

Simultane Untersuchung der Diffusion von intrinsischen  
und extrinsischen Defekten in CdTe mittels ortsaufgelöster  
Photolumineszenzspektroskopie

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

von  
Robert Florian Gerten

Saarbrücken  
2013

Tag des Kolloquiums

17.07.2013

Dekan

Prof. Dr. Christian Wagner

Mitglieder des Prüfungsausschusses

Prof. Dr. Jürgen Eschner (Vorsitzender)

Prof. Dr. Thomas Wichert (Doktorvater)

Prof. Dr. Christian Becher (Zweitgutachter)

Dr. Philipp Bender (Akademischer Mitarbeiter)

---

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig 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, 02.05.2013

Robert Gerten



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Diffusionsphänomenen in CdTe. Radiotracerexperimente, bei denen mit Gruppe-I-Elementen dotiertes CdTe unter Cd-Dampfdruck getempert wurde, ergaben Konzentrationsprofile, welche die Diffusion der Fremdatome gegen ihren Konzentrationsgradienten voraussetzen (Uphill-Diffusion). In früheren Arbeiten wurde ein Modell entwickelt, das diese Konzentrationsprofile quantitativ mit der Diffusion der intrinsischen Defekte des Cd-Untergitters, insbesondere des interstitiellen Cd-Atoms, erklärt. Mit Hilfe der ortsaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie (PL) war es in der vorliegenden Arbeit möglich, die Konzentrationsprofile verschiedener Defekte gleichzeitig zu beobachten. Dadurch wurden zum ersten Mal die Konzentrationsprofile von Au und den natürlichen Verunreinigungen des Probenmaterials, unterschieden nach Donatoren und Akzeptoren, sowie insbesondere das Profil der Cd-Leerstellen an einem Kristall gemessen. Dass darüber hinaus der Diffusionskoeffizient von Au in Te-reichem CdTe für Temperaturen zwischen 550 K und 750 K bestimmt werden konnte, unterstreicht die Verwendbarkeit der PL für Diffusionsmessungen. Der im Vergleich zu Cd-reichem CdTe um mehrere Größenordnungen schnellere Diffusionsprozess besitzt eine Aktivierungsenergie von 0.92(25) eV. Außerdem wurde gezeigt, dass die PL zweidimensional mit einer Ortsauflösung von wenigen Mikrometern Informationen und Konzentrationsprofile für optisch aktive Defekte in CdTe liefert. Die Messungen bestätigen das oben erwähnte Modell zur Erklärung der Uphill-Diffusion. Zusätzlich wurden Experimente an CdTe-Kristallen durchgeführt, die vor dem Tempern unter Ar-Atmosphäre einseitig mit einem Metallfilm bedampft wurden.



## Abstract

This thesis deals with diffusion phenomena in CdTe. Radiotracer experiments on CdTe doped with group-I impurities and annealed under external Cd vapor pressure develop concentration profiles requiring the diffusion of the impurity atoms against their concentration gradient (uphill diffusion). In earlier works, a model has been developed which reproduces these profiles quantitatively involving the diffusion of intrinsic defects on the Cd sublattice, especially the diffusion of interstitial Cd atoms. In the thesis presented here, spatially resolved photoluminescence spectroscopy (PL) was used to observe the concentration profiles of different impurity atoms and intrinsic defects in CdTe simultaneously. For the first time, it was possible to measure in one CdTe crystal the diffusion profiles of implanted Au atoms, acceptor and donor type impurities and, especially, of Cd vacancies. The diffusion coefficient of Au atoms in Te-rich CdTe has been studied in detail in the temperature range from 550 K to 750 K. This diffusion process with an activation enthalpy of 0.92(25) eV is several orders of magnitude faster compared to the diffusion in Cd-rich CdTe. It was demonstrated that PL measurements with a lateral resolution of several micrometers can determine concentration profiles of all optically active defects in CdTe simultaneously. The measurements confirm the current model used for the explanation of uphill diffusion in CdTe annealed under external Cd vapor pressure. Additionally, measurements on CdTe crystals with an evaporated metal film on one surface have been performed after being annealed in Ar atmosphere.



## Danksagung

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert für sein Vertrauen in mich als seinen Doktoranten und in meine Dissertation. Die Zeit in seiner Arbeitsgruppe war für mich, auch über wissenschaftliche Aspekte hinaus, sehr prägend und lehrreich. Ohne seine Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dr. Herbert Wolf war mir immer eine sehr große Hilfe. Die Lage seines Büros zwischen Labor und meinem Schreibtisch, sowie seine Bereitschaft, bei jeglichen technischen und physikalischen Fragen zur Verfügung zu stehen, haben ihn zu einem wichtigen Teil meiner Arbeit gemacht.

Dr. Manfred Deicher stand mir in seiner unnachahmlichen Art jederzeit für Diskussionen über technische und wissenschaftliche Details zur Seite.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den freundschaftlichen Umgang miteinander möchte ich allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wichert herzlich danken (in Reihenfolge des Auftretens):

Florian Strauß, Johannes Lehnert, Dr. Frank Wagner, Dr. Jörg Kronenberg, Dr. Muhammed Türker, Susanne Schütz, Dr. Xiamao Li, Thomas Endres, Peter Reichert und Ramona Servatius.

Besonders herausstellen möchte ich an dieser Stelle Florian Strauß, der bei Messungen und deren Analysen immer hilfsbereit war, selbst wenn diese nichts mit seiner Diplomarbeit zu tun hatten. Auch nach seinem Abschied aus der Gruppe blieb er mir als Korrekturleser, Diskussionspartner und Freund erhalten.

Herzlicher Dank für ihre Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Fragen geht an Ingeborg Michel und Sabi Müller, die besten Sekretärinnen der UdS.

Henning Völlm danke ich für seine Hilfsbereitschaft inklusive vieler geopferter Stunden bei Messungen am Infrarotmikroskop und der Beschichtung einer Probe.

Ebenso danke ich Elke Neu und David Steinmetz für ihre Ratschläge und Hinweise. Diese sind mir bei der Entwicklung meines eigenen Versuchsaufbaus sehr hilfreich gewesen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie in Saarlouis und Eisenhüttenstadt sowie meinen Freunden für die Unterstützung während der gesamten Promotion.

Insbesondere danke ich Dana für ihr Verständnis, gerade wenn ihr die Dissertation wie die unendliche Geschichte vorkam.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>V</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>7</b>
2.1 Materialeigenschaften von CdTe und ZnTe.....	7
2.1.1 Kristallstruktur .....	7
2.1.2 Gitterdefekte.....	8
2.1.3 Defektreaktionen und Stöchiometrieabweichung .....	11
2.1.4 Bandstruktur und Dotierung.....	13
2.2 Diffusion in II-VI-Halbleitern.....	16
2.2.1 Grundlagen der Diffusion .....	16
2.2.2 Diffusionsmechanismen.....	18
2.2.3 Teilchenflüsse .....	21
2.2.4 Simulationsrechnungen und Randbedingungen.....	23
2.2.5 Radiotracermessungen und Simulationsrechnung .....	24
2.3 Methoden zur Messung von Konzentrationsprofilen.....	26
2.3.1 Allgemeine Übersicht .....	26
2.3.2 Radiotracer-Methode .....	26
<b>3 Messmethoden</b> .....	<b>29</b>
3.1 Photolumineszenz .....	29
3.1.1 Lumineszenz .....	29
3.1.2 Ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie.....	30
3.1.3 Rekombinationswege .....	30
3.1.4 Intensität von PL-Signalen.....	33
3.2 Diffusionsmessungen mittels $\mu$ PL .....	35
3.2.1 $\mu$ PL an schräg geschliffenen Oberflächen .....	36
3.2.2 $\mu$ PL an Bruchkanten.....	37
3.2.3 Versuchsaufbau für ortsaufgelöste PL .....	38
3.2.4 Eigenschaften einzelner Komponenten.....	40
3.3 Literatur zu Diffusions- und Profilmessungen mit $\mu$ PL .....	42

3.4	Infrarotmikroskopie .....	43
3.4.1	Messmethode .....	43
3.4.2	Messapparatur .....	44
<b>4</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>47</b>
4.1	Probenmaterial .....	47
4.1.1	CdTe .....	47
4.1.2	ZnTe .....	48
4.2	Probenpräparation .....	48
4.2.1	Vorbehandlung der Kristalle .....	48
4.2.2	Diffusionstempern.....	49
4.2.3	Dotieren mit Au .....	50
4.2.4	Präzipitate nach der Vorbehandlung .....	51
4.3	Eichung der $\mu$ PL-Apparatur.....	54
4.4	Analyse der Messdaten .....	56
<b>5</b>	<b>Identifizierung der PL-Signale in CdTe .....</b>	<b>59</b>
5.1	Übersichtsspektren .....	62
5.2	Exzitonischer Bereich .....	64
5.3	Strukturelle Defekte an Oberflächen.....	66
5.4	CdTe:Au.....	68
5.5	Te-reiches CdTe.....	69
5.6	Zusammenfassung.....	70
<b>6</b>	<b>Uphill-Diffusion in CdTe.....</b>	<b>71</b>
6.1	Messdaten.....	71
6.1.1	CdTe:Au bei 800 K.....	71
6.1.2	CdTe:Au bei 750 K.....	79
6.1.3	CdTe bei 800 K.....	82
6.2	Diskussion.....	83
6.2.1	Analyse der Intensitätsprofile .....	83
6.2.2	Zeitliche Entwicklung der Intensitätsprofile.....	92
6.2.3	Interpretation der Simulationsparameter.....	98
<b>7</b>	<b>Diffusion von Au in Te-reichem CdTe .....</b>	<b>107</b>
7.1	Literatur.....	107
7.2	Mit $\mu$ PL bestimmte Diffusivität von Au in CdTe.....	109
7.3	Diskussion.....	113
<b>8</b>	<b>Zweidimensionale Untersuchung der Diffusion in CdTe nach lokaler Oberflächenbeschichtung .....</b>	<b>117</b>
8.1	Messdaten.....	120
8.1.1	Au-Film auf CdTe.....	120
8.1.2	Cu-Film auf CdTe .....	123

8.1.3	SiO <sub>2</sub> -Film auf CdTe nach Tempern unter Cd-Atmosphäre.....	127
8.2	Diskussion.....	129
8.2.1	Metallfilme auf CdTe.....	129
8.2.2	SiO <sub>2</sub> -Film auf CdTe .....	136
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>139</b>
9.1	Zusammenfassung der Resultate.....	139
9.2	Möglichkeiten und Grenzen der $\mu$ PL-Methode für die Messung von Diffusionsprofilen .....	142
9.3	Ausblick .....	145
<b>10</b>	<b>Anhang A: ZnTe .....</b>	<b>147</b>
10.1	Messdaten.....	147
10.1.1	ZnTe .....	148
10.1.2	ZnTe:Au .....	150
10.1.3	Linienidentifizierung und Intensitäten .....	152
10.2	Diskussion.....	154
<b>11</b>	<b>Anhang B .....</b>	<b>157</b>
11.1.1	Probenliste (Auswahl).....	158
11.2	zu Kapitel 4 .....	163
11.2.1	GDMS-Analyse von CdTe.....	163
11.2.2	Infrarotmikroskopie .....	164
11.3	zu Kapitel 5 .....	166
11.3.1	PL-Signale von CdTe.....	166
11.4	zu Kapitel 6 .....	169
11.4.1	$\mu$ PL-Einzelmessungen an CdTe:Au getempert bei T = 800 K ..	169
11.4.2	$\mu$ PL-Einzelmessungen an CdTe:Au getempert bei T = 750 K ..	179
11.4.3	$\mu$ PL-Einzelmessungen zu CdTe getempert bei 800 K.....	183
11.4.4	$\mu$ PL-Einzelmessungen zu anderen CdTe-Zuchtkristallen.....	191
11.4.5	$\mu$ PL-Einzelmessung zu Cd-reichem CdTe.....	194
11.4.6	Einzeldarstellung (Au,X)-PL-Signal und Intensitätsprofil .....	197
11.5	zu Kapitel 7 .....	198
11.5.1	$\mu$ PL-Einzelmessungen .....	198
11.5.2	Regressionsgeraden.....	206
11.6	Zu Kapitel 8 .....	207
11.6.1	CdTe:Au-Film .....	208
11.6.2	CdTe:Cu-Film .....	213
11.6.3	CdTe:SiO <sub>2</sub> -Film .....	220
11.6.4	Diskussion.....	226
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>227</b>



# 1 Einleitung

Die Kontrolle der elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern ist für elektronische und optoelektronische Anwendungen in Industrie und Forschung von hoher Bedeutung. Ein Anwendungsfeld ist die Umstellung der Energieversorgung auf einen höheren Anteil an regenerativen Energiequellen wie Solarzellen. Die Herstellung von Solarzellen mit höherem Wirkungsgrad und niedrigeren Produktionskosten ist dabei wünschenswert. Halbleiter werden darüber hinaus in Detektoren für elektromagnetische Strahlung verwendet. Neben den Elementhalbleitern Silizium und Germanium sowie binäre III-VI-Halbleiter werden auch binäre II-VI-Halbleiter, wie z.B. CdTe oder ZnTe, und ternäre Verbindungshalbleiter, wie z.B.  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , in elektronischen Geräten verbaut. Über das Mischverhältnis der ternären Halbleiter wird die Größe der Bandlücke eingestellt, wodurch diese Materialien gezielt auf einen größeren Wellenlängenbereich angepasst werden können. Die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern werden maßgeblich von Defekten wie Fremdatomen oder intrinsischen Gitterdefekten beeinflusst, welche elektrisch und optisch aktiv sein können. Um reproduzierbar Halbleiter mit bestimmten elektrischen und optischen Eigenschaften zu erzeugen, sind eine genaue Kenntnis der Mechanismen der Defektreaktionen und der Mobilität der Defekte von hoher Bedeutung.

Die Grundlagen der Diffusion sind 1855 von Adolf Fick [1] zum ersten Mal durch die nach ihm benannten Gleichungen beschrieben worden. Dadurch wird ein Großteil der durch Diffusion entstehenden Konzentrationsprofile in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern umfassend erklärt. Den Fick'schen Gleichungen nach diffundieren Teilchen vom Ort hoher zum Ort niedriger Konzentration. Sie bewegen sich in Richtung ihres negativen Konzentrationsgradienten, und es entsteht ein monoton fallendes Konzentrationsprofil, das meist durch eine Gauß-Kurve beschrieben wird. Eine Ausnahme davon wurde mit der Kohlenstoffdiffusion in Austenit von L.S. Darken im Jahr 1948 publiziert [2]. Es wurde beobachtet, dass Kohlenstoffatome gegen ihren negativen Konzentrationsgradienten diffundieren, was auch als „Uphill-Diffusion“ bezeichnet wird. Ähnliches wurde von Schaake et al. [3,4] im Jahr 1984 über die Getterung von Silberatomen in HgCdTe berichtet. Seit 2001 wird an der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert Uphill-Diffusion verschiedener Gruppe I und Ib- Elemente in CdTe, ZnTe und CdZnTe untersucht [5-20]. F. Wagner ist es in seiner Dissertation [13] gelungen, Uphill-Diffusion von Silber und Kupfer in CdTe nachzuweisen und ein Modell vorzustellen, mit dem die Konzentrationsprofile in CdTe beim Tempern unter Cadmium-Atmosphäre bei Temperaturen um 800 K quantitativ beschrieben werden. Für das Modell spielt die Stöchiometrieabweichung der Probe vor

dem Diffusionsprozess und ihre Veränderung während des Temperns eine entscheidende Rolle. Als Stöchiometrieabweichung von CdTe wird die Abweichung des Mischverhältnisses von Cadmium zu Tellur vom idealen Wert 1:1 bezeichnet. In CdTe mit Cd-Überschuss sind interstitielle, also auf Zwischengitterplätzen eingebaute, Cd-Atome die dominierenden intrinsischen Defekte. Cd-Mangel führt in CdTe zur Bildung von Cd-Leerstellen. Bei Diffusionstemperaturen um 800 K wirken Cd-Leerstellen als Akzeptoren und interstitielle Cd-Atome als Donatoren. Dies führt am Übergang von Cd-reichen zu Cd-armen Bereichen zu einem elektrischen Feld. Auf die Silberatome, welche unter den oben beschriebenen Bedingungen in CdTe als interstitielle, sehr mobile und einfach geladene Donatoren vorliegen, wirkt dort eine zusätzliche Kraft, resultierend aus dem elektrischen Feld. Dies wird auch die Drift im elektrischen Feld genannt. Das elektrische Potential und das chemische Potential der Cd-Atome beeinflussen die Diffusion der Silberatome derart, dass sich diese im Cd-armen Teil, also in der Mitte der Probe anreichern. Eine Berechnung der Konzentrationsprofile ist unter Berücksichtigung der elektro-chemischen Potentiale der intrinsischen und extrinsischen Defekte und deren Defektreaktionen möglich. Die Untersuchung einer größeren Zahl von unterschiedlichen Fremdatomen, die in CdTe beim Tempern unter Cd-Atmosphäre Uphill-Diffusion zeigen, ist in der Dissertation von J. Kronenberg zu finden [21]. Bei den Elementen Gold, Palladium und Natrium wurde ein zu Kupfer und Silber ähnliches Verhalten gefunden. Darüber hinaus wurde Uphill-Diffusion in den II-VI-Halbleitern CdZnTe und ZnTe beobachtet. Metallfilme auf CdTe haben beim Tempern unter Vakuum oder Argon-Schutzgas einen zum Tempern unter Cadmium vergleichbaren Effekt. Die Konzentrationsprofile zeigen, dass Metallfilme den implantierten Radiotracer  $^{111}\text{Ag}$  von der bedampften Oberfläche weg in Richtung Rückseite der Probe schieben, während sich ohne Metallfilm ein Gauß-förmiges Profil ausbildet [21]. Als Erklärung werden am Metall-Halbleiter-Interface freiwerdende Cd-Atome angenommen [20,21].

Die Messungen in den Arbeiten von F. Wagner [13] und J. Kronenberg [21] sind mit der Radiotracer-Methode durchgeführt worden. Bei dieser in Fachbüchern wie „Diffusion in Solids“ von H. Mehrer beschriebenen Methode [22] wird ein radioaktives Isotop eines Fremdatoms, z.B. mittels Ionenimplantation, in den Probenkristall eingebracht. Zur Messung des Konzentrationsprofils wird der Kristall durch mechanisches Polieren oder Sputtern schichtweise abgetragen und die Aktivität des Abtrags schichtweise gemessen. Der Masseverlust der Probe ergibt zusammen mit der Aktivität und Halbwertszeit das absolute Konzentrationsprofil des Radiotracers in Richtung des Abtrags. Der größte Vorteil bei der Verwendung von radioaktiven Isotopen liegt in der hohen Sensitivität auf Konzentrationen  $< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , abhängig von deren Halbwertszeit und der Gesamtaktivität der Probe. Ein Nachteil der Methode ist die Zerstörung der Probe durch die schichtweise Abtragung. Darüber hinaus muss ein Isotop des gewünschten Elementes mit geeigneter Halbwertszeit existieren und an Ionenimplantern angeboten werden. Die beste und häufig einzige Quelle für eine Vielzahl unterschiedlicher Isotope stellt der Ionenimplanter ISOLDE am CERN dar [23]. Jedoch sind viele Isotope nur ein bis zwei Wochen pro Jahr verfügbar. Dadurch wird die Anzahl der

durchführbaren Radiotracerexperimente eingeschränkt. Eine detaillierte Beschreibung der Radiotracer-Technik ist in Kapitel 2.3.2 zu finden.

Informationen über die tiefenaufgelöste Umwandlung des Kristalls von Te- zu Cd-reich, und wo dieser n-leitend oder p-leitend dotiert ist, gibt die Radiotracer-Methode nur indirekt über die Modellrechnung anhand der gemessenen Konzentrationsprofile des verwendeten Traceratoms. Eine gleichzeitige Beobachtung von Traceratomen mit den in CdTe enthaltenen intrinsischen und extrinsischen Defekten ist zur Bestätigung des Modells und weiteren Untersuchung der Uphill-Diffusion notwendig.

In der Literatur sind experimentelle Daten zu finden, insbesondere von E. Belas, P. Horodyský et al. [24-26], welche die Umwandlung von Te-reichem, p-leitend dotiertem CdTe in Cd-reiches, n-leitendes Material durch Tempern unter Cd-Atmosphäre dokumentieren. EBIC-Messungen (Electron Beam Induced Current) zeigen einen mit der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck zunehmendem Abstand zur Probenoberfläche auftretenden pn-Übergang. Zusätzlich durchgeführte Hall-Effekt-Messungen zeigen nach dem Tempern unter Cd einen n-leitend dotierten Randbereich, während das Innere des CdTe-Kristalls immer noch unverändert p-leitend dotiert ist. An diesen Kristallen durchgeführte Messreihen mit im  $\mu\text{m}$ -Bereich orts aufgelöster Photolumineszenzspektroskopie ( $\mu\text{PL}$ ) zeigen eine starke Korrelation zwischen den PL-Signalen und der Position des pn-Überganges. Eine Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Lumineszenz von CdTe ist auch von Seto et al. beobachtet worden [27]. Die  $\mu\text{PL}$ -Technik wurde zum ersten Mal im Jahr 1992 von Triboulet et al. an CdTe verwendet um strukturelle Defekte der Oberfläche zu untersuchen [28]. Seitdem wurde mit der Technik unter anderem die Umwandlung der Leitfähigkeit p-Typ zu n-Typ von nominell undotierten oder mit In dotierten CdTe Kristallen (im Folgenden auch CdTe:In geschrieben) beim Tempern unter Cd-Atmosphäre beobachtet [24-26]. Sochinskii et al. haben die Umwandlung der Leitfähigkeit von CdTe bei der Dotierung mit Gallium durch Tempern in Ga-Schmelz mit  $\mu\text{PL}$  beobachtet [29].

Die  $\mu\text{PL}$  ist auch in anderen Materialien als CdTe zur Untersuchung von Defektverteilungen verwendet worden. Die Ergebnisse in den verfügbaren Veröffentlichungen sind meist qualitativer Art. In den Veröffentlichungen, in denen absolute Konzentrationsprofile angegeben werden, wie die Zn-Diffusionsprofile in GaAs von Ky et al. [30], wird die Größe der Bandlücke zur Konzentrationsbestimmung verwendet. In der Literatur wurde aber auch experimentell nachgewiesen, dass mit PL-Spektroskopie über die Normierung der PL-Signale relative und absolute Konzentrationen optisch aktiver Defekte in CdTe bestimmt werden können [31,32]. Weber et al. haben einen linearen Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffkonzentration in Silizium und der Intensität einer PL-Linie gezeigt [33].

Die Verwendung der PL-Technik in der Literatur deutet das Potential der Methode für die Messungen von Konzentrationsprofilen in Diffusionsexperimenten an. Prinzipiell kann jedes Fremdatom untersucht werden, das einen optisch aktiven Zustand in der Bandlücke des Halbleiters erzeugt. Da stabile Isotope verwendet werden können, ist das

Dotiermaterial leicht zu beschaffen. Der Messvorgang der PL-Methode ist zerstörungsfrei. Proben können daher mehrfach gemessen und für weitere Experimente genutzt werden. In den PL-Spektren können mehrere optisch aktive Defekte und Fremdatome gleichzeitig im Material nachgewiesen werden. Die untere Detektionsgrenze für optisch aktive Defekte liegt bei Konzentrationen von  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [34]. Die Experimente in dieser Arbeit sind mit höheren Dotierungen durchgeführt worden als die bisherigen Radiotracerexperimente.

Nach ersten erfolgreichen PL-Messungen mit einem provisorischen Versuchsaufbau, s. Diplomarbeit R. Gerten [12], ist das Ziel dieser Arbeit die weitergehende experimentelle Untersuchung der Uphill-Diffusion in CdTe mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode. Für die Experimente in dieser Arbeit wurde die Konstruktion eines entsprechenden Versuchsaufbaus nötig, der in Kapitel 3.2.3 beschrieben ist. Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Defektprofilen mit Au dotierter CdTe-Kristalle, die unter Bedingungen getempert wurden, bei denen ein Uphill-Diffusionsprofil der Au-Atome zu erwarten ist [17,21,35]. Die oben beschriebenen Eigenschaften der  $\mu\text{PL}$ -Methode werden ausgenutzt, um möglichst viele Informationen tiefenaufgelöst über die CdTe-Kristalle zu erhalten und die Entwicklung der Defektprofile mit zunehmender Diffusionsdauer an einem Kristall zu untersuchen. Die mit der  $\mu\text{PL}$ -Technik erzielten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden mit Radiotracerexperimenten verglichen. Auf Grundlage des Modells berechnete Konzentrationsprofile werden mit den  $\mu\text{PL}$ -Daten verglichen, um das Modell und die Möglichkeiten der Methode zu diskutieren. Insbesondere der Vergleich mit anderen Veröffentlichungen, die mit  $\mu\text{PL}$  Diffusions- und Konzentrationsprofile untersucht haben, wird zeigen, dass diese Methode ein größeres Potential hat, als bisher ausgeschöpft wurde.

Diffusionsexperimente mit CdTe:Au unter Ar-Schutzgas, welche Gauß'sche Konzentrationsprofile ausbilden sollten, dienen zur Einschätzung in welchem Umfang die  $\mu\text{PL}$ -Methode allgemein für Diffusionsmessungen verwendbar ist. Der Diffusionskoeffizient von Au in Te-reichem CdTe ist nur bei  $900^\circ\text{C}$  bekannt [36]. Die Datenlage in der Literatur wird durch diese Experimente deutlich verbessert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Metallfilmen auf die Defektprofile in nominell undotiertem CdTe. In Experimenten an CdTe-Kristallen mit einer nur teilweise bedampften Oberfläche werden die Defektverteilungen nicht nur tiefenabhängig, sondern auch lateral beeinflusst. Aufgrund der Oberflächensensitivität der  $\mu\text{PL}$ -Technik lässt sich mit Hilfe einer zweidimensionalen Verschiebung der Probe die Defektverteilung in einer Ebene verfolgen. Diese Messungen dienen darüber hinaus der Vorbereitung von Radiotracerexperimenten [37,38].

Neben den Daten zur Diffusion in CdTe sind  $\mu\text{PL}$ -Profile an nominell undotiertem ZnTe sowie ZnTe:Au (Implantation) unter Ar-Schutzgas und Zn-Atmosphäre durchgeführt worden. Diese Experimente sind in Anhang A zu finden (s. Kapitel 10).

Die Dotierung der meisten Proben wurde durch einseitige Au-Implantation erreicht. Über  $\mu$ PL-Messungen, mit denen die Dotierung der Kristalle über aufgedampfte Metallfilme untersucht wird, hat F. Strauß in seiner Diplomarbeit berichtet [18].



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden, physikalischen Zusammenhänge dargestellt, die zur Beschreibung der Diffusion in einkristallinem CdTe und ZnTe benötigt werden. Zu diesem Zweck werden zunächst die Materialeigenschaften und die im Material enthaltenen Defekte betrachtet. Die Darstellung der elektronischen Eigenschaften und der Bandstruktur dienen als Grundlage für die spätere Beschreibung der Photolumineszenzspektroskopie als Messmethode für Halbleiter. Nach einer kurzen allgemeinen Beschreibung des Diffusionsphänomens wird ein Modell beschrieben, das ungewöhnliche, mit der Radiotracer-Methode gemessene Diffusionsprofile von Fremdatomen in CdTe und ZnTe quantitativ erklärt. Dieses von F. Wagner und H. Wolf entworfene Modell zeigt den Einfluss der Gitterdefekte und Defektreaktionen in CdTe vor und während der Diffusion. Ebenso werden die Auswirkungen von verschiedenen Bedingungen beim Diffusionsprozess auf die resultierenden Defektverteilungen in CdTe-Kristallen beschrieben [7-11,13,14,17].

Viele der in diesem Kapitel beschriebenen Eigenschaften lassen sich auf andere einkristalline Halbleiter übertragen. Als begleitende Literatur wurden für den allgemeinen Teil „Einführung in die Festkörperphysik“ von K. Kopitzki und P. Herzog [39] sowie „Semiconductor Devices“ von S.M. Sze [40] verwendet. Eine ausführliche Beschreibung von Diffusionsprozessen und experimentellen Methoden zur Messung von Diffusionsprofilen ist in „Diffusion in Solids“ von H. Mehrer [22] zu finden. Umfangreiche Informationen zu CdTe sind in „Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds“ von P. Capper [41] und zu ZnTe in „Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors“ von R. Bhargava [42] zusammengetragen.

### 2.1 Materialeigenschaften von CdTe und ZnTe

#### 2.1.1 Kristallstruktur

Die meisten Verbindungen aus je einem oder mehreren Elementen der Gruppe II und Gruppe VI sind Halbleiter. Die II-VI-Halbleiter CdTe und ZnTe kristallisieren in der Zinkblendestruktur, d.h. die Kristallgitter sind aufgebaut aus zwei kubisch-flächenzentrierten Untergittern, die um  $\frac{1}{4}(a,a,a)$  gegeneinander verschoben sind. Dabei ist  $a$  die Gitterkonstante und beträgt für CdTe  $6.4825 \text{ \AA}$ [43] und ZnTe  $6.104 \text{ \AA}$ [44]. Die Zinkblendestruktur ist am Beispiel von CdTe in Abbildung 2.1 dargestellt.

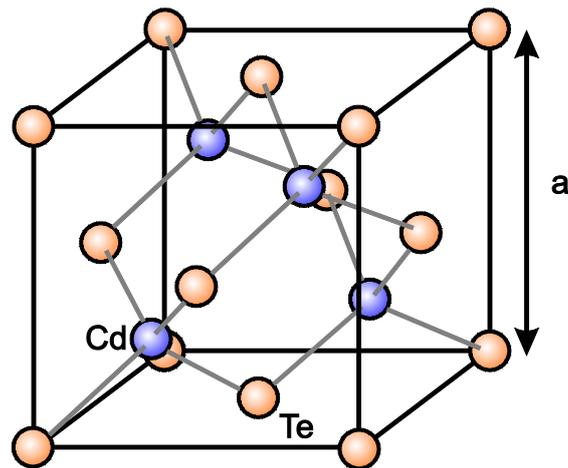


Abbildung 2.1: Kristallgitter in Zinkblendestruktur mit der Gitterkonstanten  $a$  am Beispiel von CdTe.

Im Folgenden werden die Eigenschaften anhand von CdTe erklärt und können weitestgehend auf ZnTe übertragen werden. Unterschiede werden an entsprechender Stelle thematisiert.

### 2.1.2 Gitterdefekte

Jeder Kristall enthält intrinsische Punktdefekte, auch wenn er sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindet. Ein Punktdefekt, wie z.B. ein Gitteratom, das sich zur Kristalloberfläche bewegt und eine Leerstelle zurückgelassen hat (Schottky-Defekt), erhöht die innere Energie  $U$  des Systems um seine Bildungsenergie und gleichzeitig die Entropie. Die freie Energie  $F$  des Kristalls beträgt bei vorgegebenen Werten für Temperatur und Volumen  $F = U - TS$ . Da die freie Energie im Gleichgewichtszustand minimal ist, muss es in beliebigen Kristallen für jede Temperatur  $> 0$  K eine bestimmte Anzahl von Gitterdefekten geben. Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Anzahl der Defekte mit der Temperatur steigt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Sachverhalts kann z.B. im Lehrbuch von K. Kopitzki [39] gefunden werden. Für andere Defekte gilt diese Betrachtung analog.

Punktdefekte sind für die Diffusion in CdTe-Einkristallen von entscheidender Bedeutung. Die in CdTe vorkommenden Punktdefekte wie Cd-Leerstellen,  $V_{Cd}$ , interstitielle Cd-Atome,  $Cd_i$ , und Antisite-Atome wie Te auf Cd-Gitterplätzen,  $Te_{Cd}$ , sind in Abbildung 2.2 anhand des Cd-Untergitters zweidimensional dargestellt. Das Te-Untergitter wird für weitere Betrachtungen als perfekt angesehen, da die intrinsischen Defekte auf dem Te-Gitter eine höhere Bildungsenergie aufweisen als auf dem Cd-Untergitter [45].

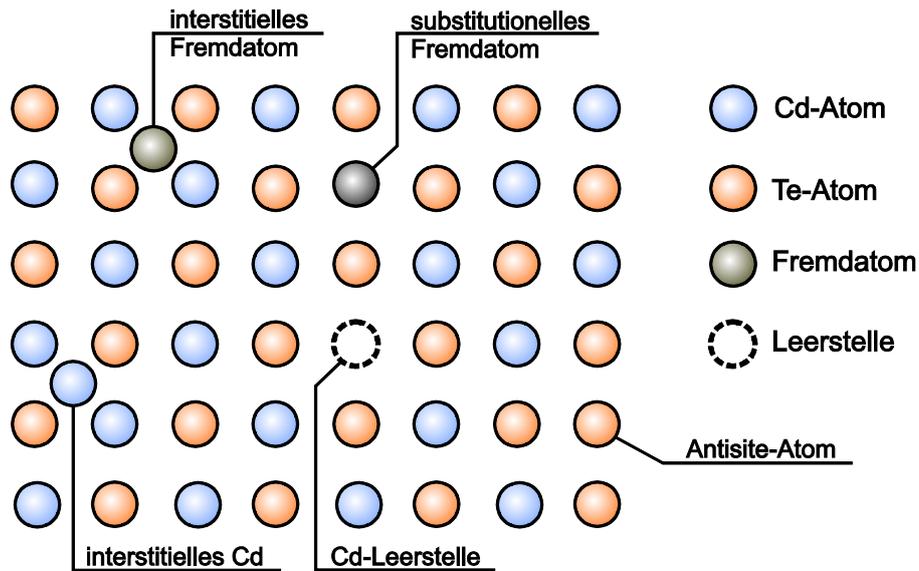


Abbildung 2.2: Die möglichen Gitterdefekte im Cd-Untergitter von CdTe in zweidimensionaler Darstellung.

Neben diesen intrinsischen Defekten gibt es aufgrund natürlicher Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien – Cd und Te werden üblicherweise mit einer Reinheit von bis zu 6N verwendet – extrinsische Defekte. Zu den üblichen Verunreinigungen in CdTe zählen einige Gruppe-I-Elemente wie Li, Na, K und Cu.

In dieser Arbeit wird Au als Diffusionstracer für die  $\mu$ PL-Messungen verwendet. Daher beschränkt sich die theoretische Beschreibung im Folgenden auf Au als Fremdatom, welches analog zu Ag in vorangegangenen Arbeiten behandelt wird [13,21]. Die thermodynamischen Zusammenhänge zur Berechnung der Konzentrationsprofile in CdTe können auf weitere Gruppe-I-Atome, die Uphill-Diffusionsprofile zeigen, übertragen werden. Au-Atome werden in CdTe substitutionell als  $Au_{Cd}$  oder interstitiell als  $Au_i$  eingebaut.

Zur Berechnung der Konzentration eines beliebigen intrinsischen oder extrinsischen Defekts  $Y$  müssen seine Bildungsenergie  $F(Y)$ , das chemische Potential  $\mu(Y)$  und die Temperatur  $T$  des Systems berücksichtigt werden. Ist die Konzentration der Defekte im Kristall niedrig genug, so dass die Defekte nicht direkt miteinander wechselwirken, dann lässt sich die Konzentration eines  $q$ -fach geladenen Defekts  $Y^q$  schreiben als

$$[Y^q] = C'_0 \exp\left(\frac{\mu(Y^q) - F(Y^q)}{kT}\right). \quad (2.1)$$

$C'_0$  stellt die Konzentration der dem Defekt zur Verfügung stehenden Einbauplätze dar und  $k$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Auswirkungen von extrinsischen und intrinsischen Defekten auf das elektronische System des Halbleiters werden in Abschnitt 2.1.4 erklärt. An dieser Stelle werden nur neutrale Defekte betrachtet. Die Formeln zur Berechnung der Konzentration der geladenen Zustände aus der Konzentration der ungeladenen Defekte werden ebenfalls in Abschnitt 2.1.4 erklärt.

*interstitielles Cd-Atom  $Cd_i$*

Es gibt zwei interstitielle Einbauplätze für Cd-Atome, einmal mit vier Cd-Atomen und einmal mit vier Te-Atomen als nächste Nachbarn. Da die verschiedenen Zwischengitterplätze unterschiedliche Bildungsenergien haben [46], wird die Gesamtzahl der  $Cd_i$ -Defekte als Summe beider Varianten dargestellt:

$$[Cd_i^0] = [Cd_{i,1}^0] + [Cd_{i,2}^0] = \sum_{z=1,2} C_0 \exp\left(\frac{\mu(Cd_i^0) - F(Cd_{i,z}^0)}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Der  $Cd_i$ -Defekt kann neutral und als ein- oder zweifach geladener Donator vorliegen.

*Cd-Leerstelle  $V_{Cd}$*

Für die Erzeugung einer Cd-Leerstelle stehen alle Plätze des Cd-Untergitters in der Konzentration  $C_0$  zur Verfügung. Die Konzentration der neutralen Cd-Leerstellen ergibt sich damit zu

$$[V_{Cd}^0] = C_0 \exp\left(\frac{\mu(V_{Cd}^0) - F(V_{Cd}^0)}{kT}\right). \quad (2.3)$$

Der  $V_{Cd}$ -Defekt kann als ein- oder zweifacher Akzeptor vorliegen.

*interstitielles Au-Atom  $Au_i$*

Das interstitielle Au-Atom kann wie das interstitielle Cd-Atom auf zwei verschiedenen Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Da die Unterschiede der Bildungsenergien nicht bekannt sind, wird zwischen den Einbauplätzen nicht unterschieden. Die doppelte Anzahl der möglichen Einbauplätze wird dennoch berücksichtigt. Die Konzentration interstitiell eingebauter Au-Atome hängt von ihrem chemischen Potential  $\mu(Au_i^0) = \mu_{Au}$  und ihrer Bildungsenergie  $F(Au_i^0)$  ab:

$$[Au_i^0] = 2C_0 \exp\left(\frac{\mu_{Au} - F(Au_i^0)}{kT}\right). \quad (2.4)$$

$Au_i$ -Defekte können ihr einziges Valenzelektron abgeben und als einfache Donatoren wirken.

*substitutionelles Au-Atom  $Au_{Cd}$*

Ein Au-Atom kann auf jeden Cd-Gitterplatz eingebaut werden, auf dem sich kein Cd-Atom befindet. Daher müssen für die Berechnung der substitutionellen Au-Konzentration die Bildungsenergie und das chemische Potential der  $V_{Cd}$ -Defekte berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
 [\text{Au}_{\text{Cd}}^0] &= C_0 \exp\left(\frac{\mu(\text{Au}_{\text{Cd}}^0)}{kT} - \frac{F(\text{Au}_{\text{Cd}}^0) + F(\text{V}_{\text{Cd}}^0)}{kT}\right) \\
 &= C_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Au}} + \mu(\text{V}_{\text{Cd}}^0)}{kT} - \frac{F(\text{Au}_{\text{Cd}}^0) + F(\text{V}_{\text{Cd}}^0)}{kT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Au-Atome haben ein Valenzelektron weniger als Cd-Atome und wirken auf Cd-Gitterplätzen eingebaut als einfache Akzeptoren.

### 2.1.3 Defektreaktionen und Stöchiometrieabweichung

Durch Defektreaktionen im Festkörper können Defekte aufgelöst, gebildet und ineinander umgewandelt werden. Defektreaktionen beeinflussen die Diffusion entscheidend. Im Folgenden werden die für die Modellbetrachtungen für CdTe wichtigen Defektreaktionen beschrieben, wobei angenommen wird, dass sich diese im lokalen thermischen Gleichgewicht befinden. Defektreaktionen liefern Abhängigkeiten zwischen den Potentialen der Defekte und führen zu einer Reduktion der Zahl der Unbekannten.

#### *Annihilation intrinsischer Defekte*

Ein substitutionell eingebautes Cd-Atom kann den Gitterplatz verlassen und sich auf einem Zwischengitterplatz aufhalten. Es bleibt eine Cd-Leerstelle zurück. Analog kann ein interstitielles Cd-Atom auf eine Leerstelle treffen und diese besetzen (Annihilation). Die Reaktionsgleichung und die chemischen Potentiale lassen sich schreiben als



wobei das Cd-Potential im Folgenden bezeichnet wird mit

$$\mu_{\Delta} = \mu(\text{Cd}_i) = -\mu(\text{V}_{\text{Cd}}). \tag{2.7}$$

#### *Reaktion von intrinsischen mit extrinsischen Defekten*

Die Gesamtzahl der Au-Atome setzt sich aus den interstitiell und substitutionell eingebauten Au-Atomen zusammen:

$$[\text{Au}] = [\text{Au}_i] + [\text{Au}_{\text{Cd}}]. \tag{2.8}$$

Vergleichbar mit der Annihilation intrinsischer Defekte kann ein interstitielles Au-Atom mit einer Cd-Leerstelle zu einem substitutionell eingebauten Au-Atom werden und umgekehrt. Die auf verschiedenen Gitterplätzen eingebauten Au-Fremdatome können sich auf diese Weise ineinander umwandeln. Ihre chemischen Potentiale sind nicht unabhängig voneinander:



Ein interstitielles Cd-Atom kann ein substitutionelles Au-Atom auf einen Zwischen-gitterplatz drängen und umgekehrt:



Es wurden an dieser Stelle nur neutrale Defekte berücksichtigt. Der Einfluss der verschiedenen Ladungszustände ist in Kapitel 2.1.4 dargestellt. Die Defektreaktionen sind Bestandteil der Diffusionsmechanismen. Diese werden in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

### *Stöchiometrieabweichung*

Die Stöchiometrie einer Verbindung ist über ihre chemische Formel definiert. Ein idealer CdTe-Kristall enthält Cd- und Te-Atome im Verhältnis 1:1. Eine über die Konzentrationen definierte Abweichung vom idealen Mischverhältnis, die sogenannte Stöchiometrieabweichung

$$[\Delta C] = [\text{Cd}] - [\text{Te}] , \quad (2.11)$$

beträgt für einen perfekten Kristall Null. Bei realen Kristallen gilt im Allgemeinen  $[\Delta C] \neq 0$ . Wird beispielsweise während der Kristallzucht ein Überschuss von Te angeboten, so können nicht alle Cd-Gitterplätze mit Cd besetzt werden; die Gitterplätze bleiben unbesetzt oder werden mit Te bzw. Fremdatomen wie z.B. Au aufgefüllt. Die Konzentration von Cd hängt von den Konzentrationen der verschiedenen Gitterdefekte ab und lässt sich schreiben als

$$[\text{Cd}] = C_0 + [\text{Cd}_i] - [\text{V}_{\text{Cd}}] - [\text{Au}_{\text{Cd}}] - [\text{Te}_{\text{Cd}}] , \quad (2.12)$$

wobei  $C_0$  die Cd-Konzentration im idealen Fall darstellt. Ein analoger Zusammenhang lässt sich für Te formulieren. Mit der Annahme eines perfekten Te-Gitters ergeben sich  $[\text{Te}] = C_0$  und  $[\text{Te}_{\text{Cd}}] = 0$  und die Stöchiometrieabweichung vereinfacht sich zu

$$[\Delta C] = [\text{Cd}_i] - [\text{V}_{\text{Cd}}] - [\text{Au}_{\text{Cd}}] . \quad (2.13)$$

Die Annahme des perfekten Te-Untergitters liegt auch in den niedrigeren Siede- und Schmelztemperaturen und der damit verbundenen höheren Flüchtigkeit von Cd im Vergleich zu Te begründet. Die Stöchiometrie kann nicht beliebig vom idealen Wert abweichen. Im stabilen Bereich des Phasendiagramms kann, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt ist, die Stöchiometrieabweichung beim Tempern über einen externen Cd- oder Te-Dampfdruck eingestellt werden. Der interne Dampfdruck der beiden Komponenten entspricht im thermischen Gleichgewicht, also nach einer ausreichend langen Temperzeit, dem externen Dampfdruck.  $\Delta C$  kann bei hohen Temperaturen in einem Bereich liegen, der bei Raumtemperatur außerhalb der Stabilitätsgrenzen liegt. Dann entstehen beim Abkühlen Cd- oder Te-Präzipitate im Material. Präzipitate wirken als Quellen oder Senken für intrinsische als auch extrinsische Defekte. Diese Eigenschaft haben auch Inklusionen, welche Bereiche bezeichnen in denen kein CdTe vorliegt, sondern andere Materialien wie reines Cd, Te, weitere Elemente oder deren Verbindungen. Inklusionen bilden sich während des Wachstumsprozesses bei stark von der Stöchiometrie abweichenden Mischungen.

Dennoch werden beide Volumendefekte in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt, da eine Berücksichtigung der Präzipitate bei den in dieser Arbeit verwendeten Diffusionstemperaturen keinen erkennbaren Einfluss auf die berechneten Konzentrationsprofile hat [47].

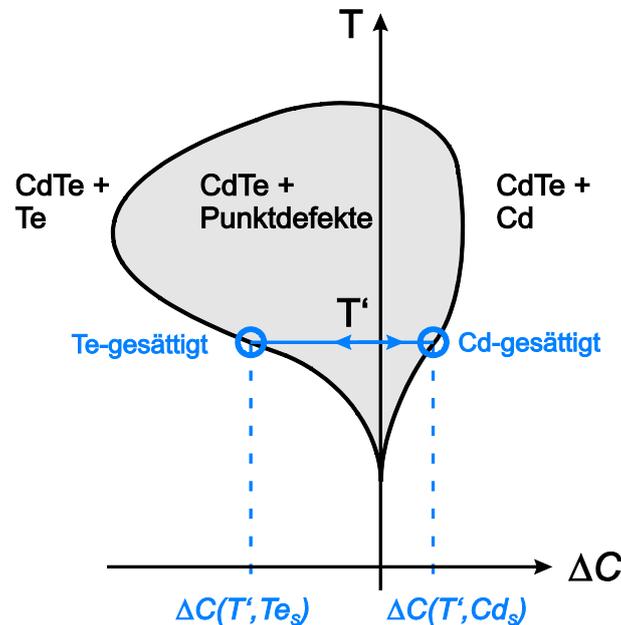


Abbildung 2.3: Phasendiagramm Temperatur gegen Stöchiometrieabweichung von CdTe. Der Stabilitätsbereich ist grau unterlegt. Die maximale Stöchiometrieabweichung zum Te-gesättigten  $C(T', Te_s)$  oder Cd-gesättigten  $C(T', Cd_s)$  Zustand hängt von der Temperatur  $T'$  des Kristalls ab. Bei einer festen Temperatur wird die Stöchiometrieabweichung von CdTe über einen externen Cd- oder Te-Dampfdruck eingestellt.[21] nach [48]

In Kapitel 2.2.5 wird die Bedeutung der Stöchiometrieabweichung und ihrer Manipulation für Diffusionsprozesse in CdTe anhand von Radiotracerexperimenten und Modellrechnungen herausgestellt.

## 2.1.4 Bandstruktur und Dotierung

Die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Dispersionsrelation der Elektronen, der Bandstruktur, beschrieben. Das energetisch höchste, voll besetzte Band (Valenzband) und das nächste freie Energieband (Leitungsband) bei  $T = 0$  K sind für die Leitfähigkeit von entscheidender Bedeutung. Halbleiter unterscheiden sich von Metallen durch die Existenz einer Energielücke zwischen der oberen Valenzbandkante und der unteren Leitungsbandkante. In Metallen gibt es bei allen Temperaturen freie Elektronen, welche für die gute Leitfähigkeit sorgen ( $> 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  [40]). Halbleiter können durch thermische Anregung mit freien Elektronen und Löchern angereichert und damit leitend werden. Die temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen können bei Halbleitern mittels Dotierung verändert werden. Bei der Dotierung geben Fremdatome im Falle von Donatoren überschüssige Valenzelektronen ins Leitungsband ab. Bei Akzeptoren werden nicht alle Bindungen abgesättigt, so dass fehlende Bindungselektronen zu höheren Lochkonzentrationen als im undotierten Material

führen. Ionisierbare Defekte in Halbleitern können als Senken für Ladungsträger wirken, wodurch kompensiertes Material mit einer geringen Leitfähigkeit entsteht. Materialien mit Leitfähigkeiten  $< 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  und Bandlücken  $> 4 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur werden im Allgemeinen als Isolatoren bezeichnet.

CdTe und ZnTe sind direkte Halbleiter, d.h. das Minimum des Leitungsbands und das Maximum des Valenzbands liegen am selben Punkt im Impulsraum. Bei der Rekombination/Anregung von Elektronen kann die Bandlückenenergie von  $1.6063 \text{ eV}$  bzw.  $2.3945 \text{ eV}$  (Werte für  $T \approx 1.8 \text{ K}$  [49]) ohne Wechselwirkung mit dem phononischen System abgegeben/aufgenommen werden. Ob ein Fremdatom in II-VI-Halbleitern als Donator oder Akzeptor wirkt, hängt von der Zahl der Valenzelektronen und dem Einbauplatz im Kristall ab. Au-Atome in CdTe haben als Gruppe-I-Element auf einem Cd-Gitterplatz Akzeptor- und auf dem Zwischengitter Donatoreigenschaften. Neben Donatoren und Akzeptoren gibt es isoelektronische Störstellen. Besetzt ein Fremdatom aus derselben Hauptgruppe einen Gitterplatz, z.B.  $\text{Zn}_{\text{Cd}}$ , dann sind alle Verbindungen abgesättigt und an den Ladungsträgerkonzentrationen ändert sich für niedrige Konzentrationen in den meisten Fällen nichts.

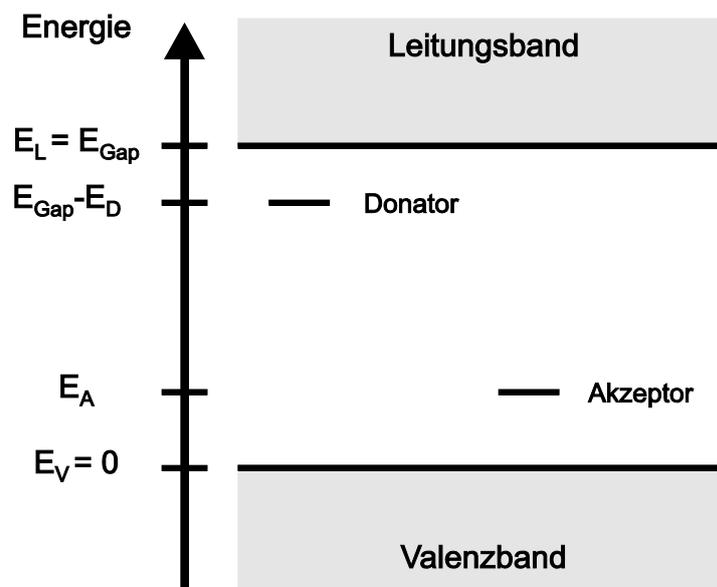


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Bandlücke von dotierten Halbleitern.

Die Bandstruktur eines Halbleiters lässt sich vereinfacht wie in Abbildung 2.4 darstellen. Zur Berechnung der Elektronendichte im Leitungsband müssen die den Elektronen zur Verfügung stehenden Zustände im Impulsraum und deren Besetzungswahrscheinlichkeiten über das Leitungsband integriert werden. Elektronen unterliegen der Fermi-Dirac-Statistik, die mit der Boltzmann-Verteilung angenähert werden kann, wenn die thermische Energie klein gegenüber der Bandlücke ist, also  $E_{\text{Gap}} \gg 2kT$  gilt. Mit parabolischer Näherung für die Bandstruktur ergibt sich die Elektronendichte zu

$$[e^-] = N_L \exp(-(E_{\text{Gap}} - E_F) / kT), \quad (2.14)$$

wobei die effektive Zustandsdichte im Leitungsband  $N_L$  von der Temperatur und der effektiven Masse der Elektronen  $m_e^*$  in dem betrachteten Halbleiter abhängt.  $E_F$

beschreibt die Fermienergie und  $E_L$  ist die Energie des Leitungsbandes. Die Lochdichte  $[h^+]$  im Valenzband lässt sich analog berechnen. Loch- und Elektronendichte sind wegen der Ladungsneutralität im idealen System identisch. Die Fermienergie lässt sich für intrinsische Halbleiter, mit  $n = p = n_i$  und dem Massenwirkungsgesetz  $n \times p = n_i^2$ , das auch für extrinsische Halbleiter gilt, berechnen zu

$$E_F = E_i = \frac{1}{2} E_{\text{Gap}} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}. \quad (2.15)$$

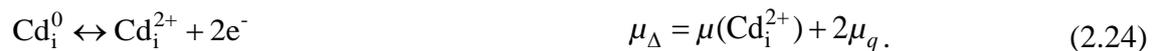
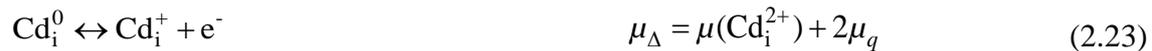
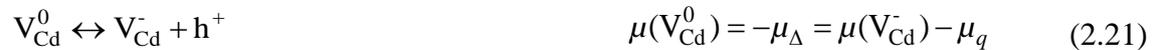
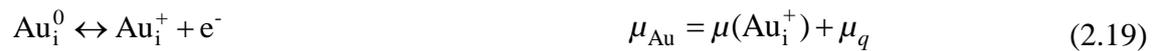
$E_i$  ist die intrinsische Fermienergie und liegt für  $T=0$  oder bei Gleichheit der effektiven Massen von Elektronen und Löchern  $m_e^* = m_h^*$  genau in der Mitte der Bandlücke. Es ist zu beachten, dass die Bandlücke temperaturabhängig ist. In dieser Arbeit wird die Bandlücke von CdTe mit der empirischen Formel aus [50] berechnet:

$$E_{\text{Gap}}(T) = 1.622 \text{ eV} - 3.5 \times 10^{-4} \times T \frac{\text{eV}}{\text{K}} - 1.1 \times 10^{-7} \times T^2 \frac{\text{eV}}{\text{K}^2} \quad (2.16)$$

Bei extrinsischen Halbleitern haben die potentiellen Donatoren (Akzeptoren) abhängig von ihrer Anzahl  $N_D(N_A)$ , ihrer Ionisierungsenergie  $E_D(E_A)$  und der Temperatur des Kristalls Einfluss auf die Lage der Fermienergie und die damit verbundenen Ladungsträgerkonzentrationen. Das Potential der Elektronen lässt sich in Abhängigkeit der intrinsischen und extrinsischen Fermienergie  $\mu_F$  schreiben als:

$$\mu(e^-) = \mu_q = \mu_F - E_i. \quad (2.17)$$

Ionisierungsvorgänge können als Defektreaktionen betrachtet werden. Die für das Modell relevanten Ionisierungsvorgänge und die damit verbundenen Abhängigkeiten der chemischen Potentiale im lokalen thermischen Gleichgewicht sind:



Die Betrachtung der lokalen Ladungsdichte  $\rho = -e[C_q]$  mit

$$[C_q] = 2[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}] + [\text{V}_{\text{Cd}}^-] + [\text{Au}_{\text{Cd}}^-] + [e^-] + 2[\text{Cd}_i^{2+}] + [\text{Cd}_i^+] + [\text{Au}^+] + [h^+] \quad (2.25)$$

zeigt, dass alle thermodynamischen Potentiale aus  $\mu_q$ ,  $\mu_{\Delta}$  und  $\mu_{\text{Au}}$  berechnet werden können. Die Betrachtung kann analog um ein weiteres Fremdatom  $Y$  unter Berücksich-

tigung der Einbauplätze und Ladungszustände erweitert werden. In diesem Fall ist dessen chemisches Potential  $\mu_Y = \mu(Y_i^0)$  ebenfalls zur Berechnung notwendig.

Die Besetzung von Störstellen unterliegt der Fermiverteilung. Die Anzahl der ionisierten Donatoren ergibt sich zu

$$N_D^+ = N_D - N_D^0 = N_D \frac{g_D^+}{g_D^0} \left( \exp\left(-\frac{E_L - E_D - \mu_F}{kT}\right) + 1 \right)^{-1}, \quad (2.26)$$

wobei  $g_D^q$  die Entartung des jeweiligen Zustands angibt. Bei  $T=0$  sind alle Donatorzustände besetzt. Mit steigender Temperatur werden die Donatoren und andere Störstellen, abhängig von ihrer Ionisierungsenergie, unterschiedlich schnell ionisiert. Viele Defekte sind multivalent und können in verschiedenen Ionisierungszuständen vorliegen. Die Gesamtkonzentration eines Defekts  $[Y]$  ergibt sich aus der Summierung über die Konzentrationen von jedem möglichen Ladungszustand  $[Y^q]$ . Konzentrationen jedes Ladungszustandes lassen sich zweckmäßig in Abhängigkeit der Konzentration des ungeladenen Defektes darstellen. Für Donatoren ergibt sich

$$[Y^{+q}] = [Y^0] \frac{g_Y^{+q}}{g_Y^0} \exp\left(\frac{E_d^1 + E_d^2 + \dots + E_d^z - z\mu_q}{kT}\right), \quad (2.27)$$

wobei  $E_d^q = E_{\text{Gap}} - E_D - \mu_i$  die Energie des Donatorzustandes relativ zum intrinsischen Fermineiveau ist. Für Akzeptoren ergibt sich analog

$$[Y^{-q}] = [Y^0] \frac{g_Y^{-q}}{g_Y^0} \exp\left(\frac{z\mu_q - E_a^1 - E_a^2 - \dots - E_a^z}{kT}\right). \quad (2.28)$$

$E_a^q$  ist die Differenz zwischen der Energie des Akzeptorzustandes und dem intrinsischen Fermineiveau.

## 2.2 Diffusion in II-VI-Halbleitern

### 2.2.1 Grundlagen der Diffusion

#### *Fick'sche Diffusion*

Die Grundlagen zur Beschreibung von Diffusion gehen auf die Arbeit von Adolf Fick aus dem Jahr 1855 zurück [1]. Mit der Fick'schen Diffusionstheorie lässt sich ein Großteil der Diffusionsphänomene beschreiben. In Analogie zur Abhängigkeit des Wärmeflusses vom Temperaturgradienten lautet das erste Fick'sche Gesetz

$$\bar{J} = -D\bar{\nabla}C \quad (2.29)$$

und beschreibt die Flussdichte  $\bar{J}$  einer bestimmten Teilchensorte in Abhängigkeit des Gradienten ihrer Konzentration  $C$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$ . Der Diffusionskoeffizient ist in isotropen Medien, wie den in dieser Arbeit betrachteten kubischen Kristallen, ein Skalar. Das zweite Fick'sche Gesetz

$$\nabla \bar{J} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (2.30)$$

entspricht der Kontinuitätsgleichung und liegt in der Teilchenzahlerhaltung begründet. Die Kombination der Fick'schen Gleichungen führt zu einer partiellen Differentialgleichung

$$\bar{\nabla}(D\bar{\nabla}C) \stackrel{\substack{= \\ D=const}}{\equiv} D\Delta C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.31)$$

für die Konzentration. Im eindimensionalen Fall vereinfacht sich die partielle Differentialgleichung zu

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.32)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C(x', 0)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \quad (2.33)$$

Bei Problemen mit konkreten Randbedingungen kann die Konzentration explizit berechnet werden. Ein übliches Szenario ist die Implantation eines Fremdatoms in einen Festkörper. Bei ausreichend großer Dicke  $d$  des Festkörpers kann dieser als einseitig unendlich ausgedehnt betrachtet werden. Ist die lokale Konzentration der Fremdatome kleiner als deren Löslichkeit und die Tiefe des Implantationsprofils klein gegen die Diffusionslänge, so liegt eine endliche Quelle in Form der  $\delta$ -Funktion vor. Ist die Konzentration des Fremdatoms in dem Festkörper Null vor der Implantation, dann lässt sich das durch Diffusion einstellende Konzentrationsprofil mit Gleichung (2.33) berechnen zu

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.34)$$

wobei  $M$  die Flächendichte des Diffusionsmaterials darstellt. Die Größe  $x_D = 2\sqrt{Dt}$  wird bei der „Gauß'schen Lösung“ die Diffusionslänge genannt. Wird nun eine unendliche Quelle wie ein dicker Film betrachtet, der während des Diffusionszeitraums nicht verbraucht wird, so wird Gl. (2.31) im eindimensionalen Fall gelöst mit

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (2.35)$$

wobei  $C_0 = C(x=0, t>0)$  die Löslichkeitsgrenze des diffundierenden Teilchens im gewählten System darstellt. Die komplementäre Fehlerfunktion ist wie folgt definiert:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{+\infty} \exp(-u^2) du. \quad (2.36)$$

In Abbildung 2.5 ist der Konzentrationsverlauf für die diskutierten Lösungen der Fick'schen Gleichungen dargestellt.

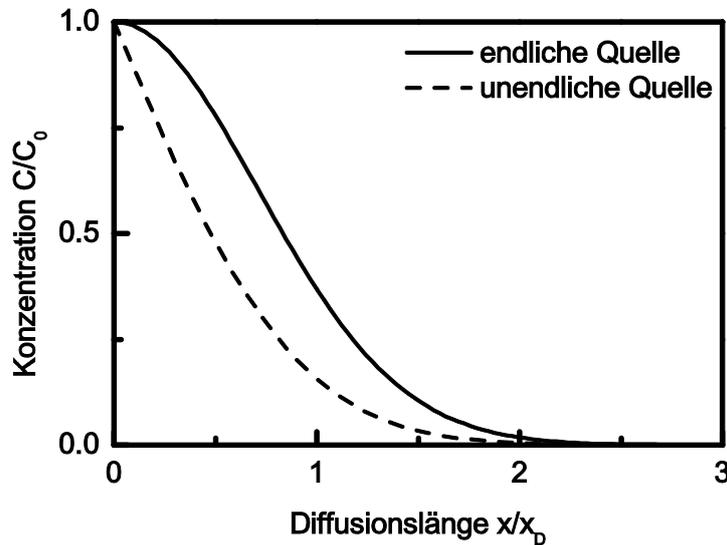


Abbildung 2.5: Die Lösungen der Fick'schen Gleichungen für ein  $\delta$ -förmiges Konzentrationsprofil vor Beginn der Diffusion.

### Die Arrhenius Gleichung

Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig und kann für die meisten Systeme mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (2.37)$$

$D_0$  ist der sogenannte präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor und  $\Delta H$  ist die Aktivierungsenthalpie für den beobachteten Diffusionsprozess. Über die temperaturabhängige Messung des Diffusionskoeffizienten eines bestimmten Defektes lässt sich die Aktivierungsenthalpie des zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus bestimmen.

## 2.2.2 Diffusionsmechanismen

Die mikroskopischen Prozesse, die während der Diffusion von Au-Atomen in CdTe ablaufen, werden im Folgenden genauer beschrieben.

### interstitielle Diffusion

Befindet sich ein Cd- oder Au-Atom auf einem Zwischengitterplatz, kann es sich ohne Wechselwirkung mit einem anderen Defekt durch den Kristall bewegen. Die üblichen Defektkonzentrationen von  $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  erlauben die Annahme, dass interstitielle Atome untereinander nicht direkt wechselwirken. Beim Sprung auf einen benachbarten

Zwischengitterplatz werden die umgebenden Gitteratome von ihrem ungestörten Gitterplatz ausgelenkt und das Gitter lokal verspannt. Die Energie, die für diese Gitterverspannung nötig ist, stellt die Aktivierungsenergie des Prozesses dar. Interstitiell diffundierende Atome können nicht beliebig groß sein, da eine hohe Aktivierungsenergie bzw. Bildungsenergie auf dem Zwischengitterplatz diesen Diffusionsprozess unwahrscheinlich macht. Interstitielle Diffusion ist der wichtigste Diffusionsprozess für kleine Atome wie H, C, N und O in Metallen und anderen kristallinen Festkörpern. In CdTe wurde die interstitielle Diffusion für Cd [51], Cu [52] und Ag [53-56] beobachtet. Der Diffusionsmechanismus von Au in CdTe ist nicht experimentell geklärt. In Radiotracerexperimenten zur Diffusion von Au in CdTe und in CdZnTe (3% Zn-Anteil) unter externem Cd-Dampfdruck haben sich Uphill-Diffusionsprofile gezeigt [15,17]. Aus diesem Grund wird für die theoretische Betrachtung dasselbe Modell mit interstitieller Diffusion angenommen, das anhand der Ag-Konzentrationsprofile entwickelt wurde. Eine schematische Darstellung für interstitielle Diffusion ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

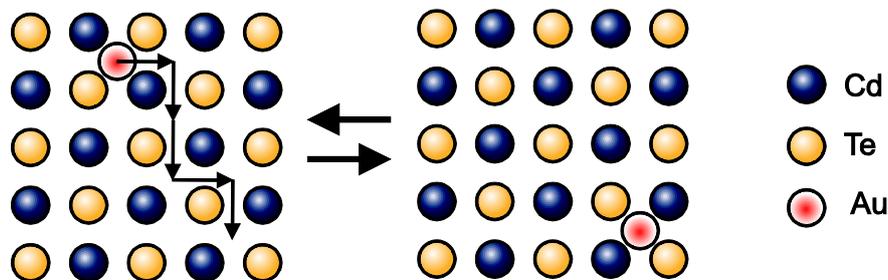


Abbildung 2.6: Der interstitielle Diffusionsmechanismus schematisch dargestellt anhand von Au in CdTe. Durch zufällige Sprünge bewegt sich das Au-Atom durch das Zwischengitter. Das Au-Atom wird stellvertretend für alle interstitiell diffundierenden Defekte betrachtet. Abbildung nach [21].

### *Leerstellenmechanismus*

Wenn ein substitutionell eingebautes Atom eine Cd-Leerstelle als nächsten Nachbarn hat, so kann das Atom auf den freien Gitterplatz wechseln. Befindet sich keine Leerstelle in der nächsten Nachbarschaft, dann kann keine Diffusion mit diesem Mechanismus stattfinden. Die Leerstellen dienen als Vehikel für den Teilchentransport. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt beim Leerstellenmechanismus hauptsächlich von der Beweglichkeit der Leerstellen ab. Der Diffusionskoeffizient der betrachteten Atomsorte entspricht weitgehend dem der Leerstellen. Dieser Mechanismus, der sowohl für intrinsische als auch extrinsische Defekte genutzt wird, findet hauptsächlich in Kristallen mit hoher Leerstellendichte statt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.7 zu finden.

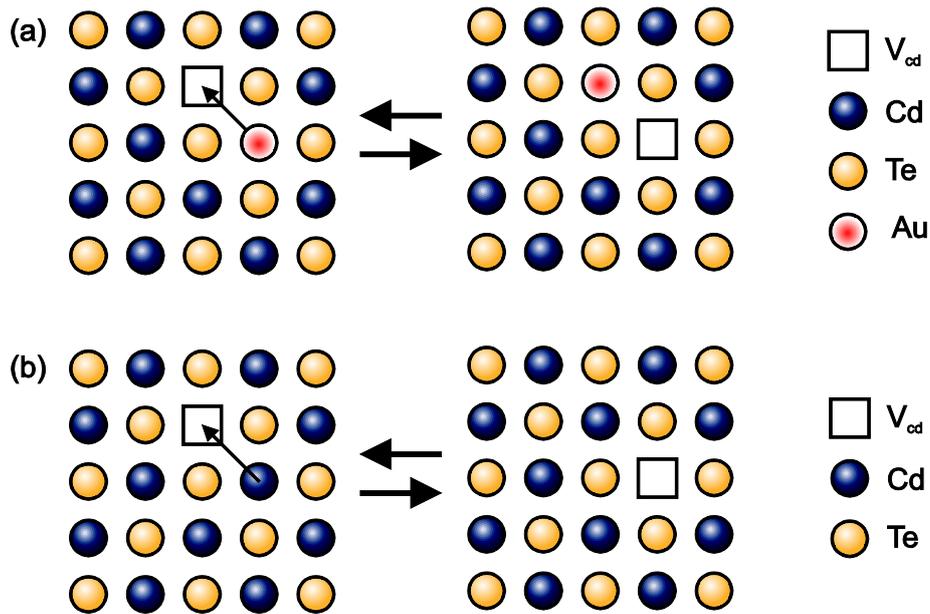


Abbildung 2.7: Darstellung von (a) Leerstellenmechanismus und (b) Leerstellendiffusion anhand von Au dotiertem CdTe. Abbildung nach [21].

### *dissoziativer Mechanismus*

Die diskutierten Mechanismen finden im Allgemeinen nicht isoliert voneinander statt. Je nach Temperatur, Wirtskristall und (Fremd-)Atom kann der Anteil von interstitieller und Leerstellendiffusion variieren. Die Kombination aus beiden wird dissoziativer Mechanismus genannt. Sehr bewegliche, interstitielle Atome können auf dem Weg durch den Kristall auf einen freien Gitterplatz treffen und diesen besetzen. Nach einer mittleren Aufenthaltsdauer, während der im Allgemeinen deutlich langsamere Leerstellendiffusion stattfinden kann, dissoziieren Leerstelle und Atom. Das Atom bewegt sich danach wieder interstitiell bis es auf die nächste Leerstelle trifft (s. Abbildung 2.8).

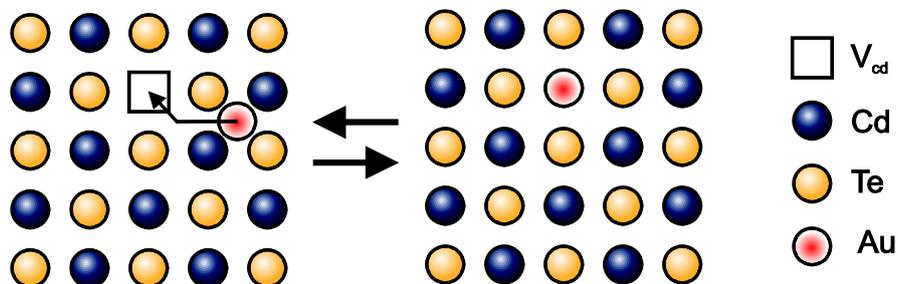


Abbildung 2.8: Die dissoziative Reaktion von Au in CdTe. Ein interstitielles Au-Atom wird von einer Leerstelle eingefangen und substitutionell im Cd-Gitter eingebaut. Ein substitutionell eingebautes Au-Atom kann den Gitterplatz zugunsten eines Zwischengitterplatzes verlassen und hinterlässt eine Leerstelle. Abbildung nach [21].

### Kickout-Mechanismus

Beim Kickout-Mechanismus wird ein Fremdatom von einem interstitiellen Cd-Atom von einem substitutionellen Gitterplatz ins Zwischengitter geschoben. Das Fremdatom kann interstitiell diffundieren, bis es seinerseits ein Cd-Atom von dessen regulärem Gitterplatz verdrängt (s. Abbildung 2.9).

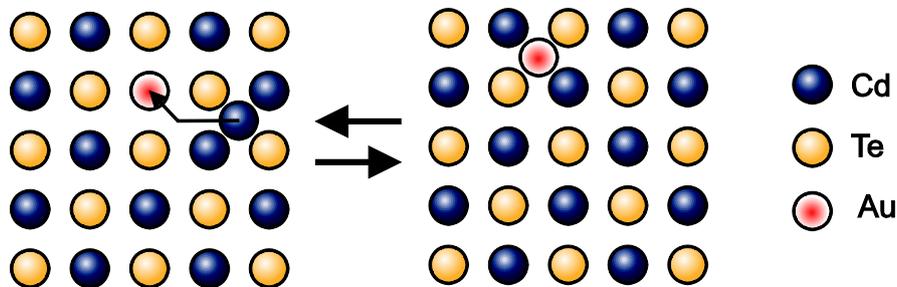


Abbildung 2.9: Beim Kickout-Mechanismus wird ein substitutionell eingebautes Cd- oder Au-Atom von einem interstitiellen Atom eines anderen Elements vom Gitterplatz verdrängt und liegt danach interstitiell vor. Abbildung nach [21].

### 2.2.3 Teilchenflüsse

#### Drift im elektrischen Feld

Findet die Diffusion von Teilchen in einem äußeren Kraftfeld statt, dann erfahren die diffundierenden Teilchen eine Drift mit der mittleren Geschwindigkeit  $\langle v_D \rangle$  in Richtung des Kraftfeldes. Der Teilchenfluss aus der ersten Fick'schen Gleichung (2.29) muss für jeden betroffenen Defekt  $Y$  um einen Drift-Term erweitert werden. Im eindimensionalen Fall ergibt sich der Teilchenfluss zu

$$J_Y^q = \underbrace{-D_Y^q \frac{\partial [Y_Y^q]}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\langle v_{Y,D}^q \rangle [Y_Y^q]}_{\text{Drift}}. \quad (2.38)$$

Im Falle eines elektrischen Feldes betrifft die Drift alle geladenen Defekte. Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Relation lässt sich die Driftgeschwindigkeit darstellen als

$$\langle v_{Y,D}^q \rangle = -\frac{D_Y^q q}{kT} \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (2.39)$$

wobei  $q$  die Ladung der Teilchen und  $U$  das elektrische Potential ist, welches aufgrund des Fehlens von externen Feldern in den betrachteten Experimenten mit dem internen Potential identisch ist:  $qU = \mu_q$ . In Kapitel 2.1.4 wurde der Zusammenhang der Defektkonzentration geladener Defekte mit ihrem ungeladenen Zustand dargestellt. Mit den Gleichungen (2.27), (2.28) und (2.39) lässt sich der Teilchenfluss geladener Teilchen  $Y^q$  aus Gleichung (2.38) vereinfachen zu

$$\begin{aligned}
 J_Y^q &= -D_Y^q \frac{\partial [Y^q]}{\partial x} - \frac{D_Y^q q}{kT} \frac{\partial \mu_q}{\partial x} = -D_Y^q \left( \underbrace{\frac{[Y^q]}{[Y^0]} \frac{\partial [Y^0]}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{q}{kT} \frac{\partial \mu_q}{\partial x}}_{\text{Drift}} \right) \\
 &= -D_Y^q \frac{[Y^q]}{[Y^0]} \frac{\partial [Y^0]}{\partial x} .
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Zur Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Defekte in CdTe vom Ladungszustand gibt es keine Informationen. Im Folgenden wird als Vereinfachung und zur Reduzierung der freien Parameter  $D_Y^q = D_Y^0 = D_Y$  angenommen. Der Teilchenfluss lässt sich aus dem chemischen Potential berechnen:

$$J_Y^q = \frac{D_Y}{kT} [Y^q] \frac{\partial \mu_Y}{\partial x} . \tag{2.41}$$

Der Fluss geladener Defekte ist nicht unmittelbar abhängig vom internen, elektrischen Potential. Diese Darstellung des Teilchenflusses ist günstig für theoretische Modellrechnungen von Diffusionsprofilen, da für die tatsächliche Berechnung des Teilchenflusses für jedes Teilchen, unabhängig von der Anzahl seiner Ladungszustände, nur ein Potential und ein Gradient berechnet werden muss.

#### Die Teilchenflüsse in CdTe: Au

Die für CdTe: Au entscheidenden Defektkonzentrationen konnten auf [Au] (2.8) und [ $\Delta$ C] (2.13) reduziert werden. Unter Verwendung von Gleichung (2.41), sowie der Abhängigkeiten der chemischen Potentiale der Defekte in den Gleichungen (2.17) bis (2.25), können folgende Teilchenflüsse ladungsübergreifend berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{Au}} &= J_{\text{Au},i} + J_{\text{Au},\text{Cd}} \\
 &= -(D(\text{Au}_i) \times [\text{Au}_i] + D(\text{Au}_{\text{Cd}}) \times [\text{Au}_{\text{Cd}}]) \times \frac{d}{dx} \frac{\mu_{\text{Au}}}{kT} \\
 &\quad + D(\text{Au}_{\text{Cd}}) \times [\text{Au}_{\text{Cd}}] \times \frac{d}{dx} \frac{\mu_{\Delta}}{kT}
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

$$\begin{aligned}
 J_{\Delta\text{C}} &= J_{\text{Cd},i} - J_{\text{V},\text{Cd}} - J_{\text{Au},\text{Cd}} \\
 &= -(D(\text{Cd}_i) \times [\text{Cd}_i] + D(\text{V}_{\text{Cd}}) \times [\text{V}_{\text{Cd}}] + D(\text{Au}_{\text{Cd}}) \times [\text{Au}_{\text{Cd}}]) \times \frac{d}{dx} \frac{\mu_{\Delta}}{kT} \\
 &\quad + D(\text{Au}_{\text{Cd}}) \times [\text{Au}_{\text{Cd}}] \times \frac{d}{dx} \frac{\mu_{\text{Au}}}{kT} .
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

In  $J_{\text{Au}}$  spiegelt sich die Abhängigkeit der Au-Diffusion vom chemischen Potential von Cd wider. Ebenso wird die Diffusion der  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Defekte von  $\mu_{\text{Au}}$  beeinflusst. Sollen die Konzentrationsprofile unter Berücksichtigung eines weiteren Fremdatoms  $Y$  berechnet werden, so ergibt sich dessen Teilchenfluss  $J_Y$  analog zu  $J_{\text{Au}}$ . Ebenso muss  $J_{\Delta\text{C}}$  um  $J_{Y,\text{Cd}}$  verringert werden. Bei dieser Betrachtung werden Defektreaktionen zwischen den beiden Fremdatomen vernachlässigt.

## 2.2.4 Simulationsrechnungen und Randbedingungen

Zur Überprüfung der Theorie werden Simulationsrechnungen [17] durchgeführt und die berechneten Profile mit experimentellen Daten verglichen. In der Literatur verfügbare theoretisch und experimentell bestimmte Materialeigenschaften werden zur Festlegung der Randbedingungen für die Berechnungen genutzt.

Für den Ausgangszustand der Probe wird das Cd-Potential  $\mu_{\Delta}$  über den gesamten Kristall als konstant angenommen. Der explizite Wert für  $\mu_{\Delta}$  hängt von der thermodynamischen Vorgeschichte der Probe ab und ergibt sich aus den theoretischen Betrachtungen von R. Grill und A. Zappetini [48] sowie M.A. Berding [57]. Der Cd-Dampfdruck über Cd- und Te-gesättigtem CdTe lässt sich nach [57] berechnen mit

$$P_{\text{Cd}}(T) = 1.44 \times 10^8 \exp\left(\frac{-1.06 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ mbar} \quad (\text{Cd-gesättigt}) \quad (2.44)$$

$$P_{\text{Cd}}(T) = 5.98 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-2.44 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ mbar} \quad (\text{Te-gesättigt}). \quad (2.45)$$

Nach [48] ergibt sich aus dem Dampfdruck einer Komponente deren chemisches Potential:

$$\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = kT \times \ln\left(\frac{P_{\text{Cd}}}{kT} \frac{h^3}{\sqrt{2\pi m_{\text{Cd}} kT}^3}\right). \quad (2.46)$$

Befindet sich die gesamte Probe nach ausreichend langer thermischer Behandlung im Gleichgewicht mit einem externen Dampfdruck, dann ergibt sich für das chemische Potential über die gesamte Probe  $\mu_{\Delta} = \mu^{\text{ext}}$ . Beim Diffusionstempern befindet sich zunächst nur die Oberfläche im chemischen Gleichgewicht mit der Gasphase  $\mu_{\Delta}(x_{\text{Rand}}^1) = \mu_{\Delta}(x_{\text{Rand}}^2) = \mu^{\text{ext}}$ . Der Gradient im chemischen Potential an der Oberfläche führt zum Transport von Teilchen und damit zum Angleichen des chemischen Potentials in die Probe hinein. Bei der Simulation wird die schrittweise Veränderung der Profile der chemischen Potentiale berechnet. Die in Gleichung (2.42) und (2.43) gegebenen Flüsse erfüllen die Kontinuitätsgleichung, da im Kristall keine Defektreaktionen stattfinden, bei denen sich die Anzahl der Cd- oder Au-Atome im System ändert. Mit dem entstehenden, numerisch lösbaeren Gleichungssystem lassen sich die Konzentrationen  $[\text{Au}]$  und  $[\Delta C]$  in Abhängigkeit von Ort und Zeit berechnen. Das fehlende, unabhängige Potential  $\mu_q$  ergibt sich aus der Poisson-Gleichung, die von der Ladungsdichte  $\rho$  erfüllt werden muss

$$\frac{d^2}{dx^2} \mu_q = -\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0} [C_q]. \quad (2.47)$$

Fremdatome können als Verunreinigung beim Kristallwachstum in den Halbleiter eingebaut werden. Verunreinigungen können in den Simulationsrechnungen mit konstanter Anfangskonzentration über die gesamte Kristalldicke berücksichtigt werden.

Die Eindiffusion von Fremdatomen kann über eine externe Teilchenquelle, entsprechend einer äußeren, aufgedampften Schicht auf der Kristalloberfläche, oder über eine interne Quelle, entsprechend einem in die oberste Kristallschicht implantierten  $\delta$ -Konzentrationsprofil, berücksichtigt werden. Das Ursprungspotential eines Fremdatoms wie Au berechnet sich dann aus dessen anfänglichem Konzentrationsprofil. Als Modellannahme diffundieren während des Temperns keine Au-Atome aus der Probe heraus, die Gesamtkonzentration von Au verändert sich nicht:  $\frac{\partial}{\partial t} \int dx[Au](x,t) = 0$ .

Die von Grill et al. [46] veröffentlichten Formations- und Ionisierungsenergien der intrinsischen Defekte  $Cd_i$  und  $V_{Cd}$  werden für die Berechnungen übernommen. Die Ionisierungsenergien sind für einige substitutionell eingebaute Gruppe-I-Elemente bekannt. Für Au, Ag und Na betragen diese Energien  $E(Au_{Cd}) = 263 \text{ meV}$  [58],  $E(Ag_{Cd}) = 107.5 \text{ meV}$  [59] und  $E(Na_{Cd}) = 58.8 \text{ meV}$  [60]. Freie Parameter für die Simulation von Au in CdTe sind die Diffusionskoeffizienten sämtlicher Defekte  $V_{Cd}$ ,  $Cd_i$ ,  $Au_{Cd}$  und  $Au_i$ , die Differenz der Bildungsenergien des extrinsischen Defektes  $\Delta F = F(Au_i) - F(Au_{Cd})$  und der Ionisierungsenergie  $E(Au_i)$ . Darüber hinaus kann die Anfangsabweichung der Stöchiometrie  $\Delta C_{ini}$  beliebig zwischen den Extremwerten für Cd- und Te-gesättigtes CdTe variiert werden. Ein Beispiel für die theoretische Anpassung der Modellparameter und die Interpretation der Profile ist im nächsten Abschnitt dargestellt.

## 2.2.5 Radiotracermessungen und Simulationsrechnung

In den Dissertationen von F. Wagner und J. Kronenberg wurden Radiotracermessungen mit Simulationsrechnungen verglichen. Die meisten Radiotracerexperimente wurden mit  $^{111}\text{Ag}$  als Fremdatom durchgeführt. Für einen besseren Vergleich mit den Experimenten in dieser Arbeit wird an dieser Stelle ein aus [17,21] bekanntes, experimentelles Uphill-Diffusionsprofil von  $^{193}\text{Au}$  als Beispiel verwendet. Der Vergleich der Radiotracer-Messung mit den Modellrechnungen soll den aktuellen Stand der Forschung zur Uphill-Diffusion zeigen und das Modell für die Entstehung der Konzentrationsprofile anschaulich erklären. Die Messung von J. Kronenberg ist im obersten linken Graphen in Abbildung 2.10 dargestellt. Eine mit dem in Kapitel 2.2 erklärten Modell durchgeführte Berechnung ist als durchgezogene Linie in derselben Abbildung zu sehen. Es gibt eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Vor dem Diffusionstempnen wurde die Stöchiometrieabweichung des Kristalls als Te-gesättigt angenommen. Diese Annahme ist durch die Vorbehandlung des Kristalls unter Te-Dampfdruck bei 900 K begründet (s. Kapitel 4.2.1). Während des Diffusionstempens unter Cd-Atmosphäre diffundieren Cd-Atome durch die Oberfläche in den Kristall, besetzen Cd-Leerstellen und werden interstitiell eingebaut. Die Stöchiometrieabweichung verschiebt sich in den Randbereichen von Te-reich in Richtung Cd-gesättigt. Der Gradient des chemischen Potentials von Cd,  $\mu_{\Delta}$ , führt zur Diffusion der Au-Atome ins Probeninnere. Die intrinsischen Defekte liegen bei der verwendeten Temperatur von 800 K zum größten Teil in ihrer ionisierten Form  $Cd_i^{2+}$

und  $V_{\text{Cd}}^{2-}$  vor. Während der Randbereich zu n-leitend konvertiert wird, ist der Kristall im Inneren immer noch p-leitend dotiert: Es entsteht ein Gradient im elektrischen Potential  $\mu_q$  und damit ein elektrisches Feld, das auf alle ionisierten Defekte wirkt. Die Au-Atome liegen dem Modell nach als einfach ionisierte, interstitielle Donatoren  $\text{Au}_i^+$  vor. Die Drift im elektrischen Feld verstärkt die Bewegung ins Innere der Probe. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Au-Atome bei 800 K befindet sich das chemische Potential der Au-Atome nach dem Tempern im thermischen Gleichgewicht mit dem Kristall. Das Konzentrationsprofil von Au spiegelt das Profil der Stöchiometrieabweichung wider: Ein zur Probenmitte symmetrisches Konzentrationsprofil mit Verarmungszonen von mehr als einer Größenordnung im Randbereich und einer konstanten Au-Konzentration im Inneren entsteht.

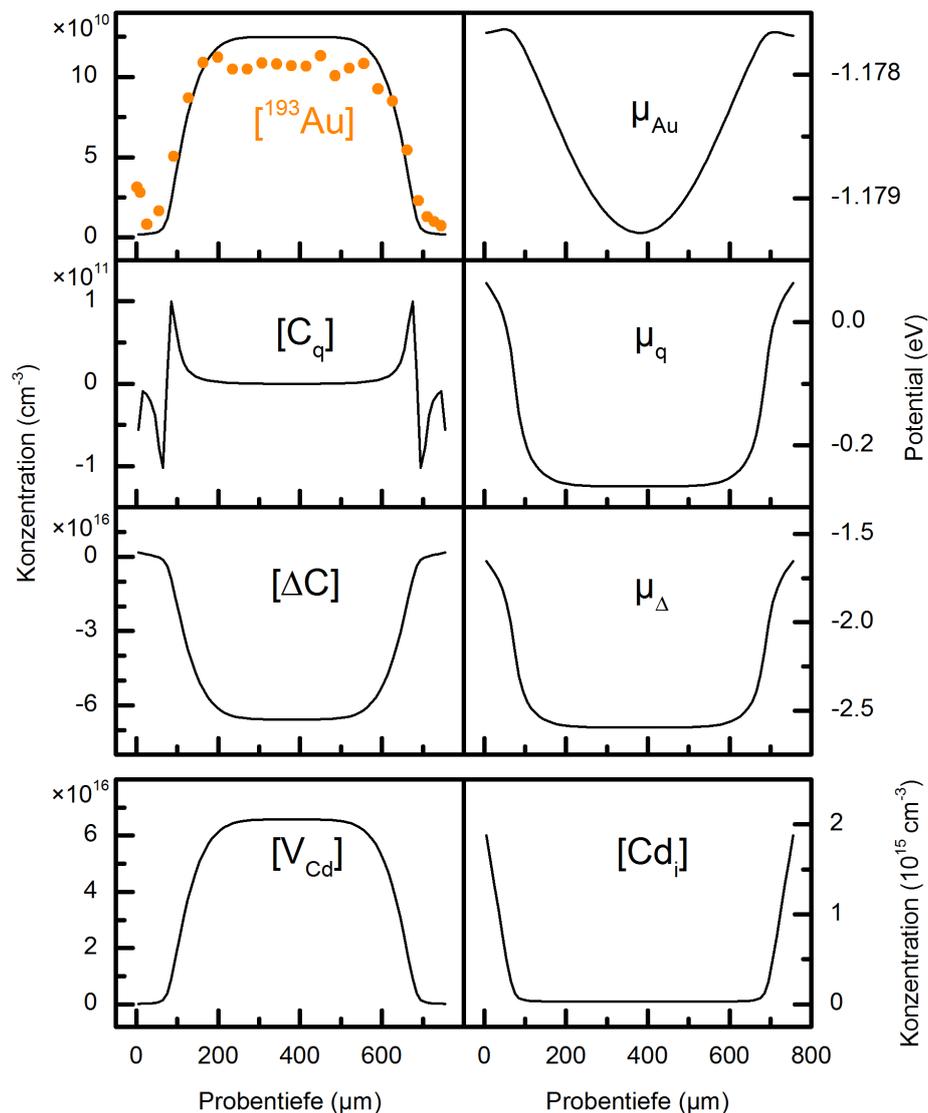


Abbildung 2.10: Eine Radiotracer-Messung mit  $^{193}\text{Au}$  und die dazugehörigen, theoretisch berechneten Profile aus einer Veröffentlichung von H. Wolf [17]. Die Messwerte für  $^{193}\text{Au}$  sind als orange-farbene Punkte dargestellt, die berechneten Werte als durchgezogene Linien. Neben den Konzentrationen für  $^{193}\text{Au}$ ,  $[\text{C}_q]$ ,  $[\Delta\text{C}]$ ,  $[\text{V}_{\text{Cd}}]$  und  $[\text{Cd}_i]$  sind die Profile der drei unabhängigen Potentiale  $\mu_{\text{Au}}$ ,  $\mu_q$  und  $\mu_{\Delta}$  dargestellt.

## 2.3 Methoden zur Messung von Konzentrationsprofilen

### 2.3.1 Allgemeine Übersicht

Die Beschreibung der möglichen Methoden zur Messung von Konzentrationsprofilen beschränkt sich in dieser Arbeit auf die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Th. Wichert benutzte Radiotracer-Technik. Weitere Methoden, die häufig für die Messung von Konzentrationsprofilen in Halbleitern genutzt werden, sind z.B. die SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) und weitere Verfahren, die charakteristische Röntgenstrahlung nutzen, oder Spreading Resistance Profiling. Bei der SIMS wird eine Probe mit Primärionen teilweise abgesputtert und die Sekundärionen massenspektroskopisch analysiert. Die Nachweisgrenze dieser Methode ist elementabhängig und liegt bei  $> 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [22,61]. Im Gegensatz zur SIMS sind Verfahren, die auf der Ausnutzung der charakteristischen Röntgenstrahlung basieren, zerstörungsfreie Methoden. Mit PIXE können Atome in Konzentrationen von  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen werden [62]. Messungen mit der Spreading Resistance Profiling-Technik geben orts aufgelöst Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Proben. Auf diese Weise können die Konzentrationen der elektrisch aktiven Defekte in Halbleitern für einen Konzentrationsbereich von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt werden [63]. Diese Technik liefert jedoch keine Informationen darüber, welche Fremdatome in dem Halbleiter enthalten sind.

Eine detaillierte Beschreibung zahlreicher Messmethoden zur Untersuchung von Konzentrationsprofilen ist in dem Buch „Diffusion in Solids“ von H. Mehrer zu finden [22].

### 2.3.2 Radiotracer-Methode

Bei der Radiotracer-Methode (s. Abbildung 2.11) werden dem System radioaktive Isotope eines Elementes als Diffusionsquelle angeboten. In der Diffusionsquelle enthaltene, stabile Isotope desselben Elements haben sich, sofern vorhanden, nach dem Diffusionsprozess anteilig genauso im System verteilt wie die radioaktiven. Die Probe wird nun schichtweise durch Schleifen abgetragen und die Aktivität jeder Schicht gemessen. Zusammen mit dem jeweiligen Massenverlust lässt sich das Konzentrationsprofil des radioaktiven Isotops und damit das des eindiffundierten Materials bestimmen. Mit der Gesamtaktivität zum Temperzeitpunkt lässt sich die absolute Konzentration bestimmen. Ist die Halbwertszeit so kurz, dass der Rückgang der Aktivität während der Messung berücksichtigt werden muss, so sind die Daten in der Auswertung auf die Zeitpunkte von Diffusion und der einzelnen Aktivitätsmessungen zu korrigieren. Die erreichbare Ortsauflösung mit der in der Arbeitsgruppe Wichert verwendeten Apparatur für mechanisches Polieren liegt bei einem Mikrometer. Wird die Probe durch Ionensputtern sektioniert und das abgetragene Probenmaterial gemessen, dann lässt sich

eine Ortsauflösung von wenigen Nanometern erreichen. Die tatsächlich erreichbare Ortsauflösung hängt aber zusätzlich von der Konzentration des Radiotracers und dessen Halbwertszeit ab. Die Aktivität einer abgetragenen Schicht muss noch mit ausreichender Genauigkeit messbar sein.

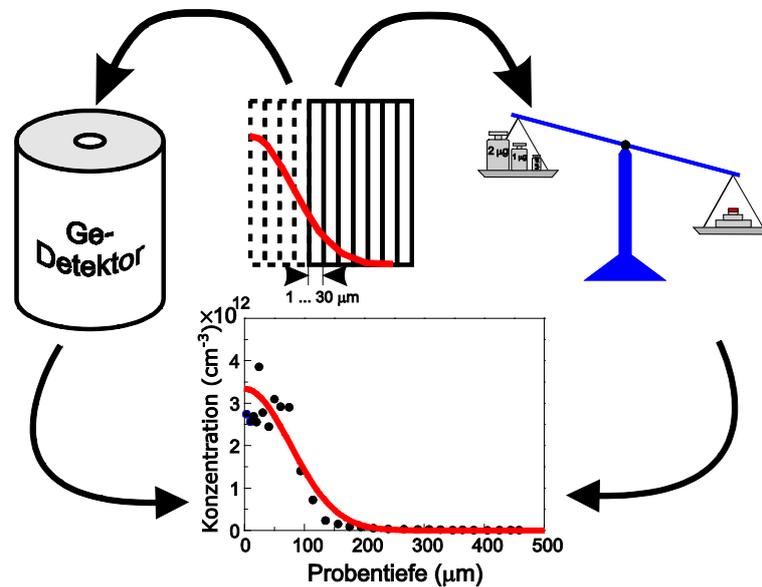


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Radiotracer-Methode. Eine Probe wird mittels mechanischen Polierens in Schichten sektioniert. Die Aktivitätsmessung und das Wiegen jeder Einzelschicht ergibt ein tiefenabhängiges Konzentrationsprofil. Diese ursprünglich von F. Wagner erstellte Abbildung wurde leicht verändert.

Die Vorteile der Methode sind die sehr hohe Empfindlichkeit für niedrige Konzentrationen ( $\leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) und der eindeutige Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration. Zur Anwendung der Radiotracer-technik muss jedoch ein Isotop mit geeigneter Halbwertszeit verfügbar sein. Die Radiotracer-Methode ist nicht zerstörungsfrei.



## 3 Messmethoden

In diesem Kapitel wird die in der Arbeit verwendete Messmethode der Photolumineszenzspektroskopie und das Konzept beschrieben, wie ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie zur Bestimmung von Konzentrations- und Diffusionsprofilen verwendet wird. Am Ende des Kapitels wird die Infrarotmikroskopie beschrieben, welche zur Charakterisierung des CdTe-Probenmaterials verwendet wurde.

### 3.1 Photolumineszenz

#### 3.1.1 Lumineszenz

Wenn in Halbleitern energetisch angeregte Elektronen unter Emission von Photonen in einen Zustand mit geringerer Energie übergehen, so wird das als Lumineszenz bezeichnet. Zur Anregung eines Festkörperelektrons gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Bei Halbleitern können Elektronen mittels Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden, was als Photolumineszenz (PL) bezeichnet wird. Bei der Anregung eines Elektrons ins Leitungsband bleibt ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurück. Rekombinieren die beiden Ladungsträger auf direktem Weg, so hat ein abgestrahltes Photon die Energie der Bandlücke. In Experimenten wird dieser Übergang selten beobachtet. Es werden Photonen mit geringeren Energien abgestrahlt, die sich deutlich von der Bandlückenenergie unterscheiden. In der Bandlücke von Halbleitern gibt es erlaubte Zustände, welche von angeregten Elektronen besetzt werden können. Diese Zustände haben intrinsische oder extrinsische Gitterdefekte als Ursache. Die Energie der Zwischenbandniveaus wird über die elektronischen Eigenschaften des verursachenden Defektes bestimmt. Donatorniveaus liegen nahe der Leitungsbandkante, Akzeptorniveaus nahe der Valenzbandkante. Darüber hinaus können Elektronen und Löcher mittels Coulombwechselwirkung einen gebundenen Zustand bilden, das Exziton. In diesen Fällen steht bei der Rekombination nicht die volle Bandlückenenergie zur Verfügung. Eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung dieser Zustände ist die Photolumineszenzspektroskopie (PL). Angeregte Elektronen können ihre Energie abhängig von dem Halbleitermaterial auf verschiedenen Rekombinationswegen abgeben. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Rekombination unter Beteiligung eines bestimmten, optisch aktiven Defektes stattfindet, hängt von der Konzentration dieses Defektes und dem

Einfangwirkungsquerschnitt ab. In erster Näherung steigen diese Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität der korrelierten Linie im PL-Spektrum linear mit der Konzentration der optisch aktiven Defekte. Da den angeregten Elektron-Loch-Paaren mehrere optisch aktive oder strahlungslose Rekombinationswege zur Verfügung stehen, haben die Konzentrationen aller Defekte Einfluss auf die PL-Intensität eines bestimmten Rekombinationsweges. Das PL-Signal enthält demnach Informationen über den Zustand und die Zusammensetzung des angeregten Halbleitermaterials. Enthält eine Probe z. B. durch Volumendefekte eine große Anzahl nichtstrahlende Rekombinationszentren, dann wird der Anteil der angeregten Elektron-Loch-Paare steigen, die nichtstrahlend rekombinieren. Dies führt zu einem starken Intensitätsabfall des PL-Signals im Vergleich zu einer Probe ohne Defekte. Die Intensität der exzitonischen Übergänge wird häufig als Maß für die Kristallqualität genutzt [64,65].

Zur Anregung der Photolumineszenz wird meistens ein Laser benutzt, dessen Photonenenergie größer ist als die Bandlücke des Halbleiters, der untersucht werden soll. Dies wird als Band-Band-Anregung bezeichnet. Bei sehr tiefen Temperaturen ( $< 10$  K) thermalisieren die angeregten Elektronen vor der Rekombination mit einem Loch zur Leitungsbandkante. Je höher die Temperatur, desto breiter wird die Energieverteilung der freien Ladungsträger und damit die spektrale Breite der PL-Linien. Der gleiche Effekt tritt bei Beteiligung eines freien Lochs auf. Bei höheren Temperaturen können flache Donatoren oder Akzeptoren ionisiert vorliegen. Das führt häufig zu Veränderungen im Lumineszenzsignal. Exzitonen, die an den elektrischen Feldern geladener Defekte dissoziieren, tragen nicht mehr zum Lumineszenzsignal bei. Ist die thermische Energie der freien Ladungsträger größer als die Bindungsenergie der Exzitonen, so können Exzitonen nicht mehr beobachtet werden.

