
Durch intrinsische Defekte induzierte Uphill-Diffusion von Ag und Cu in CdTe

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

von
Dipl. Phys. Frank Wagner

Saarbrücken

(2008)

Tag des Kolloquiums: 23. Oktober 2008

Dekanin/Dekan: Prof. Dr. Christoph Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Ludger Santen

Prof. Dr. Thomas Wichert

Prof. Dr. Klaus Knorr

Priv.-Doz. Dr. Andreas Michels

Zusammenfassung:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Diffusion des Elementes Ag in CdTe mit Hilfe des Radiotracer ^{111}Ag untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf der Möglichkeit, eine Ag-Diffusion von Bereichen niedriger Ag-Konzentration in Bereiche hoher Ag-Konzentration zu erzeugen („uphill“-Diffusion). Die experimentell beobachteten Diffusionsprofile können anhand eines thermodynamischen Diffusionsmodells erklärt werden, das die Ladungszustände der Defekte und die Reaktionen zwischen den Defekten berücksichtigt. Die Verteilung der geladenen Defekte erzeugt dabei ein elektrisches Feld, das zu einer Drift geladener Defekte führt.

Es zeigte sich, dass die experimentellen Daten am besten beschrieben werden, wenn angenommen wird, dass die Ag-Atome hauptsächlich interstitiell und ionisiert (Ag_i^+) vorliegen. Das Ag_i^+ -Diffusionsprofil spiegelt dann den Verlauf der Fermi-Energie wider, der wiederum durch den Verlauf der intrinsischen Defekte, respektive der Stöchiometrieabweichung, bestimmt ist.

Anhand der Experimente können so Informationen über das thermodynamische Verhalten von extrinsischen wie intrinsischen Defekten gesammelt werden.

Abschließend wird gezeigt, dass auch in anderen Systemen als Ag in CdTe „uphill“-Diffusion auftritt. Dies wurde für die Cu-Diffusion in CdTe, die Ag-Diffusion in ZnTe und in Folge der Ko-Diffusion zweier extrinsischer Defekte (Ag und Cu sowie Ag und Au) in CdTe beobachtet.

Summary:

In the framework of the present thesis, the diffusion of Ag in CdTe was investigated by the radiotracer ^{111}Ag . Thereby the focus was on the possibility to create a Ag flux from regions of low Ag concentration to regions of high Ag concentration (uphill diffusion). The experimentally observed diffusion profiles are explained in the framework of a thermodynamic diffusion model, taking into account the defect charge state and the defect interaction. The distribution of the charged defects produces a electric field, which leads to a drift of the charged defects.

The experimental data are well explained assuming that Ag is incorporated interstitially and ionized (Ag_i^+). The Ag_i^+ concentration then reflects the profile of the Fermi level, which again is determined by the intrinsic defect distribution or, more precisely, the deviation from stoichiometry.

On the basis of the experimental data it is possible to gather information on the thermodynamic properties of extrinsic as well as intrinsic defects.

Finally, it is shown that uphill diffusion takes place also in systems other than Ag in CdTe. It was observed also for the diffusion of Cu in CdTe, the diffusion of Ag in ZnTe and the co-diffusion of two extrinsic defects (Ag and Cu as well as Ag and Au) in CdTe.

Inhalt:

1	Einleitung	6
2	Diffusionsmessungen mit radioaktiven Isotopen	9
2.1	Probenmaterial	11
2.2	Ablauf eines Diffusionsexperiments	11
2.2.1	Probenvorbehandlung.....	13
2.2.2	Implantation des Radiotracers	13
2.2.3	Diffusionstempern.....	14
2.2.4	Messung des Diffusionsprofils.....	16
3	Diffusion von Defekten in II-VI Halbleitern.....	18
3.1	Defekte und Defektreaktionen in CdTe	18
3.1.1	Intrinsische Defekte.....	20
3.1.2	Extrinsische Defekte	21
3.1.3	Defektreaktionen und Erhaltungsgrößen.....	23
3.2	Grundlagen der Diffusion.....	27
3.2.1	Die Fickschen Gleichungen	27
3.2.2	Diffusionsmechanismen	29
3.2.3	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	31
3.2.4	Drift von Defekten	31
3.3	Numerische Simulation	32
3.4	Zusammenfassung Kapitel 3	34
4	Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag	36
4.1	Bekannte Datenlage.....	36
4.1.1	Intrinsische Defekte und die Stöchiometrieabweichung.....	36
4.1.2	Diffusion extrinsischer Defekte	39
4.2	Experimentelle Daten	43
4.2.1	Diffusion von Ag für verschiedene Cd-Partialdrücke.....	43
4.2.2	Zeitliche Entwicklung der Diffusionsprofile.....	45
4.2.3	Stöchiometrie der Proben vor dem Tempern	46
4.2.4	Einfluss der Ag-Flächenkonzentration Q auf die Diffusion von Ag.....	47
4.2.5	Ag-Diffusion bei niedrigeren Temperaturen (550K – 582 K)	49
4.2.6	Einfluss der Probenoberfläche auf die Diffusion von Ag	51

4.3	Diskussion	52
4.3.1	Profilentstehung	54
4.3.2	Einfluss der Randbedingungen.....	57
4.3.3	Einfluss von $[\Delta C_{ini}]$	59
4.3.4	Einfluss der Diffusionskoeffizienten.....	61
4.3.5	Einfluss von ΔF_{Ag} und $E(Ag_i)$	64
4.3.6	Zeitliche Entwicklung der Profile und die chemische Selbstdiffusion	66
4.3.7	Einfluss der Ag-Flächenkonzentration Q	69
4.3.8	Probenoberfläche und der Einfluss der Temperatur.....	71
4.4	Zusammenfassung Kapitel 4	73
5	Untersuchungen an anderen Systemen als Ag in CdTe	76
5.1	Diffusion von Cu in CdTe.....	76
5.1.1	Bekannte Datenlage.....	76
5.1.2	Experimentelle Ergebnisse	77
5.2	Diffusion von Ag in ZnTe.....	78
5.2.1	Experimentelle Ergebnisse	78
5.2.2	Diskussion	78
5.3	Ko-Diffusion	80
5.3.1	Bekannte Datenlage.....	80
5.3.2	Experimentelle Ergebnisse	81
5.3.3	Diskussion	82
5.4	Zusammenfassung Kapitel 5	86
6	Allgemeine Zusammenfassung	87
7	Anhang	89
7.1	Tabellarische Zusammenfassung der Messungen	89
7.2	Messdaten.....	91
7.2.1	Zu Kapitel 4.2.2.....	91
7.2.2	Zu Kapitel 4.2.3.....	92
7.2.3	Zu Kapitel 4.2.4.....	93
7.2.4	Anhang zu Kapitel 5.2.....	94
7.2.5	Anhang zu Kapitel 5.3.....	95
7.3	Literaturverzeichnis.....	96

1 Einleitung

Die Erforschung von Halbleitern orientierte sich von jeher stark an deren technischer Nutzung. Ein Meilenstein für die technische Nutzung von Halbleitern wurde 1947 durch J. Bardeen, W. H. Brattain und W. Shockley in den Bell Laboratories durch die Entwicklung des Transistors gelegt [1], und bis heute hat sich eine große Vielfalt von Nutzungsmöglichkeiten für Halbleiter eröffnet. Mit der Realisierung von neuen technischen Anwendungen für Halbleiter erhöhten sich jedoch auch stets die Anforderungen an die genutzten Materialien. So hat heute die Zucht möglichst defektfreier Halbleiter einen hohen technischen und wissenschaftlichen Stellenwert. Um die Zucht defektfreier Halbleiter zu ermöglichen, ist es jedoch wichtig, das Verhalten von Defekten mikroskopisch und thermodynamisch zu verstehen.

Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung des thermodynamischen Verhaltens intrinsischer und extrinsischer Defekte in dem Verbindungshalbleiter CdTe anhand der Diffusion der Gruppe IB Elemente Ag und Cu.

Eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Diffusion stellt die Arbeit von A. Fick dar, der 1855 die Diffusion von Kochsalz in Wasser untersuchte [2]. Eine grundlegende Erkenntnis seiner Arbeiten ist in dem nach ihm benannten ersten Fickschen Gesetz beschrieben. Dieses Gesetz besagt, dass wenn in einem System (fest, flüssig oder gasförmig) ein Stoff ein nicht konstantes Konzentrationsprofil aufweist, sich ein Materiestrom einstellt (Diffusion), der so gerichtet ist, dass er jeden Konzentrationsgradienten auszugleichen versucht. Dies bedeutet, dass Diffusion stets von einem Ort hoher Konzentration zu einem Ort niedriger Konzentration auftritt. Der überwiegende Teil der aus der Literatur bekannten Diffusionsuntersuchungen bestätigt dieses Verhalten. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch gezeigt, dass bei der Diffusion von Gruppe IB Elementen in CdTe ungewöhnliche Profilformen erzeugt werden können, bei denen es im Verlauf der Diffusion zu einer „uphill“-Diffusion [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], d.h. zur Diffusion aus einer Region mit geringerer Ag-Konzentration in eine Region mit höherer Ag-Konzentration kommt. Experimentell liegt der Schwerpunkt auf der Diffusion von Ag bei verschiedenen externen Cd-Partialdrücken. Dabei wird gezeigt werden, dass die Ag-Verteilung die Verteilung der intrinsischen Defekte direkt widerspiegelt, wodurch es gleichzeitig möglich ist, das thermodynamische Verhalten von extrinsischen und intrinsischen Defekten zu untersuchen. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 1.1 vorausgreifend die Verteilung von ^{111}Ag nach Diffusion bei 550 K für 30 min, 670 K für 60 min und 800 K für 60 min jeweils unter Vakuum gezeigt [6, 11]. Die ^{111}Ag Quelle ist dabei als δ -förmig bei der Tiefe $x = 0$ zu betrachten.

