materials“.
- sze2002 S.M. Sze, „Semiconductor Devices 2nd Edition“,
J. Wiley & Sons, New York, 2002.

- thomas1958 Journal of Physics and Chemistry of Solids 9 (1958) 31
D.G. Thomas, „The diffusion and precipitation of indium in zinc oxide“
- thonke2001 Physica B 308 (2001) 945
K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag und R. Sauer, „Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material“
- torumba2006 Physical Review B 74 (2006) 144304
D. Torumba, K. Parlinski, M. Rots und S. Cottenier, „Temperature dependence of the electric-field gradient in hcp-Cd from first principles“.
- toyozawa1983 Physica B 116 (1983) 7
Y. Toyozawa, „Electron induced lattice relaxations and defect reactions“.
- türker2005 M. Türker, „Elektrische und strukturelle Eigenschaften von DX-Zentren in Indium-dotiertem CdTe“
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2005.
- türker2007 Hyperfine Interactions 177 (2007) 103
M. Türker, J. Kronenberg, M. Deicher, H. Wolf und Th. Wichert, „Formation of DX-centers in indium doped CdTe“.
- uhrmacher1998 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 139 (1998) 306
M. Uhrmacher, M. Neubauer, W. Bolse, L. Ziegeler und K.P. Lieb, „Preparation of ion-implanted and sub-monolayer ¹¹¹In-tracer layers for perturbed angular correlation analysis“.
- uhrmacher2005 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 240 (2005) 48
M. Uhrmacher und H. Hofsäss, „Ion accelerator facilities at the University of Göttingen“.
- wahl1997 Physics Reports 280 (1997) 145
U. Wahl, and ISOLDE Collaboration, „Emission channelling studies of Li in Semiconductors“.
- wahl2005 Physical Review Letters 95 (2005) 215503
U. Wahl, E. Rita, J.G. Correia, A.C. Marques, E. Alves, J.C. Soares und ISOLDE collaboration, „Direct Evidence for As as a Zn-site impurity in ZnO“.
- wahl2009 Applied Physics Letters 94 (2009) 261901
U. Wahl, J.G. Correia, T. Mendonça und S. Decoster, „Direct Evidence for Sb as a Zn site impurity in ZnO“.
- wang2003 Physical Review Letters 90 (2003) 256401-1
L.G. Wang und A. Zunger, „Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-type ZnO“.
- wang2003b Journal of Applied Physics 94 (2003) 973
L. Wang und N.C. Giles, „Temperature dependence of the free exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy“.
- watson1983 Journal of Physics C: Solid State Physics 16 (1983) 515
E. Watson and D. Shaw, „The solubility and diffusivity of In in CdTe“.
- wei2007 Applied Physics Letters 90 (2007) 042113
Z.P. Wei, Y.M. Lu, D.Z. Shen, Z.Z. Zhang, B. Yao, B.H. Li, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, X.W. Fan und Z.K. Tang, „Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes“.

- weiser1982 Physical Review B 52 (1982) 1408
K. Weiser, „Formation of negative-U centers in ionic crystals“.
- wen2011 European Physical Journal B (2011) 1
J. Wen, C.Y. Zuo, M. Xu, C. Zhong und K. Qi, „First-principles investigation of electronic structure and optical properties in N-F codoped ZnO with wurtzite structure“.
- white2005 NNIN REU Research Accomplishments (2005) 156
M. White, „Production and analysis of conjugate polymer/ZnO solar cells“.
- wichert1999 Th. Wichert, „Identification of defects in semiconductors “
Semiconductors and Semimetals 51B, M. Stavola, Academic Press, San Diego, 1999.
- wolf1986 Materials Science Forum 10-12 (1986) 863
H. Wolf, S. Deubler, D. Forkel, H. Föttinger, M. Iwatschenko-Borho, F. Meyer, M. Renn und W. Witthuhn, „Acceptors and donors in the wide-gap semiconductors ZnO and SnO₂ “.
- wysocki1960 Journal of Applied Physics 31 (1960) 571
J.J. Wysocki und P. Rappaport, „Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion“.
- yamamoto2001 Physica B 302-303 (2001) 155
T. Yamamoto und H. Katayama-Yoshida, „Physics and Control of valence states in ZnO by codoping method“.
- yamamoto2002 Thin Solid Films 420-421 (2002) 100
T. Yamamoto, „Codoping for the fabrication of p-type ZnO“.
- xu2006 Applied Physics Letters 88 (2006) 173506
W.Z. Xu, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, L.P. Zhu, B.H. Zhao, L. Jiang, J.G. Lu, H.P. He und S.B. Zhang, „ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition“.
- zanio1978 K. Zanio, „Semiconductors and Semimetals, Volume 1: Cadmium Telluride“
Academic Press, New York, 1978.
- zeng2006 Applied Physics Letters 88 (2006) 062107
Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, W.Z. Xu, D.Y. Li, J.G. Lu, L.P. Zhu und B. H. Zhao, „Dopant source choice for formation of p-type ZnO:Li acceptor“.
- zeuner2004 Physica Status Solidi (c) 1 (2004) 731
A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Straßburg und A. Kaschner, „Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO“.
- zhang2001 Physical Review B 63 (2001) 75205
S.B. Zhang, S.-H. Wie und A. Zunger, „Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO“.
- ziegler2010 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 1818
J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, „SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)“.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre und die während der Zeit der Doktorarbeit mir sehr viel Verständnis entgegen gebracht haben. Insbesondere möchte ich drei Personen hervorheben,

Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert.

Er hat mir sein Vertrauen geschenkt als er mich als Doktorand an seinem Lehrstuhl annahm und hat mir in den nachfolgenden Jahren sehr viel Geduld entgegengebracht. Ich habe sehr viel von ihm gelernt - nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht. Mein Dank lässt sich nicht in Worten ausdrücken.

PD Dr. Manfred Deicher

hat seinen besonderen Platz. Seine Hinweise, die wesentlicher Anstoß in den wichtigen Etappen der Arbeit waren und mir das Angehen einer wissenschaftlichen Arbeit zeigten, waren sehr konstruktiv und sehr hilfreich.

Dr. Herbert Wolf

stand mir bei technischen und physikalischen Fragen immer zur Seite.

Für die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre möchte ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wichert herzlich danken (in alphabetischer Reihenfolge):

Dr. Thomas Agné, Thomas Endres, Robert Gerten, Dr. Zhiqun Guan, Dr. Karl Johnston, Jörg Kronenberg, Johannes Lehnert, Dr. Xiamao Li, Peter Reichert, Susanne Schütz, Ramona Servatius, Florian Strauß und Dr. Frank Wagner.

Ein Dank für ihre kompetenten Hilfen bei organisatorischen Fragen aller Art gilt auch an

Frau Ingeborg Michel und Frau Gabi Müller.

Für die Unterstützung bei der Implantation in Göttingen danke ich

Dr. Michael Uhrmacher, Daniel Jürgens und Detlef Purschke.

Meinen Eltern und meiner gesamten Familie, speziell meiner Frau Zineb und allen anderen, die ich unter Freunde zusammenfasse, möchte ich danken, dass sie mir das Studium der Physik ermöglicht, mich auf meinem Weg immer unterstützt, mich motiviert und das nötige Verständnis gezeigt haben.

Zum Schluß möchte ich jeden für unangemessenes Verhalten meinerseits gegenüber seiner Person während meiner Zeit im Studium und der Doktorarbeit um Verzeihung bitten.