### 3.1.2 Ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie

Wird eine Oberfläche mit einem auf wenige Mikrometer fokussierten Laser abgerastert und die Lumineszenzsignale abhängig vom Ort untersucht, von dem sie emittiert werden, so wird dies als ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie im  $\mu\text{m}$ -Bereich ( $\mu\text{PL}$ ) bezeichnet.  $\mu\text{PL}$  wird unter anderem dazu verwendet, Oberflächen von Halbleiterwafern zerstörungsfrei auf Gleichmäßigkeit im Bezug auf ihre Dotierung und Qualität zu untersuchen [28]. Ein Anwendungsbeispiel stellt die Arbeit von Horodyský et. al. aus 2006 mit selbst gezüchteten  $\text{CdZnTe}$ -Kristallen dar. Es wurde gezeigt, dass mit  $\mu\text{PL}$  die Bandlücke in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , und damit der Zn-Anteil  $x$ , ortsaufgelöst im Kristall bestimmt werden kann [66].

### 3.1.3 Rekombinationswege

Angeregte Elektronen relaxieren bei tiefen Temperaturen strahlungsfrei zur unteren Kante des Leitungsbandes und können ihre Energie bei der anschließenden

Rekombination nicht nur in Form von Photonen, sondern auch durch Anregung von Phononen und durch Stöße mit Elektronen (Auger-Prozess) abgeben. Beim Übergang vom Leitungsband ins Valenzband stehen den Elektronen die in Abbildung 3.1 aufgelisteten, strahlenden Rekombinationswege zur Verfügung.

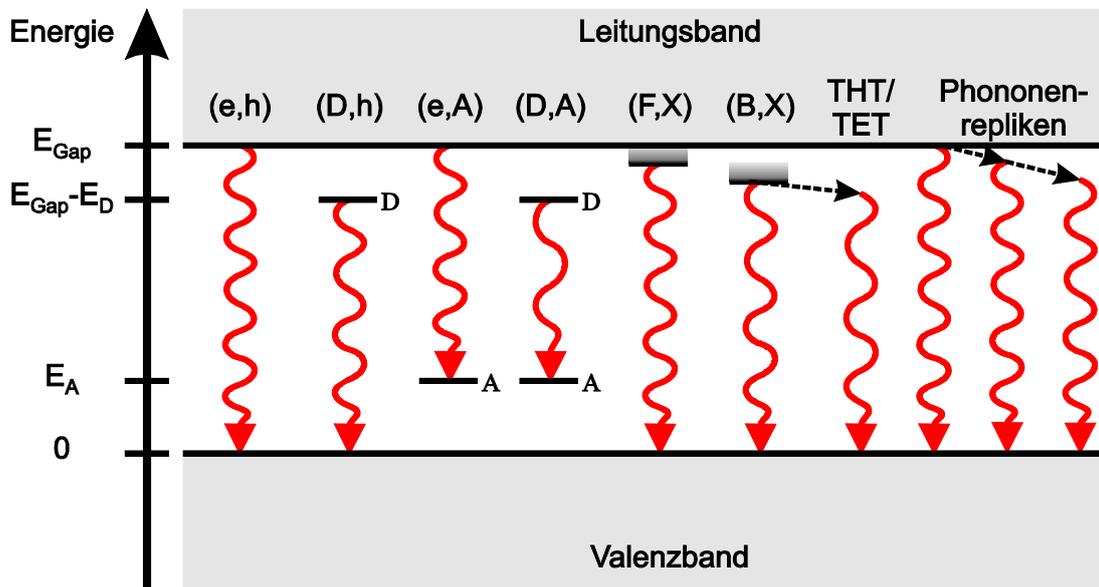


Abbildung 3.1: Darstellung möglicher Zustände in der Bandlücke eines Halbleiters mit Übersicht der wichtigsten PL-Übergänge. Das höchste Valenzbandniveau wird als Grundzustandsenergie der Elektronen gleich Null gesetzt.  $E_{\text{Gap}}$  ist der Wert der Bandlücke,  $E_D$  bzw.  $E_A$  die Ionisierungsenergie der Donatoren bzw. Akzeptoren. Die Energieniveaus der Defekte sind zusätzlich mit dem mit ihrer elektronischen Eigenschaft korrespondierenden Anfangsbuchstaben gekennzeichnet. Die Rekombinationswege mit Erzeugung von Photonen sind als Wellenlinien gekennzeichnet, strahlungslose Übergänge sind gestrichelt dargestellt.

Die mittlere Lebensdauer eines angeregten, elektronischen Zustandes liegt meist bei unter  $10^{-12}$  s. In dieser Zeit können die Elektronen mehrere  $\mu\text{m}$  vom Ort der Anregung wegdiffundieren. Die Zusammensetzung des Halbleiters am Ort der Rekombination bestimmt die möglichen PL-Übergänge.

#### *(e,h)*-, *(D,h)*-, *(e,A)*- und *(D,A)*-Übergänge

Die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Photolumineszenzlinien (PL-Linien) dieser Übergänge stehen in direkter Verbindung zueinander und zu den Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Energieniveaus. Bei sehr tiefen Temperaturen ( $< 10$  K) sind Donatoren und Akzeptoren nicht ionisiert, d. h. es gibt Elektronen auf dem Donator- und Löcher auf dem Akzeptor-Niveau. In diesem Fall ist der Donator-Akzeptor-Übergang, auch (D,A) oder DAP genannt, bei den in CdTe und ZnTe üblichen Störstellenkonzentrationen der wahrscheinlichste, nichtexzitonische Übergang. Aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen Donatoren und Akzeptoren wird die Energie der DAP-Linie reduziert. Die zufällige Verteilung der Defekte im Material und die daraus resultierende Variation im Abstand zwischen Donatoren und Akzeptoren führen zu einer Energiedifferenz zwischen unterschiedlichen Rekombinationszentren derselben DAP-Linie. DAP-Banden sind daher spektral ver-

breitert. Bei etwas höheren Temperaturen werden die Donatoren ionisiert und Elektronen des Leitungsbandes können direkt mit Löchern an Akzeptoren rekombinieren. Dieser Übergang wird mit (e,A) abgekürzt. Wenn die Elektronen im Valenzband genügend Energie haben, um die Akzeptorzustände zu besetzen, finden zusätzlich Band-Band-Übergänge (e,h) statt. Dass ein Donator-gebundenes Elektron ins Valenzband übergeht (D,h), kommt in CdTe und ZnTe nicht vor, weil die energetisch flacheren Donatorzustände vor den Akzeptoren ionisieren. Die Energie der beschriebenen Übergänge setzt sich aus der Bandlücke  $E_{\text{Gap}}$  abzüglich der Ionisierungsenergie  $E_D$ ,  $E_A$  der beteiligten Defekte zusammen. Ist ein freier Ladungsträger am Übergang beteiligt, so führt dessen kinetische Energie zu einer Erhöhung der abgestrahlten Energie [67,68]. (e,h)-, (e,A)- und (D,h)-Übergänge haben eine spektrale Breite von einigen meV.

### *Exzitonen*

Ein frei bewegliches Elektron kann mit einem Loch im Valenzband über Coulomb-Wechselwirkung einen gebundenen Zustand ähnlich dem des Wasserstoffatoms bilden. Ein solches Exziton kann analog zum Wasserstoffatom verschiedene angeregte Energiezustände annehmen. Freie Exzitonen (F,X) können sich durch den Kristall bewegen. Bei ihrer Rekombination wird Energie in der Größe der Bandlücke zuzüglich ihrer kinetischen Energie, abzüglich der exzitonischen Bindungsenergie frei. Da Exzitonen auch in angeregten Zuständen vorliegen können, ist die Beobachtung mehrerer Linien mit Energien zwischen Leitungsband und Bindungsenergie möglich. Die (F,X)-Linien sind wegen der kinetischen Energie der freien Ladungsträger nicht scharf definiert. Die Bindungsenergie des freien Exzitons im Grundzustand beträgt in CdTe  $E_{(F,X)}(\text{CdTe}) = 9.8 \text{ meV}$  [69] und in ZnTe  $E_{(F,X)}(\text{ZnTe}) = 13.2 \text{ meV}$  [70]. Das PL-Signal von freien Exzitonen tritt nur bei Halbleitern von hoher Reinheit auf. Freie Exzitonen können als solche nur rekombinieren, wenn sie während ihrer Lebensdauer nicht an einen Defekt gebunden werden oder an einem lokalen elektrischen Feld dissoziieren. Mögliche Bindungspartner für Exzitonen sind neutrale oder ionisierte Donatoren bzw. Akzeptoren. Die freiwerdende Energie wird bei diesen gebundenen Exzitonen (D,X), (A,X) um ihre Bindungsenergie an den Defekt herabgesetzt. An elektrisch neutralen Donatoren oder Akzeptoren befindet sich neben dem Elektron-Loch-Paar ein weiteres Elektron oder Loch. Bei der Rekombination des Exzitons kann ein Teil der Energie an diesen Ladungsträger abgegeben werden. Dann wird eine weitere, niederenergetische Linie beobachtet. Bei Donatoren wird die Rekombination als Zwei-Elektron-Übergang bezeichnet, bei Akzeptoren als Zwei-Loch-Übergang. Diese sogenannten TET- und THT- Übergänge sind aufgrund ihrer schwachen Intensität nur in defektarmen Kristallen zu beobachten.

### *Strahlungslose Übergänge*

Strahlungslose Rekombinationen, d. h. Übergänge ohne die Emission eines Photons, erfolgen an tiefen Störstellen, die z.B. durch Versetzungen oder Oberflächenzustände erzeugt werden können. Bei starker Beschädigung des Kristalls geben die Elektronen

ihre Energie über ein Kontinuum von Zuständen als Wärme ab. Diese Übergänge können nicht mittels PL-Spektroskopie detektiert werden.

### *Phononenrepliken*

Rekombiniert ein Elektron-Loch-Paar unter Abstrahlung eines Photons, so kann ein Teil der freiwerdenden Energie zur Erzeugung von einem oder mehreren Phononen umgesetzt werden. In Verbindungshalbleitern handelt es sich dabei meist um longitudinal optische Phononen (LO) [64]. Da bei einem solchen Prozess nur Phononen gleicher Energie entstehen, ergeben sich im PL-Spektrum zusätzliche, um das Vielfache der Phononenenergie verschobene Linien. Die Intensität der auftretenden Repliken lässt sich mit einer Poissonverteilung beschreiben [71]:

$$I_n = I_0 \times \frac{N^n}{n!}. \quad (3.1)$$

$I_n$  ist die Intensität der  $n$ -ten Phononenreplik und  $I_0$  die des Übergangs ohne Erzeugung von Phononen. Die Phononenkopplungskonstante  $N$  gibt die durchschnittliche Anzahl der entstehenden Phononen an und ist charakteristisch für die Art des Übergangs.

## **3.1.4 Intensität von PL-Signalen**

### *Anregungsleistung und Sättigung*

Die Intensität des emittierten Lumineszenzlichtes  $I_{\text{PL}}$  hängt von der Anzahl der erzeugten Ladungsträger ab, und damit von der Leistung des verwendeten Lasers  $I_{\text{Laser}}$ . Wird die Anregungsleistung beliebig erhöht, dann sind alle verfügbaren Rekombinationszentren mit angeregten Elektron-Loch-Paaren besetzt. Eine weitere Erhöhung der Anregungsleistung führt nicht zur Erhöhung der Lumineszenzintensität: das PL-Signal befindet sich in der Sättigung. Die Formel [72,73]

$$I_{\text{PL}} \sim I_{\text{Laser}}^\alpha \quad (3.2)$$

gilt im sogenannten linearen Bereich, es treten keine Sättigungseffekte auf. Der Exponent  $\alpha$  hängt von der Art des Übergangs ab. Er liegt für exzitonische Übergänge meist zwischen 1 und 2, für andere Linien bei 0.5 bis 1 [72,73]. Diese Werte lassen sich über eine stark vereinfachte Betrachtung der zur Rekombination verfügbaren Ladungsträger erklären. Sowohl die Konzentration der angeregten Elektronen als auch die der Löcher sind jeweils proportional zu der Anzahl der eingestrahlteten Photonen, und damit der Intensität des Laserlichts. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton gebildet werden kann, hängt sowohl linear mit der Anzahl der Elektronen als auch mit der Anzahl der Löcher zusammen. Wird die Anregungsleistung verdoppelt, so werden im Extremfall von kompensiertem Material beide Ladungsträgerkonzentrationen verdoppelt und die Wahrscheinlichkeit für ein Exziton vervierfacht. Diese Betrachtung vernachlässigt unter anderem die Möglichkeit eines Majoritätsladungsträgers, dessen Konzentration schwächer von der Anregungsleistung abhängt. Daher ist der Exponent für Exzitonen

$\alpha < 2$ . (D,h)- oder (e,A)-Übergänge hängen jeweils von einer Ladungsträgerart ab. Der Zusammenhang zur Anregungsleistung ergibt sich näherungsweise zu  $\alpha = 1$ . Bei DAP-Übergängen muss nach einer Rekombination das Donatorniveau mit einem Elektron besetzt werden, und das Akzeptorniveau muss das Elektron an ein Loch abgeben. Die Intensität von DAP-Übergängen verändert sich schwächer mit der Anregungsleistung als (D,h)- oder (e,A)-Übergänge mit  $\alpha < 1$ .

Der Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und PL-Intensität aus Gleichung (3.2) gilt nicht für beliebig hohe Intensitäten. Wird die Anzahl der angeregten Elektronen pro Volumeneinheit, die Anregungsdichte, erhöht, dann sind irgendwann alle optisch aktiven Zentren eines Übergangs im angeregten Halbleitervolumen nahezu ununterbrochen im angeregten Zustand. D. h. zusätzliche Elektronen können nicht über das Energieniveau dieses Defekts rekombinieren. Die PL-Intensität dieses Übergangs steigt trotz erhöhter Laserleistung nicht an, sie befindet sich in der Sättigung. Die Anregungsdichte, bei der ein Übergang sättigt, hängt von der Konzentration des korrelierten Defektes und der Konzentration der anderen Rekombinationszentren ab. Um Informationen über die relativen Konzentrationen verschiedener optisch aktiver Zentren zu erhalten, dürfen sich die zu vergleichenden Übergänge nicht in der Sättigung befinden. Bei PL-Spektroskopie muss für die Anregungsdichte ein Kompromiss zwischen Messbarkeit des PL-Signals und Vermeidung von Sättigungseffekten gefunden werden.

#### *Defektkonzentrationen*

Die PL-Intensität eines einzelnen Rekombinationswegs ist direkt von der absoluten Konzentration des korrelierten Rekombinationszentrums abhängig, wenn das PL-Signal nicht durch eine zu hohe Anregungsdichte in der Sättigung ist. Ein direkter, linearer Zusammenhang zwischen der C-Konzentration in Silizium und der Intensität einer bestimmten PL-Linie wurde von Weber und Singh beobachtet [33]. Da alle optisch aktiven Defektzentren miteinander konkurrieren und die Intensitäten der PL-Signale beeinflussen, ist eine hohe Reinheit und Homogenität des verwendeten Materials bezüglich Fremdatomen und Defekten vorteilhaft. Es wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen der Defektkonzentration und der auf die (F,X)-Linie normierte Intensität einer Exzitonlinie sowohl in Si [74-76], als auch in CdTe [31,32] nachgewiesen. Die Konzentrationsmessung durch PL muss mit anderen Messmethoden kalibriert werden. Die obere Grenze des Detektionsbereichs ist durch die Intensität der (F,X)-Linie gegeben. Ab Gesamtdefektkonzentrationen  $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ist eine Messung schwierig, weil dann fast alle Exzitonen an Defekte gebunden werden und die (F,X)-Linie nicht mehr messbar ist. Die untere Grenze ist durch die Sichtbarkeit der PL-Linie des zu messenden Defektes gegenüber dem Untergrund gegeben. Diese wird maßgeblich durch die Anzahl aller zur Verfügung stehenden Rekombinationswege bestimmt und hängt damit von der Reinheit des Materials ab. In der Literatur wird unter optimalen Bedingungen eine Detektionsgrenze von  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  angegeben [34].

Verbindungshalbleiter wie CdTe liegen üblicherweise mit Defektkonzentrationen  $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  vor [31,32] und die (F,X)-Linien sind im PL-Spektrum nicht oder nur schwach zu beobachten. Der Vergleich von PL-Linien zweier Defekte erlaubt Aussagen

über deren relative Konzentration. Voraussetzung dafür ist, dass die betrachteten Rekombinationswege ähnliche Anregungswahrscheinlichkeiten haben, beides z. B. entweder exzitonische oder DAP-Übergänge sind. Verändert sich zwischen zwei PL-Messungen die Konzentration nur eines Defektes, dann wird über die Normierung auf einen ausgewählten anderen PL-Übergang die relative Konzentrationsänderung bestimmt. Ist die absolute Konzentration des Defektes, auf den normiert wird, durch andere Messmethoden bekannt, dann kann auch die absolute Konzentration des anderen Defektes berechnet werden.

### *Eigenabsorption*

Die Absorption von emittiertem Lumineszenzlicht vor dem Verlassen der Probe im Halbleitermaterial wird als Eigenabsorption bezeichnet. PL-Messungen an demselben Material zeigen unterschiedliche Charakteristika, wenn verschiedene Probendicken betrachtet werden [70]. Dieser Effekt betrifft intensitätsschwache Übergänge und solche, an denen bewegliche Ladungsträger beteiligt sind, die aus der Analysetiefe wegdiffundieren können. Je tiefer das angeregte Elektron rekombiniert, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das abgestrahlte Photon absorbiert wird. Die Eigenabsorption betrifft freie Exzitonen in besonderem Maße. Der Absorptionskoeffizient in Halbleitern im Energiebereich der freien Exzitonen ist sehr hoch; bei CdTe wurde in diesem Energiebereich eine stärkere Absorption beobachtet als für Licht mit einer höheren Energie als die Bandlücke [77]. Im Allgemeinen ist die mittlere Diffusionslänge der Ladungsträger größer als die Extinktionslänge des anregenden Laserlichts. In diesem Fall wird nur ein kleiner Teil der rekombinierenden, freien Exzitonen mit der PL beobachtet. Aus diesem Grund ist die Null-Phonon-Linie der freien Exzitonen auch in qualitativ hochwertigen, einkristallinen Proben selten zu sehen. Die Absorption im Energiebereich der (F,X)-LO-Linie ist deutlich geringer. Die Intensität dieser Linie kann daher als Ersatz für die (F,X)-Linie genutzt werden.

## **3.2 Diffusionsmessungen mittels $\mu$ PL**

PL-Messungen liefern Informationen über die Art und Konzentration von Defekten, die strahlende Rekombinationszentren in der Bandlücke bilden. Somit kann mit ortsaufgelöster PL die Verteilung von Defekten bestimmt werden. Bei der PL werden Elektronen in einem Bereich der Probe angeregt, der auf der Oberfläche von der Ausleuchtung des Lasers und in der Tiefe von der Extinktionslänge des anregenden Lichtes im Probenmaterial begrenzt ist. Die Diffusion der angeregten Elektronen vergrößert das Probenvolumen, welches Lumineszenzlicht emittieren kann. Die Eigenabsorption des PL-Signals durch die Probe kann den beobachtbaren Bereich nur verkleinern und muss bei folgender oberer Abschätzung nicht berücksichtigt werden. Es ergibt sich eine Dicke der untersuchten Schicht von etwa 5  $\mu\text{m}$ , wenn die Eindringtiefe des in der Arbeit verwendeten He-Ne-Lasers von ca. 150 nm in CdTe [78] und die

größte berichtete Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger von  $5\ \mu\text{m}$  [79] berücksichtigt werden. Bei ZnTe kann die Eindringtiefe des Diodenlasers ( $\lambda = 375\ \text{nm}$ ) von ca.  $300\ \text{nm}$  [80] ebenfalls gegen die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger ( $< 13\ \mu\text{m}$ , [81]) vernachlässigt werden. Um mit der PL Defekte an einem bestimmten Ort im Kristall zu beobachten, muss der Ort in einer oberflächennahen Schicht liegen. Da die Proben bei PL-Messungen auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden, sollte für einen effektiven Messablauf eine Oberfläche erzeugt werden, die Informationen aus einem großen Teil oder der gesamten Probentiefe enthält. Im Folgenden werden dazu zwei Methoden vorgestellt.

### 3.2.1 $\mu\text{PL}$ an schräg geschliffenen Oberflächen

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Probenoberflächen, die Informationen in Abhängigkeit von der Probentiefe enthalten, ist das Ansträgen von Oberflächen, z. B. durch Abschleifen. Bei der Spreading-Resistance-Methode werden derartig vorbereitete Oberflächen genutzt, um den elektrischen Widerstand der Probe tiefenabhängig zu bestimmen [22,82]. Akutagawa et al. hat Rutherford-Streuexperimente an schrägen Oberflächen durchgeführt, um die Diffusion von Au in CdTe zu untersuchen [36]. Bei  $\mu\text{PL}$ -Messungen wird eine schräge Oberfläche, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, mit einem Laserstrahl abgerastert. Die Tiefenauflösung ergibt sich dabei aus der Breite des Laserstrahls sowie dem Winkel der Schräge und liegt, je nach Winkel der schrägen Oberfläche, deutlich unter der Laserstrahlbreite.

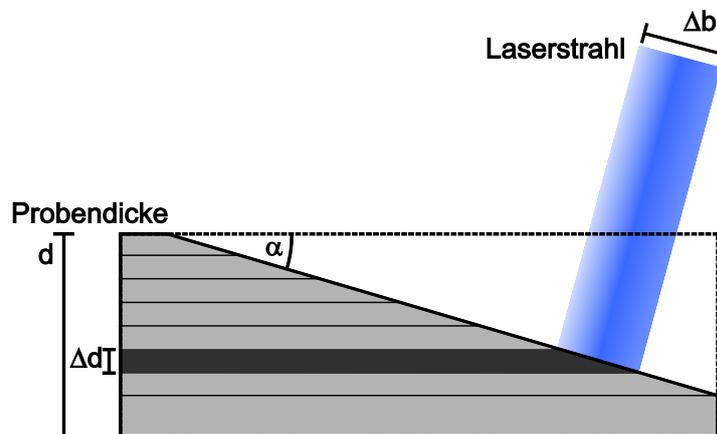


Abbildung 3.2: Querschnitt einer schräg geschliffenen Probe der Dicke  $d$ . Das Abrastern der Schräge erfolgt in  $\Delta b$  großen Schritten, womit erzeugte Elektron-Loch-Paaren einem Tiefenbereich der Dicke  $\Delta d$  zugeordnet sind, der über den Winkel  $\alpha$  mit dem Durchmesser des Laserstrahls bestimmt werden kann. In der Zeichnung wurde  $\Delta b$  gleich dem Strahldurchmesser gesetzt und die Diffusivität der angeregten Elektronen vernachlässigt.

Diese Vorgehensweise wurde im Rahmen der Diplomarbeit des Autors angewendet [12]. Dabei haben sich einige Probleme ergeben. Die durch Abschleifen erzeugten Schrägen enthalten nicht Informationen aus allen Schichttiefen der Probe, da die spröden Halbleiterkristalle nicht beliebig dünn geschliffen werden können. Beim Schleifen verursachte Beschädigungen der Oberfläche müssen vor der  $\mu\text{PL}$ -Messung

durch chemisches Nassätzen entfernt werden, um einen für den Probenzustand repräsentativen Zustand zu erreichen. Neben dem durch das Anstrahlen zerstörten Teil des Materials, kann die bearbeitete Probe nicht für weitere Behandlungen mit anschließenden Messungen genutzt werden. Aufgrund dieser Nachteile wurde die Methode mit Schrägschliff in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet.

### 3.2.2 $\mu$ PL an Bruchkanten

In einer Probe existieren Ebenen, entlang derer die Diffusion von Defekten tiefenabhängig beobachtet werden kann. Eine solche Ebene, wie in Abbildung 3.3(a) dargestellt, enthält Informationen aus allen Probentiefen. Zugang zu Ebenen wird z. B. durch Brechen der Probe möglich. Der einkristalline Halbleiter CdTe bricht bevorzugt entlang bestimmter Netzebenen [83,84]. Wird Druck auf die Probenoberfläche entlang der Schnittgeraden zwischen Probenoberfläche und einer solchen Netzebene ausgeübt, so lassen sich Bruchkanten erzeugen, die eine hohe Glattheit und geringe Defektdichte aufweisen.

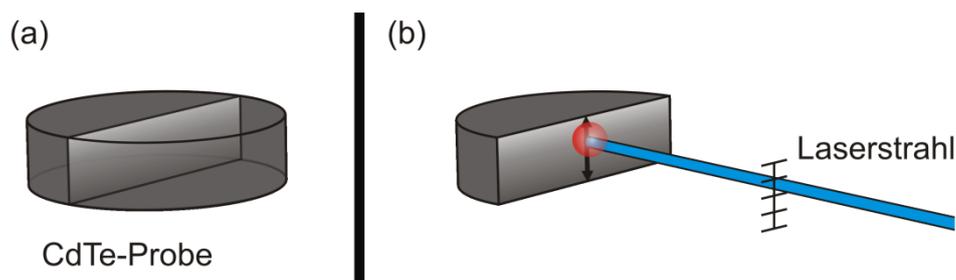


Abbildung 3.3: Auf der linken Seite (a) ist eine CdTe-Probe dargestellt, die entlang der eingezeichneten Ebene gebrochen wird. Skizze (b) zeigt das Schema, wie eine auf diese Weise erzeugte Bruchkante mit einem Laser (blau) abgerastert werden kann. Das Lumineszenzlicht (rot) wird isotrop abgestrahlt.

So entstandene Probenkanten können mit  $\mu$ PL, wie in Abbildung 3.3 (b) gezeigt, abgerastert und gemessen werden. Dabei ist die Ortsauflösung durch den Durchmesser des anregenden Laserstrahls, die Diffusionslänge der Ladungsträger und die Genauigkeit der Positionierung des Laserspots auf der Probenoberfläche bestimmt. Der für diese Arbeit entworfene Versuchsaufbau wird in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Bei Diffusionsexperimenten können Effekte an den Probenrändern auftreten. An Bruchkanten, wie in Abbildung 3.3 (b) dargestellt, sind Randeffekte nicht nur in geringen oder großen Probentiefen, sondern auch in der Nähe der Seitenflächen zu beobachten. Daher muss sich die Messposition in einem ausreichenden großen Abstand zum seitlichen Probenrand befinden. Abstände vom seitlichen Probenrand in der Größenordnung der Probendicke sind unkritisch. Sind die Probenbreite und -länge bzw. der Durchmesser groß genug, um die vorne genannten Bedingungen zu erfüllen, so können an einem Kristall mehrere Behandlungs- und Messzyklen durchgeführt werden. Die Entwicklung der Defektverteilungen mit zunehmender Temperdauer kann mit dieser Methode an einer einzigen Probe nachvollzogen werden. Dieselbe Probe kann

mehrfach abgerastert werden, um einzelne Messungen zu verifizieren. Insbesondere werden die PL-Spektren an verschiedenen Orten einer Probe gemessen, um lokale Besonderheiten der Bruchkante zu erkennen. Dazu zählen hauptsächlich strukturelle Defekte, die beim Brechen der Kristalle auftreten und einen starken Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften haben.

### 3.2.3 Versuchsaufbau für orts aufgelöste PL

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Versuchsaufbau zur Durchführung von  $\mu$ PL-Messungen entwickelt worden. Zunächst wird die Versuchapparatur, schematisch dargestellt in Abbildung 3.4, in seiner finalen Form beschrieben. Anschließend wird eine genauere Beschreibung der Hintergründe für die Verwendung der einzelnen Komponenten des Experimentes gegeben.\*

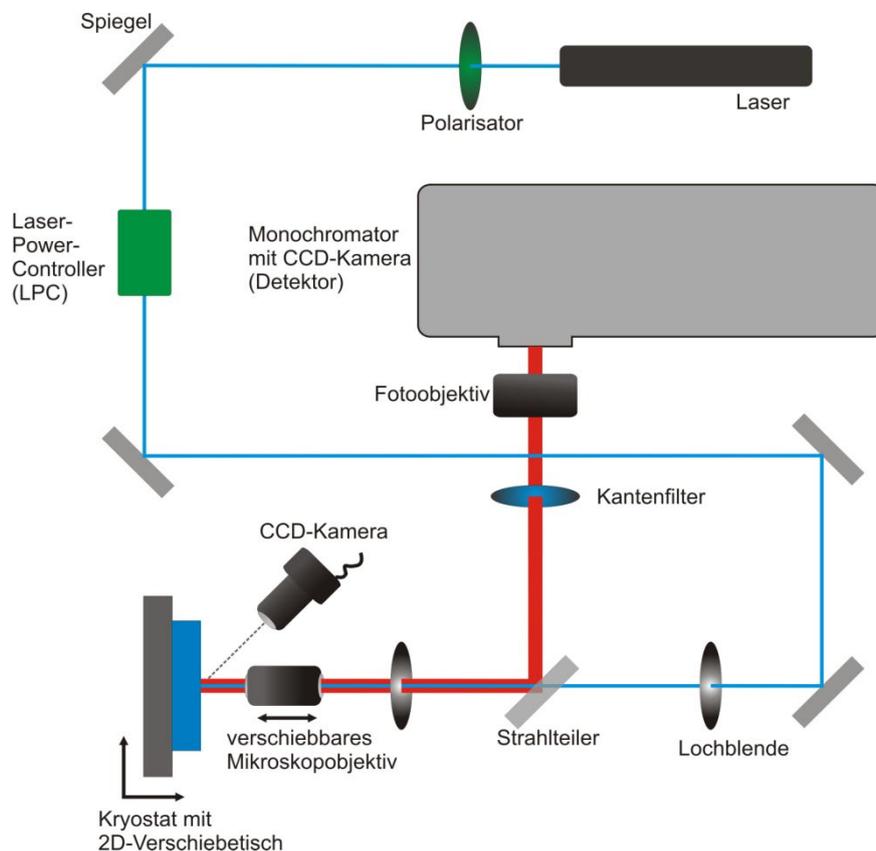


Abbildung 3.4: Die schematische Abbildung des Versuchsaufbaus. Der Strahlengang des Lasers ist blau dargestellt, das Lumineszenzlicht rot. Auf die Kabelverbindungen zu dem PC, an dem die Messungen gesteuert und gespeichert werden wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

\* Der Autor möchte an dieser Stelle Elke Neu und David Steinmetz aus der Arbeitsgruppe von Prof. Becher vom Lehrstuhl für experimentelle Physik an der Universität des Saarlandes seinen Dank aussprechen. Ihre Hinweise und Ratschläge sind für den Entwurf des Aufbaus und die Auswahl einzelner Komponenten eine unschätzbare Hilfe gewesen.

Der Strahl des verwendeten Lasers wird über vier Spiegel auf einen Strahlteiler geführt und mit einem Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Für CdTe wurde ein HeNe-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) und für ZnTe ein Dioden-Laser ( $\lambda = 375 \text{ nm}$ ) verwendet. Auf dem Lichtweg wird der Strahl durch einen Laser-Power-Controller (LPC) der Firma BEOC geführt, der die Leistung von senkrecht polarisiertem Laserlicht auf einen einstellbaren Wert stabilisiert. Da der benutzte He-Ne-Laser unpolarisiertes Licht liefert, ist dem LPC ein entsprechender Polarisationsfilter vorangestellt. Zwischen dem vierten Spiegel und dem Mikroskopobjektiv befinden sich zwei Lochblenden, welche die Justage erleichtern und ungewollte Reflexionen ausblenden. Das 20-fach vergrößernde Mikroskopobjektiv „LUCPLFLN20X“ der Firma Olympus fokussiert den Laserstrahl an der Probenposition auf einem Durchmesser von ca.  $5 \mu\text{m}$ . Das Objektiv ist auf einem motorisierten, in einer Dimension bewegbaren Verschiebetisch der Firma Newport befestigt. Der Strahlteiler trennt das zur Anregung verwendete Laserlicht von dem mittels Mikroskopobjektiv gesammelten PL-Signal. Das Lumineszenzlicht wird vom Strahlteiler durch eine Sammellinse (Fotoobjektiv der Firma Olympus, Brennweite  $f = 5 \text{ cm}$ ) auf den Eingangsspalt des verwendeten Detektors, der aus einem Monochromator und einer CCD-Kamera besteht, reflektiert. Um zu verhindern, dass Reflexe des Laserlichts an optischen Bauteilen die spektrale Analyse beeinflussen können, wird ein entsprechender Kantenfilter vor die Sammellinse gebracht. Der Monochromator von Princeton Instruments (Acton SP500, Czerny-Turner Geometrie,  $0.5 \text{ m}$ ) verfügt über drei Gitter mit 150, 1200 und 1800 Strichen/mm. Das PL-Signal trifft am Austrittsspalt auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte und  $26.26 \times 7.98 \text{ mm}$  große CCD-Kamera mit einer Auflösung von  $1752 \times 532$  Pixeln. Der verwendete Detektor erlaubt die Aufnahme von Spektren mit einer Auflösung von bis zu  $0.05 \text{ nm}$  ( $0.1 \text{ meV}$ ). Die von der CCD-Kamera aufgenommenen Daten werden auf einen PC übertragen und mit der Software „WinSpec“ graphisch dargestellt. Mit der „WinSpec“-Software können Messparameter wie Anzahl und Dauer einzelner Messvorgänge, sowie das zu verwendende Gitter und der zu beobachtende Wellenlängenbereich eingestellt werden. Darüber hinaus kann mit dem Programm jedes Spektrum bzgl. der Hintergrundstrahlung korrigiert werden.

Die Probe befindet sich in einem He-Durchflusskryostaten „MicrostatHiResII“ der Firma Oxford Instruments. Die Temperatur der Probe wird mit dem „ITC503“-Temperaturcontroller eingestellt. Dieser steuert den He-Durchfluss mit Hilfe eines automatischen Ventils am He-Heber sowie eine Heizung im Probenraum. Der Kryostat ist mit einer Adapterplatte an zwei motorisierten Verschiebetischen über eine Halterung auf dem optischen Tisch befestigt. Der Kryostat kann mit der Probe senkrecht zur optischen Achse horizontal und vertikal verschoben werden. Der Laserspot wird mit Hilfe einer CCD-Kamera auf der Probe positioniert. Die Kamera steht im  $45^\circ$ -Winkel zu der optischen Achse und befindet sich auf Höhe der letzten Lochblende.

### 3.2.4 Eigenschaften einzelner Komponenten

#### Spiegel

Die Spiegel haben für Licht im Bereich von 350 bis 1100 nm eine Reflektivität von  $> 99\%$ .

#### Laser-Power-Controller (LPC), Brockton Electro-Optics Corp. (BEOC)

Der LPC dient zur Intensitätsstabilisierung des anregenden Laserlichtes und ist für beide verwendeten Laser geeignet. Das Laserlicht muss, damit die Intensität konstant gehalten werden kann, linear polarisiert sein. Das Laserlicht geht, wie in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt, im Inneren des LPC durch einen Flüssigkristallmodulator und den Ausgangspolarisationsfilter, bevor es von einem Strahlteiler zum einen aus dem Gerät heraus, zum anderen auf eine Photodiode gelenkt wird. Das Ausgangssignal der Photodiode steuert einen Regler, der bei Leistungsschwankungen die Polarisationsachse des einfallenden Lichts über den Flüssigkristallmodulator so verändert, dass die durch den Ausgangspolarisator austretende Intensität mit einer Genauigkeit von  $0.03\%$  konstant bleibt. Die niedrigste, stabilisierte Ausgangsleistung beträgt  $1\ \mu\text{W}$ .

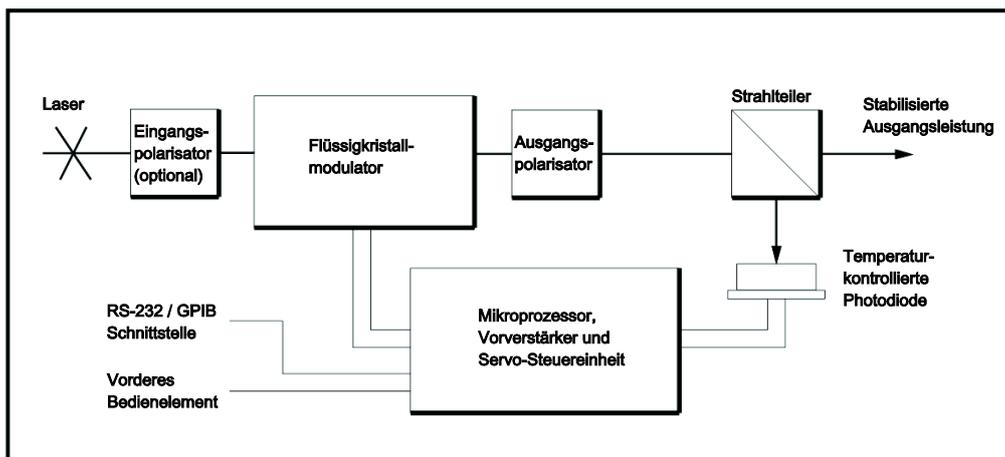


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise des LPC aus der Anleitung des Herstellers, übersetzt von F. Strauß [18].

#### Strahlteiler und Kantenfilter

Der für CdTe-Messungen genutzte Strahlteiler ist ein Infrarotspiegel mit einer Transmission  $> 85\%$  im Bereich von  $425 - 675\ \text{nm}$  und einer Reflektivität von  $> 90\%$  im Bereich von  $750 - 1125\ \text{nm}$ . Diese Eigenschaften sorgen für einen geringen Verlust von Anregungs- und Lumineszenzintensität. Da ein geringer, aber bei der Messung störender Anteil des Laserlichtes auf den Monochromatorsplatt reflektiert wird, befindet sich ein Rotfilter (RG715) zwischen Strahlteiler und Monochromator, der nur für Licht mit einer Wellenlänge  $> 715\ \text{nm}$  durchlässig ist. Die Messung von ZnTe-Proben wird unter Verwendung eines Strahlteilers durchgeführt, der  $30\%$  des einfallenden Lichts transmittiert und  $70\%$  reflektiert. Zum Ausblenden des  $375\ \text{nm}$ -Lasers wird ein

Kantenfilter (GG455) verwendet, der Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 455 nm nicht transmittiert.

#### *Mikroskopobjektiv LUCPLFLN20X, Olympus*

Das Objektiv hat eine numerische Apertur von 0.45, einen Arbeitsabstand von 6.6 - 7.8 mm und eine Deckglaskorrektur für die Dicke des Kryostatenfensters von 1.5 mm. Durch den großen Arbeitsabstand kann Laserlicht durch das Sichtfenster eines Kryostaten hindurch auf die Probe fokussiert und das entstehende Lumineszenzlicht zu einem parallelen Strahl gesammelt werden. Das Objektiv kann für Wellenlängen ab 340 nm verwendet werden und liefert eine konstante Transmission (über 70 %) im Bereich von 375 – 900 nm. Das Mikroskopobjektiv kann für die Messung von CdTe- und ZnTe-Proben genutzt werden.

#### *Motorisierte Verschiebung des Objektivs*

Die zunächst genutzte, manuelle Verschiebung über eine Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von 25  $\mu\text{m}$  hat sich als zu unpräzise und unpraktisch herausgestellt. Daher wurde ein Lineartisch (M-423, Newport) mit einem Schrittmotor (TRA25CC, Newport) installiert. Dieser Lineartisch ermöglicht einen Verstellweg von 25 mm mit einer minimalen Schrittweite von 0.2  $\mu\text{m}$  und einer unidirektionalen Wiederholgenauigkeit von 2  $\mu\text{m}$ .

#### *Durchflusskryostat MicrostatHiResII, Oxford Instruments*

Im MicrostatHiResII beträgt der Abstand von Probenhalter zur Oberfläche des Sichtfensters 2.2 mm. Dieser geringe Abstand ist von Bedeutung, da das Mikroskopobjektiv wegen des geringen Arbeitsabstandes nah an die Probe herangefahren werden muss. Das Glas hat eine hohe Transmission vom UV-Bereich bis ins nahe Infrarot. Das geringe Gewicht von nur 1.5 kg ermöglicht eine problemlose Positionierung mittels Verschiebetischen. Bei allen Messungen wurde die Temperatur der Proben zwischen 3.2 K und 4.2 K gehalten.

#### *Motorisierte Verschiebung der Probe*

Die laterale Verschiebung und damit das Abrastern der Probe werden mit zwei Lineartischen (M-UMR8.25, Newport) realisiert, die je mit einem Verschiebemotor (LTA-HL, Newport) ausgestattet sind. Dieses System von Newport verfügt über einen 25 mm langen Verstellweg bei einer minimalen Schrittweite von 0.05  $\mu\text{m}$  in jede Richtung und eine bidirektionale Wiederholgenauigkeit von 2  $\mu\text{m}$ . Die angestrebte Ortsauflösung von 5  $\mu\text{m}$  ist mit diesen Verschiebetischen gewährleistet. Die Motoren haben eine Belastungskapazität von 100 N beim Ausfahren und können gegen die beim Verschieben auftretenden Rückstellkräfte des He-Hebers arbeiten. Bei Bedarf können die Tische mit einer Arretierungsschraube in ihrer Position fixiert werden.

### *Computersteuerung*

Alle Verschiebetische, der Temperaturcontroller des Kryostaten, der Monochromator mit CCD-Kamera sowie die CCD-Kamera zur Beobachtung des Probenraums können über einen PC ausgelesen und angesteuert werden. Mittels der Fernbedienungsfunktion von Windows XP kann der Messvorgang von einem PC außerhalb des Labors durchgeführt werden. Auf diese Weise werden Hintergrundlicht, z. B. durch einen Monitor, sowie Störungen durch unbeabsichtigte Erschütterungen im Labor während der Messung vermieden.

## **3.3 Literatur zu Diffusions- und Profilmessungen mit $\mu$ PL**

Die einzige dem Autor bekannte Veröffentlichung, in der mit der  $\mu$ PL-Methode das Konzentrationsprofil eines Fremdatoms und qualitative Profile zweier intrinsischer Defekte beobachtet wurden, ist die Untersuchung der Zn-Diffusion in GaAs durch Ky et al. [30]. Das Zn-Profil wurde anhand der mittels PL-Methode bestimmten Bandlückenenergie zwischen Konzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  gemessen und mit SIMS-Messungen bestätigt. Die mit intrinsischen Defekten korrelierten PL-Intensitätsprofile wurden zur Erklärung des Diffusionsmodells herangezogen.

Auch zur Untersuchung der Diffusion einer einzigen Sorte von Fremdatomen in Halbleiterkristallen mittels  $\mu$ PL gibt es nur wenige Veröffentlichungen in der Literatur. Von Yu et al. wurde der Diffusionskoeffizient von Mn in GaAs für unterschiedliche Mn-Konzentrationen anhand von PL-Intensitätsprofilen bestimmt [85]. Die Dotierung der Proben wurde mittels Ionenimplantation erzeugt und die Tiefenauflösung mit schichtweisem chemischen Nassätzen erreicht. Von Tu et al. wurden GaN-Filme sukzessive durch Ionensputtern abgetragen und mit PL untersucht, um das Auftreten einer bekannten Defektlinie tiefenaufgelöst zu verfolgen [86]. Die PL wurde zur Untersuchung der Interdiffusion von Schlesinger et al. in AlGaAs/GaAs-Quantentopfstrukturen [87] und von Gillin et al. in InGaAs/GaAs-Quantentopfstrukturen [88] genutzt. In beiden Veröffentlichungen wurde der Diffusionskoeffizient anhand der Energieverschiebung der Linie in den PL-Spektren vor und nach dem Tempern bei mehreren Temperaturen bestimmt.

Die  $\mu$ PL wurde auch verwendet, um Defektprofile in CdTe zu untersuchen. Es sind dem Autor keine Veröffentlichungen bekannt, in denen mit der  $\mu$ PL-Technik Diffusionskoeffizienten von Fremdatomen oder Profile von intrinsischen Defekten für CdTe bestimmt wurden. Von Horodyský, Belas et al. [24-26] und von Sochinskii et al. [29] wurde der Einfluss vom Tempern unter externem Cd-Dampfdruck auf das PL-Signal von CdTe-Kristallen tiefenabhängig untersucht. Bei diesen Experimenten lag der Schwerpunkt darauf, ob die Leitfähigkeit des Materials von p-typ zu n-typ umgewandelt werden kann, und nicht auf der Untersuchung der zugrundeliegenden Diffusion. Anhand von elektrischen Messungen konnten Horodyský, Belas et al. das PL-Signal mit

den elektrischen Eigenschaften korrelieren. Diese Korrelation wird in Kapitel 6.2 genauer ausgeführt. In den bisher beschriebenen Veröffentlichungen zu CdTe fand die eigentliche  $\mu$ PL-Messung an Bruchkanten oder geschliffenen Oberflächen statt. Von Horodyský et al. gibt es, wie in Kapitel 3.1.2 bereits erwähnt, Messungen des Zn-Anteils an Oberflächen von CdZnTe-Wafern mit  $\mu$ PL. Die Auswertung der Bandlückenenergie erlaubte die Bestimmung des Zn-Anteils zwischen 2 % und 5 % in 0.5 %-Schritten [66]. Grecu et al. haben mit  $\mu$ PL die Reichweite der Diffusion von Cu-Atomen in CdTe-Solarzellen untersucht [89]. Auch in der Veröffentlichung von Halliday et al. wurden nur qualitative Aussagen über die Defektkonzentrationen am CdS/CdTe-Übergang einer Solarzelle gemacht [90]. Diese  $\mu$ PL-Messungen wurden an schräg geätzten Oberflächen durchgeführt.

### 3.4 Infrarotmikroskopie

Es gibt Defekte in CdTe, die sich nicht anhand von Lumineszenzsignalen identifizieren lassen. Die dazu zählenden Volumendefekte, wie Präzipitate und Einschlüsse, haben Einfluss auf die optischen, elektrischen und thermodynamischen Eigenschaften der Halbleiterkristalle (s. Kapitel 2). Eine Möglichkeit zur Untersuchung dieser Defekte bietet die Infrarotmikroskopie. Hat Licht eine geringere Energie als die Bandlückenenergie eines Halbleiters, so wird es von diesem nahezu verlustfrei transmittiert. Bei CdTe trifft dies auf Infrarotstrahlung zu ( $780 \text{ nm} < \lambda_{\text{IR}} < 1 \text{ mm}$ ). Von Präzipitaten aus Cd oder Te hingegen wird Infrarotstrahlung nahezu vollständig reflektiert und nicht transmittiert. Auf diese Weise können Präzipitate mit Durchmessern ab ca.  $1 \mu\text{m}$  anhand von Infrarot-Transmissionsmessungen sichtbar gemacht werden. Der verwendete Messaufbau wird im folgenden Unterkapitel genauer beschrieben.

#### 3.4.1 Messmethode

Bei der Transmissionsinfrarotmikroskopie befinden sich die Lichtquelle und das Mikroskopobjektiv, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, auf entgegengesetzt liegenden Seiten der Probe. Ohne zu untersuchendes Objekt würde die Infrarotlampe direkt in die bildgebende Optik leuchten. Das Objekt, in diesem Fall ein CdTe-Einkristall, liegt auf einem zweidimensional verschiebbaren Probenteller, der nur am Ort der Probe Licht durchlässt. Der Abstand zwischen Probe und Mikroskopobjektiv kann variiert werden. Mit diesem Aufbau kann jeder Ort in der Probe fokussiert und auf eine CCD-Kamera abgebildet werden. Eine ungefähre Tiefenanalyse der Präzipitate in CdTe ist möglich.

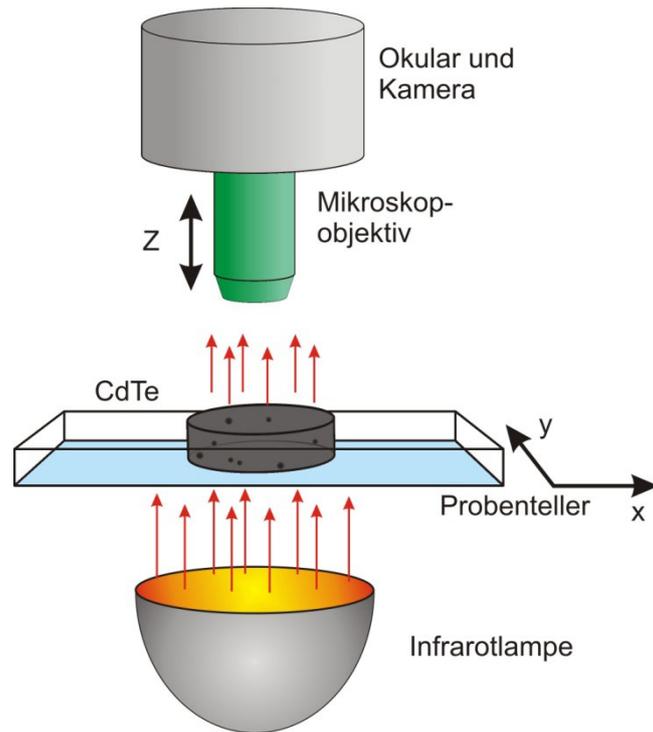


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Infrarotmikroskops im Transmissionsmodus. Der Probenteller kann lateral verschoben werden. Mit der Veränderung des Objektivabstandes können verschiedene Probertiefen untersucht werden.

### 3.4.2 Messapparatur

Das verwendete Infrarotmikroskop ist ein Prototyp der Firma Idonus mit der Bezeichnung „IRM 200 – auto“ [91] und gehört zur Laborausstattung der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Seidel vom Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik an der Universität des Saarlandes.<sup>†</sup>

Das Gerät verfügt über eine Lichtquelle mit einer Wellenlänge von  $1\ \mu\text{m}$  und kann im Reflexions- und Transmissionsmodus betrieben werden, wobei für diese Arbeit nur der Transmissionsmodus von Bedeutung ist. Mit einem 5-fach vergrößernden Objektiv (Arbeitsabstand  $32\ \text{mm}$ ) erreicht die Apparatur eine laterale Auflösung von  $3\ \mu\text{m}$ . Der Bildausschnitt lässt sich mit einer dreistufigen ( $0.5\times$ ,  $1\times$ ,  $2\times$ ) Vergrößerung auf maximal  $2.5 \times 2\ \text{mm}^2$  einstellen ( $0.5\times$ ). Die Belichtungszeit des Kamerachips (1.4 Megapixel) kann variiert werden, um die Helligkeit des Bildes der Absorption durch die Probe und der gewählten Vergrößerung anzupassen. Die Kamera ist mit einem PC verbunden, an dem sämtliche Funktionen der Kamera sowie die Intensität der Lichtquelle eingestellt werden können. Im Messbetrieb wird das Bild der Kamera in Echtzeit am PC dargestellt. Der motorisierte Probenteller kann per Joystick mit einer Genauigkeit von  $50\ \mu\text{m}$  so positioniert werden, dass der zu untersuchende Bereich im

<sup>†</sup> Vielen Dank an Henning Völlm aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Seidel an der Universität des Saarlandes, der dem Autor den Zugang zum Messgerät ermöglicht und bei den Messungen unterstützt hat.

Sichtfeld der Kamera liegt. Der Fokus wird über ein Handrad mit einer Genauigkeit von ca. 0.2 mm eingestellt und kann durch die Probe bewegt werden. Die Fokustiefe ist bei dem verwendeten Gerät nicht geeicht, eine Orientierung ist nur anhand der Probenoberflächen möglich. Die lateralen Längeneinheiten werden mit einer Skala (bis zu 10  $\mu\text{m}$  genau) kalibriert. Messungen können als Schwarz-Weiß-Bild oder -Video auf dem Rechner abgespeichert werden.



## 4 Experimentelles

Nach der Beschreibung des Versuchsaufbaus werden im Folgenden die experimentellen Schritte erklärt, welche die Proben bis zur Messung durchlaufen. Dazu zählen die Zucht der Kristalle und das Zuschneiden in für die Experimente geeignete Form. Es folgt eine Beschreibung der Präparationsschritte für die Diffusionsmessungen, welche großteils mit den früheren Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Th. Wichert übereinstimmen [12,13,16,18,21]. Dieses Kapitel wird mit der Eichung der Versuchsanordnung abgeschlossen.

### 4.1 Probenmaterial

#### 4.1.1 CdTe

Die meisten für diese Arbeit verwendeten CdTe-Proben stammen aus einem Zuchtkristall, der von Herrn Dr. Fiederle und Dr. Fauler vom Freiburger Materialforschungsinstitut mit der vertikalen Bridgman-Methode [92] gezüchtet wurde<sup>‡</sup>. Die von den Züchtern als p-dotierte Halbleiter angegebenen Zuchtkristalle wurden von der Fa. Crystec (Berlin) in beidseitig polierte Scheiben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 800  $\mu\text{m}$  geschnitten und poliert. Aus dieser Quelle stammen zwei Chargen aus jeweils einem Zuchtkristall, wobei nur eine Probe aus der zweiten Lieferung zur Überprüfung der Probenqualität mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode untersucht wurde. Die Orientierung der Oberflächen der einzelnen Probenkristalle ist unbekannt und fällt im Allgemeinen nicht mit einer niedrig indizierten Netzebene zusammen. Dies wäre für einen gut kontrollierbaren Brechvorgang wünschenswert. Aus diesem Grund wurden in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientierte, quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 6 mm und einer Dicke von 1 mm gekauft (SurfaceNet GmbH). Die Kanten der Proben waren in (100) und (110)-Richtung orientiert. Über die Wachstumsbedingungen liegen keine Informationen vor. Die Qualität dieser Proben war für die  $\mu\text{PL}$ -Experimente nicht geeignet (s. Anhang B, Kapitel 11.4.4, S. 193).

---

<sup>‡</sup> Der Autor möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Fiederle und Dr. Fauler vom Freiburger Materialforschungszentrum herzlich danken, da ohne ihre hochwertigen CdTe-Kristalle die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

### *Verunreinigungen der CdTe-Proben*

Jeder Kristall enthält sogenannte natürliche Verunreinigungen, die unbeabsichtigt eingebracht wurden. Diese sind entweder bereits in den Ausgangsmaterialien enthalten oder werden bei der Kristallzucht bzw. weiteren Fertigungsprozessen in den Kristall gebracht. Natürliche Verunreinigungen sind für die Analyse der Messdaten von Bedeutung. Aus diesem Grund wurde ein Stück des Kristalls bei der Firma Fresenius mittels GDMS-Technik (Glow Discharge Mass Spectrometry) massenspektroskopisch analysiert. Es konnten die Verunreinigungen Mg, S, Fe, Cl, Si, Na, Al, Cr, Se und Ti nachgewiesen werden. Vergleichbare Verunreinigungen wurden in der Literatur und bei Herstellern hochreiner Materialien angegeben [93-95]. Das Auflösungsvermögen der GDMS liegt je nach Element zwischen  $10^{13}$  bis  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ . Die Nachweisgrenze ist damit höher als der PL-Technik. Daher können bei PL-Messungen der Proben optisch aktive Fremdatomen beobachtet werden, die nicht mit der GDMS nachgewiesen wurden. Darüber hinaus kann die verwendete Methode keine Informationen über eine mögliche Verunreinigung mit In liefern, da sich das CdTe-Probenmaterial während der Analyse in einem sogenannten „Binder“ aus In befand. Eine Tabelle mit den gemessenen Konzentrationen bzw. der Nachweisgrenze befindet sich in Anhang B (s. Kapitel 11.2.1, S. 163).

Die Verteilung von Verunreinigungen in einem (CdTe-)Zuchtkristall ist aufgrund des unterschiedlichen Segregationsverhaltens der verschiedenen Elemente nicht homogen [96]. Dennoch ermöglicht die GDMS-Messung eine ungefähre Vorstellung über die im Probenmaterial enthaltenen Verunreinigungen.

### **4.1.2 ZnTe**

Die ZnTe-Kristalle wurden über die Firma Crystec (Berlin) bezogen. Über die Wachstumsbedingungen liegen keine Informationen vor. Die Kantenlänge der quadratischen Grundfläche beträgt 5 mm, die Dicke 0.7 mm. Die Oberfläche ist in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert, ein Paar der Kantenflächen verläuft parallel der (110)-Achse.

## **4.2 Probenpräparation**

### **4.2.1 Vorbehandlung der Kristalle**

Der Vorbehandlung geht das Wiegen und die Bestimmung der Probendicke mit einer Mikrometerschraube voraus. Auf diese Weise kann der Materialabtrag beim Ätzen bestimmt werden (ca. 2  $\mu\text{m}$ ). Zusätzlich kann die Tiefenskala der  $\mu\text{PL}$ -Messung anhand der Probendicke geeicht werden. Folgendes Ätzverfahren wurde genutzt:

- Spülen in Aceton
- Ätzen für 30 – 60 s in einer Brom-Methanol-Lösung (1.5% Br<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH)
- Spülen in Methanol
- Ätzen für 30 – 60 s in Kaliumhydroxid-Methanol-Lösung (1 n KOH in CH<sub>3</sub>OH)
- Spülen in Methanol
- Spülen in Methanol in einem Ultraschallbad
- Spülen in einer 1:1-Lösung aus Methanol und bidestilliertem Wasser
- Spülen in Aceton und Trocknen mit Stickstoff oder Argon

Im Vergleich zu früheren Arbeiten [12,13,16,18,21] wurde der Ätzvorgang in KOH-Methanol in der Dauer etwas verkürzt, da nach längeren Ätzdauern vermehrt matte Oberflächen mit Ablagerungen beobachtet wurden. Auf den durchschnittlichen Abtrag hatte diese Veränderung keinen messbaren Einfluss. CdTe hat nach dem Ätzen in Br-Methanol-Lösung eine Te-reiche Oberfläche. Die Daten von Amirtharaj und Pollak [97] legen nahe, dass diese Te-reiche Schicht mit KOH-Methanol abgelöst werden könne. Eine aktuellere Untersuchung von Yang und Wu [98] kommt zu dem gegenteiligen Schluss, dass eine KOH-Methanol-Behandlung die CdTe-Oberfläche mit Te anreichert. Der Widerspruch mit der Messmethode von Amirtharaj und Pollak liegt nach Yang und Wu darin begründet, dass Raman-Streuexperimente nur unzureichende Informationen über nicht-kristalline Probenanteile liefern.

Neben dem Ätzen der Oberflächen wird jede Probe einer zweiteiligen Temperprozedur unterzogen. J. Kronenberg hat in seiner Dissertation gezeigt, dass diese Vorbehandlung CdTe-Kristalle in einen Te-reichen Zustand bringt, der für reproduzierbare Uphill-Diffusionsexperimente eine Voraussetzung ist [21]. Beim ersten Schritt wird die CdTe-Probe unter externem Cd-Dampfdruck bei 800 K für 24 h getempert, im zweiten für 24 h bei 900 K unter externem Te-Dampfdruck. Nach der gesamten Vorbehandlung werden die Kristalle im Folgenden als Te-reich bezeichnet. Der genaue Ablauf des Temperns wird im direkten Anschluss in Kapitel 4.2.2 „Diffusionstempern“ beschrieben.

#### 4.2.2 Diffusionstempern

Zum Tempern wird eine Probe in eine zuvor ausgeglühte Quarzglasampulle (Länge ca. 100 mm, Ø = 0.8 mm) eingebracht und die Ampulle mehrfach mit Ar-Schutzgas gespült und evakuiert. Bei einem Ar-Druck zwischen 200 – 600 mbar wird die Ampulle mit einem Wasserstoffbrenner am offenen Ende geschlossen. Zur Erzeugung eines externen Dampfdrucks kann ein Stück Cd oder Te mit in die Ampulle gebracht werden. In diesen Fällen wird darauf geachtet, dass zwischen Halbleiterkristall und (Halb-)Metall ein Abstand von mehreren Zentimetern und eine Verjüngung der Ampulle liegen (s. Abbildung 4.1). Damit kann eine Beschädigung der Probe durch Kontakt mit der

Metallschmelze verhindert werden. Die abgeschmolzenen Ampullen werden in einem Rohrfen auf die Diffusionstemperatur geheizt. Mit einem Thermoelement an der Probenposition wird die Temperatur vor und nach dem Temperschnitt überprüft. Der Aufheizprozess von Ampulle und Probe von drei Minuten ist bei der Angabe der Temperdauer nicht enthalten. Abgekühlt werden die Proben durch Abschrecken im Wasserbad. Dadurch soll der Zustand der Probe bei der Diffusionstemperatur eingefroren und Defektreaktionen beim Abkühlvorgang vermieden werden.

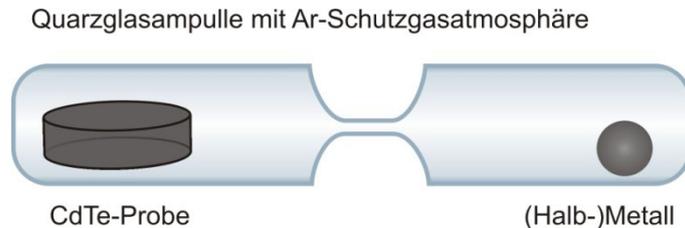


Abbildung 4.1: Quarzglasampulle mit Ar-Schutzgasatmosphäre zum Tempern der CdTe-Probe unter reproduzierbaren, thermischen Bedingungen in einem Rohrfen. Optional kann ein Stück Metall oder Halbmetall beigelegt werden, um einen externen Dampfdruck zu erzeugen. Das (Halb-)Metall wird von einer Verjüngung im Quarzglas von der Probe getrennt.

### 4.2.3 Dotieren mit Au

Es ist möglich, Kristalle während des Wachstumsprozesses homogen mit Fremdatomen zu dotieren. Da die Zucht außerhalb der Arbeitsgruppe stattgefunden hat und Teilstücke des Zuchtkristalls für unterschiedliche Experimente genutzt wurden, konnte diese Technik nicht angewendet werden. Eine kontrollierte Methode, Halbleiterkristalle oder andere Festkörper mit Fremdatomen zu dotieren, stellt die Ionenimplantation dar. Diese Technik steht an der Universität des Saarlandes nicht zur Verfügung. Daher wurden CdTe- und ZnTe-Kristalle am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf einseitig und flächenhomogen mit Au-Atomen in einer Dosis von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  bei einer Energie von 300 keV dotiert. Implantationsprofile wurden mit der Software SRIM von Ziegler et. Al. [99] simuliert und sind für CdTe und ZnTe in Abbildung 4.2 zu sehen. Die Eindringtiefen von ca. 60 nm bei einer Halbwertsbreite von 30 nm lassen eine Vereinfachung der Au-Quelle bei den verwendeten Proben mit Dicken  $> 650 \mu\text{m}$  als  $\delta$ -Verteilung für spätere Betrachtungen zu. Die Implantation der Proben hat nach der (Te-reichen) Vorbehandlung stattgefunden.

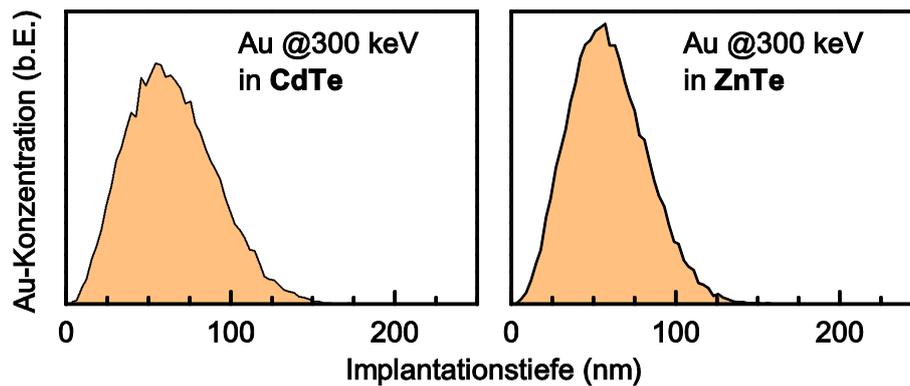


Abbildung 4.2: Mit der Software SRIM [99] simulierte Implantationsprofile für Au in CdTe und ZnTe mit einer Energie von 300 keV.

Eine weitere Methode zur Dotierung ist das Aufdampfen eines Au-Films auf die Probenoberfläche mit anschließender Eindiffusion. Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit F. Strauß durchgeführt, der in seiner Diplomarbeit unter anderem die Vor- und Nachteile des Dotierens von CdTe mit Au-Filmen für Diffusionsexperimente mit  $\mu$ PL-Spektroskopie untersucht hat [18].

#### 4.2.4 Präzipitate nach der Vorbehandlung

In seiner Dissertation hat J. Kronenberg gezeigt, dass die Methode zur Te-reichen Vorbehandlung (s. Abschnitt 4.2.1) genügt, um reproduzierbar Uphill-Profile in CdTe zu erzeugen. Er hat jedoch in seiner Arbeit bei unterschiedlichen Proben trotz gleicher Temperbedingungen unterschiedliche Eindringtiefen der Radiotracer beobachtet. Als mögliche Ursache werden variierende Präzipitatkonzentrationen vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurden die in drei CdTe-Proben vorhandenen Präzipitate nach verschiedenen Präparationsschritten mit Hilfe der Infrarotmikroskopie untersucht. Die Auswirkungen des Temperns auf die Präzipitate sind bei allen untersuchten Proben ähnlich. Daher beschränkt sich die Betrachtung auf eine Probe nach dem Ätzzvorgang und nach den jeweiligen Temperschritten (Cd, 800K, 24 h) und (Te, 900 K, 24 h). Zusätzlich werden alle Proben nach dem letzten Vorbehandlungstempere (Te, 900 K, 24 h) verglichen. Weitere Bilder der Proben sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.2.2, S. 164).

Die Proben konnten nicht bei jeder Aufnahme auf die exakt gleiche Position im Infrarotmikroskop gebracht werden. Zur Orientierung wurde jede Probe mit einem Diamantschneider markiert. Mit dieser simplen Methode ist sichergestellt, dass immer dieselbe Stelle der Probe abgebildet wird. Ein zusätzlich eingefügter, weißer Pfeil dient der besseren Sichtbarkeit der Markierung und verdeutlicht die abweichende Positionierung des Kristalls zwischen verschiedenen Aufnahmen.

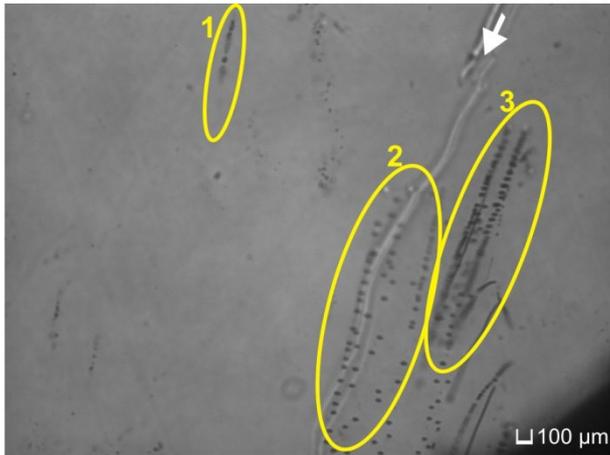


Abbildung 4.3:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1268 nach dem chemischen Nassätzen mit Br-Methanol. Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider angebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 überein. Der schwarze Bereich in der unteren, rechten Ecke wird vom Probenhalter verursacht.

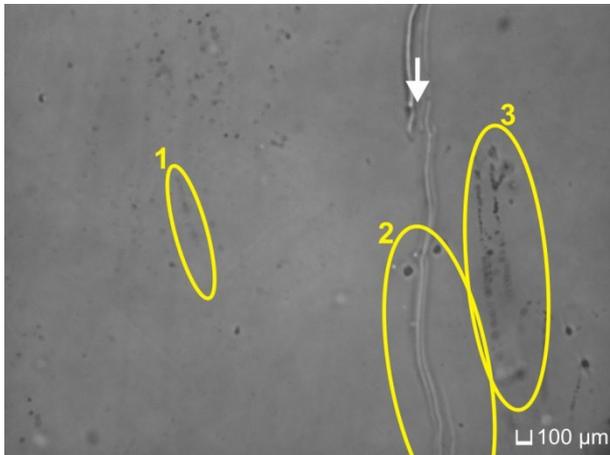


Abbildung 4.4:

Aufnahme von Probe CdTe1268 mit dem Infrarotmikroskop nach Tempern unter Cd-Atmosphäre (Cd, 800 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider angebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.5 überein.

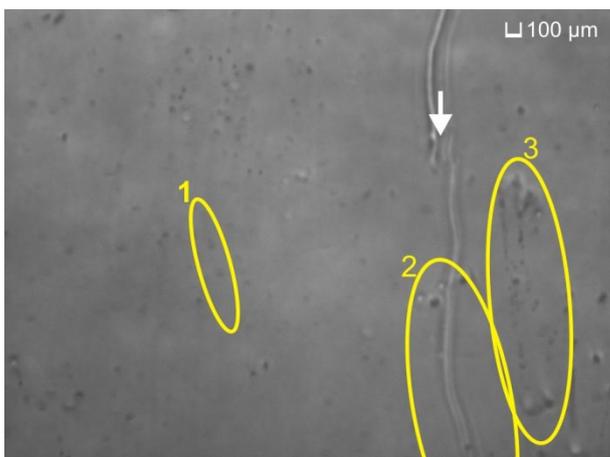


Abbildung 4.5:

Aufnahme von Probe CdTe1268 mit dem Infrarotmikroskop nach Tempern unter Te-Atmosphäre (Te, 900 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider angebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 überein.

Die Probe CdTe1268 zeigt vor der thermischen Behandlung in Abbildung 4.3 deutlich sichtbare Präzipitate oder Inklusionen mit Durchmessern in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ . In den gelb markierten Bereichen dieser Abbildung sind Präzipitate entlang bestimmter Linien im Kristall angeordnet. Möglicherweise haben Liniendefekte wie Versetzungen ihre Entstehung ausgelöst. Die Bildung von Präzipitaten an Defekten im Kristallgitter wird häufig beobachtet [100,101]. Nach dem ersten Tempersschritt (Cd, 800 K, 24 h) sind die Präzipitate in Bereich 2 nicht mehr zu sehen und in den Bereichen 1 und 3 deutlich weniger und kleiner geworden (s. Abbildung 4.4). Die am oberen Ende von Bereich 2 neu sichtbaren, schwarzen Flecke konnten anhand von Beobachtungen während der Messung Schäden in der Oberfläche zugeordnet werden. Nach dem letzten Tempersschritt der Vorbehandlung sind zwar leichte Änderungen in den drei markierten Bereichen von Abbildung 4.5 zu erkennen, diese fallen aber nicht so drastisch aus, wie nach dem ersten Tempersschritt unter Cd. Die noch vorhandenen Präzipitate haben sich weiter verkleinert und ihr Kontrast zur Umgebung hat abgenommen. Ob dies an einer Zunahme der Absorption infraroter Strahlung im Kristall oder an den Oberflächen liegt, ist aus den Aufnahmen nicht zu erkennen. Eine mit bloßem Auge häufig beobachtete Verschlechterung der Oberflächenqualität nach dem Te-Tempern konnte in diesem Fall nicht bestätigt werden. Dennoch ist es möglich, dass ein verändertes Transmissionsverhalten der Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Messungen mit dem Infrarotmikroskop haben kann. Eine nicht auszuschließende Zunahme der Absorption im Kristall könnte für eine Bildung von sehr kleinen Präzipitaten sprechen. Fochuk et al. haben für CdTe eine Erhöhung der Absorption im Infraroten nach dem Tempern unter Cd- oder Te-Dampfdruck auf die Entstehung von sub- $\mu\text{m}$  Präzipitaten zurückgeführt. Diese wurden nicht nach Tempern in Vakuum beobachtet [101]. Daraus haben sie geschlossen, dass sich überschüssige Eigenatome, welche bei hohen Temperaturen gelöst sind, beim Abkühlvorgang als Präzipitate ausscheiden. Da Präzipitate Durchmesser von 6 nm bis 100  $\mu\text{m}$  haben können [100], lässt sich mit dem verwendeten Aufbau nur der Teil der Präzipitate mit Größen von einigen  $\mu\text{m}$  und größer sichtbar machen.

Die Aufnahmen mit dem Infrarotmikroskop zeigen eindeutig, dass die Größe und Anzahl der Präzipitate mit Durchmessern  $> 1 \mu\text{m}$  durch die Vorbehandlung abnimmt. Da die deutlichste Veränderung in der Transmission nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck zu beobachten ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Präzipitate aus Te bestehen. Diese Aussage steht auch im Einklang mit den Annahmen von J. Kronenberg [21] und der Angabe der Züchter, p-typ dotierte Kristalle mit geringem Te-Überschuss geliefert zu haben. Im Vergleich der drei Te-reichen CdTe-Proben untereinander sind deutliche Unterschiede in der Anzahl und Größe der Präzipitate zu erkennen (s. Abbildung 4.5, Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7). Während in CdTe1267 kaum sichtbare Präzipitate vorhanden sind, sind in CdTe1269 eine größere Anzahl enthalten. Die verwendete Vorbehandlung erzeugt demnach nicht reproduzierbar Kristalle mit der gleichen Konzentration und Größenverteilung von (Te-)Präzipitaten.

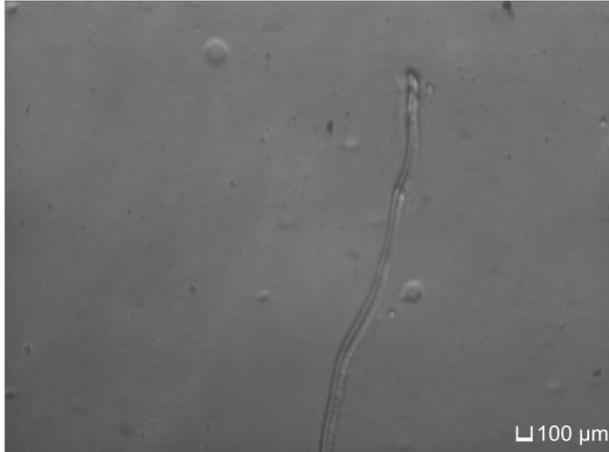


Abbildung 4.6:

Aufnahme von Probe CdTe1267 mit dem Infrarotmikroskop nach der Teichen Vorbehandlung. Es sind nur wenige Präzipitate zu erkennen.

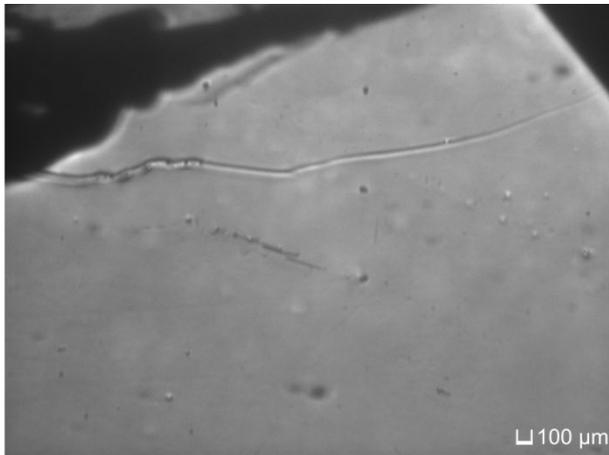


Abbildung 4.7:

Aufnahme von Probe CdTe1269 mit dem Infrarotmikroskop nach der Teichen Vorbehandlung. Der schwarze Bereich am oberen Rand des Bildes resultiert daraus, dass die Probe in diesem Bereich eine teilweise abgesplittete Oberfläche hat. Das infrarote Licht wird nicht durch diesen Bereich transmittiert. An der rechten oberen Ecke ist der Einfluss des Probentellers zu erkennen.

### 4.3 Eichung der $\mu$ PL-Apparatur

#### *Wellenlängeneichung*

Für die Wellenlängeneichung wurde eine Kryptonlampe vor dem Eintrittsspalt des Monochromators platziert. Das einfallende Licht wird von dem Gitter in seine spektralen Bestandteile zerlegt und über Spiegel auf den CCD-Chip des Detektors geführt. Da die Linienpositionen aus der Literatur bekannt sind, kann nun jedem Pixel des Detektors eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet werden. Die Eichung muss für jedes Gitter und jeden Drehwinkel zum Strahl durchgeführt werden.

Eine frühere Veröffentlichung von  $\mu$ PL-Daten [19] enthält eine Ungenauigkeit in der Berechnung der Energieskala. Die für diese Arbeit korrigierte Energieumrechnung führt zu einer Veränderung der Energieskala um den Faktor 1.0003, was einer Verschiebung von  $< 0.5$  meV zu höheren Energien entspricht. Die Auswirkung der Korrektur ist nur für schmale Exzitonlinien relevant.

### Apparatefunktion

Das Lumineszenzsignal wird über viele verschiedene optische Komponenten von der Probe im Kryostaten bis zum CCD-Chip geführt. Die wellenlängenabhängigen Transmissions- und Reflexionskoeffizienten der optischen Komponenten sowie die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors haben Einfluss auf die relativen Intensitäten der PL-Signale in den aufgenommenen Spektren. Der Einfluss der Gesamtheit der Komponenten wird mit der Apparatefunktion beschrieben. Ist die Apparatefunktion bekannt, dann kann die gemessene Intensität verschiedener Signale relativ zueinander korrigiert werden. Um die Apparatefunktion zu messen, wird eine kontinuierliche Strahlungsquelle benötigt, deren Funktionsverlauf bekannt ist, im Idealfall ein schwarzer Strahler. In dieser Arbeit wurde eine gewöhnliche Halogenlampe (Fa. Osram) verwendet, deren Spektrum in guter Näherung dem eines schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von  $T = 2800$  K entspricht [102]:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \left( \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)^{-1} = I_{\text{Lampe}}^{\text{th}}(\lambda) . \quad (4.1)$$

Das mit dem Detektor aufgenommene Spektrum lässt sich in Abhängigkeit des durch Gl. (4.1) beschriebenen, theoretischen Spektrum schreiben als

$$I_{\text{Lampe}}^{\text{mess}}(\lambda) = G \cdot R(\lambda) \cdot I_{\text{Lampe}}^{\text{th}}(\lambda, T) , \quad (4.2)$$

wobei  $R(\lambda)$  der Apparatefunktion entspricht und die Konstante  $G$  von der Position der Lampe zum Mikroskopobjektiv abhängt. Da keine absolute Intensitätseichung vorgenommen werden soll, wird  $G = 1$  gesetzt. Die Apparatefunktion ergibt sich dann zu

$$R(\lambda) = \frac{I_{\text{Lampe}}^{\text{mess}}(\lambda)}{I_{\text{Lampe}}^{\text{th}}(\lambda, T)} . \quad (4.3)$$

Mit der Apparatefunktion lassen sich gemessene Spektren multiplikativ auf die Ansprechwahrscheinlichkeit korrigieren. Mit dieser Korrektur lassen sich relative Intensitätsverhältnisse der hier gemessenen Spektren mit Messungen in der Literatur vergleichen. Die Eichmessungen sind zusammen mit dem theoretischen Spektrum  $I_{\text{Lampe}}^{\text{th}}$  und den resultierenden Apparatefunktionen für die Messungen von CdTe und ZnTe in Abbildung 4.8 dargestellt.

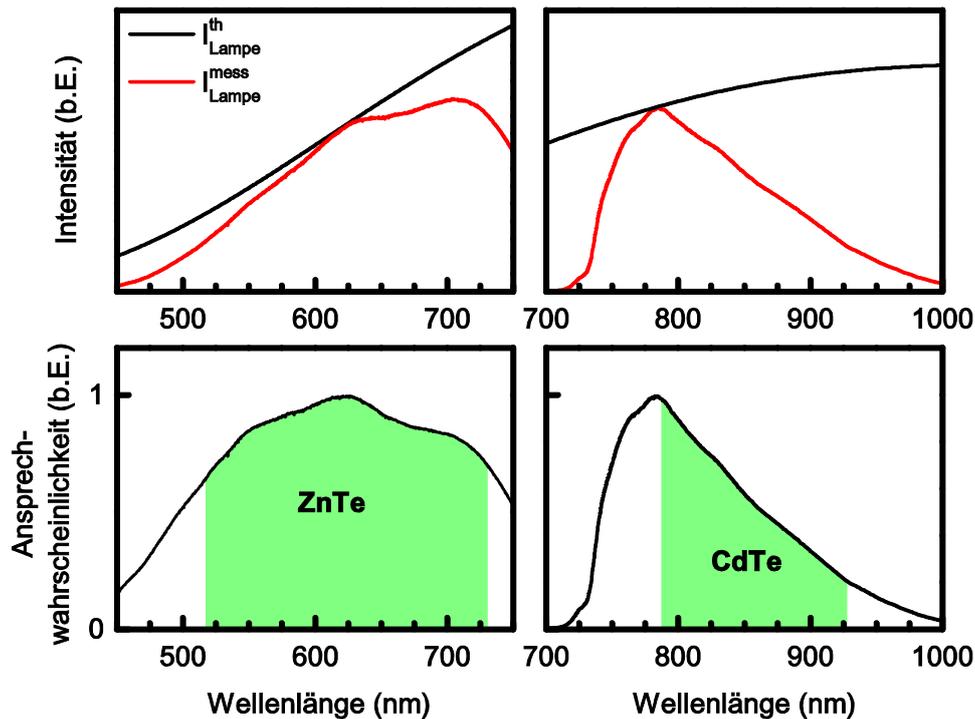


Abbildung 4.8: Die Eichmessungen mit dem theoretischen Intensitätsverlauf der Halogenlampe sind in den oberen Graphen dargestellt. Die resultierenden Apparatefunktionen für den  $\mu$ PL-Aufbau bei Verwendung des 150-Striche-Gitters werden in den unteren Graphen gezeigt. Der bei den PL-Messungen ausgewertete Bereich ist grün unterlegt. Der Aufbau der beiden dargestellten Fälle unterscheidet sich durch die verwendeten Strahlteiler und Kantenfilter (s. Kapitel 3.2.3).

Die Idee für diese Methode stammt aus einer Veröffentlichung von Yubero et. al. [102], die gezeigt haben, dass Halogenlampen für diese Eichungen vergleichbare Ergebnisse liefern wie für diesen Zweck entworfene Bandlampen vom National Institute of Standards and Technology.

## 4.4 Analyse der Messdaten

Das Abrastern einer Messkante mit der  $\mu$ PL-Technik liefert PL-Spektren aus jeder Probertiefe bei gleicher Anregungsleistung. Diese Spektren aus typischerweise 40 verschiedenen Probertiefen enthalten eine Vielzahl verschiedener Linien und Banden. In der Auswertung der Daten wird für jede auflösbare Linie für jede Probertiefe ein Intensitätswert bestimmt, indem die gemessene Intensität der Linie über ihre spektrale Breite integriert wird. Wie in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt ist, kann auf diese Weise das tiefenabhängige Intensitätsprofil jeder Linie erzeugt werden. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften von PL-Signalen, die in Kapitel 3.1.4 beschrieben wurden, können so Rückschlüsse auf die Konzentration der an der beobachteten Rekombination beteiligten Defekte geschlossen werden. In der Literatur sind Identifizierungen für eine Vielzahl optisch aktiver Defekte in CdTe und ZnTe zu finden, so dass es meist möglich ist, die Natur des beobachteten Defektes zu bestimmen. Die

Identifizierung der für diese Arbeit relevanten PL-Linien in CdTe ist in Kapitel 5 zu finden.

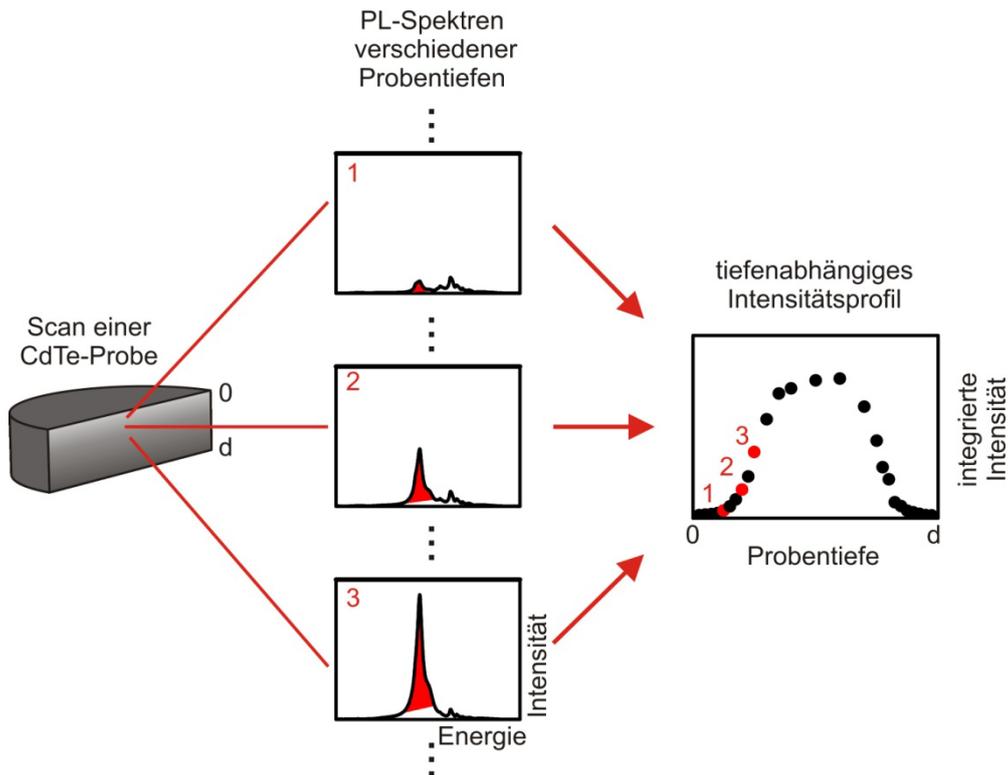


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Analyse von Messdaten eines  $\mu$ PL-Scans einer CdTe-Probe der Dicke  $d$  von PL-Spektren zum Intensitätsprofil einzelner Linien.

Die Intensitäten werden, wie in Abbildung 4.9 angedeutet, durch Integration zwischen den Rändern der Linien und Banden bestimmt. Der Untergrund wird in Form einer Geraden zwischen linker und rechter Integrationsgrenze von der Fläche abgezogen. Die Standardabweichung für die Integration des Hintergrundes über die gesamte Detektorbreite liegt bei 0.08 b.E. (Detektoreinheiten) pro integriertem Pixel. Um eine halblogarithmische Darstellung der Messdaten zu ermöglichen, wird eine untere Grenze der integrierten Intensität von 0.01 verwendet. Die Zuordnung von Messpositionen auf die absolute Position in der Probe beruht auf der relativen Verschiebung mittels der motorisierten Verschiebetische entlang der Tiefenachse. Die Positionen der Verschiebetische werden beim Abrastern der Bruchkante protokolliert. Zur Orientierung und Positionierung des Lasers während der Messung werden das PL-Signal selbst und die Beobachtung des Probenraumes ohne Hilfsmittel oder mittels Videokamera genutzt. Im Vorfeld jeder Messung wird eine fotografische Aufnahme der zu messenden Bruchkante angefertigt. Diese hilft bei der Suche nach einer Stelle mit guter Oberflächenqualität und nach dem oberen und unteren Rand der Bruchkante. Verkippungen der Bruchkante durch schiefen Einbau der Probe oder von  $90^\circ$  abweichende Winkel zwischen Bruchkante und Probenoberfläche wurden mit Hilfe der Änderung des Objektivabstandes zur Probe korrigiert.

Die Auswertung und Darstellung der Daten erfolgte mit der Software Origin in der Version 8.5 (Fa. OriginLab). Das Programm ermöglicht über die interne Programmier-

sprache Labtalk das Erstellen eigener Skripte, um die Integration über viele Datensätze zu automatisieren.

## 5 Identifizierung der PL-Signale in CdTe

Im Folgenden werden Linien und Banden einiger ausgewählter PL-Spektren von CdTe bezüglich ihrer Energie und Linienform mit Literaturdaten verglichen, um die korrelierten Defekte identifizieren zu können (s. Tabelle 5.1). In den Kapiteln 6, 7 und 8 wird diese Zuordnung verwendet.

Tabelle 5.1: Liste von Zuordnungen für PL-Signale in CdTe in der Literatur. Die Bezeichnungen werden im laufenden Kapitel erläutert und für die Beschreibung der experimentellen Daten verwendet. Eine erweiterte Liste ist in Anhang B zu finden (Kapitel 11.3.1, S. 166ff).

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.6000		Band korreliert mit niedriger Defektdichte	[103]
1.5960	(F,X)	Freie Exzitonen	[104]
1.59339 -1.59284	(D,X)	An folgende Donatoren gebundene Exzitonen: Unbekannt, F, Ga, Al, In, Cl	[69]
1.5924	(D,X)	An unbekannte Donatoren gebundene Exzitonen	[105]
1.5912		An ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen	[105]
1.5906	(A,X)	Exzitonen, die an folgenden Komplex gebunden sind: $2\text{Al}_{\text{Cd}}-\text{V}_{\text{Cd}}$	[106]
1.5903	(A,X)	Exzitonen, die an einen Cl—Akzeptor-Komplex gebunden sind, z.B. $\text{V}_{\text{Cd}}-2\text{Cl}_{\text{Te}}$	[107,108]
1.5897	(A,X)	An As-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5896	(A,X)	Korreliert mit $\text{V}_{\text{Cd}}$	[109]
1.5896	(A,X)	An Cu-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104,110-112]
1.5896	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104]
1.5894	(A,X)	An Li-Akzeptor gebundene Exzitonen	[60]
1.5893	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[60]
1.5892	(A,X)	An Li-Akzeptor gebundene Exzitonen	[111]
1.5892	(A,X)	Exzitonen, gebunden an Akzeptor mit Beteiligung von $\text{V}_{\text{Cd}}$	[112]

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.5892	(A,X)	An N-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5892	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[111]
1.5890	(A,X)	An P-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5886	(A,X)	An Ag-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104]
1.5885	(A,X)	An Ag-Akzeptor gebundene Exzitonen	[110-114]
1.5866	(AA,X)	Exzitonen, die an mehrere Akzeptoren gleichzeitig gebunden sind, das Modell geht auf Molva et al. [115] zurück	[29]
1.5860		Exzitonen, die an einen Cl—Akzeptor-Komplex gebunden sind, z.B. $V_{Cd}-Cl_{Te}$	[107,108]
1.585 -1.5841		Beobachtet in CdTe:Ga und CdTe:In (Te-reich)	[116-118]
1.5848		An Akzeptor-Komplex $Al_{Cd}-V_{Cd}$ gebundene Exzitonen	[106]
1.584- 1.583		Beobachtet in CdTe:In	[119]
1.58286 -1.58175	TET	TET an unbekanntem, F, Ga, Al, In und Cl-Donatoren	[69]
1.5761	(Au,X)	An Au-Akzeptoren gebundene Exzitonen	[35,58,111]
1.5721		An Au-Akzeptor-Komplex gebundene Exzitonen	[58]
1.5550	DAP*	DAP-Übergang an $Cu-V_{Cd}$ -Komplex	[120]
1.554	DAP*	(e,A)-Übergang mit flachem Akzeptor (~52 meV) aus natürlichen Verunreinigungen	[121]
1.554 -1.541	DAP*	Serie von DAP- und (e,A)-Übergängen mit Beteiligung von $V_{Cd}$ und $V_{Cd}$ -Donator-Komplexen	[122]
1.5530	DAP*	DAP-Übergang an $2Al_{Cd}-V_{Cd}$ -Komplex	[106]
1.5530	DAP*	DAP-Übergang an $V_{Cd}-2Cl_{Te}$ -Komplex	[108]
1.5516		THT-Übergang an Li-Akzeptor	[60]
1.5500		Defektkomplexe - $V_{Te}$	[123]
1.5500	DAP*	Defektkomplexe - $V_{Cd}$	[124]
1.55		Breite Bande, beobachtet in CdTe:Ga	[116]
1.5499		THT-Übergang an Li-Akzeptor	[60]

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.548		(e,A)-Übergang mit $\text{Li}_{\text{Cd}}$	[121]
1.5410	DAP*	DAP-Übergang mit Beteiligung von Na	[104]
1.5400		DAP-Übergang mit Beteiligung von Li	[60]
1.5385		DAP-Übergang mit Au-Komplex	[58]
1.5300		Defektkomplex mit $\text{V}_{\text{Cd}}$	[123]
1.5267		Defektkomplex mit Au	[58]
1.488		DAP mit Ga-Beteiligung	[116]
1.4780		DAP-Übergang an A-Zentren mit Br, Cl	[31,125,126]
1.4652		THT-Übergang an Cu-Akzeptor	[110]
1.4600		Band korreliert mit niedriger Defektdichte	[103]
1.454		Signal mit In- $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Komplex	[127]
1.4540	DAP	DAP-Übergang mit Cu-Akzeptor	[104]
1.4530		DAP-Übergang mit $\text{Al}_{\text{Cd}}\text{-V}_{\text{Cd}}$ -Akzeptor-Komplex	[106]
1.4530	DAP	DAP-Übergang mit Cu-Akzeptor	[110]
1.4500	DAP	DAP-Übergang mit Cl-Cu-Beteiligung	[110]
1.45	DAP	DAP-Übergang mit Cl-Beteiligung	[126]
1.4470		DAP-Übergang an $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ -Komplex	[108]
1.3350		DAP-Übergang mit Au-Beteiligung	[35,58]
<b>Oberflächenschäden</b>			
1.5110		Defektbande nach Abschleifen	[128]
1.5100		Band korreliert mit hoher Defektdichte	[103]
1.4900		Band korreliert mit hoher Defektdichte	[103]
1.4760		$\text{Y}_0$ -Linie an Volumendefekt	[104]
1.4750		Defektbande nach Abschleifen	[128]
1.4700		Defektbande bei hoher Fehlstellendichte	[129]
1.4580		Defektbande nach uniaxialer, plastischer Verformung	[128]

## 5.1 Übersichtsspektren

Bei allen Experimenten an CdTe wurden Übersichtsspektren des PL-Signals von 1.35 bis 1.625 eV mit einem 150 Striche/mm-Gitter aufgenommen. Das Spektrum einer Bruchkante eines unbehandelten CdTe-Kristalls ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

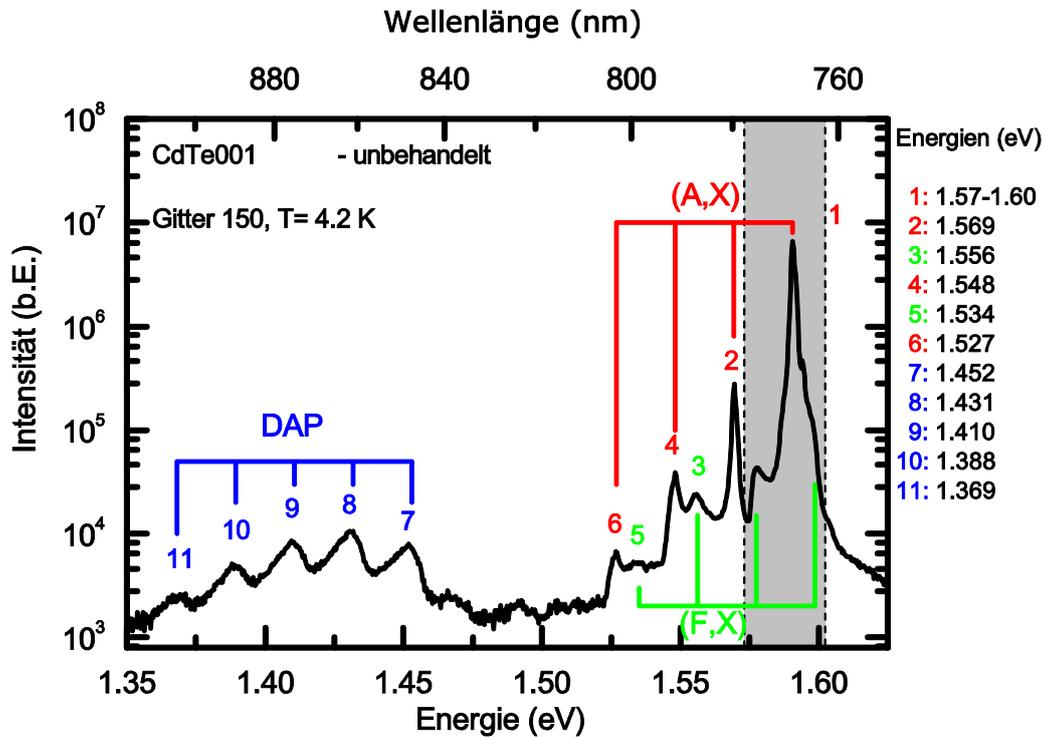


Abbildung 5.1: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität einer unbehandelten CdTe-Probe bei 4.2 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 150 Strichen/mm. Die mit Zahlen nummerierten Übergänge werden bei der Auswertung berücksichtigt und ihre Energien sind rechts neben dem Graphen gelistet. Der grau unterlegte Streifen markiert den exzitonischen Bereich.

Der exzitonische Bereich von 1.57-1.60 eV (1) beinhaltet die intensivsten Linien, welche in Kapitel 5.2 genauer diskutiert werden. Die Serien von schmalen Linien bei 1.569 eV, 1.548 eV und 1.527 eV (2, 4, 6), sowie bei 1.556 eV und 1.534 eV (3, 5) sind die Phononenrepliken zweier exzitonischer Übergänge. Dies ist an der ähnlichen Form und dem spektralen Abstand von ca. 21 meV gut zu erkennen, der mit der Energie der dominanten LO-Phononen in CdTe übereinstimmt [111]. Bei 1.452 eV (7) befindet sich die Nullphononlinie einer DAP-Bande, die vier gut sichtbare Repliken bei 1.431 eV, 1.410 eV, 1.388 eV und 1.369 eV (8-11) zeigt. Die bei II-VI-Halbleitern typische Verunreinigung Cu wurde in der Literatur einem DAP-Übergang bei 1.453 eV [110] bzw. 1.454 eV [104] zugeordnet und ist wahrscheinlich an der beobachteten Rekombination beteiligt. Wie in Tabelle 5.1 aufgeführt, liegen Lumineszenzbanden weiterer Übergänge in diesem Energiebereich, z.B. solche mit Beteiligung von Defekten mit Halogeniden, Al oder Verspannungen des Kristallgitters. Die im Folgenden als DAP bezeichnete Bande stellt meistens eine Überlagerung der PL-Signale verschiedener DAP-Übergänge dar.