Im Fall einer Diffusionstemperatur von 550 K zeigt sich nach 30 min ein monoton fallendes Profil, entsprechend der Lösung der Fickschen Gleichungen. Eine Erhöhung der Diffusionstemperatur auf 670 K bei einer Diffusionsdauer von 60 min führt zu einem konstanten Ag-Profil, entsprechend der Lösung der Fickschen Gleichungen für eine unendlich lange Diffusionszeit.

Dieses „gewöhnliche“ Diffusionsverhalten ändert sich jedoch drastisch, wenn die Diffusionstemperatur auf 800 K erhöht wird (CdTe#3): Nach einer Diffusionszeit von 60 min kommt es zur Bildung von Verarmungszonen unter den Probenoberflächen, wobei die Ag-Konzentration in der Mitte der Probe um das ca. Fünffache höher ist als an der Probenoberfläche. Da zu Beginn der Diffusion die ^{111}Ag -Atome bei $x = 0$ lokalisiert waren, folgte der Fluss der ^{111}Ag -Atome offensichtlich dem positiven Gradienten im Ag-Profil an der Vorderseite der Probe, d.h. es ist zu einer Diffusion von einem Bereich mit geringer Ag-Konzentration zu einem Bereich mit hoher Konzentration gekommen („uphill“-Diffusion).

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, das Phänomen der „uphill“-Diffusion der Gruppe IB Elemente Ag und Cu in CdTe experimentell zu untersuchen, anhand eines theoretischen Modells zu erklären und zu zeigen, inwiefern damit eine Bestimmung thermodynamischer

Defekteigenschaften möglich ist. Dabei können nicht nur Erkenntnisse über die diffundierenden Elemente selbst gewonnen werden, sondern auch über intrinsische Defekte, die die Diffusionsprofile von Ag und Cu im Wesentlichen bestimmen.

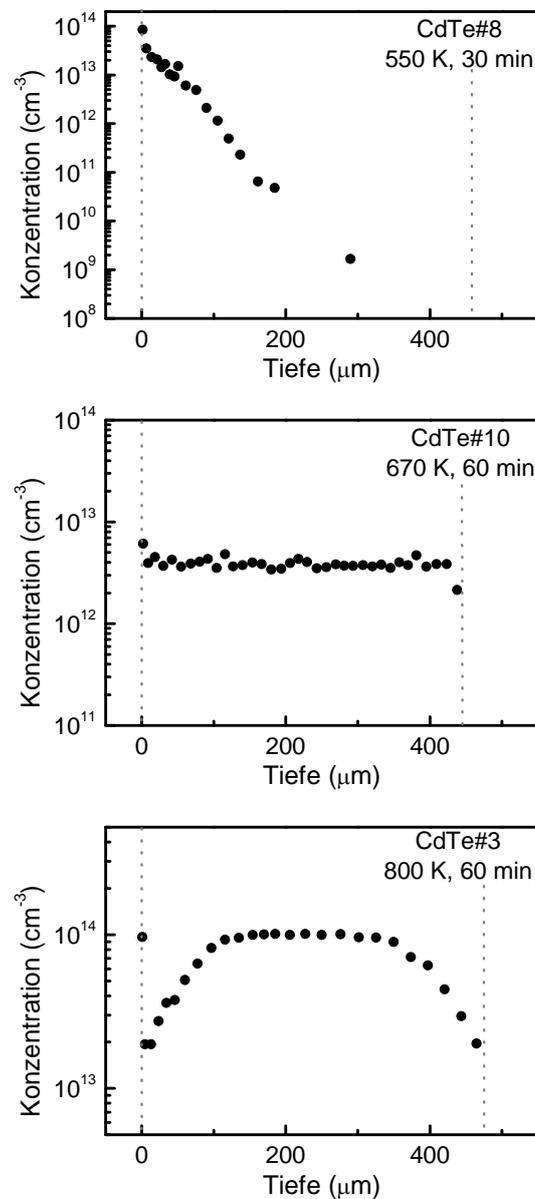


Abbildung 1.1: Diffusionsprofile von Ag in CdTe nach Diffusion bei 550 K für 30 min, 670 K für 60 min und 800 K für 60 min, jeweils unter Vakuum [6, 11]. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Probenoberflächen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Elemente Ag und Cu stellen in II-VI Halbleitern wichtige Defekte dar. Cu und Ag gehören neben Li und Na zu den Standard-Verunreinigungen in CdTe [12]. Dass Ag und Cu besonders interessante Elemente in CdTe sind, liegt unter anderem auch an ihrem amphoterem Charakter. So zeigen sie bei substitutionellem Einbau Akzeptoreigenschaften, während sie bei interstitiellem Einbau potentielle Donatoren sind. Neben extrinsischen Defekten spielen in Verbindungshalbleitern, speziell in II-VI Halbleitern, intrinsische Defekte eine wichtige Rolle. Während in Elementarhalbleitern (Si, Ge) die Konzentration intrinsischer Defekte hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt ist, können in CdTe (allgemein in Verbindungshalbleitern) durch Erzeugung einer Stöchiometrieabweichung (z.B. durch thermische Behandlung in einer Cd- oder Te-reichen

Atmosphäre) auf einfache Weise hohe intrinsische Defektkonzentrationen von mehr als 10^{18} cm^{-3} erzeugt werden [51, 63].

Durch die leichte Erzeugbarkeit von intrinsischen Defekten und dem amphoterem Charakter verschiedener Elemente kommt es in II-VI Halbleitern oft zur Kompensation von elektrisch aktiven Störstellen [13, 14, 15]. Ein bekanntes Beispiel dafür ist Ag. Es wurde gezeigt, dass die Ladungsträgerdichte, die durch die Dotierung von CdTe mit Ag erzeugt werden kann, nur etwa $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht (10^{17} cm^{-3} für Cu), obwohl weitaus höhere Dotierkonzentrationen möglich sind [16].

Trotz des Problems der Kompensation von Defekten haben II-VI Halbleiter ein breites Anwendungsgebiet, wie beispielsweise als Infrarot-Detektoren [17, 18] und γ -Detektoren [19, 20, 21] oder Solarzellen [22, 23]. Für die Anwendung im Bereich der Solartechnik stellt gerade CdTe ein interessantes Material dar, da seine Bandlücke von 1,53 eV (bei 300 K [24]) sehr nahe an dem theoretisch ermittelten optimalen Wert für die photovoltaische Energieerzeugung aus Sonnenlicht (1,4 – 1,6 eV [25]) liegt. Obwohl mit CdTe bereits serienmäßig Solarzellen mit einer Effizienz von 10,7 % hergestellt wurden, hat CdTe noch lange nicht zu Materialien wie kristallinem (22,7%) und polikristallinem (15,3%) Si aufgeschlossen und findet in der Praxis vergleichsweise geringe Verwendung [23]. Ein Grund hierfür liegt sicherlich darin, dass Si besser erforscht ist als CdTe.

2 Diffusionsmessungen mit radioaktiven Isotopen

Zur Untersuchung von Diffusion in Festkörpern gibt es ein breites Spektrum von Messmethoden, über die hier ein kurzer Überblick gegeben wird, bevor die in dieser Arbeit genutzte Methode ausführlich erläutert wird.

Eine Methode zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens eines Defekts Y ergibt sich durch die Messung des Konzentrationsprofils von Y nach einer thermischen Behandlung.

Eine Technik, das Tiefenprofil des Defekts Y zu bestimmen, besteht darin, das Probenvolumen schichtweise abzutragen und die Konzentration von Y in den einzelnen Schichten zu bestimmen. Für den schichtweisen Abtrag stehen in Abhängigkeit der gewünschten Tiefenauflösung verschiedene Methoden zur Verfügung. Für Schichten mit einer Dicke von mehr als ca. 1 μm kommt mechanisches Polieren oder in manchen Fällen der mechanische Abtrag durch ein Mikrotom [26] in Frage. Je nach zu untersuchendem Material kann der Abtrag auch durch chemisches Ätzen stattfinden. Für Schichtdicken unter 1 μm kommen Sputtern [27, 28] oder anodische Oxidation [29] zum Einsatz.