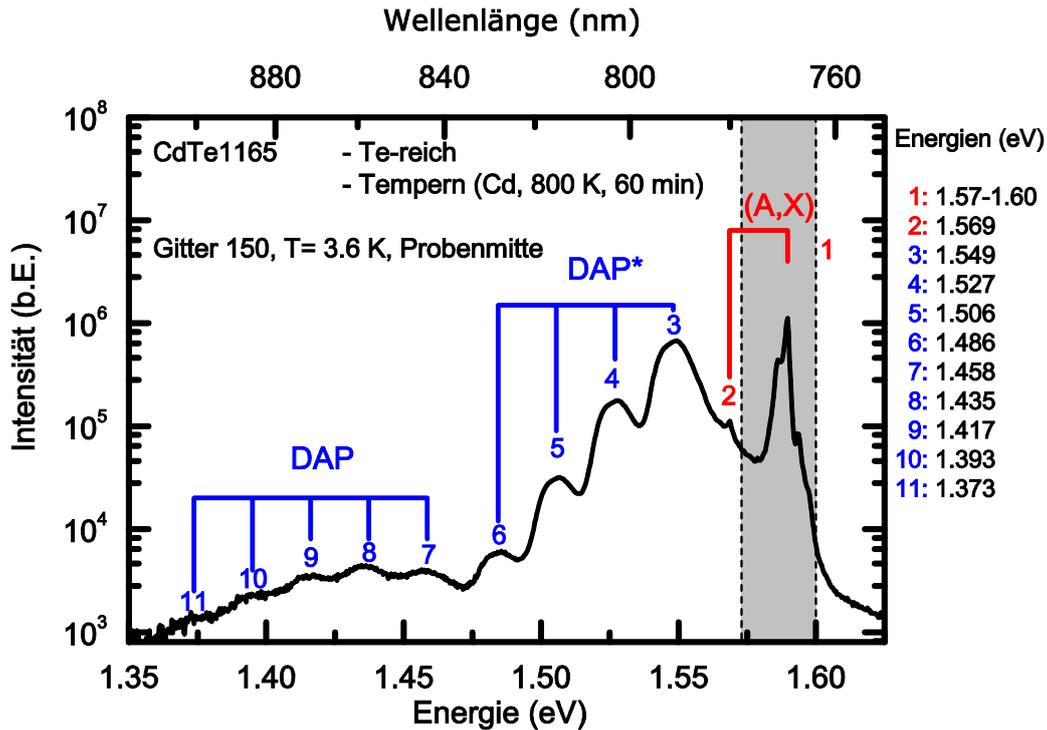


Abbildung 5.2: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität einer für 60 min bei 800 K unter Cd-Atmosphäre getemperten CdTe-Probe bei 3.6 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 150 Strichen/mm. Die Messposition lag in der Mitte der Bruchkante. Der Kristall wurde vor dem Diffusionsexperiment Te-reich vorbehandelt, wodurch der gemessene innere Bereich der Probe Te-reich ist. Der grau unterlegte Streifen markiert den exzitonischen Bereich.

Das in Abbildung 5.2 dargestellte Lumineszenzsignal von Te-reichem CdTe hat einen weniger dominanten exzitonischen Bereich (1). Es ist eine intensitätsschwache Phononenreplik eines Exzitons bei 1.569 eV (2) zu beobachten. Die in Abbildung 5.1 noch sichtbaren Repliken werden bei der Messung in Abbildung 5.2 von einer ca. 10 meV breiten DAP-Bande bei 1.549 eV (3) überdeckt. Diese Bande wird im Folgenden mit DAP\* bezeichnet. Die Phononenrepliken von DAP\* liegen bei 1.527 eV, 1.506 eV und 1.486 eV (4-6). An diesen Emissionsbanden sind aufgrund ihrer Breite und Strukturierung mehrere DAP- und ihre korrespondierenden (e,A)-Übergänge beteiligt. In der Literatur (s. Tabelle 5.1) wurden Rekombinationen in dem Spektralbereich bei 1.55 eV mit Verunreinigungen wie Li, Na und Cu in Verbindung gebracht. Experimentelle Daten in der Literatur haben mehrfach die Beteiligung von  $V_{Cd}$ -Defekten an der als DAP\* bezeichneten Bande bei 1.55 eV gezeigt (s. Tabelle 5.1). Intrinsische Defekte wie  $V_{Cd}$  haben großen Einfluss auf die entstehenden Konzentrationsprofile von Defekten in CdTe nach thermischen Behandlungen (s. Kapitel 2.2). Der DAP\*-Übergang kann dementsprechend bei  $\mu$ PL-Scans wichtige Informationen über die intrinsische Defektverteilung geben. Der erste Übergang der niederenergetischen DAP-Bande befindet sich bei 1.458 eV (7), die weiteren folgen bei 1.435 eV, 1.417 eV, 1.393 eV und 1.373 eV (8-11). Die geringe Änderung von Form und Position des Intensitätsmaximums bestätigen die Aussagen des letzten Abschnitts: Der DAP-Übergang setzt sich aus verschiedenen Defekten zusammen. Die Zusammensetzung der Bande kann sich im Vergleich zur unbehandelten Probe geändert haben. Es

ist auch möglich, dass sich DAP\*-Rekombinationen in Konkurrenz zu einigen DAP-Rekombinationswegen befinden und sich nur die Zahl der optisch aktiven Zentren der einen Bande ändert, während die der anderen Bande konstant bleibt. Darüber hinaus können einige Verunreinigungen wie Cu in verschiedenen Defektkomplexen an beiden Banden beteiligt sein (s. Tabelle 5.1) und ein Wechsel über Defektreaktionen mit intrinsischen und anderen, extrinsischen Defekten kann stattgefunden haben.

## 5.2 Exzitonischer Bereich

Jedes PL-Signal wird neben dem Übersichtsspektrum mit dem 150 Striche/mm-Gitter zusätzlich mit einem 1800 Striche/mm-Gitter aufgenommen. Die höher aufgelösten Messungen von 1.57 eV bis 1.60 eV zeigen den exzitonischen Bereich des PL-Spektrums. Das PL-Signal von CdTe kann abhängig von der thermischen Vorgeschichte und den im Material vorhandenen Verunreinigungen stark variieren. Um alle in dieser Arbeit gemessenen Linien im exzitonischen Bereich des PL-Spektrums von nominell undotiertem CdTe identifizieren zu können, genügt die Betrachtung zweier Spektren, die an derselben Probe in Cd- bzw. Te-reichen Zustand gemessen wurden. Es handelt sich dabei um dieselbe Probe wie in Abbildung 5.2. Es wird zunächst das PL-Signal des Te-reichen Bereiches der Probe betrachtet (s. Abbildung 5.3).

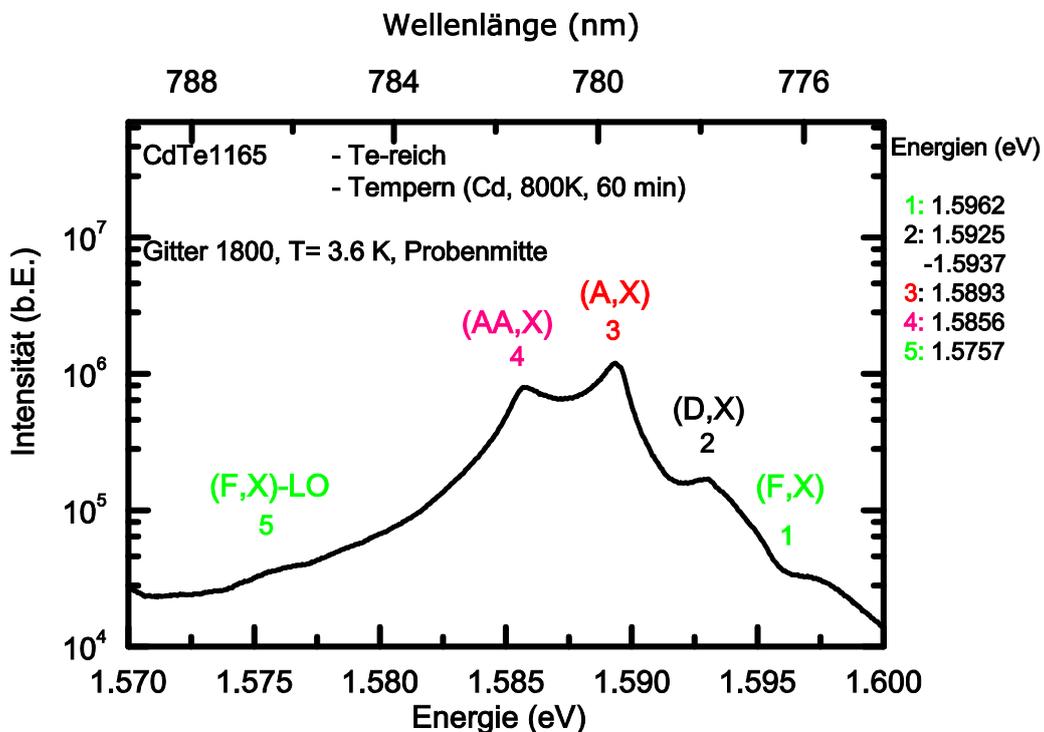


Abbildung 5.3: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität einer für 60 min bei 800 K unter Cd-Atmosphäre getemperten CdTe-Probe bei 3.6 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 1800 Strichen/mm, gemessen im Te-reichen Bereich (Mitte der Probe). Der Kristall wurde vor dem Tempem Te-reich vorbehandelt.

Ein Intensitätseinbruch aufgrund der Eigenabsorption durch freie Exzitonen ist in diesem Spektrum bei 1.5962 eV (1) schwach zu sehen. Alle auftretenden Linien sind breiter als im Cd-reichen Gebiet der Probe. Die in Abbildung 5.4 gut sichtbare Phononenreplik der freien Exzitonen bei 1.5757 eV (5) ist hier nicht nachweisbar. Entweder sie ist nicht vorhanden oder wird von der niederenergetischen Schulter überdeckt, die im Folgenden (AA,X)-Linie genannt wird. Die unstrukturiert auftretende (D,X)-Bande zwischen 1.5925 und 1.5937 eV (2) ist intensitätsschwach, während die breiten (A,X)- und (AA,X)-Linien bei 1.5893 eV (3) und 1.5856 eV (4) das Spektrum dominieren. Da das Signal im Cd-reichen Bereich der Probe deutlicher strukturiert ist, wird die genaue Identifizierung anhand eines solchen PL-Signals durchgeführt.

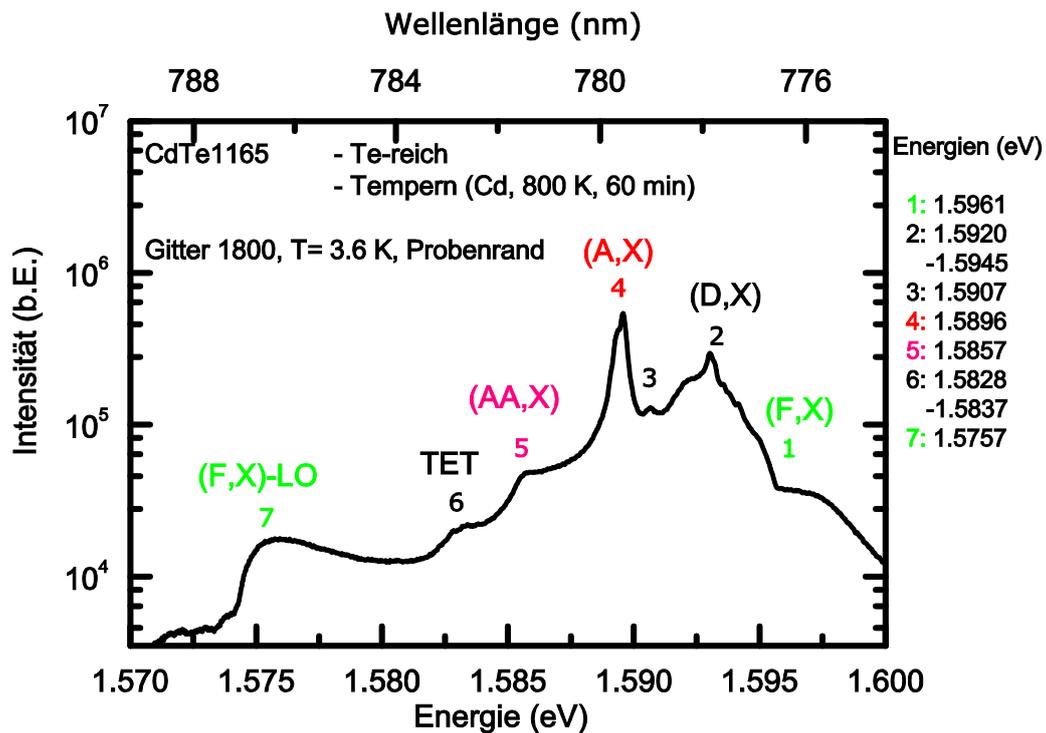


Abbildung 5.4: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität einer für 60 min bei 800 K unter Cd-Atmosphäre getemperten CdTe-Probe bei 3.6 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 1800 Strichen/mm, gemessen im Cd-reichen Bereich (Probenrand). Der Kristall wurde vor dem Tempern Te-reich vorbehandelt.

Das in Abbildung 5.4 bei etwa 1.5961 eV (1) auftretende Intensitätsminimum ist der Selbstabsorption der freien Exzitonen zuzuordnen [77]. Bei 1.5757 eV (7) wird die erste Phononenreplik der freien Exzitonen beobachtet, welche eine sehr breite Kontur und geringe Intensität hat. Die Serie von Linien zwischen 1.5920 eV bis 1.5945 eV (2) gehört zu verschiedenen (D,X)-Übergängen [69], wobei auch angeregte, exzitonische Zustände an neutralen Donatoren als Ursache bei mehreren Rekombinationsenergien in diesem Bereich angegeben werden [105]. Derselben Quelle nach liegen an geladenen Donatoren gebundene Exzitonen ( $D^+,X$ ) bei einer Energie von 1.5912 eV. Da die verschiedenen Donatoren weder identifiziert noch unterschieden werden können und die genaue Art des Übergangs, ob ein ionisierter Donator oder ein angeregtes Exziton beteiligt sind, für diese Arbeit irrelevant ist, werden die Linien zwischen 1.5920 eV und 1.5945 eV zu (D,X) zusammengefasst. Für die akzeptorgebundenen Exzitonen bei

1.5907 eV (3) und 1.5896 eV (4), wobei letztere deutlich sichtbar aus mehr als einer Linie besteht, gibt es in der Literatur eine große Zahl an möglichen Zuordnungen des beteiligten Akzeptors, nämlich Al, Cl, As, Cu, Na, Li,  $V_{\text{Cd}}$ , N, P und Ag. Sämtliche Linien im Energiebereich um 1.589 eV werden unter (A,X) zusammengefasst.

Über die Schulter der (A,X)-Linie bei ca. 1.5857 eV (5) gibt es wenige Informationen. Eine von der Charakteristik ähnliche Linie bei 1.5866 eV wurde von Sochinskii et. al. beobachtet und Exzitonen zugeordnet, die an Akzeptorpaare gebunden sind [29]. Dies wurde mit den Beobachtungen von Molva und Magnea in ZnTe begründet [115]. In ZnTe kommt es bei steigender Defektkonzentration zu einer Verbreiterung der damit korrelierten (A,X)-Linien, bis hin zur Entstehung einer benachbarten Linie in einem Abstand von ca. 5-20 meV, abhängig vom beteiligten Defekt. Ein empirisches Modell, das mehrere Akzeptoren als gleichzeitigen Bindungspartner für die Exzitonen annimmt, lieferte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen [115]. Im Folgenden wird dieses Signal als (AA,X) bezeichnet. Eine andere Ursache für die (AA,X)-Linie könnten Donator- $V_{\text{Cd}}$ -Komplexe sein. Derartige Selbstkompensationsmechanismen sind bei Halbleitern ein großes Problem, da die für technische Anwendungen benötigte Ladungsträgerkonzentration bei der Dotierung durch die Bildung von Defektkomplexen zwischen Dotieratomen und intrinsischen Defekten begrenzt wird. Im Fall von CdTe ist die Bildung von DX- und AX-Zentren ein Thema in der Literatur [130-132]. Bei 1.584 eV - 1.586 eV werden schmale Linien in kompensiertem, mit In, Cl, Ga oder Al dotiertem CdTe berichtet [106-108,116-119]. In Kapitel 6 werden beide Möglichkeiten in der Diskussion berücksichtigt.

Die intensitätsschwache Bande zwischen 1.5828 und 1.5837 eV (6) kann mit TET-Rekombinationen identifiziert werden [69]. Die Existenz von TET-Linien und der (F,X)-LO-Linie, sowie die Breite der (A,X) von 0.8 meV deuten auf eine geringe Defektdichte und eine gute Kristallqualität hin (s. Kapitel 3.1). Die Gründe für die Unterschiede der PL-Signale in Cd-reichem und Te-reichem CdTe werden in Kapitel 6.2 diskutiert.

### 5.3 Strukturelle Defekte an Oberflächen

Beim Erzeugen der Bruchkanten ist es der Normalfall, dass die erzeugte Oberfläche nicht über die gesamte Probtiefe von gleichmäßiger Qualität ist. Absplitterungen am Probenrand oder Stufenbildung an einer beliebigen Stelle der Bruchkante (s. Abbildung 5.5) führen zu einer höheren lokalen Konzentration an Defekten. An diesen Probenstellen kann durch eine Zunahme von nichtstrahlenden Rekombinationszentren die Intensität der gesamten Lumineszenzstrahlung abnehmen. Neben der Möglichkeit, diese Stellen anhand fotografischer Aufnahmen zu identifizieren, gibt es in der Literatur (s. Tabelle 5.1) für bestimmte strukturelle und mechanische Defekte charakteristische Signale im Lumineszenzlicht. Die Identifizierung von Probenstellen, die durch

die Erzeugung der Bruchkante eine außergewöhnlich hohe Defektdichte haben, ist bei der Diskussion von Intensitätsprofilen sehr nützlich.

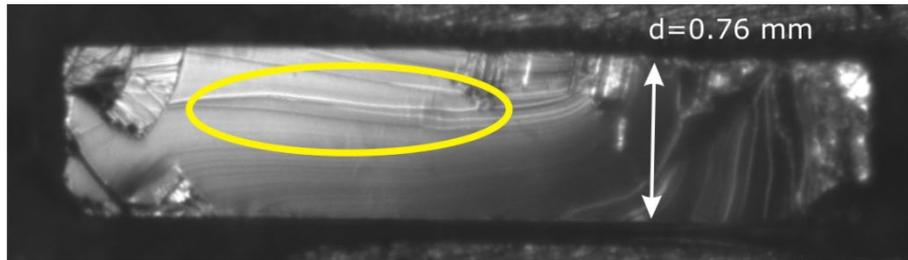


Abbildung 5.5: Foto der Bruchkante von CdTe029i. Innerhalb der gelben Markierung befinden sich Stufen in der Bruchkante, an denen eine erhöhte Defektkonzentration vorliegt. Das PL-Signal der beschädigten Stelle ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

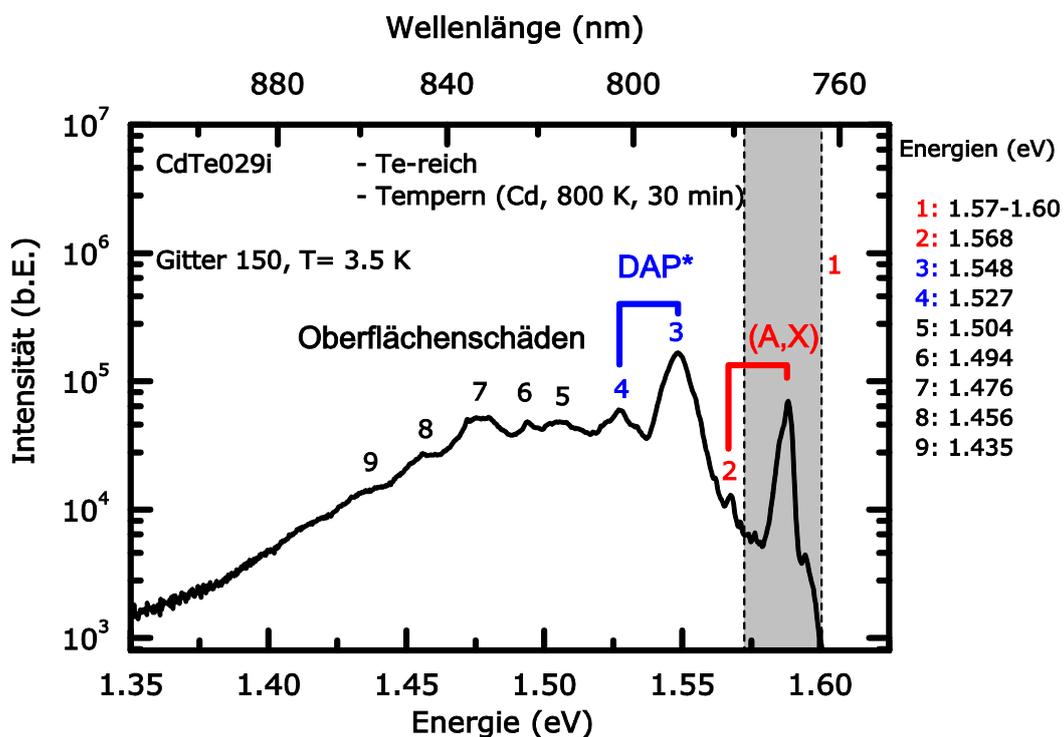


Abbildung 5.6: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität an einer Stufe in einer Bruchkante von CdTe (s. Abbildung 5.5) bei 3.5 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 150 Strichen/mm.

Ein Indiz für eine hohe Defektdichte ist, wenn die Intensität der exzitonen Übergänge geringer ist als die der DAP-Banden (vgl. Abbildung 5.6) [103]. Darüber hinaus gibt es in diesen Spektren PL-Banden, die strukturellen Defekten zugeordnet wurden. Dazu zählt unter anderem ein Signal bei 1.476 eV (7) [104]. CdTe-Kristalle mit vielen Liniendefekten weisen in ihren PL-Spektren eine Bande bei 1.47 eV auf [129]. Babentsov et. al. haben durch mechanisches Polieren oder uniaxialen Druck eine defektreiche Schicht erzeugt, wodurch Defektbanden bei 1.458 eV, 1.475 eV und 1.511 eV mit den einhergehenden Oberflächenschäden identifiziert werden konnten [128]. Es gibt aber auch Oberflächenschäden, die auf den photographischen Aufnahmen nicht sichtbar sind. Diese Stellen können nur durch die oben genannten Hinweise im PL-Signal selbst erkannt werden (s. Abbildung 5.7). Ob die Oberflächenschäden

ausschließlich durch den Bruchvorgang verursacht werden oder ob zusätzlich vorhandene Liniendefekte oder Inklusionen daran beteiligt sind, kann nicht geklärt werden.

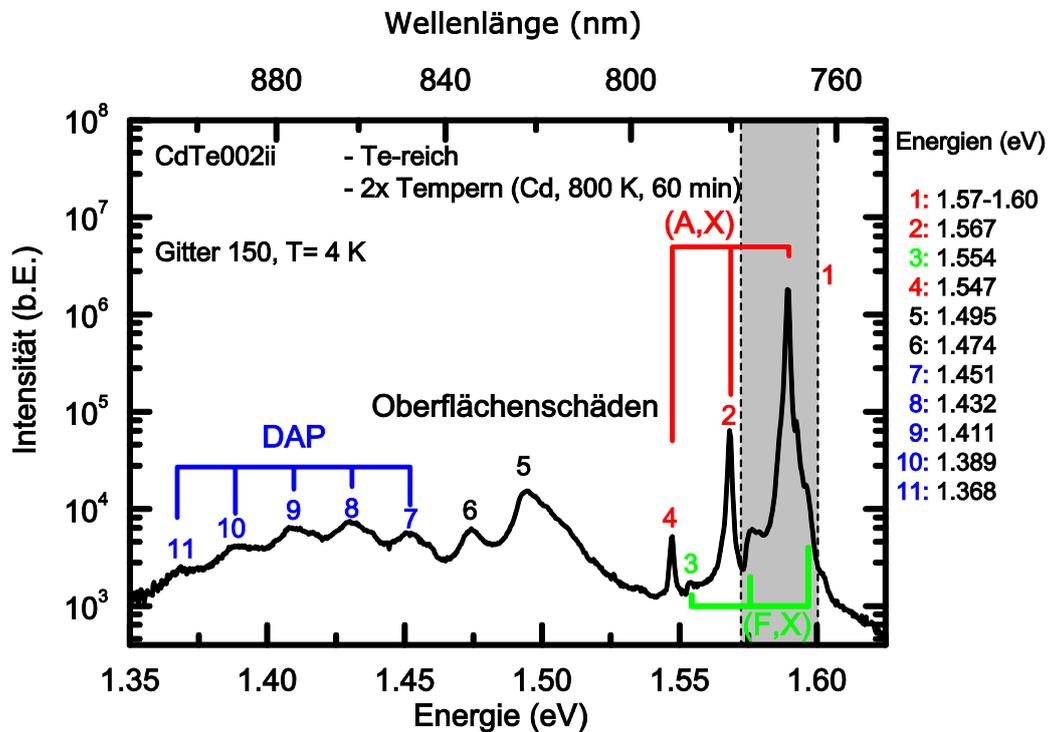


Abbildung 5.7: Halblogarithmische Darstellung der PL-Intensität an einem nicht sichtbaren Oberflächendefekt an einer CdTe-Bruchkante bei 4 K gegen Energie und Wellenlänge, aufgenommen mit einem Gitter mit 150 Strichen/mm.

## 5.4 CdTe:Au

Für einige PL-Signale in CdTe:Au ist ein direkter Zusammenhang mit Au nachgewiesen worden. Unter Verwendung des radioaktiven Isotops  $^{197}\text{Hg}$ , das zu  $^{197}\text{Au}$  zerfällt, haben Hamann et al. [35] an Au-Akzeptoren gebundene Exzitonen (Au,X) bei 1.57606 eV und einen DAP-Übergang mit Au-Beteiligung bei 1.335 eV identifiziert. In der Literatur werden diese Linien mehrfach mit Au-Akzeptoren in Verbindung gebracht (s. Tabelle 5.1). Bei den in der Arbeit verwendeten Proben konnte die DAP-Bande bei 1.335 eV nicht beobachtet werden. Die (Au,X)-Linie ist, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, gut bei 1.5756 eV (5) zu erkennen. Ihre Energie liegt in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Die (Au,X)-Linie wird nicht von anderen intensitätsstarken Linien, wie (A,X) oder (AA,X), überlagert und kann eindeutig identifiziert werden. Im gleichen spektralen Bereich wie die (Au,X)-Linie liegt die erste Phononenreplik der freien Exzitonen. Diese ist im Normalfall bei dem verwendeten CdTe-Material sehr intensitätsschwach und muss nur bei einer geringen Konzentration von optisch aktiven Au-Akzeptoren für die Auswertung der (Au,X)-Linie berücksichtigt werden.

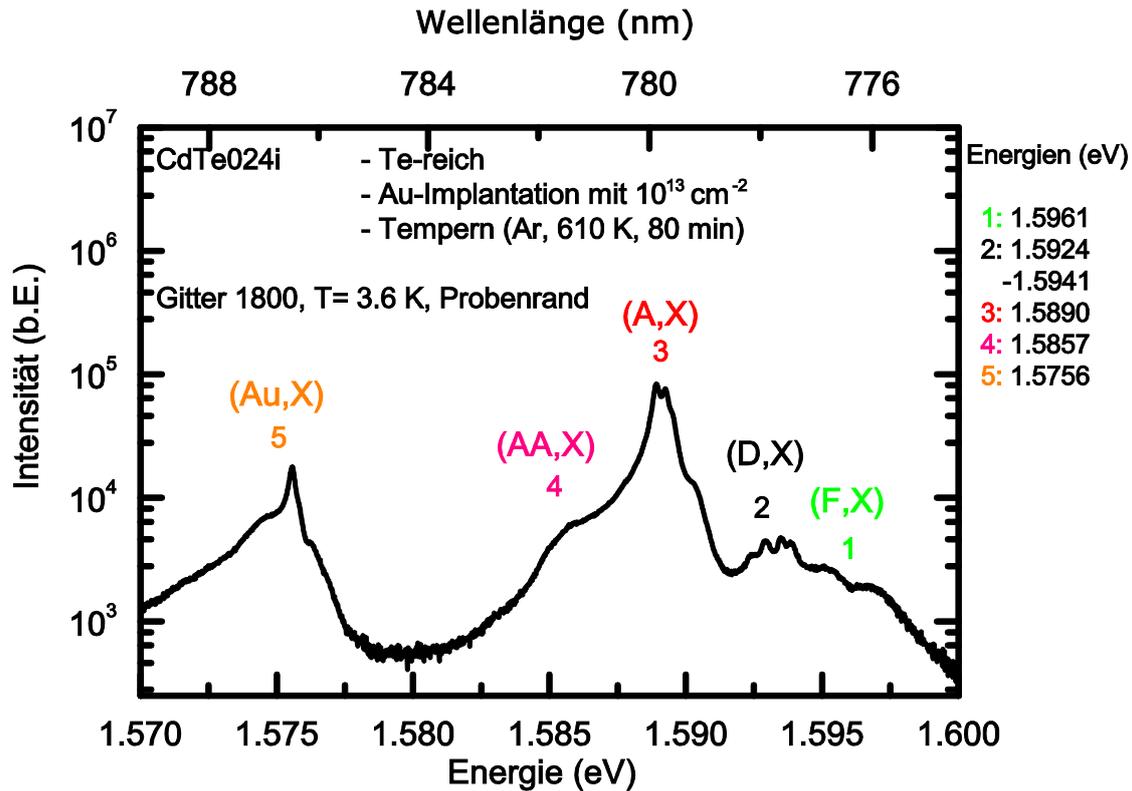


Abbildung 5.8: Halblogarithmische Darstellung eines PL-Spektrums von CdTe:Au bei 3.6 K gegen Energie und Wellenlänge aufgetragen, gemessen mit einem Gitter mit 1800 Strichen/mm. Die Te-reiche Probe wurde einseitig mit einer Au-Dosis von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  implantiert und anschließend für 80 min unter Ar-Atmosphäre bei 610 K getempert. Die Messposition liegt ca.  $35 \mu\text{m}$  unter der implantierten Oberfläche.

## 5.5 Te-reiches CdTe

Die Stöchiometrieabweichung aller CdTe-Proben, die in dieser Arbeit für Diffusionsexperimente verwendet wurden, ist mit der Vorbehandlung (s. Kapitel 4.2.1) Te-reich eingestellt worden. Vor weiteren Behandlungsschritten wurden PL-Messungen durchgeführt, um die Homogenität der Proben zu überprüfen. Der Vergleich der PL-Spektren dreier Proben ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Das typische PL-Spektrum eines Te-reichen CdTe-Kristalls wird dominiert von den (A,X)-, (AA,X)- und DAP\*-Signalen. Die Proben enthalten demnach hohe Konzentrationen an Akzeptoren und Cd-Leerstellen. Dennoch gibt es Unterschiede in Strukturierung und Intensitätsverhältnissen der PL-Linien der CdTe-Kristalle. Proben, die alle aus demselben Zuchtkristall stammen, enthalten demnach im Te-reichen Zustand nach der Vorbehandlung Fremdatome und intrinsische Defekte in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Vorbehandlung liefert, wie von J. Kronenberg vermutet, „lediglich“ Kristalle mit ähnlichen Stöchiometrieabweichungen. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Infrarotmessungen in Kapitel 4.2.4, welche variierende Präzipitatkonzentrationen nach der Vorbehandlung nachgewiesen haben.

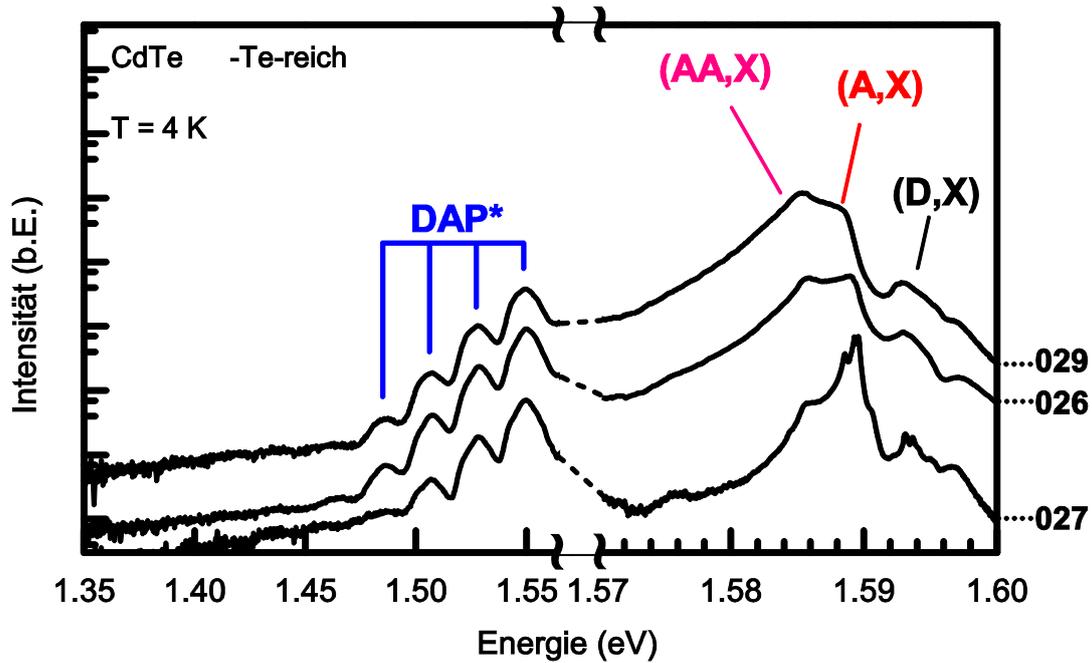


Abbildung 5.9: Halblogarithmische Darstellung typischer PL-Spektren von Te-reichem CdTe (CdTe026, 027 und 029) nach der Vorbehandlung.

## 5.6 Zusammenfassung

Eine umfassende Analyse der PL-Spektren, wie in diesem Kapitel, wird nicht für jede Probe explizit dargestellt. Eine eindeutige Identifizierung jeder Linie und Bande, sowie die konkrete Zuordnung zu einzelnen Fremdatomen oder Gitterdefekten sind aufgrund der Vielzahl der möglichen Verunreinigungen und Defektkomplexen im Probenmaterial nicht zu erreichen. Mit Hilfe von Identifizierungen in der Literatur wird das Probenmaterial anhand der PL-Spektren gut charakterisiert, auch hinsichtlich der Verunreinigungen der CdTe-Kristalle. Aufgrund der Tatsache, dass Defekte gleicher Art Niveaus in der Bandlücke bei ähnlichen Energien erzeugen, wird die Auswertung der Signale teilweise zusammengefasst nach den elektronischen Eigenschaften der Defekte durchgeführt. Die Linien des exzitonischen Bereichs und deren Phononenrepliken werden dazu in (D,X), (A,X), (AA,X), (Au,X), TET und (F,X) unterteilt, für die Übersichtsspektren kommen DAP\*, DAP und Defekt hinzu. Optisch aktive Donatoren sind mit (D,X)- und TET-Emissionen zu erkennen, während die Akzeptoren mit (A,X)- und (AA,X)-Rekombinationen sichtbar werden. Der aus unterschiedlichen optischen Zentren bestehende DAP\*-Übergang ist mit Cd-Leerstellen korreliert. Da die Nullphononlinie der freien Exzitonen bei keiner Probe beobachtet werden konnte, wird im Folgenden deren erste Phononenreplik mit (F,X) bezeichnet. Ist bei einem Experiment eine Linienidentifizierung jenseits der in diesem Kapitel hinaus erfolgten Zuordnung erforderlich, dann wird das optische Zentrum des PL-Signals an entsprechender Stelle diskutiert.

## 6 Uphill-Diffusion in CdTe

In diesem Kapitel werden die Experimente zur Untersuchung der Uphill-Diffusion in CdTe durch Tempern in Cd-Atmosphäre zunächst dargestellt und anschließend diskutiert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Kristallen, die einseitig mit Au implantiert worden sind. Die Implantationsenergie betrug 300 keV und die Dosis  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bzw.  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ziel der Experimente ist der Nachweis, dass mit der  $\mu\text{PL}$ -Technik die Uphill-Diffusion von Au in CdTe untersucht werden kann, um damit neue Erkenntnisse zu dem Phänomen zu gewinnen. Dazu wurden Proben mit verschiedener Dauer bei 800 K und 750 K unter Cd-Atmosphäre getempert und mit der  $\mu\text{PL}$ -Technik gemessen. Bei allen Proben handelt es sich um Probenmaterial aus demselben Zuchtkristall (s. Kapitel 4.1).

### 6.1 Messdaten

Alle PL-Spektren wurden mit den in Kapitel 4.3 dargestellten Eichungen skaliert und mit der in Kapitel 4.4 beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet. Die Messung der Bruchstücke wird so dargestellt, dass die implantierte Seite immer bei einer Probentiefe von  $0 \mu\text{m}$  liegt. Fotos der einzelnen Bruchkanten mit einer Markierung des gemessenen Bereichs sowie Einzelmessungen aller gezeigten Profile sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.4, S. 169ff). Dort sind die exakten Anreigungsbedingungen angegeben, also die Probentemperatur und die Anreigungsintensitäten des Lasers. Für die Übersichtsmessungen (Gitter mit 150 Strichen/mm) wurde immer eine geringere Anreigungsintensität verwendet, da dessen Effizienz deutlich höher ist als die des hochauflösenden Gitters (1800 Striche/mm).

#### 6.1.1 CdTe:Au bei 800 K

Für die im Folgenden beschriebene Messreihe wurde eine Te-reiche CdTe Probe einseitig mit Au-Atomen ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) implantiert. Um den Ausgangszustand vor dem Diffusionstempern festzustellen, wurde der Kristall einmal gebrochen (s. Abbildung 6.1) und die Bruchkanten mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode abgerastert. Die beiden großen Probenstücke wurden nach der Messung erneut für unterschiedliche Zeitintervalle unter Cd-Atmosphäre bei 800 K getempert. Mit den nach dem Diffusionstempern erneut gebrochenen Reststücken wurde ebenso verfahren, so dass  $\mu\text{PL}$ -Messungen an derselben Probe nach 0, 60, 90, 120, 150 und 180 min Temperdauer (Cd, 800 K)

durchgeführt wurden. Eine Messreihe über die Diffusion von  $^{111}\text{Ag}$  in CdTe nach unterschiedlich langen Temperzeiten unter Cd-Dampfdruck ist in der Dissertation von F. Wagner gezeigt worden. Die Radiotracermessungen wurden jedoch mit Proben aus unterschiedlichen Kristallen oder unterschiedlichen Bereichen desselben Zuchtkristalls durchgeführt. Ein identischer Ausgangszustand bei allen Proben ist dabei nicht gegeben (s. Kapitel 4.2.4 und 5.5). Dadurch, dass es sich bei der folgenden Messreihe um dieselbe Probe und damit nur um einen kleinen Teil desselben Zuchtkristalls handelt, kann eine gute Homogenität der verschiedenen Bereiche der Probe angenommen werden. Darüber hinaus lässt sich mit der  $\mu\text{PL}$  die Entwicklung der Defektverteilungen von einem Zustand in den nächsten messen, während die Entwicklung in früheren Veröffentlichungen immer vom Zustand nach der Implantation ausging. Die Einzelmessungen sind in Anhang B von Abbildung 11.8 bis Abbildung 11.13 gezeigt (ab S. 171).

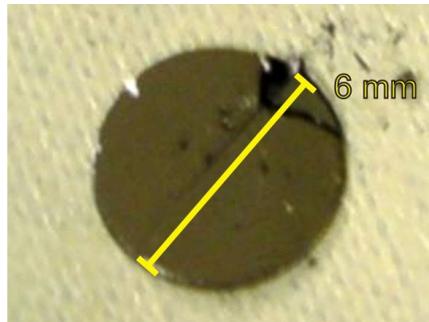


Abbildung 6.1: Aufnahme der Probe CdTe025 nach dem Bruchvorgang. Der Kristall ist mittig, parallel zur gelben Linie gebrochen.

Die Veränderungen im PL-Spektrum von mit Au dotierten, Te-reichen CdTe-Proben vor und nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck ist an repräsentativen PL-Spektren in Abbildung 6.2 dargestellt. Das PL-Signal der ausgewählten Probe ist im Te-reichen Zustand und nach Tempern für 120 min bzw. 180 min unter Cd-Dampfdruck gezeigt. Dabei wird zwischen dem Randbereich der Probe und dem Inneren unterschieden. Die qualitativen Veränderungen der PL-Signale von CdTe beim Tempern unter Cd-Dampfdruck sind für die Temperaturen 800 K und 750 K gleich. Abbildung 6.2 ist somit repräsentativ für das Tempern bei beiden Temperaturen.

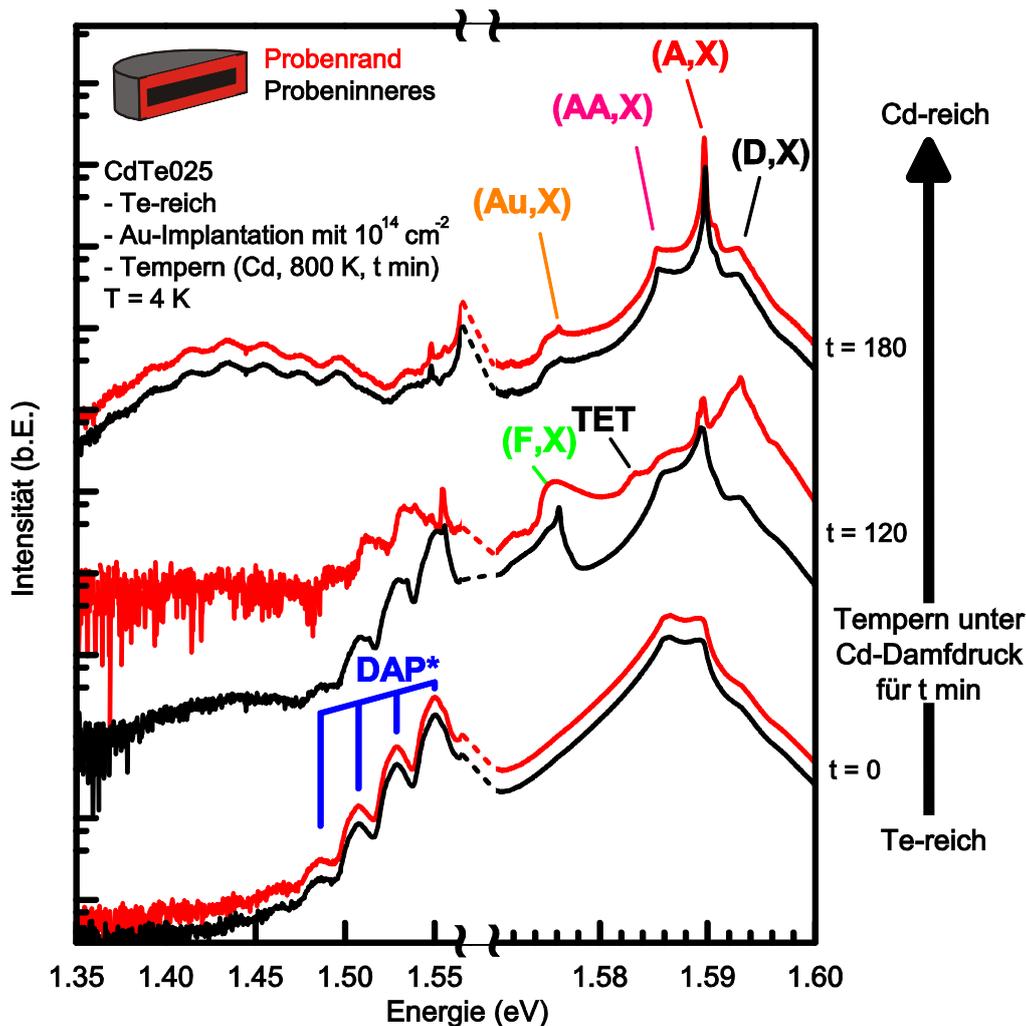


Abbildung 6.2: PL-Spektren von Te-reichem CdTe nach einseitiger Implantation mit Au ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) nach unterschiedlichen Temperdauern in Cd-Atmosphäre bei 800 K. Dabei sind die PL-Signale nach Randbereich in roter Farbe ( $< 100 \mu\text{m}$  Abstand von Probenoberfläche) und Probeninnerem in schwarzer Farbe ( $> 250 \mu\text{m}$  Abstand von Probenoberfläche) unterschieden. Für eine bessere Übersicht wurden die PL-Spektren in der Intensitätsachse verschoben. Bei den Proben handelt es sich um CdTe025, CdTe025ii und CdTe025iii. Einzelheiten zu den  $\mu\text{PL}$ -Messungen sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, ab S. 171 zu finden.

Bei dem Vergleich der PL-Signale fällt zunächst auf, dass sich die Spektren aus Randbereich und Probeninnerem derselben Bruchkante nur für die dargestellte Temperdauer von 120 min unterscheiden. Die PL-Spektren der Te-reichen und der für 180 min unter Cd-Dampfdruck getemperten Probe sind jeweils qualitativ gleich für alle Probtiefen. Abhängig von der thermischen Vorbehandlung unterscheiden sich die Spektren deutlich. Wie in Kapitel 4.4 zur Analyse der Messdaten ausgeführt wurde, können aus den ortsabhängigen PL-Spektren Tiefenprofile der einzelnen Linienintensitäten erzeugt werden. In der folgenden Beschreibung der Entwicklung der Intensitätsprofile der einzelnen Linien als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K werden die in Abbildung 6.2 gezeigten PL-Spektren mit einbezogen. Ein Vergleich der absoluten Intensitätswerte der PL-Signale von unterschiedlichen Messreihen ist nicht möglich, da sich die Anregungsintensitäten der einzelnen Messungen unterscheiden. Die Unterschiede in der verwendeten Laser-

leistung sind unter anderem der Tatsache geschuldet, dass die PL-Effizienz jeder Messung stark von der lokalen Dichte der Oberflächenschäden abhängt. Durch das Brechen der Proben variiert die Qualität der Bruchkanten (s. Kapitel 3.2.2).

Die (Au,X)-Linie ist vor dem Tempern unter Cd-Dampfdruck nicht zu messen, wodurch das Intensitätsprofil (s. Abbildung 6.3) über die gesamte Probentiefe konstant bei null liegt. Das Probenmaterial enthält demnach außer den implantierten Fremdatomen keine mit der PL nachweisbare Konzentration an Au. Nach dem Tempern unter Cd-Atmosphäre steigt die Intensität im Randbereich der Probe in Richtung des Probeninneren an und ist dort nach 60 min Temperdauer in der Probentiefe von 100  $\mu\text{m}$  bis 600  $\mu\text{m}$  konstant. Bis zu einer Temperdauer von 150 min bleibt diese symmetrische Profilform erhalten, wobei die Randbereiche mit schwacher (Au,X)-Intensität zunehmen. Im Randbereich fällt die Intensität der (Au,X) auf null, was auch im PL-Spektrum in Abbildung 6.2 zu erkennen ist. Nach einer Temperzeit von 180 min ändert sich die Profilform deutlich und die Intensität schwankt um einen konstanten Wert. Intensitätsschwankungen hängen häufig mit Oberflächenschäden der untersuchten Bruchkante zusammen. In den Intensitätsprofilen sind die Messpunkte grau eingefärbt, die aufgrund einer Photographie der Bruchkante oder über das PL-Signal (s. Kapitel 5.3) als stark beeinträchtigt durch Oberflächenschäden identifiziert wurden.

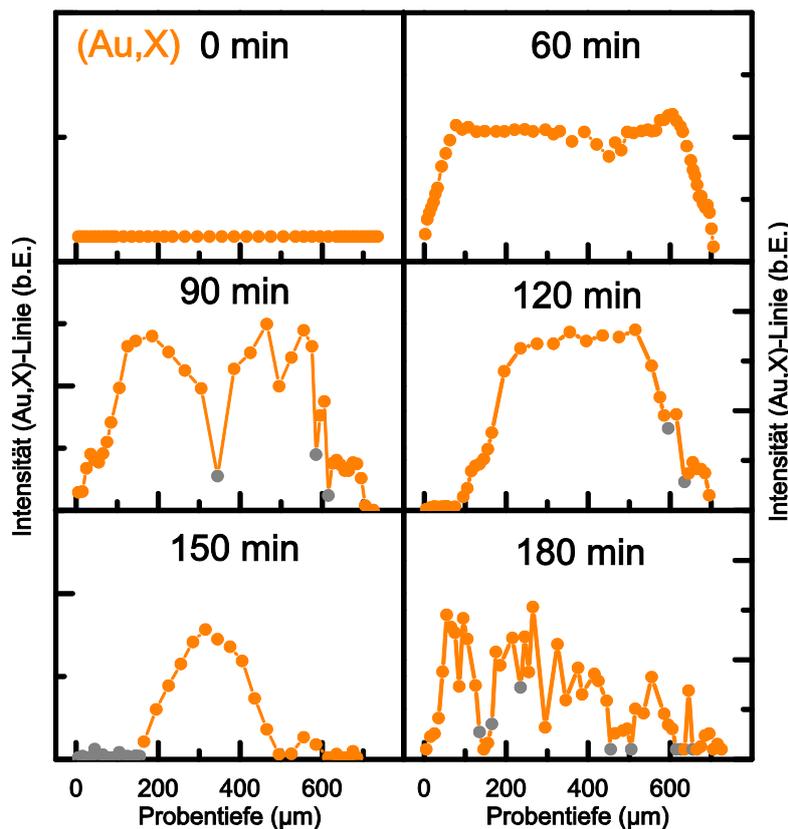


Abbildung 6.3: Das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie gegen die Probentiefe als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K. Die Profile wurden an demselben Probenkristall gemessen. Die Einzelmessungen der CdTe025-Reihe sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, zu finden.

Das in Abbildung 6.4 dargestellte Intensitätsprofil der DAP\*-Bande hat für Temperdauern zwischen 60 min und 120 min die gleiche Profilform wie die (Au,X)-Linie. Im

ungetemperten, Te-reichen Zustand des CdTe-Kristalls ist die DAP\*-Bande mit konstanter Intensität über die gesamte Probentiefe messbar. Nach Temperdauern von 150 min und darüber ist die DAP\*-Bande nicht mehr zu messen. Anhand der Identifizierung der DAP\*-Bande in Kapitel 5.1 zeigen die Daten, dass es in Te-reichen CdTe-Kristallen eine große Zahl optischer Zentren mit  $V_{Cd}$ -Beteiligung gibt. Durch das Tempern in Cd-Atmosphäre verschwinden diese optischen Zentren zunächst im Randbereich, dann in der gesamten Probe. Der Rückgang der Intensität der DAP\*-Bande ist den PL-Spektren auch direkt zu entnehmen (s. Abbildung 6.2). Das charakteristische, spektral breite DAP\*-Signal der Te-reichen Probe ( $t=0$ ) ist nach 120-minütigem Tempern unter Cd-Dampfdruck weniger stark ausgeprägt. Stattdessen wird nach weiterem Tempern die Phononenreplik einer Exzitonlinie zur dominanten Linie in dem spektralen Bereich um 1.55 eV.

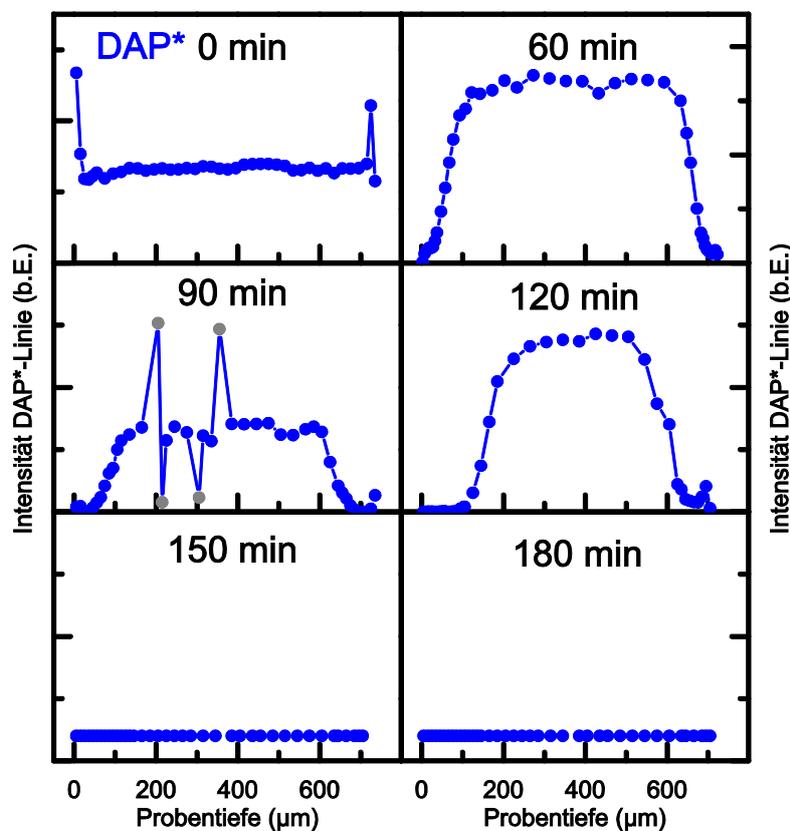


Abbildung 6.4: Das Intensitätsprofil der DAP\*-Bande gegen die Probentiefe als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K. Die Profile wurden an demselben Probenkristall gemessen. Die Einzelmessungen der CdTe025-Reihe sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, zu finden.

Die Entwicklung der Intensität der (AA,X)-Linie ist ähnlich zur DAP\*-Bande. Wie in Abbildung 6.5 zu sehen ist die Intensität der (AA,X)-Linie konstant über die gesamte Probentiefe. Durch sukzessives Tempern unter Cd-Dampfdruck für bis zu 120 min nimmt die Intensität der (AA,X)-Linie in einem immer tiefer in die Probe hineinreichenden Randbereich deutlich ab. Im Gegensatz zur DAP\*-Bande bleibt ein Teil der (AA,X)-Linie auch nach 180 min Temperdauer sichtbar (s. Abbildung 6.2). Deren Intensität schwankt bei dieser Messung, ähnlich wie die der (Au,X)-Linie, um

einen konstanten Wert. Die (AA,X)-Intensität nach einer Temperdauer von 150 min wird an späterer Stelle diskutiert.

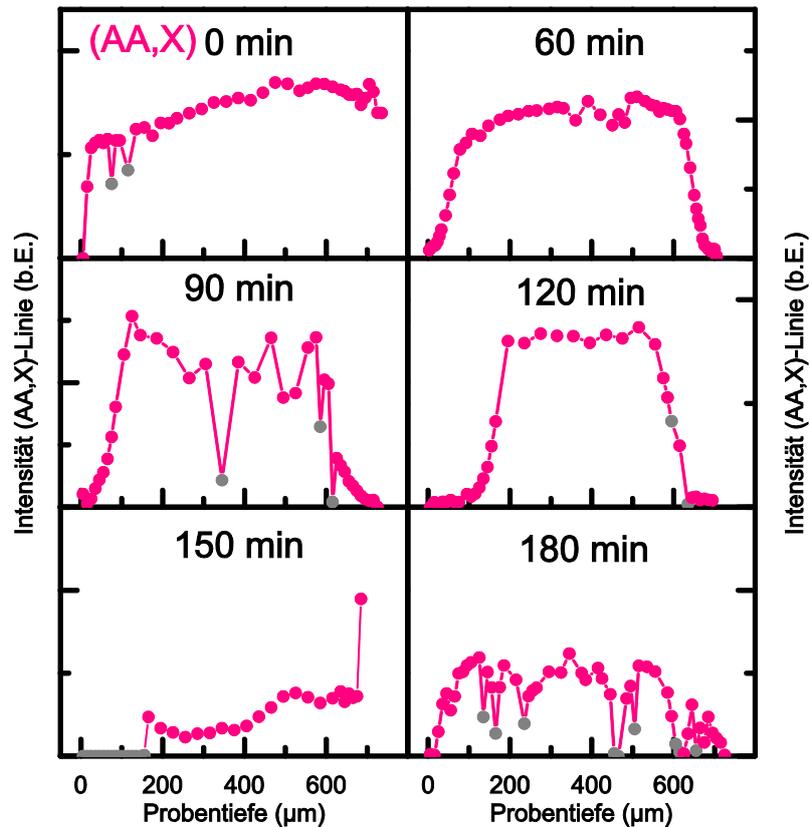


Abbildung 6.5: Das Intensitätsprofil der (AA,X)-Linie gegen die Probertiefe als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K. Die Profile wurden an demselben Probenkristall gemessen. Die Einzelmessungen der CdTe025-Reihe sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, zu finden.

Die in Kapitel 5.1 durchgeführte Identifizierung der Defekte, an denen die Exzitonen rekombinieren, lässt bei der (AA,X)-Linie zwei Möglichkeiten zu. Eine mögliche Ursache der (AA,X)-Linie ist die Rekombination von Exzitonen, die an mehreren Akzeptoren gebunden sind. Diese Möglichkeit wird im nächsten Abschnitt zusammen mit den Intensitätsprofilen der an einen Akzeptor gebundenen Exzitonen, der (A,X)-Linie, diskutiert. Handelt es sich bei den optischen Zentren der (AA,X)-Linie hingegen um mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten passivierte Donatoren, so ist die Ähnlichkeit im Intensitätsverlauf zur ebenfalls mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten korrelierten DAP\*-Bande nicht überraschend. Die (AA,X)-Linie verschwindet im Gegensatz zur DAP\*-Bande nach längerem Tempern unter Cd-Dampfdruck nicht vollständig aus dem PL-Spektrum. Das würde in diesem Fall bedeuten, dass nicht alle  $V_{\text{Cd}}$ -Donator-Komplexe aufgebrochen werden.

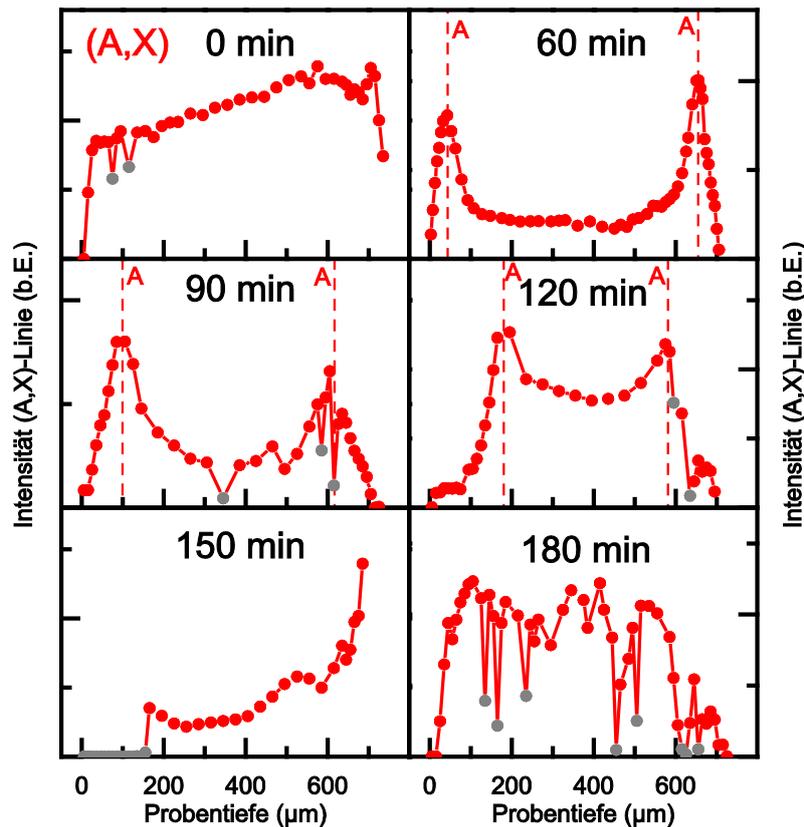


Abbildung 6.6: Das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie gegen die Probentiefe als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K, wobei die Intensitätsmaxima mit einer roten, gestrichelten Linie und einem A markiert sind. Die Profile wurden an demselben Probenkristall gemessen. Die Einzelmessungen der CdTe025-Reihe sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, zu finden.

Die Form des zur Probenmitte symmetrischen Tiefenprofils der (A,X)-Linie unterscheidet sich nach dem Tempern unter Cd-Atmosphäre zunächst deutlich von den bisher gezeigten Intensitätsprofilen. Die Intensität steigt von den Probenoberflächen in Richtung Probenmitte zunächst auf ein mit Linie (A) markiertes Maximum an und fällt danach auf einen im Probeninneren konstanten Wert ab. Im Vergleich zum Maximum ist die Intensität dort um den Faktor vier geringer (s. Abbildung 6.6). Die Position des Maximums verschiebt sich mit zunehmender Temperdauer von 40 µm nach 60 min zu einer Probentiefe von 180 µm nach 120 min Temperdauer. Nach 150 min Temperdauer und darüber stimmt das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie mit dem der (AA,X)-Linie qualitativ überein. In den PL-Spektren ist eine deutliche Veränderung im Energiebereich der (A,X)-Linie zu erkennen (s. Abbildung 6.2). Vor dem Tempern unter Cd-Dampfdruck überlagern sich die (A,X)- und die (AA,X)-Linie, so dass die Linien nicht vollständig voneinander abgegrenzt werden können. Mit zunehmender Temperdauer wird die (AA,X)-Linie schwächer und im PL-Spektrum wird eine schmale (A,X)-Linie sichtbar. Nach Kapitel 5.2 werden die beiden PL-Signale möglicherweise von denselben Defekten verursacht, wobei die (A,X)-Linie von Exzitonen verursacht wird, die an einen Akzeptor gebunden sind, und die (AA,X)-Linie von Exzitonen, die an mehrere Akzeptoren gleichzeitig gebunden sind. Die Intensität der (A,X)-Linie im Probeninneren wird demnach von einer zu hohen Akzeptorkonzentration verringert, während die Intensität der (AA,X)-Linie steigt. Das Konzentrationsprofil der

Akzeptoren hat dann eine ähnliche Form wie das (AA,X)-Intensitätsprofil. Diese Möglichkeit ist der Arbeit von Sochinskii et. al. entnommen [29]. Dort wurden nach dem Tempern von CdTe-Einkristallen in Ga-Schmelze mit  $\mu$ PL ähnliche (A,X)- und (AA,X)-Intensitätsprofile gemessen. Nach der alternativen Identifizierung der (AA,X)-Linie mit passivierten Donatoren könnte das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie direkt das Konzentrationsprofil der Akzeptoren widerspiegeln. In dem Fall haben sich während des Tempens optisch aktive Akzeptoren in der Probeniefe des Maximum der (A,X)-Linienintensität angesammelt.

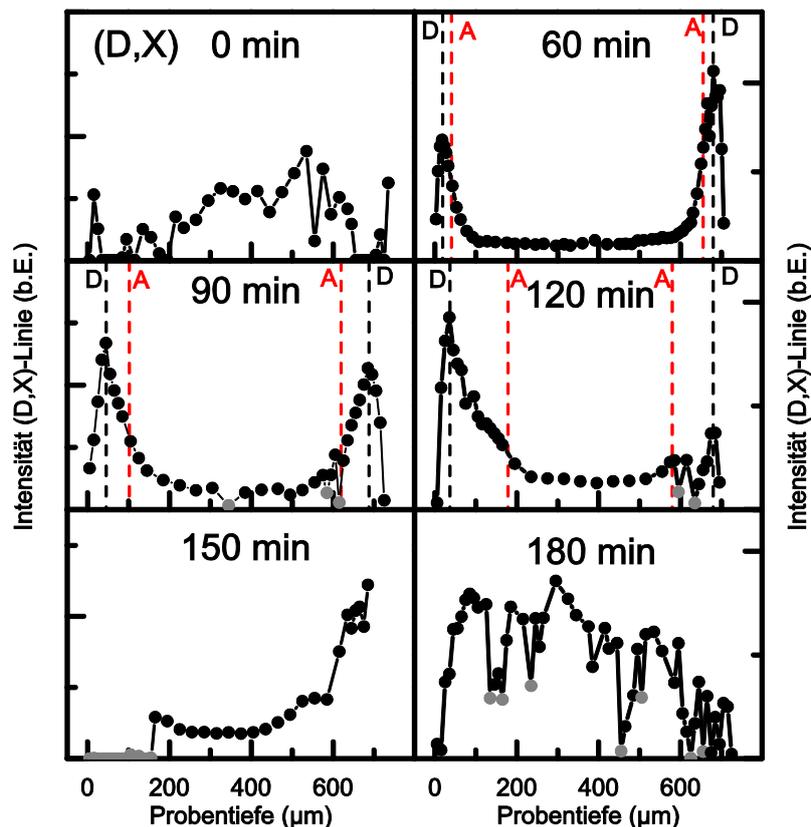


Abbildung 6.7: Das Intensitätsprofil der (D,X)-Linie gegen die Probeniefe als Funktion der Temperdauer unter Cd-Dampfdruck bei 800 K, wobei die Intensitätsmaxima mit einer schwarzen, gestrichelten Linie und einem D markiert sind. Die Profile wurden an demselben Probenkristall gemessen. Die Einzelmessungen der CdTe025-Reihe sind in Anhang B, Kapitel 11.4.1, zu finden.

Das Intensitätsprofil der (D,X)-Linie hat eine ähnliche Form wie das der (A,X)-Linie. Für Temperdauern zwischen 60 min und 120 min liegt das Intensitätsmaximum, als schwarze, gestrichelte Linie (D) in Abbildung 6.7 eingezeichnet, bei geringeren Probeniefen von 20  $\mu\text{m}$  bis 45  $\mu\text{m}$ . Mit zunehmender Temperdauer bewegt sich das Maximum nur geringfügig in Richtung Probenmitte, aber die Intensitätsabnahme vom Maximum zur Probenmitte hin wird geringer. Im Vergleich zu dem (A,X)-Profil ist der Unterschied zwischen dem Maximalwert und der Intensität in der Probenmitte bei der (D,X)-Linie größer und liegt beim Faktor 10 ( $< 4$  bei (A,X)-Linie). Durch das Tempern unter Cd-Dampfdruck erhöht sich der Anteil der Donatoren an den optisch aktiven Zentren im Randbereich deutlich, während im Probeninneren Akzeptoren die dominierenden Defekte darstellen. Im PL-Spektrum nach 120-minütiger Temperdauer

ist die Intensität der (D,X)-Linie im Randbereich höher als die der (A,X)-Linie (s. Abbildung 6.2). Dies gilt auch für die hier nicht gezeigten PL-Spektren der Messungen nach 60 min und 90 min. Seto et al. [27] und Horodyský et al. [26] haben einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der (D,X)- zur (A,X)-Linie und der Leitfähigkeit von CdTe nachgewiesen. Von Horodyský et al. ist mit elektrischen und EBIC-Messungen ein pn-Übergang in CdTe an der Stelle der Oberfläche beobachtet worden, an der das intensivitätsstärkste PL-Signal von der (A,X)- zur (D,X)-Linie gewechselt hat [26]. Erzeugt wurde dieser pn-Übergang mittels Tempern eines p-typ leitenden CdTe-Kristalls unter Cd-Atmosphäre. Nach den Veröffentlichungen von Seto et al. [27] und Horodyský et al. [26] ist es sinnvoll anzunehmen, dass bei der gemessenen Probe je ein pn-Übergang zwischen den Positionen der Intensitätsmaxima der (A,X)- und (D,X)-Linien liegt (s. Linien A und D in Abbildung 6.7). Dabei sind die Randbereiche n-leitend und das Probeninnere p-leitend dotiert.

Nach 150 min Temperdauer unter Cd-Dampfdruck verändert sich die Profilform der (D,X)-Linie. (A,X)-, (AA,X)- und (D,X)-Linien verlaufen dann qualitativ gleich und entgegengesetzt zur (Au,X)-Linie. Das Maximum in der (Au,X)-Linie liegt beim Minimum der anderen exzitonischen Linien. Die im Vergleich zum Randbereich hohe Konzentration an optisch aktiven Au-Atomen im Inneren der Probe sorgt für einen Rückgang der Intensität der anderen Rekombinationszentren. Darüber hinaus hat die (A,X)-Linie immer eine höhere Intensität als die (D,X)-Linie, was darauf hindeutet, dass es keinen pn-Übergang mehr gibt und die Randbereiche wieder p-leitend dotiert sind. Nach 180 min Temperdauer sind alle Intensitätsprofile qualitativ identisch, was auf eine homogene Verteilung der optisch aktiven Defekte hinweist. Die beobachteten Intensitätsschwankungen hängen dann nur noch von den lokalen Oberflächenschäden der Bruchkante ab.

Die (F,X)- und TET-Linien wurden nicht diskutiert, da deren Intensitäten meist zu schwach für eine Darstellung als Tiefenprofil sind. Die (F,X)-Linie liegt in demselben spektralen Bereich wie die (Au,X)-Linie, die aufgrund ihrer deutlich höheren Intensität die (F,X)-Linie verdeckt. Die TET-Linie tritt nur im Randbereich nach kurzen Temperdauern ( $0 \text{ min} < t < 150 \text{ min}$ ) unter Cd-Dampfdruck auf und zwar gleichzeitig mit der intensivitätsstarken (D,X)-Linie. Genau wie die (F,X)-Linie werden TET-Linien nur in Kristallen mit geringen Defektdichten beobachtet.

### 6.1.2 CdTe:Au bei 750 K

Für die im Folgenden dargestellte Messreihe wurde ein CdTe-Kristall verwendet, der nach der Te-reichen Vorbehandlung einseitig mit Au-Atomen ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) implantiert worden ist. Die  $\mu\text{PL}$ -Messungen wurden direkt nach der Implantation und nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 750 K für 30 min, 60 min und 240 min Gesamttemperdauer durchgeführt. Die Ähnlichkeiten und Unterschiede zum Tempern bei 800 K werden anhand der Intensitätsprofile der (Au,X)-, (A,X)- und (F,X)-Linien dargestellt.

Durch die geringere Temperatur ist die Beweglichkeit der Au-Atome niedriger als bei 800 K. In Folge dessen sind die in Abbildung 6.8 dargestellten Intensitätsprofile der (Au,X)-Linie nach 30 min und 60 min Temperdauer nicht symmetrisch zur Probenmitte und enthalten deshalb die Informationen über den Diffusionskoeffizienten von Au bei 750 K. Nach 240 minütiger Temperdauer haben die Au-Atome das thermische Gleichgewicht mit dem Kristall erreicht und ein zur Probenmitte symmetrisches Profil erzeugt.

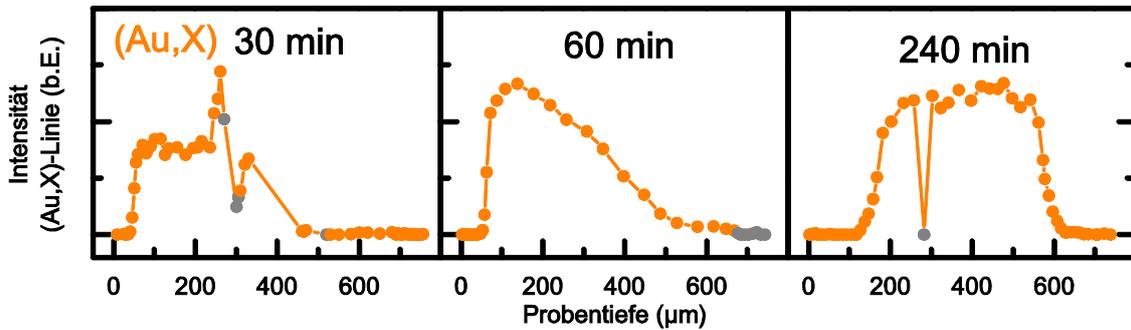


Abbildung 6.8: Zeitliche Entwicklung des Intensitätsprofils der (Au,X)-Linie einer bei 750 K unter Cd-Dampfdruck getemperten CdTe-Probe (027).

Die Eindiffusion der Au-Atome hat Einfluss auf die Intensität der anderen PL-Signale. In Probentiefen mit hoher Au-Konzentration stehen die optischen Zentren mit Au-Beteiligung in Konkurrenz zu anderen Rekombinationswegen. In der Probenhälfte mit der nicht implantierten Kristall-Rückseite rekombinieren die angeregten Elektronen ausschließlich über die anderen optischen Zentren, wodurch deren PL-Signale eine höhere Intensität erreichen. Im (A,X)-Profil (Abbildung 6.9) ist das Intensitätsmaximum auf der implantierten Hälfte des Kristalls niedriger als in der anderen Probenhälfte. Darüber hinaus ist der Bereich mit hoher Intensität der (A,X)-Linie in der implantierten Kristallhälfte kleiner als in der nicht implantierten. Dieser Unterschied nimmt mit zunehmender Verteilung der Au-Atome im Probenkristall ab und ist nach 240 min Tempern (Cd, 750 K) nicht mehr vorhanden. Diese Beobachtung trifft auch auf die in Kapitel 6.2.2 dargestellten Intensitätsprofile von DAP-Bande und (AA,X)-Linie zu.

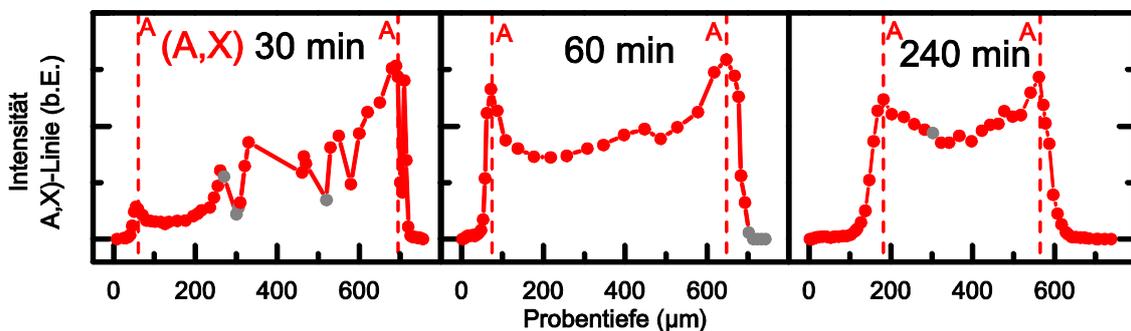


Abbildung 6.9: Zeitliche Entwicklung des Intensitätsprofils der (A,X)-Linie einer bei 750 K unter Cd-Dampfdruck getemperten CdTe-Probe (027).

Im Gegensatz zu der im letzten Kapitel gezeigten Probe war es bei dieser Messreihe möglich, die (F,X)-Linie gut von der (Au,X)-Linie zu trennen und die Intensitätsprofile zu erzeugen. Diese sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die (F,X)-Profile weisen eine

Asymmetrie auf, die nicht mit der einseitigen Implantation von Au-Atomen korreliert ist. An den Rändern der Messkante treten aufgrund des Brechens der Probe Beschädigungen der Oberfläche auf. Beobachtungen in einem Randbereich ohne Oberflächenschäden lassen Rückschlüsse auf den beschädigten Randbereich derselben Messung zu. Ein Bereich mit hoher (F,X)-Intensität, der mit zunehmender Temperdauer an Größe zunimmt, ist an den jeweils weniger beschädigten Probenrändern zu messen. Die Defektkonzentrationen in den Randbereichen werden demnach auch bei einer Temperatur von 750 K durch eindiffundierende Cd-Atome reduziert.

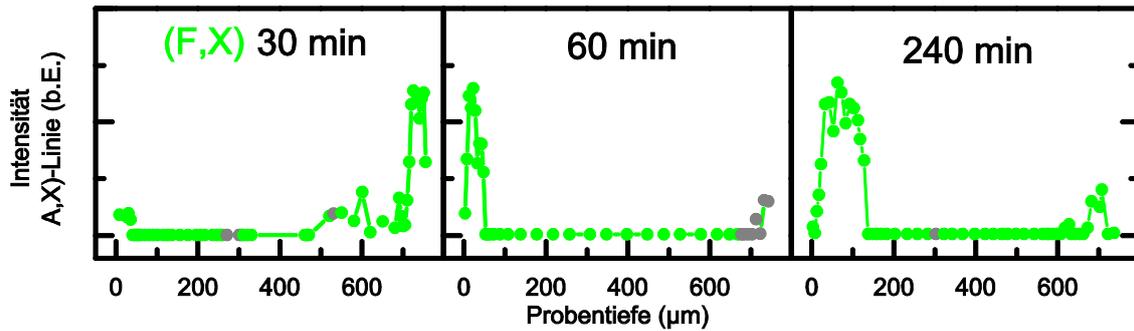


Abbildung 6.10: Zeitliche Entwicklung des Intensitätsprofils der (F,X)-Linie einer bei 750 K unter Cd-Dampfdruck getemperten CdTe-Probe (027).

### 6.1.3 CdTe bei 800 K

Als vorbereitende Messungen wurden nominell undotierte CdTe-Proben unter Cd-Atmosphäre getempert. Anhand der im Folgenden gezeigten Messung nach Tempern für 90 min lässt sich das Verhalten der im Probenmaterial enthaltenen Verunreinigungen beobachten. Darüber hinaus kann der Einfluss der Au-Dotierung auf die Experimente und Messungen diskutiert werden. PL-Signale dieser Probe sind in Anhang B dargestellt (Kapitel 11.4.3, S. 183ff). Die PL-Spektren unterscheiden sich von mit Au dotiertem CdTe (Abbildung 6.2) darin, dass die (F,X)-Linie wegen des Fehlens der (Au,X)-Linie gut messbar ist.

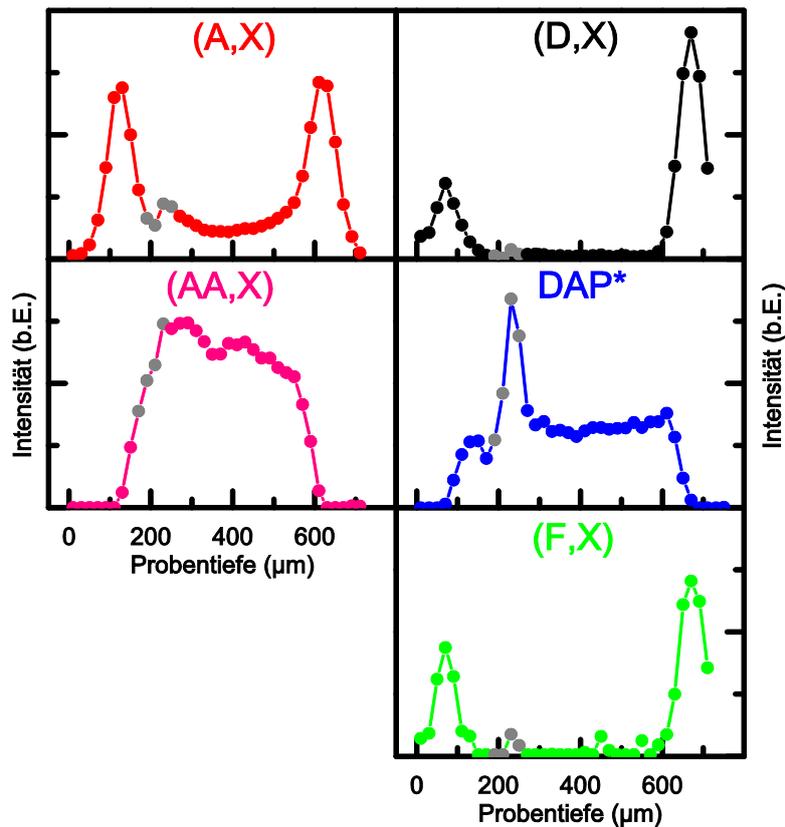


Abbildung 6.11: PL-Intensitätsprofile aufgetragen gegen die Probtiefe einer nominell undotierten CdTe-Probe (029iii) nach Tempern für 90 min unter Cd-Dampfdruck bei 800 K.

Die Intensitätsprofile der verschiedenen PL-Signale stimmen qualitativ mit denen der Au dotierten Proben überein. Das einseitige Dotieren von CdTe-Kristallen mit Au hat keine entscheidende Wirkung auf den durch das Tempern in Cd-Dampfdruck ausgelösten Prozess der Entstehung von defektarmen, Donator-reichen Gebieten am Probenrand. Die bei der PL-Messung als Akzeptoren vorliegenden Defekte diffundieren sowohl bei nominell undotierten, als auch bei einseitig mit Au implantierten CdTe-Kristallen in Richtung Probenmitte.

## 6.2 Diskussion

Bei der Diskussion der  $\mu$ PL-Daten ist der Zusammenhang der Defektverteilungen in den CdTe-Proben mit den Intensitätsprofilen von großer Bedeutung. Sind die Konzentrationen aller Defekte in CdTe, bis auf z.B. Gold, konstant über die gesamte Probentiefe, so gibt das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie direkt das Konzentrationsprofil wieder. Durch das Tempern unter Cd-Atmosphäre werden die Konzentrationsprofile verschiedener intrinsischer sowie extrinsischer Defekte verändert. Daher wird zunächst diskutiert, welche Intensitätsänderungen eines PL-Signals auf das Konzentrationsprofil des unmittelbar beteiligten Defektes zurückzuführen sind, beziehungsweise wie der Einfluss der Konzentrationsprofile anderer Defekte zu bewerten ist. Dazu wird eine Messung an CdTe:Au nach Tempern für 120 min bei 800 K unter Cd-Dampfdruck sowohl mit Radiotracerexperimenten als auch mit weiteren Messtechniken aus der Literatur verglichen. Darüber hinaus erfolgt auch ein Vergleich mit Defektprofilen, die anhand des in Kapitel 2.2 beschriebenen Modells berechnet wurden. Die Diskussion der Messreihe nach Tempern bei 800 K wird im Anschluss als Grundlage genutzt, um die in Kapitel 6.1.2 vorgestellte Messreihe nach Tempern bei 750 K mit berechneten Defektprofilen zu vergleichen. Dadurch können Diffusionskoeffizienten sowie Formations- und Ionisationsenergien von Gold, intrinsischen und einem weiteren extrinsischen Defekt in CdTe bestimmt werden. Im letzten Abschnitt der Diskussion, Kapitel 6.2.3, wird die Vorgehensweise beschrieben, nach welcher die unbekannt Systemparameter für die Simulationsrechnungen dieser Arbeit ausgewählt wurden, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen zu erreichen. Diese Parameter werden dann mit den Literaturwerten verglichen, insbesondere mit den Daten aus Radiotracermessungen von J. Kronenberg [21].

### 6.2.1 Analyse der Intensitätsprofile

Im Folgenden werden die Messdaten aus Kapitel 6.1.1 als Grundlage verwendet. Es ist zweckmäßig, die Messungen danach zu unterscheiden, ob die Intensitätsprofile eine Tiefenabhängigkeit der PL-Signale zeigen oder nicht. Te-reiche oder Cd-reiche Proben zeigen für alle Linien konstante Intensitätsverläufe; das PL-Spektrum der Probe ändert sich nicht signifikant mit der Probentiefe. Auch wenn sich die Spektren der beiden Probenzustände deutlich voneinander unterscheiden, ist aufgrund der Intensitätsprofile von einer homogenen Verteilung der optisch aktiven Defekte in beiden Fällen auszugehen. Optisch nicht aktive Defekte haben aufgrund der Möglichkeit von nichtstrahlenden Rekombinationen ebenfalls einen Einfluss auf das PL-Signal und sind aufgrund der gemessenen Intensitätsprofile als homogen im Kristall verteilt anzunehmen. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Anfangs- und Endzustand der Probe von den anderen Messungen der Zeitreihe unterschieden und an dieser Stelle zusammen diskutiert. Eine gleichmäßige Defektverteilung im Te-reichen Zustand war das Ziel der Vorbehandlung mit Tempern für 24 h unter Cd-Dampfdruck bei 800 K und

anschließendem Tempern für 24 h unter Te-Dampfdruck bei 900 K. Die  $\mu$ PL-Messung zeigt, dass ein solcher Zustand mit dieser Vorbehandlungsprozedur erreicht werden kann. In der in Kapitel 6.1.1 dargestellten Messreihe wird der Cd-reiche Endzustand nach einer Temperdauer von 180 min erreicht. Diese Zeit ist nicht für jeden CdTe-Kristall gleich. Es wurden Proben mit der  $\mu$ PL untersucht, welche diesen Zustand bereits nach 120 min unter Cd-Dampfdruck bei 800 K erreicht haben (s. Abbildung 11.27, S.190). J. Kronenberg beschrieb in seiner Dissertation ebenfalls unterschiedlich große, Cd-reiche Probenränder bei identischer, thermischer Behandlung an unterschiedlichen Probenkristallen [21]. Die Erklärung hierfür ist, dass CdTe-Proben desselben Kristalls unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen und Defektkonzentrationen nach der Vorbehandlung haben [21]. Aus diesem Grund sind die unterschiedlichen Temperdauern der  $\mu$ PL- und Radiotracer-Profile in Abbildung 6.12 nicht von Bedeutung. Eine quantitative Übereinstimmung der Konzentrationsprofile, insbesondere bzgl. der Probentiefe des Konzentrationsanstiegs, wäre auch bei gleicher Temperdauer nicht zu erwarten, da es sich um unterschiedliche Ausgangsproben handelt.

Für Messungen an Kristallen, die bei 800 K unter Cd-Dampfdruck getempert wurden, aber noch nicht vollständig Cd-reich sind, zeigen die Intensitätsprofile der verschiedenen Linien unabhängig von der Temperdauer qualitativ die gleiche Form. Nur die Größen von Cd-reichem Randbereich und Te-reichem Probeninneren variieren mit der Temperdauer. Die Linienprofile werden deshalb exemplarisch anhand einer Messung nach 120 min Tempern unter Cd-Dampfdruck diskutiert.

Nach dem Tempern in Cd-Atmosphäre ist die als (Au,X) identifizierte Linie im PL-Spektrum nicht im Randbereich, aber ab einer bestimmten Probentiefe zu beobachten. Wenn das Intensitätsprofil mit dem Konzentrationsprofil übereinstimmt, so bedeutet diese Beobachtung, dass die Au-Atome dem Effekt der Uphill-Diffusion unterliegen. Im Randbereich des CdTe-Kristalls befinden sich keine oder nur sehr wenige Au-Atome, wohingegen der überwiegende Teil der Au-Fremdatome gegen ihren Konzentrationsgradienten in die Mitte der Probe diffundiert sind. Aus der Symmetrie des Profils bezüglich der Kristallmitte lässt sich der Schluss ziehen, dass die Au-Atome sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristall befinden. Die Profilform spiegelt das Profil der Stöchiometrieabweichung des Kristalls wider. In der Literatur wurde von Radiotracerexperimenten berichtet, bei denen nach derselben Prozedur wie in dieser Arbeit Te-reiche CdTe-Kristalle einseitig mit  $^{193}\text{Au}$  in einer Dosis von etwa  $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  implantiert worden sind [17,21]. Bei diesen Experimenten wurde die Uphill-Diffusion von Au in CdTe nach Tempern für 60 min unter Cd bei 800 K beobachtet. Der direkte Vergleich des Intensitätsprofils der (Au,X)-Linie mit dem Konzentrationsprofil der Radiotracer-Messung in Abbildung 6.12 legt nahe, dass das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie das tatsächliche Konzentrationsprofil der Au-Atome qualitativ wiedergibt. Die Änderung in der Au-Konzentration über mehr als eine Größenordnung führt zu einer drastischen Änderung in der (Au,X)-Intensität. Eine Modellrechnung der Konzentrationsprofile anhand der in Kapitel 2.2 vorgestellten Theorie wurde daher an die Positionen der steilen Kanten der (Au,X)-Linienprofile

angepasst. Um die Tiefe der Profilkante zu verändern, wurde der Diffusionskoeffizient der  $\text{Cd}_i$ -Defekte variiert. Die übrigen Systemparameter wurden aus der Dissertation von J. Kronenberg übernommen [21]. Die Modellrechnung ist in Abbildung 6.12 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Das Profil der (Au,X)-Linie wurde, integriert über die gesamte Probentiefe, auf die implantierte Dosis normiert um die gute Übereinstimmung mit dem berechneten Konzentrationsprofil herauszustellen.

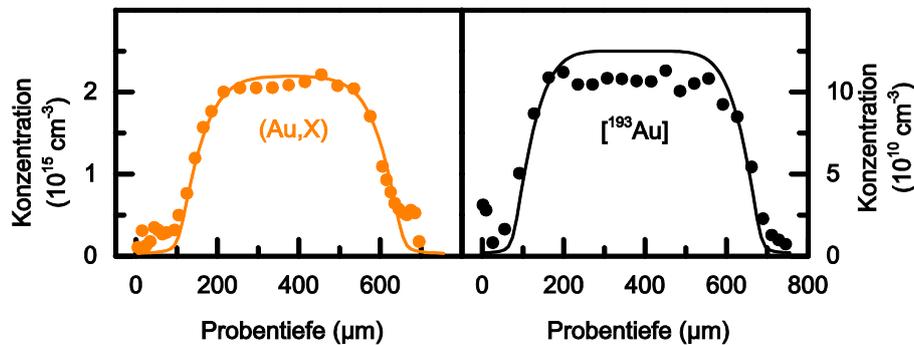


Abbildung 6.12: Vergleich der  $\mu\text{PL}$ -Messung der (Au,X)-Linie auf der linken Seite mit einer Radiotracer-Messung mit  $^{193}\text{Au}$  (rechts) [17]. Te-reiche CdTe-Kristalle wurden einseitig mit unterschiedlichen Dosen implantiert, wobei für die  $\mu\text{PL}$ -Probe das stabile Isotop  $^{197}\text{Au}$  verwendet wurde. Die Kristalle wurden für 120 min ( $\mu\text{PL}$ ) oder 60 min (Radiotracer) bei 800 K unter Cd-Dampfdruck getempert. Die Fläche des (Au,X)-Profils wurde auf die implantierte Dosis normiert. Die durchgezogenen Linien stellen Modellrechnungen dar.

Im Modell zur Entstehung der Uphill-Profile wird angenommen, dass die Au-Atome bei der Diffusionstemperatur hauptsächlich als einfach positiv geladene, interstitiell eingebaute Donatoren vorliegen  $[\text{Au}] \approx [\text{Au}_i^+]$  (s. Kapitel 2.2). Nach dem Abkühlen auf die Messtemperatur von 4 K werden aber die optischen Zentren der (Au,X)-Linie gemessen, die aus auf Cd-Gitterplätzen eingebauten, neutralen Akzeptoren  $\text{Au}_{\text{Cd}}^0$  bestehen (s. Kapitel 5.4). Es ist deshalb plausibel anzunehmen, dass Au-Atome beim Abkühlen vom interstitiellen Einbauplatz auf Cd-Leerstellen wechseln. Das setzt eine ausreichend hohe Konzentration von Cd-Leerstellen im Kristall voraus. Nach dem Modell spiegelt das Au-Konzentrationsprofil das Profil der Stöchiometrieabweichung wider, welche wiederum im Wesentlichen von der Cd-Leerstellenkonzentration abhängt (s. Kapitel 2.1.3, Gleichung (2.13)). Der Bereich der hohen Au-Konzentration fällt mit dem Te- und damit  $V_{\text{Cd}}$ -reichen Bereich zusammen (s. Kapitel 2.2). Damit ist die notwendige Voraussetzung für die Bildung von optisch aktiven  $\text{Au}_{\text{Cd}}$ -Defekten erfüllt. Die hohe  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration im Probeninneren wird experimentell durch das DAP\*-Profil bestätigt, welches auf mit  $V_{\text{Cd}}$ -korrelierten Defekten zurückzuführen ist. Dies wird im Anschluss ausführlicher diskutiert.

Obwohl gute Übereinstimmungen zwischen dem mit  $\mu\text{PL}$  gemessenen Intensitätsprofil, der Radiotracer-Messung und dem berechneten Konzentrationsprofil bestehen, soll die Möglichkeit, dass die Intensität der (Au,X)-Linie hauptsächlich durch die Konzentrationsprofile anderer Defekte ohne Au-Beteiligung verursacht wird, nicht außer Acht gelassen werden. Danach müssten im Randbereich konkurrierende Rekombinationswege für die angeregten Elektronen entstehen, beispielsweise durch die Eindiffusion von  $\text{Cd}_i$ -Defekten, die ein Verschwinden der (Au,X)-Linie im PL-

Spektrum bewirken müssten. Nach der vollständigen Umwandlung der Probe in Cd-reiches Material müsste in diesem Fall dann aber die (Au,X)-Linie in allen Probentiefen verschwunden sein, was nicht der Fall ist. Darüber hinaus ist die im Randbereich sichtbar werdende (F,X)-Linie als ein Anzeichen für eine besonders niedrige Defektkonzentration zu bewerten. Ein derartiger Mechanismus ist deshalb auszuschließen. Somit gibt das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie das Au-Konzentrationsprofil qualitativ wieder.

In Kapitel 5.1 wurden mehrere Referenzen für eine direkte Beteiligung von  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten an der DAP\*-Bande aufgeführt. Die DAP\*-Bande wurde in dieser Arbeit mit hoher Intensität in Te-reichem CdTe beobachtet (s. Abbildung 5.2 und Abbildung 6.2) und verschwindet nach langem Tempern unter Cd-Dampfdruck, also in Cd-reichem Material, vollständig. Der Vergleich des DAP\*-Profils mit der berechneten  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration in Abbildung 6.13 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. In der Abbildung wurden die y-Achsen so skaliert, dass sich die Maxima der Profile leicht unterscheiden, um die Sichtbarkeit der berechneten Kurve zu ermöglichen.

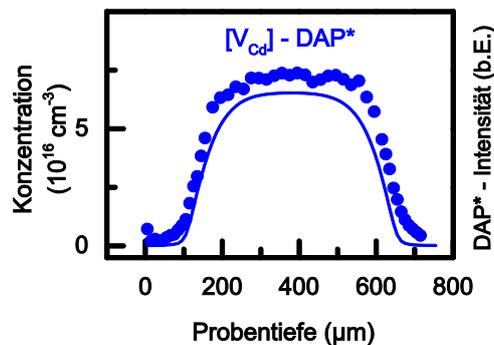


Abbildung 6.13: Das Intensitätsprofil der DAP\*-Bande und das Profil der berechneten Cd-Leerstellenkonzentration bei 800 K (durchgezogene Linie).

Bei der Messreihe mit der Temperatur von 800 K (Kapitel 6.1.1) ist eine stete Abnahme der Intensität der DAP\*-Bande mit zunehmender Diffusionstemperatur unter Cd-Atmosphäre zu beobachten, nach 150 min ist diese Bande nicht mehr nachweisbar. Während im Randbereich die Intensitätsabnahme der DAP\*-Bande ausschließlich durch das Besetzen der  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte durch eindiffundierende Cd-Atome erklärt werden kann, ist im Probeninneren eine weitere Ursache für die abnehmende Intensität der DAP\*-Bande wirksam. Aufgrund der Uphill-Diffusion von Au-Atomen und den im Material enthaltenen natürlichen Verunreinigungen an Gruppe-I-Elementen befindet sich eine hohe Konzentration von Fremdatomen im Probeninneren. Beim Abkühlvorgang am Ende des Tempervorgangs besetzen diese die bei 800 K im Material noch vorhandenen  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte.

Bei der Identifizierung der PL-Signale von CdTe in Kapitel 5.2 wurde anhand von Literaturquellen dargestellt, dass an der (A,X)-Linie verschiedene Defekte beteiligt sein können, unter anderem die Gruppe-I-Elemente Na, Cu und Ag. Zur Klärung dieser Frage wurde ein Stück des Zuchtkristalls mit der GDMS-Methode (Glow Discharge Mass Spectrometry) untersucht (s. Kapitel 4.1.10). Na-Atome wurden in einer Konzentration von  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen. Andere Fremdatome, die in Kapitel 5.2

als mögliche Ursachen der (A,X)-Linie genannt sind, wurden bei der GDMS-Analyse nicht nachgewiesen, d.h. ihre Konzentration ist  $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Daher werden Na-Atome im Folgenden als wesentliche Ursache der (A,X)-Linie betrachtet. Für alle Simulationsrechnungen in dieser Arbeit wird eine Na-Konzentration von  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  als Richtwert für die Verunreinigung des Probenmaterials verwendet. Da nicht bekannt ist, aus welchen Stellen des Zuchtkristalls die verschiedenen Proben stammen, ist dieser Wert nur näherungsweise für alle Proben zutreffend. Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit von Fremdatomen in CdTe und dem bei der Kristallzucht vorliegenden Schmelze können Defektkonzentrationen in Abhängigkeit von der Position im Kristall deutlich variieren [96]. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment muss bei der Diskussion von berechneten und gemessenen Profilen berücksichtigt werden.

Werden Na-Atome als optische Zentren der (A,X)-Linie angenommen, so gibt es zwei unterschiedliche Konzentrationsprofile, welche die Form des Intensitätsprofils mit zwei gleichhohen Maxima beim Übergang vom Randbereich ins Probeninnere erklären. Die erste Möglichkeit ist, dass die damit korrelierten Akzeptoren diesem Konzentrationsprofil folgen (s. Abbildung 6.14). Dann lässt sich das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie ausschließlich auf das Na-Konzentrationsprofil zurückführen. Ein Na-Konzentrationsprofil wie in Abbildung 6.15, welches nur am Rand Verarmungszonen hat und damit dem von Au gleicht, stellt eine zweite Möglichkeit dar. Mit der Annahme, dass die Intensität der (A,X)-Linie im Probeninneren trotz steigender Konzentration der optischen Zentren überkompensiert wird, ergibt sich ebenfalls das gemessene (A,X)-Intensitätsprofil. Mögliche Ursachen für diese Überkompensation werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Die Berechnung der oben beschriebenen Konzentrationsprofile ist mit dem in Kapitel 2.2 erklärten Modell möglich. Die jeweiligen Parametersätze der beiden Simulationsprofile unterscheiden sich hauptsächlich in der Ionisierungs- oder Bildungsenergie des  $\text{Na}_i$ -Defektes. In Kapitel 6.2.3 werden die Simulationsparameter ausführlich diskutiert.

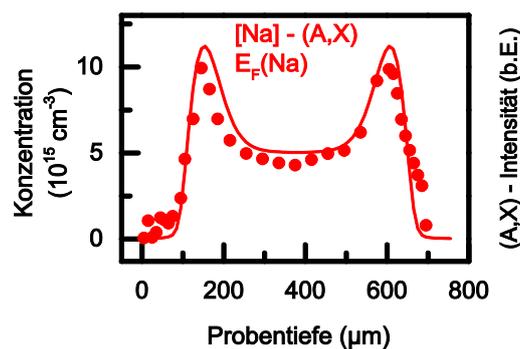


Abbildung 6.14: Das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie und ein berechnetes Konzentrationsprofil der Akzeptoren nach Tempern (Cd, 800 K, 120 min).

Eine Erklärung für eine Überkompensation der (A,X)-Intensität trotz steigender Na-Konzentration ist in der Veröffentlichung von Sochinskii et al. [29] gegeben. In den dort veröffentlichten  $\mu\text{PL}$ -Messungen wurde der Intensitätseinbruch der (A,X)-Linie in der Probenmitte, wie in dieser Arbeit auch, zusammen mit einem Anstieg der (AA,X)-Linie beobachtet. Die (AA,X)-Linie ist nach Sochinskii mit Bezug auf Molva und Magnea

[115] mit Exzitonen korreliert, die an mehrere Akzeptoren gleichzeitig gebunden sind. Die Konzentration der Akzeptoren nimmt demnach weiter zu, aber die PL-Intensität der (A,X)-Linie nimmt zugunsten der (AA,X)-Linie ab. Der direkte Vergleich der beiden Linien und einer berechneten Akzeptorverteilung ist in Übereinstimmung mit dieser Erklärung (s. Abbildung 6.15).

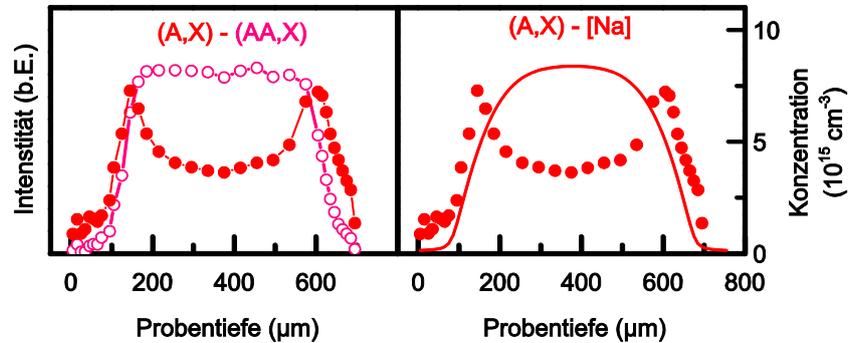


Abbildung 6.15: Die Intensitäten der (A,X)- und (AA,X)-Linie sind im linken Graphen im direkten Vergleich dargestellt. Die Intensität der (AA,X)-Linie wurde mit dem Faktor 16 multipliziert. Die CdTe-Probe ist vor der Messung getempert worden (Cd, 800 K, 120 min). Im rechten Graphen ist die Defektverteilung nach Möglichkeit zwei zusammen mit der (A,X)-Intensität dargestellt. Das theoretische Na-Konzentrationsprofil wurde zusammen mit den Au- und  $V_{Cd}$ -Konzentrationsprofilen, dargestellt in Abbildung 6.12 und Abbildung 6.13, berechnet.

Auch in der Veröffentlichung von Horodyský et al. [26] ist ein solcher Einbruch im (A,X)-Profil einer mit  $\mu$ PL gemessenen CdTe-Probe nach Tempern unter Cd-Atmosphäre bei 800 K beobachtet worden. Nach Normierung auf die (F,X)-Linie ist die Intensität in der Mitte der Probe konstant, was auf eine konstante Defektverteilung im Probeninneren schließen lässt [26]. Die Normierung auf den (F,X)-Übergang ist bei keiner der in dieser Arbeit gemessenen Proben möglich gewesen, da diese Linie in Teichen Probenbereichen nicht nachweisbar ist.

Die Auswirkungen auf das Konzentrationsprofil von Na in CdTe nach Tempern unter Cd-Dampfdruck wurden mit Radiotracerexperimenten untersucht [17,21]. Ein Konzentrationsprofil von  $^{24}\text{Na}$  nach Diffusionstempern für 60 min bei 750 K ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Das von J. Kronenberg gemessene Profil zeigt Verarmungszonen im Randbereich und eine konstante Na-Konzentration im Probeninneren. Das Radiotracerprofil und die oben zitierten  $\mu$ PL-Experimente legen eine konstante Na-Konzentration im Probeninneren nahe. Die Interpretation, dass der Abfall der (A,X)-Intensität zur Probenmitte hin von Kompensationsmechanismen verursacht wird und nicht das Na-Konzentrationsprofil wiedergibt, ist den Radiotracer-Daten nach zu bevorzugen.

Bei den Radiotracer-Daten über  $^{24}\text{Na}$  in CdTe besteht jedoch Unklarheit bezüglich der genauen Defektverteilung vor dem Diffusionstempern. Die Probe wurde nach der Implantation für 10 h unter Schutzgas bei 750 K getempert um eine homogene Verteilung der  $^{24}\text{Na}$ -Atome über den Probenkristall zu erhalten [21]. Sollte die Na-Konzentration nicht über die gesamte Probentiefe konstant gewesen sein, sind entscheidende Auswirkungen auf das resultierende Konzentrationsprofil möglich. Die

Defektverteilung mit Ansammlung von Na an den Profilkanten ist nach den verfügbaren Messdaten aus Literatur und dieser Arbeit nicht mit Sicherheit auszuschließen.

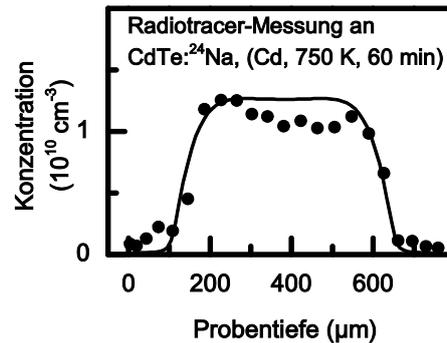


Abbildung 6.16: Experimentell (Punkte) und theoretisch (Linie) bestimmtes Konzentrationsprofil von  $^{24}\text{Na}$  in CdTe nach dem Tempern (Cd, 750 K, 60 min) aus der Dissertation von J. Kronenberg [21].

Bei der Identifizierung der PL-Signale von CdTe in Kapitel 5.2 wurde festgestellt, dass der energetische Bereich der (AA,X)-Linie, die bei hohen Akzeptorkonzentrationen auftritt, zusammenfällt mit der Rekombination von Exzitonen an mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten passivierten Donatoren. Daher wird nun diskutiert, welche Auswirkungen diese alternative Zuordnung des als (AA,X)-Linie identifizierten PL-Signals hat. Zu den in Kapitel 5.2 erwähnten Donatoren zählen In- und Cl-Atome. Eine Verunreinigung des in dieser Arbeit verwendeten CdTe-Materials mit Cl wurde in der oben erwähnten GDMS-Analyse (s. auch Kapitel 4.1.1) nachgewiesen. Das Element In kann bei der verwendeten Technik prinzipiell nicht nachgewiesen werden und wird daher im Folgenden ebenfalls als möglicherweise im Probenmaterial enthaltener Donator berücksichtigt. In als Gruppe-III-Element wirkt in CdTe als substitutionell auf einem Cd-Gitterplatz eingebautes Fremdatom als Donator. Für Cl als Gruppe-VII-Element gilt selbiges analog auf einem Te-Platz. Im Vergleich zu den Diffusivitäten der Defekte  $\text{Cd}_i$  und  $\text{Au}_i$ , welche für den Diffusionsprozess entscheidend sind, ist die Diffusion von  $\text{In}_{\text{Cd}}$  und  $\text{Cl}_{\text{Te}}$  (für  $T = 800 \text{ K}$ :  $D(\text{Cd}_i) = 8 - 55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [21],  $D(\text{Au}_i) > 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [21],  $D(\text{Cl}) = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [133],  $D(\text{In}) = 1 - 300 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [52]) vernachlässigbar gering. Eine signifikante Änderung des Konzentrationsprofils der Donatoren ist bei den Diffusionsexperimenten in dieser Arbeit nicht zu erwarten. Veränderungen in der PL-Intensität der mit der (AA,X)-Linie spektral zusammenfallenden Rekombination an mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten passivierten Donatoren sind daher ausschließlich mit der Veränderung der lokalen  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration korreliert. Das in Abbildung 6.13 dargestellte, aus Modellrechnungen erzeugte  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentrationsprofil wird vom (AA,X)-Profil wiedergegeben (s. Abbildung 6.17). Ob mehrere Akzeptoren oder passivierte Donatoren die optischen Zentren der (AA,X)-Linie sind, ist für die Interpretation der anderen Intensitätsprofile nicht von Bedeutung. Insbesondere der Intensitätseinbruch der (A,X)-Linie kann von konkurrierenden Rekombinationswegen, unabhängig von ihrem Ursprung, verursacht werden.

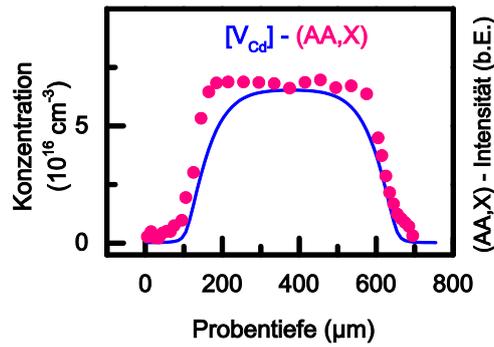


Abbildung 6.17: Das Intensitätsprofil der (AA,X)-Linie in einem Graphen mit der berechneten  $V_{Cd}$ -Konzentration einer Te-reichen CdTe-Probe nach Tempern (Cd, 800 K, 120 min).

Das einzige Signal im PL-Spektrum der hier diskutierten Probe mit einer direkten Korrelation zu elektrisch aktiven Donatoren ist die (D,X)-Linie. Es ist nicht eindeutig zu klären, welche Donatoren bei dem verwendeten Probenmaterial tatsächlich die Rekombinationszentren der (D,X)-Linie darstellen (s. Kapitel 5.2). Dennoch werden im Folgenden die möglichen Ursachen des (D,X)-Intensitätsprofils diskutiert. Bei der GDMS-Analyse (s. Kapitel 4.1.1) wurde der Donator  $Cl_{Te}$  im Zuchtkristall nachgewiesen und  $In_{Cd}$  konnte methodenbedingt nicht ausgeschlossen werden. Wie oben bereits diskutiert wurde, können diese beiden Fremdatome in CdTe bei der verwendeten Diffusionstemperatur von 800 K als unbeweglich angenommen werden. Die Konzentrationsprofile der Cl- und In-Atome sind daher bei allen Messungen der Zeitreihe gleich. Diese Donatoren können, wie im Zusammenhang mit der (AA,X)-Linie diskutiert wurde, durch  $V_{Cd}$ -Defekte in Te-reichem CdTe elektrisch passiviert werden. Das Tempern unter Cd-Dampfdruck und die damit einhergehende Eindiffusion von  $Cd_i$ -Defekten erhöht die Konzentration von elektrisch aktiven Donatoren und verringert die Konzentration von Donatoren im Komplex mit  $V_{Cd}$ -Defekten. Diese Umwandlung führt zu einer intensitätsstarken (D,X)-Linie, wobei die sich mit der (AA,X)-Linie überlagernde Rekombination an kompensierten Donatoren nicht nachweisbar ist. Belas et al. haben bei einem ähnlichen Verlauf der (D,X)-Intensität bei  $\mu$ PL-Messungen an CdTe:In nach Tempern unter Cd-Atmosphäre denselben Mechanismus vorgeschlagen [24,25]. Obwohl diese Erklärung mit den Messdaten vereinbar ist, kann die Diffusion mobiler Donatoren in Richtung Randbereich nicht ausgeschlossen werden. Für Al-Atome, die ebenfalls bei der GDMS-Analyse nachgewiesen wurden (s. Kapitel 4.1.10), berichten Pavlova et al. einen Diffusionskoeffizienten  $D(Al) = 6 - 20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 800 K [134]. Damit liegt die Beweglichkeit von Al-Atomen in CdTe bei 800 K in derselben Größenordnung wie die von  $Cd_i$ -Defekten ( $D(Cd_i) = 8 - 55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [21]).

Neben extrinsischen Defekten kann der intrinsische Defekt  $Cd_i$  ebenfalls als Donator wirken. Ein berechnetes Profil der Cd-Defektkonzentration ist in Abbildung 6.18 zusammen mit dem (D,X)-Intensitätsprofil dargestellt. Eine qualitative Übereinstimmung der beiden Profile ist erkennbar. Sochinskii et al. haben 1993 vorgeschlagen, dass der Anstieg der (D,X)-Linie nach Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 800 K indirekt mit den  $Cd_i$ -Defekten zusammenhängt [135]. Vor dem Tempern liegen die als

natürliche Verunreinigungen im Kristall enthaltenen Cu- und Li-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen als Akzeptoren vor und werden beim Tempern von eindiffundierenden  $\text{Cd}_i$ -Atomen auf interstitielle Gitterplätze verdrängt, auf denen Cu- und Li-Atome als Donatoren wirken [135]. Diese Erklärung vernachlässigt die 1993 noch unbekannt Information, dass Cu-Atome und möglicherweise auch Li-Atome bei den Temperbedingungen (Cd, 800 K, 60 min) dem Effekt der Uphill-Diffusion unterliegen. Die von Sochinskii et al. gezogenen Schlussfolgerungen sind, da die bisher in dieser Arbeit diskutierten Zusammenhänge nicht berücksichtigt wurden, vermutlich falsch.

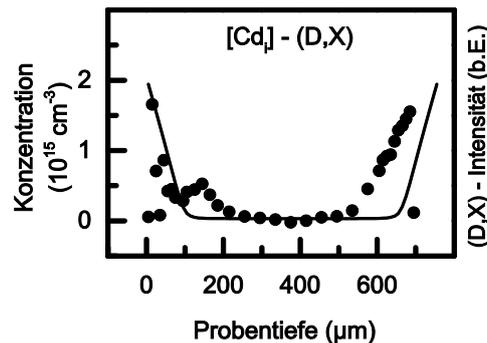


Abbildung 6.18: Das Profil der (D,X)-Intensität zusammen mit dem berechneten Konzentrationsprofil  $[\text{Cd}_i]$  einer CdTe-Probe nach dem Tempern (Cd, 800 K, 120 min).

Auch ohne Kenntnis, welche Donatoren an der (D,X)-Linie beteiligt sind und wie deren Konzentrationsprofile aussehen, wird der Anstieg der Intensität der (D,X)-Linie im Randbereich der Probe auch von der lokal geringen Zahl konkurrierender Rekombinationskanäle beeinflusst. Aufgrund der Uphill-Diffusion der Na- und Au-Atome ist nur eine geringe Konzentration an Akzeptoren im Randbereich enthalten. Darüber hinaus ist dort die Konzentration an  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten nach dem Tempern deutlich geringer als im Probeninneren. Ein Intensitätsanstieg der (D,X)-Linie im Cd-reichen Randbereich der Probe ist also auch bei konstanter Donator-Konzentration zu erwarten. Um dennoch Aussagen über die Tiefenabhängigkeit der Dotierung machen zu können, wurde das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie berechnet und in Abbildung 6.19 in Abhängigkeit der Probentiefe dargestellt. Seto et al. [27] und Horodyský et al. [26] haben einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der (D,X)- zur (A,X)-Linie und der Leitfähigkeit von CdTe nachgewiesen. Die gemeinsame Darstellung (Abbildung 6.19) des berechneten  $\text{Cd}_i$ -Defektkonzentrationsprofils mit dem (D,X)- zu (A,X)-Verhältnis zeigt, dass die Umwandlung des Randbereiches von Te-reich zu Cd-reich einhergeht mit einer Veränderung der Leitfähigkeit von p-leitend zu n-leitend. Bei der hier diskutierten Messung bleibt das Intensitätsverhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie immer kleiner als eins.

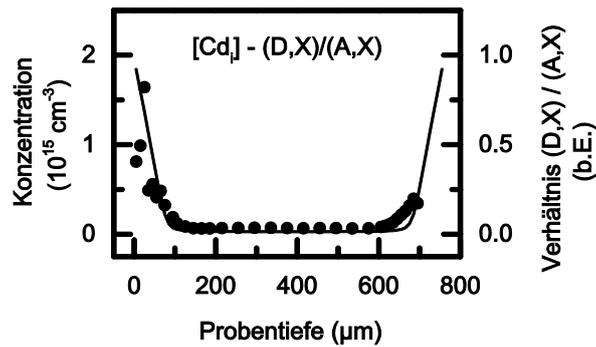


Abbildung 6.19: Das Profil des Verhältnisses von (D,X)- zu (A,X)-Intensität zusammen mit dem berechneten Konzentrationsprofil  $[Cd_i]$  der  $Cd_i$ -Defekte einer CdTe-Probe nach dem Tempern (Cd, 800 K, 120 min).

Anhand eines Radiotracerexperimentes an einer bis auf die Temperdauer gleich behandelten CdTe-Probe konnte gezeigt werden, dass mit der  $\mu$ PL-Technik das Konzentrationsprofil von Au in CdTe über das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie bestimmt werden kann. Darüber hinaus liefert die  $\mu$ PL-Technik mit dem Intensitätsprofil der DAP\*-Bande das Konzentrationsprofil der  $V_{Cd}$ -Defekte, und damit das Profil der Stöchiometrieabweichung. Anhand der (A,X)-Linie wurde der Verlauf einer natürlichen Verunreinigung der Kristalle, welche mit Hilfe einer GDMS-Analyse als Na identifiziert wurde, auf zwei mögliche Profilformen zurückgeführt. Da keine der beiden Möglichkeiten für das Na-Konzentrationsprofil ausgeschlossen werden kann, werden in den folgenden Kapiteln der Diskussion beide Profilformen diskutiert. Die in dieser Arbeit mit der  $\mu$ PL-Methode experimentell bestimmten Defektprofile zeigen eine gute Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Profilen. Insbesondere die simultane Messung von extrinsischen und intrinsischen Defektprofilen am selben Kristall ermöglicht den ausführlichen Vergleich mit dem Modell und damit die Bestätigung der zugrundeliegenden Annahmen (s. Kapitel 2.2). Inwiefern der für die Berechnungen in diesem Kapitel benutzte Parametersatz mit experimentellen und theoretischen Daten aus anderen Veröffentlichungen übereinstimmt, wird in Kapitel 6.2.3 diskutiert.

## 6.2.2 Zeitliche Entwicklung der Intensitätsprofile

In Kapitel 6.2.1 wurde gezeigt, dass die Intensitätsprofile von PL-Signalen Informationen über die Profile der Defektkonzentrationen liefern. Die dort gewonnenen Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen den PL-Signalen und den Defektkonzentrationen werden nun exemplarisch auf die in Kapitel 6.1.2 gezeigte Messreihe mit unterschiedlichen Temperdauern bei 750 K übertragen. Dazu wurden Simulationsrechnungen auf Basis des Modells aus Kapitel 2.2 angefertigt. Der Parametersatz, insbesondere die Diffusionskoeffizienten von  $Cd_i$ - und  $Au_i$ -Defekten, wurde so gewählt, dass berechnetes Au-Konzentrationsprofil und gemessenes (Au,X)-Intensitätsprofil gut übereinstimmen. Alle weiteren Defektprofile ergeben sich aus dieser Vorgabe. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise bezüglich der berechneten Profile ist in Kapitel 6.2.3 enthalten. Dort finden sich auch die für die

Zeitreihe bei 750 K verwendeten Simulationsparameter, sowie die Parameter sämtlicher Messreihen bei 800 K im Vergleich mit experimentell und theoretisch bestimmten Materialgrößen aus anderen Veröffentlichungen.

Die Asymmetrie der Intensitätsprofile der (Au,X)-Linie ermöglicht bei der Messreihe bei 750 K zusätzlich die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe. Dazu wird die Intensität der (Au,X)- auf die (A,X)-Linie normiert, um das Verhältnis der Konzentrationen zwischen den optisch aktiven Au- und Na-Atomen zu erhalten. Wie in Kapitel 3.1.4 diskutiert wurde, ist die auf diese Weise normierte Intensität der (Au,X)-Linie proportional zur Au-Konzentration, wenn die Konzentration der Na-Atome im betrachteten Bereich konstant ist. Mit der Skalierung auf die gesamte Au-Konzentration ergibt sich die absolute Au-Konzentration (s. Abbildung 6.20 und folgende), deren Tiefenabhängigkeit sehr gut mit einem berechneten Au-Konzentrationsprofil übereinstimmt. Die Probtiefe des Maximums wird bei dem berechneten Au-Profil von dem verwendeten Diffusionskoeffizienten der Cd<sub>i</sub>-Defekte bestimmt. Der Profilverlauf nach dem Maximum ist hauptsächlich von dem Diffusionskoeffizienten der Au<sub>i</sub>-Defekte in CdTe abhängig. In diesem Bereich der Probe ist die Na-Konzentration konstant und die Normierung der (Au,X)-Linie verlässlich. Im Randbereich der Probe, von der Probenoberfläche bis zum Maximum des Profils der normierten (Au,X)-Linie, ist die Proportionalität des PL-Signals zur Konzentration möglicherweise nicht gegeben, da sich neben der Konzentration der Au-Atome auch die der Na-Atome deutlich ändert. Eine mögliche Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Au-Profilen ist vermutlich sehr gering, da die im Folgenden diskutierten übrigen Intensitätsprofile sehr gut mit ihren korrelierten, berechneten Konzentrationsprofilen übereinstimmen. Die weiteren PL-Signale sind so skaliert, dass ihre Intensitätsprofile anschaulich mit den berechneten Konzentrationsprofilen des mit ihnen korrelierten Defektes dargestellt werden können. Die in den folgenden Abbildungen berechneten Profile basieren auf den Modellparametern, die in Kapitel 6.2.3 angegeben und diskutiert werden.

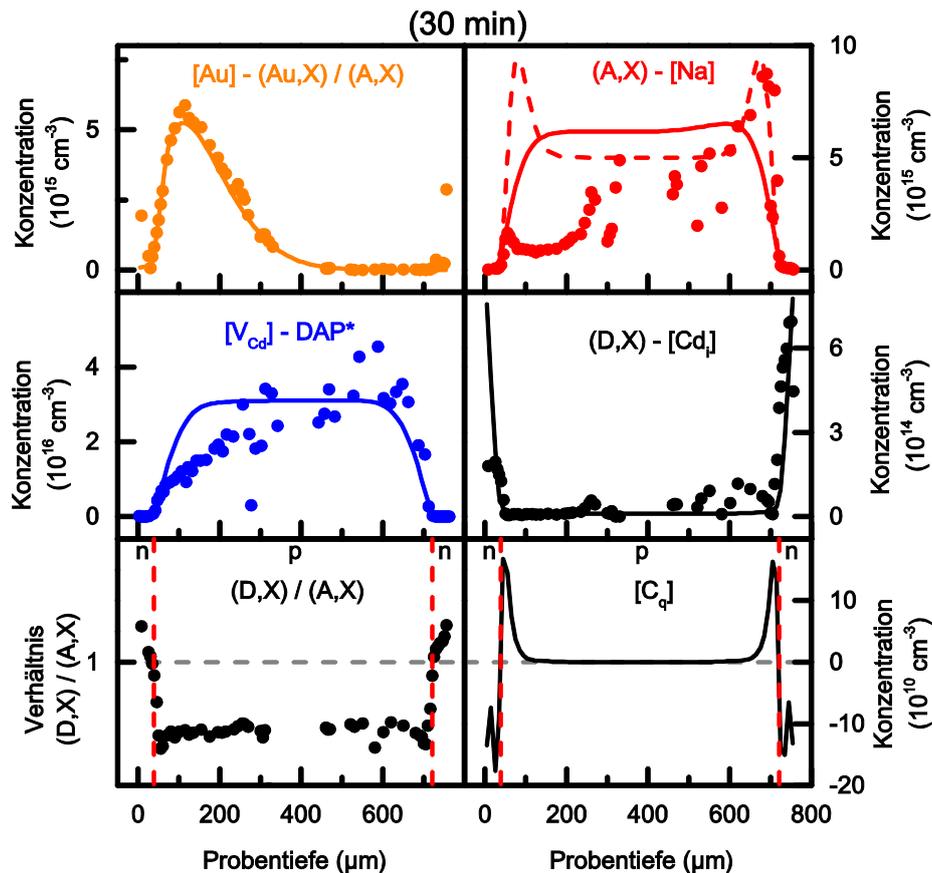


Abbildung 6.20: Intensitätsprofile der  $\mu\text{PL}$ -Messung mit berechneten Konzentrationsprofilen für Te-reiches CdTe nach Tempern unter Cd-Druck (750 K, 30 min). Das Verhältnis von (Au,X)- zu (A,X)-Linie wurde auf die implantierte Au-Dosis normiert. Die Maxima der übrigen Intensitäten wurden auf die Maxima der berechneten Konzentrationen skaliert. Für das Na-Konzentrationsprofil sind, wie in Kapitel 6.2.1 diskutiert, zwei mögliche Defektverteilungen dargestellt. Das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie ist zur besseren Sichtbarkeit des Profilverlaufes im Randbereich halblogarithmisch aufgetragen. Die rot gestrichelten Linien in den unteren Graphen markieren die Positionen der berechneten pn-Übergänge.

In Abbildung 6.20 sind die tiefenabhängigen Intensitätsprofile von PL-Signalen der in Kapitel 6.1.2 beschriebenen, mit Au dotierten und für 30 min unter Cd-Dampfdruck getemperten CdTe-Probe zusammen mit den berechneten Konzentrationsprofilen dargestellt. Das auf die (A,X)-Linie und die implantierte Au-Konzentration normierte Profil der (Au,X)-Linie stimmt sehr gut mit der berechneten Kurve des Au-Konzentrationsprofils überein. Im Vergleich mit dem nicht normierten (Au,X)-Profil in Abbildung 6.8 (S. 80) wird deutlich, dass die Normierung den Einfluss von Schäden an der gemessenen Bruchkante auf das gemessene Profil minimieren kann. Im normierten Fall treten nur geringe Schwankungen um die berechneten Konzentrationswerte auf. Das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie stimmt ebenfalls mit dem berechneten Konzentrationsprofil einer möglichen Na-Verunreinigung überein. Die in den Simulationsrechnungen gleichzeitig mit den Au-Fremdatomen diffundierenden Na-Atome sind dabei vor dem Tempern homogen in der Probe verteilt. Die in der Abbildung 6.20 bis Abbildung 6.22 als gestrichelte und durchgezogene rote Kurven eingezeichneten Na-Konzentrationsprofile stellen dabei die im letzten Unterkapitel

diskutierte Möglichkeit der Interpretation der (A,X)-Intensitätsprofile dar. Die Übereinstimmung bei niedrigen Probertiefen ist erwartungsgemäß nicht so gut, da die hohe Konzentration an Au-Atomen in diesem Bereich die Intensität aller anderen PL-Signale beeinflusst. Dies gilt ebenso für die DAP\*-Bande und die korrelierte  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration. Die Position des lokalen Maximums der (A,X)-Linie bei niedrigen Probertiefen ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Konzentrationsprofil.

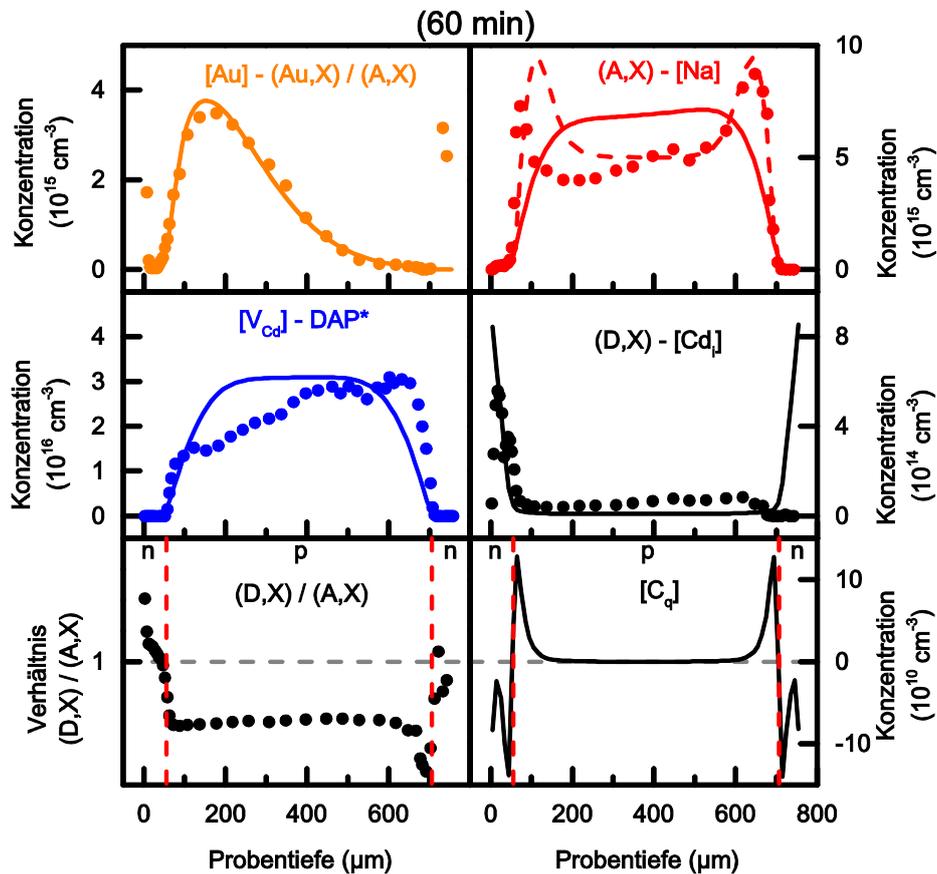


Abbildung 6.21: Intensitätsprofile der  $\mu\text{PL}$ -Messung mit berechneten Konzentrationsprofilen für Te-reiches CdTe nach 60 min Tempern unter Cd-Druck (750 K, 60 min). Das Verhältnis von (Au,X)- zu (A,X)-Linie wurde auf die implantierte Au-Dosis normiert. Die Maxima der übrigen Intensitäten wurden auf die Maxima der berechneten Konzentrationen skaliert. Für das Na-Konzentrationsprofil sind, wie in Kapitel 6.2.1 diskutiert, zwei mögliche Defektverteilungen dargestellt. Das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie ist zur besseren Sichtbarkeit des Profilverlaufes im Randbereich halblogarithmisch aufgetragen. Die rot gestrichelten Linien in den unteren Graphen markieren die Positionen der berechneten pn-Übergänge.

Die Intensitätsprofile der (A,X)-, DAP\*- und normierten (Au,X)-Linie zeigen nach 60 min Tempern unter Cd-Dampfdruck (Abbildung 6.21) die gleichen Übereinstimmungen und Abweichungen zu den berechneten Profilen wie nach 30-minütigem Tempern. Die Abweichung von (A,X)- und DAP\*-Linie sind für geringere Probertiefen aufgrund der homogeneren Verteilung der Au-Atome im Kristall nach 60 min geringer als nach 30 min. Nach 240 min ist die Asymmetrie nahezu vollständig aus den PL-Intensitätsprofilen verschwunden. Die Profile der (A,X)-Linie und der DAP\*-Bande geben den Konzentrationsverlauf der Defekte auch für Probertiefen  $< 350 \mu\text{m}$  wieder (s. Abbildung 6.22).

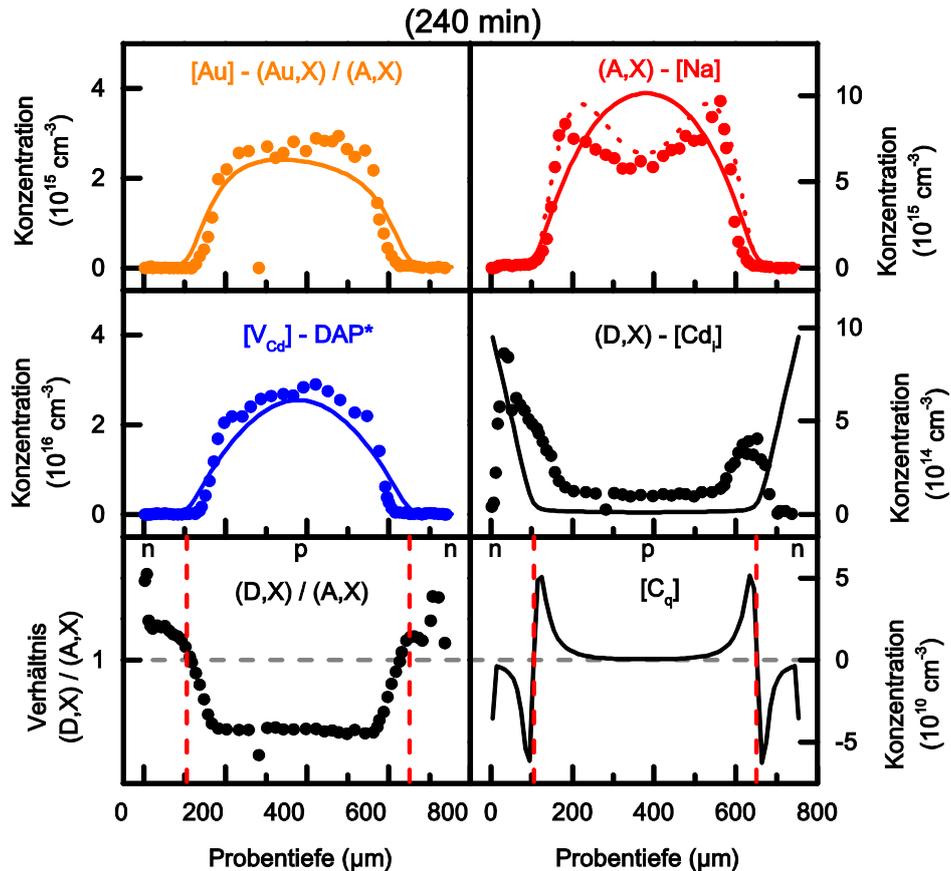


Abbildung 6.22: Intensitätsprofile der  $\mu$ PL-Messung mit berechneten Konzentrationsprofilen für Te-reiches CdTe nach Tempern unter Cd-Druck (750 K, 240 min). Das Verhältnis von (Au,X)- zu (A,X)-Linie wurde auf die implantierte Au-Dosis normiert. Die Maxima der übrigen Intensitäten wurden auf die Maxima der berechneten Konzentrationen skaliert. Für das Na-Konzentrationsprofil sind, wie in Kapitel 6.2.1 diskutiert, zwei mögliche Defektverteilungen dargestellt. Das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie ist zur besseren Sichtbarkeit des Profilverlaufes im Randbereich halblogarithmisch aufgetragen. Die rot gestrichelten Linien in den unteren Graphen markieren die Positionen der berechneten pn-Übergänge.

Der Verlauf der eindiffundierenden  $\text{Cd}_i$ -Defekte und die (D,X)-Intensität stimmen für die Temperdauern von 30 min und 60 min gut überein. Nach dem Tempern für 240 min zeigt sich eine deutliche Abweichung bezüglich der Eindringtiefe von ca. 100  $\mu\text{m}$ . Wie bei der in Kapitel 6.2.1 diskutierten Messung nach Tempern bei 800 K (Abbildung 6.18) kann ein indirekter Zusammenhang zwischen den eindiffundierenden  $\text{Cd}_i$ -Defekten und der Intensität der (D,X)-Linie festgestellt werden. Die nahezu identischen Verläufe der (D,X)- und (F,X)-Linienintensitäten (s. Kapitel 6.1.2, S. 81) machen deutlich, dass Donatoren in den defektarmen Randbereichen zurückbleiben.

Das Verhältnis der Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie ist bei der in diesem Kapitel diskutierten Probe nach allen Temperdauern (30 – 240 min) im Randbereich  $> 1$ . Nach Horodyský et al. ist ein solches Verhältnis mit n-leitendem CdTe korreliert, während (D,X)- zu (A,X)-Verhältnisse  $< 1$  auf p-leitend dotiertes Material schließen lassen [26]. Die von Horodyský et al. veröffentlichten Daten zu CdTe-Kristallen, die unter Cd-Dampfdruck getempert wurden, weisen bei einem Verhältnis von eins zwischen den Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie einen pn-Übergang auf, welcher mit der EBIC-

Methode (Electron-Beam-Induced Current) experimentell nachgewiesen wurde [26]. Auf dieser Grundlage zeigen die  $\mu$ PL-Messungen in Abbildung 6.20, Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22, dass nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck in der verwendeten CdTe-Probe pn-Übergänge entstanden sind und der Randbereich in n-leitend umgewandelt wurde. Zur Verdeutlichung des anhand von  $\mu$ PL-Messungen vermuteten pn-Übergangs wurde das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie halblogarithmisch aufgetragen und beim Wert eins eine graue Linie eingezeichnet.

Das von H. Wolf erstellte Programm zur Simulation von Diffusionsprofilen ermöglicht die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration  $C_q$  mit  $\rho = -e \times C_q$ , wobei  $\rho$  die Ladungsdichte und  $e$  die Elementarladung darstellen. Damit lässt sich die Position des pn-Übergangs bei der Diffusionstemperatur berechnen. Die Position des so ermittelten pn-Übergangs ist in Abbildung 6.20, Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22 sowohl bei der berechneten Ladungsträgerkonzentration, als auch im gemessenen Profil des Verhältnisses der Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie, als rot gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Position des rechnerisch ermittelten pn-Übergangs stimmt gut mit dem experimentell aus  $\mu$ PL-Messungen ermittelten pn-Übergang überein. Daran ist bemerkenswert, dass die Messungen bei einer Proben temperatur von 4 K und die Berechnungen für eine Diffusionstemperatur von 750 K durchgeführt wurden. Der Zustand beim Tempern wird damit beim Abkühlen schnell genug eingefroren.

An dieser Stelle wird nun diskutiert, warum das Verhältnis der Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie bei der Probe in diesem Kapitel pn-Übergänge andeutet, nicht aber bei der Probe in Kapitel 6.2.1. Beim dort dargestellten Experiment war das Intensitätsverhältnis, trotz eines Anstiegs in den Randbereichen, für alle Probertiefen kleiner als eins. Eine Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur ist unwahrscheinlich, da bei anderen CdTe-Proben nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 800 K pn-Übergänge mittels  $\mu$ PL-Messungen ermittelt werden konnten (s. Abbildung 11.23, S. 186). Es ist möglich, dass die Verunreinigung der Proben mit Fremdatomen variiert. Bei einem zu geringen Verhältnis der Gesamtkonzentrationen von Donatoren zu Akzeptoren im Probenmaterial bleibt eine höhere Konzentration von Akzeptoren im Randbereich zurück, als Donatoren zur Verfügung stehen. In diesem Fall liegt im Randbereich der Probe kein pn-Übergang vor, was im Widerspruch zu dem berechneten Profil der Ladungsträgerkonzentration steht. Dieser Widerspruch kommt daher, dass im Modell nicht alle Fremdatome berücksichtigt werden, die in realen Kristallen enthalten sein können. Die oben angesprochene Gesamtkonzentration der Dotieratome im Probenkristall ist kein Parameter, der im Modell verwendet wird. Daher kann die Simulationsrechnung keine verlässlichen Informationen über die genaue Dotierung der Proben liefern, wenn neben den berücksichtigten Fremdatomen weitere in ausreichender Konzentration enthalten sind.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass zwar ein pn-Übergang im Randbereich vorliegt, so wie in den Simulationsrechnungen gefordert, dieser aber nicht durch die  $\mu$ PL-Technik sichtbar gemacht werden kann. Als Ursache dafür kommen Beschädigungen der Bruchkante infrage. Nach dem Brechen der Probe zur Erzeugung der zu messenden Oberfläche wurden häufig strukturelle Schäden festgestellt (s. Kapitel 5.3). Guergouri et

al. haben über eine Abnahme der Konzentration von elektrisch und optisch aktiven Donatoren an CdTe-Oberflächen berichtet, wenn zusätzliche Mikrorisse in die Kristalloberfläche gebracht wurden [136]. Um den Einfluss von Oberflächendefekten zu verringern, wurden in der vorliegenden Arbeit mehrere Messungen an verschiedenen Stellen des Kristalls durchgeführt. Es wurde keine Probe weiter vermessen, bei der diese Mehrfachmessungen signifikante Abweichungen im Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie aufgewiesen haben. Der Einfluss von Mikrorissen auf das PL-Signal kann zwar nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, ist jedoch unwahrscheinlich. Eine unterschiedliche Abhängigkeit der Intensitäten von (D,X)- und (A,X)-Linie von der Anregungsleistung führt abhängig von den Anregungsbedingungen zu einer Verzerrung des Intensitätsverhältnisses (s. Kapitel 3.1.4).

Die  $\mu$ PL-Messreihe an CdTe nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 750 K zeigt eine Übereinstimmung der Intensitätsprofile der unterschiedlichen Linien mit den berechneten Konzentrationsprofilen der jeweils korrelierten Defekte. Insbesondere das Au-Konzentrationsprofil und die vom Diffusionsmodell in Kapitel 2.2 geforderten pn-Übergänge zeigen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Das Zustandekommen des Parametersatzes für die Simulationsrechnungen, der für alle in diesem Kapitel dargestellten berechneten Profile identisch ist, wird im folgenden Kapitel erklärt.

### 6.2.3 Interpretation der Simulationsparameter

In der Diskussion in den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 wurden Intensitätsprofile von PL-Signalen zusammen mit berechneten Konzentrationsprofilen der korrelierten Defekte dargestellt und diskutiert. Die dort gezogenen Schlussfolgerungen setzen voraus, dass die bei den Simulationsrechnungen verwendeten Parametersätze mit theoretischen und experimentellen Werten aus der Literatur verträglich sind. Diese Verträglichkeit wird in diesem Kapitel gezeigt.

Das von H. Wolf entwickelte Programm zur Simulation von Diffusionsprofilen in CdTe erlaubt die gleichzeitige Berücksichtigung von keinem, einem oder zwei Fremdatomen. Für Radiotracerexperimente wurden bisher nur Berechnungen mit einem Fremdatom, dem jeweils verwendeten Radiotracer, veröffentlicht. Für diese Arbeit sind Simulationsrechnungen sowohl mit einem als auch zwei Fremdatomen durchgeführt worden. Die Berechnungen mit einem Fremdatom haben dieselben Voraussetzungen wie die Berechnungen zu den Radiotracerexperimenten. Damit können zum einen mögliche quantitative Unterschiede der  $\mu$ PL-Experimente zu den Radiotracerexperimenten anhand der Materialparameter aufgezeigt werden. Zum anderen zeigen die Berechnungen mit zwei Fremdatomen, welchen Einfluss das weitere Fremdatom auf die berechneten Profilformen hat.

Zunächst wird die verwendete Vorgehensweise zur Anpassung der Parameter beschrieben, um die Simulationsrechnungen mit den gemessenen Profilen in bestmögliche Übereinstimmung zu bringen. Den Ausgangspunkt der Berechnungen bildet

der in der Dissertation von J. Kronenberg benutzte Parametersatz, mit dem die Konzentrationsprofile von Radiotracermessungen anhand des Diffusionsmodells (s. Kapitel 2.2) erklärt wurden [21]. Diskussionen dieser Ausgangs-Parametersätze, welche für die Berechnung von Uphill-Diffusionsprofilen verwendet werden, sind von F. Wagner, H. Wolf und J. Kronenberg im Vergleich mit Materialgrößen aus weiteren Veröffentlichungen durchgeführt worden [13,17,21]. Die Diskussion an dieser Stelle fokussiert sich daher auf die Unterschiede und Übereinstimmungen der hier verwendeten Parameter mit denen aus den oben genannten Veröffentlichungen.

Das wichtigste und bei den Simulationen mit einer Verunreinigung einzige Profil, an welches das berechnete Profil der korrelierten Defekte angepasst wurde, ist das Profil der (Au,X)-Linie. Die Tiefe der Verarmungszone des berechneten Au-Diffusionsprofils wurde über den Diffusionskoeffizienten der  $\text{Cd}_i$ -Defekte  $D(\text{Cd}_i)$  variiert. Die Symmetrie des Au-Profiles zur Probenmitte im Fall der Messreihen bei 800 K und die Asymmetrie der Au-Profile bei 750 K werden von dem Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe  $D(\text{Au})$  bestimmt. Da Diffusionskoeffizienten, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, temperaturabhängig sind, werden die Parametersätze für unterschiedliche Temperaturen getrennt voneinander diskutiert. Die Ausgangswerte der Formations- und Ionisationsenergien von  $\text{Cd}_i^-$ ,  $\text{Au}_i^-$  sowie  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten, sowie der Diffusionskoeffizient der  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte  $D(V_{\text{Cd}})$  wurden unverändert von Kronenberg [21] übernommen, um die simulierten Profile an die  $\mu\text{PL}$ -Messungen anzupassen. Die Parameter des zweiten Fremdatoms Na werden an späterer Stelle in diesem Kapitel diskutiert. Nach Kronenberg [21] kann die Tiefe im Kristall, bei welcher der Konzentrationsanstieg von Uphill-Diffusionsprofilen liegt, bei den Simulationen nicht nur über den Diffusionskoeffizienten  $D(\text{Cd}_i)$ , sondern auch über die Anfangsstöchiometrieabweichung  $\Delta C_{\text{ini}}$  des Kristalls beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurde  $\Delta C_{\text{ini}}$  im Hinblick auf die Vorbehandlung der Probenkristalle auf den Wert gesetzt, der dem maximal Te-reichen Zustand bei der Diffusionstemperatur entspricht. Methoden zur Berechnung von  $\Delta C_{\text{ini}}$  werden von Grill und Berding in [46,57] angegeben. Neben den bisher aufgezählten Materialgrößen kann bei der Simulationsrechnung berücksichtigt werden, dass Fremdatome aus dem Kristall ausdiffundieren. In den Dissertationen von Wagner und Kronenberg wurde jedoch festgestellt, dass während des Temperns unter Cd-Dampfdruck in den meisten Fällen nur eine unbedeutende Menge der Radiotracer ausdiffundiert [13,21]. Daher wird die Gesamtkonzentration der Fremdatome im Kristall als konstant angenommen.

#### *Simulationen mit einem Fremdatom*

In Tabelle 6.1 ist der für die Simulationsrechnungen für Kapitel 6.2.2 verwendete Parametersatz für eine Diffusionstemperatur von 750 K enthalten. Die gesamte Zeitreihe wurde mit demselben Parametersatz berechnet. Ebenso sind die einzigen mit der Radiotracer-Methode für  $^{24}\text{Na}$  bestimmten Parameter bei 750 K in Tabelle 6.1 enthalten [21].

Tabelle 6.1: Modellparameter für Simulationsberechnungen mit einem Fremdatom für eine Diffusionstemperatur von 750 K. Bei der Radiotracermessung von J. Kronenberg wurde (radioaktives)  $^{24}\text{Na}$  verwendet [21], bei den  $\mu\text{PL}$ -Experimenten (stabiles)  $^{197}\text{Au}$ .

Methoden- Traceratom A	$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D(\text{V}_{\text{Cd}})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D(\text{A})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\Delta F(\text{A})$ (eV)	$E_a(\text{A})$ (eV)	$\Delta C_{\text{ini}}$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
<b>Radiotracer</b> $\text{A} = ^{24}\text{Na}$ [21]	25	0.5	> 100	< 1.3	0.5	-3.3
<b><math>\mu\text{PL}</math></b> $\text{A} = \text{Au}$	10	0.5	6.5	< 1.3	0.5	-3.3

Für die Simulationsrechnungen relevante physikalische Größen sind die Diffusionskoeffizienten  $D$ , Bildungsenergien  $\Delta F$  und Ionisierungsenergien  $E_a$  der relevanten Defekte sowie die Stöchiometrieabweichung des CdTe-Kristalls vor dem Diffusionstempem  $\Delta C_{\text{ini}}$  (s. Kapitel 2.2). Die meisten Parameter der Simulationsrechnungen für die Anpassung an die  $\mu\text{PL}$ -Messdaten nach Tempem bei 750 K stimmen mit denen aus der Dissertation von J. Kronenberg überein. Unterschiede gibt es bei den Diffusionskoeffizienten der Fremdatome und der  $\text{Cd}_i$ -Defekte. Dass Au- und Na-Atome unterschiedlich schnell in CdTe diffundieren war zu erwarten. Während im Fall des Radiotracerexperiments ein zur Probenmitte symmetrisches Profil gemessen wurde, waren die Au-Atome noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristall. Dies erlaubte die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe zu  $6.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , während für den Diffusionskoeffizienten der Na-Atome nur eine untere Grenze bestimmbar ist. In der Literatur gibt es keine dem Autor bekannten Messdaten für den Diffusionskoeffizienten von Au in Te-reichem CdTe bei 750 K. In Kapitel 7 wird die Diffusivität von Au in Te-reichem CdTe ausführlich diskutiert. Beim Diffusionskoeffizienten der  $\text{Cd}_i$ -Defekte ist die Abweichung nicht zu erwarten. Mit der Variation von  $D(\text{Cd}_i)$  wird die Probtiefe verändert, in welcher der Konzentrationsanstieg des Gruppe-I-Elementes stattfindet. Diese Probtiefe hängt, wie bereits in der Dissertation von J. Kronenberg diskutiert wurde [21], ebenfalls von der Konzentration der Te-Präzipitate und der tatsächlichen Stöchiometrieabweichung des verwendeten Probenkristalls ab. Beide Faktoren wurden bei der Simulationsrechnung nicht berücksichtigt, da keine quantitativen Informationen über beide Größen verfügbar sind und eine zusätzliche Variation dieser Parameter redundant zur Variation von  $D(\text{Cd}_i)$  ist. Eine Abweichung der Diffusionskoeffizienten  $D(\text{Cd}_i)$  bei den rechnerisch angepassten Radiotracer- und  $\mu\text{PL}$ -Experimenten um einen Faktor von 2.5 ist gut verträglich, wenn eine Streuung von  $D(\text{Cd}_i)$  bei Radiotracerexperimenten bei 800 K um den Faktor 7 berücksichtigt wird (s. Tabelle 6.2) [21]. Bei diesen Experimenten wäre bei exakt gleichen Probenzuständen vor dem Diffusionstempem derselbe Diffusionskoeffizient zu erwarten. Die Variation von  $D(\text{Cd}_i)$  ist demnach ein Zeichen für die Unterschiede zwischen den vorbehandelten CdTe-Kristallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Simulationsrechnungen für Messdaten von  $\mu\text{PL}$ -Experimenten an CdTe: Au, als auch für Messdaten von nominell undotiertem

CdTe nach Tempern bei 800 K durchgeführt. Für CdTe:Au konnte für die berechneten Konzentrationsprofile von Au- und  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten, wie in den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 an einzelnen Messungen gezeigt, mit den jeweils korrelierten PL-Intensitätsprofilen eine gute Übereinstimmung erreicht werden. Für nominell undotierte Proben diente, neben dem DAP\*-Profil für die  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration, das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie als Referenz für das berechnete Na-Konzentrationsprofil. Die Konzentration der Na-Atome wird für die rechnerische Anpassung des Profils als konstant im Probeninneren mit Verarmungszonen am Probenrand angenommen. Die bei der Simulation der  $\mu\text{PL}$ -Daten verwendeten Parameter sind im Vergleich mit Werten aus der Dissertation von J. Kronenberg in Tabelle 6.2 zu finden. Dem Modell nach ist es für die Eindringtiefe der  $\text{Cd}_i$ -Defekte und den damit korrelierten Wert  $D(\text{Cd}_i)$  irrelevant, welches Gruppe-I-Element in CdTe implantiert wurde. Daher sind die Resultate der Experimente aus der Dissertation von Kronenberg [21] unabhängig vom verwendeten Radiotracer in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Modellparameter für Simulationsberechnungen mit einem Fremdatom für eine Diffusionstemperatur von 800 K. Bei den Radiotracermessungen von J. Kronenberg wurden verschiedene Radiotracer verwendet [21]. Die  $\mu\text{PL}$ -Experimente wurden an mit stabilem Au dotierten sowie undotierten CdTe-Kristallen durchgeführt.

Traceratom A	$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D(V_{\text{Cd}})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D(A)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\Delta F(A)$ (eV)	$E_a(A)$ (eV)	$\Delta C_{\text{ini}}$ ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
<b>Radiotracer</b>						
<b>[21]</b>						
$A = {}^{193}\text{Au},$ ${}^{24}\text{Na}, {}^{103}\text{Pd},$ ${}^{111}\text{Ag}, {}^{67}\text{Cu}$	2.5 - 55	0.5	> 100	< 1.3	< 0.6	-6.5
<b><math>\mu\text{PL}</math></b> <b>A = Au</b>	1 - 120	0.5	> 50	< 1.3	0.5	-6.5
<b><math>\mu\text{PL}</math></b> <b>undotiert</b> <b>A = Na</b>	0.1 - 40	0.5	> 50	< 1.3	0.5	-6.5

Die meisten Simulationsparameter mussten, ausgehend von den Daten aus Radiotracermessungen, für eine Anpassung der  $\mu\text{PL}$ -Experimente bei 800 K nicht verändert werden. Bei den Rechnungen hat sich für den Diffusionskoeffizienten von Au gezeigt, dass sich mit  $D(\text{Au}) = 50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  nach einer Temperdauer von 60 min ein zur Probenmitte symmetrisches Konzentrationsprofil einstellt. Die Werte für  $D(\text{Cd}_i)$  variieren bei den anhand von Radiotracerexperimenten angepassten Simulationsrechnungen um mehr als eine Größenordnung, und bei den  $\mu\text{PL}$ -Experimenten um mehr als zwei Größenordnungen. Der Bereich für  $D(\text{Cd}_i)$ -Werte aus Radiotracerexperimenten liegt innerhalb des Bereiches, der bei den  $\mu\text{PL}$ -Experimenten genutzt wurde. Die Parametersätze, die anhand von Daten aus unterschiedlichen Messmethoden erzeugt

wurden, sind gut verträglich, abgesehen von der deutlich größeren Streuung von  $D(\text{Cd}_i)$  bei den  $\mu\text{PL}$ -Experimenten.

Um die Ursache der Variation von  $D(\text{Cd}_i)$  über mehr als zwei Größenordnungen zu klären, sind in Tabelle 6.3 die Werte für  $D(\text{Cd}_i)$  angegeben, die für Simulationsrechnungen zu einer Messreihe an einem einzigen Kristall verwendet wurden. Alle übrigen Parameter stimmen mit den in Tabelle 6.2 angegebenen Werten überein. Die aus dem ersten Temperschnitt resultierenden Konzentrationsprofile der Defekte dienten als Ausgangszustand für den nächsten Simulationsschritt, der einem 30-minütigen Tempervorgang entspricht. Das Resultat dieser Berechnung entspricht den Profilen nach 90 min Gesamttemperaturdauer. Für die Anpassungen der Messungen nach 120 min und 150 min Gesamttemperaturdauer wurde analog vorgegangen.

Tabelle 6.3: Werte für  $D(\text{Cd}_i)$  durch Anpassen der berechneten Konzentrationsprofile an  $\mu\text{PL}$ -Intensitätsprofile der (Au,X)-Linie, die aus einer Messreihe stammen, die mit einer einzigen Probe (025) durchgeführt wurde.

Temperaturdauer $t$ (min)	1 - 60	60 - 90	90 - 120	120 - 150
$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	1	20	20	120

Die sukzessive Anpassung der berechneten an die gemessenen Defektprofile erforderte in diesem Beispiel eine deutliche Erhöhung der Diffusivität der  $\text{Cd}_i$ -Defekte um mehr als zwei Größenordnungen. Die Eindiffusion von Cd-Atomen erfolgt zunächst sehr langsam. Für die folgenden zwei Schritte bleibt die Diffusion auf einem Niveau, das mit den Literaturdaten aus Tabelle 6.2 gut verträglich ist. Für den letzten Schritt der Simulationsrechnungen muss  $D(\text{Cd}_i)$  deutlich erhöht werden, um das Konzentrationsprofil an das (Au,X)-Profil anzupassen. Bei der letzten Messung haben sich die Intensitätsprofile aller PL-Signale außer der (Au,X)-Linie deutlich verändert (s. Kapitel 6.1.1), so dass die Anpassung des Konzentrationsprofils anhand der PL-Signale problematisch ist. Der anhand dieser Messung bestimmte Wert für  $D(\text{Cd}_i)$  ist demnach nicht verlässlich und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Für die Anpassung der berechneten Konzentrationsprofile an  $\mu\text{PL}$ -Messreihen mehrerer Proben nach Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 800 K wurde für den ersten Simulationsschritt ein deutlich niedrigerer Diffusionskoeffizient der  $\text{Cd}_i$ -Defekte im Vergleich zu folgenden Temperschnitten verwendet. J. Kronenberg hat es in seiner Dissertation als unwahrscheinlich bezeichnet, dass sich  $D(\text{Cd}_i)$  in CdTe bei gleicher Temperatur verändert, sondern dass ein solches Ergebnis ein Anzeichen dafür ist, dass sich etwas anderes geändert hat [21]. In seiner Arbeit werden die unterschiedlichen Eindringtiefen der Cd-Atome bei unterschiedlichen Proben mit der Existenz von Te-Präzipitaten und unterschiedlichen Stöchiometrieabweichungen im Probenmaterial vor dem Diffusionstempern erklärt. Eine sich mit der Probentiefe ändernde Stöchiometrieabweichung nach der Vorbehandlung ist als Begründung an dieser Stelle nicht sinnvoll, da die damit einhergehenden Inhomogenitäten bei den  $\mu\text{PL}$ -Messungen, die bei jeder Probe vor dem Diffusionstempern durchgeführt wurden, beobachtet worden wären. Die

PL-Signale waren nach der Vorbehandlung jedoch über die gesamte Probertiefe konstant (s. Kapitel 6.1.1). Mit der  $\mu$ PL-Methode nicht nachweisbar sind Präzipitate. Diese können, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, als Senken oder Quellen von Punktdefekten wirken. Eindiffundierende Cd-Atome können von Te-Präzipitaten eingefangen werden. Dieser Prozess wurde bei den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt. Die resultierende Verlangsamung kann aber durch Anpassung von  $D(\text{Cd}_i)$  kompensiert werden. Cd-Senken wie Te-Rückstände auf der Oberfläche oder Präzipitate unter der Oberfläche, welche die eindiffundierenden Cd-Atome zu Beginn einfangen und dadurch aufgelöst werden, können dagegen den beobachteten Effekt gut erklären. Die in einigen Fällen beobachteten Veränderungen an den Oberflächen der CdTe-Kristalle nach dem Te-Tempem im Rahmen der Vorbehandlung unterstützen diese Vermutung. Nach dieser Argumentation geben die niedrigen  $D(\text{Cd}_i)$ -Werte des ersten Simulationsschrittes keine Informationen über die Defektkonzentration im Inneren des Kristalls. Die Werte für  $D(\text{Cd}_i)$  der übrigen Simulationsrechnungen für  $\mu$ PL-Messungen an mit Au-Atomen dotierten oder nominell undotierten CdTe-Kristallen nach dem Tempem unter Cd-Dampfdruck liegen zwischen  $10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Bereich für  $D(\text{Cd}_i)$  stimmt gut mit den anhand von Radiotracerexperimenten berechneten Werten aus der Dissertation von J. Kronenberg [21] überein (s. Tabelle 6.2).

Von Belas et al. wurde ein zu dieser Arbeit entgegengesetzter Effekt beobachtet, nämlich ein mit zunehmender Tempedauer langsames Voranschreiten der Probertiefe, in welcher der p-leitend dotierte CdTe-Kristall in n-leitendes Material umgewandelt worden ist. Die Verlangsamung der Umwandlung wurde mit sich auflösenden Te-Präzipitaten begründet [24]. Der in dieser Arbeit beobachtete „Beschleunigungseffekt“ könnte in analoger Weise von sich auflösenden Cd-Präzipitaten verursacht werden. Diese wirken dann als interne Quellen für  $\text{Cd}_i$ -Defekte, wodurch die Umwandlung von Te-reich zu Cd-reich beschleunigt würde. Dem Autor ist jedoch keine Veröffentlichung bekannt, die einen derartigen Effekt nahe legt. Darüber hinaus sind nach den Angaben der Züchter und nach der Vorbehandlung zu Te-reichem Material bei den verwendeten Proben keine Cd-Präzipitate zu erwarten.

In dieser Arbeit wurde bisher angenommen, dass die Defektverteilungen in den Proben nach der Vorbehandlung homogen sind. In Abhängigkeit der Probertiefe wird dieser Zustand exemplarisch an einer oder zwei Stellen im Kristall überprüft. Da aufgrund der Methode keine vollständige Untersuchung des Kristalls auf laterale Homogenität möglich ist, können Inhomogenitäten nicht sicher ausgeschlossen werden. Diese können zu einer unterschiedlich schnellen Umwandlung von Te-reicher zu Cd-reicher Stöchiometrieabweichung in verschiedenen Bereichen des Kristalls führen, vergleichbar zu den Unterschieden zwischen verschiedenen Probenkristallen. Die willkürliche Wahl von Messpositionen nach den aufeinander folgenden Temperschritten, die unterschiedliche Ausgangszustände aufweisen, könnte den oben diskutierten Effekt erklären. Hier nicht gezeigte, an einigen Bruchkanten durchgeführte, horizontale  $\mu$ PL-Scans geben keine Hinweise auf derartige Inhomogenitäten.

Es gibt in der Literatur Hinweise [51], dass unterschiedliche Fremdatomkonzentrationen, z.B. von Cu [137], Au und Al [138], einen signifikanten Einfluss auf die Selbstdiffusion von Cd in CdTe haben. Bei der Dotierung mit Au wurde eine Verdreifachung der Selbstdiffusion bei 1030 K beobachtet. Allerdings war die dafür notwendige Defektkonzentration mit  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mehrere Größenordnungen höher als im hier verwendeten Material. Der Einfluss der Dotierung unter den vorliegenden Bedingungen auf die Eindiffusion von Cd-Atomen ist deshalb als gering anzunehmen.

Auch wenn es das Modell grundsätzlich zulässt, wurde nicht zwischen den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Ladungszustände der  $\text{Cd}_i$ -Defekte unterschieden, da es keine experimentellen Daten dazu gibt. Nach den in der Literatur angegebenen Ionisierungsenergien von  $\text{Cd}_i$ -Atomen ist zu erwarten, dass diese nur als zweifach geladene Donatoren vorliegen [46]. Der Diffusionskoeffizient  $D(\text{Cd}_i)$  stimmt dann mit  $D(\text{Cd}_i^{2+})$  überein. Von Kröger und Shaw [139] gibt es basierend auf der Auswertung von Selbstdiffusionskoeffizienten in dotierten wie undotierten CdTe-Kristallen Abschätzungen für  $D(\text{Cd}_i^{2+})$  von  $13 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $50 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 800 K, sowie  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei 750 K. Die auf der Grundlage der hier vorliegenden  $\mu\text{PL}$ -Messungen bestimmten Daten stimmen sowohl mit den Radiotracerexperimenten als auch mit den Daten von Kröger und Shaw gut überein.

#### *Simulationen mit zwei Fremdatomen*

Im Gegensatz zu Radiotracerexperimenten kann bei den  $\mu\text{PL}$ -Messungen nicht nur das Profil des implantierten Fremdatoms, sondern auch das Verhalten der bereits im Material vorhandenen Na-Verunreinigungen anhand der (A,X)-Linie beobachtet und mit Simulationsrechnungen angepasst werden. Als Ausgangszustand wurde eine homogene Na-Verteilung mit der in der GDMS-Analyse (s. Kapitel 4.1.10) gemessenen Konzentration von  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Da, wie in Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 diskutiert, das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie nicht eindeutig mit einem Konzentrationsprofil der zugeordneten Na-Defekte identifiziert werden kann, wurden in Simulationsrechnungen beide vorgestellten Möglichkeiten angepasst. Die Werte für  $D(\text{Au})$ , sowie  $\Delta C_{ini}$  und  $V_{\text{Cd}}$  sind dieselben wie bei den Rechnungen, die kein zusätzliches Fremdatom berücksichtigen (s. Tabelle 6.2). An dieser Stelle werden die Modellrechnungen mit zwei Fremdatomen am Beispiel der Messdaten von Au dotiertem CdTe nach Tempern bei 750 K unter Cd-Dampfdruck vorgestellt (s. Kapitel 6.2.2). Die Berechnungen für eine Diffusionstemperatur von 800 K liefern analog mit höheren Diffusionskoeffizienten qualitativ gleiche Resultate und werden daher nicht gezeigt.

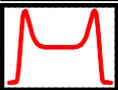
Für die Anpassung an die  $\mu\text{PL}$ -Daten wird das Na-Konzentrationsprofil zunächst mit einem Verlauf analog zum Au-Konzentrationsprofil angepasst, also mit konstanter Konzentration im Probeninneren und Verarmungszonen am Probenrand.

Dazu sind für die Profilberechnung eine ausreichend hohe Diffusivität  $D(\text{Na}_i)$ , eine geringe Ionisationsenergie  $E_a(\text{Na}_i)$  und eine geringe Formationsenergie für den Zwischengitterplatz  $\Delta F(\text{Na}_i)$  anzunehmen. Mit den in der ersten Zeile von Tabelle 6.4

angegebenen Werten liegen Na-Atome damit in CdTe bei der Diffusionstemperatur von 750 K, als bewegliche, einfach positiv geladene, interstitielle Defekte vor und erfüllen die notwendigen Bedingungen für die Entstehung des Uphill-Diffusionsprofils (s. Kapitel 2.2). Diese Werte sind in Übereinstimmung mit den Radiotracerexperimenten mit  $^{24}\text{Na}$  (s. Tabelle 6.1) [21].

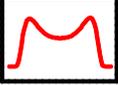
Um bei den Simulationsrechnungen eine Defektverteilung von Na zu erhalten, bei der sich Na-Atome in hohen Konzentrationen in der Probentiefe ansammeln, in welcher sich der Konzentrationsanstieg des Au-Profils befindet, werden in dieser Arbeit zwei Möglichkeiten diskutiert. Ausgehend von dem Uphill-Diffusionsprofil, wie es Au-Atome zeigen, wurde zunächst über die Variation eines einzigen Parameters ein Na-Profil erzeugt, welches qualitativ mit dem Verlauf des (A,X)-Intensitätsprofils übereinstimmt. Zur quantitativen Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Profilen war die Anpassung der Diffusionskoeffizienten  $D(\text{Cd}_i)$  und  $D(\text{Na}_i)$  erforderlich. Die Simulationsparameter für das Ausgangsprofil, der qualitativen sowie der quantitativen Übereinstimmung mit dem (A,X)-Profil sind für beide Möglichkeiten zur Erzeugung des Konzentrationsprofils in je einer Tabelle angegeben. In Tabelle 6.4 wird eine höhere Bildungsenergie für  $\text{Na}_i$  im Vergleich zum Ausgangsprofil angenommen. Dies bedeutet, dass Na bei der Diffusion nicht ausschließlich interstitiell eingebaut ist, d.h. auch während der Diffusion liegt ein signifikanter Anteil substitutionell eingebauter Na-Atome vor. Für die quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Profilen war in diesem Fall eine geringfügige Veränderung des  $D(\text{Cd}_i)$ -Wertes notwendig.

Tabelle 6.4: Parameter für die Modellrechnungen unter Berücksichtigung eines zweiten Fremdatoms mit unterschiedlichen Defektverteilungen bei 750 K.

Profilform	$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$D(\text{Na}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\Delta F(\text{Na}_i)$ (eV)	$E_a(\text{Na}_i)$ (eV)
	13	20	< 1.3	0.4
	13	20	1.8	0.4
	9.5	20	1.8	0.4

Ein mit dem Intensitätsprofil der (A,X)-Linie übereinstimmendes Konzentrationsprofil von Na kann ebenfalls berechnet werden, indem angenommen wird, dass  $\text{Na}_i$ -Defekte bei der Diffusionstemperatur ungeladen sind und nicht der Drift im elektrischen Feld unterliegen. Um die in der letzten Zeile von Tabelle 6.5 sichtbar schmalere Konzentrationsmaxima in Übereinstimmung mit dem (A,X)-Profil zu erhalten, wurde die Diffusivität von  $\text{Na}_i$  um eine Größenordnung geringer gewählt, als beim ursprünglichen Profil mit konstanter Na-Konzentration im Probeninneren.

Tabelle 6.5: Parameter für die Modellrechnungen unter Berücksichtigung eines zweiten Fremdatoms mit unterschiedlichen Defektverteilungen bei 750 K. Für Profile zwei und drei wird das interstitiell eingebaute  $\text{Na}_i^0$  als ungeladen angenommen.

	$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D(\text{Na})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\Delta F(\text{Na})$ (eV)	$E_a(\text{Na})$ (eV)
	13	20	< 1.3	0.4
	13	20	< 1.3	–
	11	2	< 1.3	–

Die berechneten Konzentrationsprofile für Na zeigen, dass das verwendete Modell für die Diffusion von Gruppe-I-Elementen in CdTe die Ansammlung von Na-Atomen an den Profilkanten beschreiben kann. Das Problem, welches Konzentrationsprofil nach dem Diffusionstempern tatsächlich vorliegt, kann anhand der Simulationsparameter dennoch nicht gelöst werden. In der Literatur wurden keine experimentellen Daten zu Diffusionskoeffizient, Formations- oder Ionisierungsenergie für interstitiell in CdTe eingebautes Na gefunden.

## 7 Diffusion von Au in Te-reichem CdTe

### 7.1 Literatur

Über die Diffusion von Au-Fremdatomen in CdTe ist in der Literatur mehrfach berichtet worden. Die Au-Diffusion in CdTe wurde von Akutagawa et al. [36] bei 1173 K untersucht, und dabei eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Stöchiometrieabweichung festgestellt. Der Diffusionskoeffizient ist demnach in Cd-reichem Material um zwei Größenordnungen kleiner als im Te-reichen. Die von Akutagawa [36] veröffentlichten Experimente wurden an Proben durchgeführt, die während der Zucht (Bridgman-Verfahren) oder danach, mittels 10  $\mu\text{m}$ -dicken Au-Filmen, mit Au dotiert wurden [36]. Die Au-Konzentration in den Proben lag deshalb nahe der Löslichkeitsgrenze, welche, abhängig von der Stöchiometrieabweichung, in dessen Arbeit mit  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  angegeben wird ( $T = 1173 \text{ K}$ ) [36]. Mittels RBS-Messungen entlang einer schräg geschliffenen Probenoberfläche wurden über eine effektive Probentiefe von bis zu 0.15 mm Au-Anteile im Probenmaterial gemessen [36]. Die Probe wurde mittels Cd- oder Te-Dampfdruck während des Temperns in den jeweiligen maximal Cd- oder Te-reichen Zustand gebracht [36].

Von Teramoto und Takayanagi [140] und Hage-Ali [141] wurde die Diffusion von Au im Bereich von 1273 – 873 K und 723 – 473 K untersucht, allerdings nicht im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Stöchiometrieabweichung. Die Resultate von Akutagawa [36] und Teramoto [140] sind miteinander verträglich, d.h. der Diffusionskoeffizient aus [140] bei 1173 K liegt zwischen denen für Cd-reiches bzw. Te-reiches Material [36]. Die in dieser Arbeit (s. Kapitel 6) und von Wolf et al. [17] beobachtete Uphill-Diffusion von Au in CdTe bei 800 K (s. Kapitel 2.2.5) ist jedoch nicht mit den Ergebnissen von Teramoto [140] verträglich. Hier besteht eine Diskrepanz von mehr als vier Größenordnungen zwischen den Diffusionskoeffizienten. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Abhängigkeit der Diffusivität von der Stöchiometrieabweichung in den CdTe-Proben. Die (schnelle) Uphill-Diffusion findet in Te-reichem CdTe statt, während Teramoto und Takayanagi in ihren, vermutlich Cd-reichen, Proben einen langsameren Diffusionsprozess gemessen haben. Teramoto und Takayanagi [140] haben mit Bridgman-Verfahren gezüchtete, p-typ dotierte CdTe-Kristalle über das Aufbringen von radioaktiven Au-Filmen dotiert. Bis zu 80  $\mu\text{m}$  breite Diffusionsprofile wurden per Autoradiographie [142] gemessen. Dabei wurden entlang der Diffusionsrichtung gespaltene Proben auf Photoplaten gebracht. Die unterschiedliche Belichtung, gemessen mit einem Mikrodensitometer, erlaubt die Rekonstruktion des Konzentrationsprofils der radioaktiven Au-Tracer.

Die bereits oben erwähnten Resultate von Hage-Ali [141] liefern eine zu Teramoto [140] vergleichbare Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess. Die Extrapolation der Daten in den Temperaturbereich der jeweils anderen Messung zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten von Hage-Ali zwei bis drei Größenordnungen unter denen von Teramoto und Akutagawa liegen. In den mit Rutherford-Rückstreuung gewonnenen Daten von Hage-Ali befindet sich nach Shaw ein systematischer Fehler [143]. In der Auswertung wurde die Temperaturabhängigkeit der Au-Löslichkeit und damit der Oberflächenkonzentration vernachlässigt, wodurch die Diffusionskoeffizienten deutlich unterschätzt wurden [143]. Eine quantitative Korrektur der Daten wurde nicht durchgeführt. Die von Hage-Ali ausgewertete Aktivierungsenergie ist jedoch von dem Fehler nicht betroffen.

Darüber hinaus gibt es eine Messung bei Raumtemperatur von Musa et al. [144]. Dieser Datenpunkt liegt deutlich abseits von den bisher veröffentlichten Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe und deren Extrapolationen und wird aus diesem Grund von Jones und Clark als wenig verlässlich („little confidence“) bezeichnet [52]. Die graphische Darstellung aller veröffentlichten Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 7.1 gegeben. Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 7.1 zu finden.

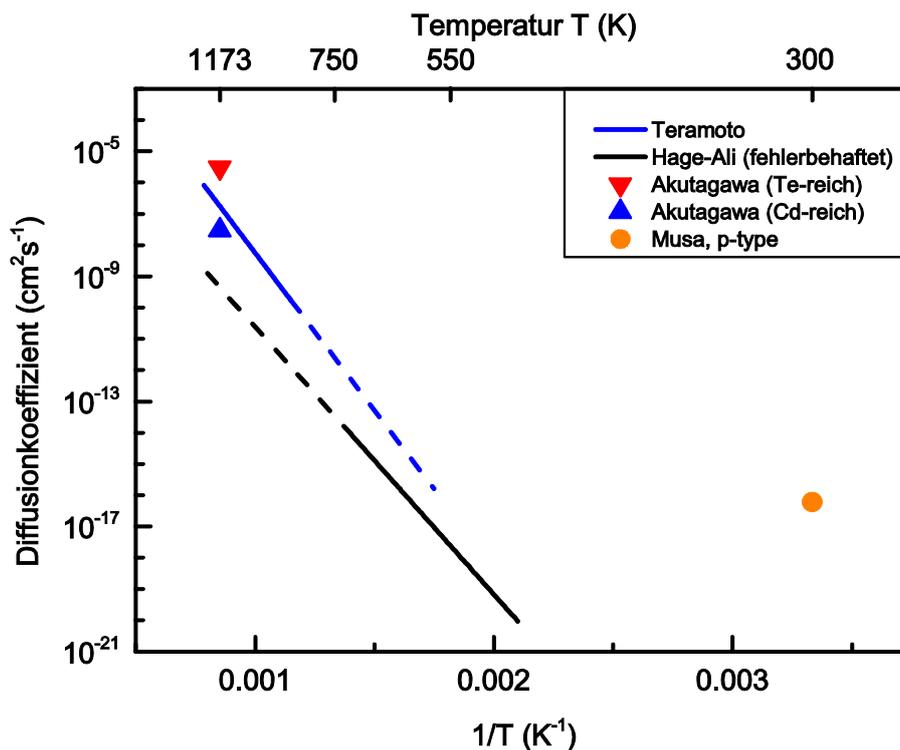


Abbildung 7.1: In der Literatur bekannte Diffusionskoeffizienten für Au in CdTe halblogarithmisch aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Die gestrichelte Linie stellt die Extrapolation der Messdaten dar.

Tabelle 7.1: Diffusionskoeffizienten und Arrhenius-Parameter von Au in CdTe bekannt aus der Literatur.

Quelle	Diffusivität ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H$ (eV)	Temperaturbereich (K)
Teramoto et al. [140]	-	67	2.0	873 – 1273
Akutagawa [36]	$3 \times 10^{-8}$ (Cd-reich)	-	-	1173
Akutagawa [36]	$3 \times 10^{-6}$ (Te-reich)	-	-	1173
Hage-Ali [141]	-	$9.0 \times 10^{-3}$	1.7	473 - 723
Musa et al. [144]	$6 \times 10^{-17}$	-	-	300

## 7.2 Mit $\mu\text{PL}$ bestimmte Diffusivität von Au in CdTe

In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Diffusivität von Au in Te-reichem CdTe Experimente in einem Temperaturbereich von 550 bis 680 K durchgeführt. Die einseitig mit Au implantierten, Te-reichen Proben (s. Kap. 4.2) sind unter Ar-Atmosphäre getempert worden. Unter diesen Bedingungen entstehen monoton fallende Konzentrationsprofile, die sich mit Gauß-Kurven beschreiben lassen (s. Kapitel 2.2). Für jede Temperatur wurde die CdTe-Probe für unterschiedliche Dauern getempert, um quantitativ gut auswertbare Intensitätsprofile zu erhalten. Die Profilbreite sollte, basierend auf den Erfahrungen dieser Arbeit,  $>100 \mu\text{m}$  sein. Die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen erlauben die Berechnung der Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses mittels der Arrhenius-Gleichung (Gl.(2.37) in Kap. 2.2.1). Der Vergleich mit der Literatur wird zeigen, ob es für Au unterschiedliche Diffusionsmechanismen in Cd- und Te-reichem CdTe gibt. Darüber hinaus wurde in Kapitel 6.2.3 der Diffusionskoeffizient von Au in CdTe bei 750 K mit Hilfe von Modellrechnungen bestimmt. Dieser wird bei der späteren Diskussion berücksichtigt werden.

In Kapitel 3.1.4 wurde dargestellt, wie aus PL-Daten die relative oder absolute Konzentration eines optisch aktiven Defektes bestimmt werden kann, wenn ein anderer optisch aktiver Defekt in konstanter Konzentration für alle Messungen vorliegt. Die  $\mu\text{PL}$ -Messungen an Te-reichen Proben zeigen stets eine homogene Verteilung der Defekte. Ein Beispiel dafür ist in Kapitel 6.1.1 dargestellt, und weitere sind in Anhang B gegeben. Mit der Annahme, dass diese Homogenität bei der Diffusion der Au-Atome unter Schutzgasatmosphäre erhalten bleibt, ergibt sich durch eine Normierung der (Au,X)- auf die (A,X)-Linie das Verhältnis der optisch aktiven Au-Atome zu den optisch aktiven Akzeptoren. Das normierte (Au,X)-Intensitätsprofil

spiegelt dann das Konzentrationsprofil der Au-Atome in der Probe wider. Experimente mit implantiertem  $^{193}\text{Au}$  haben gezeigt, dass die Ausdiffusion von Au beim Tempern vernachlässigt werden kann [47]. Bei bekannter Implantationsdosis lässt sich somit die absolute Konzentration in Abhängigkeit zur Probentiefe bestimmen.

In dieser Arbeit wurden Diffusionsprofile von Au in CdTe nach Tempern bei 550 K, 580 K, 610 K und 680 K unter Schutzgasatmosphäre untersucht. Die Methodik der Messungen, Charakteristiken der PL-Spektren und typische Intensitätsprofile werden am Beispiel einer CdTe-Probe gezeigt. Diese Probe wurde nach Te-reicher Vorbehandlung und einseitiger Implantation mit Au-Atomen ( $10^{13}\text{ cm}^{-2}$ ) für 1 h bei 680 K unter Ar-Atmosphäre getempert. Die Experimente bei anderen Temperaturen oder Temperdauern zeigen qualitativ dieselben Intensitätsprofile. Weitere Messungen sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.5, S.198ff). Bei allen Proben wurde nach der Implantation und vor dem ersten Diffusionstempern ein tiefenabhängiger  $\mu\text{PL}$ -Scan entlang einer frischen Bruchkante durchgeführt, um die Homogenität der Verteilung von Verunreinigungen, insbesondere der an der (A,X)-Linie beteiligten Akzeptoren und der intrinsischen Defekten zu überprüfen. Auf diese Weise können die Veränderungen in den PL-Spektren auf den jeweiligen Tempersschritt zurückgeführt werden. Es wurde immer ein homogener Ausgangszustand der Proben festgestellt.

### *Beschreibung der Profile*

Abbildung 7.2 zeigt die typischen Intensitätsprofile der PL-Signale einer CdTe-Probe, die einseitig mit Au implantiert und unter Ar-Schutzgas getempert worden ist. Ähnliche Profile zeigen auch alle übrigen Proben. Im Randbereich ist das gesamte PL-Signal relativ schwach, was auf strukturelle Defekte und Verspannungen an den Bruchkantenrändern zurückzuführen ist. In diesem Bereich wird zusätzlich eine Defektbande im PL-Signal beobachtet (s. Kapitel 5.3). Von besonderem Interesse ist bei diesen Messungen die Linie der an Au gebundenen Exzitonen. Die (Au,X)-Linie ist nur auf der Seite der implantierten Oberfläche in einer Tiefe von  $0\ \mu\text{m}$  bis  $200\ \mu\text{m}$  zu sehen. Deren Intensität nimmt mit zunehmender Probentiefe ab. Die Intensität der übrigen Linien und Banden nimmt dagegen mit zunehmender Probentiefe zu und bleibt dann nach dem Verschwinden der (Au,X)-Linie konstant. Intensitätsschwankungen im PL-Signal sind in Bereichen, in denen die (Au,X)-Linie nicht zu beobachten ist, auf wechselnde Oberflächenqualität zurückzuführen.

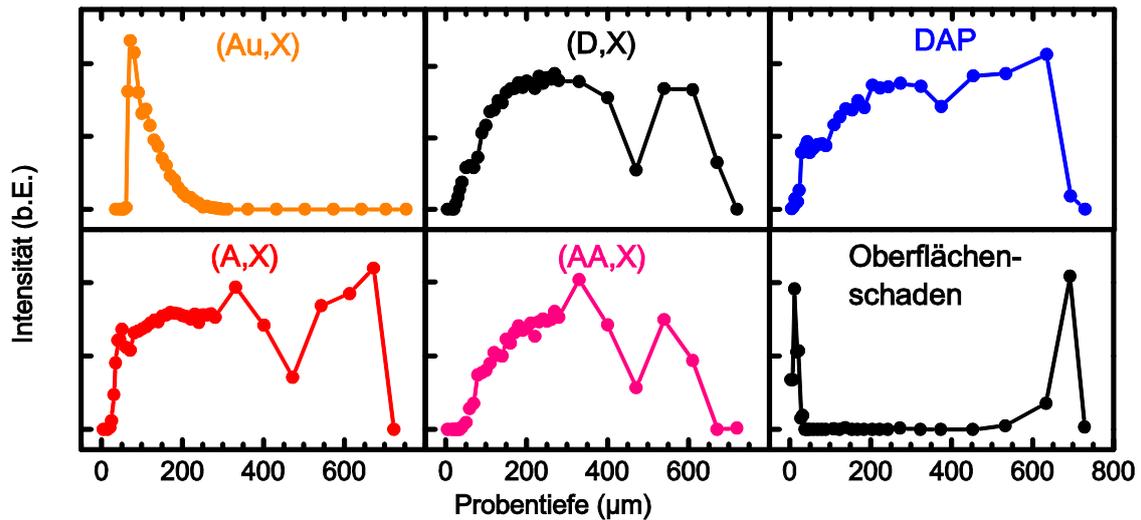


Abbildung 7.2: PL-Intensitätsprofile einer mit Au implantierten, 780 µm-dicken CdTe-Probe (024x) nach Tempern (Ar, 680 K, 60 min). Diese Profile sind qualitativ gleich mit nahezu allen Profilen, die nach dem Tempern unter Ar-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und Dauern beobachtet wurden.

Die Intensitätsprofile der verschiedenen PL-Signale sind in Übereinstimmung damit, dass alle Defekte, bis auf die Au-Atome, homogen in der Probe verteilt sind. Daher sind die Bedingungen für die Normierung der (Au,X)-Linie auf die (A,X)-Linie erfüllt. Die zusätzliche Normierung bzw. Skalierung auf die implantierte Au-Dosis von  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  erlaubt die Berechnung der absoluten Konzentration der Au-Atome in Abhängigkeit der Probentiefe im Rahmen der Sensitivität der PL-Technik (s. Abbildung 7.3). Au-Atome sind mit der PL-Technik nicht mehr nachweisbar, sobald die (Au,X)-Linie nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden ist. Die Detektionsgrenze liegt hier bei  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

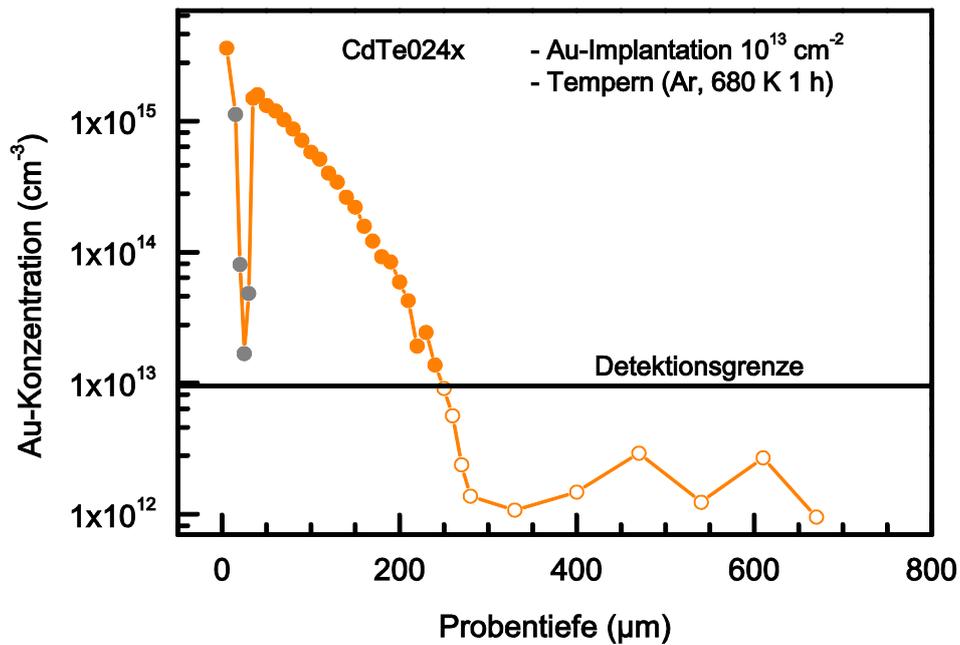


Abbildung 7.3: Absolutes Au-Konzentrationsprofil nach Tempern für 60 min bei 680 K unter Ar-Schutzgas nach einseitiger Au-Implantation mit einer Dosis von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  in halblogarithmischer Darstellung (CdTe024x). Die Werte unter der Detektionsgrenze werden aus dem Untergrund im spektralen Bereich der (Au,X)-Linie berechnet (nicht ausgefüllte Kreise). Die grauen Datenpunkte zeigen Oberflächenschäden an.

Auch ohne die Normierung auf die Implantationsdosis lässt sich aus dem (relativen) Konzentrationsprofil der Diffusionskoeffizient von Au bestimmen. In Abbildung 7.4 lässt sich der Diffusionskoeffizient aus der Steigung ablesen, da dort die logarithmierten Messwerte gegen das Quadrat der Probentiefe dargestellt werden (s. Gl. (2.34), Kapitel 2.2.1). Die Messwerte zeigen in dieser Darstellung eine sehr gute Linearität. Für das vorgestellte Experiment nach Tempern bei 680 K für 60 min beträgt der Diffusionskoeffizient  $D(\text{Au}) = 1.1(5) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

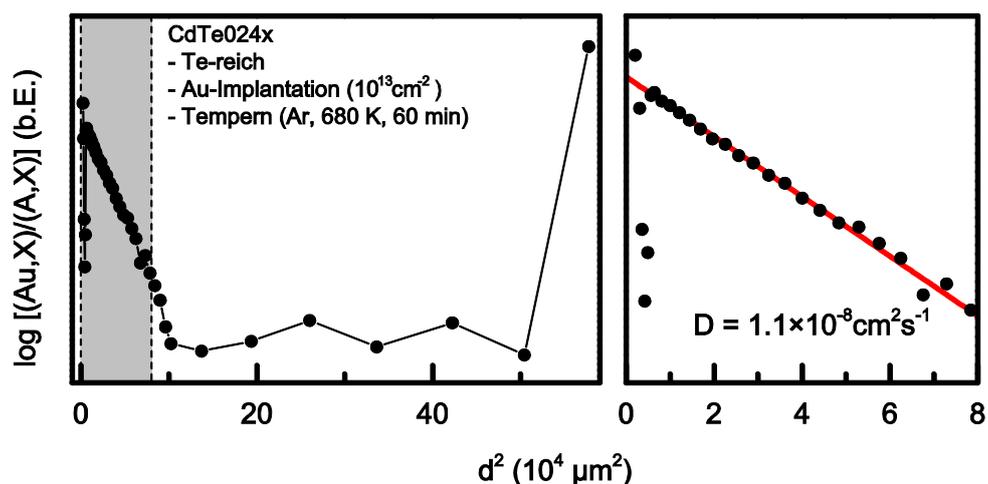


Abbildung 7.4: Logarithmierte Intensität der (Au,X)-Linie, normiert auf (A,X) gegen das Quadrat der Probentiefe  $d^2$ . Der lineare Bereich, im linken Graphen grau unterlegt, ist im rechten Graphen vergrößert dargestellt. Die Steigung der Regressionsgeraden ergibt einen Diffusionskoeffizienten für Au in CdTe von  $D(680 \text{ K}) = 1.1(5) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 7.3 Diskussion

Die in dieser Arbeit für verschiedene Temperaturen bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 7.2 angegeben und im Vergleich mit den Literaturwerten in Abbildung 7.5 graphisch dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte lassen sich mit der Arrheniusgleichung beschreiben (s. Kapitel 2.2.1):

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (7.1)$$

Die anhand dieser Formel angepasste Kurve ist in guter Übereinstimmung mit den Messwerten (s. Abbildung 7.5). Die Konsistenz der in diesem Kapitel aus Gauß-Profilen gewonnenen Diffusionskoeffizienten mit dem in Kapitel 6.2.3 aus Uphill-Diffusionsprofilen bestimmten Wert bei 750 K unterstreicht die quantitative Übereinstimmung des Modells für Uphill-Diffusion mit den Experimenten.

Tabelle 7.2: Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  von Au in CdTe für verschiedene Temperaturen, ermittelt aus  $\mu$ PL-Messungen. Die zugrundeliegenden Messdaten sind in Anhang B dargestellt (s. Kapitel 11.5.2, S. 206). Der Wert für 750 K wurde aus Simulationen für asymmetrische Uphill-Diffusionsprofile gewonnen (s. Kapitel 6.2.3).

Temperatur $T$ (K)	550	580	610	680	750
$D(T)$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$1.1(5)\times 10^{-10}$	$4(2)\times 10^{-9}$	$4.3(3)\times 10^{-9}$	$1.1(3)\times 10^{-8}$	$6(1)\times 10^{-8}$

Die in dieser Arbeit für Te-reiches CdTe bestimmten Diffusivitäten von Au liegen um mehr als vier Größenordnungen höher, als nach den extrapolierten Daten von Teramoto und Takayanagi [140] zu erwarten wäre (s. Abbildung 7.5). Die von Akutagawa veröffentlichten, in Cd- und Te-reichem CdTe deutlich unterschiedlichen Diffusivitäten für Au legen die Vermutung nahe, dass Teramoto und Takayanagi Cd-reiches Material in ihren Experimenten verwendet haben. Auf der anderen Seite stimmt die extrapolierte Fitgerade der Diffusionskoeffizienten dieser Arbeit gut mit den Messdaten von Akutagawa für Te-reiches CdTe überein. Darüber hinaus liegt der von Musa et al. veröffentlichte Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur ebenfalls weniger als eine Größenordnung von den extrapolierten Messdaten dieser Arbeit entfernt. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die Diffusion bei Raumtemperatur ebenfalls in Te-reichem Material beobachtet wurde. Die von Jones und Clark formulierten Zweifel an der Verlässlichkeit der Resultate [52] von Musa et al. erscheinen aufgrund der neuen Daten dieser Arbeit unbegründet.

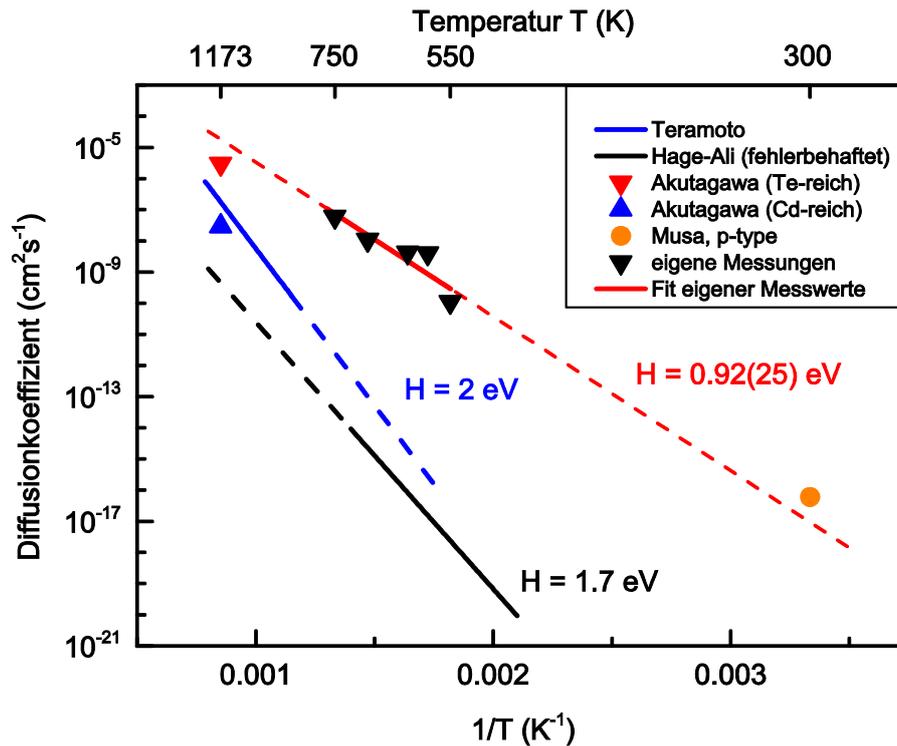


Abbildung 7.5: Eigene Messwerte für Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe mit Regressionsgeraden und Literaturwerten in halblogarithmischem Auftrag gegen die reziproke Temperatur. Die eigenen Messwerte wurden in Te-reichem Material bestimmt. Die gestrichelten Linien stellen die Extrapolierung der experimentellen Daten dar. Die rote Kurve stellt die Funktion  $D(T) = 0.1(5) \times \exp(0.92(25)/(kT))$  dar. Aus technischen Gründen ist an dieser Stelle  $H = \Delta H$ .

Die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses in Te-reichem CdTe ergibt sich aus den Messdaten dieser Arbeit zu 0.92(25) eV und liegt damit deutlich unter den Werten, die Teramoto (2.0 eV [140]) und Hage-Ali (1.7 eV [141]) anhand ihres, wahrscheinlich Cd-reichen, Materials ermittelt haben. Diese deutlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Diffusionsmechanismen zurückzuführen. Zunächst wird der schnelle Diffusionsmechanismus diskutiert. Um die in dieser Arbeit und in Radiotracerexperimenten gemessenen Uphill-Diffusionsprofile erklären zu können, müssen die Au-Atome schneller als  $\text{Cd}_i$ -Defekte diffundiert sein. Die Diffusion der  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Defekte ist dem Modell nach deutlich langsamer als die der  $\text{Cd}_i$ -Defekte. Eine Beteiligung der  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Defekte an dem Mechanismus ist demnach zu vernachlässigen. Interstitielle Diffusion, wie in dem aktuellen Modell zur Uphill-Diffusion angenommen, ist eine plausible Erklärung. Der im Modell verwendete Wert ist in Übereinstimmung mit den extrapolierten Daten aus diesem Kapitel.

Den langsamen Diffusionsprozess mit Leerstellen-Diffusion zu erklären ist nicht einfach möglich. Experimentelle Daten zeigen, dass Au hauptsächlich substitutionell auf Cd-Plätzen eingebaut wird [141] und als Akzeptor wirkt [145]. RBS-Messungen von Akutagawa haben gezeigt, dass die Löslichkeit von Au in CdTe mit abnehmendem Cd-Dampfdruck zunimmt, während sich Elemente wie P, die auf dem Te-Untergitter eingebaut werden, nach Shaw entgegengesetzt verhalten [143].

Dass Au in Te-reichem Material, welches eine hohe Konzentration an  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten enthält, schnell als  $\text{Au}_i$  diffundiert, während in Cd-reichen Material, mit einer geringen  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration,  $V_{\text{Cd}}$  als Diffusionsvehikel dienen, ist nicht schlüssig. Es wäre zu erwarten, dass der Anteil der substitutionell eingebauten  $\text{Au}_{\text{Cd}}$  als Funktion von  $V_{\text{Cd}}$  zunimmt, und damit der Anteil der interstitiellen Diffusion im Te-reichen abnimmt. Shaw schlägt vor, dass sich Au nur in einem Komplex mit Leerstellen auf dem Te-Gitter einbauen kann ( $\text{Au}_{\text{Cd}}\text{Au}_{\text{Te}}$ ), während die Diffusion über neutrale Cd-Leerstellen stattfindet [143]. Dieser Diffusionsprozess über  $V_{\text{Cd}}$  kann die schnelle Diffusion jedoch nicht erklären. Es könnte aber eine Defektreaktion geben, die in Cd-reichem Material verhindert, dass Au-Atome interstitiell diffundieren. Mögliche Reaktionspartner wären  $\text{Cd}_i$ ,  $V_{\text{Te}}$  oder Cd-Präzipitate.

Eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Au-Konzentration wurde nicht beobachtet. In dieser Arbeit wurden lokale Au-Konzentrationen zwischen  $10^{13}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in den CdTe-Kristallen erzeugt, während alle Diffusionsexperimente in der Literatur nahe der Löslichkeitsgrenze durchgeführt worden sind. Die Löslichkeit von Au in CdTe liegt je nach Temperatur zwischen  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [36].

Eine Voraussetzung für die Messung von Diffusionsprofilen mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode ist, dass die Konzentration der optisch aktiven Fremdatome in einem bestimmten Bereich liegt. Die Intensität des mit dem zu untersuchenden Fremdatom korrelierten PL-Signals muss über dem Untergrund sichtbar sein, was von dem untersuchten Material und den darin vorhandenen Verunreinigungen und Defekten abhängt. Diese Faktoren bestimmen die Zahl der mit dem PL-Signal des untersuchten Fremdatoms konkurrierenden Rekombinationswege der angeregten Elektronen (s. Kapitel 3.1). Für das verwendete Probenmaterial liegt die Nachweisgrenze von Au mittels  $\mu\text{PL}$ -Technik bei einer Konzentration von ca.  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Eine obere Schranke konnte nicht bestimmt werden, es wurden mit der  $\mu\text{PL}$  Konzentrationen von bis zu  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  beobachtet. Zusätzlich wird zur Normierung ein optisch aktiver Defekt benötigt, der homogen über den zu messenden Bereich verteilt ist. Für eine quantitative Auswertung ist es wichtig, gute Bruchkanten und genaue Kenntnis über deren strukturelle Schäden zu haben. Bei der Erzeugung der Bruchkanten kommt es regelmäßig zu Beschädigungen der oberflächennahen Bereiche, wodurch in diesen Fällen Probentiefen unter  $50 \mu\text{m}$  für eine PL-Messung nicht zugänglich werden. Die notwendige, nachträgliche Anpassung der Probentiefe kann mit Hilfe von Nahaufnahmen der Bruchkante sowie der Beobachtung der Bruchkante mit einer CCD-Kamera während der Messung durchgeführt werden. Die Ergebnisse der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zeigen, dass die  $\mu\text{PL}$ -Methode zur Messung von Diffusionsprofilen und damit zu Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in CdTe und anderen Halbleitern genutzt werden kann.