Um im Anschluss an den Schichtabtrag die Konzentration eines zu untersuchenden Elementes Y in den einzelnen Schichten zu bestimmen, kann Massenseparation [27, 28] („Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS“) oder aber die Radiotracer Methode [30, 60] eingesetzt werden. Bei der Radiotracer Methode wird zur Messung des Diffusionsprofils des Elementes Y ein radioaktives Isotop des Elementes eindiffundiert, welches dann aufgrund seiner Zerfallsstrahlung auch noch in sehr geringen Mengen nachgewiesen und somit in geringen Konzentrationen ($\leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) in den abgetragenen Schichten bestimmt werden kann. Wird Sputtern zum Schichtabtrag benutzt, so kann die Zusammensetzung der beim Sputtern der Probe erzeugten sekundären Ionen mittels Massenseparation analysiert und so die Konzentration von Y bestimmt werden (SIMS).

Vergleicht man diese beiden Methoden, so zeigt sich, dass für die Radiotracer Methode die Verfügbarkeit eines radioaktiven Isotops des zu untersuchenden Elements mit einer praktisch nutzbaren Halbwertszeit (Stunden bis Wochen) notwendig ist [30]. Die SIMS Methode benötigt kein radioaktives Isotop, so dass für Fremdatome alle Elemente der Messung zugänglich sind. Für die Untersuchung der Diffusion von Eigenatomen sind jedoch mindestens zwei stabile Isotope notwendig. Bezüglich der nachweisbaren Konzentrationen (10^{16} cm^{-3} [31]) steht die SIMS hinter der Radiotracer Methode zurück und die zugängliche Messtiefe ist durch die Sputterrate auf einige μm begrenzt.

Eine Alternative zum schichtweisen Abtragen der Probe stellt das Spalten der Probe parallel zur Diffusionsrichtung dar. Wurde eine Radiotracer für die Diffusion benutzt, so kann man durch Auflegen der Schnittfläche auf Photopapier eine „Autoradiographie“ der Probe erstellen [32], durch deren Auswertung dann ein Diffusionsprofil der Probe bestimmt werden kann. Alternativ zur Nutzung von Radiotracern kann die Schnittfläche der Probe auch mit jedem Verfahren, das ortsaufgelöst sensitiv auf den diffundierenden Defekt ist, untersucht werden.

Einige dafür genutzte Methoden sind:

- i) EBIC (electron beam induced current) und SEM (scanning electron microscope) Messungen, durch die auf den Verlauf von p-n Übergängen in Halbleitern geschlossen werden kann, so dass unter anderem auch die chemische Selbstdiffusion untersucht werden kann [33].
- ii) Spreading resistance Messungen, wie am Beispiel von Si bereits gezeigt wurde [34, 35]. Unter spreading resistance Messungen versteht man die Messung des Widerstandes zwischen zwei auf der Probenoberfläche aufgesetzten metallischen Spitzen. Dieser Ausbreitungswiderstand ist hauptsächlich durch den Metall-Halbleiter-Kontakt bestimmt, so dass sich unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen der lokale spezifische

2 Diffusionsmessungen mit radioaktiven Isotopen

Widerstand berechnen lässt. Dieser steht in direkter Beziehung zum Dotierprofil des Halbleiters, so dass sich auf das Profil der Majoritäts-Dotierung schließen lässt.

Eine Methode zur Bestimmung von Diffusionsprofilen, ohne die Probe abzutragen, stellt die „Rutherford backscattering spectroscopy“ (RBS) dar [36, 37]. In diesem Fall wird die diffundierte Probe mit leichten Teilchen (meist α -Teilchen) beschossen. Dabei wird das eingestrahelte Teilchen bei der Kollision mit dem zu untersuchenden Element Y rückgestreut, und durch den Energieverlust zwischen eingestrahlenen und rückgestreuten Teilchen wird das Tiefenprofil von Y bestimmt. In Abhängigkeit vom Energieverlust in der Matrix lassen sich durch diese Methode Profile in einem Tiefenbereich von wenigen μm analysieren, jedoch mit einer verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit bezüglich der detektierbaren Konzentrationen von Y ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [31]). RBS ist speziell zur Untersuchung von schweren Elementen in Medien mit geringer Massenzahl gut geeignet

Durch die Methode der „deep level transient spectroscopy“ (DLTS) [38] können Diffusionsprofile tiefer Störstellen in Halbleitern bestimmt werden. Dazu wird durch Aufbringen eines Schottky-Kontakts das Fermi-Niveau in der Probe so modifiziert, dass innerhalb des dabei entstehenden p-n Übergangs der zu untersuchende Defekt bis in eine Tiefe w ionisiert wird, im restlichen Halbleiter jedoch neutral bleibt (bzw. umgekehrt, vergleiche Abbildung 2.1). Die Tiefe w lässt sich durch Anlegen einer konstanten externen Spannung variieren. Die Konzentration des Defekts wird in der Tiefe w durch sein Umladeverhalten, bei kleinen Änderungen der Spannung (klein insofern, dass sich w nur vernachlässigbar ändert), bestimmt. So ist eine tiefenaufgelöste Bestimmung der Verteilung von tiefen Störstellen möglich.

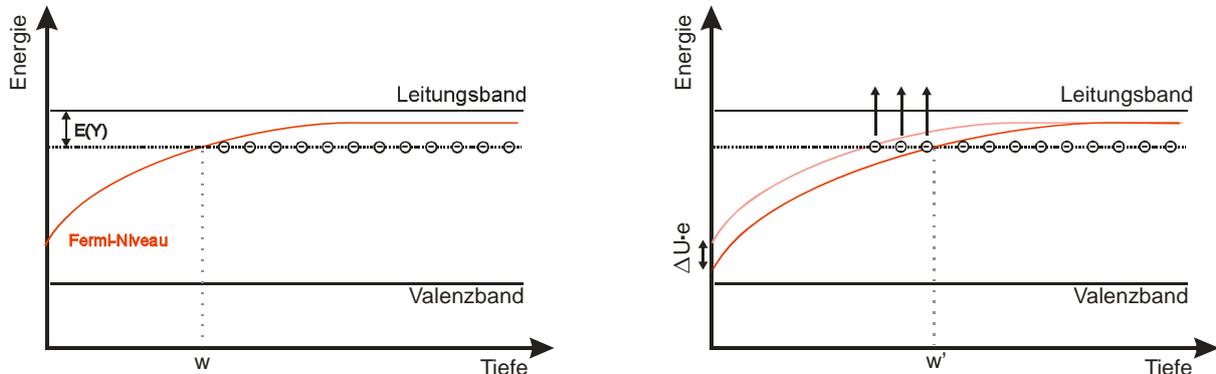


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Messprinzips der DLTS für das Beispiel eines einfachen Donators Y mit der Ionisierungsenergie $E(Y)$. Links: Im Verlauf des p-n Übergangs ändert sich die Lage der Fermi-Energie und die Besetzung des Donatorzustandes. Rechts: Anlegen einer zusätzlichen Spannung ΔU_e verschiebt den Verlauf der Fermi-Energie und ionisiert weitere Zustände bis in eine Tiefe w' .

Im Falle von sehr schnell diffundierenden, geladenen Defekten ist es möglich, durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Verteilung der Defekte durch Drift zu ändern. Durch Kapazitätsmessungen an einem p-n Übergang, bei Änderung einer externen Spannung, kann dann die Diffusion dieser Defekte in den zugehörigen Gleichgewichtszustand beobachtet und der Diffusionskoeffizient bestimmt werden [39]. Die Voraussetzung eines geladenen Defekts beschränkt jedoch das Spektrum der untersuchbaren Systeme. Bei dieser Methode wird, im Vergleich zu den vorherigen Methoden, kein Tiefenprofil des Defektes gemessen.

Einen besonderen Diffusionskoeffizienten stellt der sogenannte chemische Selbstdiffusionskoeffizient D_Δ dar. Der chemische Selbstdiffusionskoeffizient beschreibt die

Diffusion von Änderungen in der Stöchiometrieabweichung einer Probe, wobei Stöchiometrieabweichung hier (am Beispiel von CdTe) durch den Wert x in $\text{Cd}_{1+x}\text{Te}_{1-x}$ definiert ist (siehe auch Kapitel 3.1.3). Die Stöchiometrieabweichung beschreibt somit einen Überschuss von Te- oder Cd-Atomen, und ein Wert von Null bedeutet, dass in der Probe genauso viele Cd- wie Te-Atome vorhanden sind. Praktisch ist die Stöchiometrieabweichung abhängig von einem externen Angebot an Cd oder Te und daher vom Cd-Partialdruck. Zur Messung von D_{Δ} wird z.B. mit einer CdTe-Probe begonnen, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem externen Cd-Partialdruck $p_{\text{Cd},1}$ befindet. Dies bedeutet, dass die Stöchiometrieabweichung über das gesamte Probenvolumen konstant ist. Wird der Cd-Druck nun auf $p_{\text{Cd},2}$ geändert, so ändert sich zuerst die Stöchiometrieabweichung an der Probenoberfläche. Diese geänderte Stöchiometrieabweichung diffundiert dann, bestimmt durch D_{Δ} , in die Probe ein, bis sich in der gesamten Probe der zu $P_{\text{Cd},2}$ gehörige Gleichgewichtswert von x eingestellt hat. Mit der Änderung der Stöchiometrieabweichung ändert sich jedoch auch die Leitfähigkeit der Probe, und aus dem zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit kann dann auf D_{Δ} geschlossen werden. Auch bei dieser Methode wird kein Diffusionsprofil bestimmt.