## 8 Zweidimensionale Untersuchung der Diffusion in CdTe nach lokaler Oberflächenbeschichtung

Radiotracerexperimente haben gezeigt, dass Metallfilme auf der Oberfläche von CdTe das Diffusionsverhalten von  $^{111}\text{Ag}$  im Inneren des Kristalls stark verändern [13,17,21]. Das Konzentrationsprofil von  $^{111}\text{Ag}$  nach Aufdampfen eines Au-Films auf die implantierte Oberfläche und anschließendem Tempern unter Ar-Schutzgas ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Zum Vergleich wird in der Abbildung das  $^{111}\text{Ag}$ -Konzentrationsprofil einer bis auf den fehlenden Au-Film identisch behandelten Probe gezeigt.

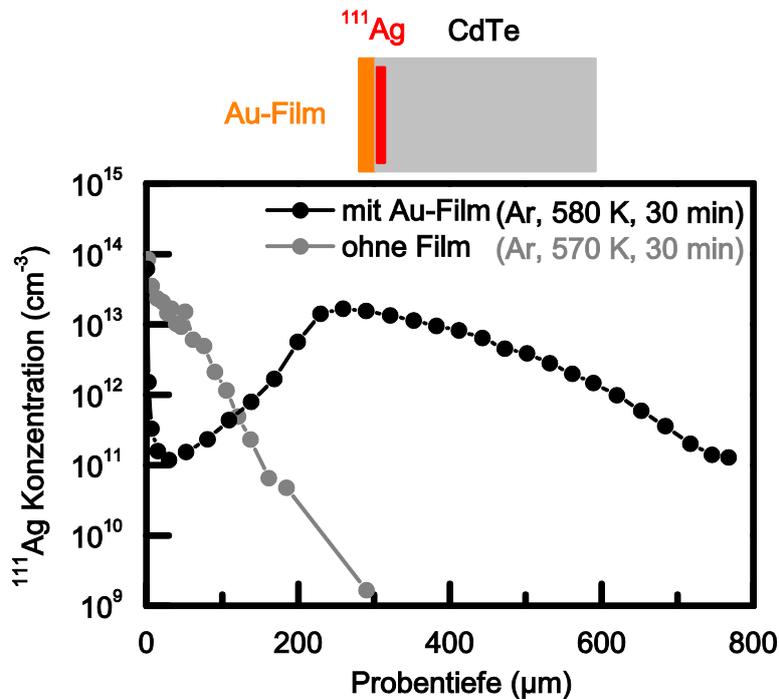


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung eines Radiotracerexperimentes mit anschließend gemessenem  $^{111}\text{Ag}$ -Konzentrationsprofil (schwarz). Die Te-reiche CdTe-Probe wurde einseitig mit  $^{111}\text{Ag}$  implantiert und auf derselben Oberfläche vor dem Tempern mit einem Au-Film bedampft. Das grau dargestellte Konzentrationsprofil wurde in einer Probe gemessen, die bis auf den fehlenden Au-Film thermisch gleich präpariert wurde [13,20,21].

Das Tempern der implantierten Probe ohne Au-Film unter Schutzgas (570 K, 30 min) führt zu einem monoton von der implantierten Oberfläche aus fallenden  $^{111}\text{Ag}$ -Profil. Wird vor dem Tempern (Ar, 580 K, 30 min) ein Au-Film auf die implantierte Oberfläche aufgedampft, so bildet sich ein etwa 200  $\mu\text{m}$  tiefer Bereich mit geringer Ag-Konzentration (Verarmungszone) aus. Diese Profilform wurde mit unterschiedlicher Tiefe der Verarmungszone auch für Cu-, Ni- und Al-Filme beobachtet, wobei bisher für Cu der stärkste Effekt beobachtet wurde [21]. Der Effekt wurde bisher bei Diffusions-

temperaturen zwischen 450 K und 580 K beobachtet [21,37]. Nach dem jetzigen Erkenntnisstand [13,20,21] ist es möglich, dass einige auf CdTe aufgedampfte Metalle beim Tempern unter Vakuum eine Telluridverbindung eingehen. Dabei diffundieren Te-Atome über das Metall-Halbleiter-Interface in den Metallfilm. An der Grenzfläche entsteht eine Schicht, die stark mit Cd angereichert ist. Diese Schicht wirkt als eine Cd-Quelle für den gesamten Kristall, die vergleichbar mit einer äußeren Cd-Atmosphäre zu Uphill-Diffusion führt.

Um diesen Mechanismus besser verstehen zu können, wurden in dieser Arbeit mit Metallfilmen präparierte und getemperte CdTe-Kristalle mit  $\mu$ PL untersucht. Eine Analyse des PL-Signals von Ag-Defekten ist im verwendeten Probenmaterial nicht möglich, da die energetische Position der (A,X)-Linie der als natürliche Verunreinigung enthaltenen Na-Atome mit dem exzitonischen PL-Signal der Ag-Defekte fast übereinstimmt (s. Kapitel 5.2).  $\mu$ PL-Messungen an nominell undotiertem CdTe nach Tempern unter Cd-Dampfdruck (s. Kapitel 6.1.3) liefern Informationen über die im Material enthaltenen intrinsischen und extrinsischen Defekte. Daher wurden in dieser Arbeit undotierte Kristalle mit Metallfilmen bedampft. Dabei wurde jedoch nicht die gesamte Oberfläche, sondern nur klar definierte Bereiche, mit dem Metallfilm abgedeckt. Diese mit Metallfilmen strukturierten Oberflächen haben ihren Ursprung in einer Idee, auf diese Weise über Diffusionsprozesse isolierte Inseln der Ag-Konzentration im CdTe-Kristall zu erzeugen. In Abbildung 8.2 ist diese Idee, die auch von J. Lehnert im Rahmen seiner Dissertation mittels Radiotracer-Methode untersucht wird [37,38], schematisch dargestellt.

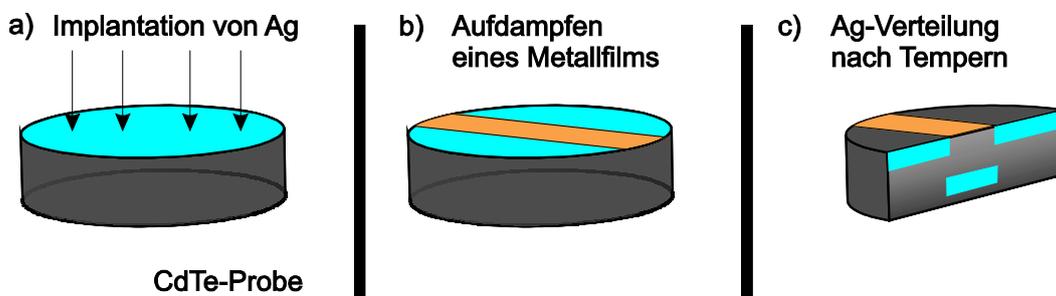


Abbildung 8.2: Konzept der Idee, isolierte Konzentrationsinseln mit Ag in CdTe zu erzeugen. Die (a) einseitig in CdTe implantierten Ag-Atome, blau dargestellt, werden in (b) mit einem lokalen Metallfilm, orange dargestellt, nach dem Tempern unter Vakuum zu isolierten Konzentrationsinseln im Kristall (c).

Die  $\mu$ PL-Technik bietet die Möglichkeit Querschnittsflächen wie in Abbildung 8.2c) zweidimensional abzurastern. Damit lassen sich Informationen über die Defektverteilung in der gesamten Querschnittsfläche erhalten. Auf diese Weise lassen sich Informationen über die laterale Eindiffusion der Metallatome aus dem Filmstreifen gewinnen. Bei Oberflächenstrukturierungen mit mehreren, parallelen Metallstreifen ist es wichtig, dass die Diffusionslänge der Metallatome senkrecht zur Probentiefe kleiner ist als der Abstand zwischen den Metallstreifen. Derartige Oberflächenbeschichtungen wurden in Experimenten mit Radiotracern in CdTe von J. Lehnert durchgeführt, wobei Konzentrationsprofile gemessen wurden, die ähnlich zu der in Abbildung 8.2 dargestellten Idee sind. Diese Experimente werden hier nicht weiter diskutiert.

Die Untersuchung der Diffusion der Metallatome quer zur Probentiefe ist nur ein Teilaspekt der  $\mu$ PL-Messungen von mit Metallstreifen bedampften CdTe-Proben und dient im Wesentlichen als Hilfestellung für die oben angesprochenen Experimente mit Radiotracern. Das eigentliche Ziel der Messungen ist die Untersuchung der Theorie, ob beim Tempern eines mit Au- oder Cu-Filmen bedampften CdTe-Kristalls am Metall-Halbleiter-Interface eine Cd-reiche Schicht entsteht und ob diese Cd-reiche Schicht die Ursache für das  $^{111}\text{Ag}$ -Diffusionsprofil in Abbildung 8.1 ist. In diesem Fall wäre dieses Diffusionsphänomen sehr ähnlich zu der Uphill-Diffusion von Gruppe-I-Elementen in CdTe nach Tempern unter externem Cd-Dampfdruck. Dann wären in den  $\mu$ PL-Messungen ähnliche Effekte wie in Kapitel 6 zu erwarten. Zum einen würden Cd-Leerstellen über die Eindringtiefe des aufgedampften Metalls hinaus besetzt werden, was anhand des mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten korrelierten PL-Signals der DAP\*-Bande zu beobachten ist. Zum anderen würde die Umwandlung des Kristalls von Te-reich zu Cd-reich zu einer lokalen Änderung der Leitfähigkeit führen, die sich mit der  $\mu$ PL-Methode in einer Änderung des Verhältnisses der Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie nachweisen lässt [26].

Die Erzeugung von diskreten Konzentrationsinseln mittels Ausnutzung von Diffusionsphänomenen könnte eine mögliche Anwendung in der Industrie zur gezielten Dotierung von Halbleitern sein. Bei technischen Anwendungen kann das zusätzliche Einbringen von Verunreinigungen über den Metallfilm jedoch problematisch sein. Dort werden meist hochreine Halbleiter benötigt und die Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit der mit dem Metallfilm einhergehenden Dotierung ist potentiell unerwünscht. Eine zu hohe Dotierung der Kristalle ist auch im Kontext der in dieser Arbeit verwendeten  $\mu$ PL-Methode problematisch, da die Intensität des Lumineszenzsignals, insbesondere der exzitonischen PL-Signale, bei hohen Verunreinigungskonzentrationen deutlich abnimmt (s. Kapitel 3.1). In den Kapiteln 6 und 7 wurden hauptsächlich die exzitonischen (D,X)-, (A,X)- und (Au,X)- Linien zur Diskussion der Konzentrationsprofile der verschiedenen Defekte genutzt. Bei zu hohen Dotierungen sind diese Informationen nicht mehr mit der  $\mu$ PL-Methode zu erhalten.

Eine alternative Methode, die in Abbildung 8.2 dargestellten diskreten Konzentrationsinseln zu erzeugen, könnte beim Tempern in Cd-Atmosphäre erreicht werden, wenn die Oberfläche vorher derartig strukturiert wird, dass Cd-Atome nur an bestimmten Bereichen aus der Gasphase in den CdTe-Kristall eindiffundieren können. Wie in der Dissertation von F. Wagner gezeigt wurde [13], verhindert ein  $\text{SiO}_2$ -Film auf CdTe das Eindiffundieren von Cd-Atomen beim Tempern unter Cd-Atmosphäre. Somit sollte bei einer Probe, die lokal mit einem  $\text{SiO}_2$ -Film besputtert<sup>§</sup> und anschließend bei 750 K unter Cd-Atmosphäre getempert wird, ein im Vergleich zu einem lokalen Metallfilm genau entgegengesetzter Effekt auftreten. Entgegengesetzt heißt, dass hier die unbeschichteten Oberflächen aufgrund des Cd-Dampfdrucks als Cd-Quellen wirken, während beim Tempern der Kristalle mit Metallfilm im Vakuum die bedampften

---

<sup>§</sup> Vielen Dank an Henning Völm aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Seidel an der Universität des Saarlandes für die Beschichtung der Probe.

Flächen für die Uphill-Diffusion ursächlich sind. Da der SiO<sub>2</sub>-Film mit einer Schmelztemperatur > 1870 K thermisch sehr stabil ist [146], sollte dieser keine zusätzliche Verunreinigung des CdTe-Kristalls bewirken.

## 8.1 Messdaten

Die Resultate der zweidimensionalen  $\mu$ PL-Scans der Bruchkanten werden in schematischen Abbildungen zusammengefasst. Zusätzlich werden die wichtigsten Charakteristika anhand von typischen PL-Spektren und gegebenenfalls Intensitätsprofilen in Abhängigkeit der Probtiefe gezeigt. In den schematischen Darstellungen wird die Bruchkante in senkrechter Orientierung zu den Metallstreifen dargestellt, auch wenn die tatsächlich gemessene Bruchkante die Metallstreifen in einem anderen Winkel schneidet. Eine Umskalierung der gemessenen Längen wird anhand von fotografischen Aufnahmen durchgeführt. Aufnahmen, wie die Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4, die das Streifenmuster der bedampften Probenoberfläche und den relativen Verlauf der Bruchkante zeigen, an der die Messungen durchgeführt wurden, erlauben die Analyse der geometrischen Gegebenheiten.

Im Gegensatz zu den meisten Kristallen, die in dieser Arbeit zu Diffusionsexperimenten mit der  $\mu$ PL-Methode verwendet wurden, sind die mit Metallfilm bedampften Kristalle vor dem Diffusionstempern nicht gemessen worden.

### 8.1.1 Au-Film auf CdTe

Eine mit mehreren Au-Streifen bedampfte CdTe-Probe (s. Abbildung 8.3) ist nach dem Tempern (Ar, 550 K, 60 min) gebrochen und mit der  $\mu$ PL-Technik gemessen worden (s. Abbildung 8.4).

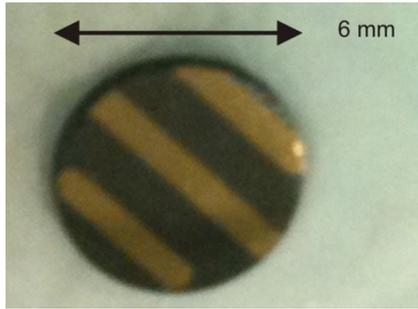


Abbildung 8.3: Photographische Aufnahme einer mit Au-Streifen bedampften, Te-reichen CdTe-Probe. Die Au-Streifen haben eine Breite von 0.8 mm und einen Abstand von 1.2 mm zueinander.

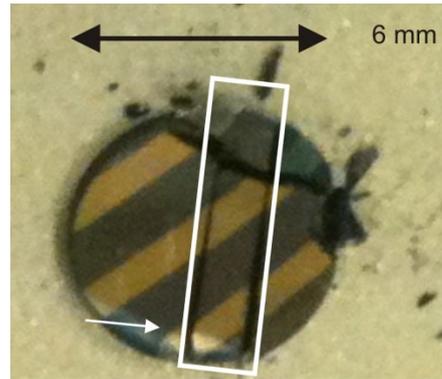


Abbildung 8.4: Photographische Aufnahme einer gebrochenen, mit Au-Streifen bedampften und getemperten CdTe-Probe. Das gemessene Bruchstück ist weiß umrahmt und die abgerasterte Fläche wird mit einem weißen Pfeil angedeutet.

Die Intensitätsprofile eines  $\mu$ PL-Scans in Abhängigkeit von der Probentiefe sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Diese Messreihe wurde mittig unter einem Streifen aufgenommen. Das Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie zeigt eine Au-Dotierung in einer Probentiefe bis 50  $\mu$ m. In diesem Bereich steigt die Intensität der anderen Linien entgegengesetzt zur (Au,X)-Linie an und bleibt auf einem nahezu konstanten Wert für größere Probentiefen. Die (Au,X)-Linie ist dort nicht mehr nachweisbar. Die Intensitätsverläufe von (A,X)-, DAP\*- und (D,X)-Linie sind sehr ähnlich. Der Verlauf der (D,X)-Linie ist insbesondere wichtig im Hinblick auf die Fragestellung, ob der Au-Metallfilm ähnlich zu einem externen Cd-Dampfdruck als Cd-Quelle wirkt. Bei  $\mu$ PL-Messungen an CdTe-Kristallen nach Tempern unter Cd-Dampfdruck wurde ein Anstieg der Intensität der (D,X)-Linie im Randbereich beobachtet (s. Kapitel 6).

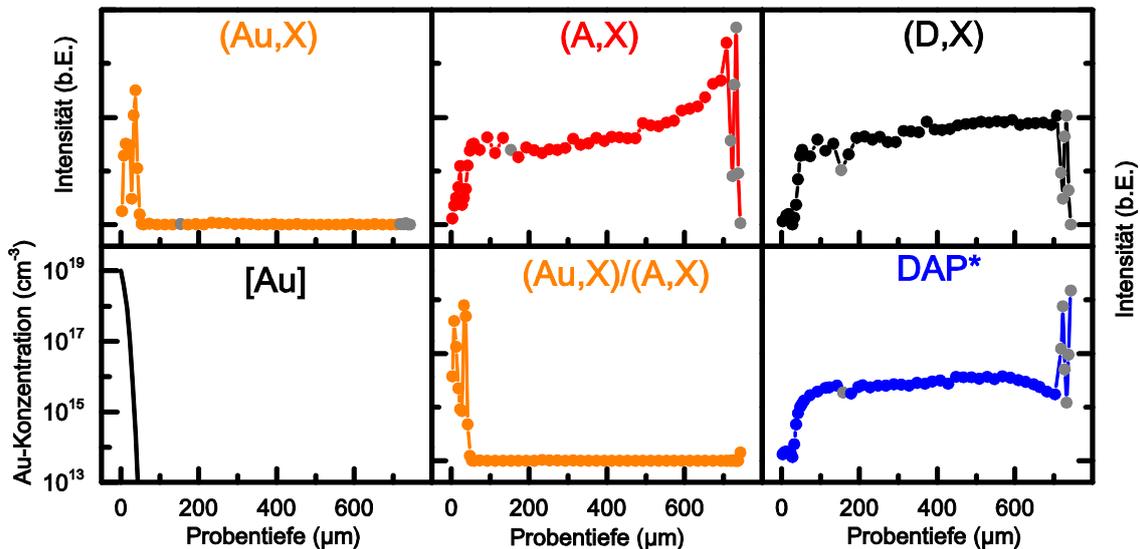


Abbildung 8.5: Intensitätsprofile der  $\mu$ PL-Messung eines teilweise mit einem Au-Film bedampften CdTe-Kristalls nach dem Tempern (Ar, 550 K, 60 min) in Abhängigkeit der Probentiefe. Die Messung fand mittig unter dem Au-Film statt (s. Abbildung 8.7,v1).

Die Intensitätsschwankungen in der Nähe der Probenränder sind wahrscheinlich auf Oberflächenschäden zurückzuführen. Die Intensitätsschwankungen in der auf die (A,X)-Linie normierten (Au,X)-Linie könnten dagegen zusätzlich durch die sehr hohe Au-

Konzentration in der Nähe des Metallfilms verursacht sein. Die Probentiefe, in welcher die (Au,X)-Linie nachweisbar ist, und die Profile der anderen PL-Signale stimmen gut überein mit dem auf Grundlage der Fick'schen Diffusionsgleichungen (s. Kapitel 2.2.1) berechneten Au-Konzentrationsprofil (s. Abbildung 8.5). Der Diffusionskoeffizient für Au bei 550 K wurde in Kapitel 7.3 bestimmt und die effektive Oberflächenkonzentration wurde anhand der experimentellen Daten von Musa [144] und Akutagawa [36] auf  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt. Eine detailliertere Diskussion der Übereinstimmung von (Au,X)-Intensitätsprofil und berechnetem Konzentrationsprofil befindet sich in Kapitel 8.2.1.

Die gemessenen PL-Spektren der Probe werden im Folgenden und insbesondere bei der Betrachtung der zweidimensionalen Defektverteilung danach unterschieden, ob (a) die (Au,X)-Linie beobachtet wurde oder (b) nicht. Die repräsentativen Spektren in Abbildung 8.6 zeigen darüber hinaus, dass die Bereiche, in denen die (Au,X)-Linie nicht nachweisbar ist, ähnlich sind zu PL-Spektren von Te-reichem CdTe (z.B. Anhang B, Abbildung 11.8, S. 171). Auf diese Bereiche hat der Au-Metallfilm keinen mit der  $\mu$ PL-Methode nachweisbaren Einfluss.

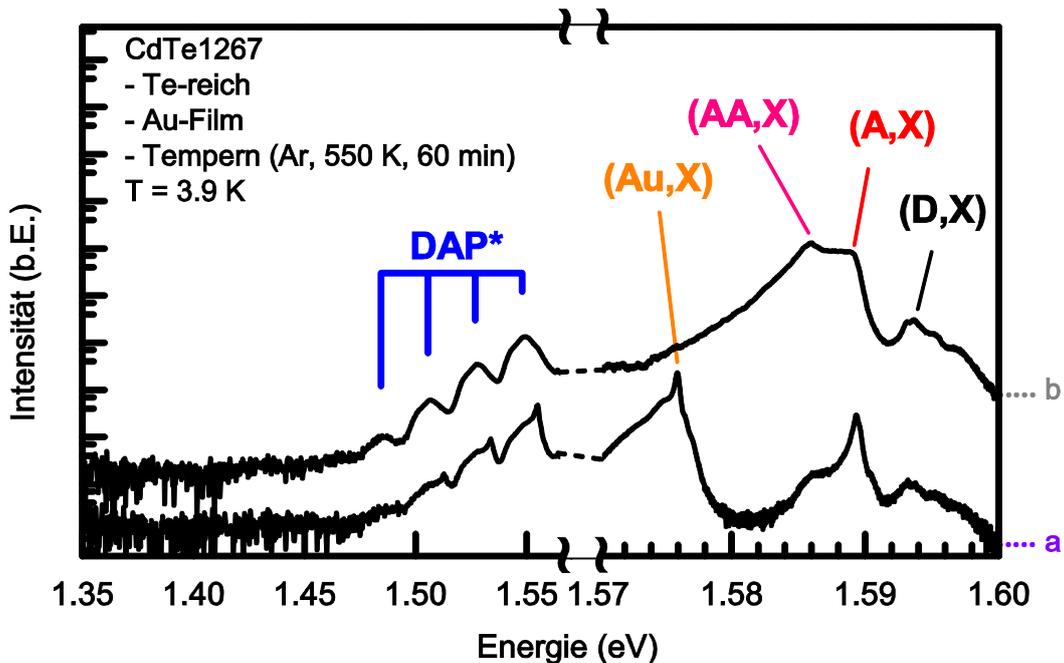


Abbildung 8.6: Darstellung der PL-Spektren der Bruchkante einer mit Au-Streifen bedampften CdTe-Probe nach dem Tempern (Ar, 550 K, 60 min). Die Bereiche mit nachweisbarer (Au,X)-Linie, wie in Spektrum a, sind in Abbildung 8.7 violett dargestellt, während die Bereiche mit PL-Spektrum b, welches vergleichbar ist mit Te-reichem Material, grau dargestellt sind.

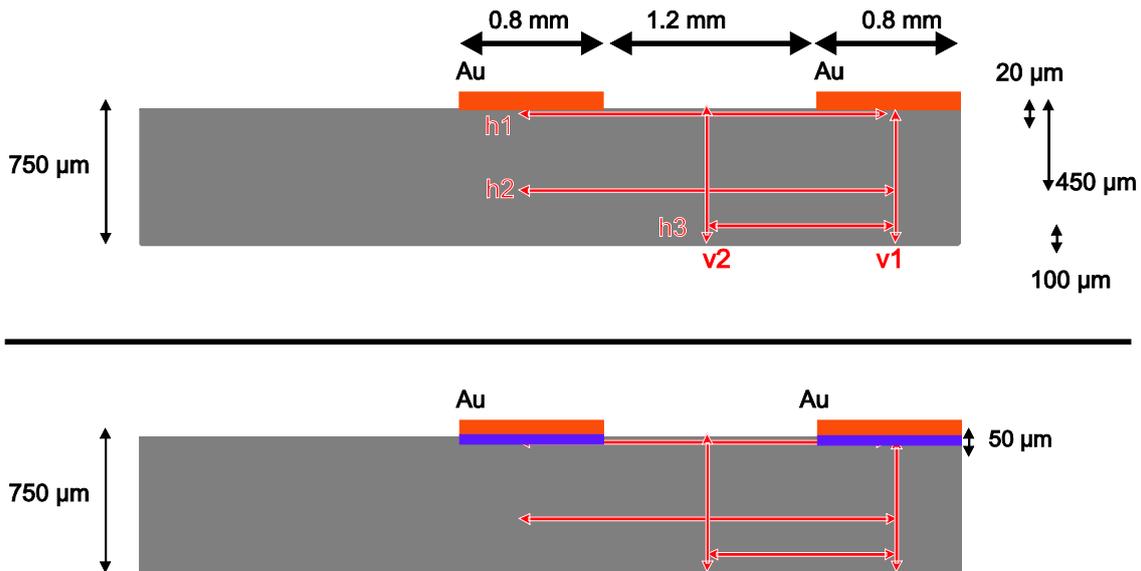


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung der gemessenen Bruchkante. Die Verläufe der einzelnen PL-Scans sind mit roten Pfeilen eingezeichnet. In violett eingefärbten Bereichen ist die (Au,X)-Linie im PL-Spektrum nachweisbar, in grauen Bereichen nicht (vgl. Abbildung 8.6). Die einzelnen Messreihen sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.6.1).

Die zwischen den einzelnen Messreihen interpolierte, schematische Darstellung der PL-Signale der Bruchkante in Abbildung 8.7 zeigt, dass jenseits der abgeschätzten Diffusionslänge der Au-Atome keine Veränderungen im PL-Signal gemessen wurden. Für die in der Abbildung grau dargestellten Bereiche liegt die Au-Konzentration unter  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Die laterale Diffusion, ausgehend vom Au-Film, kann aufgrund der geringen Diffusionslänge nicht beobachtet werden.

### 8.1.2 Cu-Film auf CdTe

Der Einfluss eines Cu-Films auf die Diffusion von Ag in CdTe wurde unter Verwendung der Radiotracer-Methode untersucht. Bei den durchgeführten Experimenten hat sich ein ähnliches Verhalten wie beim Au-Film gezeigt, allerdings ist der Einfluss eines Cu-Film auf die Ag-Diffusion deutlich stärker. Dies führt dazu, dass sich die Ag-Atome nach Tempern unter Ar bei 580 K nahezu vollständig an der Rückseite des Kristalls befinden [20,21]. Das von J. Kronenberg gemessene Ag-Profil einer mit  $^{111}\text{Ag}$ -Atomen implantierten und danach mit Cu-Film bedampften Probe, die bei 500 K für 30 min getempert wurde, ist in Abbildung 8.18 dargestellt [21].

In dieser Arbeit wurde eine mit Cu-Streifen bedampfte, nominell undotierte CdTe-Probe (s. Anhang B, Abbildung 11.51, S. 213) bei 500 K unter Ar-Atmosphäre für 30 min getempert. Weitere Experimente mit strukturiert aufgetragenen Cu-Filmen sind von J. Lehnert mit Verwendung des Radiotracer  $^{111}\text{Ag}$  durchgeführt worden [37]. Eine nach dem Tempern erzeugte Bruchkante wurde zweidimensional mit der  $\mu\text{PL}$ -Technik abgerastert. Die an einer mit Cu-Streifen bedampften Probe gemessenen PL-Spektren enthalten Linien und Banden, die in den bisher gezeigten Spektren nicht beobachtet wurden. Diese neuen Signale werden zunächst anhand der Literatur identifiziert.

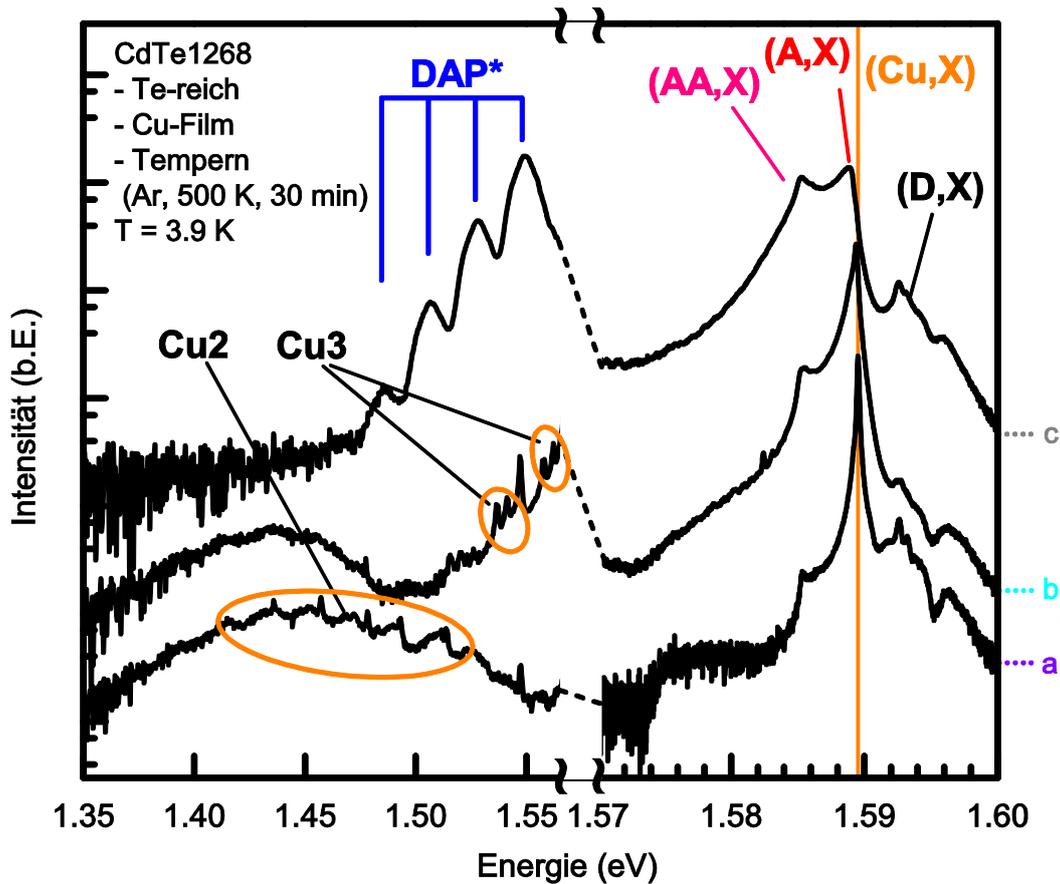


Abbildung 8.8: Darstellung der PL-Spektren der Bruchkante einer mit Cu-Streifen bedampften CdTe-Probe nach dem Tempern (Ar, 500 K, 30 min). Die Bereiche mit schmalem (Cu,X) und Cu-Komplex bei 1.514 eV, Spektrum a, sind in Abbildung 8.10 lila dargestellt, die Bereiche mit etwas breiterer Exzitonlinie und zusätzlichem Cu-Komplex mit Phononenrepliken bei 1.5824 eV hellblau und die Bereiche mit Spektrum c grau, welches vergleichbar ist mit Te-reichem Material.

Die in Abbildung 8.8 dargestellten Spektren wurden mittig unter einem Cu-Streifen in unterschiedlichen Probtiefen gemessen. Dabei ist das PL-Spektrum (a) charakteristisch für Probtiefen bis 200  $\mu\text{m}$ , Spektrum (b) für Probtiefen zwischen 200  $\mu\text{m}$  und 400  $\mu\text{m}$ , und Spektrum (c) für Probtiefen  $> 400 \mu\text{m}$ . Das PL-Spektrum der Probe in großem Abstand zum Cu-Film (c) weist keine neuen Linien auf und stimmt mit dem von Te-reichem CdTe überein (vgl. Abbildung 5.2, Abbildung 5.3). In direkter Nähe des Films enthält das PL-Spektrum (a) im Energiebereich der (A,X)-Linie eine schmale Linie bei 1.5895 eV. Bei Te-reichem Material bzw. in Spektrum (c) liegt das Maximum der (A,X)-Linie, welches im Wesentlichen auf Na-Fremdatome zurückzuführen ist (s. Kapitel 5.2), bei 1.5890 eV und damit um 5 meV niedriger. Die in der Literatur berichtete Differenz der Exzitonlinie von Cu und Na liegt bei 4 meV (nach [111]). Das neue PL-Signal bei 1.5895 eV wird demnach als (Cu,X), also an Cu gebundene Exzitonen identifiziert. Die intensitätsstärkste Linie im exzitonischen Bereich von Spektrum (b) mit 1.5894 eV ist in guter Übereinstimmung mit der (Cu,X)-Linie. Zusätzlich ist eine niederenergetische Schulter an der Stelle der (A,X)-Linie zu sehen. Das exzitonische Signal in Spektrum (b) ist offensichtlich eine Überlagerung aus (Cu,X)- und (A,X)-Linie, wobei der Anteil der (Cu,X)-Linie größer ist.

Ein weiteres, neues PL-Signal wurde in Spektrum (c) bei 1.514 eV gemessen. Die charakteristische Signalform, dieser im Folgenden als „Cu2“ bezeichneten Linie, mit den niederenergetischen Satellitenlinien wurde auch von Corwine et al. beobachtet, nachdem eine CdTe-Probe mit einem mit 10 nm dicken Cu-Film bedampft und unter Formiergas getempert wurde [147]. Unter Formiergas getemperte Kristalle ohne Cu-Film zeigen die Cu2-Linie nicht [147]. Die Ursache der Cu2-Linie wird in der Literatur jedoch nicht eingehender diskutiert. Die experimentellen Daten aus dieser Arbeit und von Corwine et al. legen nahe, dass bei der Cu2-Linie ein Defektkomplex mit direkter Cu-Beteiligung als optisches Zentrum wirkt. In PL-Spektrum (b) ist die Cu2-Linie nicht zu messen, aber ein neues Liniendublett (Cu3) mit Phononenrepliken wird sichtbar. Die hochenergetischste Linie von „Cu3“ liegt bei 1.561 eV. Zu dieser Linie gibt es keine Verweise in der Literatur. Am Rekombinationszentrum ist eine Cu-Beteiligung sehr wahrscheinlich, da diese Linie nur in der mit Cu dotierten Probe beobachtet werden konnte.

Die Intensitätsprofile der wichtigsten PL-Signale in Abhängigkeit von der Probentiefe sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Der Tiefenscan wurde mittig unter einem Cu-Film durchgeführt (s. Abbildung 8.10, v3).

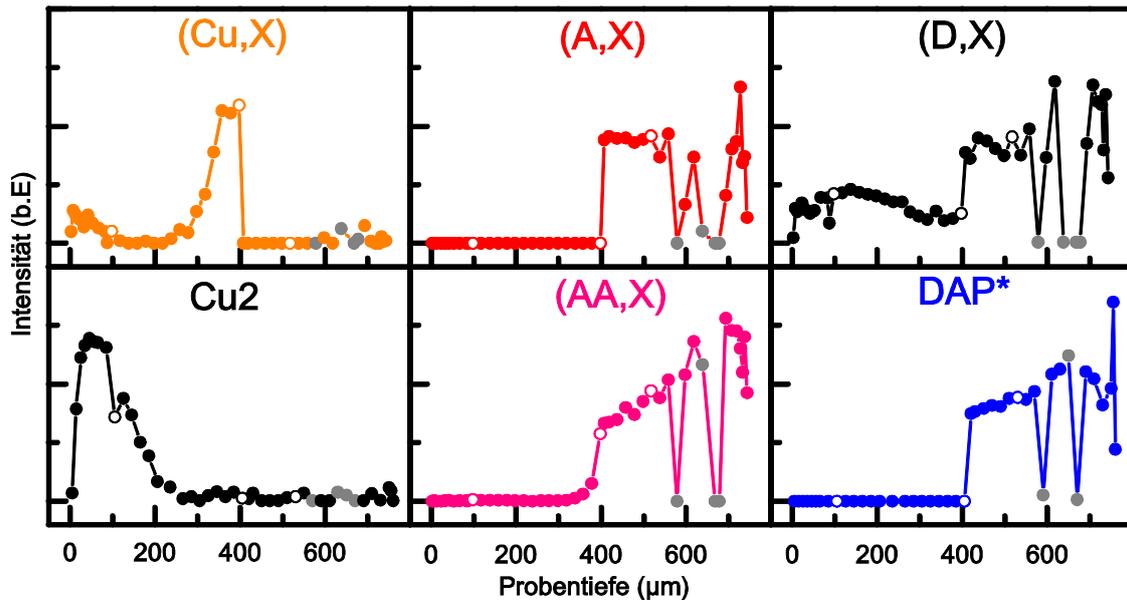


Abbildung 8.9: Intensitätsprofile der  $\mu$ PL-Messung eines mit Cu-Streifen bedampften CdTe-Kristalls nach dem Tempern (Ar, 500 K, 30 min) in Abhängigkeit der Probentiefe. Die Messung fand mittig unter dem Cu-Streifen statt (s. Abbildung 8.10, v3).

Die mit Cu-korrelierten PL-Signale, insbesondere die (Cu,X)-Linie, dominieren die PL-Spektren der Probe für Probentiefen  $< 400 \mu\text{m}$ . Die Intensität der (Cu,X)-Linie ist maximal in Probentiefen zwischen  $350 \mu\text{m}$  und  $400 \mu\text{m}$ . In geringeren Probentiefen ist die Intensität der (Cu,X)-Linie deutlich niedriger, bei größeren hingegen ist die (Cu,X)-Linie nicht mehr nachweisbar. Der Intensitätsverlauf der Cu2-Linie lässt sich damit erklären, dass die Konzentration der korrelierten Cu-Defektkomplexe von der bedampften Probenoberfläche aus monoton abnimmt und bei Probentiefen über  $200 \mu\text{m}$  unter der Nachweisgrenze der PL-Methode liegt. Die übrigen PL-Signale sind bei Probentiefen unter  $400 \mu\text{m}$  nur schwach oder gar nicht messbar. Nach dem drastischen

Intensitätsanstieg bei eben dieser Probentiefe bleibt deren Intensität im Wesentlichen konstant. Es ist wahrscheinlich, dass die damit korrelierten Defektkonzentrationen ebenfalls als Funktion der Probentiefe für Probentiefen  $> 400 \mu\text{m}$  konstant sind. Der Intensitätsanstieg der (A,X)-Linie bzw. der Intensitätsabfall der (Cu,X)-Linie erscheint in den Profilen vermutlich drastischer, als es tatsächlich der Fall ist. Die steile Kante in den Intensitätsprofilen von (Cu,X)- und (A,X)-Linie kommt neben dem Konzentrationsprofil der Cu-Atome auch daher, dass die jeweils intensitätsschwächere Linie von der stärkeren überlagert wird. Geringe Intensitäten dieser beiden Linien können daher nicht ausgewertet und dargestellt werden. Die (D,X)-Linie ist als einziges PL-Signal über die gesamte Probentiefe zu messen und das Intensitätsprofil hat, wie alle nicht mit Cu-Defekten korrelierten PL-Signale, einen deutlichen Anstieg in einer Probentiefe von  $400 \mu\text{m}$  und ist für größere Probentiefen konstant. Das Intensitätsprofil der (D,X)-Linie wird maßgeblich beeinflusst durch die über den Metallfilm eindiffundierenden Cu-Fremdatome und deren (Cu,X)-Linie, sowie die Cu-Komplexe (Cu<sub>2</sub>-Linie). Zum einen treten diese Rekombinationswege in Konkurrenz zu den anderen PL-Signalen. Zum anderen kann Cu auch bei Raumtemperatur als Akzeptor oder Donator wirken [148]. Gerade bei hohen Cu-Konzentrationen wurde eine Selbstkompensation der p-typ Leitfähigkeit gegenüber geringen Cu-Konzentrationen experimentell beobachtet [148]. Inwiefern diese Effekte Einfluss auf das (D,X)-Intensitätsprofil haben, lässt sich anhand der Messdaten nicht klären.

Die Ergebnisse des PL-Scans der Bruchkante sind schematisch in Abbildung 8.10 dargestellt. Darin werden die Bereiche der Bruchkante zweidimensional anhand der oben eingeführten PL-Spektren (a) in violett, Spektren (b) in blau und Spektren (c) in grau farblich unterschieden. Die PL-Spektren der drei Bereiche sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Die Cu<sub>2</sub>-Linie tritt nur unter dem Cu-Film in Probentiefen bis  $200 \mu\text{m}$  auf, während die (Cu,X)-Linie sowohl in Probentiefen bis  $400 \mu\text{m}$  und um bis zu  $350 \mu\text{m}$  lateral versetzt zum Film gemessen wird. Probenbereiche, die weiter als  $400 \mu\text{m}$  vom Cu-Film entfernt liegen, weisen ein im Vergleich zu Te-reichem, nominell undotiertem CdTe weitgehend unverändertes PL-Signal auf.

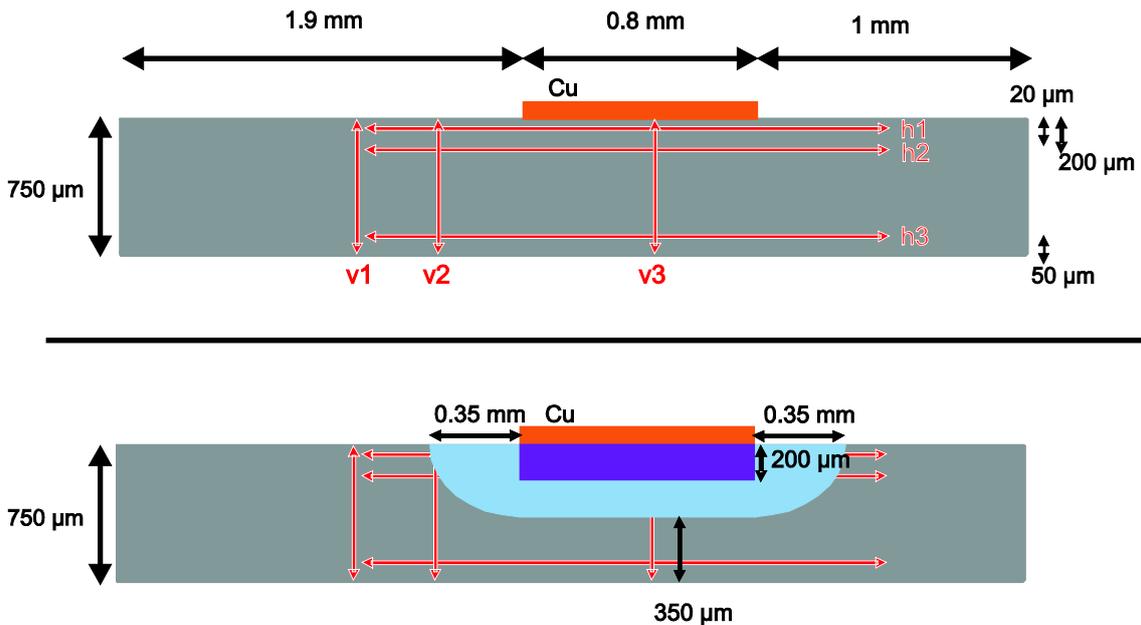


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung der Bruchkante einer mit Cu-Streifen bedampften CdTe-Probe nach dem Tempern (Ar, 500 K, 30 min). Die Verläufe der einzelnen PL-Scans sind mit roten Pfeilen eingezeichnet. In violett eingefärbten Bereichen sind die Cu<sub>2</sub>- und (Cu,X)-Linie im PL-Spektrum nachweisbar, in blauen die Cu<sub>2</sub>-Linie nicht mehr, aber die (Cu,X)-Linie ist sehr intensitätsstark. Das PL-Spektrum der grauen Bereiche ist ähnlich zu nominell undotierten, Te-reichen Proben (vgl. Abbildung 8.8). Die einzelnen Messreihen sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.6.2).

### 8.1.3 SiO<sub>2</sub>-Film auf CdTe nach Tempern unter Cd-Atmosphäre

Abbildung 8.11 zeigt eine Te-reiche CdTe-Probe, die mit SiO<sub>2</sub>-Streifen beschichtet wurde. Der SiO<sub>2</sub>-Film wurde mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) aufgebracht<sup>\*\*</sup>. Dazu wurde bei 280°C in einer Atmosphäre aus Silan und Sauerstoff über dem CdTe-Kristall ein Plasma gezündet. Die SiO<sub>2</sub>-Schicht ist aufgrund von Dünnschichtinterferenz als grünlich schimmernder Film zu erkennen. Das größte Stück der Probe ist nach dem Tempern (Cd, 750 K, 240 min) senkrecht zum Film gebrochen worden (s. Abbildung 8.12).

<sup>\*\*</sup> Vielen Dank an Henning Völlm aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Seidel an der Universität des Saarlandes, der die Oberfläche der Probe freundlicherweise für den Autor beschichtet hat.

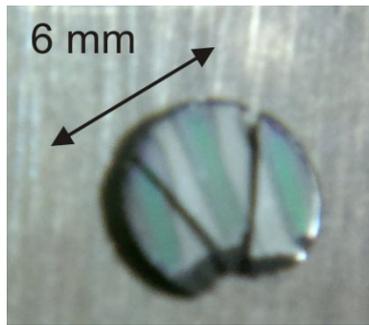


Abbildung 8.11: Photographische Aufnahme einer mit SiO<sub>2</sub> beschichteten, Te-reichen CdTe-Probe. Die bei der Beschichtung verwendete Maske hatte Freiräume mit einer Breite von 0.8 mm und Stege von 1.2 mm Breite. Das transparente SiO<sub>2</sub> ist aufgrund von Interferenz als grünlich schimmernder Streifen zu erkennen.



Abbildung 8.12: Photographische Aufnahme einer gebrochenen, mit SiO<sub>2</sub>-Film beschichteten und getemperten CdTe-Probe. Das gemessene Bruchstück ist weiß umrahmt. Die gemessene Fläche wird mit einem weißen Pfeil angedeutet.

In Kapitel 6 wurden die Auswirkungen des Temperns unter Cd-Atmosphäre auf die PL-Spektren von CdTe in Abhängigkeit der Probtiefe ausführlich diskutiert. Es hat sich gezeigt, dass die messbare Umwandlung von Te-reichem in Cd-reiches Material gut von dem Profil des Verhältnisses von (D,X)- zu (A,X)-Linie beschrieben wird. Um den Einfluss des SiO<sub>2</sub>-Films zu zeigen, ist in Abbildung 8.13 dieses Profil anhand eines  $\mu$ PL-Scans entlang der Probtiefe, mittig unter dem SiO<sub>2</sub>-Streifen dargestellt. Die Probe ist entlang der gemessenen Strecke Te-reich, bis auf einen 80  $\mu$ m tiefen Bereich an der Rückseite. Während des Temperns unter Cd-Dampfdruck verhindert der SiO<sub>2</sub>-Film, wie von F. Wagner in Radiotracerexperimenten beobachtet [13], die Umwandlung von Te-reichem in Cd-reiches Material. Die Ergebnisse des zweidimensionalen Scans sind in Abbildung 8.14 dargestellt im Hinblick darauf, an welchen Orten die Probe Te-reich oder Cd-reich ist. Da das Verhältnis von (D,X)- zu (A,X)-Linie in den Cd-reichen Randbereichen größer als eins wird, ist es wahrscheinlich, dass die CdTe-Probe unter Oberflächen ohne SiO<sub>2</sub>-Beschichtung in Probtiefen von bis zu 80  $\mu$ m zu n-leitendem Material umgewandelt wurde (s. Kapitel 6.2.2 oder Horodyský et al. [26]). Der in Abbildung 8.14 blau eingezeichnete Bereich konnte aufgrund von Absplitterungen nicht mit der  $\mu$ PL-Methode untersucht werden. Die Einzelmessungen sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.6.3, S. 220 ff.).

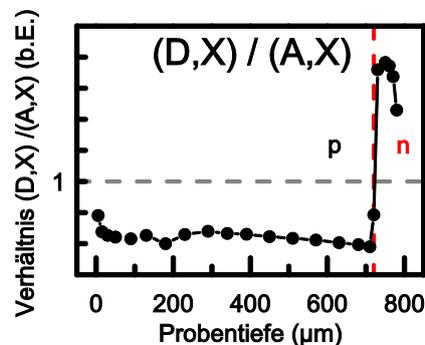


Abbildung 8.13: Halblogarithmische Darstellung des Verhältnisses (D,X)/(A,X) einer mit einem SiO<sub>2</sub>-Film besputterten CdTe-Proben nach dem Tempern (Cd, 750 K, 240 min) in Abhängigkeit der Probtiefe, mittig unter dem SiO<sub>2</sub>-Film gemessen (Abbildung 8.14, v1). Die rote Linie gibt die Lage des wahrscheinlichen pn-Übergangs an.

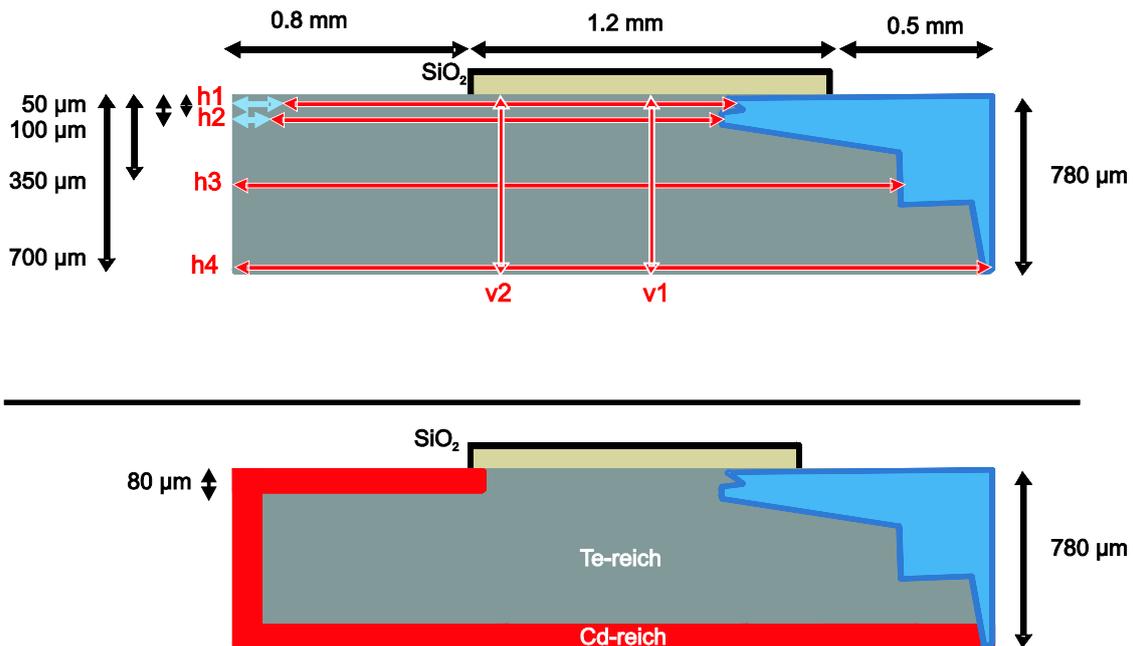


Abbildung 8.14: Schematische Darstellung der gemessenen Bruchkante. Die Verläufe der einzelnen PL-Scans sind mit roten Pfeilen eingezeichnet. In rot eingefärbten Bereichen ist die (D,X)-Linie sehr intensitätsstark, in grauen Bereichen nicht. Durch Absplitterungen beschädigte Bereiche sind blau eingefärbt. Die einzelnen Messreihen sind in Anhang B zu finden (s. Kapitel 11.6.3).

## 8.2 Diskussion

### 8.2.1 Metallfilme auf CdTe

#### *Au-Film*

Das PL-Signal der (Au,X)-Linie ist bei der mit Au-bedampften CdTe-Probe nach dem Tempern (Ar, 550 K, 60 min) bis zu einer Messtiefe von 50 µm nachweisbar. Ein anhand des in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten von Au (Kapitel 7.3)  $D(\text{Au}) = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnetes Au-Konzentrationsprofil ist zusammen mit dem Intensitätsprofil der (Au,X)-Linie in Abbildung 8.15 dargestellt. In Kapitel 7.2 wurde eine Konzentration von  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  als Nachweisgrenze für Au in CdTe mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode gefunden. Dieser Wert wurde als Minimum der in Abbildung 8.15 dargestellten Konzentrationsskala gewählt. Die aufgrund der berechneten Kurve zu erwartende Probentiefe, in der die (Au,X)-Linie nachweisbar sein sollte, liegt zwischen 40 – 50 µm und stimmt damit gut mit der Messung überein. Die Intensitätsprofile von (A,X)-, (D,X)- und DAP\*-Linie zeigen keine Veränderungen bezüglich des Verhältnisses von Donatoren zu Akzeptoren oder der Konzentration der  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte.

Die Messdaten deuten nicht auf die von Kronenberg et al. [20,21] vorhergesagte Cd-reiche Schicht am Metall-Halbleiter-Interface hin. Alle beobachteten Veränderungen im PL-Signal lassen sich ausschließlich mit dem Au-Konzentrationsprofil erklären.

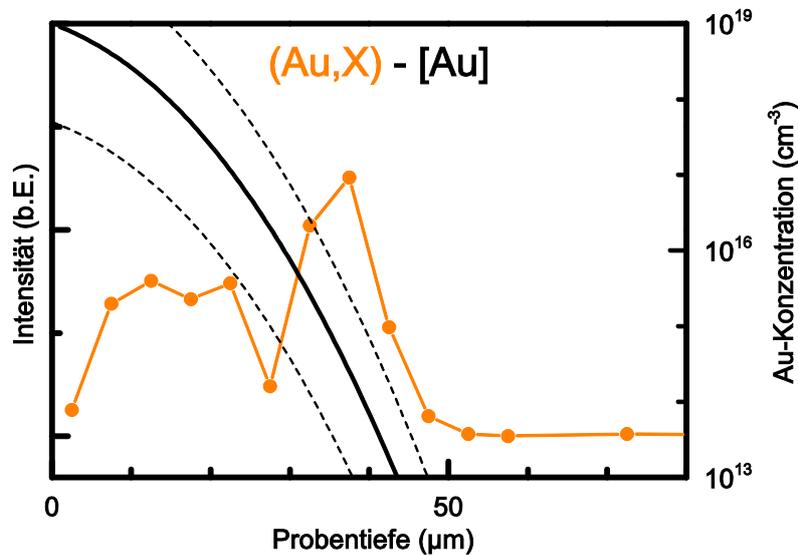


Abbildung 8.15: Berechnetes Au-Konzentrationsprofil unter Annahme einer unendlichen Quelle und einer Löslichkeit für Au von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  sowie einem Diffusionskoeffizienten  $D = D(\text{Au}) = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und einer Diffusionsdauer von 3600 s. Zum Vergleich das gemessene Profil der (Au,X)-Linie. Die gestrichelten Konzentrationsprofile stellen die Diffusionsprofile mit den gemessenen Löslichkeiten für Au in CdTe bei Raumtemperatur [144] oder 1173 K [36] dar.

Die Löslichkeitsgrenze für Au in CdTe ist bei  $T = 550 \text{ K}$  unbekannt. Nach Musa et al. liegt die Löslichkeit für Au bei Raumtemperatur bei  $[\text{Au}] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [144] und nach Akutagawa et al. bei  $T = 1173 \text{ K}$  bei  $[\text{Au}] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in Te-reichem CdTe [36]. Mit diesen Löslichkeiten berechnete Konzentrationsprofile sind in Abbildung 8.15 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Oberflächenkonzentration für das berechnete Au-Profil, welches als durchgezogene Linie dargestellt ist, wurde auf  $[\text{Au}] = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt.

### *Cu-Film*

Von Jones et al. [149] wurden für die Diffusion von Cu in CdTe bei Temperaturen zwischen 473 K bis 673 K eine langsame und eine schnelle Komponente gemessen. Diese Beobachtung wurde ebenfalls von Woodbury et al. [150] im Temperaturbereich von 373 K bis 573 K und J. Kronenberg [21] bei 580 K gemacht. Die angegebenen Diffusionskoeffizienten stimmen gut miteinander überein. Panchuk et al. [151] haben nur eine Komponente bei der Diffusion von Cu in CdTe bei Temperaturen von 523 K bis 753 K beobachtet, die mit der langsamen Komponente von Jones et al., Woodbury et al. und J. Kronenberg gut übereinstimmt. Wartlick et al. [54] berichten bei Temperaturen zwischen 320 K und 345 K nur von einer Diffusionskomponente, die weder mit der schnellen, noch der langsamen Komponente der übrigen Literaturdaten vereinbar ist. Die Daten von Wartlick et al. werden daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Während Woodbury et al. und Panchuk et al. keine Anhängigkeit der

Diffusion von der Stöchiometrieabweichung der verwendeten Kristalle beobachten konnten, berichtet J. Kronenberg das Fehlen der schnellen Diffusionskomponente in Te-reichen CdTe-Kristallen. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Beobachtungen bezüglich der Stöchiometrieabweichung wird an späterer Stelle in diesem Kapitel diskutiert.

Die Rahmenbedingungen des Experimentes in dieser Arbeit, d.h. Diffusionstemperatur von 500 K und die Verwendung eines aufgedampften Metallfilms, stimmen gut mit der experimentellen Vorgehensweise von Jones et al. überein. Ein mit den Daten von Jones et al. berechnetes, zweikomponentiges Konzentrationsprofil von Cu mit den Diffusionskoeffizienten  $D_1 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_2 = 3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei einer Oberflächenkonzentration von  $C_0 = 4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zeigt Abbildung 8.16. In der Abbildung wurde das untere Ende der Skala der Cu-Konzentration auf  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  gesetzt. Diese Konzentration wurde in dieser Arbeit (Kapitel 7.2) als Nachweisgrenze für Au-Atome in den verwendeten CdTe-Kristallen gefunden. Mit der Annahme, dass diese Nachweisgrenze auch für Cu-Defekte in CdTe zutrifft, sollten dem berechneten Konzentrationsverlauf nach mit Cu-Defekten korrelierte PL-Signale bis zu einer Probentiefe von etwa 400  $\mu\text{m}$  beobachtet werden können, was gut mit dem Experiment übereinstimmt. Mit dem nach den experimentellen Daten von Jones et al. berechneten Diffusionsprofil ist die Cu2-Linie für Cu-Konzentrationen  $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  nachweisbar. Die mit der Cu2-Linie korrelierten Cu-Komplexe bilden sich demnach erst bei diesen hohen Dotierungen in für die PL-Methode relevanter Konzentration. Dies spricht dafür, dass an diesem Komplex mehr als ein Cu-Atom beteiligt ist.

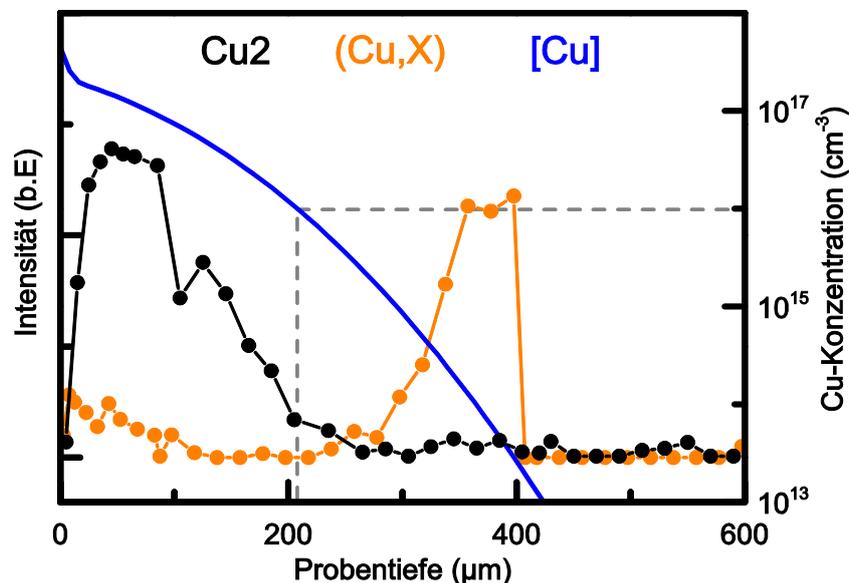


Abbildung 8.16: Nach Jones et al. berechnetes Cu-Diffusionsprofil im Vergleich mit den  $\mu\text{PL}$ -Profilen der Cu2- und (Cu,X)-Linie. Die grau gestrichelte Linie markiert die Probentiefe, in der die berechnete Cu-Konzentration bei  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt.

Die Intensitätsprofile der mit Cu-Defekten korrelierten PL-Signale lassen sich mit den Daten von Jones et al. [149] gut erklären. Auf Grundlage der Radiotracermessungen von J. Kronenberg zur Diffusion von Cu in Cd-reichen und Te-reichen Proben ist eine große Eindringtiefe bei der Te-reichen Probe nicht zu erwarten, insbesondere da es sich bei

dem in dieser Arbeit verwendetem Probenmaterial um denselben Zuchtkristall handelt, wie bei den Messungen von J. Kronenberg. Die Cu-Diffusionsprofile zeigen die schnelle Komponente bei den mit  $^{67}\text{Cu}$ -implantierten Kristallen nur in Cd-reichem Material und nicht, wie in dieser Arbeit, in Te-reichem. Woodbury et al. und Panchuk et al. haben die Diffusion von Cu bei sehr hohen Konzentrationen nahe der Löslichkeitsgrenze ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) beobachtet [150,151], während bei der Radiotracer-Messung von Kronenberg die höchste, gemessene Cu-Konzentration bei etwa  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  lag. Die Daten von Kronenberg, Jones et al., Woodbury et al. und dieser Arbeit lassen sich konsistent erklären, wenn angenommen wird, dass  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte die schnelle Diffusionskomponente von Cu in CdTe unterdrücken. Bei hohen Cu-Konzentrationen werden viele  $V_{\text{Cd}}$ -Defekte von Cu-Atomen besetzt und die schnelle Diffusion kann stattfinden. Cd-reiches Material enthält nur geringe Konzentrationen an  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten, wodurch die schnelle Diffusionskomponente von Cu auch bei geringen Konzentrationen zu beobachten ist. Andere Verunreinigungen, die substitutionell auf Cd-Gitterplätzen eingebaut werden und damit die  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration senken, können dann Einfluss auf die Cu-Diffusion in CdTe haben.

Bei Konzentrationen zwischen  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , welche in Probentiefen zwischen  $200 \mu\text{m}$  und  $400 \mu\text{m}$  vorliegen, bestimmen Exzitonen, die an  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ -Defekten rekombinieren, das PL-Spektrum der CdTe-Probe. Da  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ -Defekte als einfache Akzeptoren wirken, sollte die Probe in diesem Tiefenbereich der Probe sehr gut p-leitend dotiert sein. Wie bereits in Kapitel 6 beschrieben ist die Leitfähigkeit von CdTe nach Horodyský et al. und Seto et al. mit dem Verhältnis der Intensitäten von (D,X)- zu (A,X)-Linie korreliert [26,27]. Da die an der (Cu,X)-Linie beteiligten Cu-Akzeptoren für Probentiefen  $< 400 \mu\text{m}$  den dominierenden Akzeptor darstellen, ist in Abbildung 8.17 das Intensitätsverhältnis der (D,X)-Linie zur Summe aus (A,X)- und (Cu,X)-Linien gegen die Probentiefe aufgetragen. Das Intensitätsverhältnis zeigt eine konstante, p-leitende Dotierung für Probentiefen ohne Cu-Dotierung durch den Film ( $> 400 \mu\text{m}$ ). Im oben angesprochenen Bereich des Kristalls in Probentiefen zwischen  $200 \mu\text{m}$  bis  $400 \mu\text{m}$  stimmt der Verlauf des Intensitätsverhältnisses damit überein, dass für Cu-Konzentrationen zwischen  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  eine stärkere p-typ Leitfähigkeit in CdTe zu erwarten ist. Die Abnahme des (D,X)- zu (Cu+A,X)-Verhältnisses für Probentiefen  $< 200 \mu\text{m}$  und damit für Cu-Dotierungen  $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Kučys et al. einer schlechteren p-Leitfähigkeit bei zu hohen Cu-Dotierungen [148]. Ursächlich für die Selbstkompensation der Cu-Dotierung ist nach Kučys vermutlich die Bildung von  $(\text{Cu}_i^+ \text{Cu}_{\text{Cd}}^-)$ -Komplexen. Diese Komplexe stellen möglicherweise die optischen Rekombinationszentren der Cu<sub>2</sub>-Linie dar.

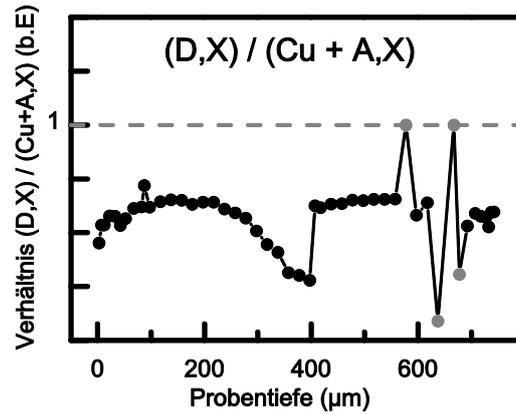


Abbildung 8.17: Halblogarithmischer Auftrag der auf die Intensität der akzeptorgebundenen Exzitonen normierten Intensität der (D,X)-Linie. Die graue Linie beim Wert eins stellt den Indikator für einen möglichen pn-Übergang dar.

Die Dotierung der Probe, ausgehend von dem Verhältnis der optisch aktiven Donatoren zu den optisch aktiven Akzeptoren, ist immer p-leitend. Einen Anstieg im Intensitätsverhältnis der (D,X)-Linie zur Summe aus (A,X)- und (Cu,X)-Linien, wie er beim Tempern unter Cd-Dampfdruck beobachtet wurde, ist bei diesem Experiment mit aufgedampftem Cu-Film nicht zu beobachten. Zur Erklärung der  $\mu$ PL-Messdaten ist keine Cd-Quelle am Metall-Halbleiter-Interface notwendig.

#### *Zusammenfassung Metallfilme*

Während Kronenberg et al. [20,21] auf der Basis von Radiotracerexperimenten eine signifikante Cd-Quelle am Metall-Halbleiter-Interface vermuten, genügt für die Erklärung der  $\mu$ PL-Experimente an mit Metallfilmen aus Au und Cu bedampften CdTe-Proben die Betrachtung der Eindiffusion des jeweiligen, aufgedampften Metallfilms. Mittels zweidimensionaler  $\mu$ PL-Scans wurde der Bereich der Dotierung vermessen, wobei die experimentellen Daten in guter Übereinstimmung mit dem Großteil der Literaturdaten und den  $\mu$ PL-Experimenten aus Kapitel 7 sind. Es kann jedoch an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass die Auswirkungen einer möglichen Cd-Quelle im PL-Signal durch das eindiffundierende Metall verdeckt werden.

Eine alternative Erklärung, die für die Entstehung der Diffusionsprofile des Radiotracers  $^{111}\text{Ag}$  (s. Abbildung 8.18) keine Quelle für intrinsische Defekte benötigt, wird in der Dissertation von F. Wagner diskutiert. Demnach verursachen die über den Metallfilm eindiffundierenden, elektrisch aktiven Fremdatome (Ko-Diffusion) eine Veränderung des elektrischen Potentials  $\mu_q$  in der CdTe-Probe, wodurch die Diffusion der interstitiell eingebauten Ag-Atome entscheidend beeinflusst wird. Nach Jahn et al. wird Ag bereits bei Temperaturen oberhalb von 500 K überwiegend interstitiell in CdTe eingebaut [56]. J. Kronenberg hat Ko-Diffusion als Ursache für die Diffusionsprofile von  $^{111}\text{Ag}$  aufgrund der ihm vorliegenden Daten zur Diffusion von Cu und Au in CdTe ausgeschlossen. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch zusätzliche Informationen über die Diffusion von Au und Cu in Te-reichem CdTe gewonnen. Der in Kapitel 7 bestimmte Diffusionskoeffizient von Au in Te-reichem CdTe bei 580 K und die große Eindringtiefe von Cu nach Aufdampfen des Cu-Films, welche in Übereinstimmung mit

den Experimenten von Jones ist, ermöglichen eine Neubewertung der Diffusionsprofile des Radiotracers  $^{111}\text{Ag}$  aus den Dissertationen von J. Kronenberg und F. Wagner. Die Ag-Profile sind zusammen mit den auf der Grundlage der  $\mu\text{PL}$ -Experimente und der Daten zur Cu-Diffusion von Jones et al. [149] berechneten Konzentrationsprofilen in Abbildung 8.18 dargestellt.

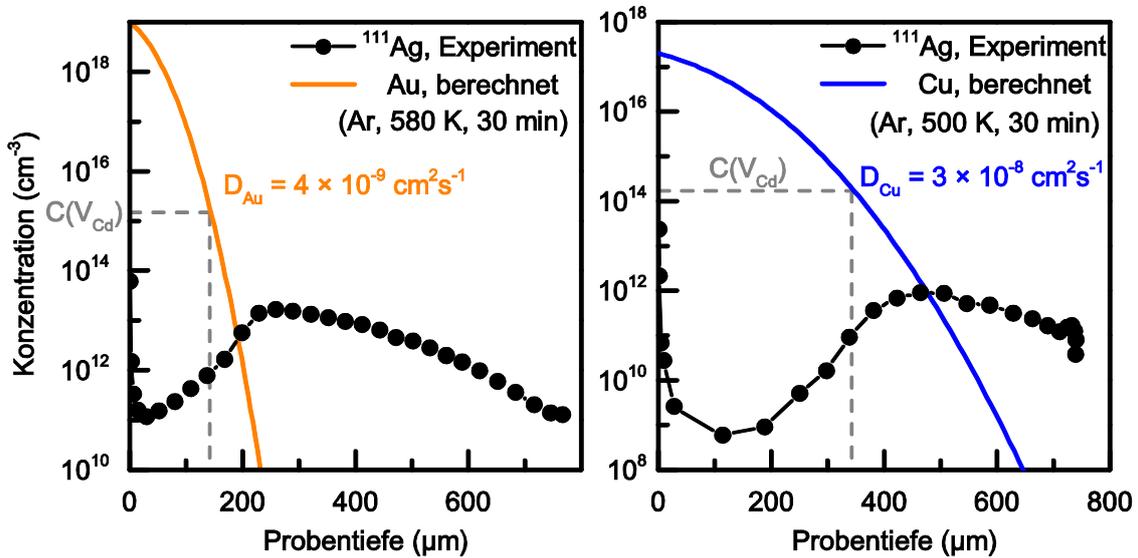


Abbildung 8.18: Die von F. Wagner [13] und J. Kronenberg [21] veröffentlichten Radiotracer-Profile zusammen mit berechneten Konzentrationsprofilen, wobei die Diffusionskoeffizienten aus experimentellen Daten stammen. Der Diffusionskoeffizient von Au ist Kapitel 7 entnommen, die schnelle Komponente von Cu bei Jones et al [149]. Die anhand Literaturdaten berechneten  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Konzentrationen sind grau eingezeichnet.

Damit die aus dem Metallfilm eindiffundierenden Fremdatome Einfluss auf das elektrische Potential des Kristalls und damit die Diffusion der Ag-Atome haben können, müssen diese zumindest in ähnlicher Konzentration vorliegen wie der dominierende, elektrisch aktive Defekt. Da über die Dotierung des Probenmaterials keine ausreichenden Informationen vorliegen, werden intrinsische Defekte als maßgebend angenommen. Nach den theoretischen Betrachtungen von Berding [57] und Grill et al. [48] ist der  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Defekt der dominante Defekt und dessen Konzentration lässt sich anhand dieser Referenzen für die verwendeten Diffusionstemperaturen berechnen. Die in Abbildung 8.18 grau eingezeichnete, berechnete  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Konzentration wird von den ebenfalls berechneten Diffusionsprofilen der aus dem aufgedampften Film eindiffundierenden Metalle in der Probentiefe erreicht, in welcher der Konzentrationsanstieg der  $^{111}\text{Ag}$ -Profile beobachtet wurde. Die Ko-Diffusion könnte demnach zur Erklärung der Ag-Konzentrationsprofile genügen. Ein zusätzlicher Einfluss der intrinsischen Defekte auf die Ag-Diffusion kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass Te-Atome aus dem CdTe-Kristall heraus in die Metallfilme diffundieren [152-158], wodurch ein Überschuss an Cd-Atomen im Kristall zurückbleibt [13,20,21]. Obwohl die Tiefe der Verarmungszone der meisten Radiotracerexperimente mit der auf Basis experimenteller Daten für die Diffusionskoeffizienten berechneten Eindringtiefe der Metallatome übereinstimmt, gibt

es eine geringe Zahl von Experimenten, bei denen die Verarmungszone größer ist, als bei reiner Ko-Diffusion erwartet werden würde.

In der Dissertation von J. Kronenberg wird beispielsweise eine Radiotracer-Messung an einem mit  $^{111}\text{Ag}$  implantierten und beidseitig mit Au-Filmen bedampften CdTe-Kristall beschrieben, der für 30 min getempert wurde [21]. Das Ag-Konzentrationsprofil weist eine Verarmungszone von der mit Au-Film bedampften Oberfläche bis in eine Probentiefe von  $100\ \mu\text{m}$  auf. Obwohl die Temperdauer dort nur halb so lang wie bei dem Experiment in dieser Arbeit gewählt wurde, ist der Einfluss auf den Radiotracer  $^{111}\text{Ag}$  in einer doppelt so großen Probentiefe beobachtet worden, wie in dieser Arbeit mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode Au nachgewiesen werden konnte ( $50\ \mu\text{m}$ ). Die Ursache dafür kann in dem jeweiligen Zustand der Te-reichen Proben wie beispielsweise Inhomogenitäten oder in einem für die  $\mu\text{PL}$ -Methode nicht beobachtbaren Effekt begründet liegen. Um den Einfluss einer möglichen Cd-Quelle am Metall-Halbleiter-Interface nachzuweisen oder zu widerlegen, müssen weitere Experimente durchgeführt werden.

Das Programm von H. Wolf ermöglicht, dass die zweite Fremdatomkomponente bei der Simulationsrechnung als unendliche Quelle an einer Probenoberfläche vorgegeben werden kann. Auf diese Weise kann die Eindiffusion eines Metallfilmes gleichzeitig mit der Tracerdiffusion im Rahmen des Modells, welches in Kapitel 2.2 beschrieben wird, berechnet werden. Die für eine Diffusionstemperatur von  $580\ \text{K}$  berechneten Profile für Cd-reiches bzw. Te-reiches Material sind in Abbildung 8.19 dargestellt. Für die Diffusivität und Löslichkeit des Films wurden Messwerte für Au in Te-reichem CdTe ( $D_{\text{Film}} = 4 \times 10^{-9}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $C_0 = 5 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-2}$  [144]), und für den Tracer eine typische Implantationsdosis aus Radiotracerexperimenten und der Diffusionskoeffizient von Ag ( $D_{\text{Ag}} = 8 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $C_0 = 10^{11}\ \text{cm}^{-2}$ ). Dabei wird für das zweite Fremdatom, welches über den Film in den Kristall eindiffundiert, derselbe Diffusionskoeffizient in Cd-reichem wie in Te-reichem Material benutzt. Alle verwendeten Simulationsparameter sind zusammengefasst in Anhang B in Tabelle 11.3 und Tabelle 11.4 (S. 226).

Die berechneten Profile in Abbildung 8.19 zeigen, dass Uphill-Diffusion im Rahmen der Modellannahmen auch ohne Cd-Quelle am Metall-Halbleiter-Interface stattfinden kann. Die berechneten Profile sind ähnlich zu den mit Radiotracern gemessenen Konzentrationsprofilen. Insbesondere findet der Konzentrationsanstieg im Ag-Profil in einer ähnlichen Probentiefe ( $200\ \mu\text{m}$ ) statt wie bei dem in Abbildung 8.18 (links) dargestellten Radiotracer-Experiment, bei dem die mit  $^{111}\text{Ag}$  implantierte Kristalloberfläche vor dem Tempern mit einem Au-Film bedampft wurde. Da für die Simulationsparameter, vornehmlich der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit des zweiten Fremdatoms (Metallfilm), experimentell bestimmte Werte für Au in CdTe gewählt wurden, zeigt die gute Übereinstimmung, dass das Diffusionsmodell grundsätzlich auch für die Berechnung von Diffusionsprofilen in CdTe-Kristallen mit aufgedampftem Metallfilms verwendet werden kann. Im Gegensatz zu den Radiotracerexperimenten in Cd-reichen Proben gibt es bei den simulierten Profilen eine Ag-Verarmung von etwas weniger als einer Größenordnung in geringen Probentiefen. Bei Te-reichem CdTe hingegen ist die Konzentration in dieser Probentiefe um mehr als drei Größenordnungen geringer. Die berechnete Profilform ist unabhängig davon, ob Ag-

Atome während der Simulation, in den Metallfilm und damit aus dem CdTe-Kristall heraus diffundieren oder nicht. In Abbildung 8.19 wurde Ausdiffusion erlaubt, während in Anhang B eine Rechnung dargestellt wird, bei der sich die Ag-Konzentration im Kristall nicht ändert (s. Abbildung 11.65, S. 226). Einige Radiotracer-Profile zeigen eine hohe Konzentration bei geringen Probertiefen, die durch die Ausdiffusion einer geringen Anzahl an Ag-Atomen erklärt werden kann. Die experimentell gemessene Ag-Verarmung im Falle des Au-Films ist mit zwei Größenordnungen deutlich geringer als in der Modellrechnung. Die Ko-Diffusion kann demnach im Rahmen des Modells zwar als Erklärung zur Entstehung der Profile benutzt werden, aber es gibt noch deutliche quantitative Unterschiede. Dies kann durch Effekte bei hohen Defektkonzentrationen begründet sein, die in den Modellrechnungen derzeit nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der Metallfilme werden die Kristalle nahe der Löslichkeitsgrenze des jeweiligen Metalls dotiert. Nach de Nobel und Kučys et al. entstehen dabei Präzipitate und Komplexe mit Beteiligung des jeweiligen Fremdatoms [50,148]. Die elektrischen Eigenschaften des Materials und damit das Potential der Ladungsträger können durch diese Defekte kompensiert und beeinflusst werden. Im Fall von Cu wurde von Kučys et al. eine derartige Kompensation experimentell nachgewiesen [148].

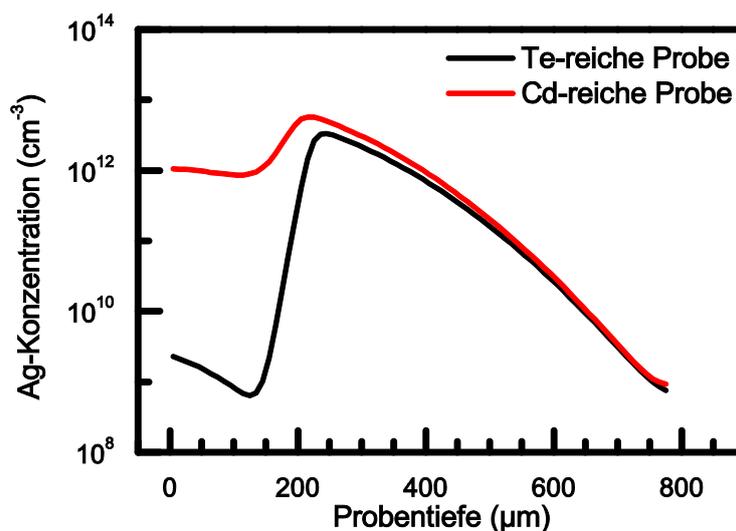


Abbildung 8.19: Berechnete Ag-Konzentrationsprofile in CdTe mit einseitiger, unendlicher Au-Quelle bei 0  $\mu\text{m}$  nach Tempern (Ar, 580 K, 30 min).

### 8.2.2 $\text{SiO}_2$ -Film auf CdTe

Die Intensitätsprofile der PL-Signale nach dem Tempern unter Cd-Dampfdruck sind ausführlich in Kapitel 6 diskutiert worden. Der  $\text{SiO}_2$ -Film verhindert, wie in der Dissertation von F. Wagner berichtet [13], die Eindiffusion von Cd-Atomen aus der Gasphase und unterbindet lokal die Umwandlung von p- in n-leitend dotiertes Material. Die Tiefe des pn-Übergangs unter unbeschichteter Oberfläche ist mit 80  $\mu\text{m}$  trotz gleicher Temperbedingungen etwas geringer als bei der Probe in Abbildung 6.22 (100  $\mu\text{m}$ ). Dies kann auf unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen nach der Vorbehandlung zurückzuführen sein. Das Experiment zeigt, dass eine strukturierte

Beschichtung der Oberfläche von CdTe mit anschließendem Tempern unter Cd-Dampfdruck es prinzipiell ermöglicht, gezielt n- und p-leitende Bereiche mit dreidimensionaler Struktur in einem Halbleiter-Kristall zu erzeugen.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

### 9.1 Zusammenfassung der Resultate

In dieser Arbeit wurde die Diffusion von implantiertem Au, natürlich enthaltenen Verunreinigungen und intrinsischen Defekten in CdTe-Einkristallen untersucht. Mit der Methode der  $\mu$ PL konnten die Konzentrationsprofile mehrerer Defekte gleichzeitig in einem Messvorgang beobachtet werden. Auf der Grundlage von experimentellen Beobachtungen von Seto et al. [27] und Horodyský et al. [26] geben die  $\mu$ PL-Spektren Informationen über die lokale Ladungsträgerdichte und erlauben so die Identifizierung möglicher pn-Übergänge in beliebiger Tiefe im Kristall.

Der Fokus der Experimente lag auf  $\mu$ PL-Messungen an Te-reichen CdTe-Proben, die bei Temperaturen von 750 K und 800 K für Zeiten zwischen 30 min und 240 min unter Cd-Dampfdruck getempert wurden. Die Resultate konnten das von Wagner und Wolf vorgeschlagene Modell zur Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen von Gruppe-I-Elementen in CdTe anhand des Fremdatoms Au experimentell bestätigen. Die orts aufgelöst gemessenen PL-Signale von optisch aktiven Au-Atomen zeigen ein typisches Uphill-Diffusionsprofil, wie es auch mit der Radiotracer-Methode beobachtet worden ist [21]. Darüber hinaus gibt ein mit der  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration korreliertes PL-Band gleichzeitig den Tiefenverlauf der Stöchiometrieabweichung wieder. Die Übereinstimmung der beiden Profilverläufe miteinander und damit die Positionen der pn-Übergänge wurden genauso vom Modell von Wagner und Wolf vorhergesagt. Während das Modell die Umwandlung von p-leitend zu n-leitend dotiertem CdTe nur bei der Diffusionstemperatur erfordert, zeigt das Experiment, dass die pn-Übergänge nach dem Abkühlen erhalten bleiben: die Defektprofile werden eingefroren. Der Vergleich mit Modellrechnungen, die mit einem Simulationsprogramm von H. Wolf durchgeführt wurden, zeigt eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den dem Modell zugrunde liegenden Annahmen.

Eine weitere prominente PL-Linie wurde aufgrund ihrer Energie und einer massenspektroskopischen Analyse des Zuchtkristalls (s. Kapitel 4.1.1) als ein mit Na-Fremdatomen korreliertes Signal identifiziert. Ausgehend von einer gleichmäßigen Verteilung der Na-Atome vor dem Diffusionstempern wurde deren Konzentrationsprofil in Simulationsrechnungen mit zwei Fremdatomen parallel zu den intrinsischen Defekten und den Au-Atomen berechnet. Anhand der bisherigen Experimenten kann das exakte Konzentrationsprofil von Na jedoch nicht eindeutig bestimmt werden. Es verbleiben noch zwei Möglichkeiten, welche die beobachteten Profilformen erklären können. In den Simulationsrechnungen entspricht dies unterschiedlichen Materialparametern für

Na in CdTe. Wenn diese unabhängig experimentell bestimmt werden können, dann lässt sich aus den vorliegenden Daten der tatsächliche Konzentrationsverlauf feststellen.

Die  $\mu$ PL-Messungen haben gezeigt, dass Probenstücke desselben CdTe-Zuchtkristalls unterschiedlich schnell von Te-reich in Cd-reich umgewandelt werden, auch wenn die thermische Behandlung der Proben identisch ist. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Radiotracerexperimenten beobachtet.

J. Kronenberg führt diese Beobachtung in seiner Dissertation auf variierende Stöchiometrieabweichungen der Proben zurück [21]. Um diese Vermutung zu überprüfen wurde die Dichte und Größe von Präzipitaten in CdTe-Proben aus unterschiedlichen Stellen desselben Zuchtkristalls in der hier vorliegenden Arbeit vor und nach der thermischen Vorbehandlung (s. Kapitel 4.2) mittels Infrarotmikroskopie untersucht. Die Betrachtung der Messungen einzelner Proben zeigt, dass Dichte und Größe von Präzipitaten durch die Vorbehandlung deutlich abnehmen. Der Vergleich von Aufnahmen unterschiedlicher Proben mit dem Infrarotmikroskop bestätigt, dass die Dichte und Größe von Präzipitaten in CdTe-Proben aus demselben Zuchtkristall vor und nach der Vorbehandlung deutlich variieren. Darüber hinaus weisen die in dieser Arbeit verwendeten, Te-reichen CdTe-Kristalle nach der Vorbehandlung Unterschiede in den PL-Spektren auf, insbesondere der mit  $V_{\text{Cd}}$ -Defekten korrelierten PL-Signalen (s. Kapitel 5.5). Die Messungen mit dem Infrarotmikroskop und mit der  $\mu$ PL-Methode bestätigen die Annahme von J. Kronenberg, dass die Vorbehandlung nicht ausreicht, um verschiedene Proben eines Zuchtkristalls auf eine einheitliche Abweichung der Stöchiometrie zu bringen.  $\mu$ PL-Messungen nach der Vorbehandlung zeigen jedoch, dass jede einzelne Probe einen für sich homogenen, Te-reichen Zustand erreicht.

In  $\mu$ PL-Experimenten ist ein Effekt beobachtet worden, der dadurch nicht erklärt werden kann. Bei einigen Kristallen schreitet die Umwandlung von Te-reich zu Cd-reich beim ersten Tempersschritt unter Cd-Dampfdruck signifikant langsamer voran als bei den folgenden. Dies ist wahrscheinlich auf Oberflächenschäden zurückzuführen, die als Cd-Senken wirken. Nach der Vorbehandlung sind in einigen Fällen Te-Rückstände auf der Probenoberfläche zurückgeblieben. Dieser Effekt konnte beobachtet werden, da die  $\mu$ PL als prinzipiell zerstörungsfreie Methode es ermöglicht, denselben CdTe-Kristall nach mehreren thermischen Behandlungsschritten zu messen.

Neben den  $\mu$ PL-Messungen an Te-reichen CdTe-Kristallen nach dem Tempern unter externem Cd-Dampfdruck wurde der Einfluss einer einseitigen Oberflächenbeschichtung mit mehreren  $\text{SiO}_2$ -Streifen auf diese thermische Behandlung untersucht. Die Beobachtung von F. Wagner, dass eine derartige Oberflächenbeschichtung die Eindiffusion von Cd<sub>i</sub>-Defekten über die Gasphase in den Kristall verhindert [13], wurde in der vorliegenden Arbeit bestätigt (s. Kapitel 8.1.3). Zweidimensionale  $\mu$ PL-Scans zeigen, dass der Te-reiche CdTe-Kristall unter den  $\text{SiO}_2$ -Streifen nicht in Cd-reich umgewandelt wird. Die gezielte, lokale Beschichtung der Oberflächen von CdTe-Kristallen kann genutzt werden, um bei anschließendem Tempern unter externem Cd-Dampfdruck abgeschlossene Te-reiche Bereiche im Kristall zu erzeugen. Die mit Donatoren und Akzeptoren korrelierten PL-Signale legen nahe, dass die während des Temperns stattfindende Uphill-Diffusion von implantierten sowie natürlichen

Verunreinigungen zu einer n-leitenden Dotierung im Cd-reichen führt. Dabei bleiben die Te-reichen Bereiche der Probe p-leitend. Der Verlauf der pn-Übergänge im CdTe-Kristall hängt insbesondere von Materialqualität, Dotierung, Temperbedingungen und Strukturierung der Oberflächenbeschichtung mit SiO<sub>2</sub> ab. Welche Defektverteilungen mit dieser Prozedur erzeugt werden können, muss in weiteren Experimenten untersucht werden.

Von Ostheimer, Wolf, Wagner und Kronenberg et al. wurde die Uphill-Diffusion von <sup>111</sup>Ag in CdTe nach Aufdampfen von Metallfilmen bei anschließendem Tempern unter Vakuum oder Ar-Schutzgas beobachtet [5,20,21,159]. Nach bisherigen Messdaten von Kronenberg und Wolf et al. war eine Cd-Quelle am Metall-Halbleiter-Interface, ähnlich zu den Experimenten mit Cd-Dampfdruck, die wahrscheinlichste Erklärung [20,21]. Die  $\mu$ PL-Scans an thermisch gleich behandelten, nominell undotierten Kristallen weisen deutliche Unterschiede zu den unter Cd-Dampfdruck getemperten Proben auf. Weder zeigt das Verhältnis der Donator- zu Akzeptor-korrelierten PL-Linien die charakteristische Änderung der Leitfähigkeit, noch gibt es einen Bereich mit gut messbarer Rekombination freier Exzitonen. Die aus den Metallfilmen eindiffundierenden Fremdatome führen zu neuen PL-Signalen im Vergleich zum undotierten CdTe. Anhand der neuen Linien lassen sich die Eindringtiefe und damit der Diffusionskoeffizient der Metallatome in CdTe abschätzen. Die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten zeigen, dass sowohl Au als auch Cu schnell genug aus dem Metallfilm in den Kristall eindiffundieren, um direkt an der Entstehung der in Radiotracerexperimenten gemessenen <sup>111</sup>Ag-Diffusionsprofile beteiligt zu sein. Nach F. Wagner beeinflussen diese als elektrisch geladen eingebaute Fremdatome das elektrische Potential im Kristall und damit das Diffusionsprofil der ebenfalls geladen vorliegenden Ag-Atome (Ko-Diffusion) [13]. Die von Kronenberg et al. mit den damaligen Messdaten getroffene Identifizierung des Metall-Halbleiter-Interfaces als alleinigen Grund für die Entstehung der Profile, muss demnach zumindest in Frage gestellt werden. Mit der derzeitigen Version des Diffusionsmodells, welches die Entstehung von Uphill-Diffusionsprofilen unter Cd-Dampfdruck quantitativ beschreibt, konnten auch Ag-Konzentrationsprofile berechnet werden, die Uphill-Diffusion beschreiben, welche nur durch die Ko-Diffusion von Ag und (Cu, Au) in CdTe verursacht wird (s. Kapitel 8.2.1). Es treten jedoch quantitative Unterschiede zwischen der Modellrechnung und den experimentellen Daten auf, was weitere Arbeiten am Modell erforderlich macht.

Ein weiteres Thema dieser Dissertation war die Untersuchung der Diffusion von Au in Te-reichem CdTe (s. Kapitel 7.2). Akutagawa et al. haben berichtet, dass die Diffusion von Au in Te-reichem CdTe bei 1173 K um zwei Größenordnungen schneller ist als in Cd-reichem Material [36]. Die übrigen Literaturdaten sind, wenn überhaupt, nur mit der langsamen Diffusion in Cd-reichem Material verträglich. Die in dieser Arbeit bei Temperaturen zwischen 550 K und 750 K gemessenen Diffusionskoeffizienten von Au in Te-reichem CdTe sind nicht nur mit der schnellen Diffusionskomponente bei 1173 K (Akutagawa et al.) in Übereinstimmung, sondern auch mit dem von Jones und Clark [52] in Zweifel gezogenen Diffusionskoeffizient von Au in CdTe bei Raumtemperatur

von Musa et al. [144]. Die Diffusion von Au in Te-reichen Kristallen ist, unabhängig von der Temperatur, um mehrere Größenordnungen schneller als im Cd-reichen. In Te-reichem CdTe scheint Au aufgrund der hohen Diffusivität hauptsächlich interstitiell mit einer Aktivierungsenergie von 0.92(25) eV zu diffundieren, während in Cd-reichem Material ein langsamerer, möglicherweise substitutioneller Mechanismus bevorzugt wird (1.7 eV – 2 eV [140,141]).

## **9.2 Möglichkeiten und Grenzen der $\mu$ PL-Methode für die Messung von Diffusionsprofilen**

Eine wichtige Voraussetzung dafür, dass mit der  $\mu$ PL-Methode die Diffusion in CdTe-Proben beobachtet werden kann, ist ein intensitätsstarkes PL-Signal der Probe. Die Experimente in der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass insbesondere die exzitonischen Linien geeignet sind (Kapitel 6 bis 8). Ob im PL-Spektrum von CdTe-Kristallen exzitonische Linien mit hoher Intensität und geringer spektraler Breite zu beobachten sind, hängt von den im Kristall enthaltenen Konzentrationen an Verunreinigungen und strukturellen Defekten ab (s. Kapitel 3.1). Die meisten im Lauf der Arbeit verwendeten Kristalle stammen aus demselben Zuchtkristall. Bei diesen Proben konnten PL-Spektren mit intensitätsstarken Exzitonlinien gemessen werden. Die Messung einer Probe aus einer späteren Lieferung derselben Züchter hat ähnliche Resultate geliefert (s. Anhang B, Abbildung 11.29, S. 192). CdTe-Proben, die von der Fa. SurfaceNet bezogen wurden, haben bei gleicher Anregungsleistung ein intensitätsschwaches Signal mit einer breiten Linie über den gesamten exzitonischen Bereich gezeigt. Da sich das PL-Signal dieser Proben nach 24-stündigem Tempern unter Cd- oder Te-Dampfdruck im Rahmen der Vorbehandlung jeweils nicht geändert haben (s. Anhang B, S. 193), konnten diese Kristalle nicht für die Experimente in dieser Arbeit verwendet werden.

Eine Bestimmung des absoluten oder relativen Konzentrationsprofils von Defekten in CdTe-Proben, die unter Cd-Dampfdruck getempert wurden, ist problematisch, da sich die Konzentrationsprofile aller optisch aktiven Defekte während des Diffusionsprozesses ändern. Die für die Bestimmung von relativen Konzentrationsprofilen eines Defektes notwendige Normierung des zugehörigen PL-Signals (s. Kapitel 3.1.4) wäre demnach nur auf die freien Exzitonen oder deren Phononenrepliken möglich. Diese Linien waren in den PL-Spektren der verwendeten CdTe-Kristalle nicht durchgehend auswertbar. Wird die Stöchiometrie während des Temperns nicht verändert, wie es z.B. beim Tempern unter Ar-Schutzgas angenommen werden kann, so sind die bereits vor dem Tempern homogen verteilten Verunreinigungen danach immer noch homogen verteilt. Ein in diesen Kristall eindiffundierendes Fremdatom, das optisch aktiv ist, erzeugt ein monoton fallendes Intensitätsprofil. Es besteht dann die Möglichkeit, dieses mit dem Fremdatom korrelierte Intensitätsprofil auf das PL-Signal eines in konstanter Konzentration vorliegenden Defektes zu normieren. Auf diese Weise konnte im Fall

von Au dessen Konzentration in einem Bereich von  $10^{13}$  -  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  absolut bestimmt werden. Die Konsistenz der mittels  $\mu\text{PL}$ -Methode für verschiedene Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe mit der Arrheniusgleichung stellt zudem den Nachweis dafür dar, dass diese Methode zur quantitativen Untersuchung von Diffusion in CdTe geeignet ist.

Die Nachweisgrenze für Au-Atome in den CdTe-Kristallen, die von Herrn Dr. Fiederle und Dr. Fauler vom Freiburger Materialforschungsinstitut gezüchtet wurden, liegt bei etwa  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ . Die Au-Implantationsdosis von  $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$  in CdTe bei einer Kristalldicke von 0.8 mm stellte sich als eine untere Grenze heraus, bei der die Uphill-Diffusion von Au beim Tempern unter Cd-Dampfdruck mit  $\mu\text{PL}$  noch beobachtet werden kann (s. Abbildung 11.15, S. 178). Eine obere Schranke für die Au-Konzentration, ab der keine Beobachtung der Au-Verteilung mittels  $\mu\text{PL}$ -Technik mehr möglich ist, konnte in dieser Arbeit nicht genau ermittelt werden. In Kapitel 3.1.4 werden verschiedene Abhängigkeiten der Intensität von PL-Signalen, insbesondere exzitoner Linien, diskutiert. Bei zu hohen Defektkonzentrationen ist der mittlere Abstand zwischen zwei Defekten zu gering, als dass sich ein freies Exziton bilden könnte. Zusätzlich ist es möglich, dass sich bei hohen Au-Konzentrationen Komplexe bilden, die optisch aktive oder auch strahlungslose Rekombinationswege ermöglichen, die in Konkurrenz zu den isolierten, optisch aktiven Au-Atomen stehen. Ähnliches wurde für hohe Cu-Konzentrationen in CdTe in Kapitel 8.2.1 beobachtet. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Verringerung der Intensität des mit einfachen Au-Defekten korrelierten PL-Signals, obwohl eine hohe Au-Konzentration im Kristall vorliegt. In Kapitel 8.2.1 ist das Intensitätsprofil der mit Au korrelierten Exzitonlinie in einem CdTe-Kristall dargestellt, in dem ein monoton fallendes Au-Konzentrationsprofil zu erwarten ist. Da die Au-Konzentration zu hoch ist, wird kein monoton fallendes Profil gemessen, sondern ein stark schwankendes. Mit hohen Au-Konzentrationen in CdTe und deren Einfluss auf die PL-Spektren hat sich F. Strauß bereits beschäftigt. In dessen Diplomarbeit wurden CdTe-Kristalle mit Au-Film bis zur Sättigung dotiert, was mit Konzentrationen zwischen  $5 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  und  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  abgeschätzt werden kann [36,144]. Diese sind nach F. Strauß mit der  $\mu\text{PL}$ -Technik aufgrund der Bildung von Defektkomplexen, welche als nichtstrahlende Rekombinationszentren die PL-Intensität stark verringern, nicht schlüssig zu analysieren [18]. Die obere Schranke für die Au-Konzentration in CdTe, ab der keine Beobachtung der Au-Verteilung mittels  $\mu\text{PL}$ -Technik mehr möglich ist, liegt demnach unter  $5 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Informationen über die Möglichkeiten und Grenzen des verwendeten Aufbaus für Diffusionsmessungen im System CdTe im speziellen, aber auch über die  $\mu$ PL-Methode im Allgemeinen gewonnen. Diese Punkte sind im Folgenden zusammengefasst:

- Der neu konstruierte  $\mu$ PL-Aufbau erlaubt die qualitative Messung von Diffusionsprofilen von Au,  $V_{\text{Cd}}$  und Verunreinigungen mit einer Ortsauflösung von 5  $\mu\text{m}$ .
- Die Methode erlaubt Messungen an ein und derselben Probe nach mehreren Behandlungsschritten.
- Es ist möglich mit der  $\mu$ PL-Methode Intensitätsprofile zu erhalten, die proportional zum Konzentrationsprofil sind. Ist die Gesamtkonzentration des untersuchten Fremdatoms im Probenmaterial mit einer anderen Methode bestimmt worden oder durch die gemessene Implantationsdosis festgelegt, so kann das absolute Konzentrationsprofil bestimmt werden. Für Au kann das Konzentrationsprofil in CdTe in einem Bereich von  $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt werden.
- Die zweidimensionale Messung von Bruchkanten mit der  $\mu$ PL-Methode ermöglicht die Beobachtung von Defektverteilungen, die nicht nur in Abhängigkeit der Probentiefe variieren, sondern auch lateral strukturiert sind.
- Der Konzentrationsbereich für Verunreinigungen, in dem Defektverteilungen und damit die Diffusionsprofile in CdTe beobachtbar sind, liegt zwischen  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .
- Strukturelle Oberflächendefekte verfälschen zunächst die Auswertung der Konzentrationsprofile. Jedoch sind häufig (gute) Korrekturen unter Zuhilfenahme der übrigen PL-Signale in Verbindung mit fotografischen Aufnahmen der Bruchkante möglich.