2.1 Probenmaterial

Für die Messungen in dieser Arbeit wurden Proben der folgenden Hersteller benutzt:

Probentyp A

Das CdTe-Material für die Proben der Nummer CdTe1000 – CdTe1027 wurden von der Firma CrysTec* gekauft. Nach Firmenangaben hatte es eine $\langle 100 \rangle$ Oberflächenorientierung. Die Firma CrysTec war dabei nur Zwischenhändler, über den eigentlichen Hersteller und den Zuchtprozess ist nichts bekannt.

Probentyp B

Das CdTe-Material für die Proben der Nummer CdTe1028 – CdTe1060 wurden von der Gruppe von Prof. Grill (Universität Prag) gezüchtet und zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden mit der *vertical gradient freeze* Methode gewachsen [40].

Probentyp C

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch Messungen an ZnTe durchgeführt, das von der Firma CrysTec gekauft wurde. Die Firma CrysTec war dabei nur Zwischenhändler, über den eigentlichen Hersteller und den Zuchtprozess ist nichts bekannt.

Alle Proben wurden von der Firma CrysTec zylindrisch zugeschnitten und die Stirnflächen wurden poliert. Anschließend hatten die Proben einen Durchmesser von 6 mm und eine Dicke von ca. 0,8 bzw. 0,5 mm.

2.2 Ablauf eines Diffusionsexperiments

Kurzüberblick:

Der Ablauf eines typischen Diffusionsexperiments ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Das Experiment beginnt mit einem Ätzen der Probe, um vergleichbare

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

2 Diffusionsmessungen mit radioaktiven Isotopen

Ausgangsbedingungen für alle Experimente zu schaffen. Zur Bestimmung des Diffusionsprofils wird die Radiotracer Methode verwandt. Das Einbringen des Radiotracers in die Probe findet durch Implantation statt. Anschließend wird die implantierte Probe bei Temperaturen zwischen 550 K und 828 K getempert. Zur Bestimmung des beim Diffusionstempern entstandenen Profils werden von der Probe dünne Schichten von 1 - 40 μm Dicke mechanisch abgeschliffen. Anschließend werden die Masse des Abtrags sowie die γ -Aktivität des in der Schicht enthaltenen Tracers bestimmt und daraus ein Tiefenprofil erstellt.

Die einzelnen Schritte des Diffusionsexperiments werden im Folgenden näher erläutert.

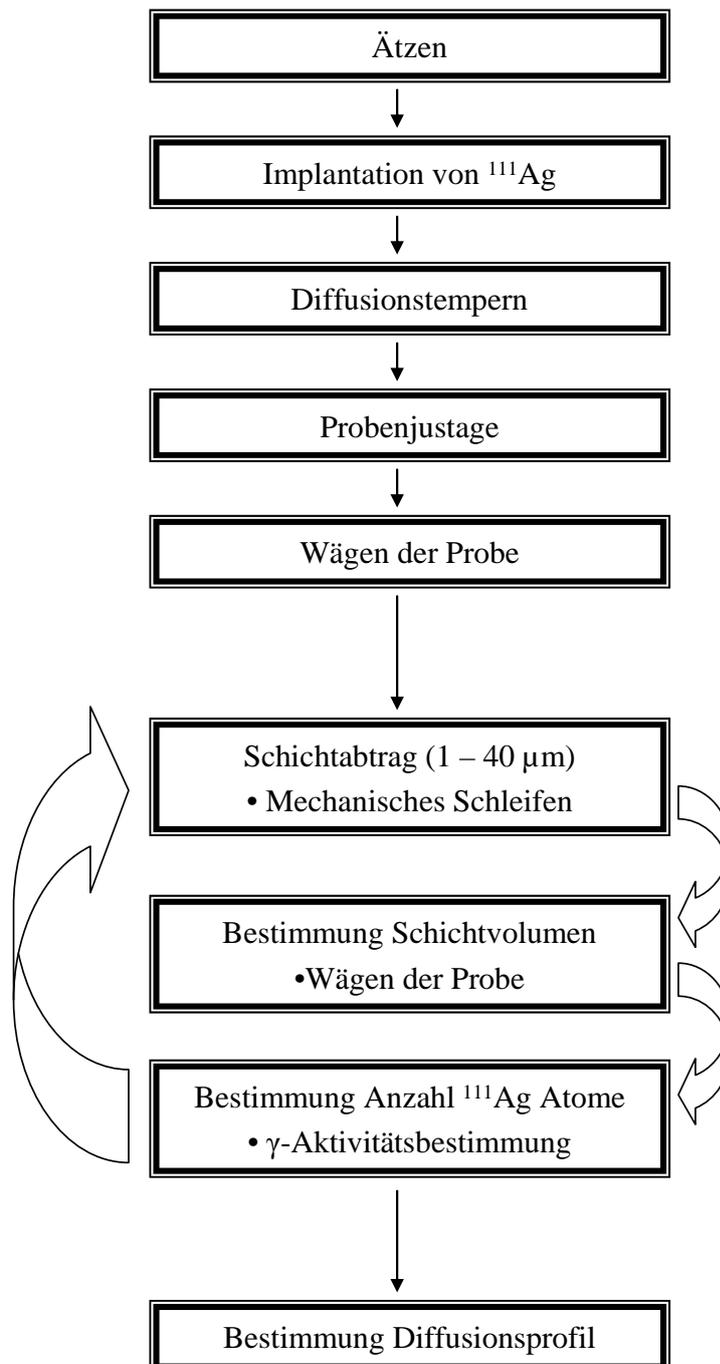


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf eines Diffusionsexperiments für den Radiotracer ^{111}Ag .

2.2.1 Probenvorbehandlung

Die Probenoberfläche hat für die Experimente in dieser Arbeit einen deutlichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten des Tracers (siehe Kapitel 4.2.6). Um vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurden bei den in dieser Arbeit diskutierten Experimenten die Proben vor der Implantation nach dem folgenden Verfahren geätzt (bei Abweichungen wird dies im Text erwähnt):

1. Säubern der Probe von Staub und groben Verunreinigungen mit Druckgas (N_2).
2. Ätzen der Probe in 0,25 N Br-Methanol-Lösung für 30 s.
3. Säubern der Probe in Methanol.
4. Ätzen der Probe in 1 N KOH-Methanol-Lösung.
5. Säubern der Probe in Methanol.
6. Säubern der Probe in Methanol im Ultraschallbad für 150 s.
7. Säubern der Probe in Methanol- H_2O (1:1).
8. Spülen der Probe in Azeton und anschließendes Trocknen.

Der eigentliche Ätzprozess fand im Br-Methanol-Bad (2.) statt. Dabei blieben jedoch Te-Verunreinigungen an der Oberfläche zurück, die durch das Ätzen in KOH-Methanol (4.) entfernt wurden. Bei dem Ätzvorgang wurden ca. 3,4(4) μm der Probenoberfläche abgetragen. Diese Ätzmethode hatte sich bereits bei der Präparation von Proben für Photolumineszenzmessungen bewährt [41]. Durch diese Vorbehandlung wurden Defekte, die unter anderem beim Schneiden und Polieren der Proben entstanden sind, entfernt. Dazu gehören Fremdatome und Gitterdefekte wie z.B. Versetzungen. Aufgrund der Aufbewahrung der Probe an der Luft im Zeitraum zwischen Ätzen und Messung konnte eine mögliche Oxidation der Oberfläche jedoch nicht verhindert werden.

2.2.2 Implantation des Radiotracer

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Diffusion der Gruppe IB Elemente Ag und Cu untersucht. Dazu wurden die Isotope ^{111}Ag ($T_{1/2} = 7,5$ d [42]) und ^{67}Cu ($T_{1/2} = 2,6$ d [42]) mit Energien von 80 keV bzw. 60 keV in eine Stirnfläche der Proben implantiert. Für die Implantation der Isotope standen der Massenseparator ISOLDE (CERN) [43] und der Massenseparator des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik in Bonn zur Verfügung. Bei der Implantation an ISOLDE wurden die Isotope ^{111}Ag und ^{67}Cu vor Ort durch Beschuss eines geeigneten Targets (z.B. UC) mit einem GeV-Protonenstrahl erzeugt. Dabei werden Isotope durch Spallations-, Spaltungs- oder Fragmentationsreaktionen des Urans erzeugt. Die Isotope werden dann ionisiert, beschleunigt und massensepariert. Für Implantationen am Massenseparator in Bonn wurde ^{111}Ag durch eine Neutroneneinfangsreaktion von ^{110}Pd am Reaktor Geesthacht produziert. Durch die Implantation wurden Flächenkonzentrationen bis $Q \approx 10^{13}$ Atome cm^{-2} für ^{111}Ag und bis $Q \approx 10^{12}$ Atome cm^{-2} für ^{67}Cu implantiert. Bei einer homogenen Verteilung über das gesamte Probenvolumen entspricht dies einer Konzentration von maximal $2 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ für Ag und $2 \cdot 10^{13} cm^{-3}$ für Cu (bei 0,8 mm Probendicke). Um höhere Konzentrationen zu erreichen, wurde vor der Implantation ein bis zu 30 nm dicker Ag-Film (Cu-Film) auf die Vorderseite der Probe aufgedampft. Typische Implantationsprofile wurden mit Trim91 [44] berechnet und sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

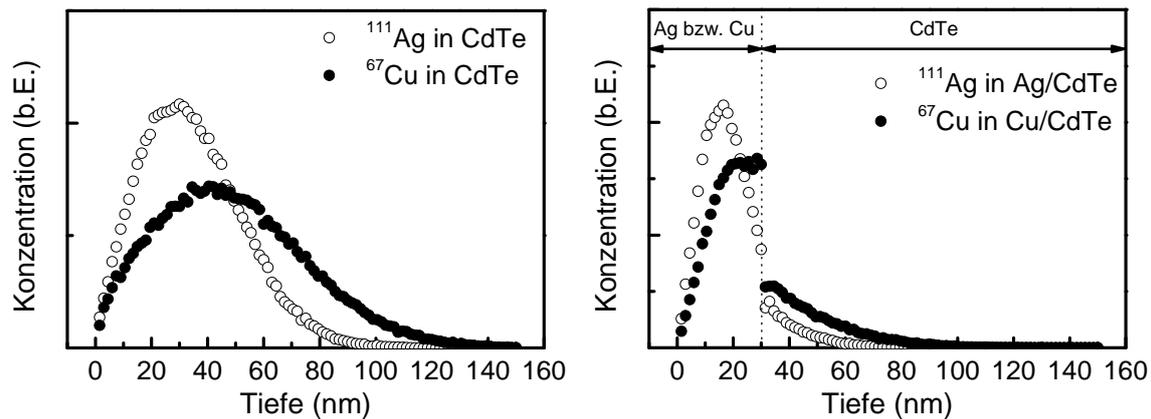


Abbildung 2.3: Implantationsprofile von ^{111}Ag und ^{67}Cu mit einer Implantationsenergie von 80 keV in CdTe (links) und CdTe mit einem 30 nm dicken Metallfilm (rechts).

Bei der Implantation in CdTe ohne Metallfilm (Abbildung 2.3.a) ergab sich bei 80 keV Implantationsenergie eine mittlere Eindringtiefe von 34 nm für ^{111}Ag und eine Profilbreite von 18 nm (halbe Breite des Profils bei der Hälfte der maximalen Höhe) bzw. 48 nm Eindringtiefe und 26 nm Profilbreite für ^{67}Cu . Verglichen mit der Eindringtiefe der untersuchten Diffusionsprofile ($>100 \mu\text{m}$) war die Implantationstiefe vernachlässigbar, so dass die ^{111}Ag -Verteilung (bzw. ^{67}Cu) zu Beginn der Diffusion als δ -Profil bei $x=0$ angenommen werden kann. Wurde die CdTe-Probe vor der Implantation mit einem 30 nm Ag-Film (Cu-Film) bedampft, so zeigte sich, dass das Implantationsprofil zum größten Teil innerhalb des Metallfilms lag (Abbildung 2.3.b). Da die Tiefe des Implantationsprofils und des aufgedampften Films klein gegen die typischen Eindringtiefen der Diffusionsprofile ($>100 \mu\text{m}$) waren, kann davon ausgegangen werden, dass nach dem Tempern die Verteilung der stabilen Ag-Atome der Verteilung von ^{111}Ag entspricht. Auch in diesem Fall kann die Verteilung von Ag vor der Diffusion als δ -Profil bei $x=0$ approximiert werden.

2.2.3 Diffusionstempern

Ein bestimmender Faktor bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen ist die definierte Beeinflussung der Stöchiometrieabweichung in CdTe-Proben. Zu diesem Zweck wurden die mit ^{111}Ag implantierten Proben in einer evakuierten ($p < 3 \text{ Pa}$) Quarzglasampulle abgeschmolzen (Volumen $\approx 3 \text{ cm}^3$). Während des Diffusionstemperns wurde ein definierter Partialdruck von Cd oder Te erzeugt, indem eine entsprechende Menge des jeweiligen Metalls in die Ampulle zugegeben wurde. Die Menge des Metalls wurde so bemessen, dass es während des Tempervorgangs nicht komplett verdampft wurde, so dass sich stets der Sättigungsdampfdruck des Metalls einstellte. Die Sättigungsdampfdrücke von Cd und Te als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

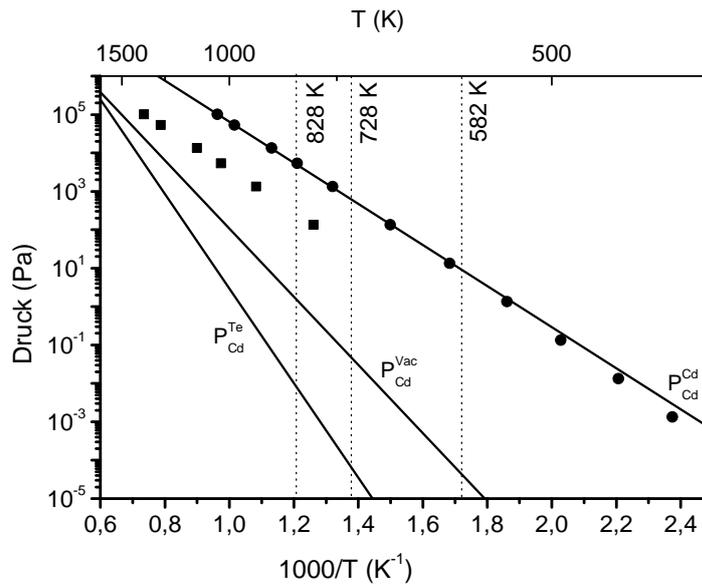


Abbildung 2.4: Sättigungsdampfdruck von Cd (Punkte) und Te (Quadrate) als Funktion der Temperatur nach [45], sowie der Cd-Partialdruck über einer CdTe-Probe bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre, Te-Atmosphäre oder Vakuum (Linien).

Da die Ampulle im kalten Zustand in den Ofen eingeführt wurde, war eine gewisse Zeit notwendig, bis die Ampulle und die Probe die Temperatur des Ofens angenommen hatten. Für diesen Aufwärmvorgang wurden 3 min angenommen, die zur jeweils angegebenen Diffusionszeit addiert wurden. Nach dem Tempern wurde die Probe außerhalb des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Prozess dauerte ebenfalls etwa 3 min, diese Zeit wurde ebenfalls zur jeweils angegebenen Diffusionszeit addiert.

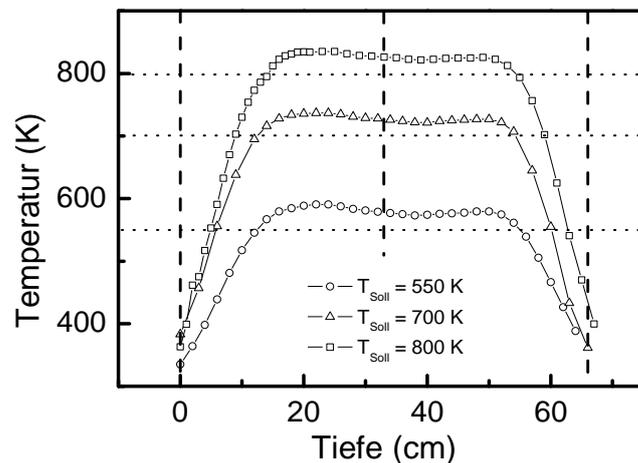


Abbildung 2.5: Temperaturprofil des 5-Zonenofens bei drei verschiedenen Solltemperaturen. Die vertikalen Linien markieren den Anfang, die Mitte und das Ende des Ofens.

Das Diffusionstempern wurde in einem 5-Zonen-Ofen (GERO Typ FZF 40 500) durchgeführt. Durch die getrennt regelbaren Zonen des Ofens sollte ein möglichst homogenes Temperaturprofil erreicht werden. Messungen des Temperaturprofils des Ofens (Abbildung 2.5) zeigten, dass im inneren Bereich (Tiefe ca. 20 – 50 cm) die Temperatur 22 K bis 35 K über der eigentlich eingestellten Solltemperatur (T_{Soll} = 800 K) lag und das Temperaturprofil

nicht ganz konstant war. Dies hatte zur Folge, dass Abweichungen zu den bisherigen Veröffentlichungen [3, 5, 6, 7, 8, 9, 10] bestehen, die mit den Solltemperaturen veröffentlicht wurden.

2.2.4 Messung des Diffusionsprofils

Probenjustage:

Nach dem Diffusionstempern wurde die Probe mit Harz (Technomelt Q 4201) auf einen Probenhalter geklebt und anschließend auf einen kippbaren Stempel gesetzt, der senkrecht über einem rotierenden Schleiftisch mit Schleiffolie angebracht war (Abbildung 2.6).