Die  $\mu$ PL stellt eine Methode dar, mit der die Diffusion von Fremdatomen und intrinsischen Defekten in CdTe qualitativ und im Einzelfall auch quantitativ untersucht werden kann. Insbesondere die in Kapitel 6.2.2 diskutierte Messung stellt das Potential der Methode heraus. Dort wurden die Defektverteilungen für Donatoren, den Akzeptor Na und dem intrinsischen  $V_{\text{Cd}}$ -Defekt, sowie das Konzentrationsprofil der Au-Atome bestimmt. Darüber hinaus hat die Analyse der Messdaten Rückschlüsse auf die tiefenabhängige Leitfähigkeit des Materials mit einem vermuteten pn-Übergang geliefert. Mit keiner anderen Messmethode (s. Kapitel 2.3) werden in einem Messschritt derart umfangreiche Informationen zur Untersuchung der Uphill-Diffusion in CdTe erzeugt. Aufgrund der Zerstörungsfreiheit der  $\mu$ PL konnte die zeitliche Entwicklung von Defektprofilen nach mehreren Temperschritten an einem Probenkristall durchgeführt werden. Gerade bei CdTe enthalten Probenkristalle, auch wenn diese aus demselben Zuchtkristall stammen, unterschiedliche Konzentrationen an intrinsischen und extrinsischen Defekten. Diese Problematik muss bei Experimenten mit Variation

der Temperdauer, die mit anderen Messmethoden durchgeführt werden, z.B. der Radiotracer-Technik, berücksichtigt werden.

Ein Nachteil der  $\mu$ PL-Methode ist die Begrenzung der Nutzbarkeit für optisch aktive Defekte in Halbleitern. Auch liefert die Methode nicht per se quantitative Profile. Mit einer guten Kenntnis der PL-Spektren des Halbleitermaterials und der Berücksichtigung des Einflusses aller Defektkonzentrationen auf ein PL-Signal lassen sich umfangreiche Informationen zur Diffusion in Halbleitern gewinnen. Der Vergleich mit der dem Autor bekannten Literatur zu Diffusionsmessungen mit PL-Techniken (s. Kapitel 3.3) zeigt, dass das Potential der PL-Methode für Diffusionsexperimente auch in anderen Halbleitersystemen bisher noch nicht ausgeschöpft worden ist. Eine Veröffentlichung über die Analyse der Diffusion von Fremdatomen nahe der Nachweisgrenze der PL-Technik bei gleichzeitiger Beobachtung eines intrinsischen Defektprofils mit der  $\mu$ PL, wie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, ist dem Autor nicht bekannt.

### 9.3 Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Diffusion in CdTe, insbesondere von Au, gut mit der  $\mu$ PL-Technik untersucht werden kann. Die Verwendung der  $\mu$ PL-Methode für Diffusionsmessungen sollte auch für andere Halbleiter möglich sein. Für weiterführende experimentelle Arbeiten zur Diffusion ist es von Interesse, einerseits weitere Elemente als PL-Tracer zu verwenden und andererseits derartige Untersuchungen auf weitere Wirtskristalle auszudehnen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten nur exemplarisch einige Messungen an nominell undotiertem ZnTe und ZnTe:Au vor und nach Tempern unter Ar-Schutzgas und Zn-Atmosphäre durchgeführt werden. Diese sind in Anhang A dargestellt.

Darüber hinaus haben die zweidimensionalen  $\mu$ PL-Scans gezeigt, dass die Diffusionsmessungen nicht auf eine Diffusionsrichtung beschränkt sein müssen. Die Experimente in der vorliegenden Arbeit hierzu sind prinzipieller Natur. Die Methode kann auf die Untersuchung weiterer, komplexerer Defektverteilungen übertragen werden.



## 10 Anhang A: ZnTe

In Radiotracerexperimenten an ZnTe wurde die Uphill-Diffusion von Ag [13] und Cu [21] beobachtet. In dieser Arbeit wurden  $\mu$ PL- Messungen an nominell undotierten ZnTe-Kristallen und an einseitig mit Au implantierten ZnTe-Kristallen durchgeführt. Die Implantationsdosis der dotierten Kristalle betrug  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ähnlich zu den Messungen an CdTe wurden die Kristalle unbehandelt und nach Tempern unter Ar-Schutzgas oder Zn-Dampfdruck gemessen. Die PL-Spektren mit Identifizierung der einzelnen Linien anhand der Literatur und die Beschreibung der Intensitätsprofile werden kurz dargestellt und diskutiert.

### 10.1 Messdaten

Die  $\mu$ PL-Experimente an den ZnTe-Kristallen werden mit ausgewählten PL-Spektren sowie den tiefenabhängigen Intensitätsprofilen der relevanten PL-Signale dargestellt.

Abbildung 10.1 zeigt eine nominell undotierte Probe, die ohne weitere thermische Behandlung im Lieferzustand gemessen wurde. Dieselbe Probe wurde für 300 min unter Zn-Atmosphäre bei 900 K getempert (s. Abbildung 10.2). Die mit Au dotierten ZnTe Kristalle wurden bei 900 K für 210 min bzw. 215 min unter Zn-Dampfdruck (s. Abbildung 10.3) oder Ar-Schutzgas (s. Abbildung 10.4) getempert. Die PL-Spektren und Intensitätsprofile werden in Kapitel 10.1.3 beschrieben und diskutiert. Der in den PL-Spektren ausgelassene Bereich von 2.30 eV bis 2.35 eV enthält außer den Phononenrepliken der exzitonischen Übergänge keine zusätzlichen Signale. Alle PL-Spektren sind nach der in Kapitel 4.3 vorgestellten Methode auf die Wellenlängeneichung und die Apparatefunktion skaliert.

## 10.1.1 ZnTe

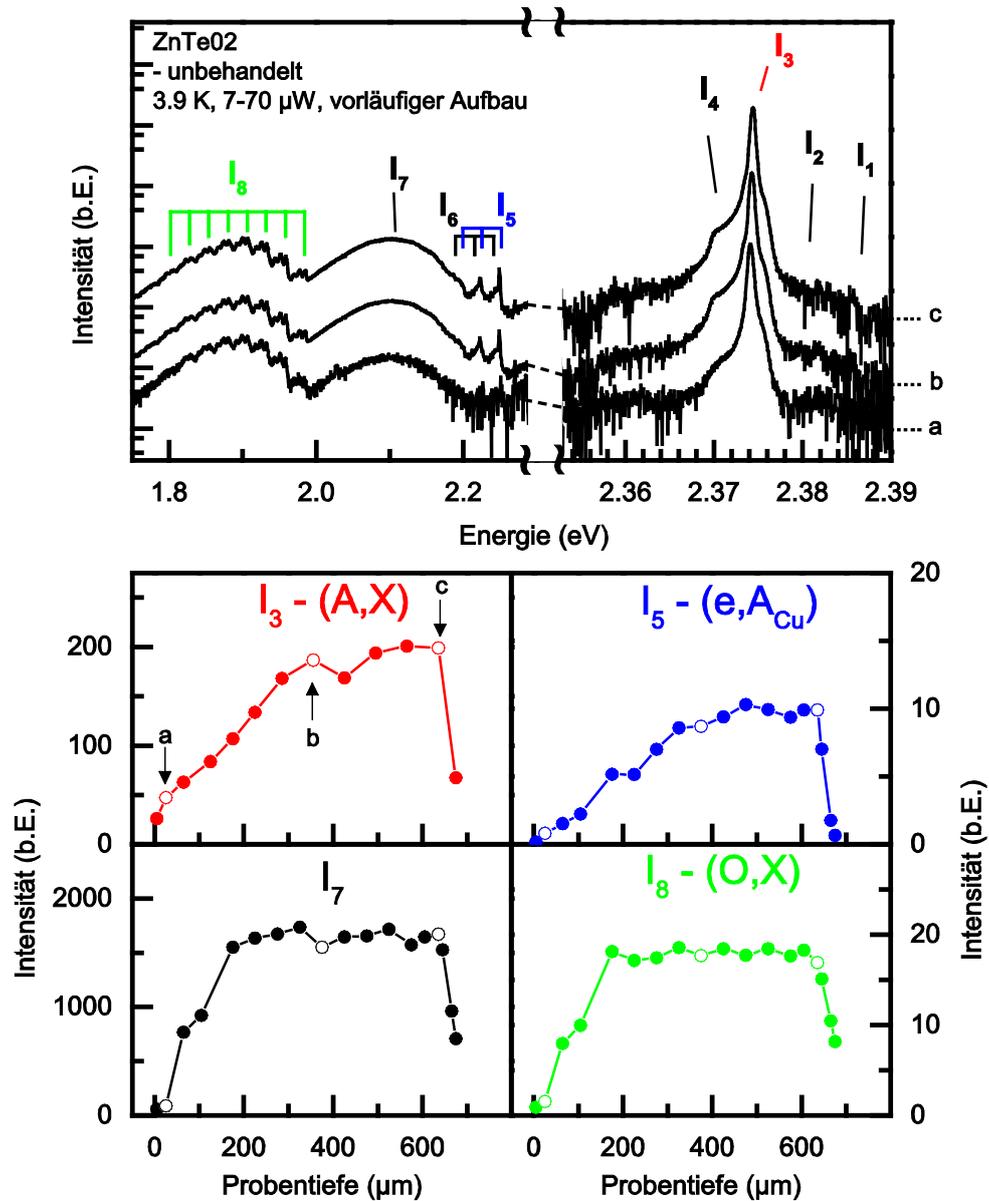


Abbildung 10.1: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile einer unbehandelten ZnTe-Probe(02). Die Messungen wurden mit einem vorläufigen Strahlengang bei einer Temperatur von 3.5 K und einer Laserintensität von 7  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 70  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

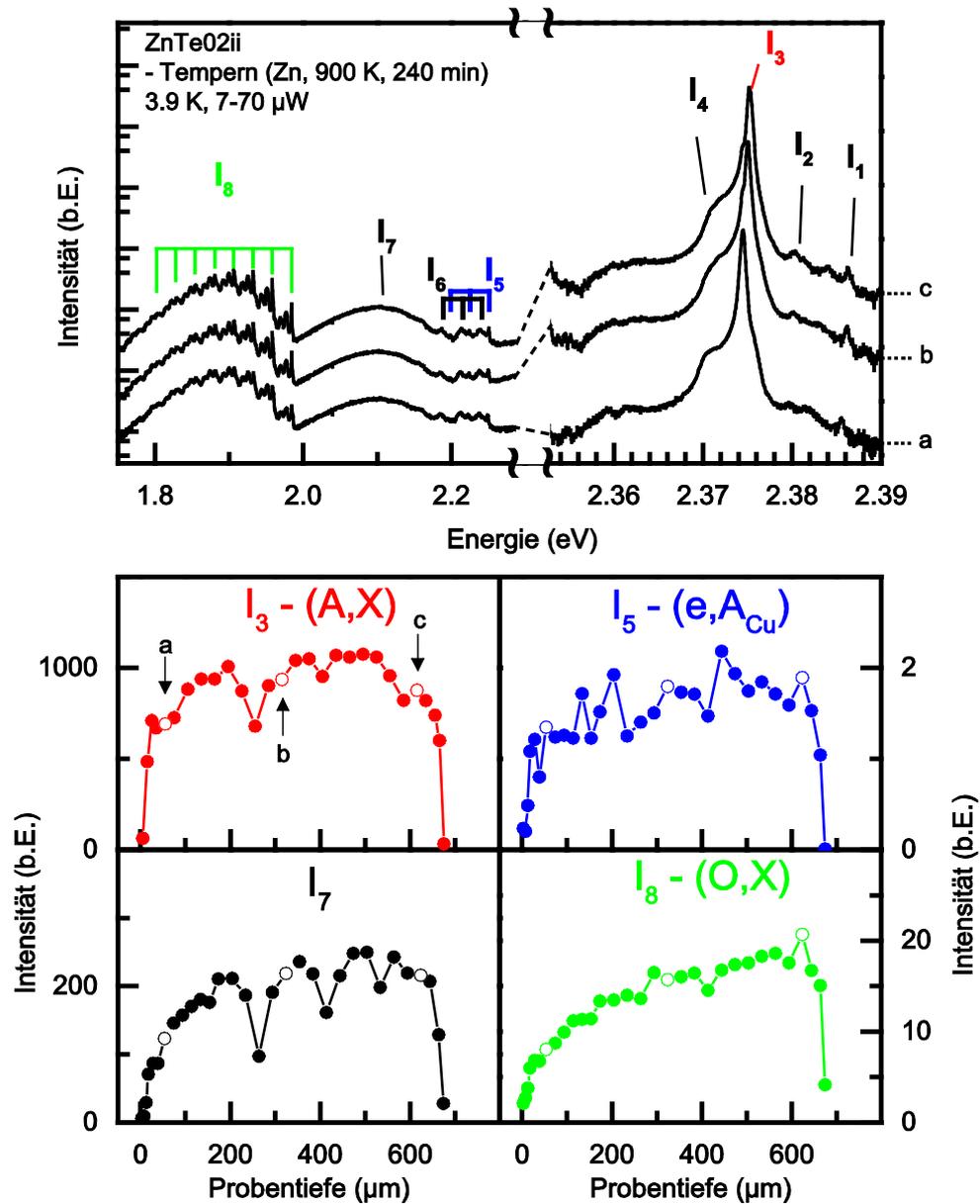


Abbildung 10.2: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile einer ZnTe-Probe(02ii) nach dem Tempern (Zn, 900 K, 240 min). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.5 K und einer Laserintensität von 1 μW beim 150-Striche/mm-Gitter und 25 μW beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## 10.1.2 ZnTe:Au

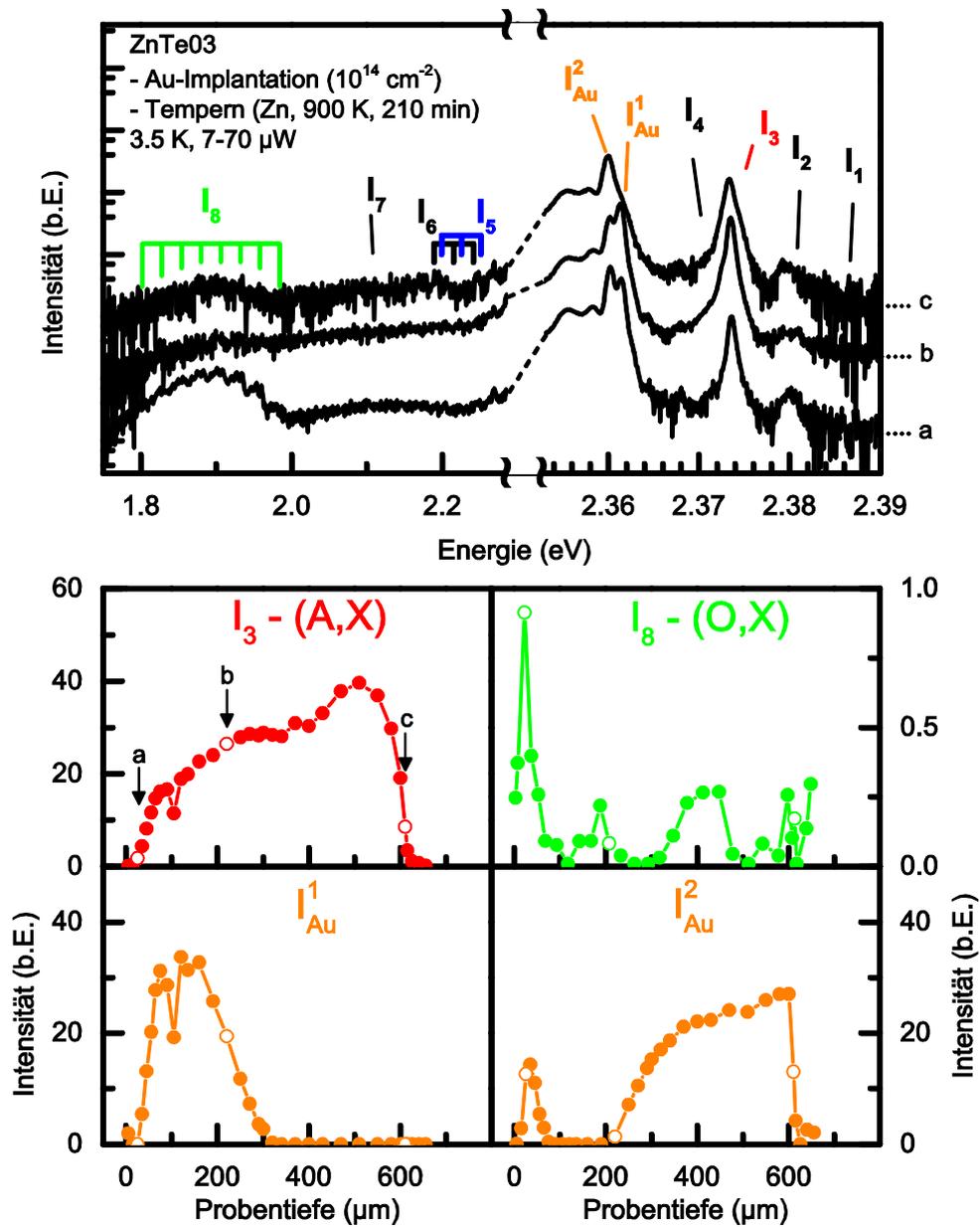


Abbildung 10.3: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile einer einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten ZnTe-Probe(03) nach dem Tempern (Zn, 900 K, 210 min). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.5 K und einer Laserintensität von 7  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 70  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.



### 10.1.3 Linienidentifizierung und Intensitäten

#### *I<sub>1</sub> und I<sub>2</sub>*

Die Linien I<sub>1</sub> und I<sub>2</sub> liegen im PL-Spektrum bei 2.3858 eV und 2.3790 eV. Der Literatur nach befinden sich bei 2.381 eV und darüber die freien Exzitonen sowie deren angeregte Zustände [160-162]. An Donatoren gebundene Exzitonen wurden unter anderem bei Energien von 2.379 eV und 2.3785 eV identifiziert [163-165].

Die Intensitäten der I<sub>1</sub>- und I<sub>2</sub>-Linie sind sehr gering und nicht über die gesamte Probertiefe zu messen. Die Signale werden im Folgenden nicht diskutiert.

#### *I<sub>3</sub> und I<sub>4</sub> – (A,X)-Linie*

Die intensitätsstärkste Linie (I<sub>3</sub>) im PL-Spektrum der nominell undotierten ZnTe-Kristalle liegt bei 2.375 eV. Als Ursache für das Signal, das im Folgenden als (A,X)-Linie bezeichnet wird, werden in der Literatur akzeptorgebundene Exzitonen angegeben. Mit dieser Rekombination sind Fremdatome wie Cu [166,167], Ag [70,113], Li [70,168] und Na [169], sowie Zn-Leerstellen [165] korreliert. Die niederenergetische Schulter I<sub>4</sub> wird von an As- oder P-Akzeptoren [170,171] oder an Akzeptorpaaren [115] gebundene Exzitonen verursacht. Die Intensität der I<sub>4</sub>-Linie ist zu gering für eine quantitative Auswertung.

Die Intensität der (A,X)-Linie zeigt als Funktion der Probertiefe bei den undotierten Kristallen, unabhängig ob dieser unter Zn-Dampfdruck getempert wurde oder nicht, den gleichen Verlauf wie die anderen PL-Signale. In beiden Fällen steigt die Intensität des PL-Signals für geringe Probertiefen bis zur Probenmitte an und ist in der anderen Probenhälfte konstant.

Bei den mit Au dotierten ZnTe-Kristallen nimmt die Intensität der (A,X)-Linie in größeren Probertiefen zu, d.h. die Intensität steigt mit größer werdendem Abstand von der implantierten Oberfläche (s. Abbildung 10.3, Abbildung 10.4). Das Intensitätsprofil der (A,X)-Linie des Kristalls ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), der unter Ar-Atmosphäre getempert wurde, hat ein lokales Minimum in einer Probertiefe von 250  $\mu\text{m}$ .

#### *I<sub>5</sub> und I<sub>6</sub> – (e,A<sub>Cu</sub>)-Linie und DAP<sub>Cu</sub>*

Die benachbarten Linien bei 2.250 eV (I<sub>5</sub>) und 2.239 eV (I<sub>6</sub>) sind nach [166] Band-Akzeptor- und Donator-Akzeptor-Übergängen mit Cu-Beteiligung zuzuordnen. Die Band-Akzeptor-Rekombination I<sub>5</sub>- bzw. (e,A<sub>Cu</sub>)-Linie ist messbar bei der nominell undotierten ZnTe-Probe vor und nach dem Tempern unter Zn-Dampfdruck, sowie der unter Ar-Atmosphäre getemperten, mit Au dotierten ZnTe-Probe ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Nach dem Tempern unter Zn-Atmosphäre der nominell undotierten Probe hat die Intensität des (e,A<sub>Cu</sub>)-Übergangs zugunsten des DAP<sub>Cu</sub> abgenommen. Bei dem mit Au dotierten ZnTe-Kristall ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sind beide Linien nicht im PL-Signal enthalten. Das Intensitätsprofil der (e,A<sub>Cu</sub>)-Linie stimmt mit dem Intensitätsprofil der (A,X)-Linie (I<sub>3</sub>) überein.

*I<sub>7</sub>*

Zu der breiten Bande *I<sub>7</sub>* bei 2.1 eV ist in der Literatur keine schlüssige Identifizierung zu finden. Magnea et al. berichten von einer breiten Bande bei 2.065 eV nach Bestrahlung mit Elektronen (1 MeV) bei 77 K [172]. Diese heilt bei Raumtemperatur aus [172] und kann daher nicht vom selben Defekt verursacht werden wie bei der hier gemessenen Probe.

Die *I<sub>7</sub>*-Linie ist in den undotierten Kristallen, unabhängig ob die Probe unter Zn getempert wurde oder nicht, gut messbar. Bei ZnTe-Kristallen mit Au-Dotierung ist diese Rekombination nur schwach ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) oder gar nicht ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) zu sehen. Es ist möglich, dass der Defekt, an dem die *I<sub>7</sub>*-Rekombination stattfindet durch eine Reaktion mit Au-Atomen aufgelöst wird, oder dass die Wahrscheinlichkeit der *I<sub>7</sub>*-Rekombination mit steigender Au-Konzentration niedriger ist.

*I<sub>8</sub> - (O,X)-Linie*

Die Nullphononlinie der *I<sub>8</sub>*-Rekombination bei 1.984 eV wird in der Literatur ebenfalls mit intensitätsstarken Phononenrepliken beobachtet und Rekombination von Exzitonen am isoelektronischen Defekt  $\text{O}_{\text{Te}}$  zugeordnet [173-175] und im Folgenden als (O,X)-Linie bezeichnet. Die hohe Elektronegativität von O führt zu einer starken Verzerrung der Ladungsverteilung in der nächsten Umgebung des  $\text{O}_{\text{Te}}$ -Defektes [175], was zu einer Bindung der Exzitonen an den neutralen Defekt  $\text{O}_{\text{Te}}$  führt. Damit werden in [175] die stark ausgeprägten LA-,TA- und LO-Phononenrepliken begründet.

Die Intensität der (O,X)-Linie verhält sich als Funktion der Probtiefe bei den nominell undotierten Proben vor und nach dem Tempern unter Zn-Atmosphäre genau wie die anderen PL-Signale. Das (O,X)-Intensitätsprofil der ZnTe:Au-Probe ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) nach dem Tempern unter Ar-Dampfdruck ist ähnlich zu der nominell undotierten Proben, nach dem Tempern unter Zn-Dampfdruck. Nach der Implantation von Au ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) und Tempern unter Zn-Dampfdruck ist die (O,X)-Linie nur noch in Probtiefen unter 50  $\mu\text{m}$  messbar, in größeren Probtiefen nicht mehr.

*I<sub>Au</sub>*

Die PL-Spektren der mit Au implantierten und getemperten ZnTe-Kristalle enthalten zwei sich gegenseitig überlagernde Linien bei 2.3614 eV und 2.3602 eV, die im PL-Spektrum der nominell undotierten Proben nicht messbar war. Die (Au,X)-Linie, die durch die Rekombination von an Au-Akzeptoren gebundenen Exzitonen entsteht, wurde von Magnea et al. und Molva et al. bei 2.3628 eV beobachtet worden [115,166]. Magnea und Molva berichten auch von niederenergetischen Satellitenlinien bei hohen Au-Konzentrationen. Die Energieverschiebung zum Literaturwert ist gering ( $< 2\text{meV}$ ) und kann mit einer Verspannung des Probenkristalls an der Bruchkante oder einer imperfekten Eichung zusammenhängen.

Bei den Au dotierten ZnTe-Kristallen ist die  $I_{\text{Au}}^1$ -Linie mit hoher Intensität in geringen Probtiefen ( $< 200 \mu\text{m}$ ) messbar und wird schwächer mit zunehmendem Abstand von der implantierten Oberfläche. Das Intensitätsprofil der  $I_{\text{Au}}^2$ -Linie ist im PL-Spektrum

der Probe mit geringerer Au-Konzentration nach dem Tempern in Ar-Atmosphäre symmetrisch und mit ansteigender Intensität zur Probenmitte. In der mit einer Au-Dosis von  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  implantierten und unter Zn-Atmosphäre getemperten Probe ist die  $I_{\text{Au}}^2$ -Linie zwischen  $0 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$  gut messbar. Zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $200 \mu\text{m}$  ist die  $I_{\text{Au}}^2$ -Linie nur sehr schwach messbar. Ab einer Probentiefe von  $200 \mu\text{m}$  steigt die Intensität bis zum anderen Probenrand hin an. Die  $I_{\text{Au}}$ -Linien sind bei einer Implantationsdosis von  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  die intensitätsstärksten Linien im PL-Spektrum, während bei einer Implantationsdosis von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  die (A,X)-Linie dominiert.

## 10.2 Diskussion

Das Tempern der nominell undotierten ZnTe-Probe hat keinen signifikanten Einfluss auf das PL-Spektrum. Ein mit der  $\mu\text{PL}$ -Methode nach dem Tempern von CdTe in Cd-Atmosphäre vergleichbarer Effekt auf den Randbereich der Probe (s. Kapitel 6.1) wurde bei ZnTe nach Tempern in Zn-Atmosphäre nicht beobachtet.

Das nach der Au-Implantation und dem Tempern gemessene Linienpaar  $I_{\text{Au}}^1$  und  $I_{\text{Au}}^2$  sowie dessen Intensitätsprofile lassen sich anhand der bisher verfügbaren Daten und Literaturdaten nicht eindeutig erklären. Das PL-Signal der mit hoher Au-Dosis implantierten Probe ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) ist deutlich geringer als das der nominell undotierten oder der um den Faktor 10 schwächer dotierten Probe. Möglicherweise sorgt die hohe Implantationsdosis für eine insgesamt zu hohe Defektkonzentration und einen starken Zuwachs an nichtstrahlenden Rekombinationen (s. Kapitel 3.1).

Anhand des Intensitätsprofils anderer PL-Signale, vornehmlich der (A,X)-Linie als intensitätsstärkster Rekombination, lassen sich Rückschlüsse auf die Konzentration konkurrierender Rekombinationszentren ziehen. Im Falle der Probe mit hoher Au-Konzentration steigt die Intensität von der implantierten Seite aus bis zum anderen Randbereich monoton an. Das (A,X)-Intensitätsprofil verläuft komplementär zur  $I_{\text{Au}}^1$ -Linie. Im Fall der geringeren Au-Konzentration ist das (A,X)-Profil hingegen komplementär zur  $I_{\text{Au}}^2$ -Linie mit einem Minimum bei  $250 \mu\text{m}$ . Eine Erklärung für dieses Intensitätsminimum ist, dass die Defektkonzentration, insbesondere von Au, bei  $250 \mu\text{m}$  am höchsten ist. Diese Probe wurde unter Ar-Atmosphäre getempert, Uphill-Diffusion wäre nur unter Zn-Atmosphäre zu erwarten, falls sich ZnTe ähnlich wie CdTe verhalten sollte. Die Beobachtungen bei unterschiedlichen Au-Konzentrationen widersprechen der Annahme, dass  $I_{\text{Au}}^2$  mit Au-Au-Paaren zusammenhängt, wie aufgrund von Molva et al. angenommen werden könnte [94]. Es könnte sich bei dem Linienpaar um unterschiedliche Einbauplätze für Au handeln, d.h. andere intrinsische oder extrinsische Defekte in unmittelbarer Nachbarschaft oder als Komplex. Als weitere Möglichkeit könnte die  $I_{\text{Au}}^2$ -Linie mit einem schon im Kristall enthaltenen Fremdatom korreliert sein, der von den eindiffundierenden Au-Atomen mittels Defektreaktionen freigesetzt wird.

Für eine eindeutige Erklärung der Experimente sind zu wenige Messdaten verfügbar. Insbesondere die Unterscheidung des Einflusses der Au-Konzentration und der Temperaturbedingungen auf die entstehenden Intensitätsprofile ist an dieser Stelle nicht geklärt. Dazu sind zusätzliche Messungen mit Variation der Au-Dosis, des Dotieratoms, der Temperatur und der Temper-Atmosphäre notwendig. Da der Ausgangszustand der Stöchiometrieabweichung der ZnTe-Kristalle unbekannt ist, sollte für zukünftige Experimente eine Vorbehandlungsprozedur für ZnTe-Kristalle nach dem Vorbild von CdTe (s. Kapitel 4.2.1) erarbeitet werden. Die in Radiotracerexperimenten an ZnTe beobachtete Uphill-Diffusion von Ag [13] und Cu [21] konnte bisher nicht mit der  $\mu$ PL-Methode reproduziert werden.



## **11 Anhang B**

## 11.1.1 Probenliste (Auswahl)

Probe	Datum	Dotierung	Zugabe	Temperatur [K]	Zeit [min]	Sonstiges	Präparation	Charge
CdTe001	18.06.09					unbehandelte Probe		3502/0970/08/P9110 Schicht 6
CdTe1165*	09.07.09		Cd	800	60		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 1
CdTe1165* <sup>i</sup>	25.01.11		Cd	800	+ 60 = 120	dieselbe Probe wie CdTe1165*	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 1
CdTe1165* <sup>ii</sup>	25.01.11		Cd	800	+ 60 = 180	dieselbe Probe wie CdTe1165*	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 1
CdTe002	01.07.09					nur Vorbehandlung	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 6
CdTe002i	14.08.09		Cd	800	60	dieselbe Probe wie CdTe002	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 6
CdTe002ii	31.01.11		Cd	800	+ 60 = 120	dieselbe Probe wie CdTe002	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 6
CdTe003	09.07.09	3 nm Au-Film	Cd	800	60	neu gebrochen für 18.05.2011	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 6
CdTe015	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>-2</sup>					Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2
CdTe015i	23.02.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>-2</sup>	Cd+Ar	800	60	dieselbe Probe wie CdTe015	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2

Probe	Datum	Dotierung	Zugabe	Temperatur [K]	Zeit [min]	Sonstiges	Präparation	Charge
CdTe016	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>				Reihe für Diffkoeff. Au	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2
CdTe016i	06.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	550	80		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2
CdTe016ii	07.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	550	+ 760 = 840		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2
CdTe016iii	11.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	550	+ 4425 = 5265	kein Quench	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 2
CdTe024	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>				Reihe für Diffkoeff. Au	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe024i	19.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	610	80		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe024ii	21.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	610	+ 161 = 241		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe024x	22.09.11	Implantation Au 10 <sup>13</sup> cm <sup>2</sup>	Ar	680	60		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe025	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>2</sup>					Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe025i	01.03.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>2</sup>	Cd+Ar	800	60	dieselbe Probe wie CdTe025	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe025ii	22.03.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>2</sup>	Cd+Ar	800	+ 60 = 120	dieselbe Probe wie CdTe025	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe025iv	28.03.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>2</sup>	Cd+Ar	800	93	dieselbe Probe wie CdTe025	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8
CdTe025v	29.03.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>2</sup>	Cd+Ar	800	150	dieselbe Probe wie CdTe025	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 8

Probe	Datum	Dotierung	Zugabe	Temperatur [K]	Zeit [min]	Sonstiges	Präparation	Charge
CdTe026	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>					Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe026i	08.06.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Ar	580	240	dieselbe Probe wie CdTe026	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe026ii	20.06.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Ar	580	81	dieselbe Probe wie CdTe026	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe026iii	28.06.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Ar	580	726	dieselbe Probe wie CdTe026	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe027	12.01.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>				Messreihe Uphill	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe027i	09.09.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Cd+Ar	750	30		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe027ii	12.09.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Cd+Ar	750	+ 30 = 60		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe027iii	19.09.11	Implantation Au 10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup>	Cd+Ar	750	+ 183 = 243		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht 20
CdTe028	11.12.10					Überprüfung Homogenität nach (24 h) Cd-Vortempern	geätzt	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe028i	14.12.10		Cd+Ar	800	1440	Überprüfung Homogenität nach (48 h) Cd-Vortempern	geätzt	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe028ii	05.01.11		Cd+Ar	800	27360	Überprüfung Homogenität nach (19 d) Cd-Vortempern	geätzt	3502/0970/08/P9110 Schicht ?

Probe	Datum	Dotierung	Zugabe	Temperatur [K]	Zeit [min]	Sonstiges	Präparation	Charge
CdTe029	12.01.11						Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe029i	14.01.11		Cd+Ar	800	30		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe029ii	19.01.11		Cd+Ar	800	+ 30 = 60		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe029iii	20.01.11		Cd+Ar	800	+ 30 = 90		Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe030	22.03.11					unbehandelte Probe		SurfaceNet
CdTe030i	28.03.11		Cd+Ar	800	1440	(24 h) Cd- Vorbehandlung		SurfaceNet
CdTe030ii	30.03.11		Te+Ar	900	1440	(24 h) Te- Vorbehandlung		SurfaceNet
CdTe1267	03.11.11	Au-Streifen, d = 30 nm	Ar	550	60	2D- $\mu$ PL IR-Mikroskopie	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe1268	21.11.11	Cu-Streifen, d = 30 nm	Ar	500	30	2D- $\mu$ PL IR-Mikroskopie	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe1269	25.01.12	SiO <sub>2</sub> - Streifen				2D- $\mu$ PL IR-Mikroskopie	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?
CdTe1269i	26.01.12	SiO <sub>2</sub> - Streifen	Cd+Ar	750	240	2D- $\mu$ PL IR-Mikroskopie	Te-reich	3502/0970/08/P9110 Schicht ?

Probe	Datum	Dotierung	Zugabe	Temperatur [K]	Zeit [min]	Sonstiges	Präparation	Charge
CdTeFr 2.01	27.09.11					unbehandelte Probe		3502/0868/11/P9112 2. Zuchtkristall Freiburg
CdTeFr 2.01i	11.10.11					Te-reich vorbehandelt	Te-reich	3502/0868/11/P9112 2. Zuchtkristall Freiburg
CdTeFr 2.01ii	18.10.11		Cd+Ar	800	60		Te-reich	3502/0868/11/P9112 2. Zuchtkristall Freiburg
ZnTe01	21.12.11	Implantation Au $10^{13}$ cm $^{-2}$	Ar	900	30			3502/1264/10/ P14050
ZnTe01i	24.01.12	Implantation Au $10^{13}$ cm $^{-2}$	Ar	900	+ 185 = 215			3502/1264/10/ P14050
ZnTe02	01.12.11					unbehandelte Probe		3502/1264/10/ P14050
ZnTe02i	06.12.11		Zn+Ar	900	60			3502/1264/10/ P14050
ZnTe02ii	09.12.11		Zn+Ar	900	240			3502/1264/10/ P14050
ZnTe03	23.12.11	Implantation Au $10^{14}$ cm $^{-2}$	Zn+Ar	900	218			3502/1264/10/ P14050

## 11.2 zu Kapitel 4

### 11.2.1 GDMS-Analyse von CdTe

Tabelle 11.1: Elementkonzentrationen bzw. deren Nachweisgrenzen eines Stücks CdTe des Freiburger Zuchtkristalls, gemessen mit der GDMS-Technik. Nachgewiesene Verunreinigungen sind grün unterlegt. E+X entspricht einem Faktor von  $10^X$ .

Element	Konzentration (cm <sup>-3</sup> )	Element	Konzentration (cm <sup>-3</sup> )
Mg	1.1E+17	Ni	< 3.0E+14
S	5.5E+16	Co	< 3.0E+14
Fe	4.4E+16	Ga	< 2.5E+14
Cl	2.0E+16	Ce	< 2.5E+14
Si	1.1E+16	Pr	< 2.5E+14
Na	4.6E+15	Nd	< 2.4E+14
Al	3.9E+15	Sm	< 2.3E+14
Cr	2.7E+15	Eu	< 2.3E+14
Se	1.8E+15	Gd	< 2.2E+14
Ti	7.3E+14	Tb	< 2.2E+14
Ta	< 1.9E+16	Dy	< 2.2E+14
I	< 1.4E+16	Ho	< 2.1E+14
Cs	< 1.3E+16	Er	< 2.1E+14
F	< 9.3E+15	Tm	< 2.1E+14
As	< 4.7E+15	Yb	< 2.0E+14
K	< 4.5E+15	Lu	< 2.0E+14
Ca	< 4.4E+15	Y	< 2.0E+14
Pd	< 3.3E+15	Zr	< 1.9E+14
Li	< 2.5E+15	Nb	< 1.9E+14
Br	< 2.2E+15	Mo	< 1.8E+14
Ag	< 1.6E+15	Pt	< 1.8E+14
B	< 1.6E+15	Au	< 1.8E+14
Sn	< 1.5E+15	Ru	< 1.7E+14
Sb	< 1.4E+15	Tl	< 1.7E+14
Ba	< 1.3E+15	Rh	< 1.7E+14
La	< 1.3E+15	Bi	< 1.7E+14
P	< 1.1E+15	Hf	< 9.8E+13
Hg	< 8.8E+14	W	< 9.6E+13
Pb	< 8.5E+14	Re	< 9.4E+13
Mn	< 6.4E+14	Os	< 9.2E+13
Cu	< 5.5E+14	Ir	< 9.1E+13
Zn	< 5.4E+14	Th	< 7.6E+13
Ge	< 4.8E+14	U	< 7.4E+13
Sc	< 3.9E+14	Rb	< 4.1E+13
Be	< 3.9E+14	Sr	< 4.0E+13
V	< 3.5E+14		

## 11.2.2 Infrarotmikroskopie

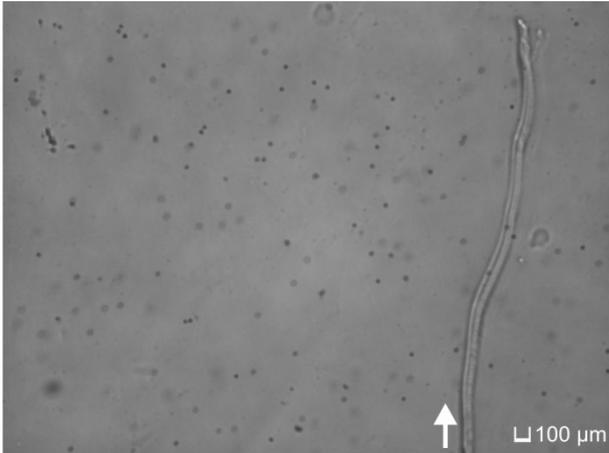


Abbildung 11.1:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1267 nach dem chemischen Nassätzen mit Br-Methanol. Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Der dargestellte Bereich stimmt mit dem in Abbildung 11.2 und Abbildung 11.3 überein.

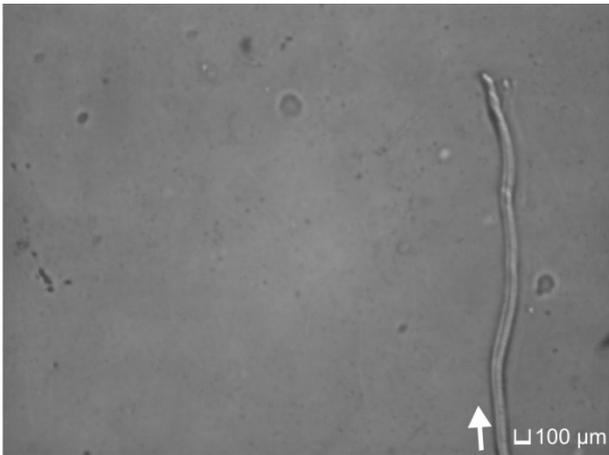


Abbildung 11.2:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1267 nach Tempern unter Cd-Atmosphäre (Cd, 800 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Der dargestellte Bereich stimmt mit dem in Abbildung 11.1 und Abbildung 11.3 überein.

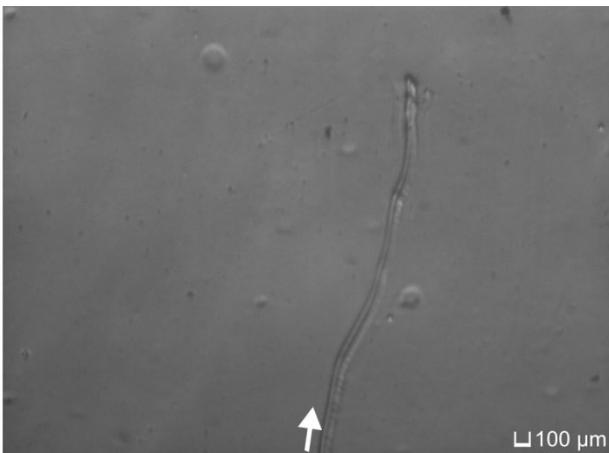


Abbildung 11.3:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1267 nach Tempern unter Te-Atmosphäre (Te, 900 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Der dargestellte Bereich stimmt mit dem in Abbildung 11.1 und Abbildung 11.2 überein.

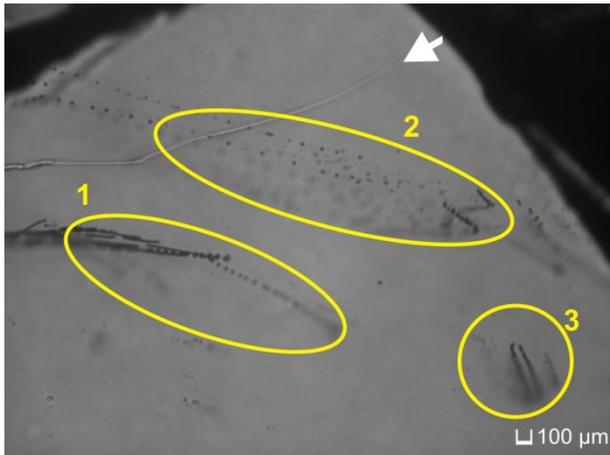


Abbildung 11.4:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1269 nach dem chemischen Nassätzen mit Br-Methanol. Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 11.5 und Abbildung 11.6 überein. Der schwarze Bereich in der oberen, rechten Ecke wird vom Probenteller verursacht.

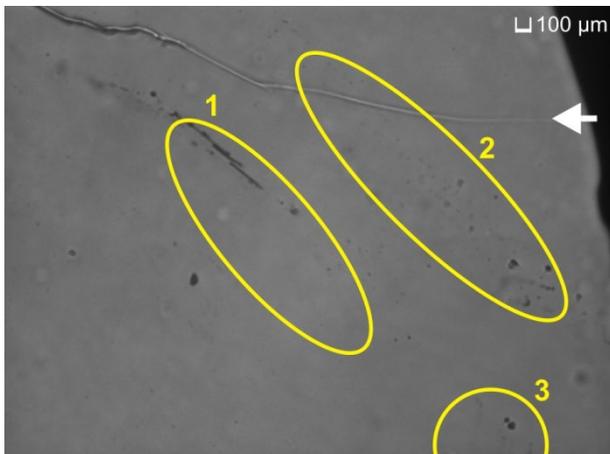


Abbildung 11.5:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1269 nach Tempern unter Cd-Atmosphäre (Cd, 800 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 11.4 und Abbildung 11.6 überein.

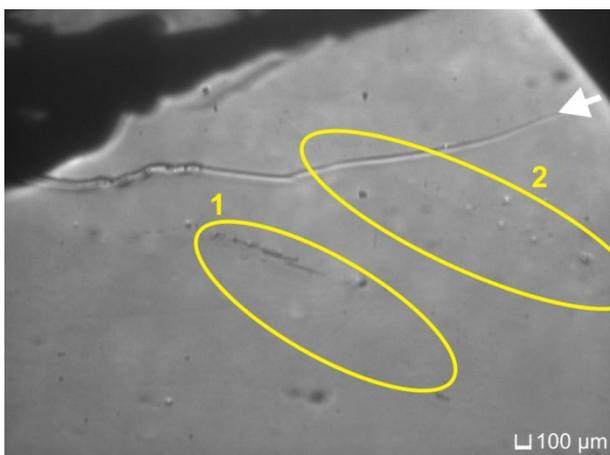


Abbildung 11.6:

Aufnahme mit dem Infrarotmikroskop von Probe CdTe1269 nach Tempern unter Te-Atmosphäre (Te, 900 K, 24 h). Der weiße Pfeil zeigt die Oberflächenmarkierung an, die mit einem Diamantschneider aufgebracht wurde. Die gelb markierten Bereiche stimmen mit denen in Abbildung 11.4 und Abbildung 11.5 überein.

## 11.3 zu Kapitel 5

### 11.3.1 PL-Signale von CdTe

Tabelle 11.2: Erweiterte Liste von identifizierten und mit Defekten korrelierten PL-Signalen in CdTe-Kristallen.

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.6000		Band korreliert mit niedriger Defektdichte	[103]
1.5960	(F,X)	Freie Exzitonen	[104]
1.59339 -1.59284	(D,X)	An folgende Donatoren gebundene Exzitonen: Unbekannt, F, Ga, Al, In, Cl	[69]
1.5924	(D,X)	An unbekannte Donatoren gebundene Exzitonen	[105]
1.5912		An ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen	[105]
1.5906	(A,X)	Exzitonen, die an folgenden Komplex gebunden sind: $2\text{Al}_{\text{Cd}}-\text{V}_{\text{Cd}}$	[106]
1.5903	(A,X)	Exzitonen, die an einen Cl—Akzeptor-Komplex gebunden sind, z.B. $\text{V}_{\text{Cd}}-2\text{Cl}_{\text{Te}}$	[107,108]
1.5897	(A,X)	An As-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5896	(A,X)	Korreliert mit $\text{V}_{\text{Cd}}$	[109]
1.5896	(A,X)	An Cu-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104,110-112]
1.5896	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104]
1.5894	(A,X)	An Li-Akzeptor gebundene Exzitonen	[60]
1.5893	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[60]
1.5892	(A,X)	An Li-Akzeptor gebundene Exzitonen	[111]
1.5892	(A,X)	Exzitonen, gebunden an Akzeptor mit Beteiligung von $\text{V}_{\text{Cd}}$	[112]
1.5892	(A,X)	An N-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5892	(A,X)	An Na-Akzeptor gebundene Exzitonen	[111]
1.5890	(A,X)	An P-Akzeptor gebundene Exzitonen	[67]
1.5886	(A,X)	An Ag-Akzeptor gebundene Exzitonen	[104]
1.5885	(A,X)	An Ag-Akzeptor gebundene Exzitonen	[110-114]

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.5866	(AA,X)	Exzitonen, die an mehrere Akzeptoren gleichzeitig gebunden sind, das Modell geht auf Molva et al. [115] zurück	[29]
1.5860		Exzitonen, die an einen Cl—Akzeptor-Komplex gebunden sind, z.B. $V_{Cd}-Cl_{Te}$	[107,108]
1.5850		Beobachtet in CdTe:Yb	[176]
1.585 -1.5841		Schmale Linie, beobachtet in CdTe:Ga und CdTe:In (Te-reich)	[116-118]
1.5848		An Akzeptorkomplex $Al_{Cd}-V_{Cd}$ gebundene Exzitonen	[106]
1.584- 1.583		Beobachtet in CdTe:In	[119]
1.58286 -1.58175	TET	TET an unbekanntem, F, Ga, Al, In und Cl-Donatoren	[69]
1.581		Beobachtet in CdTe:Ga	[116]
1.5761	(Au,X)	An Au-Akzeptoren gebundene Exzitonen	[35,58,111]
1.5721		An Au-Akzeptor-Komplex gebundene Exzitonen	[58]
1.562 -1.554		DAP-Übergänge mit Beteiligung von Bi, Ti, Hg, Pb	[177]
1.56		DAP-Übergang mit O-Beteiligung	[178]
1.5550	DAP*	DAP-Übergang an $Cu-V_{Cd}$ -Komplex	[120]
1.554	DAP*	(e,A)-Übergang mit flachem Akzeptor (~52 meV) aus natürlichen Verunreinigungen	[121]
1.554 -1.541	DAP*	Serie von DAP- und (e,A)-Übergängen mit Beteiligung von $V_{Cd}$ und $V_{Cd}$ -Donator-Komplexen	[122]
1.5530	DAP*	DAP-Übergang an $2Al_{Cd}-V_{Cd}$ -Komplex	[106]
1.5530	DAP*	DAP-Übergang an $V_{Cd}-2Cl_{Te}$ -Komplex	[108]
1.5516		THT-Übergang an Li-Akzeptor	[60]
1.5500		Defektkomplexe - $V_{Te}$	[123]
1.5500	DAP*	Defektkomplexe - $V_{Cd}$	[124]
1.55		Breite Bande, beobachtet in CdTe:Ga	[116]
1.5499		THT-Übergang an Li-Akzeptor	[60]

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.5480		(e,A)-Übergang an As	[179]
1.548		(e,A)-Übergang mit Li <sub>Cd</sub>	[121]
1.5460		(e,A)-Übergang an Sb	[179]
1.5420		DAP-Übergang mit Beteiligung von As	[179]
1.5410	DAP*	DAP-Übergang mit Beteiligung von Na	[104]
1.5410		DAP-Übergang mit Beteiligung von Sb	[179]
1.5400		DAP-Übergang mit Beteiligung von Li	[60]
1.5385		DAP-Übergang mit Au-Komplex	[58]
1.5300		Defektkomplex mit V <sub>Cd</sub>	[123]
1.5267		Defektkomplex mit Au	[58]
1.5006		THT-Übergang an Ag-Akzeptor	[110]
1.4910		DAP-Übergang an Ag	[110,113,180]
1.488		DAP mit Ga-Beteiligung	[116]
1.4780		DAP-Übergang an A-Zentren mit Br, Cl	[31,125,126]
1.4750		Unbekannt	[125]
1.4730		Beobachtet in CdTe, dotiert mit Hg , Ti, Pb, Bi	[177]
1.4652		THT-Übergang an Cu-Akzeptor	[110]
1.4600		Band korreliert mit niedriger Defektdichte	[103]
1.454		Signal mit In-V <sub>Cd</sub> -Komplex	[127]
1.4540	DAP	DAP-Übergang mit Cu-Akzeptor	[104]
1.4530		DAP-Übergang mit Al <sub>Cd</sub> -V <sub>Cd</sub> -Akzeptor-Komplex	[106]
1.4530	DAP	DAP-Übergang mit Cu-Akzeptor	[110]
1.4500	DAP	DAP-Übergang mit Cl-Cu-Beteiligung	[110]
1.45	DAP	DAP-Übergang mit Cl-Beteiligung	[126]
1.4470		DAP-Übergang an V <sub>Cd</sub> -Cl <sub>Te</sub> -Komplex	[108]
1.3350		DAP-Übergang mit Au-Beteiligung	[35,58]
<b>Oberflächenschäden</b>			
1.5110	Defekt	Defektbande nach Abschleifen	[128]
1.5100	Defekt	Band korreliert mit hoher Defektdichte	[103]

Energie (eV)	Bezeichnung	Identifikation	Referenz
1.4900	Defekt	Band korreliert mit hoher Defektdichte	[103]
1.4760	Defekt	Y <sub>0</sub> -Linie an Volumendefekt	[104]
1.4750	Defekt	Defektbande nach Abschleifen	[128]
1.4700	Defekt	Defektbande bei hoher Fehlstellendichte	[129]
1.4580	Defekt	Defektbande nach uniaxialer, plastischer Verformung	[128]

## 11.4 zu Kapitel 6

Im oberen Teil der Graphen werden die PL-Spektren von ausgewählten Stellen (a, b, c) der Probe halblogarithmisch dargestellt, während darunter die Profile einzelner PL-Signale gegen die Probtiefe aufgetragen sind. Die ausgewählten Stellen (a, b, c) werden in den Intensitätsprofilen von offenen Symbolen repräsentiert und im ersten Graphen mit Pfeilen und Buchstaben identifiziert. Über den Messgraphen ist eine fotografische Aufnahme der gemessenen Bruchkante dargestellt, wobei der Bereich der Messung orange markiert wurde.

### 11.4.1 $\mu$ PL-Einzelmessungen an CdTe:Au getempert bei T = 800 K

CdTe003

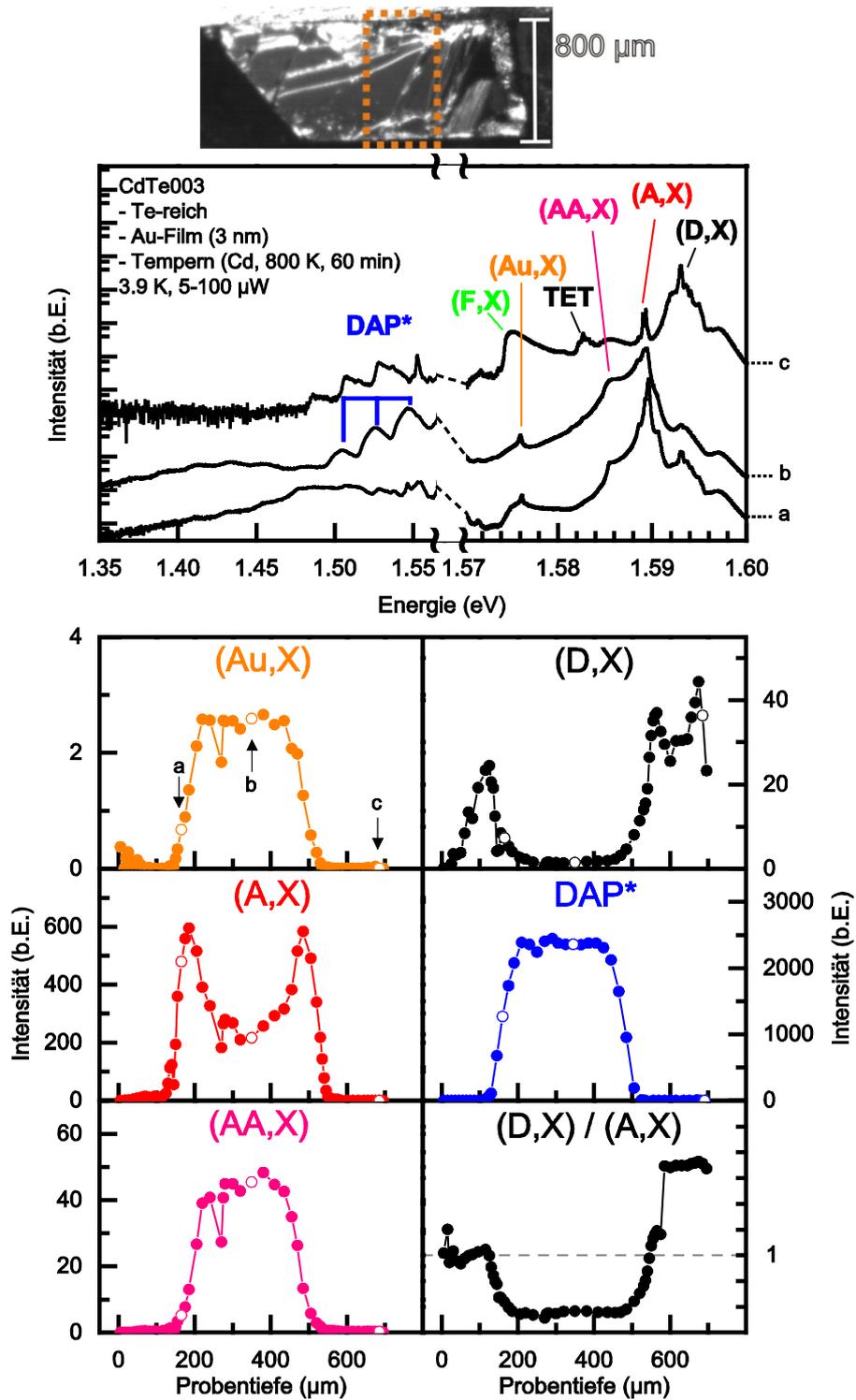


Abbildung 11.7: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reichen, einseitig mit einem 3 nm dicken Au-Film bedampften CdTe-Probe(003). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 5  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 100  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## CdTe025 – Reihe

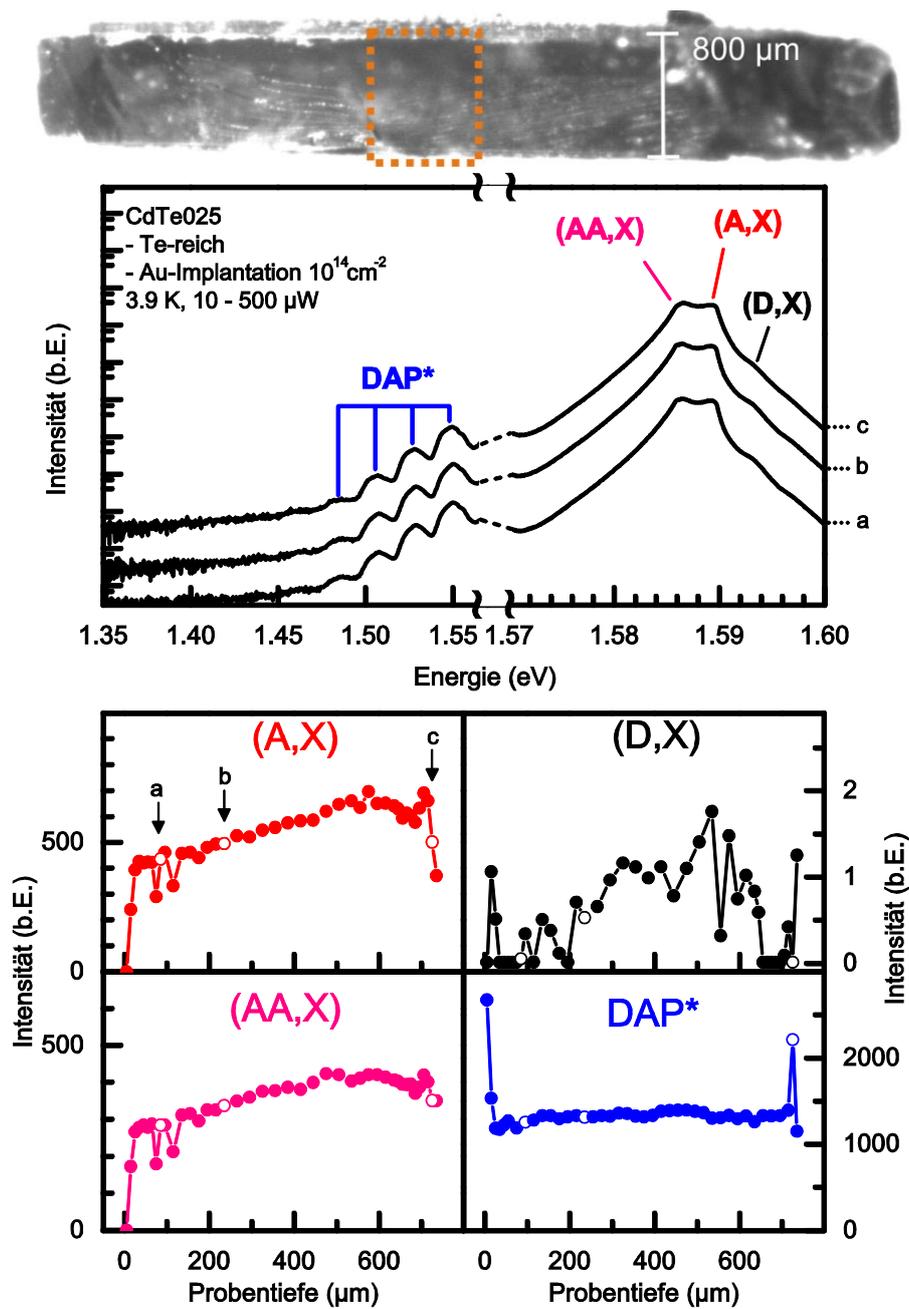


Abbildung 11.8: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten CdTe-Probe(025). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 10  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 500  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

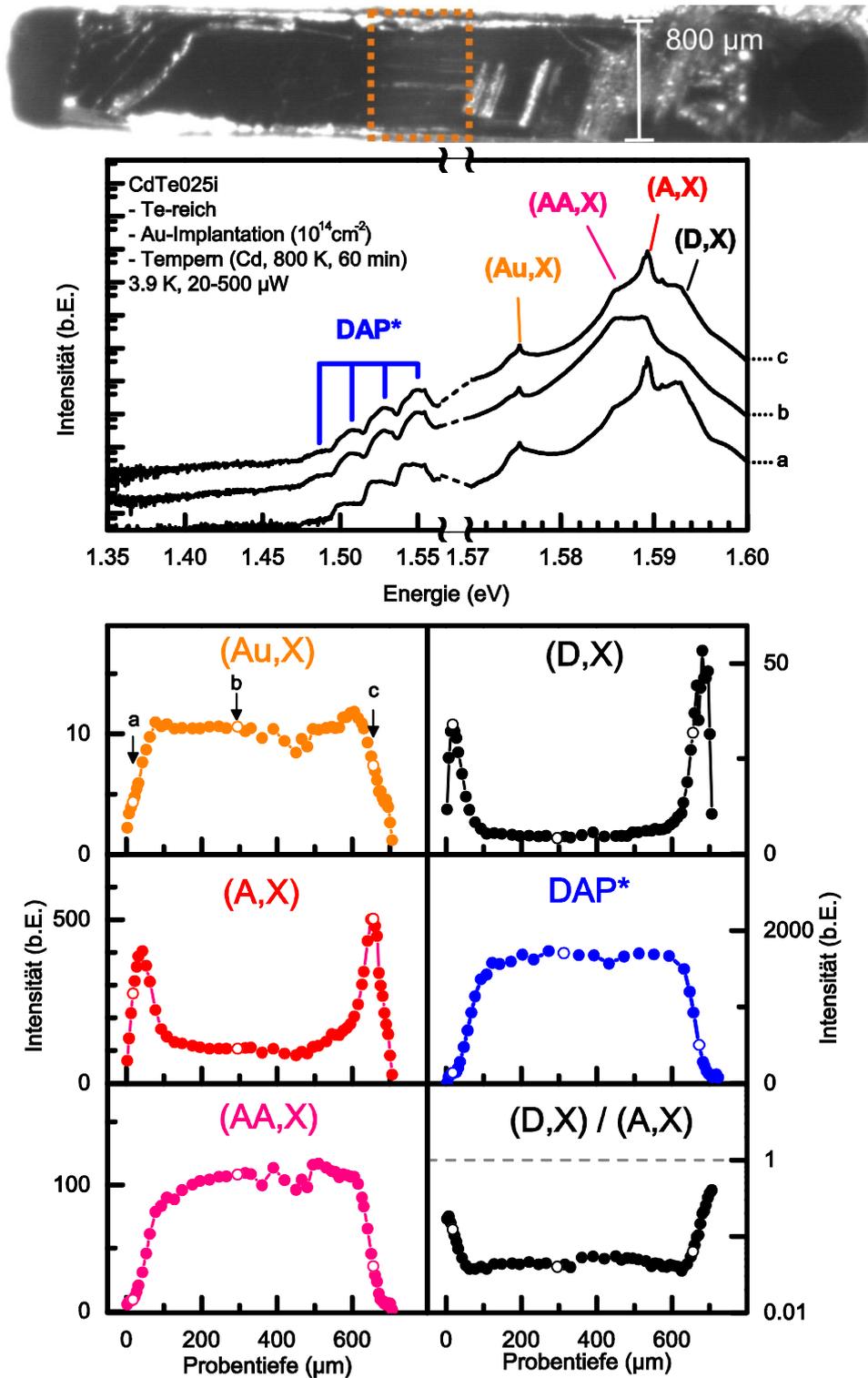


Abbildung 11.9: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 60 min) CdTe-Probe(025i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $20 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $500 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

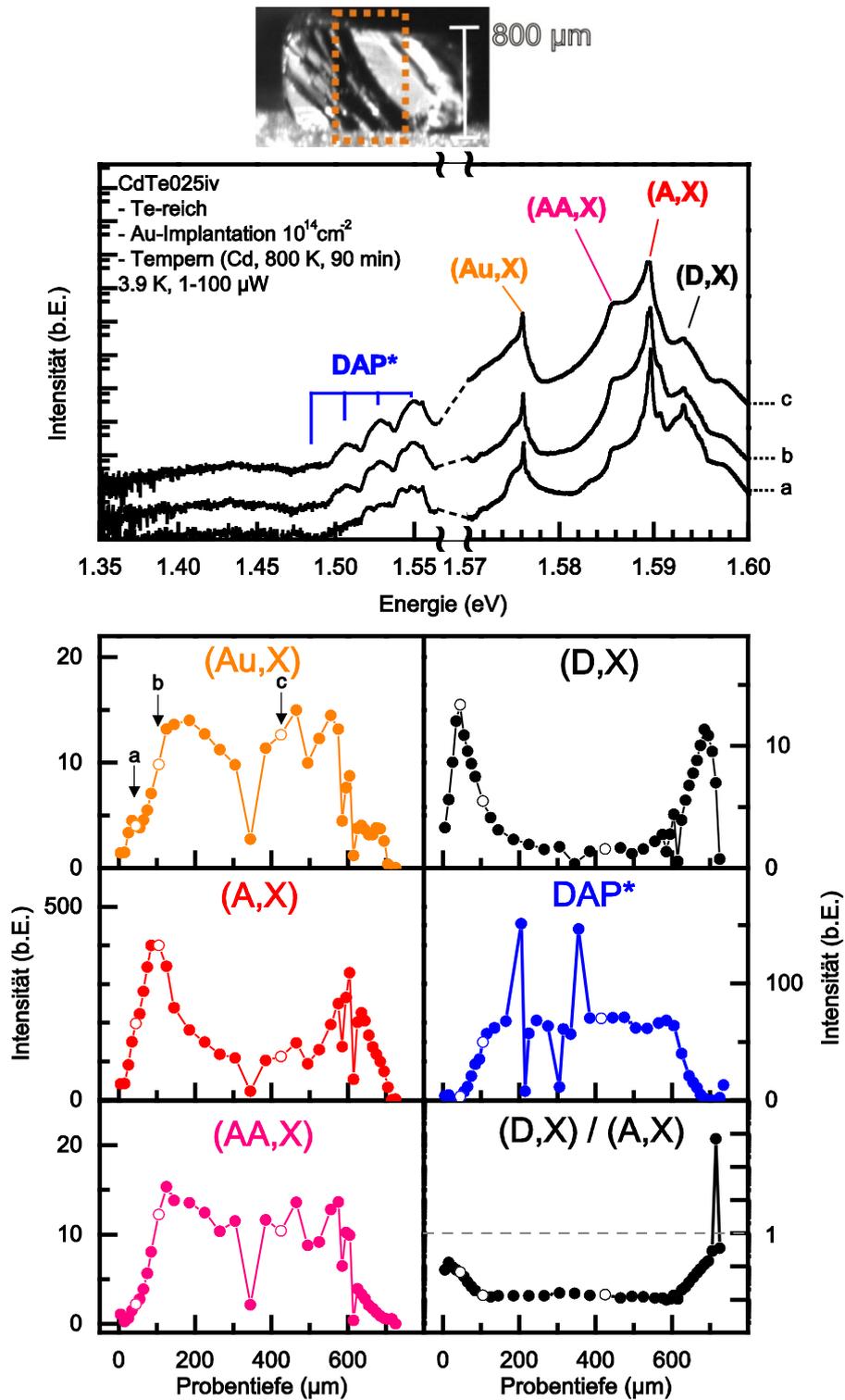


Abbildung 11.10: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 90 min) CdTe-Probe(025iv). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $100 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

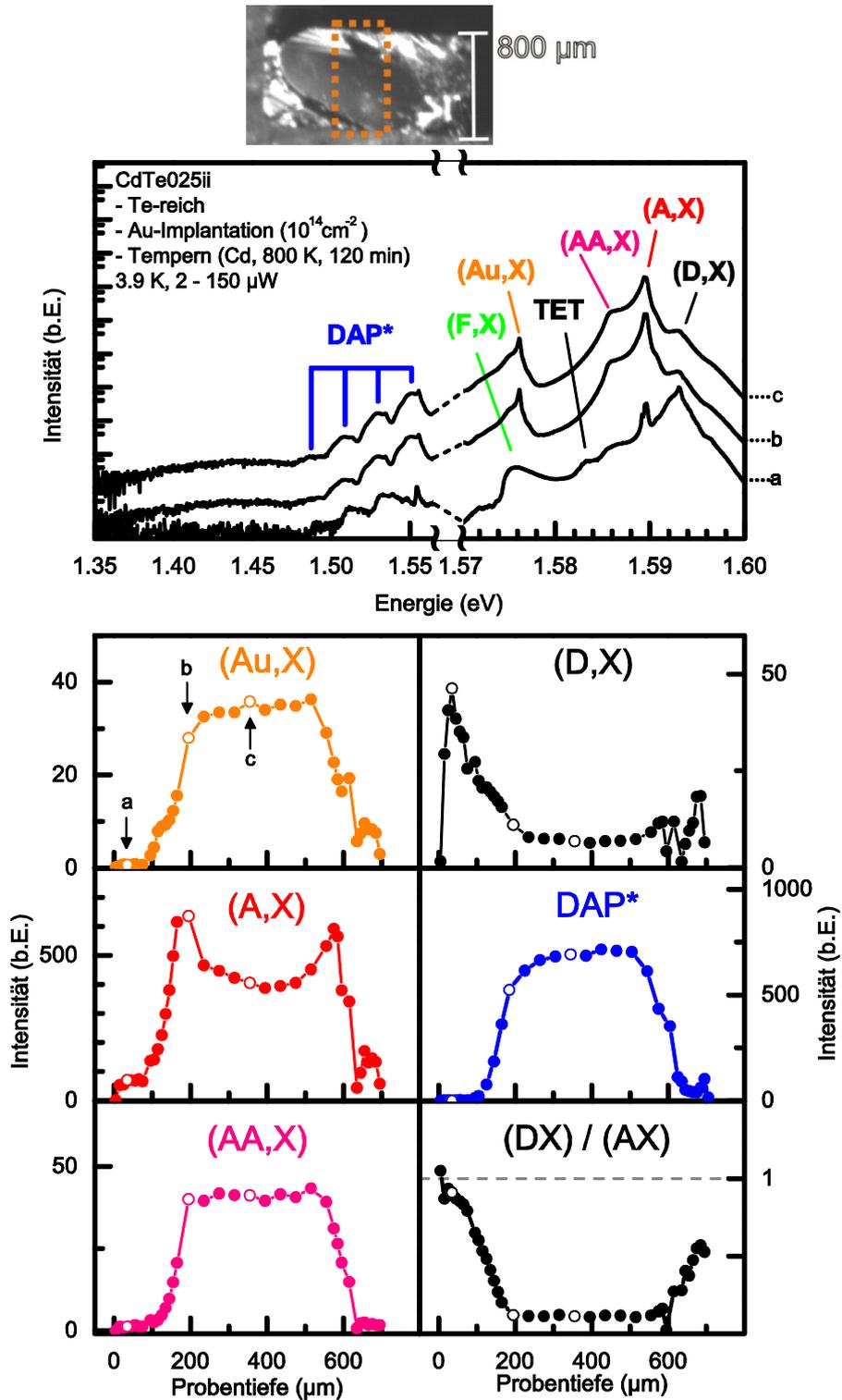


Abbildung 11.11: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 120 min) CdTe-Probe(025ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 2  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 150  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

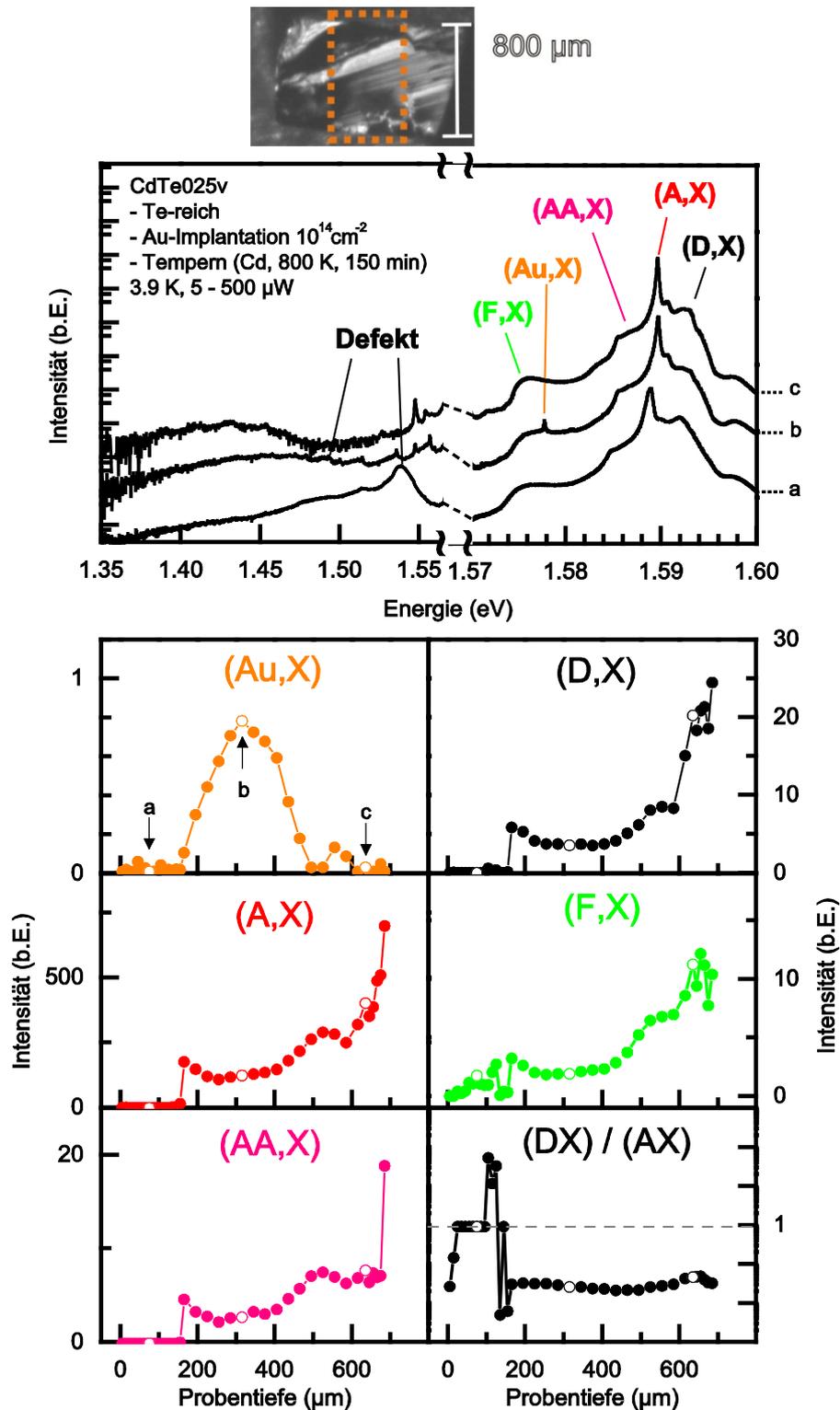


Abbildung 11.12: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 150 min) CdTe-Probe(025v). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 5  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 500  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

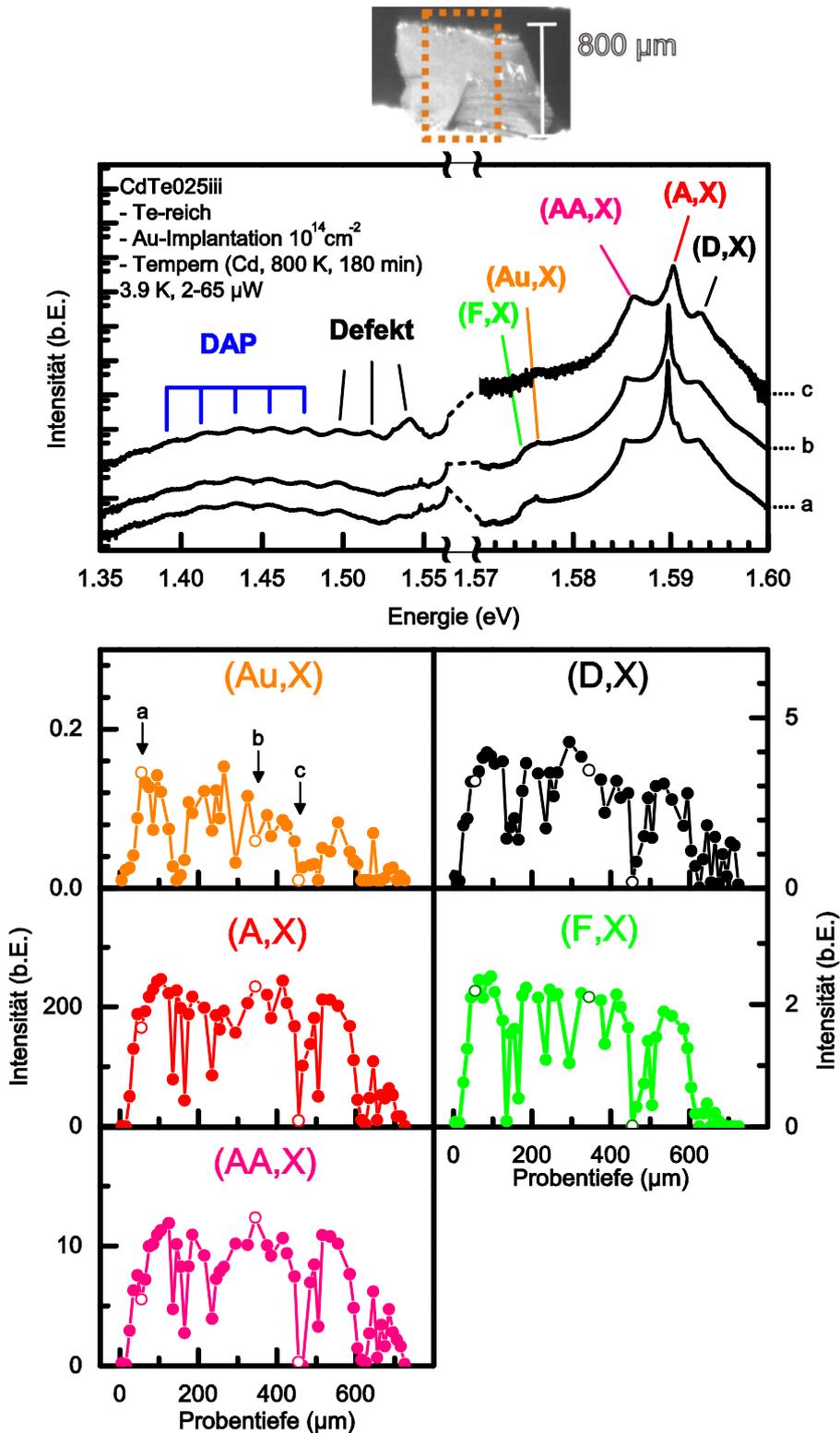


Abbildung 11.13: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 180 min) CdTe-Probe(025iii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 2  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 65  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## CdTe015 - Reihe

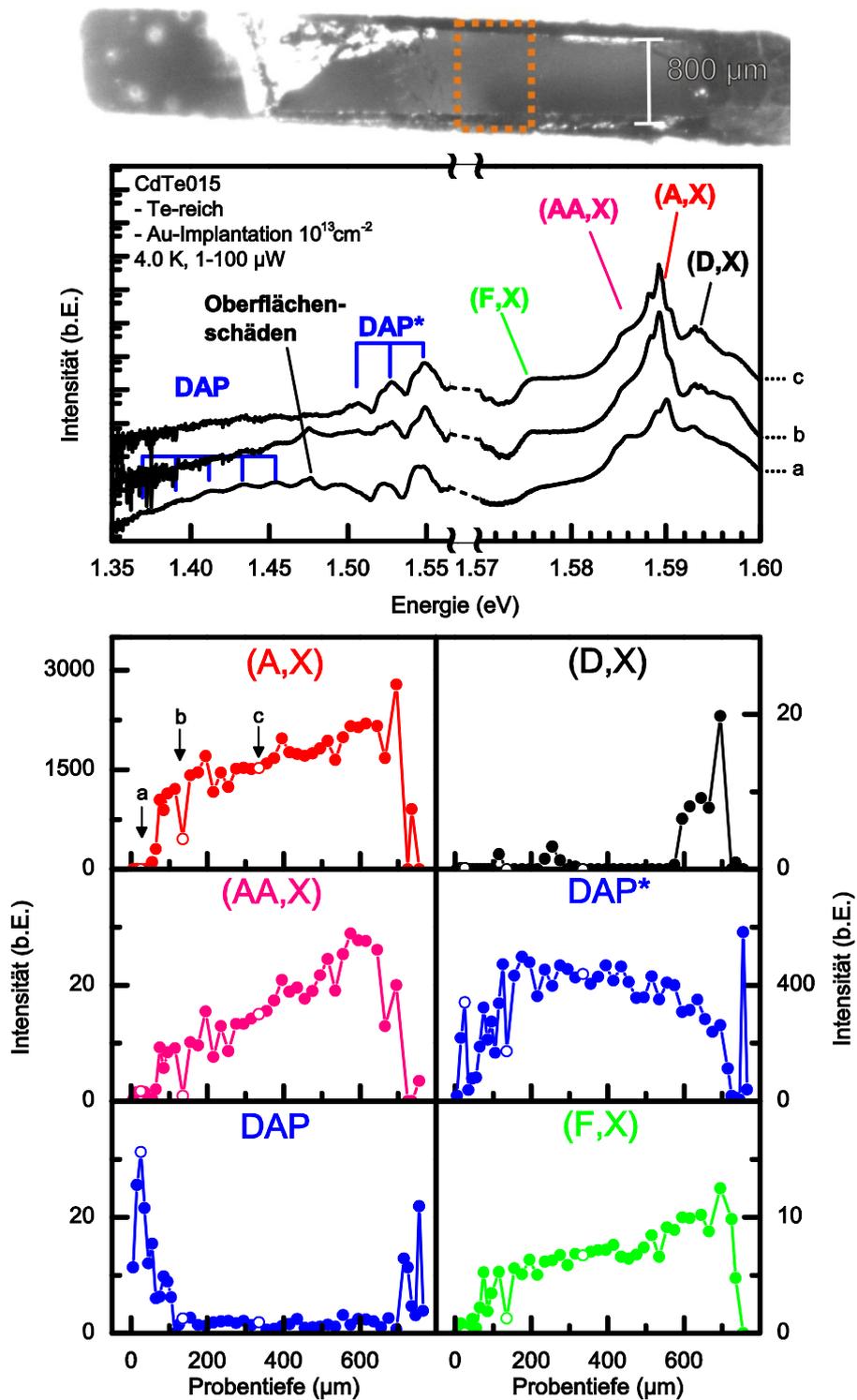


Abbildung 11.14: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten CdTe-Probe(015). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 4.0 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $100 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

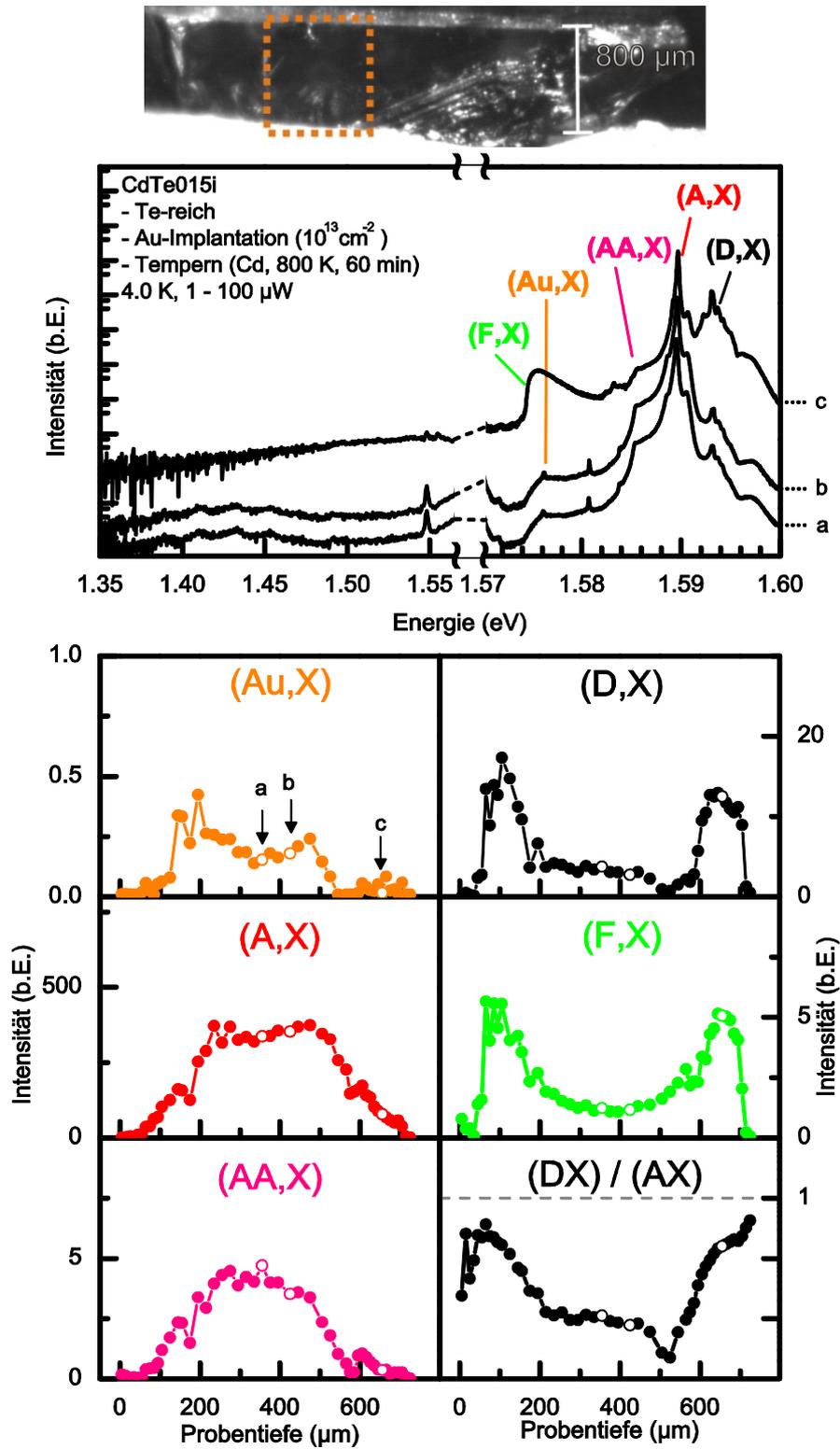


Abbildung 11.15: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 60 min) CdTe-Probe(015i). Die Messungen wurden bei  $T = 4.0 \text{ K}$  und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150- und  $100 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## 11.4.2 $\mu$ PL-Einzelmessungen an CdTe:Au getempert bei $T = 750$ K

CdTe027 - Reihe

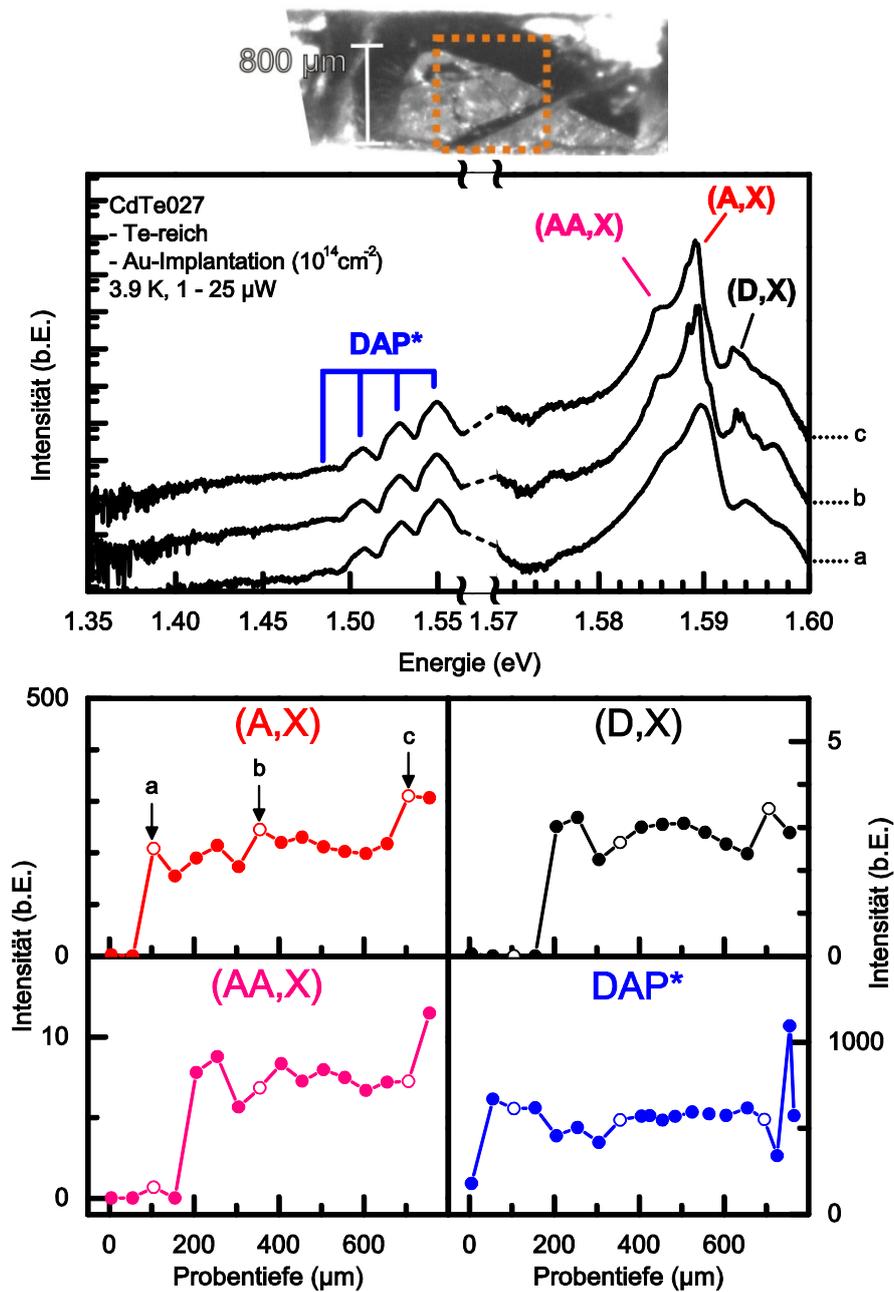


Abbildung 11.16: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten CdTe-Probe(027). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $25 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

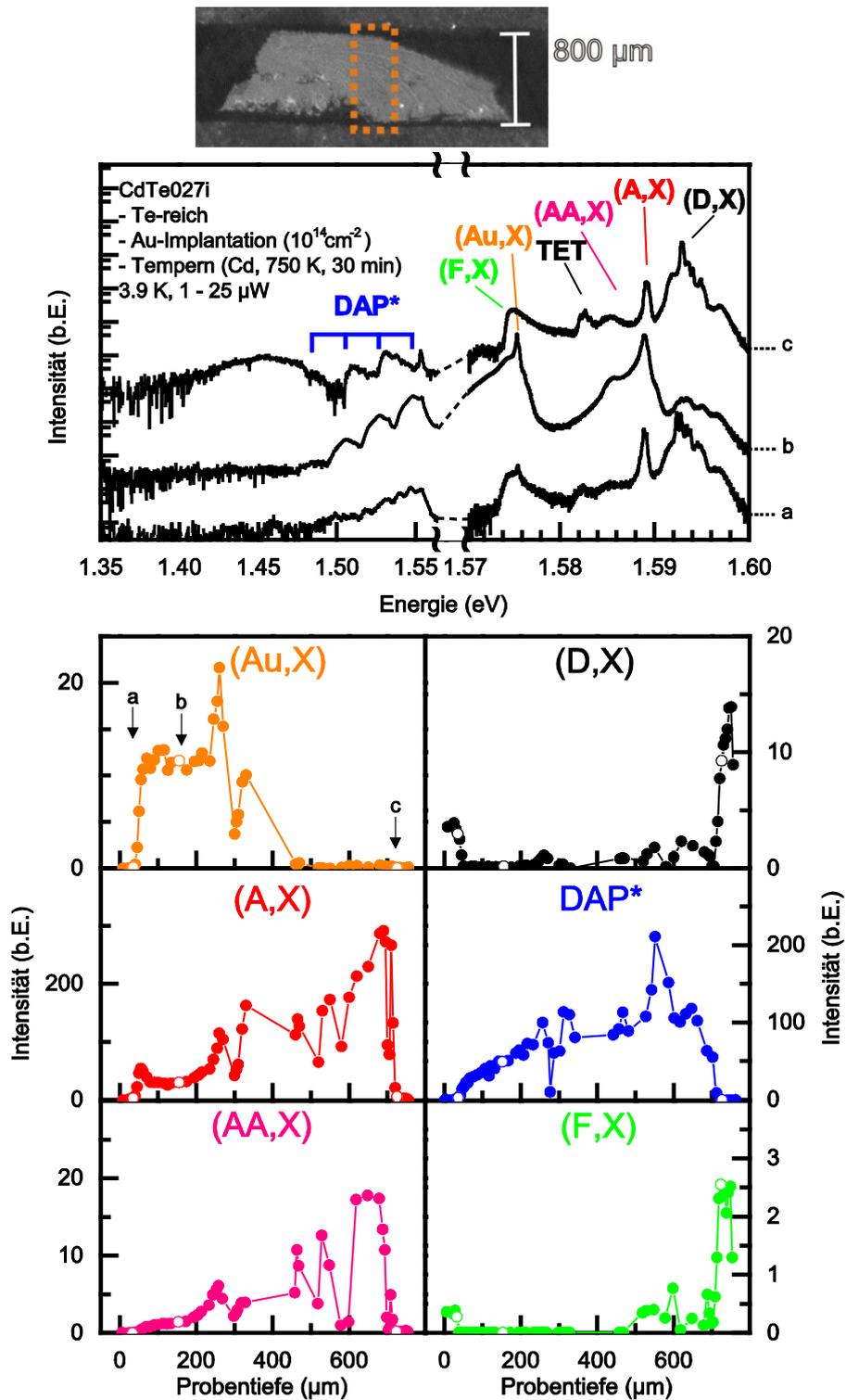


Abbildung 11.17: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 30 min) CdTe-Probe(027i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

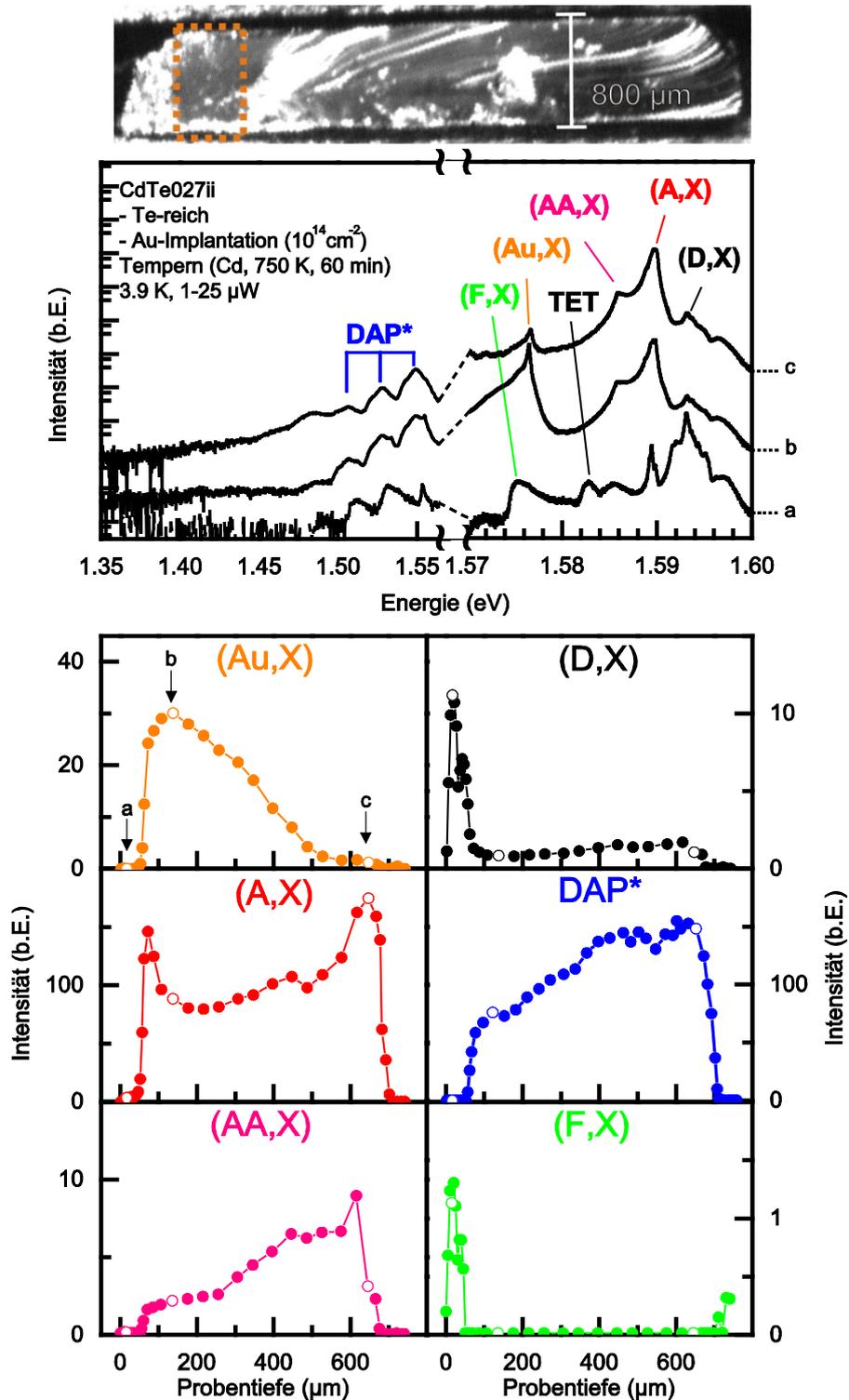


Abbildung 11.18: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 60 min) CdTe-Probe(027ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $25 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