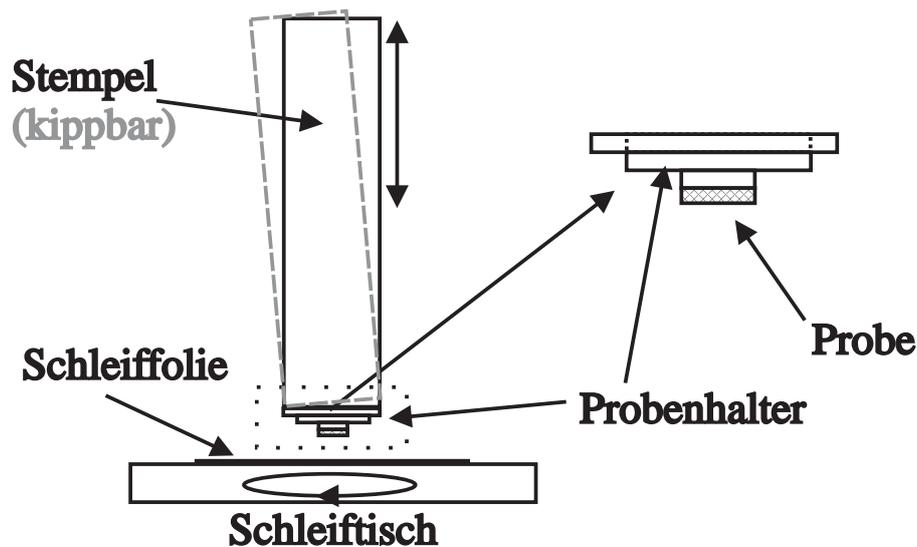


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Schleifapparatur.

Die Probe wurde planparallel zur Schleiffolie justiert, wobei nach der Justage eine Verkipfung verblieb, die im Mittel unter ca. $0,1^\circ$ lag. Dieser Wert wurde abgeschätzt, indem für mehrere Proben die abgetragene Masse bis zum vollständigen Anschliff der Probenoberfläche bestimmt und daraus eine mittlere Verkipfung berechnet wurde.

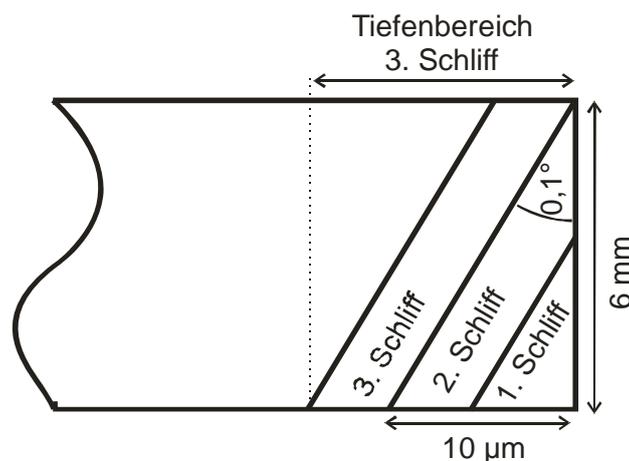


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer verkippten Probe.

Die Problematik einer verkippten Probe wird anhand einer schematischen Darstellung in Abbildung 2.7 erklärt. Es ist zu erkennen, dass noch im 2. Schliff Teile der Oberfläche abgetragen werden. Speziell in einem Bereich dicht unter der Oberfläche ($< \text{ca. } 40 \mu\text{m}$) kann

daher nur eine qualitative Aussage bezüglich der Diffusionsprofile gemacht werden. Außerdem kommt es durch den Schiefeschliff dazu, dass bei jedem Schliff über einen Bereich gemittelt wird, der tiefer ist als die eigentliche Schichtdicke (in Abbildung 2.7 am Beispiel des 3. Schliffs). Bei einer mittleren Verkippung von $0,1^\circ$ ergibt sich damit eine Unsicherheit in der Schichtposition von ca. $10\ \mu\text{m}$.

Schichtabtrag und Konzentrationsbestimmung:

Zum Abtragen der einzelnen Schichten wurde die Probe durch den Stempel auf den rotierenden Schleiftisch gedrückt und abgeschliffen. Die Dicke der abgetragenen Schicht wurde bestimmt durch: i) die Rotationsgeschwindigkeit des Tisches, ii) die Dauer des Schleifens, und iii) die Art und Körnung der Schleiffolie (Al_2O_3 oder SiC mit einer Körnung von $3\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$). Durch das Schleifen wurden Schichten von $1\ \mu\text{m}$ bis $40\ \mu\text{m}$ abgetragen, der Abrieb wurde dabei durch die Zugabe von Öl gebunden.

Nach jedem Schliff wurde der Probenhalter von Schleifrückständen gereinigt und der gesamte Abrieb in einem verschließbaren Reagenzglas gesammelt. Die γ -Aktivität der abgetragenen Schicht wurde in einem Germanium Bohrlochdetektor gemessen und daraus die enthaltene Anzahl der ^{111}Ag -Atome bestimmt. Vor und nach jeder Messung wurde der Probenhalter mit Probe gewogen und der Masseverlust bestimmt. Mit der Dichte von CdTe und der bekannten Fläche der Probe konnte die Dicke der abgetragenen Schicht berechnet werden. Durch Wiederholen des Schichtabtrages wurde die gesamte Probe abgeschliffen.

Zum Wägen der Probe wurde eine Feinwaage (KERN 770-60) mit einer nominellen Genauigkeit von $0,01\ \text{mg}$ benutzt, was einer Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung von $0,06\ \mu\text{m}$ (für einen Probendurchmesser von $6\ \text{mm}$) entspräche. Die tatsächliche Messgenauigkeit für die Schichtdicken wurde jedoch durch Faktoren wie Ölrückstände auf der Probe und Herausbrechen von Splintern an den Probenrändern weiter verringert und wird auf etwa $1\ \mu\text{m}$ geschätzt. Dieser Wert muss zu der Unsicherheit, die von der Verkippung (siehe Probenjustage) verursacht wird, hinzugerechnet werden.

Da die Konzentration der Radiotracer-Atome sich aufgrund des radioaktiven Zerfalls zeitlich ändert, ist es für die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen notwendig, eine Referenzzeit zu definieren. Zu diesem Zweck sind die Konzentrationen in den gezeigten Profilen auf den Endpunkt des Diffusionstemperns bezogen.

Bei den letzten Schliffen einer Probe war das Abtragen dünner Schichten ($< 10\ \mu\text{m}$) nur schwer möglich (Probe beginnt an den Rändern zu brechen). Um die Bereiche unter beiden Oberflächen genau zu untersuchen, wurde einige Proben in der Mitte der Messung vom Probenhalter gelöst, umgedreht, wieder aufgeklebt, erneut justiert und dann von der anderen Seite her abgeschliffen.

3 Diffusion von Defekten in II-VI Halbleitern

Die Gruppe der binären II-VI Halbleiter umfasst chemische Verbindungen der Form A-B, wobei A für ein Element der Gruppe IIB steht, während B aus der Gruppe VIB stammt. Die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter CdTe und ZnTe besitzen beide ein Kristallgitter mit Zinkblendestruktur. Die Zinkblendestruktur ist in Abbildung 3.1 am Beispiel von CdTe dargestellt. Bei der Zinkblendestruktur ist jedes Cd-Atom tetraedrisch an vier Te-Atome gebunden und umgekehrt. Das Cd- wie auch das Te-Untergitter bilden dabei jeweils für sich ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Für CdTe ist die Gitterkonstante $a = 6,481 \text{ \AA}$ [46].

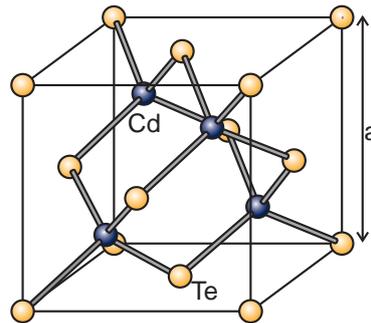


Abbildung 3.1: Zinkblendestruktur von CdTe.

Es ist bekannt, dass es in der Praxis keinen perfekten Kristall gibt. Schon bei der Zucht von CdTe-Kristallen treten nicht zu vermeidende Defekte auf, wie z.B. der Einbau von Fremdatomen, metallische Einschlüsse von Te (oder Cd), Versetzungen oder Korngrenzen. Diese Defekte können noch auf falsche Behandlung bei der Zucht oder der anschließenden Handhabung der Kristalle zurückgeführt werden und sind zumindest theoretisch vermeidbar. Trotzdem kommt es auch bei einer optimalen Behandlung der Kristalle zur Bildung von intrinsischen Defekten, d.h. einem inkorrekten Einbau von Matrixatomen. Dies erklärt sich dadurch, dass eine perfekte Gitterstruktur ohne jeden Defekt für $T \neq 0$ thermodynamisch ungünstig ist, da jeder Defekt die Entropie des Systems erhöht.

3.1 Defekte und Defektreaktionen in CdTe

In den folgenden Kapiteln werden die für diese Arbeit relevanten Defekte vorgestellt und ihr thermodynamisches Verhalten diskutiert.

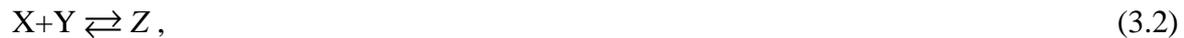
Zur Erzeugung eines Defekts Y in einem isothermen, isobaren System muss dem System Energie zugeführt werden, was zu einer Erhöhung der freien Enthalpie G führt. Für geringe Drücke wird auch oft in guter Näherung die freie Energie F anstatt der freien Enthalpie G benutzt (wenn $P \cdot dV \ll dU - T \cdot dS$ [47]). Andererseits wird durch den entstandenen Defekt die Mischungsentropie des Systems erhöht, so dass sich für das System bei einer Temperatur T ergibt (unter der Annahme, dass die Defektkonzentration klein ist gegenüber der Konzentration der Cd-Matrixatome C_0):

$$\frac{\partial G}{\partial [Y]} = \mu(Y) = \mu_0 + k_B T \ln \left(\frac{[Y]}{C_0} \right) \quad (3.1)$$

Dabei ist $\mu(Y)$ das chemische Potential des Defekts, k_B die Boltzmannkonstante und μ_0 seine Bildungsenergie. Das chemische Potential des Defekts, also die Änderung der freien Enthalpie mit der Konzentration des Defekts Y , setzt sich somit aus den folgenden Beiträgen zusammen:

- μ_0 entspricht der Energie, die nötig ist, um den Defekt zu erzeugen und wird als Bildungsenergie des Defekts $F(Y)$ bezeichnet. Sie beinhaltet unter anderem Beiträge durch die Relaxation des Gitters um den erzeugten Defekt und durch das lokal geänderte Phononenspektrum. $F(Y)$ ist temperaturabhängig und lässt sich als $F(Y) = U(Y) + T \cdot S(Y)$ schreiben.
- Durch die Erzeugung des Defekts ändert sich jedoch die Anzahl der möglichen Verteilungen der Atome und Defekte im System, was eine Erhöhung der Mischungs-Entropie zur Folge hat. Der Term $k_B T \cdot \ln\left(\frac{[Y]}{C_0}\right)$ repräsentiert die durch die geänderte Mischungsentropie hervorgerufene Änderung in der freien Enthalpie.

Solange kein thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt wird, ist jeder Defekt durch ein eigenes chemisches Potential bestimmt. Ist das System jedoch bezüglich einer Defektreaktion im Gleichgewicht, so ergeben sich daraus Zwangsbedingungen für die chemischen Potentiale der beteiligten Defekte [48]. So folgt z.B. aus der Reaktion



dass

$$\mu(X) + \mu(Y) = \mu(Z) \quad (3.2a)$$

gilt.

Handelt es sich bei dem betrachteten Defekt um einen Donator (oder Akzeptor), der verschiedene Ladungszustände annehmen kann, so wird dies durch die Reaktion



berücksichtigt und es ergibt sich für die chemischen Potentiale

$$\mu(Y^0) = \mu(Y^+) + \mu(e^-). \quad (3.4)$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind die Gruppe IB Elemente (hier als Beispiel Ag) in CdTe. In den folgenden Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 werden die in dieser Arbeit berücksichtigten Defekte und ihr thermodynamisches Verhalten diskutiert. Dabei wird vorab von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, die zur Beschreibung des Systems notwendigen chemischen Potentiale im thermischen Gleichgewicht durch die Gleichung 3.3 und 3.4, sowie die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Defektreaktionen, auf die drei chemischen Potentiale $\mu_F = \mu(e^-)$, $\mu_{Cd} = \mu(Cd_i^0)$ und $\mu_{Ag} = \mu(Ag_i^0)$ zu reduzieren. Dabei ist μ_F die Fermi-Energie, die dem chemischen Potential der Elektronen entspricht. Die Beschreibung ist dabei stark angelehnt an die Arbeit von R. Grill und A. Zappettini [80].

3.1.1 Intrinsic Defekte

In Verbindungshalbleitern wie CdTe kann allein durch ein Über- oder Unterangebot von Cd oder Te während der Zucht bzw. während einer anschließenden thermischer Behandlung eine Stöchiometrieabweichung und somit eine hohe Konzentrationen (bis zu $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ † [49]) intrinsischer Defekte erzeugt werden, die Donator und Akzeptor Eigenschaften aufweisen. In dieser Arbeit relevant sind dabei primär intrinsische Defekte im Cd-Untergitter, da sich die untersuchten Elemente Ag, Cu und Au auf Cd-Gitterplätzen einbauen und da intrinsische Defekte auf dem Te-Untergitter meist eine höhere Bildungsenergie haben [50] (mit Ausnahme des Te-Antisite Defekts‡, dieser erreicht für Te-Sättigung vergleichbare Konzentrationen zu V_{Cd} [49, 51, 62, 80]). Das Te-Untergitter wird daher im Folgenden stets als perfekt angenommen, was auch Cd- oder Te-Antisite-Defekte (Te_{Cd}) ausschließt. Die im Cd-Untergitter relevanten intrinsischen Defekte sind Cd-Leerstellen (V_{Cd}) und interstitiell eingebaute Cd-Atome (Cd_i). Diese Defekte dominieren für Proben nahe der Stöchiometrie und Cd-reichen Proben das Defektspektrum in CdTe. Für Te-reiche Proben und Temperaturen unter 873 K erreicht zusätzlich noch Te_{Cd} Konzentrationen, vergleichbar zu denen von Cd-Leerstellen [62, 80, 49, 51]. Eine Übersicht über mögliche Defekte und Defektkomplexe in II-VI Halbleitern bietet z.B. die Arbeit von G. F. Neumark [52].

In Abbildung 3.2 ist schematisch eine Cd-Leerstelle dargestellt, die aus einem unbesetzten Cd-Gitterplatz besteht.

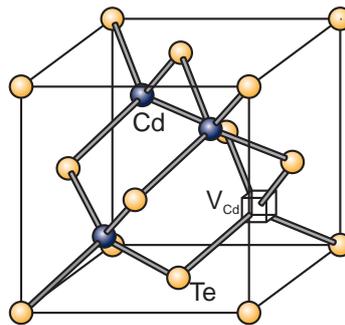


Abbildung 3.2: Lokale Struktur des Cd-Leerstellen Defekts V_{Cd} .

Aus Gleichung (3.1) ergibt sich für die Konzentration der ungeladenen Leerstellen:

$$\left[V_{\text{Cd}}^0 \right] = C_0 \exp\left(\frac{-\mu_{\text{Cd}} - F(V_{\text{Cd}})}{k_B T} \right) \quad (3.5)$$

In CdTe ist die Cd-Leerstelle ein zweifach ionisierbarer Akzeptor. Für die Konzentration der z-fach geladenen Leerstellen ergibt sich:

$$\left[V_{\text{Cd}}^{z-} \right] = \left[V_{\text{Cd}}^0 \right] \frac{g_{V_{\text{Cd}}^{z-}}}{g_{V_{\text{Cd}}^0}} \exp\left(\frac{z \cdot \mu_F - \sum_{k=1}^z E(V_{\text{Cd}}^{k-})}{k_B T} \right) \quad (3.6)$$

† Wert für $[V_{\text{Cd}}]$ bei 900 °C in CdTe

‡ ein auf einem Cd-Gitterplatz eingebautes Te-Atom

$E(V_{\text{Cd}}^{k-})$ ist dabei die Ionisierungsenergie des jeweiligen Zustandes und μ_F die Fermi-Energie, beide sind bezogen auf die Valenzbandoberkante. g_{vCd}^{z-} ist der Entartungsfaktor des z-fach ionisierten Zustandes.

Cd-Atome können sich außer auf dem Cd-Untergitter auch auf interstitiellen Plätzen einbauen (vergleiche Abbildung 3.3) und agieren dort als zweifach ionisierbare Donatoren. Da CdTe aus zwei Untergittern besteht, gibt es zwei für diese Arbeit relevante Einbauplätze für ein Cd-Atom: i) in der Mitte eines Te-Tetraeders oder ii) in der Mitte eines Cd-Tetraeders. Beide Plätze unterscheiden sich energetisch geringfügig [53], und für die Cd_i -Konzentration ergibt sich in analoger Weise zu Gleichung 3.5 und 3.6:

$$[\text{Cd}_i^0] = [\text{Cd}_{i,1}^0] + [\text{Cd}_{i,2}^0] \quad \text{mit} \quad [\text{Cd}_{i,j}^0] = C_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Cd}} - F(\text{Cd}_{i,j})}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

bzw. für die geladenen Zustände

$$[\text{Cd}_{i,j}^{z+}] = C_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Cd}}}{k_B T}\right) \frac{g_{\text{Cd}_{i,j}}^{z+}}{g_{\text{Cd}_{i,0}}^0} \exp\left(-\frac{F(\text{Cd}_{i,j}) + \sum_{k=1}^z (E_g - E(\text{Cd}_{i,j}^{k+})) - z\mu_F}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

Dabei entspricht $\text{Cd}_{i,1}$ und $\text{Cd}_{i,2}$ den beiden oben beschriebenen Einbauplätzen, $E(\text{Cd}_{i,1}^k)$ bzw. $E(\text{Cd}_{i,2}^k)$ entspricht der jeweiligen Ionisierungsenergie und E_g ist die Energie der Bandlücke.