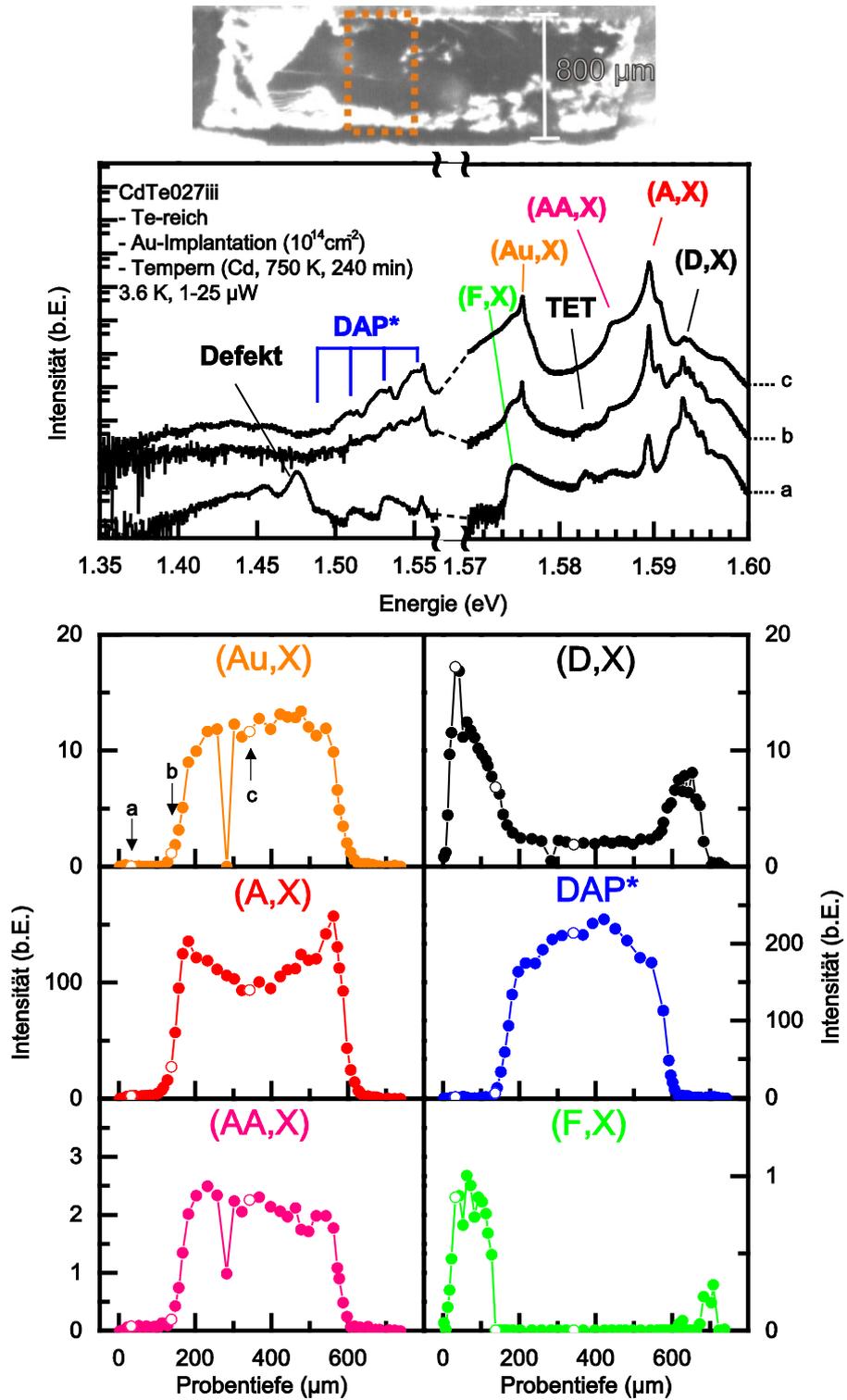


Abbildung 11.19: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten, und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(027iii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.6 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $25 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

### 11.4.3 $\mu$ PL-Einzelmessungen zu CdTe getempert bei 800 K

*CdTe029*

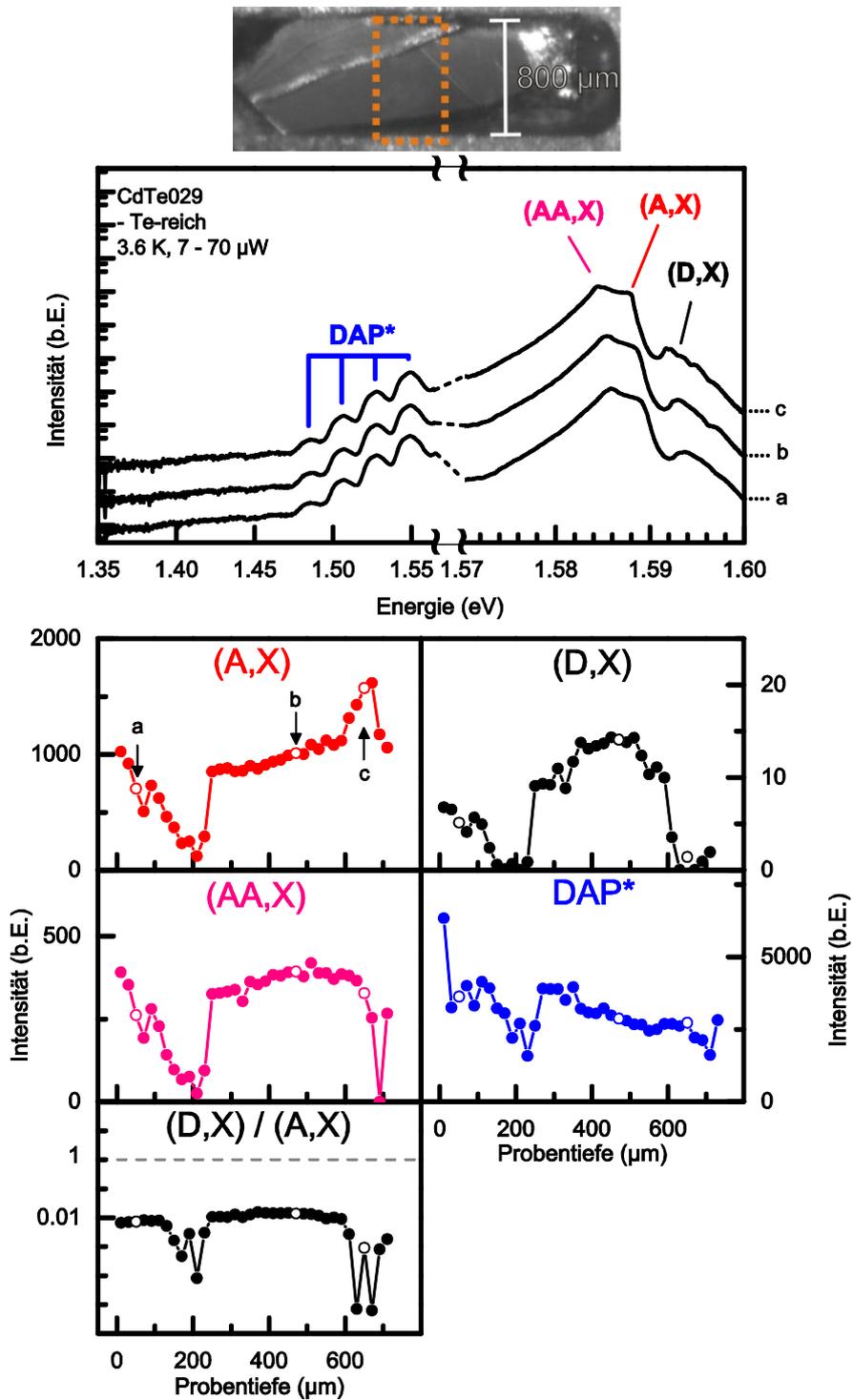


Abbildung 11.20: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten CdTe-Probe(029). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.6 K und einer Laserintensität von  $7 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $70 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

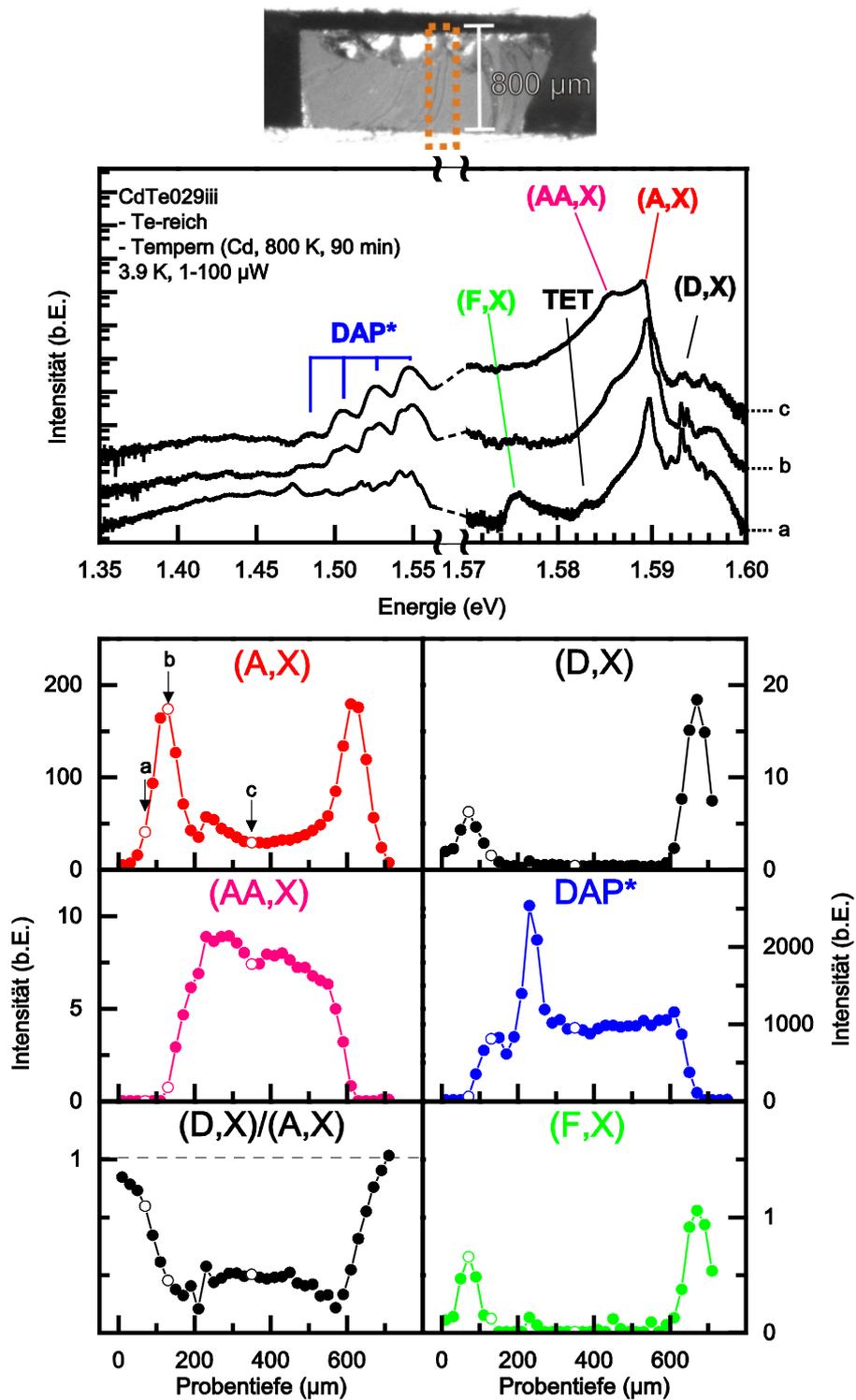


Abbildung 11.21: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 90 min) CdTe-Probe(029iii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW beim 150-Striche/mm-Gitter und 100 μW beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## CdTe1165

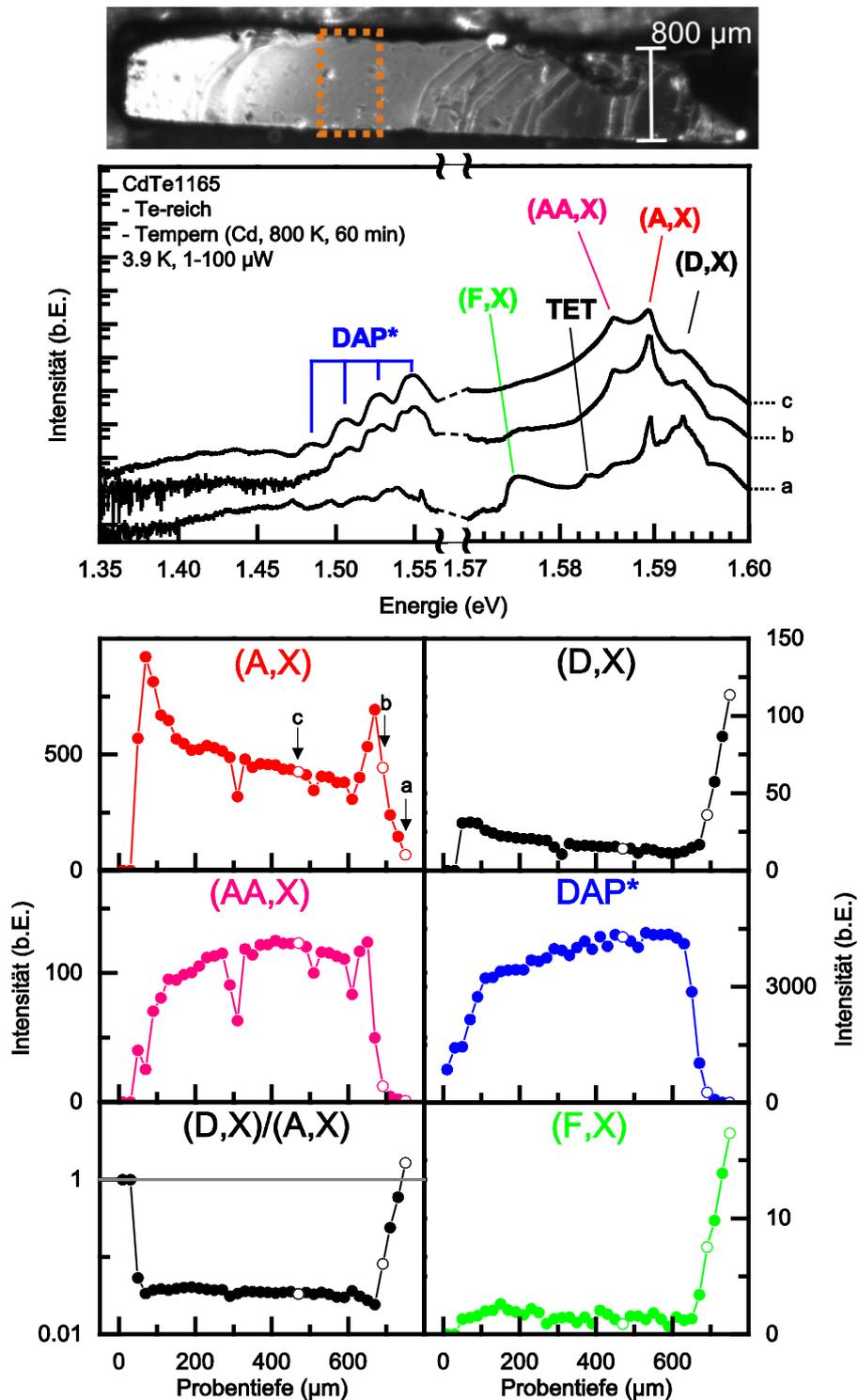


Abbildung 11.22: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 60 min) CdTe-Probe(1165). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 100  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

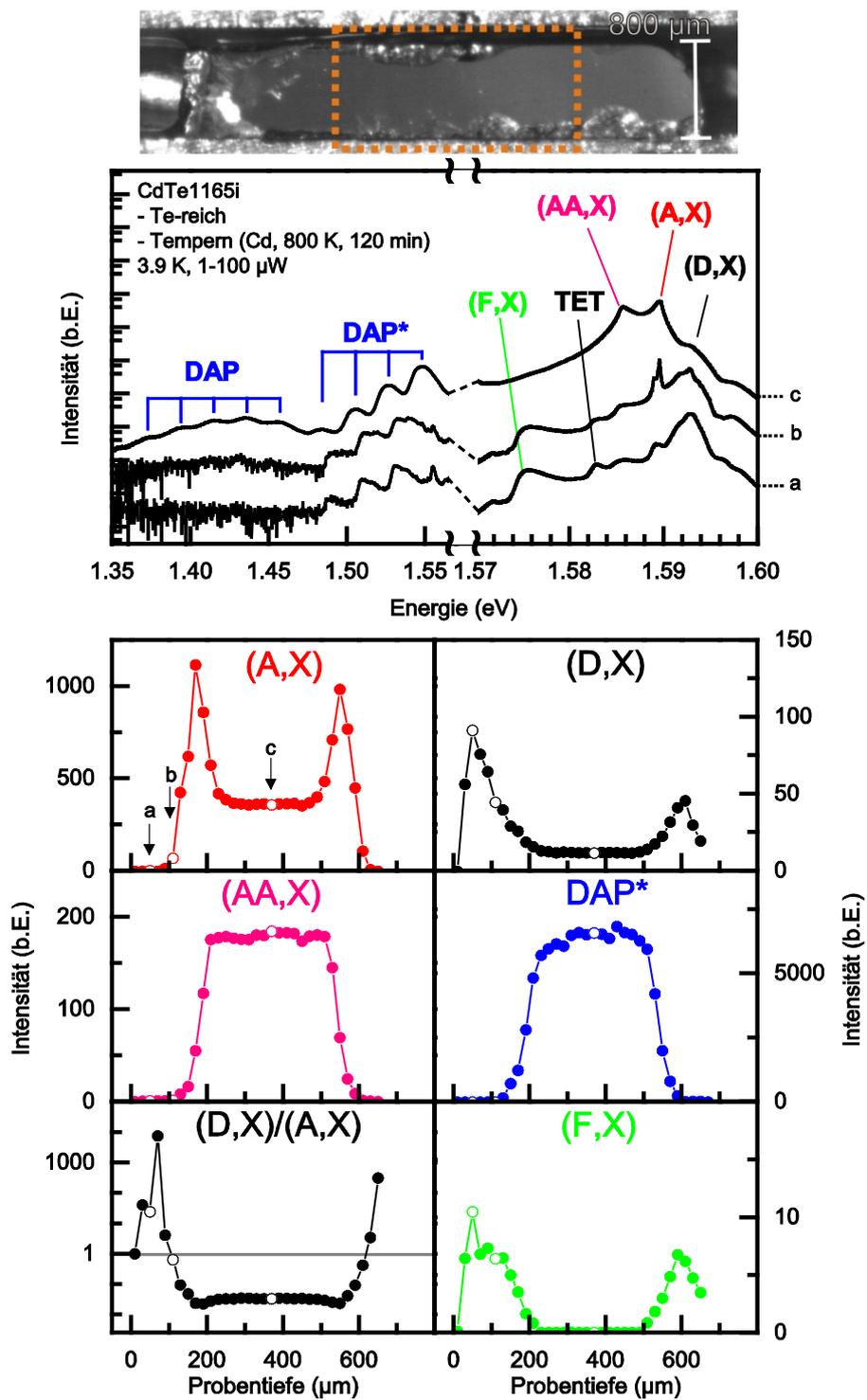


Abbildung 11.23: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 120 min) CdTe-Probe(1165i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 100  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

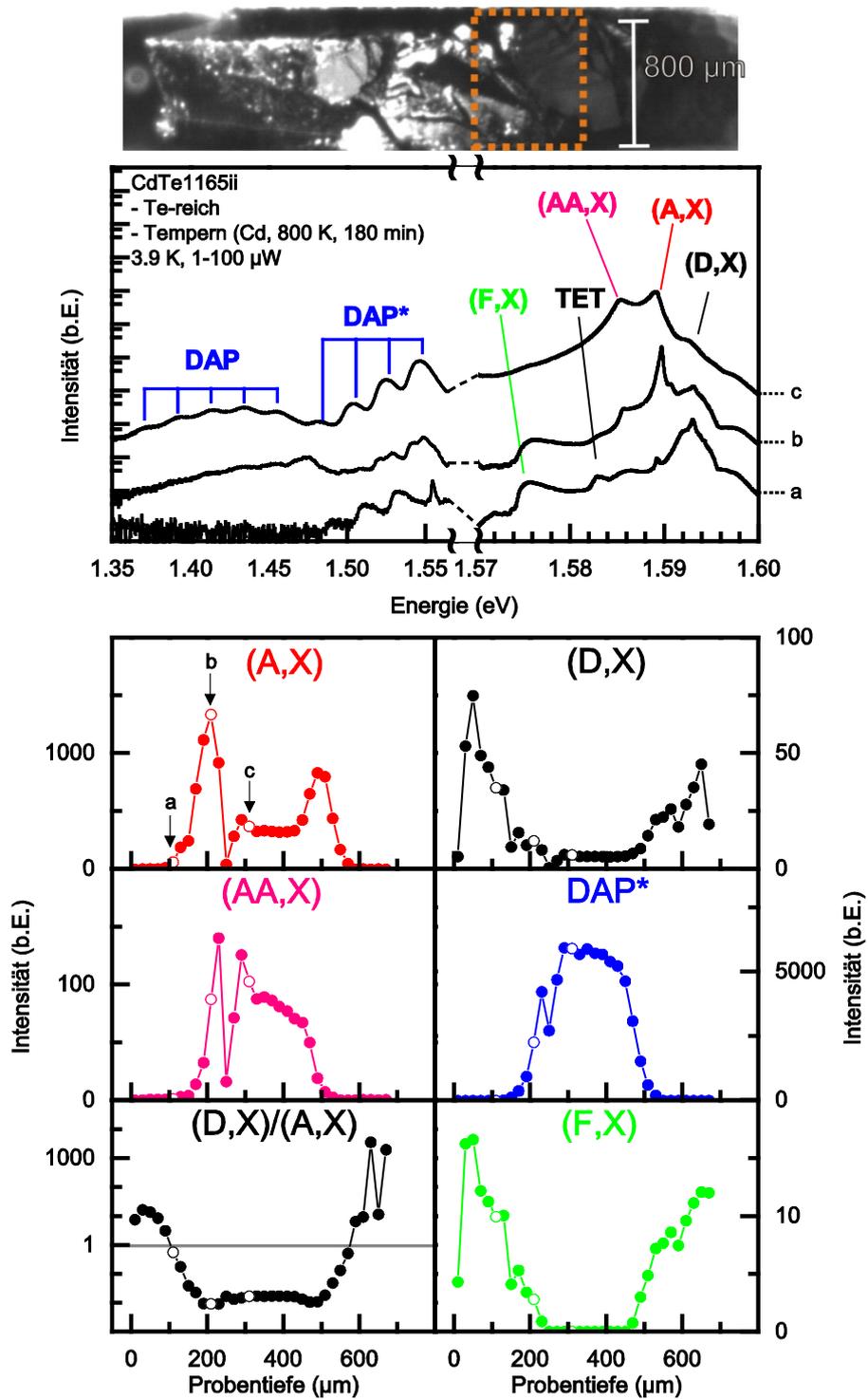


Abbildung 11.24: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 180 min) CdTe-Probe(1165ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 100  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## CdTe002

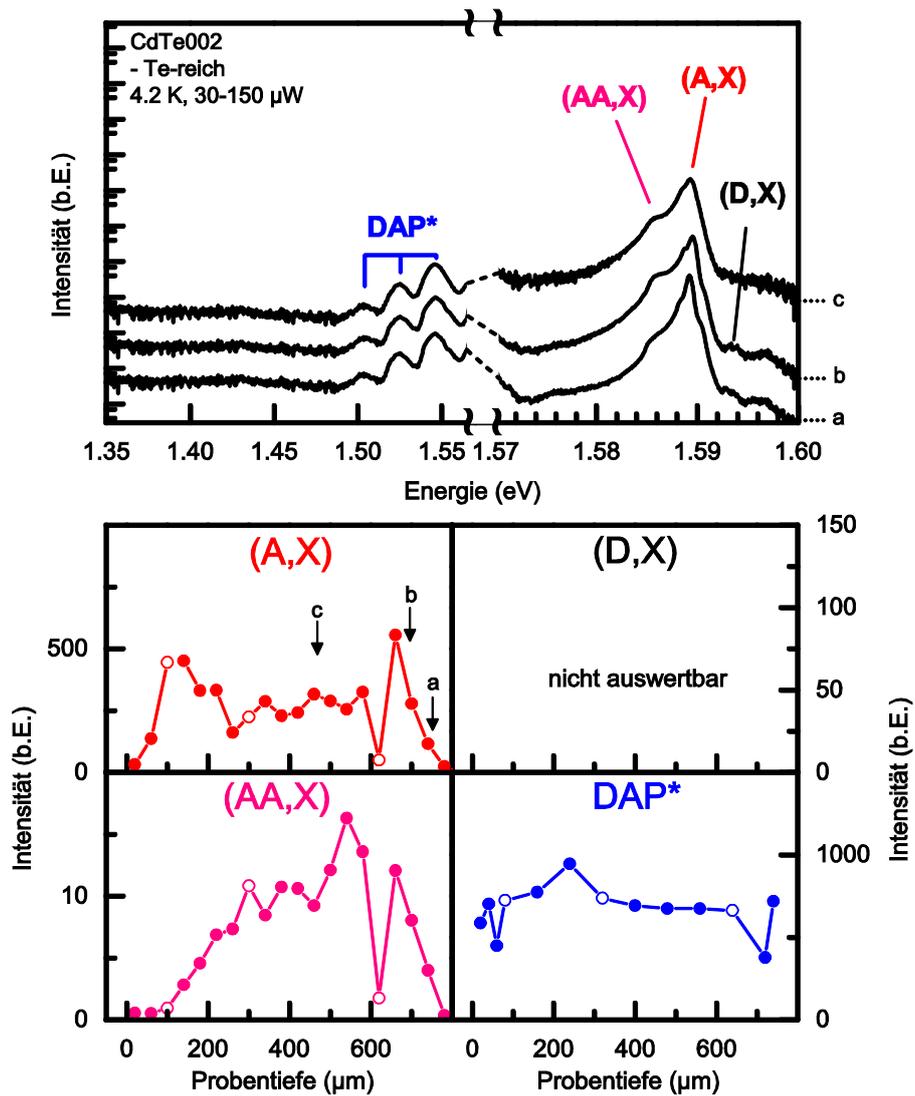


Abbildung 11.25: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und CdTe-Probe(002). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 4.2 K und einer Laserintensität von 30 μW beim 150-Striche/mm-Gitter und 150 μW beim 1200-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

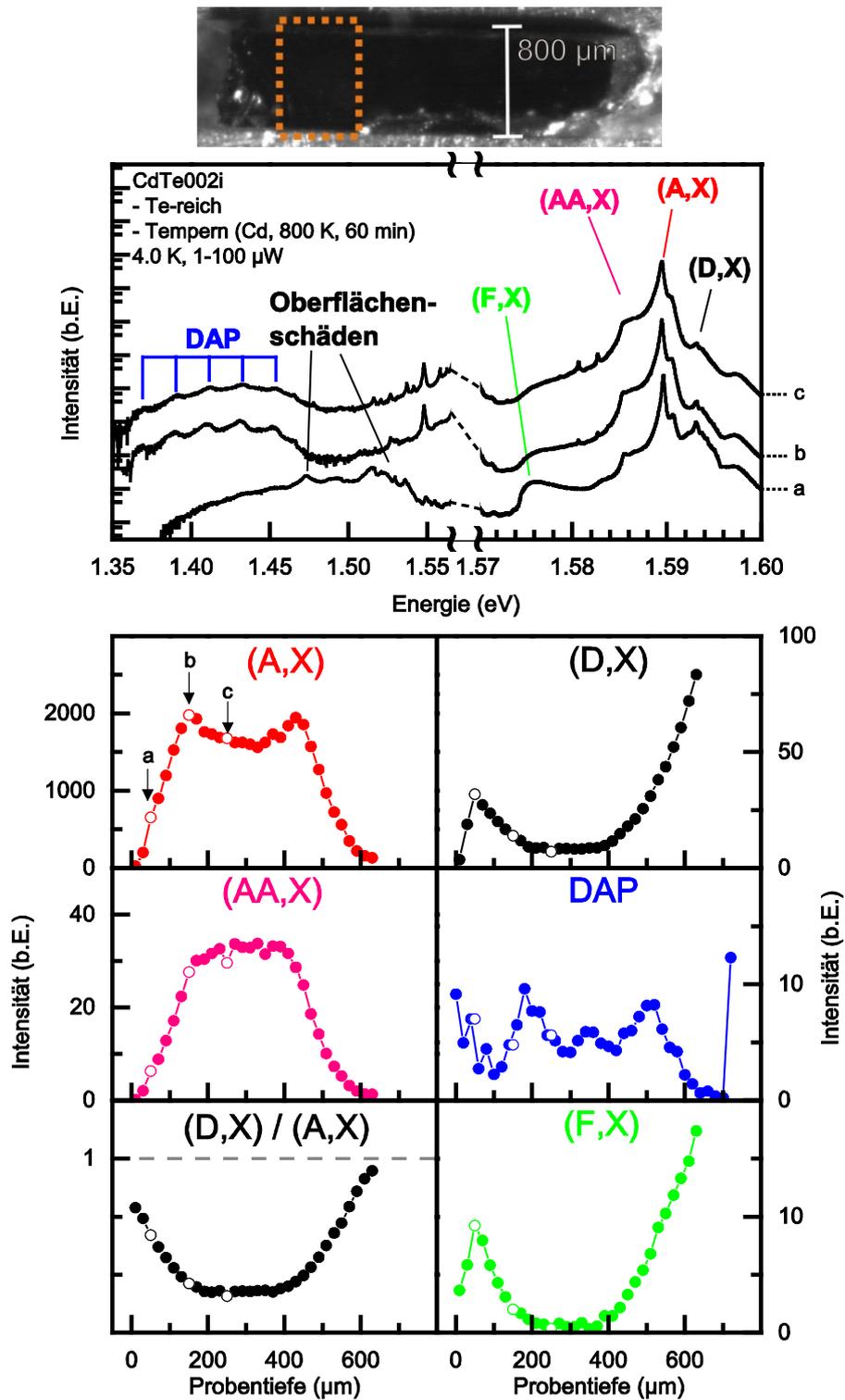


Abbildung 11.26: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 60 min) CdTe-Probe(002i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 4.0 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 100  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

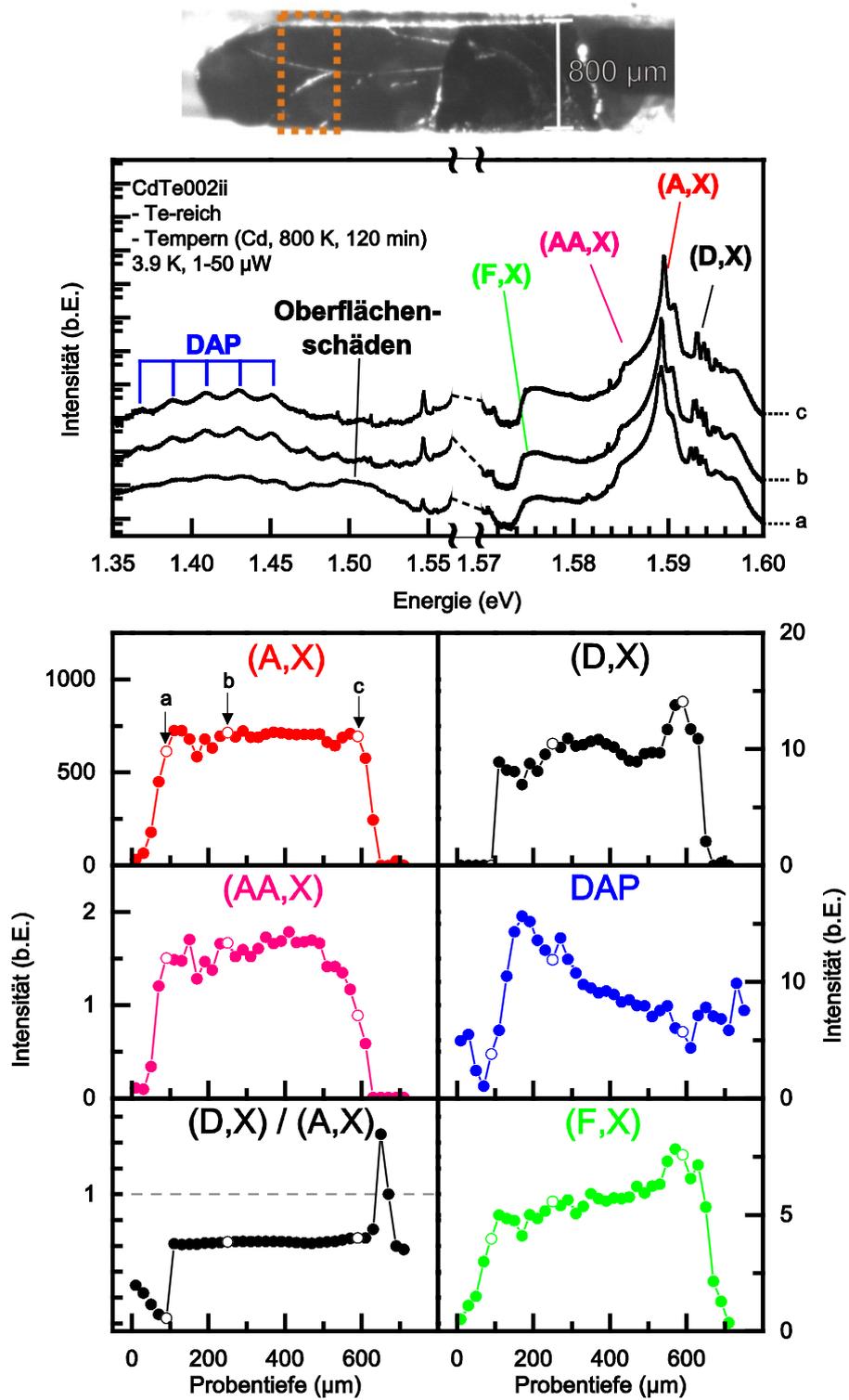


Abbildung 11.27: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 120 min) CdTe-Probe(002ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 50  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

### 11.4.4 $\mu$ PL-Einzelmessungen zu anderen CdTe-Zuchtkristallen

*CdTeFr2.01*

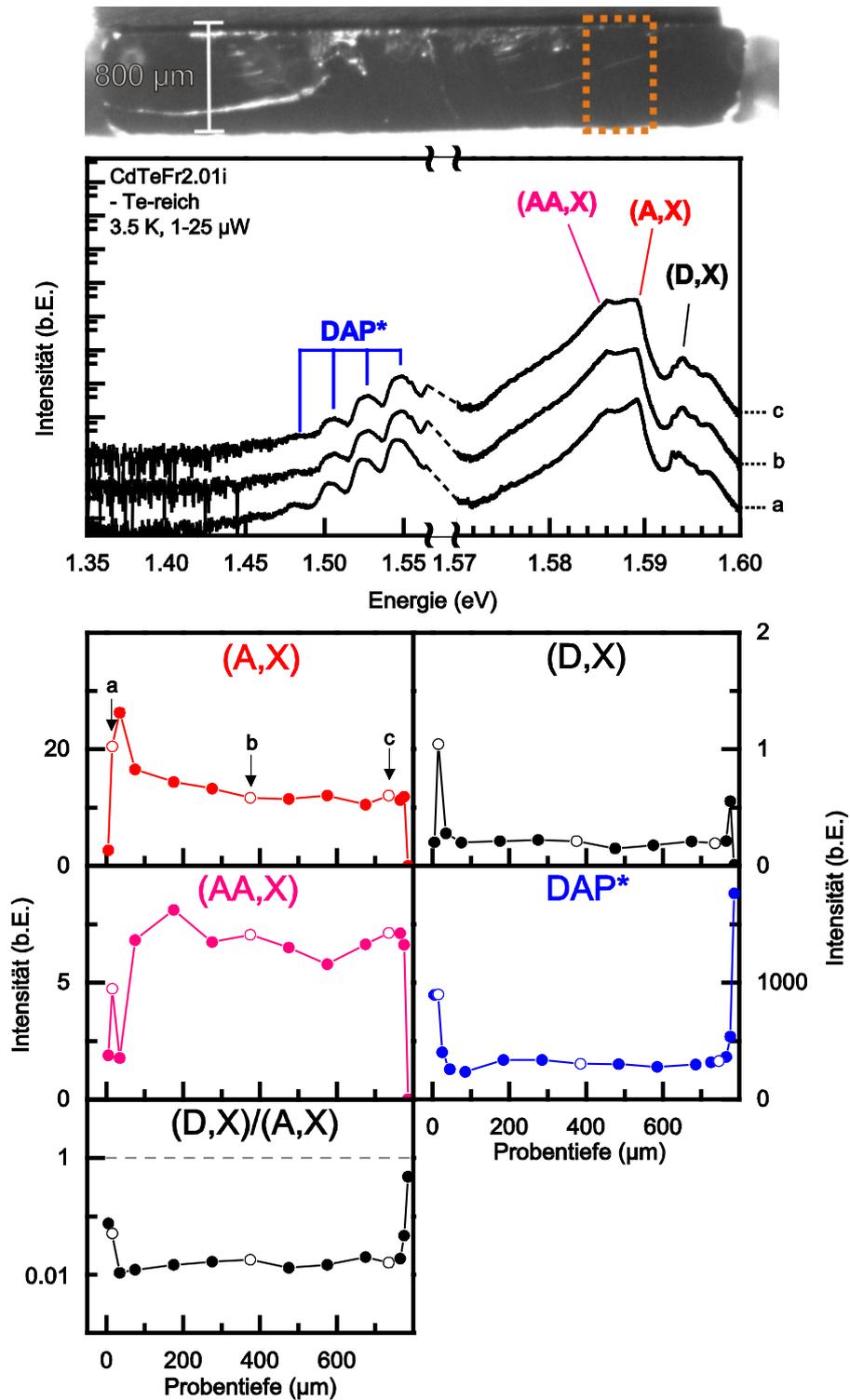


Abbildung 11.28: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten CdTe-Probe(Fr2.01i) aus dem zweiten Zuchtkristall, der von Dr. Fauler und Dr. Fiederle am Freiburger Materialforschungszentrum gezüchtet wurde. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.5 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

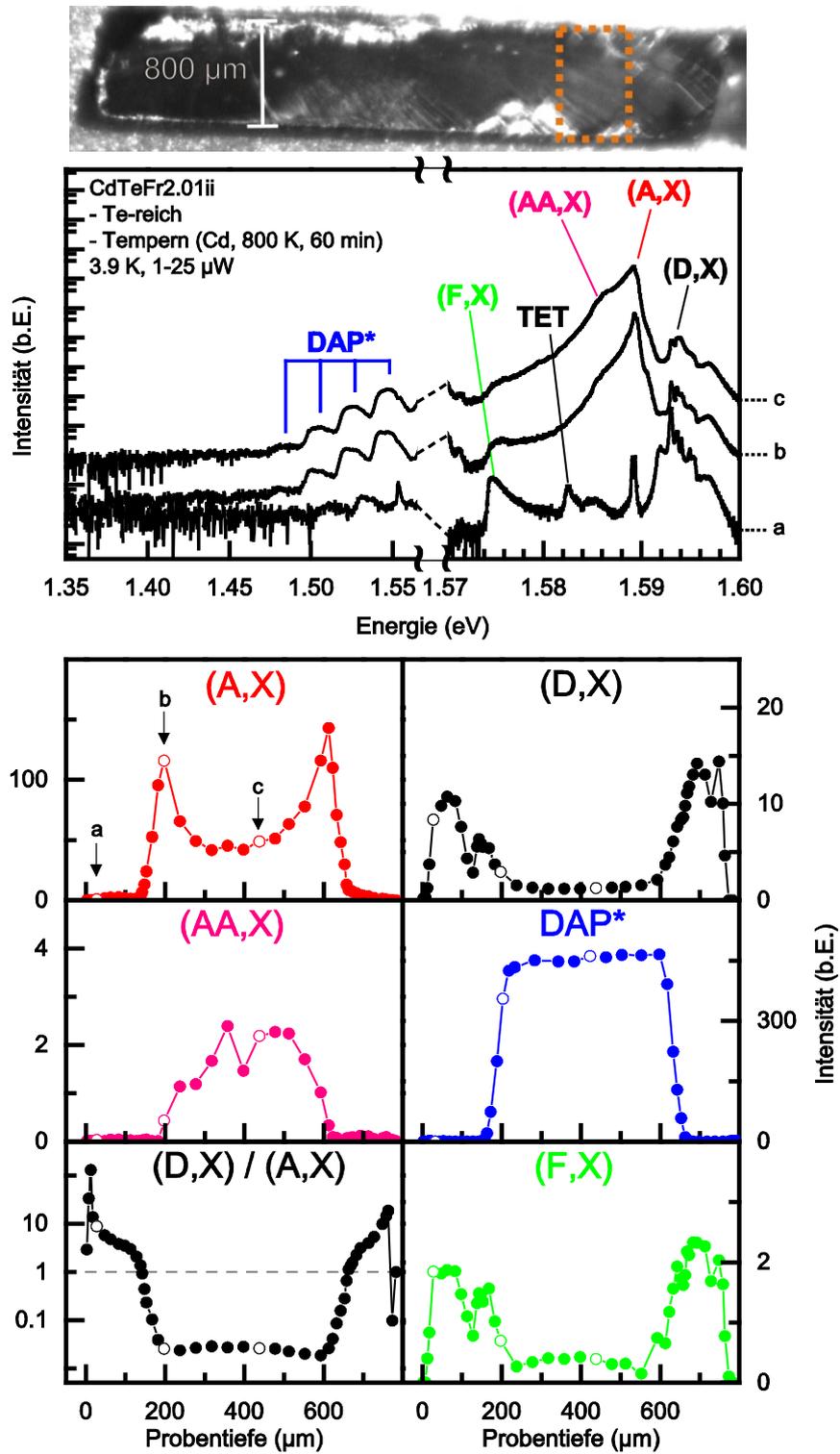


Abbildung 11.29: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten und anschließend getemperten (Cd, 800 K, 60 min) CdTe-Probe(Fr2.01ii) aus dem zweiten Zuchtkristall, der von Dr. Fauler und Dr. Fiederle am Freiburger Materialforschungszentrum gezüchtet wurde. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

SurfaceNet GmbH

Die PL-Spektren der Proben, die von der SurfaceNet GmbH geliefert wurden, weisen breite Banden und keine scharfen Exzitonlinien auf (s. Abbildung 11.30, Abbildung 11.31). Die Vorbehandlungsprozedur hat keinen signifikanten Einfluss auf das PL-Signal. Diese Proben sind für  $\mu$ PL-Experimente nicht geeignet.

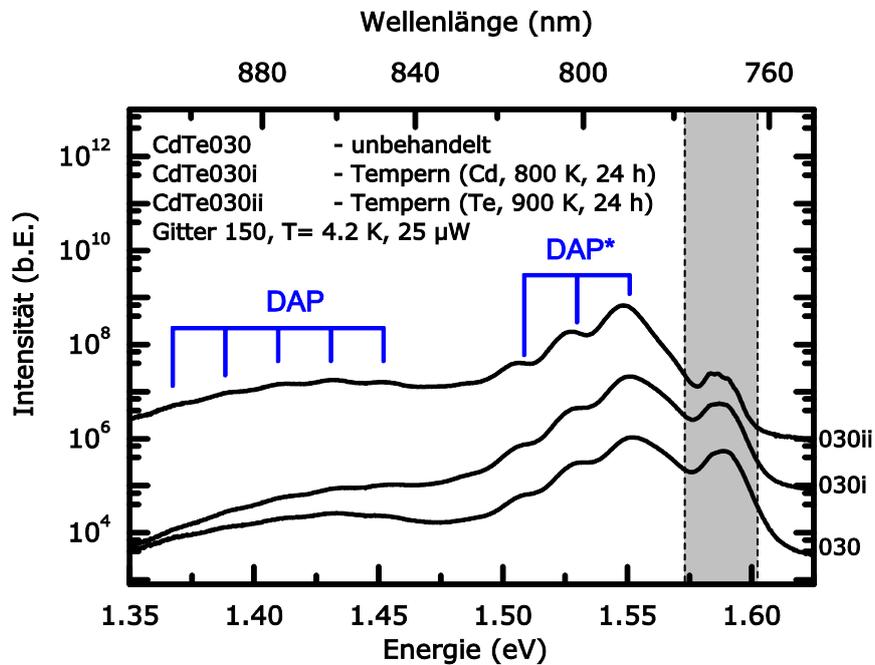


Abbildung 11.30: PL-Spektren einer CdTe-Probe der SurfaceNet GmbH in unbehandeltem und vorbehandeltem Zustand, aufgenommen mit dem 150-Striche/mm-Gitter.

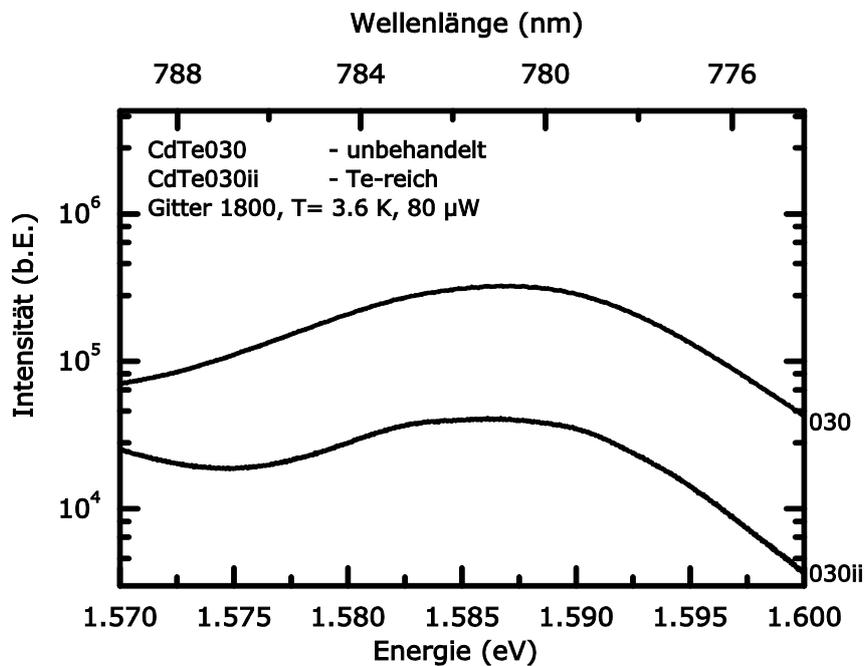


Abbildung 11.31: Exzitonerischer Bereich von PL-Spektren einer CdTe-Probe der SurfaceNet GmbH in unbehandeltem und vorbehandeltem Zustand, aufgenommen mit dem 1800-Striche/mm-Gitter.

### 11.4.5 $\mu$ PL-Einzelmessung zu Cd-reichem CdTe

Für die Bewertung der Experimente mit Tempern unter Cd-Dampfdruck ist es interessant, Vergleichsmessungen von CdTe-Kristallen zu haben, die lange Zeit unter Cd-Atmosphäre getempert wurden. Bei ausreichend langer Temperdauer unter Cd-Dampfdruck befindet sich ein Kristall im thermischen Gleichgewicht mit der Gasphase. Danach sollte sich der Kristall durch längeres Tempern nicht mehr verändern. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Vorbehandlungsprozedur (Abschnitt 4.2.1) wird die Annahme getroffen, dass dieser Zustand nach einem Tag erreicht ist. PL-Spektren und tiefenaufgelöste Intensitätsprofile der PL-Signale einer Cd-reich vorbehandelten CdTe-Probe (Cd, 800 K, 24 h) sind in Abbildung 11.32 dargestellt. Die PL-Spektren ändern sich über die Probentiefe qualitativ nicht und die Intensitäten aller PL-Linien sind ebenfalls relativ konstant über die gesamte Probe. Die Ausnahme stellt ein Bereich in einer Tiefe von 550  $\mu\text{m}$  dar, an dem die exitonischen Übergänge zugunsten von defektinduzierten Rekombinationen, die sich mit der DAP-Bande überlagern, an Intensität verlieren. Die Aufnahme der Bruchkante zeigt einen Oberflächenschaden in vergleichbarer Probentiefe (s. unten). Die (A,X)-Linie ist der intensivitätsstärkste Übergang im Spektrum und die (AA,X)-Schulter ist sehr schwach, aber noch auswertbar. Der (D,X)-Übergang ist stark strukturiert und es sind sowohl bei höheren als auch niedrigeren Energien Satelliten zu beobachten. Die DAP-Bande ist gut auszuwerten, während die DAP\*-Bande nicht zu messen ist.

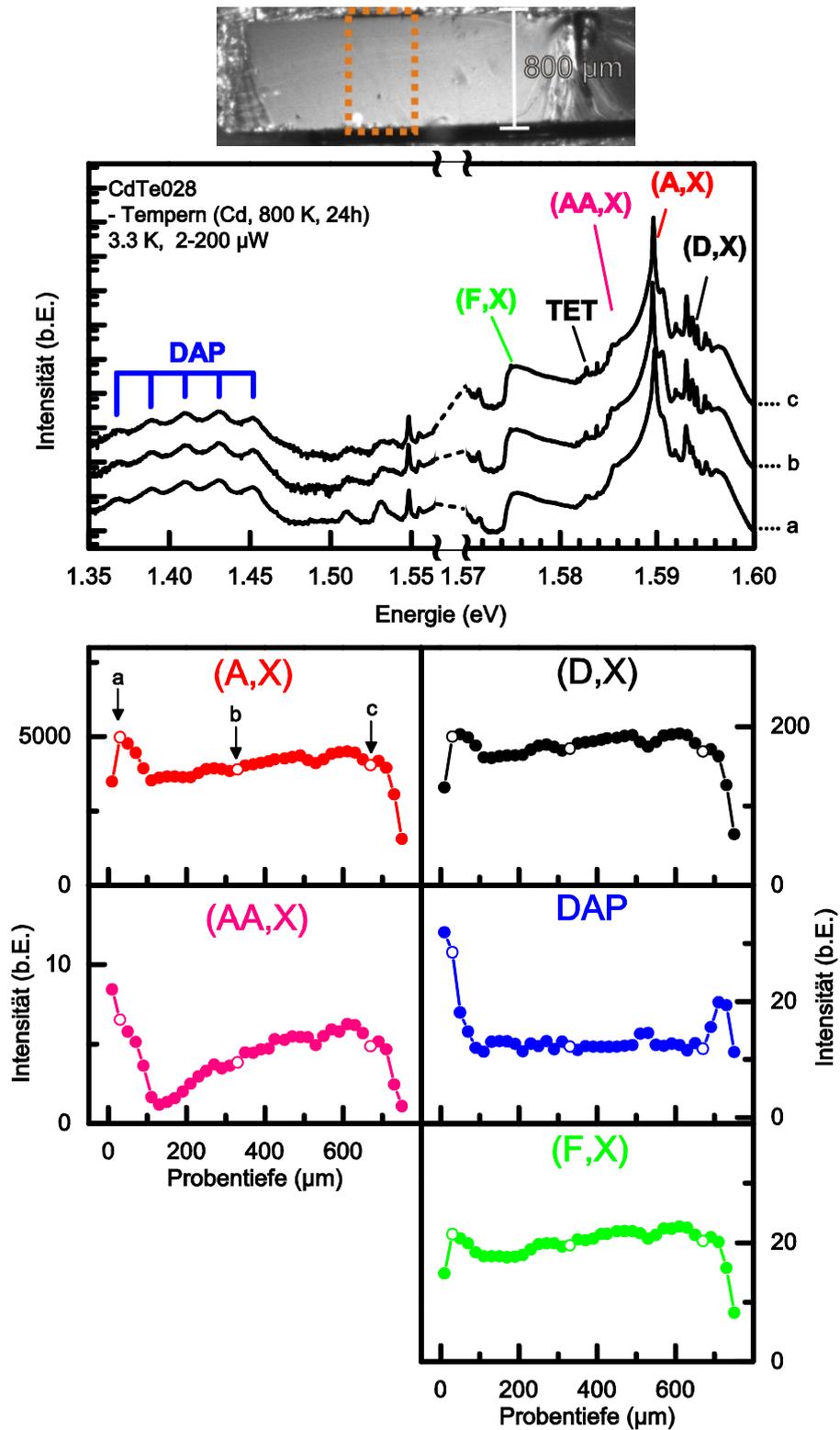


Abbildung 11.32: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Cd-reich vorbehandelten (Cd, 800 K, 24 h) CdTe-Probe(028). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.3 K und einer Laserintensität von 2 μW beim 150-Striche/mm-Gitter und 200 μW beim 1800-Striche/mm-Gitter ohne Verwendung des Laser-Power-Controllers durchgeführt.

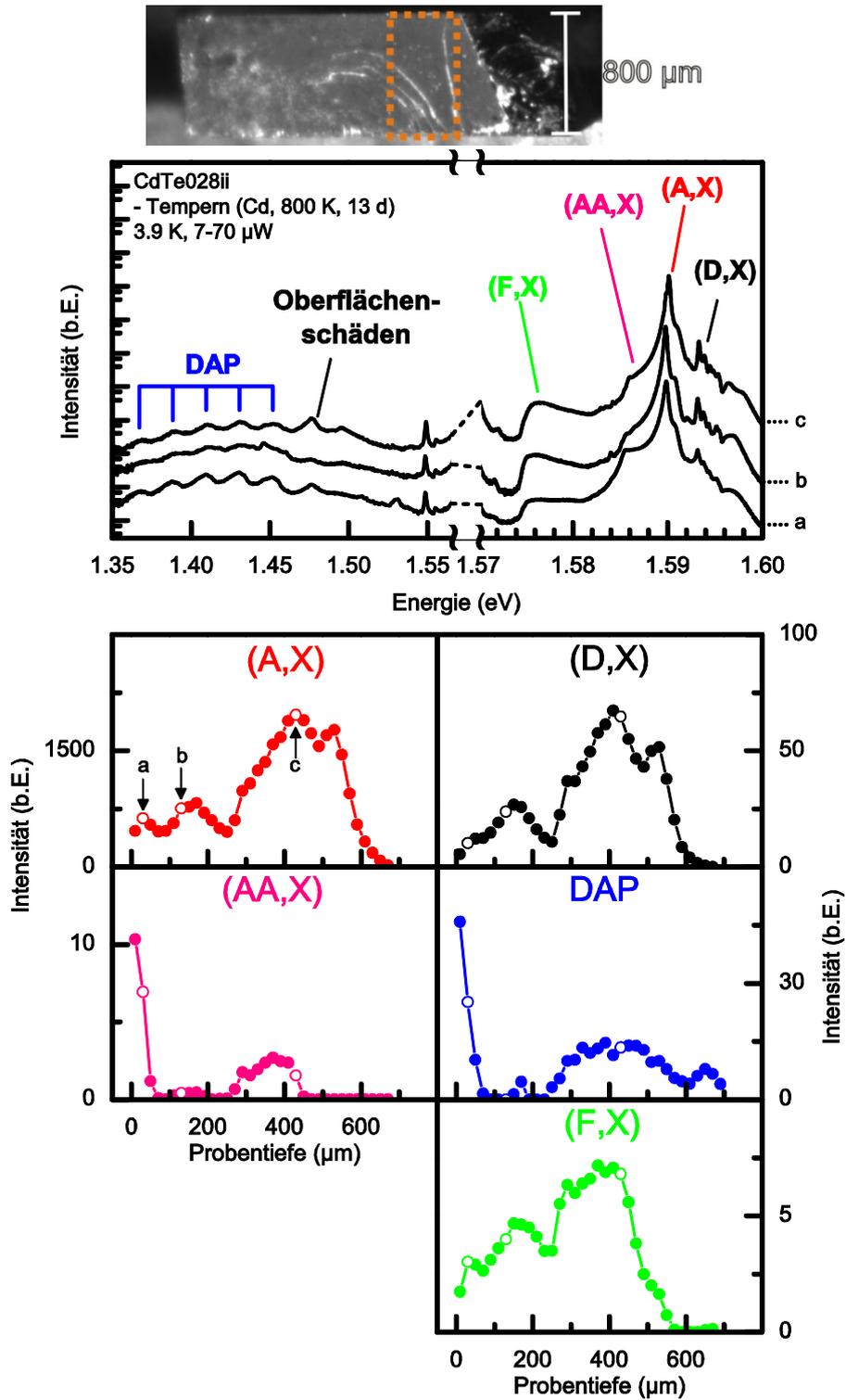


Abbildung 11.33: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Cd-reich vorbehandelten (Cd, 800 K, 13 d) CdTe-Probe(028ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $7\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $70\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter ohne Verwendung des Laser-Power-Controllers durchgeführt.

### 11.4.6 Einzeldarstellung (Au,X)-PL-Signal und Intensitätsprofil

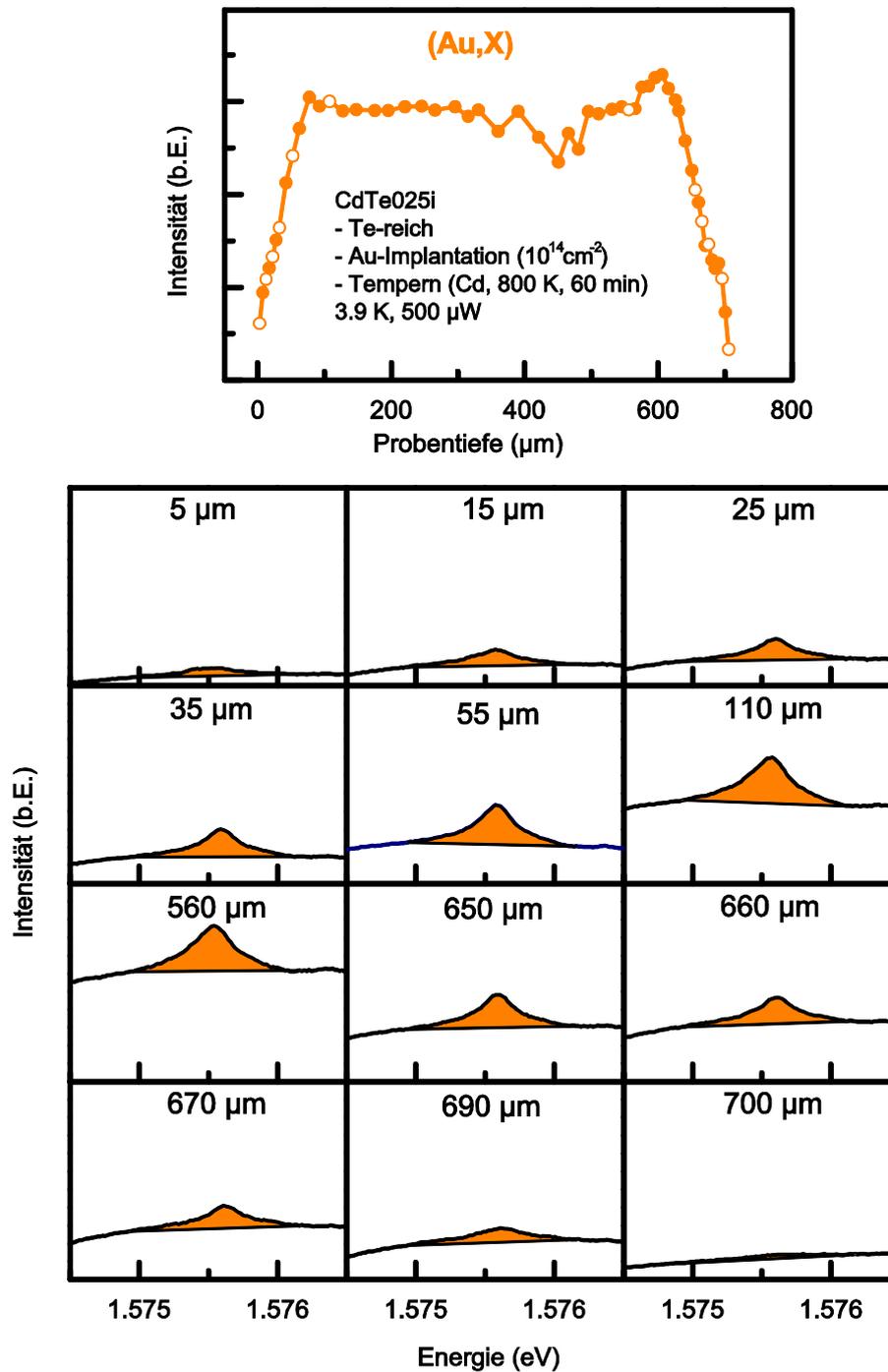


Abbildung 11.34: Linear dargestellte PL-Signale im Bereich der (Au,X)-Linie für ausgewählte Probtiefen. Die Achsen sind alle gleich skaliert. Die Probtiefen sind im obersten Graph, der das Tiefenprofil der integrierten Intensität zeigt, als leere Symbole dargestellt.

## 11.5 zu Kapitel 7

### 11.5.1 $\mu$ PL-Einzelmessungen

$T = 550 \text{ K}$

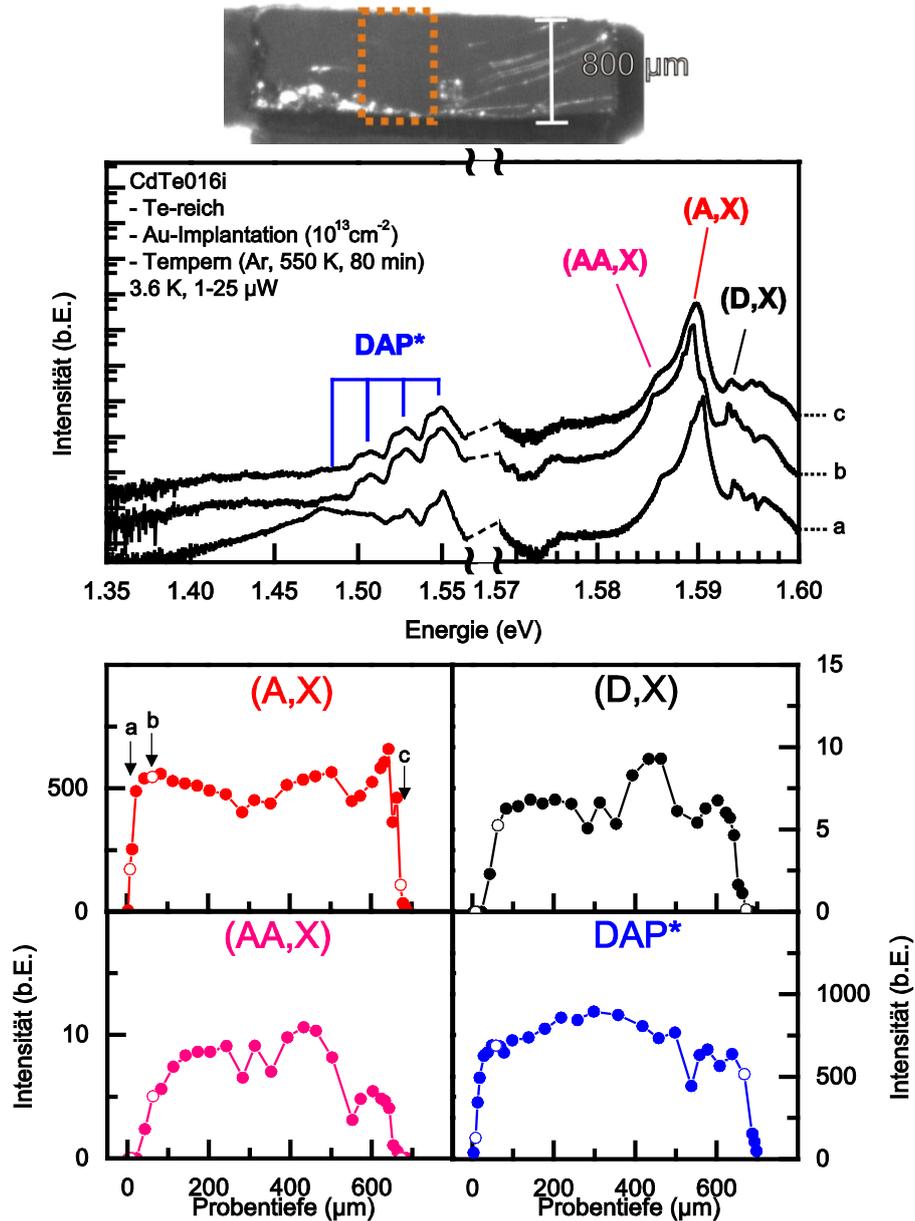


Abbildung 11.35: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 80 min) CdTe-Probe(016i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.6 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $25 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

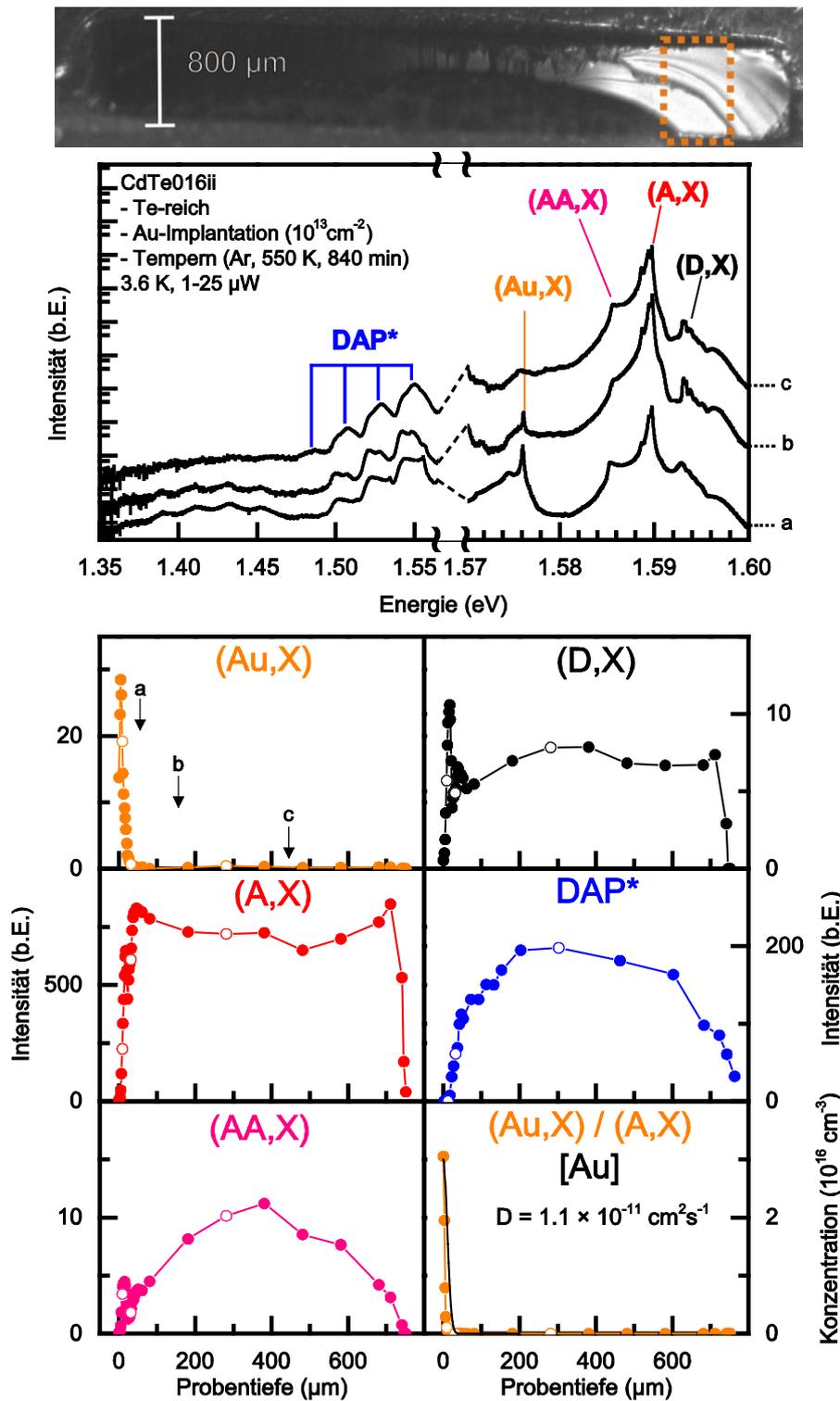


Abbildung 11.36: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 840 min) CdTe-Probe(016ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.6 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

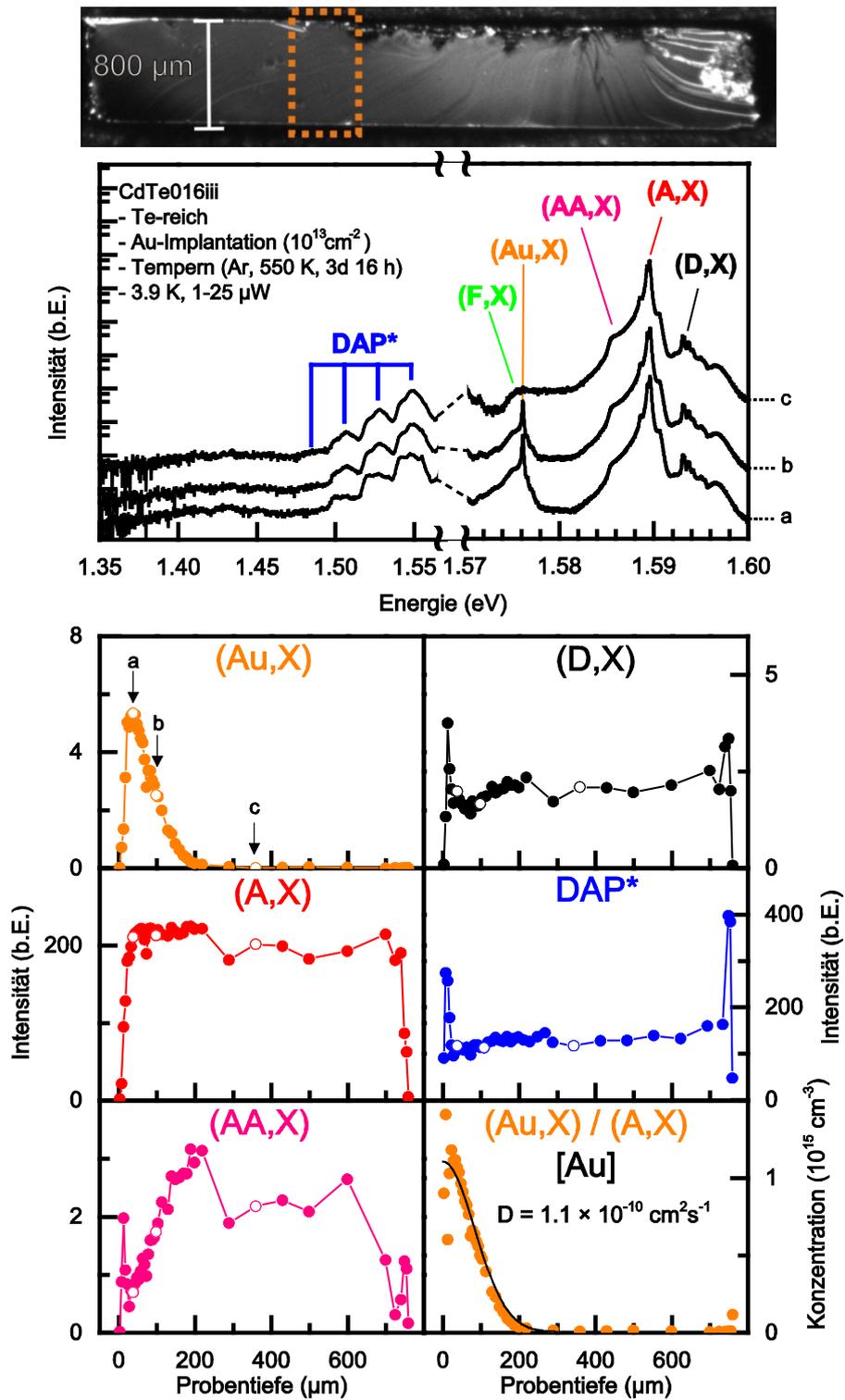


Abbildung 11.37: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13}\text{cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 13 d 16 h) CdTe-Probe(016iii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

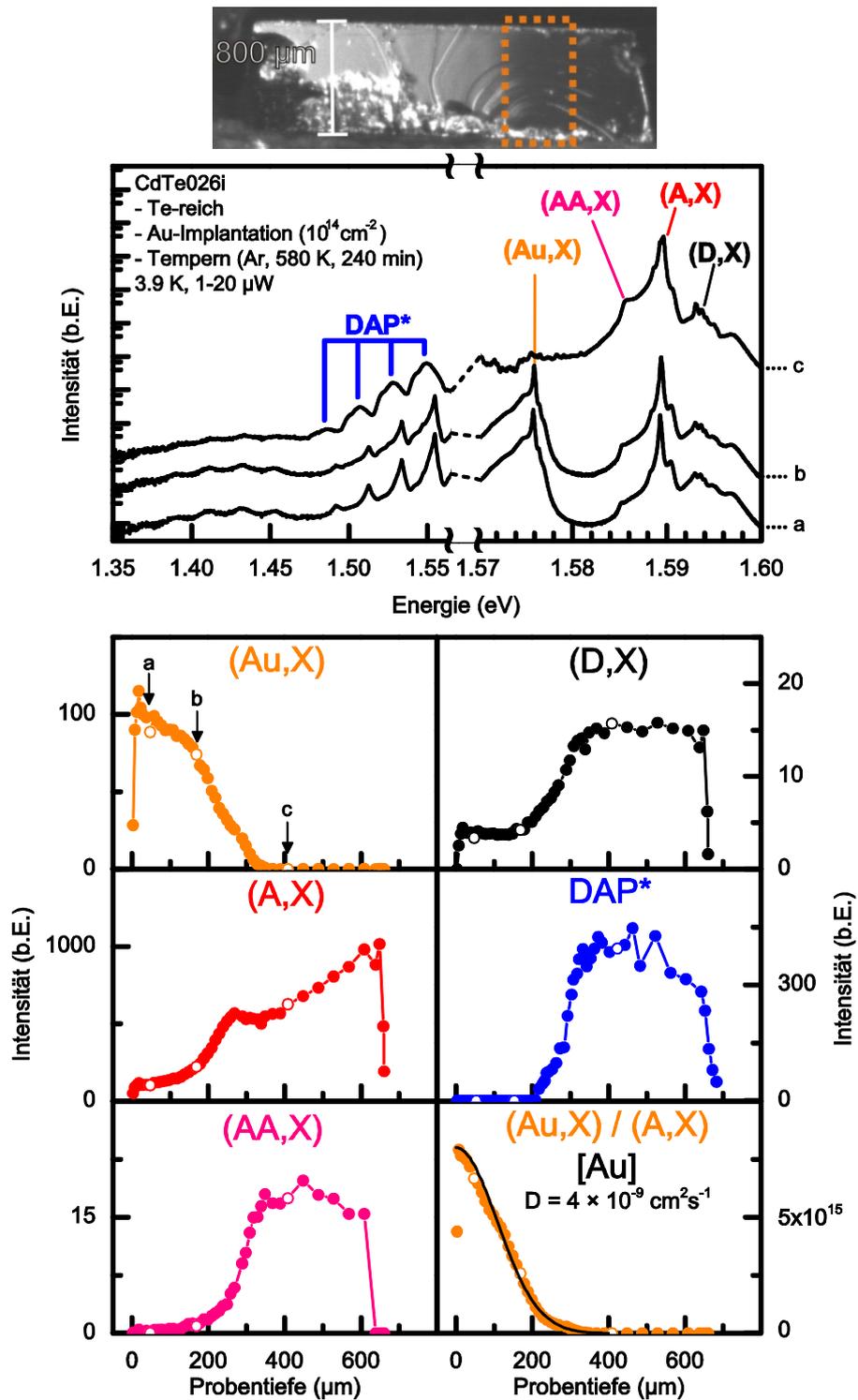
$T = 580 \text{ K}$ 


Abbildung 11.38: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 580 K, 240 min) CdTe-Probe(026i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

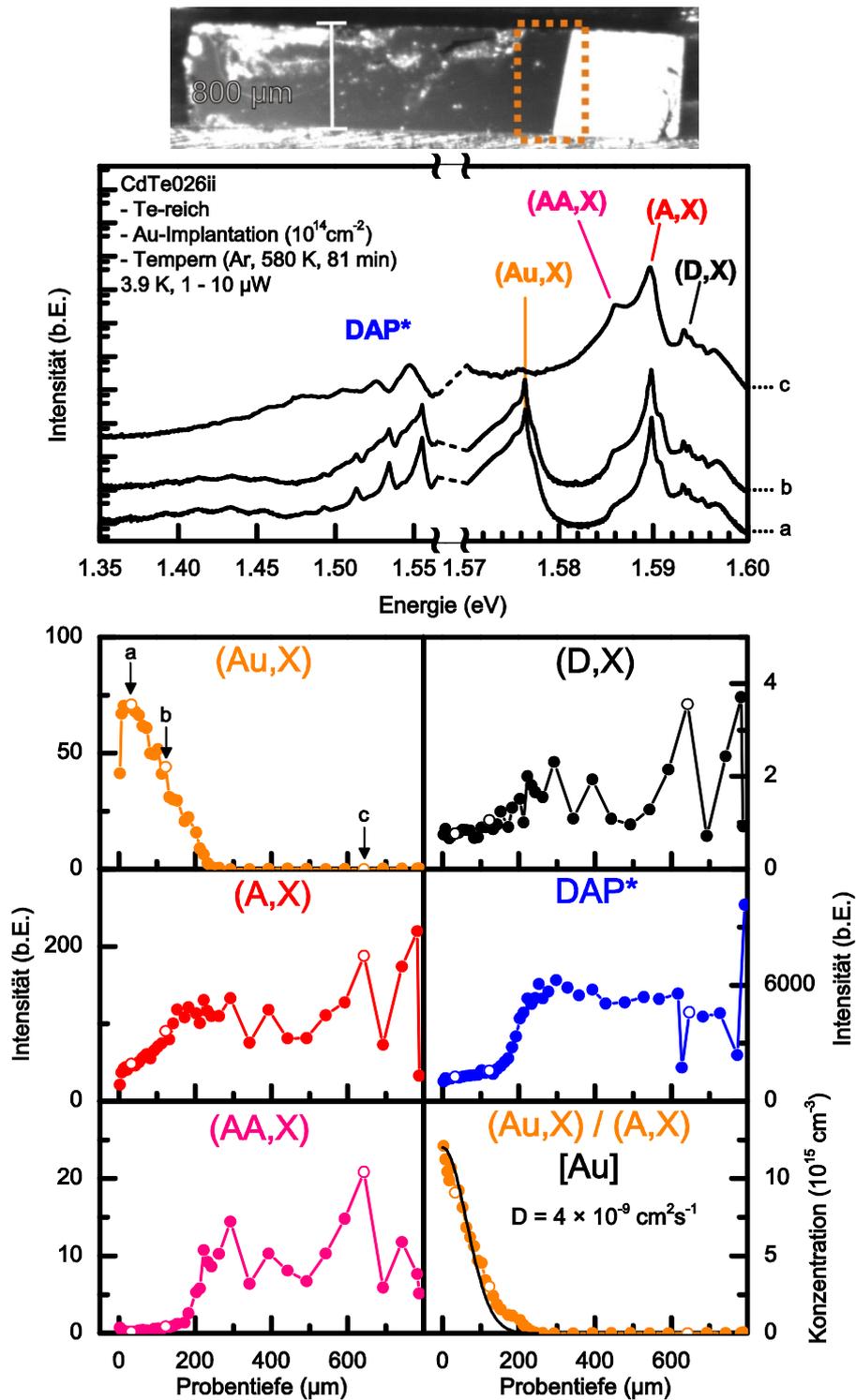


Abbildung 11.39: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 580 K, 81 min) CdTe-Probe(026ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $10 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

$T = 610 \text{ K}$

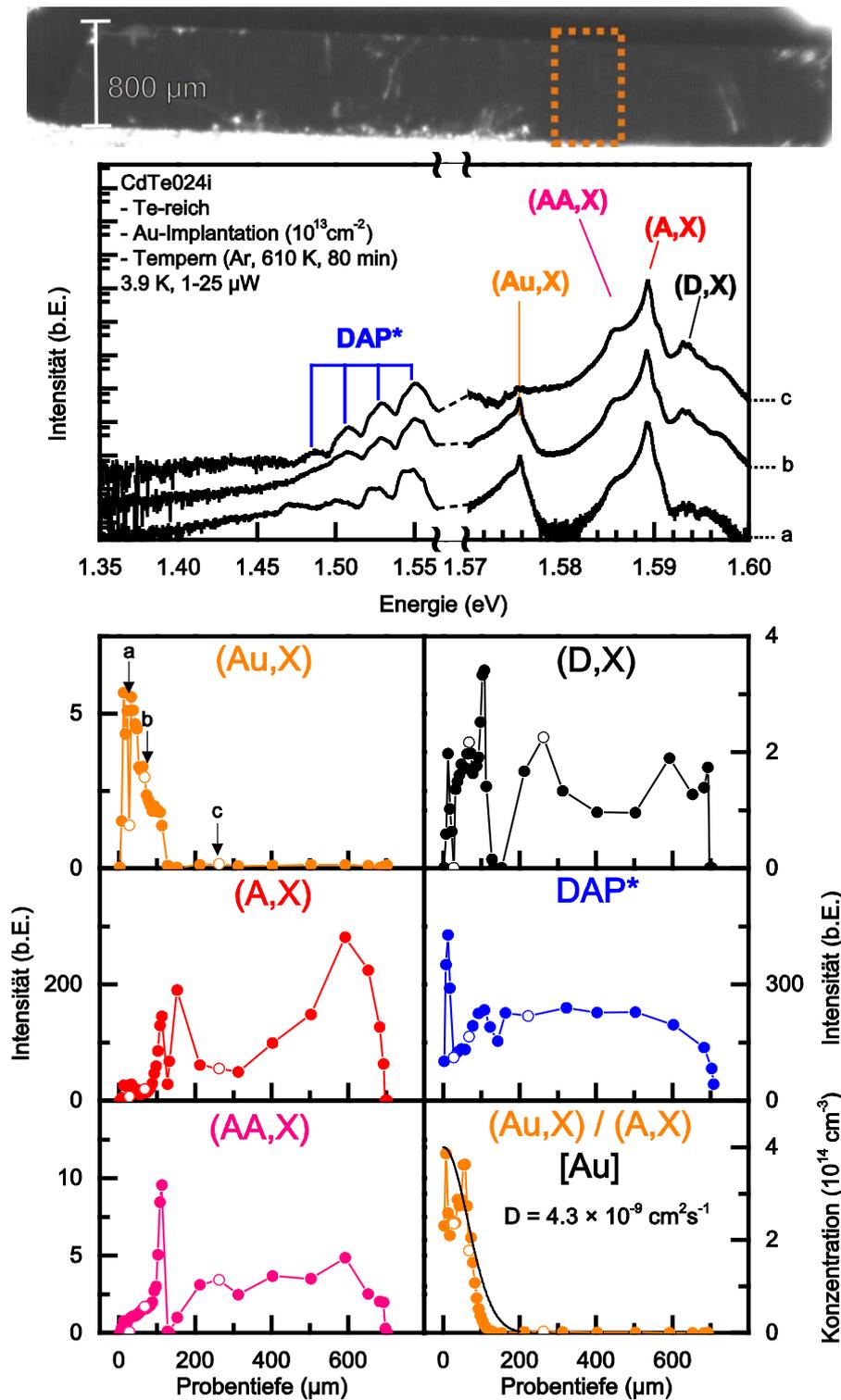


Abbildung 11.40: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 610 K, 80 min) CdTe-Probe(024i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

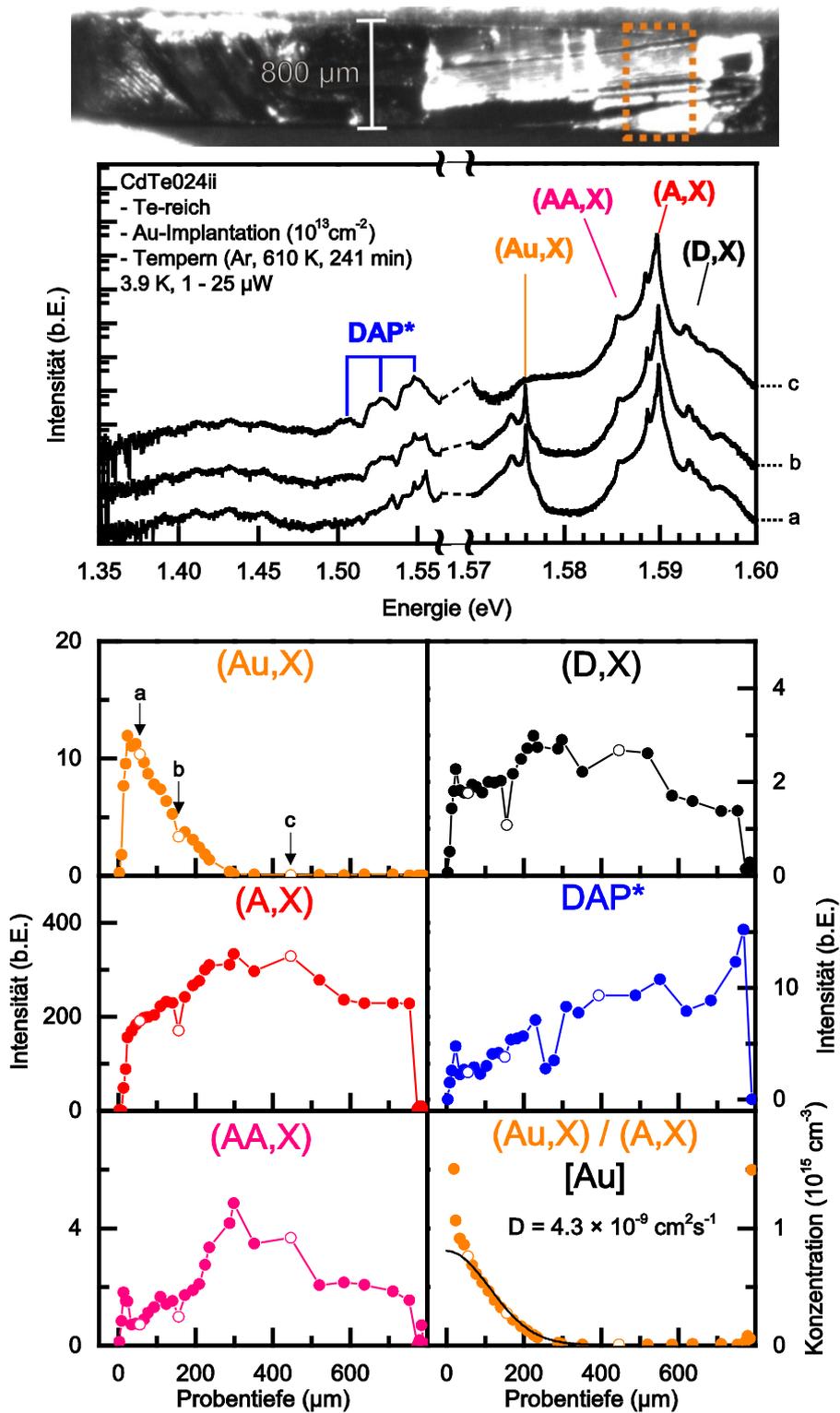


Abbildung 11.41: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 610 K, 241 min) CdTe-Probe(024ii). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und 25  $\mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

$T = 680 \text{ K}$

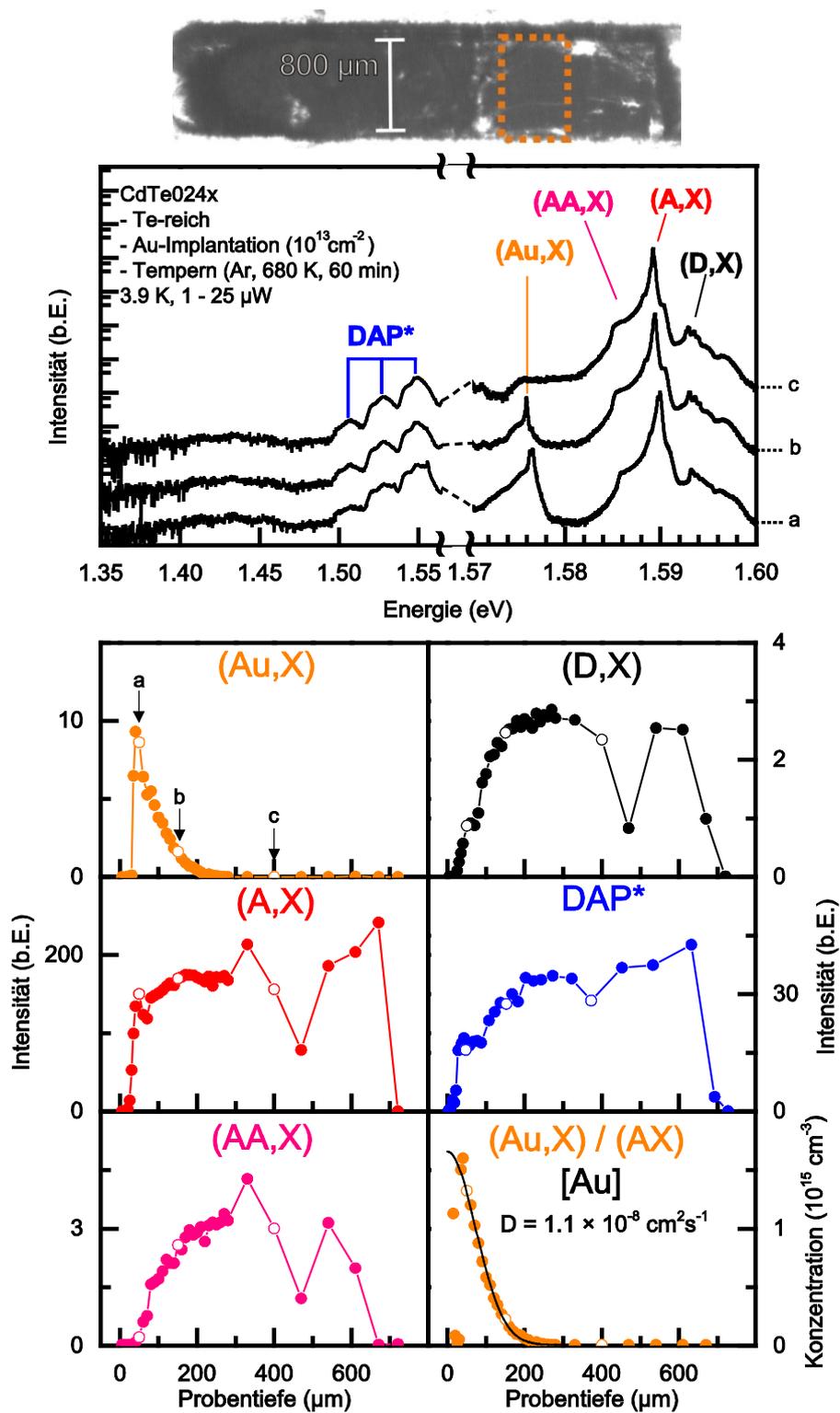


Abbildung 11.42: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Au-Atomen implantierten und anschließend getemperten (Ar, 680 K, 60 min) CdTe-Probe(024x). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $25 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

### 11.5.2 Regressionsgeraden

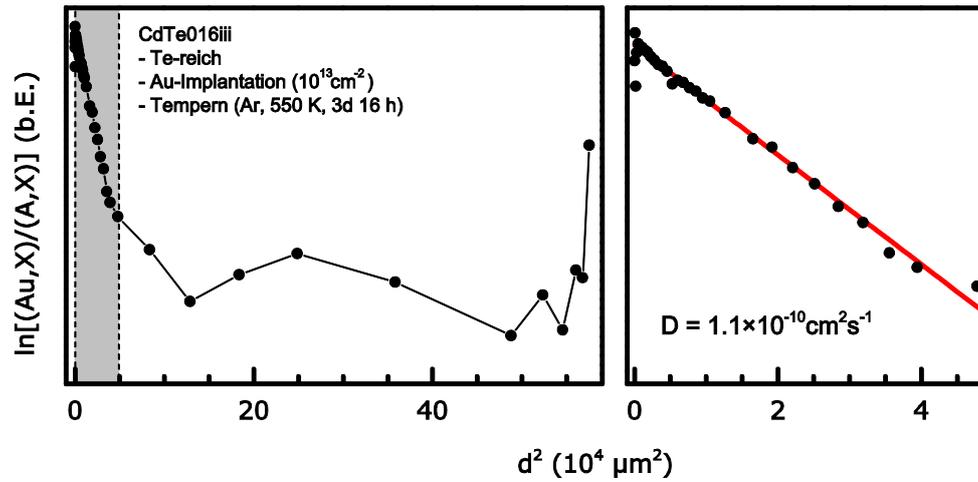


Abbildung 11.43: Logarithmierte Intensität der (Au,X)-Linie, normiert auf (A,X).

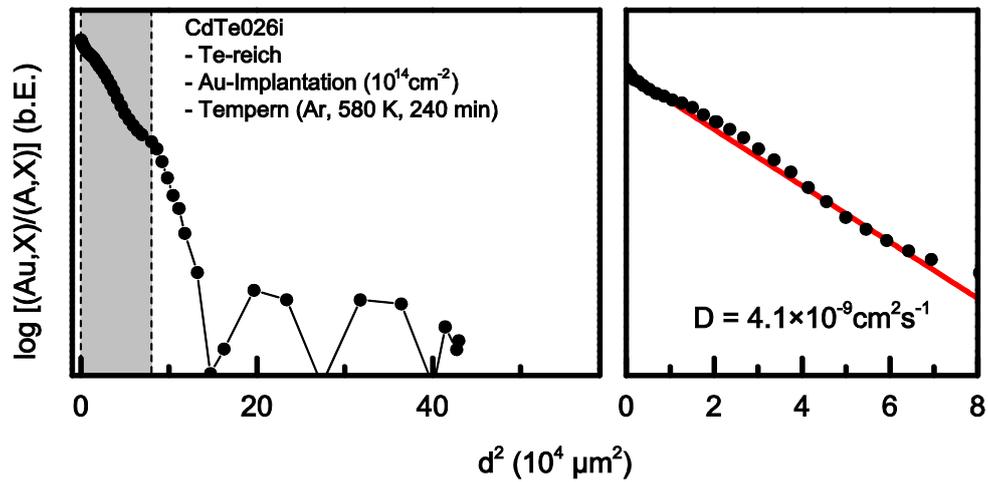


Abbildung 11.44: Logarithmierte Intensität der (Au,X)-Linie, normiert auf (A,X).

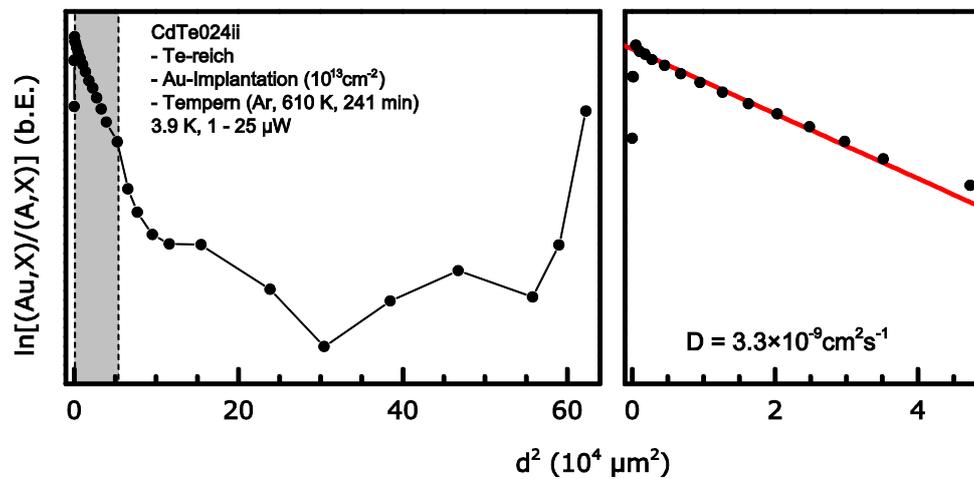
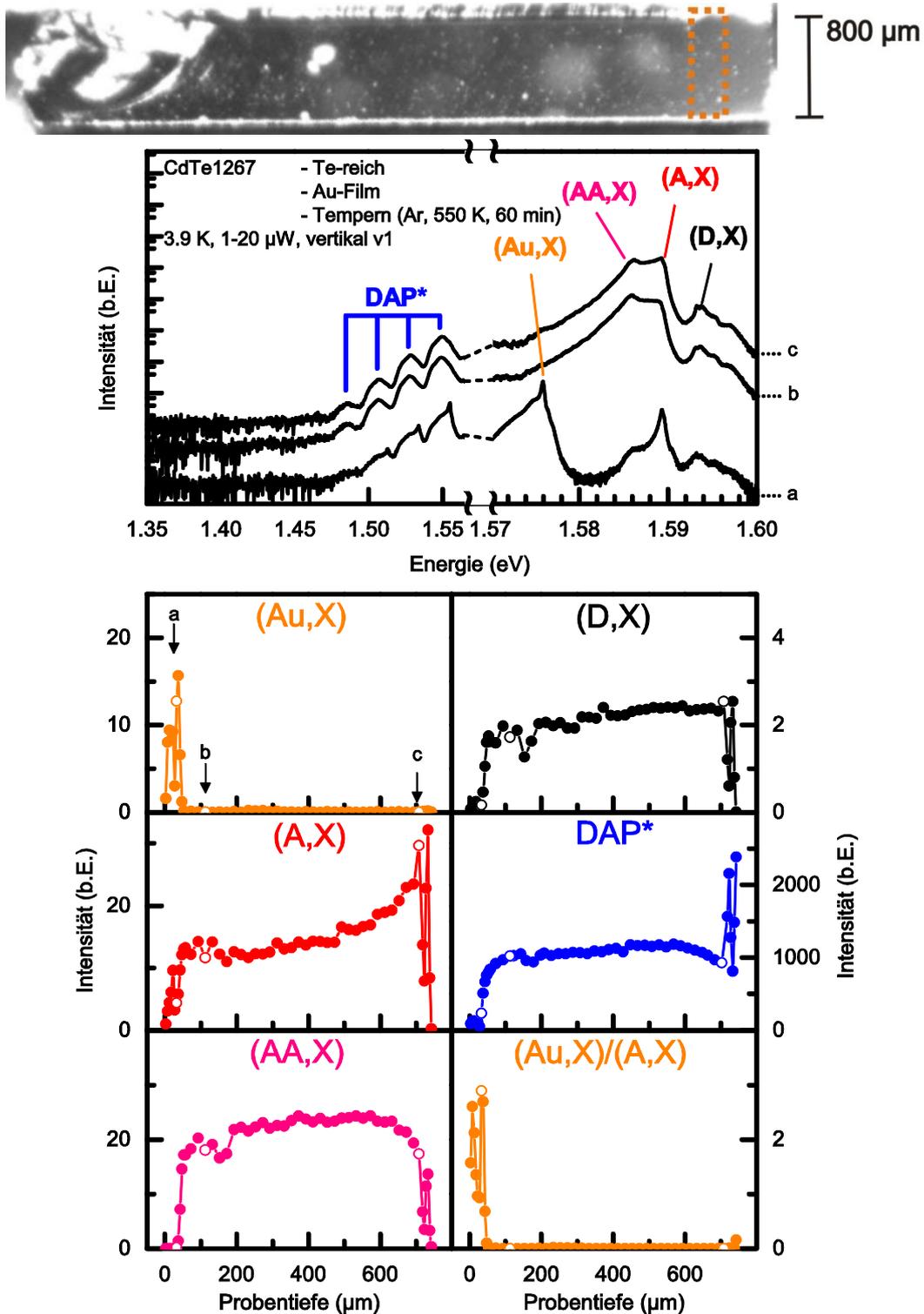


Abbildung 11.45: Logarithmierte Intensität der (Au,X)-Linie, normiert auf (A,X).

## **11.6 Zu Kapitel 8**

## 11.6.1 CdTe: Au-Film





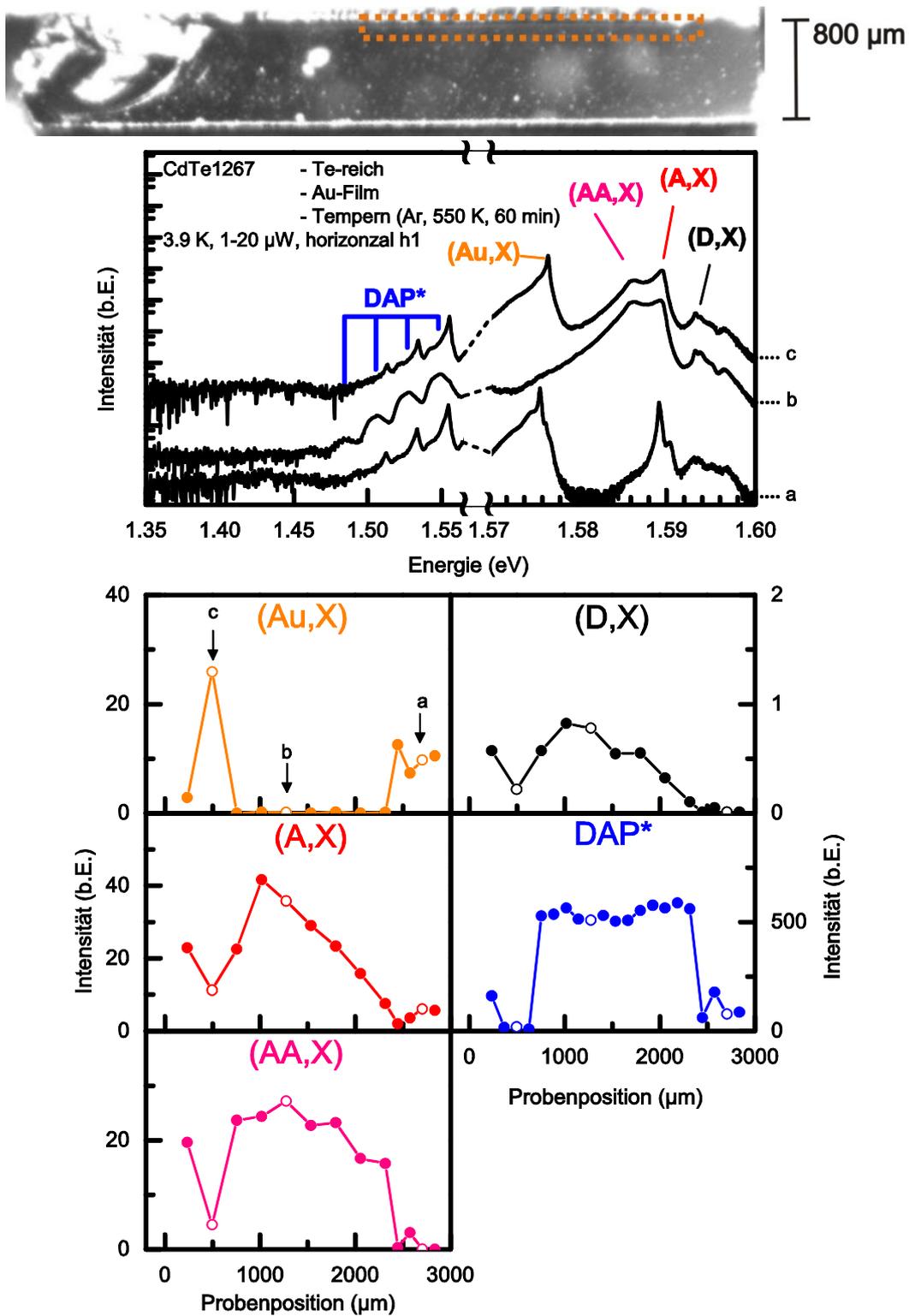


Abbildung 11.48: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Au-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 60 min) CdTe-Probe(1267). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

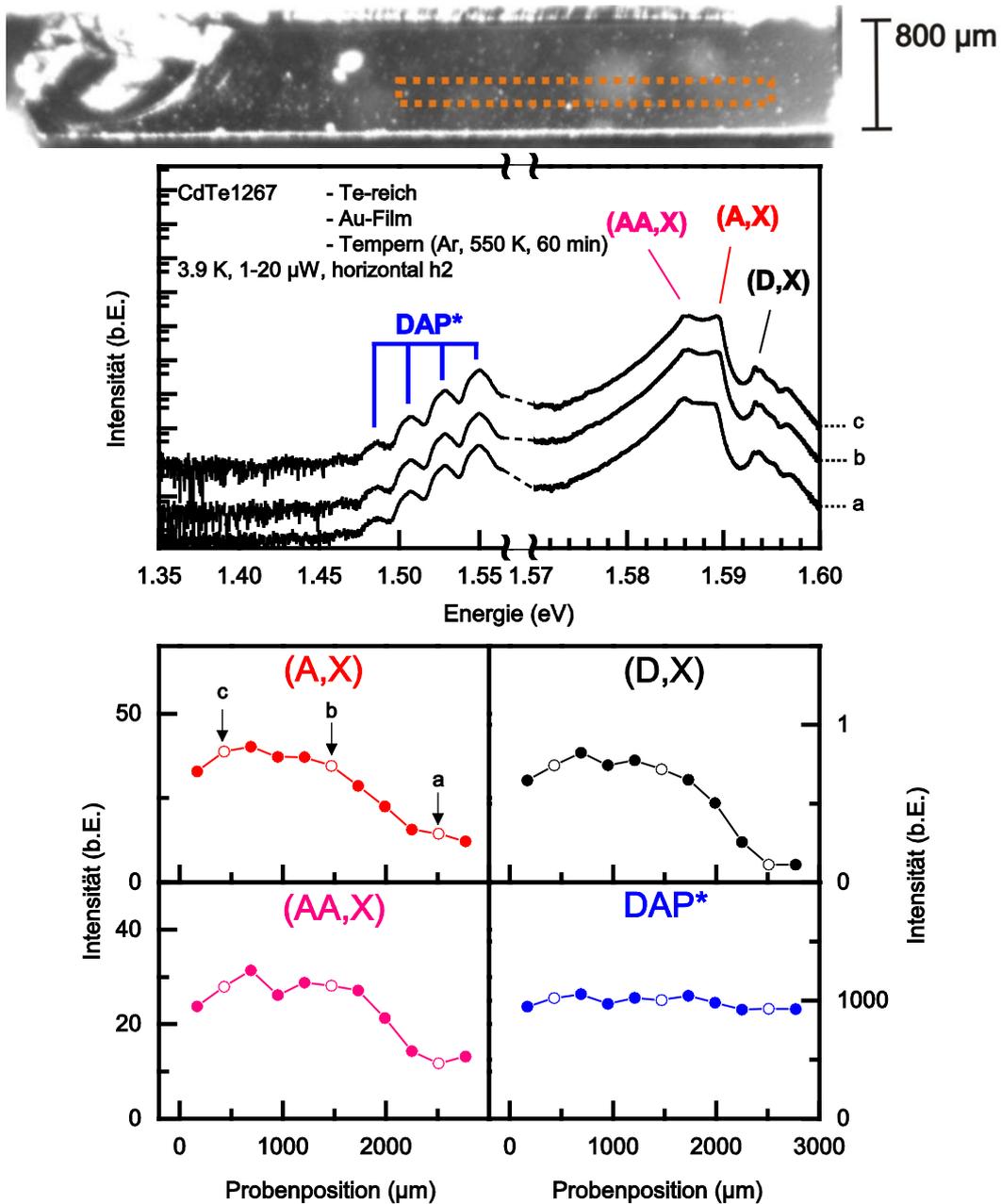


Abbildung 11.49: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Au-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 60 min) CdTe-Probe(1267). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

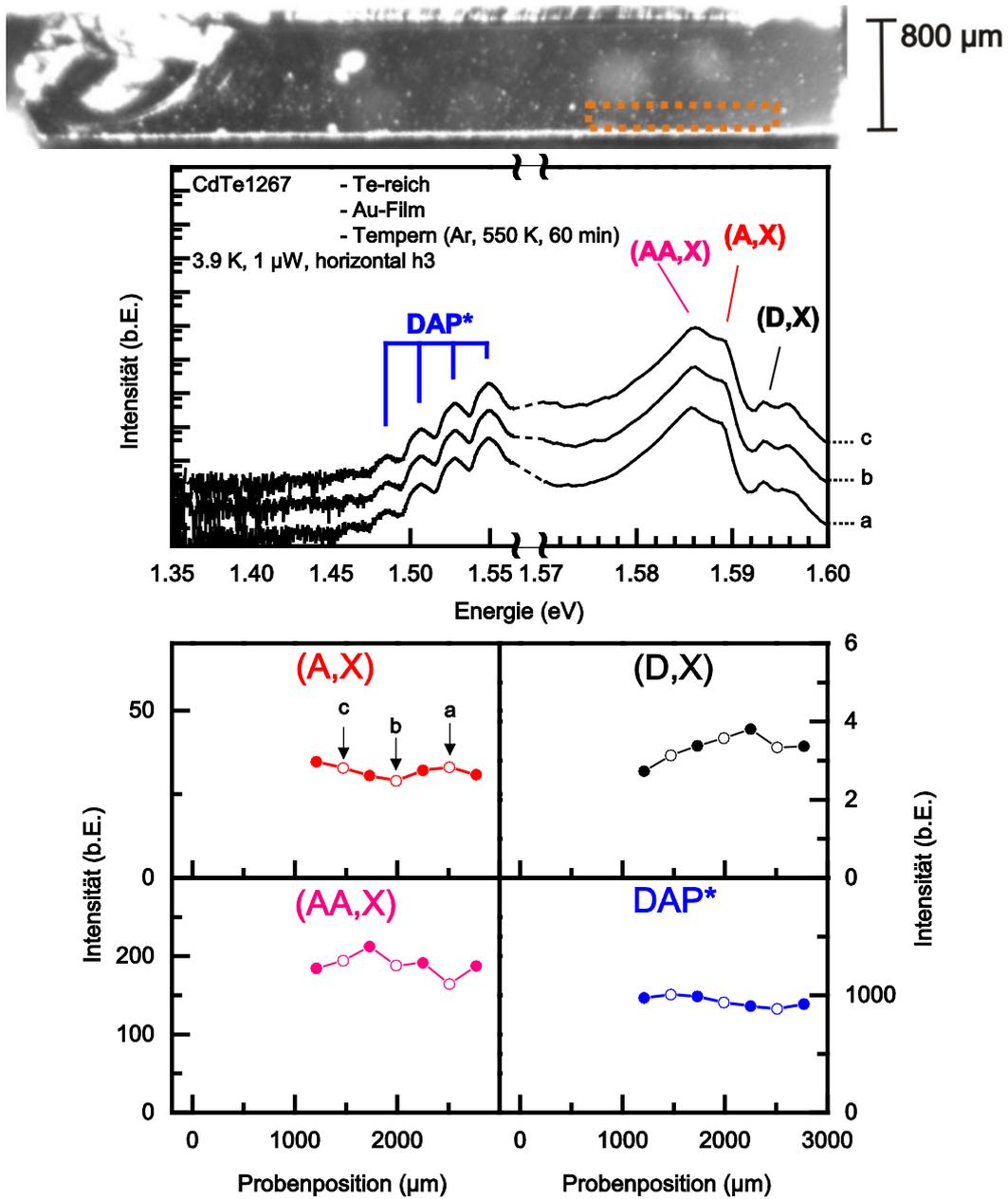


Abbildung 11.50: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Au-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 550 K, 60 min) CdTe-Probe(1267). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

### 11.6.2 CdTe:Cu-Film

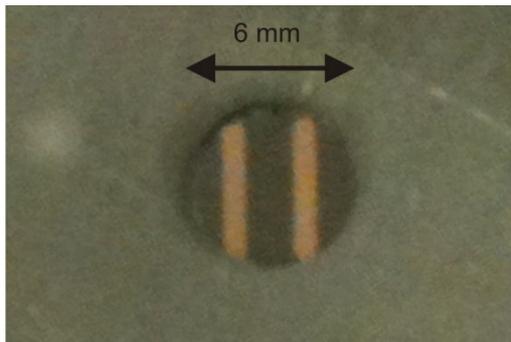


Abbildung 11.51: Fotografische Aufnahme einer mit Cu bedampften, Te-reichen CdTe-Probe. Die Cu-Streifen haben eine Breite von 0.8 mm und einen Abstand zueinander von 1.6 mm.

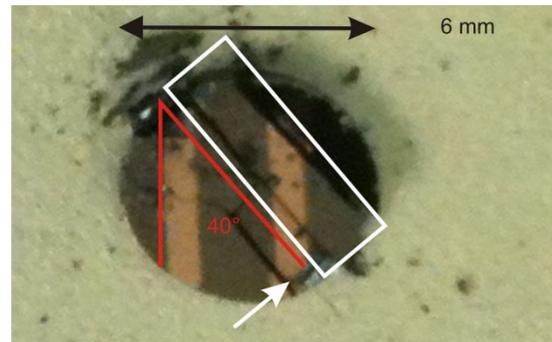


Abbildung 11.52: Fotografische Aufnahme einer gebrochenen, mit Cu-Film bedampften und getemperten CdTe-Probe. Das gemessene Bruchstück ist weiß umrahmt und die gemessene Fläche wird mit einem weißen Pfeil angedeutet. Der Bruchwinkel von  $40^\circ$  relativ zum Cu-Film ist rot eingezeichnet.

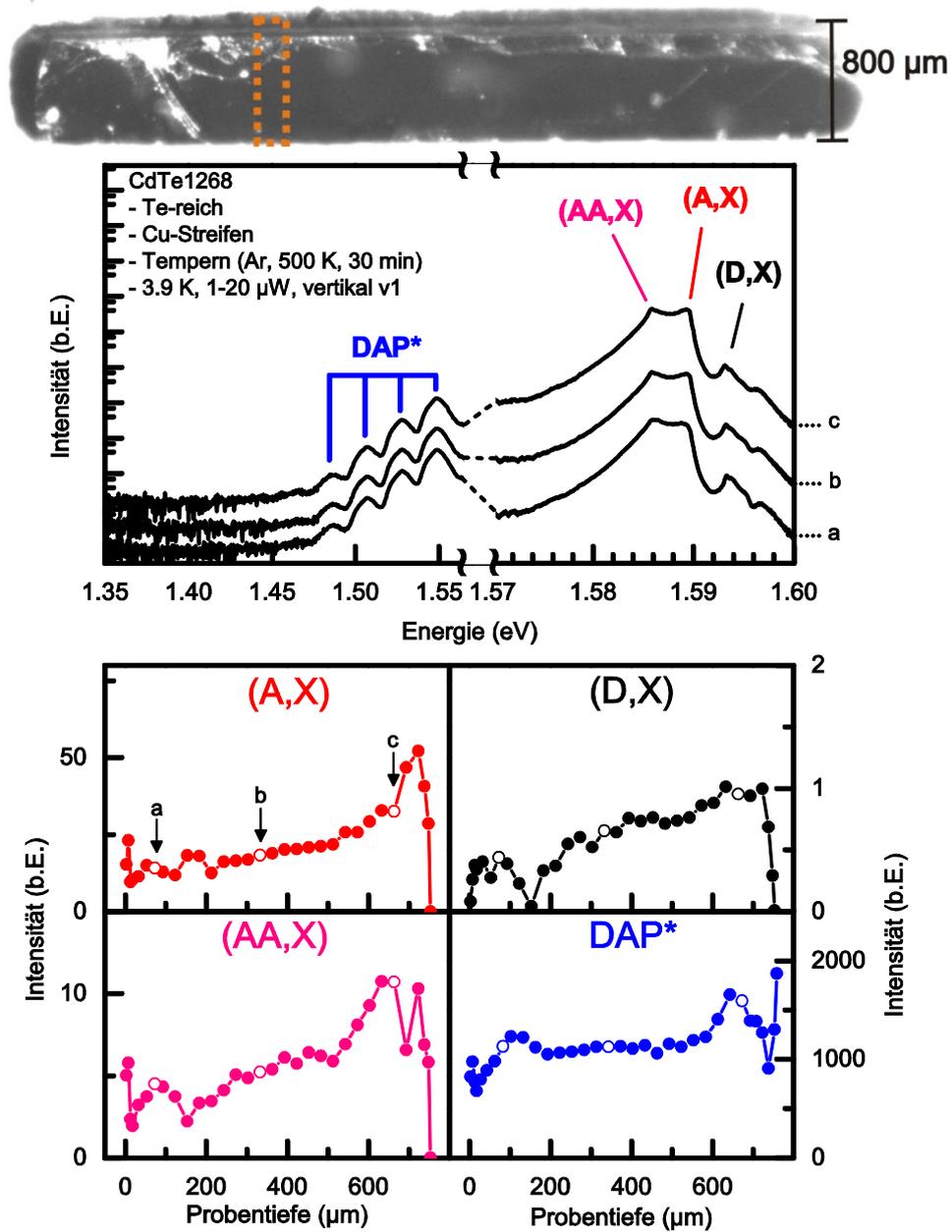


Abbildung 11.53: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt (neben dem Cu-Streifen).

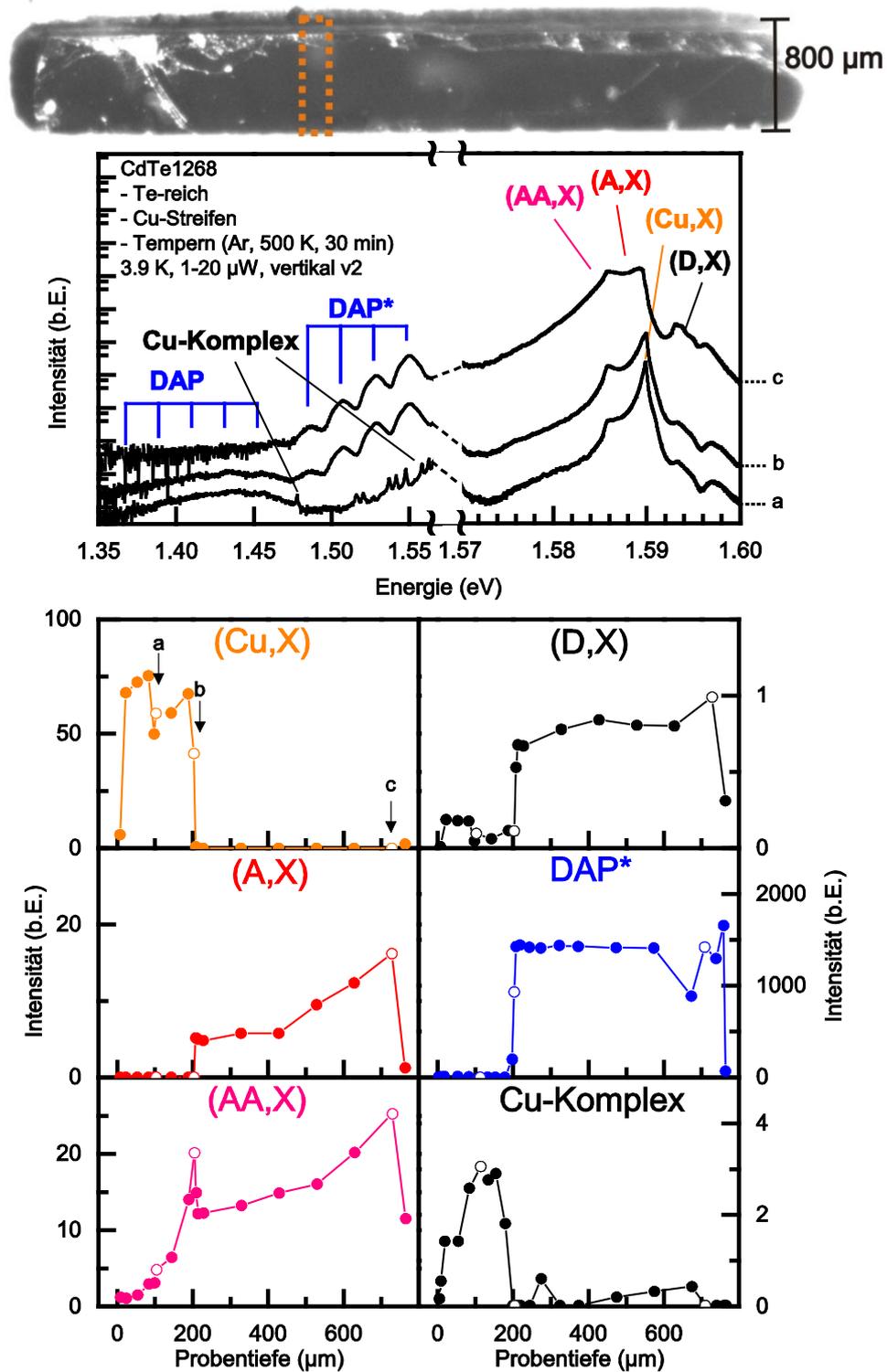


Abbildung 11.54: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt (unmittelbar neben dem Cu-Streifen).

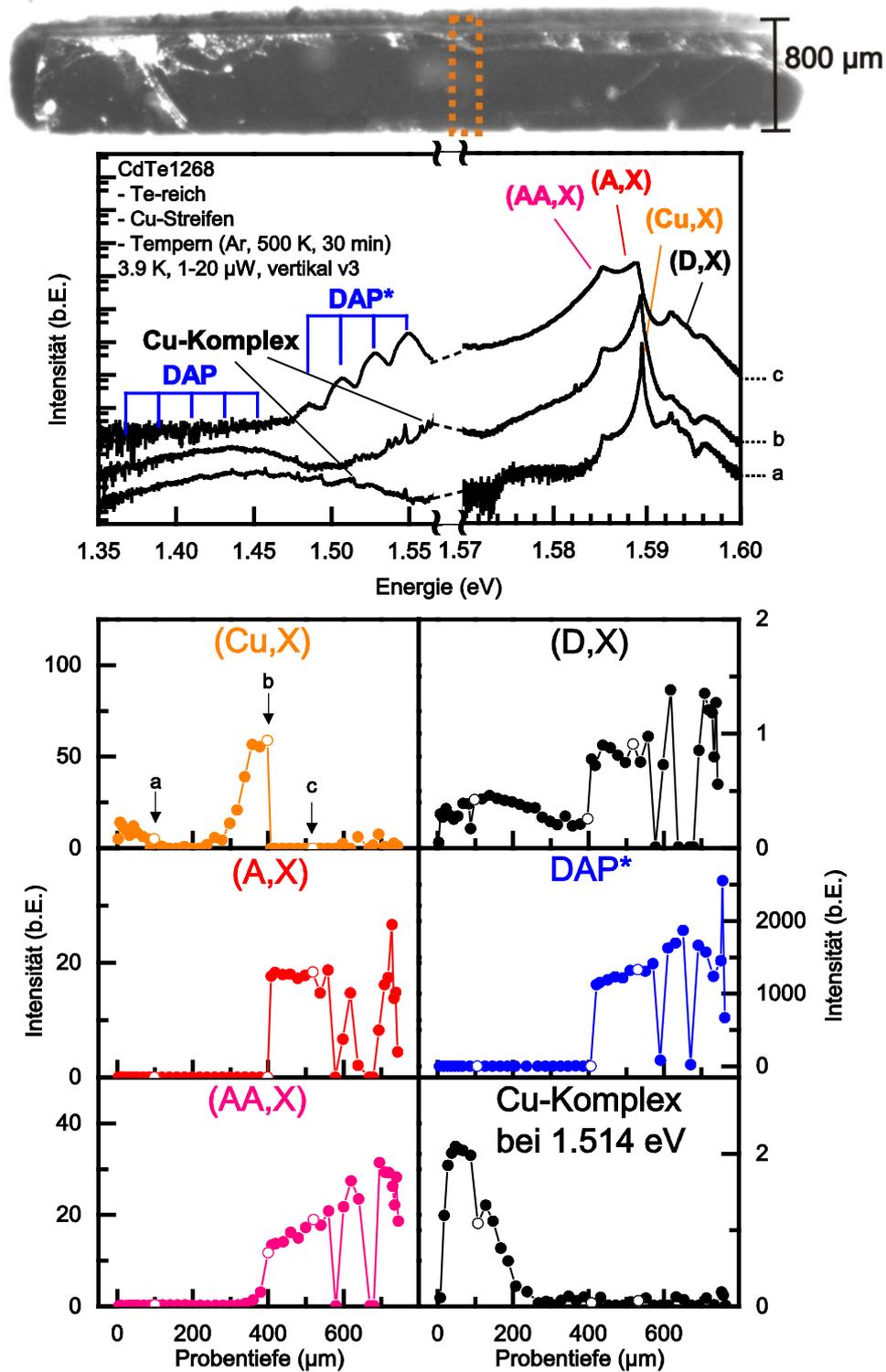


Abbildung 11.55: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W beim 150-Striche/mm-Gitter und 20  $\mu$ W beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt (mittig unter dem Cu-Streifen).

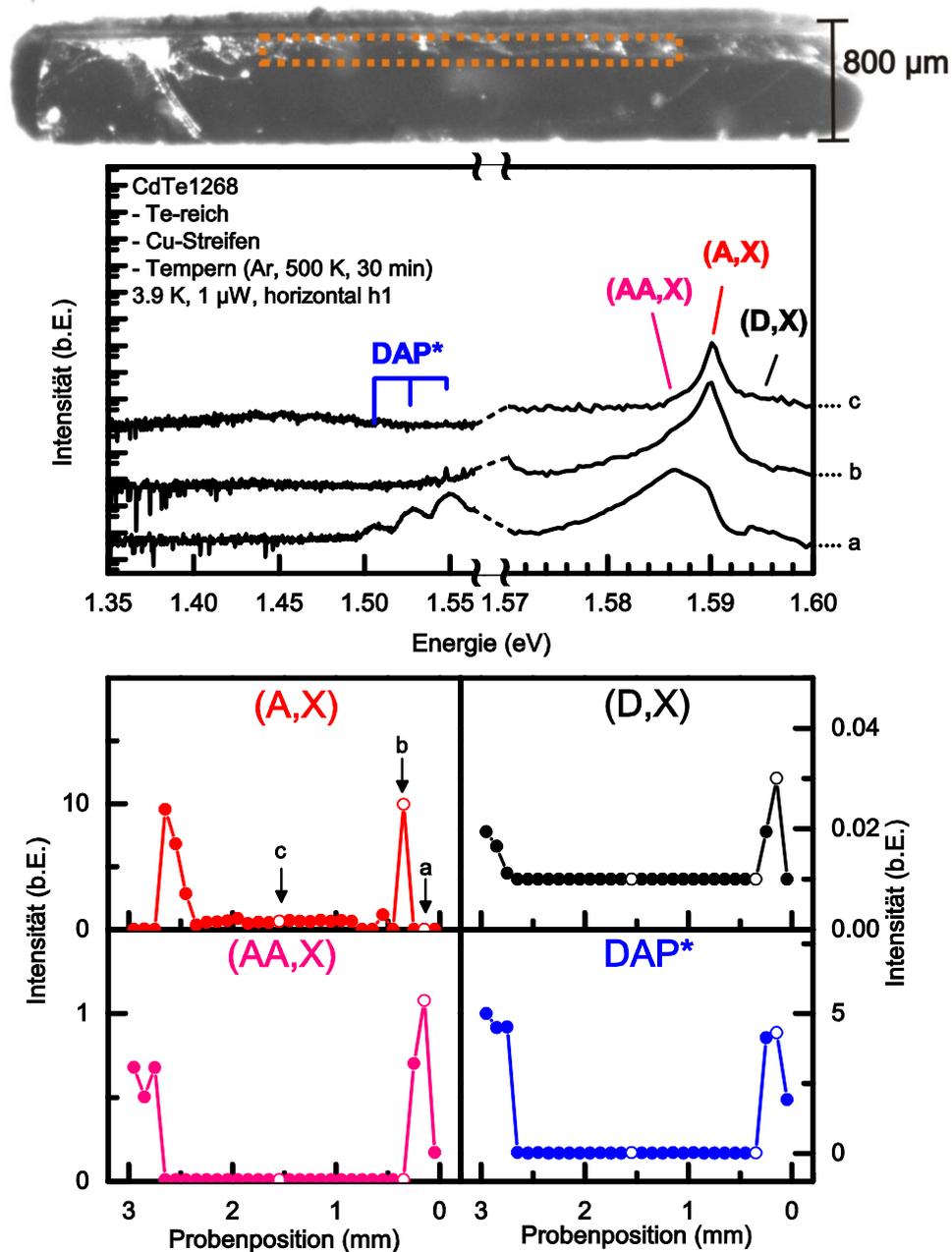


Abbildung 11.56: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

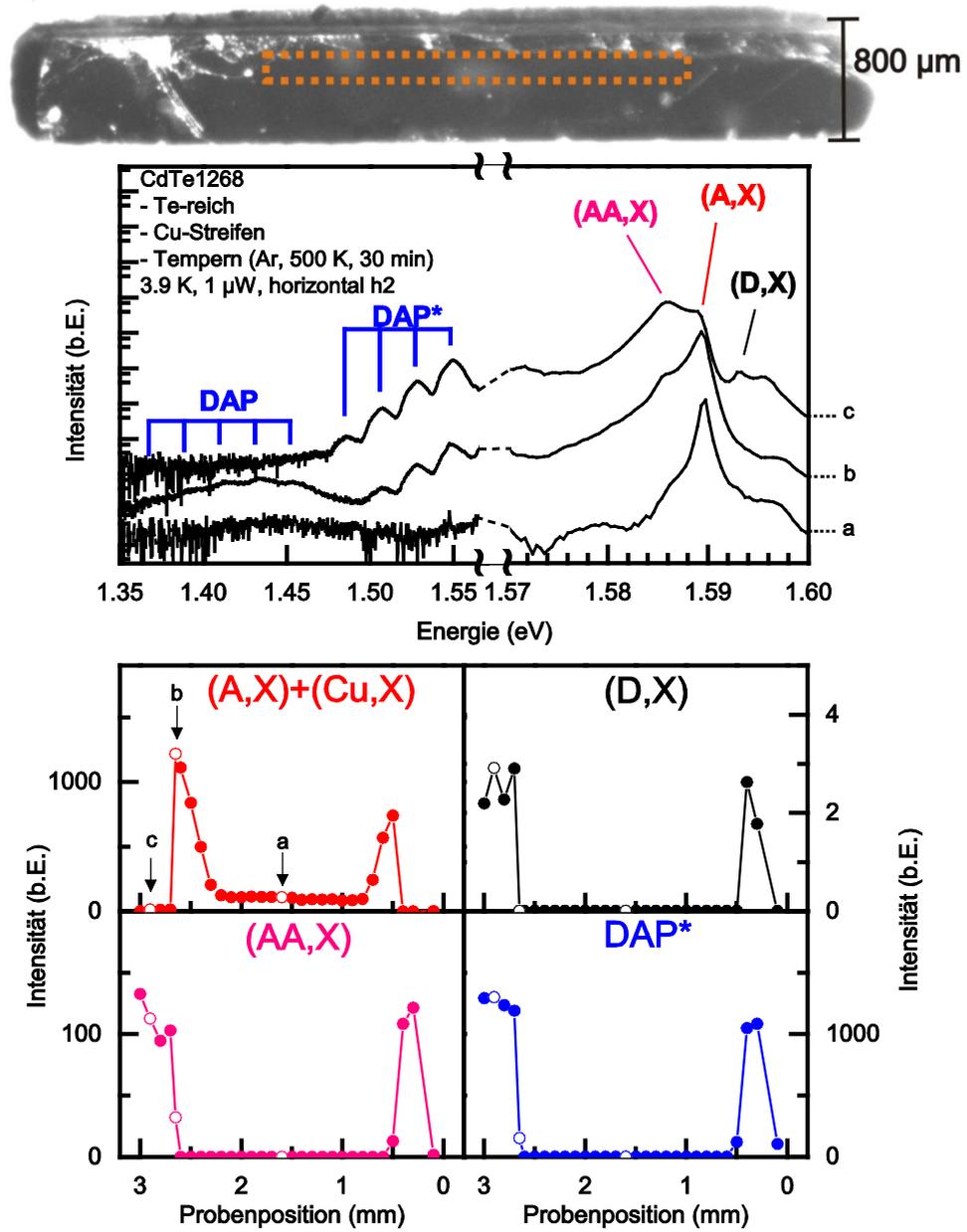


Abbildung 11.57: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1  $\mu$ W mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

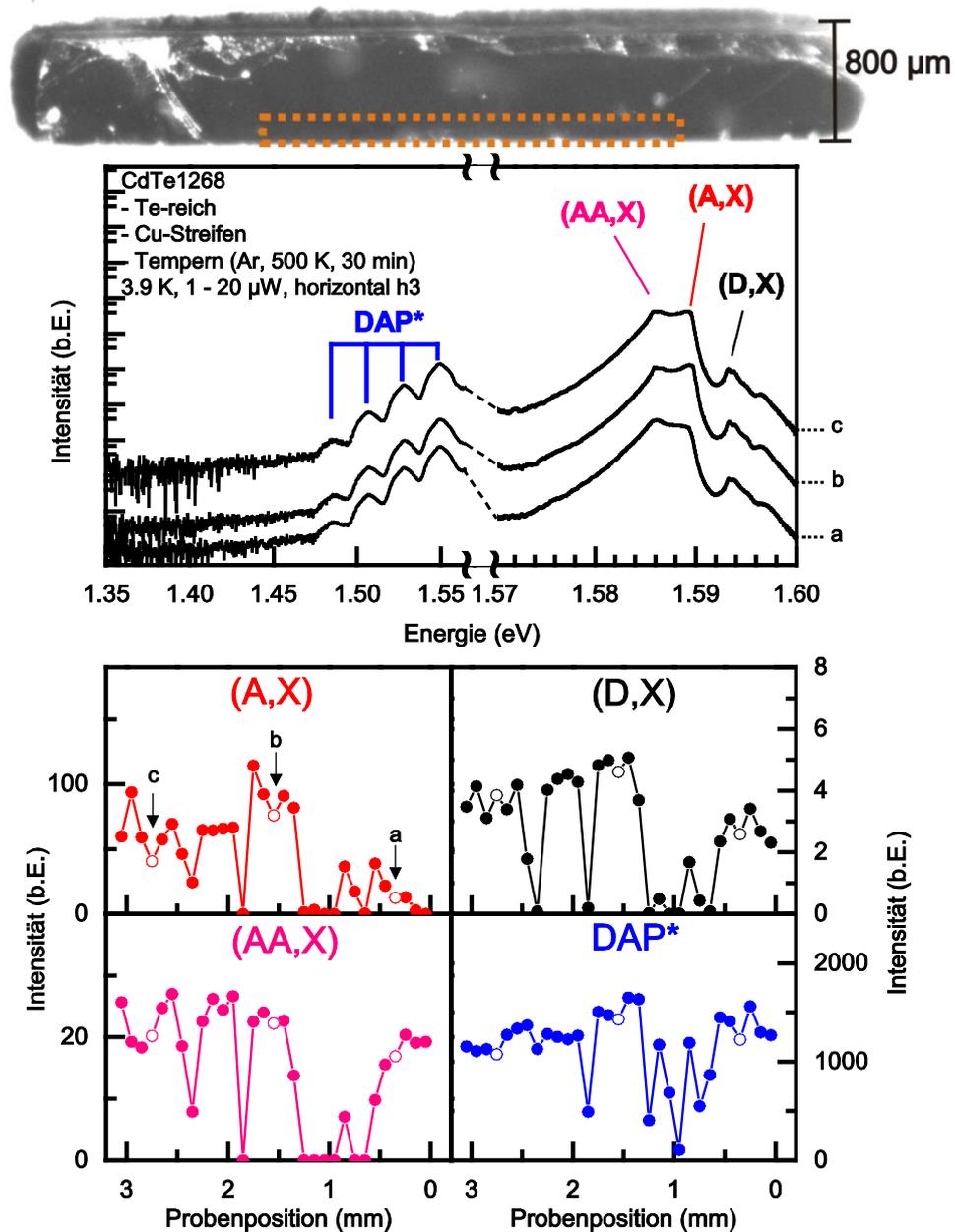


Abbildung 11.58: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit Cu-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Ar, 500 K, 30 min) CdTe-Probe(1268). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von  $1 \mu\text{W}$  beim 150-Striche/mm-Gitter und  $20 \mu\text{W}$  beim 1800-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

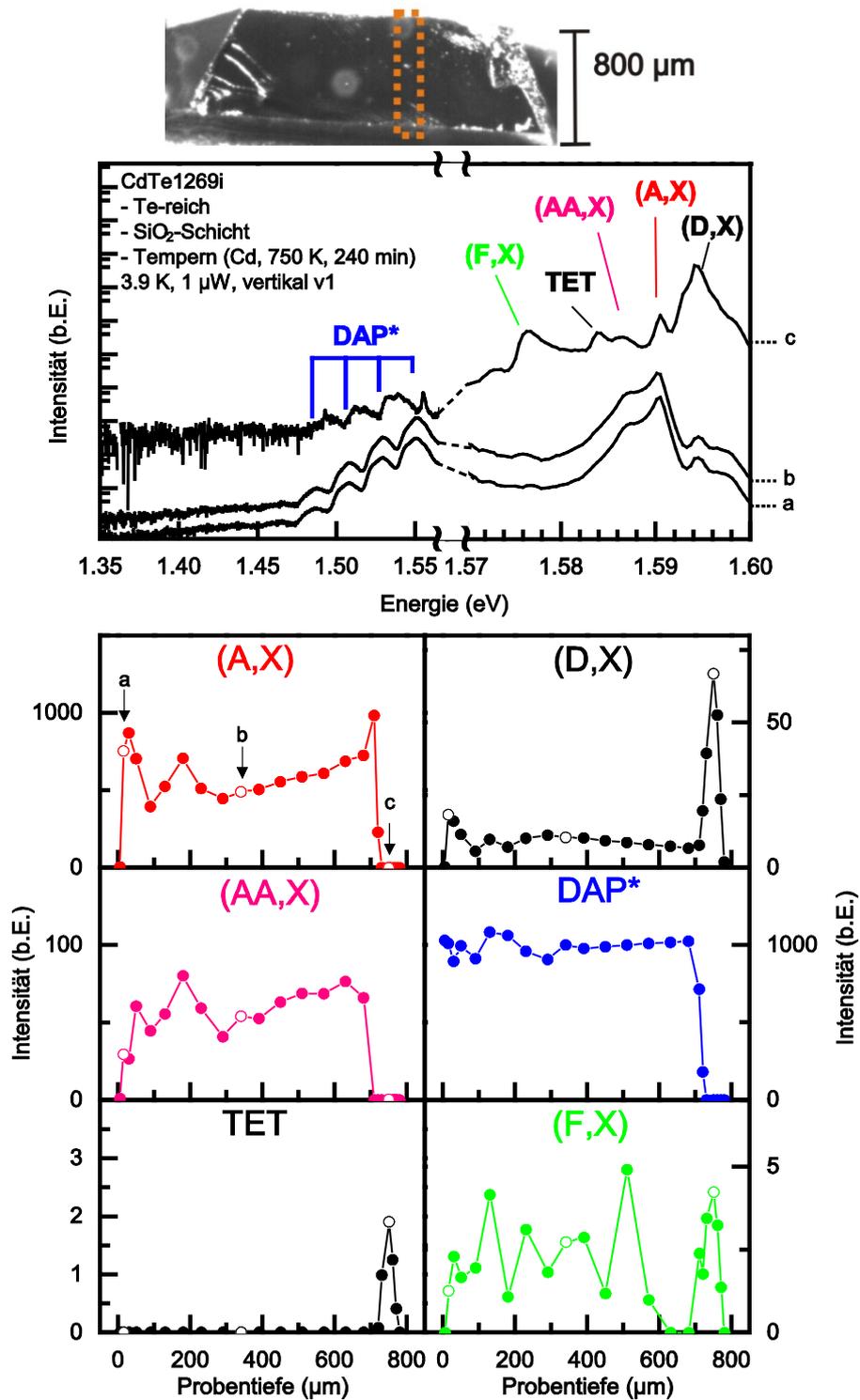
11.6.3 CdTe:SiO<sub>2</sub>-Film

Abbildung 11.59: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt (unter dem SiO<sub>2</sub>-Streifen).

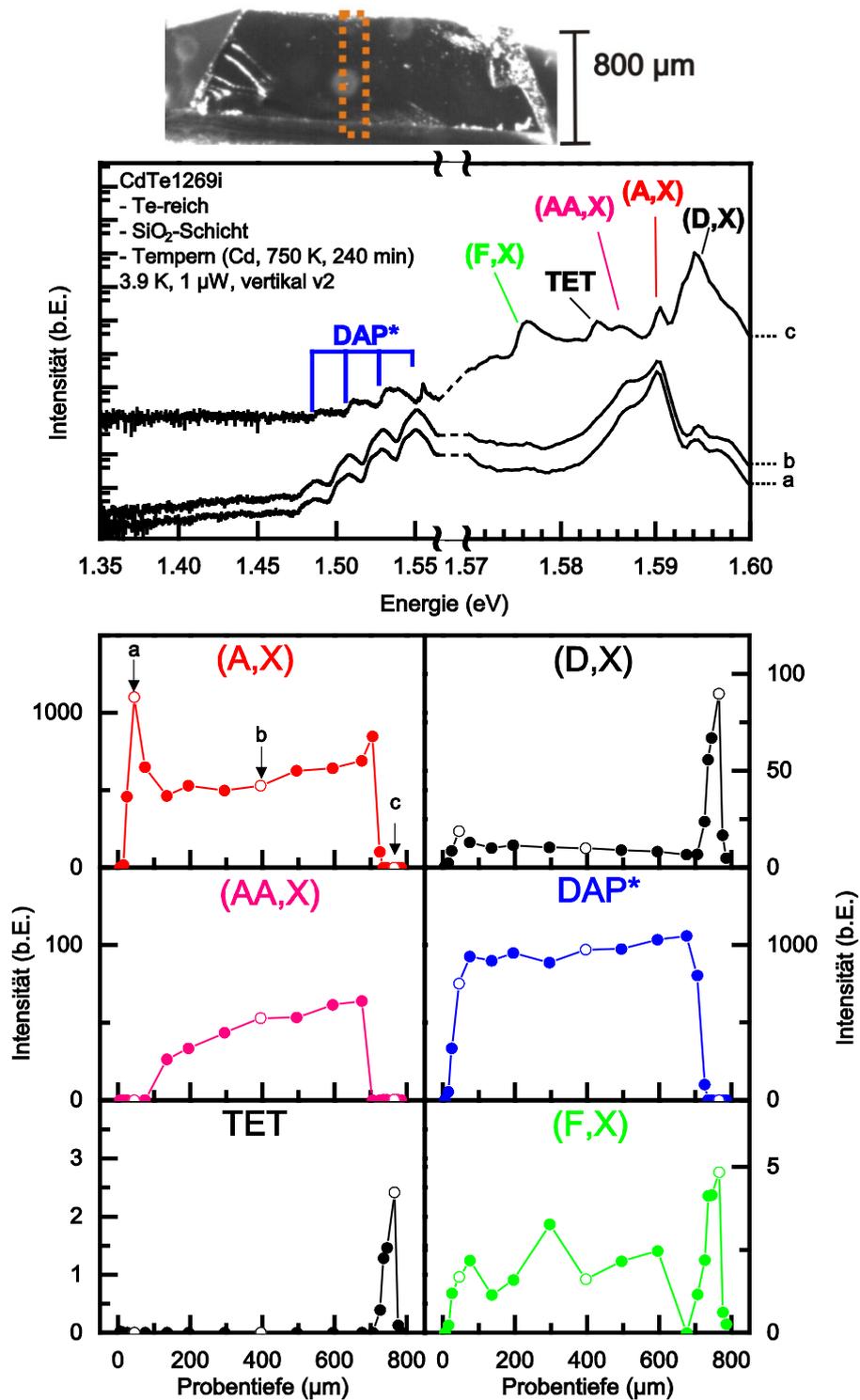


Abbildung 11.60: PL-Spektren und tiefenabhängige Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt (unter dem SiO<sub>2</sub>-Streifen).

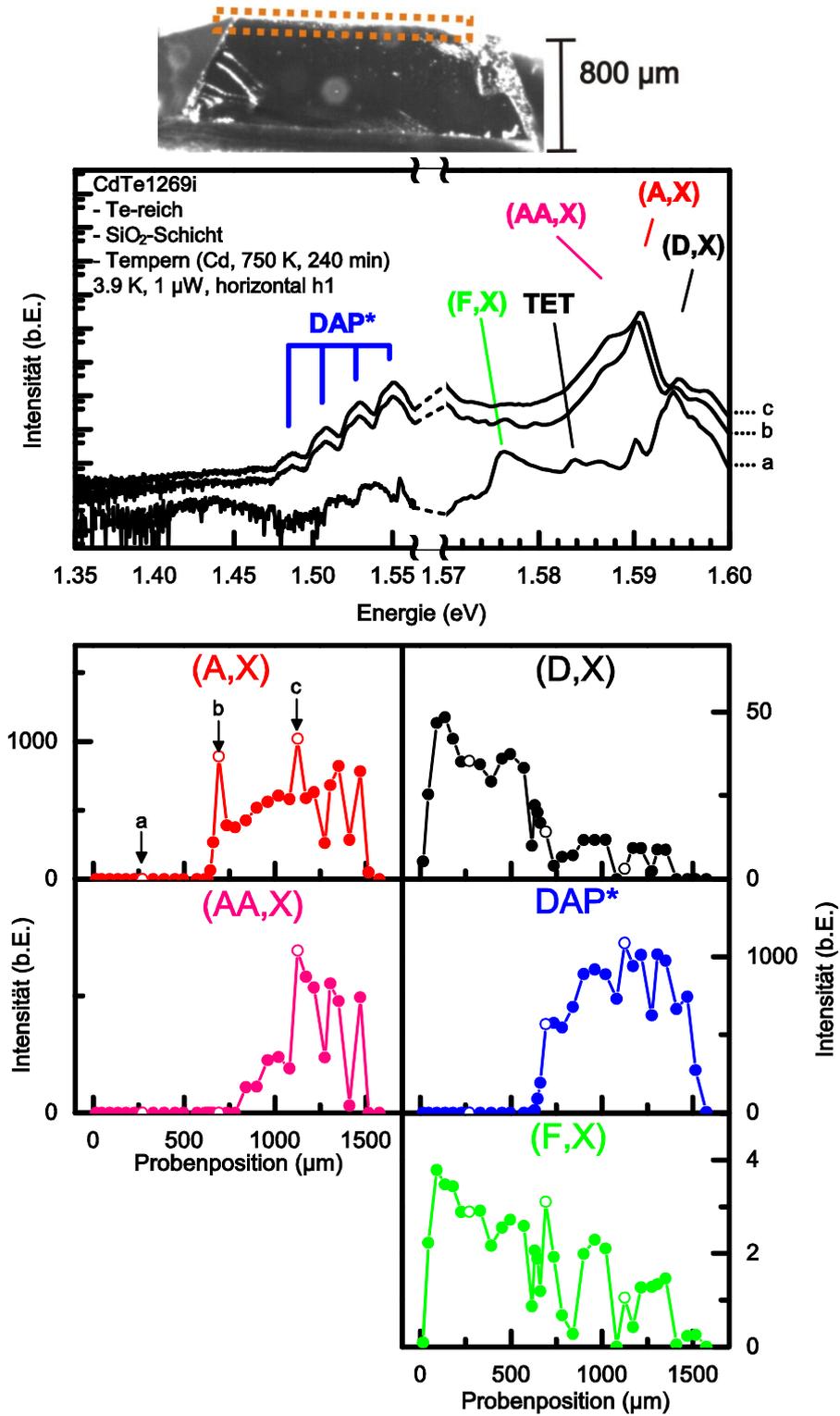


Abbildung 11.61: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

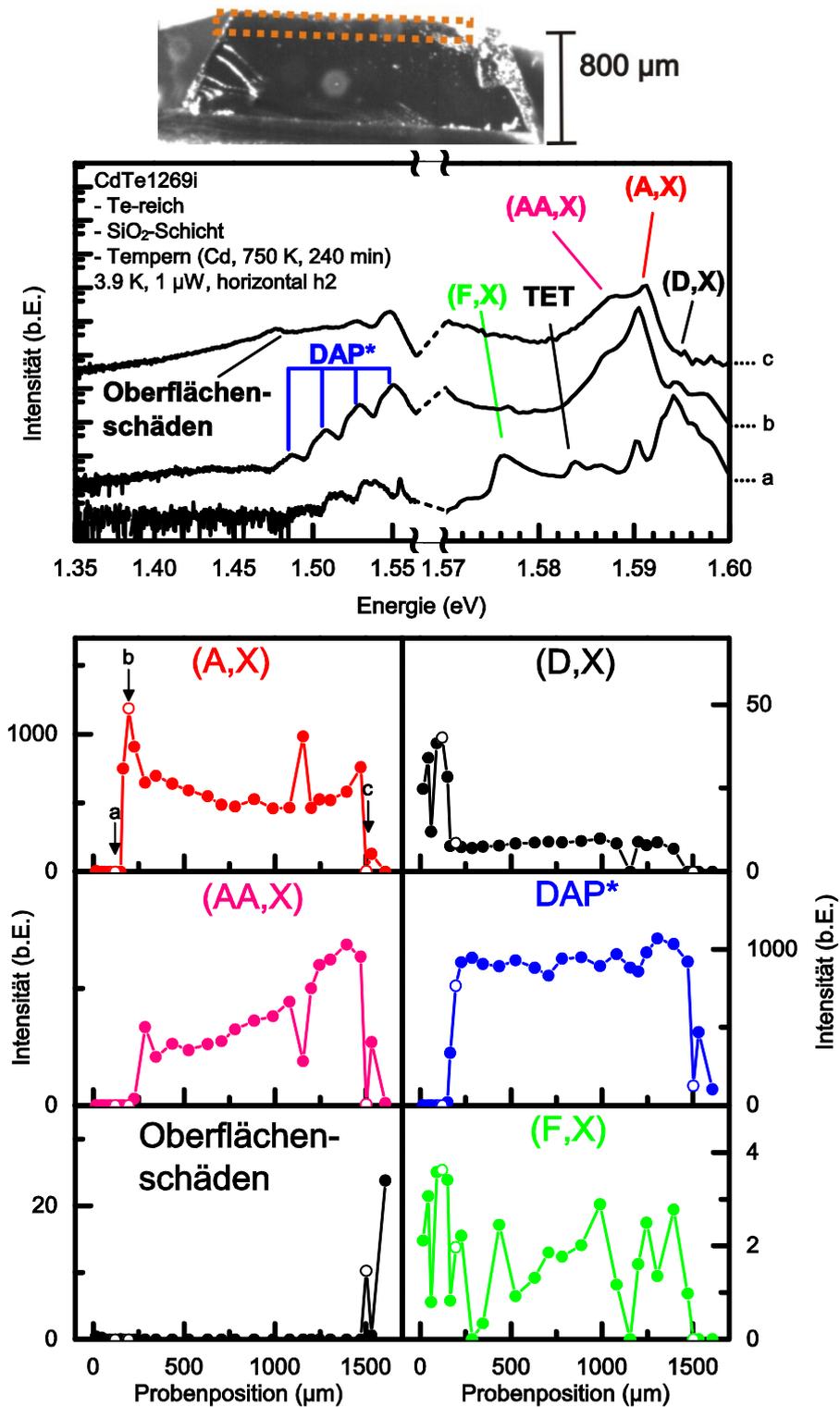


Abbildung 11.62: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

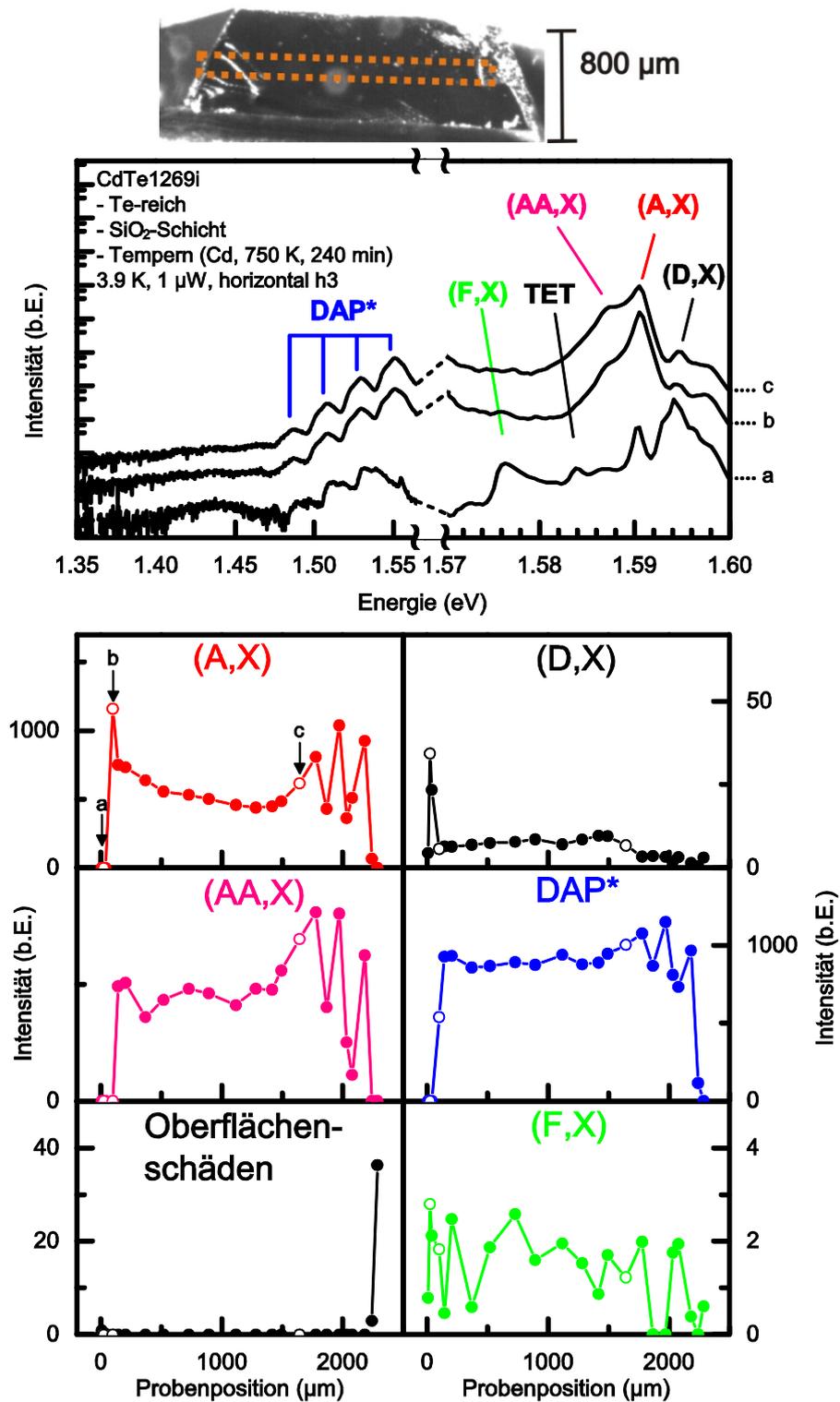


Abbildung 11.63: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

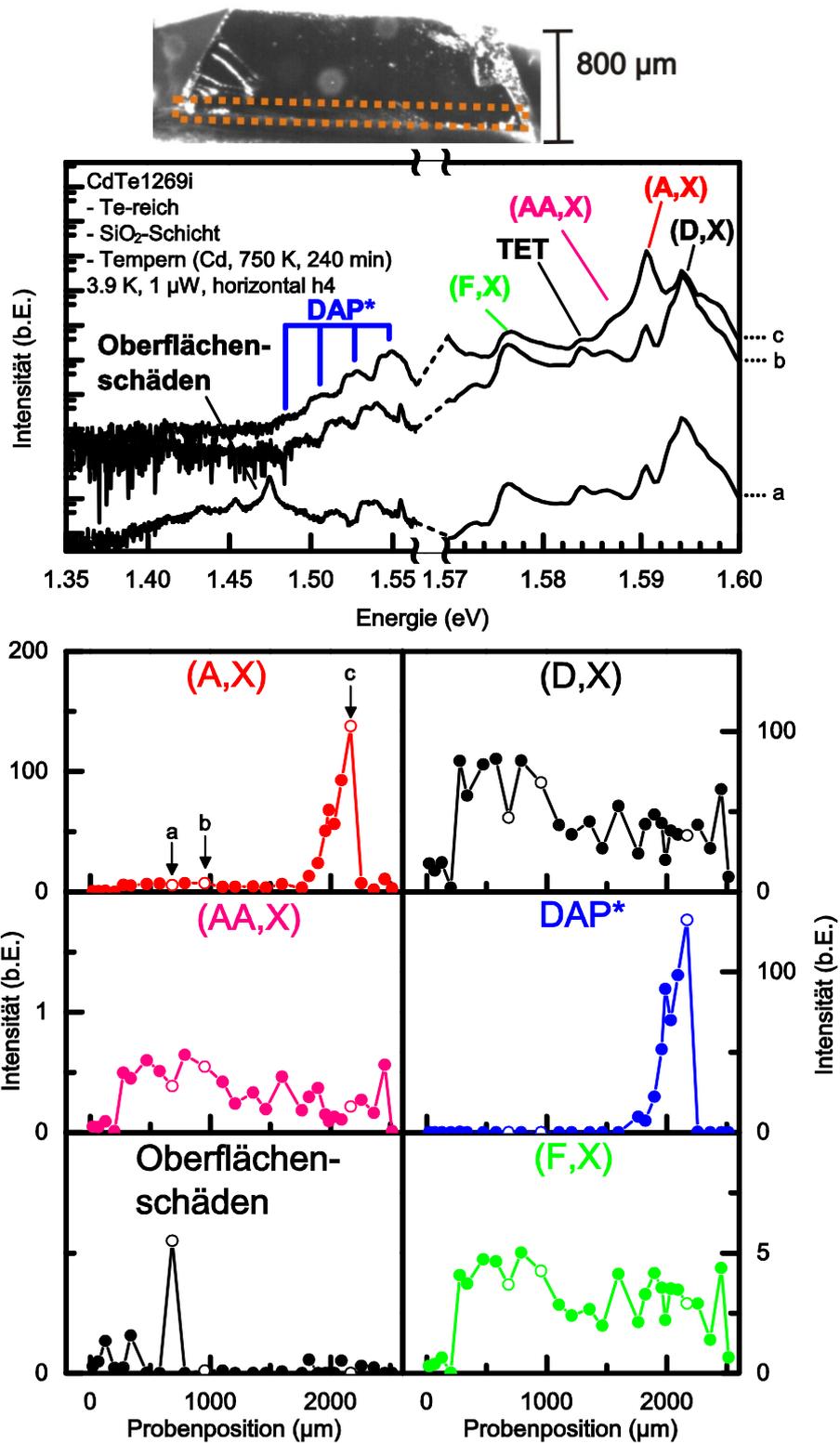


Abbildung 11.64: PL-Spektren und lateral aufgelöste Intensitätsprofile der Te-reich vorbehandelten, einseitig mit SiO<sub>2</sub>-Streifen bedampften und anschließend getemperten (Cd, 750 K, 240 min) CdTe-Probe(1269i). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 3.9 K und einer Laserintensität von 1 μW mit dem 150-Striche/mm-Gitter durchgeführt.

## 11.6.4 Diskussion

Tabelle 11.3: Verwendete Simulationsparameter für intrinsische Defekte zur Berechnung des Ag-Profiles bei aufgedampftem Au-Film und anschließendem Tempern bei 580 K.

Stöchiometrie-abweichung	$D(\text{Cd}_i)$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$D(\text{V}_{\text{Cd}})$ ( $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\Delta C_{\text{ini}}$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ )
Te-reich	0.06	0.001	-150
Cd-reich	0.06	0.001	3.7

Tabelle 11.4: Verwendete Simulationsparameter für extrinsische Defekte zur Berechnung des Ag-Profiles bei aufgedampftem Au-Film und anschließendem Tempern bei 580 K. Die Parameter für Au und Ag sind im Te-reichen und Cd-reichen gleich gewählt worden.

$D(\text{Ag})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\Delta F(\text{Ag})$ (eV)	$E_a(\text{Ag})$ (eV)	$D(\text{Au})$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\Delta F(\text{Au})$ (eV)	$E_a(\text{Au})$ (eV)
8	< 1.3	< 0.5	0.8	< 1.3	< 0.5

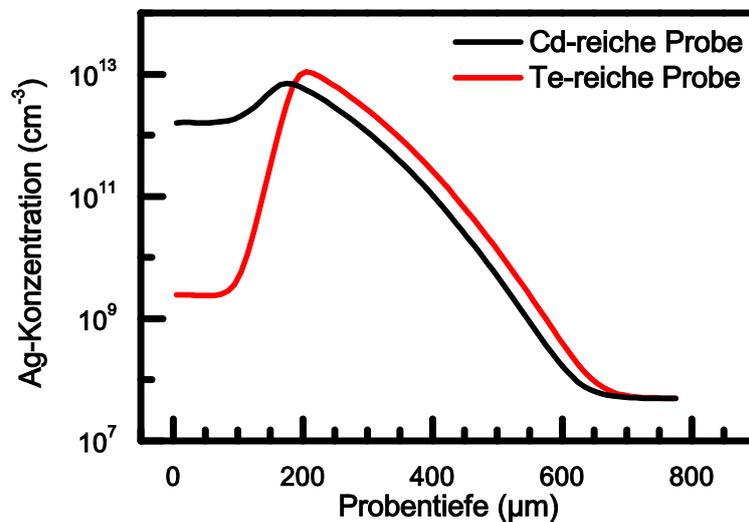


Abbildung 11.65: Berechnetes Ag-Konzentrationsprofile in CdTe mit einseitiger, unendlicher Au-Quelle bei 0  $\mu\text{m}$  nach Tempern (Ar, 580 K, 30 min). Die Oberflächen sind nicht durchlässig für Ag-Atome.

## 12 Literaturverzeichnis

- 1 A. Fick, *Über Diffusion*, Annalen der Physik und Chemie **170**, 59 (1855).
- 2 L. S. Darken, *Diffusion of Carbon in Austenite with a discontinuity in composition*, Trans. AIME **180**, 430 (1948).
- 3 H. F. Schaake, J. H. Tregilgas, J. D. Beck und M. A. Kinch, *Observation of a new gettering mechanism in (Hg, Cd)Te*, Solid State Commun. **50**, 133 (1984).
- 4 H. F. Schaake, J. H. Tregilgas, J. D. Beck, M. A. Kinch und B. E. Gnade, *The effect of low-temperature annealing on defects, impurities and electrical-properties of (Hg,Cd)Te*, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 143 (1985).
- 5 H. Wolf, M. Deicher, V. Ostheimer, A. Rodriguez Schachtrup, N. A. Stolwijk und Th. Wichert, *The strange diffusivity of Ag atoms in CdTe*, Physica B **308–10**, 963 (2001).
- 6 H. Wolf, F. Wagner und Th. Wichert, *The unusual influence of intrinsic defects on the diffusion of Ag and Cu in CdTe*, Physica B: Condensed Matter **340–42**, 275 (2003).
- 7 F. Wagner, H. Wolf, Th. Wichert und Isolde Collaboration in *The 1. International Conference on Diffusion in Solids and Liquids* (DSL 2005).
- 8 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *The role of intrinsic defects for the diffusion of Ag and Cu in CdTe* in Diffusion in Materials: Dimat 2004, Pts 1 and 2 *Defect and Diffusion Forum Series* (Ed. M. Danielewski *et al.*) S. 491 (2005).
- 9 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Collaboration Isolde, *Anomalous diffusion profiles of ag in CdTe due to chemical self-diffusion*, Physical Review Letters **94**, 125901 (2005).
- 10 H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas und Isolde Collaboration, *Internal drift effects on the diffusion of Ag in CdTe*, J. Electron. Mater. **35**, 1350 (2006).
- 11 F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas und Isolde Collaboration, *Thermodynamic properties of defects in CdTe as derived by diffusion experiments*, Physica B **401**, 286 (2007).
- 12 R. Gerten, *Analyse von Diffusionsprofilen mittels Photolumineszenzspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2008).
- 13 F. Wagner, *Durch intrinsische Defekte induzierte Uphill-Diffusion von Ag und Cu in CdTe*, Dissertation, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2008).
- 14 H. Wolf, F. Wagner, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas und Isolde Collaboration, *Drift-Diffusion of Highly Mobile Dopants in CdTe*, Diffusion Fundamentals **8**, 3.1 (2008).
- 15 H. Wolf, F. Wagner, J. Kronenberg, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *On the formation of unusual diffusion profiles in Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te crystals after implantation of different elements*, Defect and Diffusion Forum **289-92**, 587 (2009).

- 16 J. Lehnert, *Diffusionsexperimente in CdTe mit kurzlebigen Radiotracern an ISOLDE*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2010).
- 17 H. Wolf, J. Kronenberg, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Pre-requisites for the formation of unusual diffusion profiles in II-VI semiconductors*, *physica status solidi (b)* **247**, 1405 (2010).
- 18 F. Strauß, *Untersuchung von Au-Diffusionsprofilen in CdTe-Kristallen mittels ortsaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2011).
- 19 R. Gerten, F. Strauß, H. Wolf, M. Deicher und Th. Wichert, *Profiling unusual diffusion by scanning photoluminescence*, *physica status solidi (c)* **9**, 1760 (2012).
- 20 H. Wolf, J. Kronenberg, F. Wagner, M. Deicher, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Shift of Ag diffusion profiles in CdTe by metal/semiconductor interfaces*, *Applied Physics Letters* **100**, 171915 (2012).
- 21 J. Kronenberg, *Untersuchung der Uphill-Diffusion von Fremdatomen in Te-reichen II-VI Halbleitern*, Dissertation, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2013).
- 22 H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. (Springer, 2007).
- 23 *The ISOLDE facility*, <<http://isolde.web.cern.ch/ISOLDE/>> (2012).
- 24 E. Belas, J. Franc, R. Grill, A. L. Toth, P. Horodyský, P. Moravec und P. Hoschl, *Regular and anomalous-type conversion of p-CdTe during Cd-rich annealing*, *J. Electron. Mater.* **34**, 957 (2005).
- 25 E. Belas, R. Grill, A. L. Toth, P. Moravec, P. Horodyský, J. Franc, P. Hoschl, H. Wolf und Th. Wichert, *Electrical and optical properties of In-doped CdTe after Cd-rich annealing*, *Ieee Transactions on Nuclear Science* **52**, 1932 (2005).
- 26 P. Horodyský, E. Belas, J. Franc, R. Grill, P. Hlídaek und A. L. Tóth, *Photoluminescence mapping of p-to-n conversion in CdTe by annealing in Cd atmosphere*, *physica status solidi (c)* **2**, 1189 (2005).
- 27 S. Seto, A. Tanaka und M. Kawashima, *Correlation between electrical and photoluminescence measurements in high-quality p-type CdTe*, *Journal of Applied Physics* **64**, 3658 (1988).
- 28 R. Triboulet, A. Durand, P. Gall, J. Bonnafé, J. P. Fillard und S. K. Krawczyk, *Qualification by optical means of CdTe substrates*, *Journal of Crystal Growth* **117**, 227 (1992).
- 29 N. V. Sochinskii, M. D. Serrano, V. N. Babentsov, N. I. Tarbaev, J. Garrido und E. Dieguez, *Short-time annealing of as-grown p-CdTe wafers*, *Semiconductor Science and Technology* **9**, 1713 (1994).
- 30 N. H. Ky, L. Pavesi, D. Araujo, J. D. Ganiere und F. K. Reinhart, *A model for the Zn diffusion in GaAs by a photoluminescence study*, *Journal of Applied Physics* **69**, 7585 (1991).
- 31 H. Zimmermann, R. Boyn, C. Albers, K. W. Benz, D. Sinerius, C. Eiche, B. K. Meyer und D. M. Hoffmann, *State and distribution of point-defects in doped and undoped Bridgman-grown CdTe single-crystals*, *Journal of Crystal Growth* **128**, 593 (1993).

- 32 H. Zimmermann, R. Boyn, C. Michel und P. Rudolph, *Absorption-calibrated determination of impurity concentrations in CdTe from excitonic photoluminescence*, physica status solidi (a) **118**, 225 (1990).
- 33 J. Weber und M. Singh, *New method to determine the Carbon concentration in Silicon*, Applied Physics Letters **49**, 1617 (1986).
- 34 G. D. Gilliland, *Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors*, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **18**, 99 (1997).
- 35 J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, V. Ostheimer, F. Strasser, H. Wolf, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Luminescence and influence of defect concentration on excitons in Hg-197/Au-197-doped CdTe*, Physica B **273-4**, 870 (1999).
- 36 W. Akutagawa, D. Turnbull, W. K. Chu und J. W. Mayer, *Solubility and lattice location of Au in CdTe by backscattering techniques*, J. Phys. Chem. Solids **36**, 521 (1975).
- 37 J. Lehnert, Dissertation, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, noch nicht veröffentlicht).
- 38 J. Lehnert, H. Wolf, M. Deicher und Th. Wichert, (noch nicht veröffentlicht).
- 39 K. Kopitzki und P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*. (Vieweg+Teubner Verlag, 2007).
- 40 S.M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*. (Wiley, New York, 1985).
- 41 P. Capper, *Properties of narrow gap Cadmium-based compounds*, emis datareview series (INSPEC, London, 1994).
- 42 R.N. Bhargava, *Wide Bandgap II-VI Semiconductors*, emis datareview series (INSPEC, London, 1997).
- 43 P. Capper, *Lattice parameter of HgCdTe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. A2.2, S. 41 (INSPEC, London, 1994).
- 44 R.N. Bhargava, *Structural, thermal and miscellaneous properties of widegap II-VIs* in Wide Bandgap II-VI Semiconductors (Ed. R.N. Bhargava) Kap. 1.5, S. 27 (INSPEC, London, 1997).
- 45 S. H. Wei und S. B. Zhang, *Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe*, Phys. Rev. B **66** (2002).
- 46 R. Grill, J. Franc, P. Höschl, E. Belas, I. Turkevych, L. Turjanska und P. Moravec, *Semiinsulating CdTe*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **487**, 40 (2002).
- 47 H. Wolf, private Mitteilung (2011).
- 48 R. Grill und A. Zappettini, *Point defects and diffusion in cadmium telluride*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **48/49**, 209 (2004).
- 49 C. Neumann, A. Nothe und N. O. Lipari, *Photo-luminescence studies in N, P, Arsenic implanted Cadmium Telluride*, Phys. Rev. B **37**, 922 (1988).
- 50 D. De Nobel, Philips Res. Rep. **14**, 361 (1959).

- 51 J. C. Clark und E. D. Jones, *Self-diffusion in Cd/Zn/Te/Se compounds* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) S. 459 (Inspec, London, 1994).
- 52 E. D. Jones und J. C. Clark, *Diffusion of Group I, II and III impurities in CdTe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B4.3, S. 472 (INSPEC, London, 1994).
- 53 R. Krause-Rehberg, H. Zimmermann, A. Klimakow und T. Drost, *Occupation of the Cd vacancy site in CdTe by diffusing Silver atoms observed by positron-annihilation*, physica status solidi (a) **134**, K45 (1992).
- 54 B. O. Wartlick, C. Blanchard und J. F. Barbot, *Study of silver and copper diffusion in p-type  $Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te$  and CdTe by capacitance measurements*, Mater. Sci. Eng. B **71**, 254 (2000).
- 55 I. Lyubomirsky, M. K. Rabinal und D. Cahen, *Room-temperature detection of mobile impurities in compound semiconductors by transient ion drift*, Journal of Applied Physics **81**, 6684 (1997).
- 56 S. G. Jahn, H. Hofsass, M. Restle, C. Ronning, H. Quintel, K. Bharuthram und U. Wahl, *Thermal stability of substitutional Ag in CdTe*, Journal of Crystal Growth **161**, 172 (1996).
- 57 M. A. Berding, *Native defects in CdTe*, Phys. Rev. B **60**, 8943 (1999).
- 58 E. Molva, J. M. Francou, J. L. Pautrat, K. Saminadayar und L. S. Dang, *Electrical and optical properties of Au in Cadmium Telluride*, Journal of Applied Physics **56**, 2241 (1984).
- 59 E. Molva, J. P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot und G. Neu, *Excited states of Ag and Cu acceptors in CdTe*, Solid State Commun. **44**, 351 (1982).
- 60 E. Molva, J. P. Chamonal und J. L. Pautrat, *Shallow acceptors in Cadmium Telluride*, Physica Status Solidi b **109**, 635 (1982).
- 61 David S. Mcphail, Richard J. Chater und Libing Li, *Applications of focused ion beam SIMS in materials science*, Microchimica Acta **161**, 387 (2008).
- 62 J. J. Friel und C. E. Lyman, *X-ray mapping in electron-beam instruments*, Microscopy and Microanalysis **12**, 2 (2006).
- 63 P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel und W. Vandevorst, *Status and review of two-dimensional carrier and dopant profiling using scanning probe microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 361 (2000).
- 64 P. J. Dean und D.C. Herbert, *Excitons*, Topics in current physics (Springer, Berlin, 1979).
- 65 D. E. Cooper, J. Bajaj und P. R. Newman, *Photoluminescence spectroscopy of excitons for evaluation of high-quality CdTe crystals*, Journal of Crystal Growth **86**, 544 (1988).
- 66 P. Horodyský, J. Franc, R. Grill, P. Hlidek, P. Moravec, J. Bok und P. Hoschl, *Mapping of Zinc content in  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  by optical methods*, J. Electron. Mater. **35**, 1491 (2006).
- 67 E. Molva, K. Saminadayar, J. L. Pautrat und E. Ligeon, *Photo-luminescence studies in N, P, Arsenic implanted Cadmium Telluride*, Solid State Commun. **48**, 955 (1983).

- 68 D. M. Eagles, *Optical absorption and recombination radiation in semiconductors due to transitions between Hydrogen-like acceptor impurity levels and the conduction band*, J. Phys. Chem. Solids **16**, 76 (1960).
- 69 J. M. Francou, K. Saminadayar und J. L. Pautrat, *Shallow donors in CdTe*, Phys. Rev. B **41**, 12035 (1990).
- 70 H. Venghaus und P. J. Dean, *Shallow-acceptor, donor, free-exciton, and bound-exciton states in high-purity Zinc Telluride*, Phys. Rev. B **21**, 1596 (1980).
- 71 J. J. Hopfield, *A theory of edge-emission phenomena in CdS, ZnS and ZnO*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 110 (1959).
- 72 T. Schmidt, G. Daniel und K. Lischka, *The excitation power dependence of the near band edge photoluminescence of II-VI semiconductors*, Journal of Crystal Growth **117**, 748 (1992).
- 73 T. Schmidt, K. Lischka und W. Zulehner, *Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors*, Phys. Rev. B **45**, 8989 (1992).
- 74 M. Tajima, *Determination of Boron and Phosphorus concentration in Silicon by photoluminescence analysis*, Applied Physics Letters **32**, 719 (1978).
- 75 P. M. Colley und E. C. Lightowers, *Calibration of the photoluminescence technique for measuring B, P and Al concentrations in Si in the range  $10^{12}$  to  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> using Fourier-transform spectroscopy*, Semiconductor Science and Technology **2**, 157 (1987).
- 76 E. C. Lightowers, *Photoluminescence Characterisation in Growth and Characterisation of Semiconductors* (Ed. R.A. Stradling & P.C. Klipstein) S. 135 (Verlag Adam Hilger, Bristol, 1990).
- 77 P. Horodyský, R. Grill und P. Hlidek, *Band-edge photoluminescence in CdTe*, Physica Status Solidi B **243**, 2882 (2006).
- 78 S. Yamada, *On the electrical and optical properties of p-type Cadmium Telluride crystals*, Journal of the Physical Society of Japan **15**, 1940 (1960).
- 79 Y. Marfaing, *Diffusion lengths in CdTe, CdZnTe and CdTeSe in Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds* (Ed. P. Capper) S. 542 (INSPEC, London, 1994).
- 80 W. Gebhardt und G. Schötz, *Optical absorption of widegap II-VIs as a function of temperature and pressure in Wide Bandgap II-VI Semiconductors* (Ed. R. Bhargava) Kap. 4.1, S. 113 (INSPEC, London, 1997).
- 81 T. Ido und H. Goto in *Wide Bandgap II-VI Semiconductors* (ed R. Bhargava) S. 163 (INSPEC, London, 1997).
- 82 D. H. Dickey, *Diffusion profile studies using a spreading resistance probe*, Journal of the Electrochemical Society **110**, C55 (1963).
- 83 J. C. Clark, E. D. Jones, J. R. Mullin und A. W. Brinkman, *Surface cracking in Zinc diffused CdTe*, J. Electron. Mater. **26**, 610 (1997).
- 84 B. Wermke und M. Petzold, *Experimental determination of the fracture-toughness of CdTe*, Cryst. Res. Technol. **25**, K121 (1990).
- 85 P. W. Yu und Y. S. Park, *Photoluminescence in Mn-implanted GaAs - explanation on the ~1.40-eV emission*, Journal of Applied Physics **50**, 1097 (1979).

- 86 L. W. Tu, Y. C. Lee, S. J. Chen, I. Lo, D. Stocker und E. F. Schubert, *Yellow luminescence depth profiling on GaN epilayers using reactive ion etching*, Applied Physics Letters **73**, 2802 (1998).
- 87 T. E. Schlesinger und T. Kuech, *Determination of the interdiffusion of Al and Ga in undoped (Al,Ga)As/GaAs quantum-wells*, Applied Physics Letters **49**, 519 (1986).
- 88 W. P. Gillin, D. J. Dunstan, K. P. Homewood, L. K. Howard und B. J. Sealy, *Interdiffusion in InGaAs/GaAs quantum-well structures as a function of depth*, Journal of Applied Physics **73**, 3782 (1993).
- 89 D. Grecu und A. D. Compaan, *Photoluminescence study of Cu diffusion and electromigration in CdTe*, Applied Physics Letters **75**, 361 (1999).
- 90 D. P. Halliday, J. M. Eggleston und K. Durose, *A study of the depth dependence of photoluminescence from thin film CdS/CdTe solar cells using bevel etched samples*, Thin Solid Films **322**, 314 (1998).
- 91 Idonus, *Operation and Service Manual : IRM 200 - auto.* (2009).
- 92 P. Capper und A. W. Brinkman, *Growth of CdTe, CdZnTe and CdTeSe by bulk methods* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B1.1, S. 369 (Inspecc, London, 1994).
- 93 M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti und C. Paorici, *Crystal growth of undoped semi-insulating CdTe*, Journal of Crystal Growth **234**, 184 (2002).
- 94 Ltd Acrorad Co., *Specifications and typical analytical results of H/P Te and Cd*, <[http://www.acrorad.co.jp/us/High\\_purity\\_Te\\_Cd.pdf](http://www.acrorad.co.jp/us/High_purity_Te_Cd.pdf)> (05.07.2012).
- 95 Evan Analytical Group, *Element determinations in photovoltaic (PV) grade CdTe/CdS powders*, <<http://www.eaglabs.com/documents/photovoltaic-grade-cdte-cds-powders-AN454.pdf>> (05.07.2012).
- 96 M.G. Astles, *Impurity doping of CdTe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B5.2, S. 494 (INSPEC, London, 1994).
- 97 P. M. Amirtharaj und F. H. Pollak, *Raman-scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces*, Applied Physics Letters **45**, 789 (1984).
- 98 T. J. Yang und T. B. Wu, *Effect of etching on composition and morphology of CdTe(111) surfaces*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **34**, 6184 (1995).
- 99 J. F. Ziegler, M. D. Ziegler und J. P. Biersack, *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **268**, 1818 (2010).
- 100 D.J. Williams, *Precepitation in CdTe, CdZnTe and CdTeSe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B5.5, S. 510-515 (INSPEC, London, 1994).
- 101 P. Fochuk, R. Grill, O. Kopach, A. E. Bolotnikov, E. Belas, M. Bugar, G. Camarda, W. Chan, Y. Cui, A. Hossain, K. H. Kim, I. Nakonechnyi, O. Panchuk, G. Yang und R. B. James, *Elimination of Te inclusions in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te crystals by short-term thermal annealing*, IEEE Transactions on Nuclear Science **59**, 256 (2012).
- 102 C. Yubero, M. Carmen Garcia und M. Dolores Calzada, *Using a halogen lamp to calibrate an optical system for UV-VIS radiation detection*, Optica Applicata **38**, 353 (2008).

- 103 R. Furstenberg und J. O. White, *Photoluminescence study of the 1.3-1.55 eV defect band in CdTe*, Journal of Crystal Growth **305**, 228 (2007).
- 104 P. J. Dean, G. M. Williams und G. Blackmore, *Novel type of optical-transition observed in MBE grown CdTe*, Journal of Physics D **17**, 2291 (1984).
- 105 P. Hiesinger, S. Suga, F. Willmann und W. Dreybrodt, *Excitation-spectra of exciton luminescence in CdTe*, Physica Status Solidi B **67**, 641 (1975).
- 106 S. H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto und M. Isshiki, *Photoluminescence study on compensating defects in CdTe : Al*, Journal of Crystal Growth **237**, 1726 (2002).
- 107 S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa und M. Kawashima, *Chlorine-related photoluminescence lines in high-resistivity Cl-doped CdTe*, Journal of Crystal Growth **117**, 271 (1992).
- 108 H. Y. Shin und C. Y. Sun, *Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals*, Journal of Crystal Growth **186**, 354 (1998).
- 109 P. M. Amirtharaj und N. K. Dhar, *Near-band-edge photoluminescence from chemically treated CdTe surfaces*, Journal of Applied Physics **67**, 3107 (1990).
- 110 J. P. Chamonal, E. Molva und J. L. Pautrat, *Identification of Cu-acceptor and Ag-acceptor in CdTe*, Solid State Commun. **43**, 801 (1982).
- 111 E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg und N. Magnea, *Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe - general trends*, Phys. Rev. B **30**, 3344 (1984).
- 112 S. H. Song, J. F. Wang und A. Isshiki, *Cd-vacancy-related excitonic emission in CdTe*, Journal of Crystal Growth **257**, 231 (2003).
- 113 J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, S. Lany, V. Ostheimer, F. Strasser, H. Wolf, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Identification of Ag-acceptors in Ag-111/Cd-111 doped ZnTe and CdTe*, Journal of Crystal Growth **214**, 207 (2000).
- 114 B. Reinhold, M. Wienecke, F. Henneberger, A. Burchard und Isolde Collaboration, *Acceptor correlated centers in II-VI compounds*, physica status solidi (b) **210**, 459 (1998).
- 115 E. Molva und N. Magnea, *Acceptor pair-bound exciton complexes in semiconductors*, physica status solidi (b) **102**, 475 (1980).
- 116 J. M. Wrobel, J. J. Dubowski und P. Becla, *Photoluminescence of Gallium impurity in Cadmium Telluride*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 338 (1989).
- 117 S. Seto, A. Tanaka, K. Suzuki und M. Kawashima, *Photoluminescence and annealing behavior of Ga-doped CdTe crystals*, Journal of Crystal Growth **101**, 430 (1990).
- 118 S. Seto, K. Suzuki, V. N. Abastillas Jr und K. Inabe, *Compensating related defects in In-doped bulk CdTe*, Journal of Crystal Growth **214-5**, 974 (2000).
- 119 N. C. Giles, S. Hwang, J. F. Schetzina, S. Mcdevitt und C. J. Johnson, *The effects of a high-temperature anneal on the electrical and optical properties of bulk CdTe:In*, Journal of Applied Physics **64**, 2656 (1988).
- 120 D. Grecu, A. D. Compaan, D. Young, U. Jayamaha und D. H. Rose, *Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells*, Journal of Applied Physics **88**, 2490 (2000).

- 121 V. S. Bagaev, Yu V. Klevkov, S. A. Kolosov, V. S. Krivobok und A. A. Shepel, *Optical and electrophysical properties of defects in high-purity CdTe*, Physics of the Solid State **52**, 37 (2010).
- 122 H. Y. Shin und C. Y. Sun, *The exciton and edge emissions in CdTe crystals*, Mater. Sci. Eng. B **52**, 78 (1998).
- 123 T. Taguchi und Y. Inuishi, *Radiation-induced defects and their annealing behavior in Cadmium Telluride*, Journal of Applied Physics **51**, 4757 (1980).
- 124 J. M. Figueroa, F. Sanchezsinencio, J. G. Mendozaalvarez, O. Zelaya, C. Vazquezlopez und J. S. Helman, *Influence of Cd vacancies on the photoluminescence of CdTe*, Journal of Applied Physics **60**, 452 (1986).
- 125 B. K. Meyer, W. Stadler, D. M. Hofmann, P. Omling, D. Sinerius und K. W. Benz, *On the nature of the deep 1.4 eV emission bands in CdTe -- a study with photoluminescence and ODMR spectroscopy*, Journal of Crystal Growth **117**, 656 (1992).
- 126 D. M. Hofmann, P. Omling, H. G. Grimmeiss, B. K. Meyer, K. W. Benz und D. Sinerius, *Identification of the Chlorine A center in CdTe*, Phys. Rev. B **45**, 6247 (1992).
- 127 C. E. Barnes und K. Zanio, *Photoluminescence in high-resistivity CdTe:In*, Journal of Applied Physics **46**, 3959 (1975).
- 128 V. N. Babentsov, S. I. Gorban, E. A. Salkov und N. I. Tarbaev, *Low-temperature photoluminescence of Cadmium Telluride single-crystals containing structure defects*, Soviet Physics Semiconductors-Ussr **21**, 1043 (1987).
- 129 S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda und K. Matsuura, *Defect-induced emission band in CdTe*, Journal of Crystal Growth **138**, 346 (1994).
- 130 G. F. Neumark, *Defects in wide band gap II-VI crystals*, Materials Science and Engineering: R: Reports **21**, iii (1997).
- 131 T. Taguchi und B. Ray, *Point-defects in II-VI compounds*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **6**, 103 (1983).
- 132 M. Türker, J. Kronenberg, M. Deicher, H. Wolf, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Formation of DX-centers in indium doped CdTe*, Hyperfine Interact. **177**, 103 (2007).
- 133 E. D. Jones und J. C. Clark, *Diffusion of Group IV, V, VI, VII and transition metal impurities in CdTe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B4.4, S. 482 (INSPEC, London, 1994).
- 134 G.S. Pavlova, E.L. Kanunova und J.M. Ivanov, Inorganic Materials **27**, 190 (1991).
- 135 N. V. Sochinskii, V. N. Babentsov, N. I. Tarbaev, M. D. Serrano und E. Dieguez, *The low-temperature annealing of p-Cadmium Telluride in Gallium-bath*, Materials Research Bulletin **28**, 1061-1066 (1993).
- 136 K. Guergouri, N. Brihi und R. Triboulet, *Study of the effect of dislocations introduced by indentation on Cd(1;1;1) and Te(-1;-1;-1) faces on the electrical and optical properties of CdTe*, Journal of Crystal Growth **209**, 709 (2000).
- 137 M. U. Ahmed, E. D. Jones und N. M. Stewart, *Cd self-diffusion in Cu doped CdTe*, Journal of Crystal Growth **160**, 36 (1996).
- 138 P. Borsenberger und D. Stevenson, *Self-diffusion of Cadmium and Tellurium in Cadmium Telluride*, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1277 (1968).

- 139 D. Shaw, *The diffusivity of the Cd interstitial in CdTe*, Semiconductor Science and Technology **27** (2012).
- 140 I. Teramoto und S. Takayanagi, *Behavior of Gold in Cadmium Telluride crystals*, Journal of the Physical Society of Japan **17**, 1137 (1962).
- 141 M. Hage-Ali, I. V. Mitchell, J. J. Grob und P. Siffert, *Heavy element diffusion in Cadmium Telluride*, Thin Solid Films **19**, 409 (1973).
- 142 A.W. Rogers, *Techniques of autoradiography*. (Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1979).
- 143 D. Shaw, *Diffusion mechanisms in II-VI materials*, Journal of Crystal Growth **86**, 778 (1988).
- 144 A. Musa, J. P. Ponpon, J. J. Grob, M. Hageali, R. Stuck und P. Siffert, *Properties of electroless Gold contacts on p-type Cadmium Telluride*, Journal of Applied Physics **54**, 3260 (1983).
- 145 M. R. Lorenz und B. Segall, *Shallow and deep acceptor states in CdTe*, Physics Letters **7**, 18 (1963).
- 146 R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 58th Edition*, (CRC Press, Cleveland, Ohio, 1977).
- 147 C. R. Corwine, J. R. Sites, T. A. Gessert, W. K. Metzger, P. Dippo, J. Li, A. Duda und G. Teeter, *CdTe photoluminescence: Comparison of solar-cell material with surface-modified single crystals*, Applied Physics Letters **86**, 221909 (2005).
- 148 E. Kučys, J. Jerhot, K. Bertulis und V. Bariss, *Copper impurity behaviour in CdTe films*, physica status solidi (a) **59**, 91 (1980).
- 149 E. D. Jones, N. M. Stewart und J. B. Mullin, *The diffusion of Copper in Cadmium Telluride*, Journal of Crystal Growth **117**, 244 (1992).
- 150 H. H. Woodbury und M. Aven, *Some diffusion and solubility measurements of Cu in CdTe*, Journal of Applied Physics **39**, 5485 (1968).
- 151 O.É. Panchuk, V.I. Grytsiv und D.P. Belotskii, *Diffusion of Cu in CdTe*, Inorganic Material (USSR) **11**, 1763 (1975).
- 152 D. J. Friedman, G. P. Carey, I. Lindau und W. E. Spicer, *Effect of different cation-anion bond strengths on metal ternary-semiconductor interface formation - Cu/Hg<sub>0.75</sub>Cd<sub>0.25</sub>Te and Cu/CdTe*, Phys. Rev. B **34**, 5329 (1986).
- 153 D. J. Friedman, I. Lindau und W. E. Spicer, *Noble-metal CdTe interface formation*, Phys. Rev. B **37**, 731 (1988).
- 154 M. H. Patterson und R. H. Williams, *Schottky barriers at metal-CdTe interfaces*, Vacuum **31**, 639 (1981).
- 155 J. L. Shaw, R. E. Viturro, L. J. Brillson, D. Kilday, M. K. Kelly und G. Margaritondo, *Interfacial deep-level formation and its effect on band bending at metal CdTe interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films **6**, 2752 (1988).
- 156 J. L. Shaw, R. E. Viturro, L. J. Brillson und D. Lagraffe, *Interdiffusion, interfacial state formation, and band bending at metal CdTe interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 489 (1989).

- 157 I. M. Vitomirov, S. Chang, L. J. Brillson, D. F. Rioux, S. Sivananthan und J. P. Faurie, *Au interfaces with epitaxially grown CdTe(111) - chemistry and barrier heights*, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 966 (1991).
- 158 S.P. Wilks und R.H. Williams, *Structure and electrical characteristics of (Au,Ag,Cu)/CdTe* in Properties of narrow gap Cadmium-based compounds (Ed. P. Capper) Kap. B7.1, S. 557 (INSPEC, London, 1994).
- 159 V. Ostheimer, *PAC-Untersuchung zur Bildung atomarer Defektkomplexe und zum Einbau von Dotieratomen in II-VI-Halbleitern*, Dissertation, Universität des Saarlandes (Saarbrücken, 2001).
- 160 J. A. Garcia, A. Remon, V. Munoz und R. Triboulet, *Photoluminescence study of radiative transitions in ZnTe bulk crystals*, Journal of Crystal Growth **191**, 685 (1998).
- 161 H. Leiderer, G. Jahn, M. Silberbauer, W. Kuhn, H. P. Wagner, W. Limmer und W. Gebhardt, *Investigation of strain in metalorganic vapor-phase epitaxy grown ZnTe layers by optical methods*, Journal of Applied Physics **70**, 398 (1991).
- 162 H. Venghaus und P. J. Dean, *Shallow acceptor bound exciton and free exciton-states in high-purity Zinc Telluride*, Solid State Commun. **31**, 897 (1979).
- 163 V. Bagaev, Yu Klevkov, V. Zaitsev und V. Krivobok, *Photoluminescence of ZnTe crystals grown under deviation from thermodynamic equilibrium*, Physics of the Solid State **47**, 606 (2005).
- 164 P. J. Dean, D. C. Herbert und A. M. Lahee, *Resonant donor-bound-exciton luminescence in semiconductors*, Journal of Physics C **13**, 5071 (1980).
- 165 K. Yoshino, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi und T. Yabe, *Annealing effects of a high-quality ZnTe substrate*, J. Electron. Mater. **33**, 579 (2004).
- 166 N. Magnea, D. Bensahel, J. L. Pautrat und J. C. Pfister, *Optical identification of substitutional acceptors in refined ZnTe*, physica status solidi (b) **94**, 627 (1979).
- 167 N. Magnea, D. Bensahel, J. L. Pautrat, K. Saminadayar und J. C. Pfister, *Electrical and optical identification of the persistent acceptor as copper in ZnTe*, Solid State Commun. **30**, 259 (1979).
- 168 P. J. Dean, *Optoelectronic studies on refined ZnTe and implications for II-VI semiconductors*, Journal of Luminescence **18/19**, 755 (1979).
- 169 H. Ogawa und M. Nishio, *Photoluminescence of ZnTe homoepitaxial layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy at low-pressure*, Journal of Applied Physics **66**, 3919 (1989).
- 170 W. S. Kuhn, A. Lussou, B. Qu'hen, C. Grattepain, H. Dumont, O. Gorochoy, S. Bauer, K. Wolf, M. Wörz, T. Reisinger, A. Rosenauer, H. P. Wagner, H. Stanzl und W. Gebhardt, *The metal organic vapour phase epitaxy of ZnTe: III. Correlation of growth and layer properties*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **31**, 119 (1995).
- 171 K. Wolf, M. Wörz, H. P. Wagner, W. Kuhn, A. Naumov und W. Gebhardt, *Growth and photoluminescence investigations of phosphorus- and iodine-doped MOVPE ZnTe layers*, Journal of Crystal Growth **126**, 643 (1993).
- 172 N. Magnea und J. L. Pautrat, *Irradiation induced radiative centers in ZnTe*, Solid State Commun. **34**, 261 (1980).

- 173 R. E. Dietz, D. G. Thomas und J. J. Hopfield, "*Mirror*" absorption and fluorescence in ZnTe, Physical Review Letters **8**, 391 (1962).
- 174 J. L. Merz, *Isoelectronic Oxygen trap in ZnTe*, Physical Review **176**, 961 (1968).
- 175 M. J. Seong, I. Miotkowski und A. K. Ramdas, *Oxygen isoelectronic impurities in ZnTe: Photoluminescence and absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B **58**, 7734 (1998).
- 176 J. Franc, P. Horodyský, R. Grill, J. Kubat, E. Saucedo und N. V. Sochinskii, *Characterization of optical and electrical properties of CdTe : Yb co-doped with Ge*, Journal of Crystal Growth **286**, 384 (2006).
- 177 E. Saucedo, L. Fornaro, N. V. Sochinskii, A. Cuna, V. Corregidor, D. Granados und E. Diequez, *Heavy metal doping of CdTe crystals*, Ieee Transactions on Nuclear Science **51**, 3105 (2004).
- 178 K. Akimoto, H. Okuyama, M. Ikeda und Y. Mori, *Isoelectronic Oxygen in II-VI semiconductors*, Applied Physics Letters **60**, 91 (1992).
- 179 M. Soltani, M. Certier, R. Evrard und E. Kartheuser, *Photoluminescence of CdTe doped with Arsenic and Antimony acceptors*, Journal of Applied Physics **78**, 5626 (1995).
- 180 J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert und Isolde Collaboration, *Identification of Ag-acceptor related photoluminescence in Ag-III doped CdTe*, Applied Physics Letters **72**, 3029 (1998).