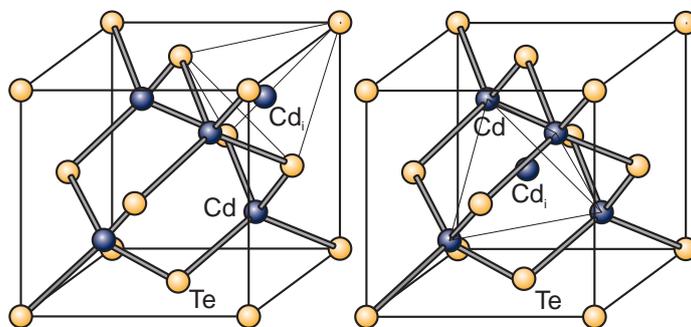


Abbildung 3.3: Lokale Struktur des interstitiellen Cd-Defekts Cd_i . Es gibt zwei mögliche interstitielle Einbauplätze. links: in der Mitte eines Te-Tetraeder und rechts: in der Mitte eines Cd-Tetraeder.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur noch von interstitiellem Cd (Cd_i) gesprochen, ohne die Unterscheidung der beiden Einbauplätze.

3.1.2 Extrinsische Defekte

Für extrinsische Defekte kommen prinzipiell alle Elemente außer den Matrixatomen des untersuchten Halbleiters in Frage. Das größte technologische Interesse besteht jedoch an Elementen, die als flache Akzeptoren oder flache Donatoren agieren, weil diese in erheblichem Maße die Leitfähigkeit von Halbleitern bestimmen. Die Gruppe IB Elemente Ag, Cu und Au sind amphotere Elemente und können sowohl als einfache Donatoren bei

interstitiellem Einbau, wie auch als flache, einfache Akzeptoren (siehe z.B. [54]) bei substitutionellem Einbau wirken. Die Elemente Ag und Cu sind neben Lithium und Natrium stets vorhandene Verunreinigungen in II-VI Halbleitern [12], dabei zeigen sowohl Ag wie auch Cu eine hohe Beweglichkeit bereits bei Raumtemperatur [55, 39].

Für die Konzentration der substitutionell eingebauten Ag-Atome ergibt sich:

$$[Ag_{Cd}^0] = C_0 \exp\left(\frac{\mu_{Ag} - \mu_{Cd}}{k_B T} - \frac{F(Ag_{Cd}) + F(V_{Cd})}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

$$[Ag_{Cd}^-] = [Ag_{Cd}^0] \frac{g_{Ag_{Cd}^-}}{g_{Ag_{Cd}^0}} \exp\left(\frac{\mu_F - E(Ag_{Cd}^-)}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

Hierbei ist anzumerken, dass die Bildungsenergie $F(Ag_{Cd})$ nicht der Energie entspricht, die notwendig ist, um einen Ag_{Cd} Defekt in einem defektfreien System zu erzeugen, sondern sie entspricht der notwendigen Energie, um den Ag_{Cd} Defekt in einem System mit einer bereits vorhandenen Leerstelle zu erzeugen.

Für den Einbau von Ag auf Zwischengitterplätzen stehen ähnlich wie für Cd_i zwei favorisierte Einbauplätze (siehe Abbildung 3.4) zur Verfügung. Für die Berechnung der interstitiellen Ag-Konzentration wird jedoch keine energetische Unterscheidung für die beiden Einbaumöglichkeiten gemacht, da keine Untersuchungen zu den Bildungsenergien der beiden Plätze bekannt sind. Es wird jedoch ein Faktor 2 eingefügt, der die zwei verschiedenen Gitterplätze berücksichtigt. Ähnlich wie Cd_i wirkt auch Ag_i als einfacher Donator und es ergibt sich:

$$[Ag_i^0] = 2C_0 \exp\left(\frac{\mu_{Ag} - F(Ag_i)}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

$$[Ag_i^+] = [Ag_i^0] \frac{g_{Ag_i^+}}{g_{Ag_i^0}} \exp\left(\frac{(E_g - E(Ag_i^+)) - \mu_F}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

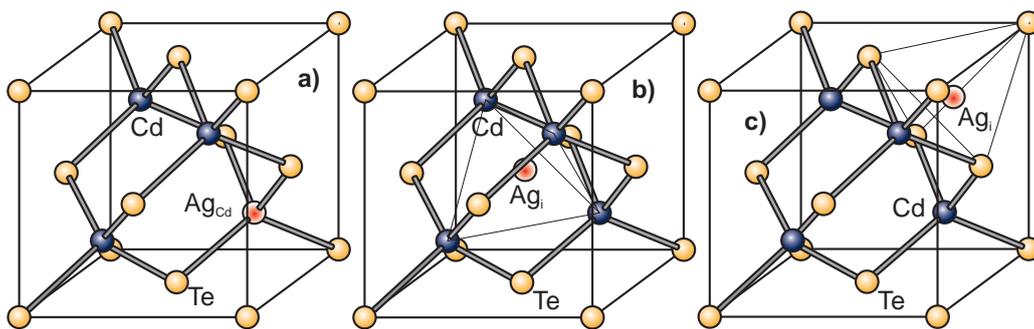


Abbildung 3.4: Lokale Struktur eines extrinsischen Gruppe IB Defekts (am Beispiel von Ag). Es ergeben sich die möglichen Strukturen: a) Einbau auf dem Cd-Untergitter, b) interstitieller Einbau in der Mitte eines Cd-Tetraeders und c) interstitieller Einbau in der Mitte eines Te-Tetraeders.

3.1.3 Defektreaktionen und Erhaltungsgrößen

Die in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen Defekte können untereinander wechselwirken. Bei dieser Wechselwirkung können substitutionelle Defekte in interstitielle Defekte umgewandelt werden (und umgekehrt), und es können Defekte vernichtet oder erzeugt werden. Die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen werden durch die folgenden drei Reaktionen beschrieben:

Dissoziative Reaktion:

Bei dieser Reaktion, wie sie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, besetzt ein Ag_i -Atom eine Cd-Leerstelle und wird so zu Ag_{Cd} entsprechend der Reaktionsgleichung:



Die Reaktion wurde hier für die neutralen Defekte angegeben, kann aber auch mit einer Kombination geladener Defekte stattfinden. Wird ein lokales thermisches Gleichgewicht bezüglich dieser Reaktion angenommen, so ergibt sich für die Konzentrationen der beteiligten Defekte und für die Beziehung ihrer chemischen Potentiale:

$$[Ag_i^0][V_{Cd}^0] = k_d [Ag_{Cd}^0] C_0 \quad (3.13a)$$

$$\mu(Ag_i^0) + \mu(V_{Cd}^0) = \mu(Ag_{Cd}^0) \quad (3.13b)$$

k_d ist eine Proportionalitätskonstante, die weder von μ_{Cd} noch von μ_{Ag} abhängt. Sie lässt sich schreiben als:

$$K_d = 2 \exp\left(\frac{F(Ag_{Cd}) - F(Ag_i)}{k_B T}\right) \quad (3.13c)$$

Bei Einbeziehung geladener Defekte in Reaktion 3.13 ist die entsprechende Proportionalitätskonstante jedoch abhängig von der Fermi-Energie.

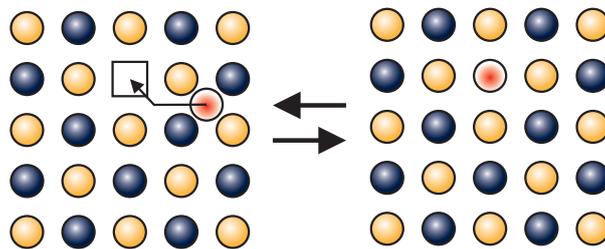


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des dissoziativen Einbaus von Fremdatomen.

Annihilationsreaktion von intrinsischen Defekten:

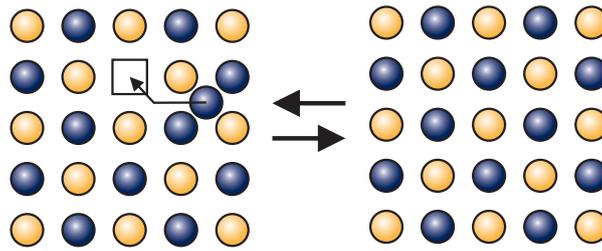


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Annihilation intrinsischer Defekte.

In Abbildung 3.6 ist die Annihilation intrinsischer Defekte schematisch dargestellt. Beim Einbau eines Cd_i -Atoms auf einer Cd -Leerstelle V_{Cd} werden beide intrinsischen Defekte vernichtet und es ergibt sich, analog zur dissoziativen Reaktion:



sowie im lokalen, thermischen Gleichgewicht:

$$[\text{Cd}_i^0][V_{\text{Cd}}^0] = k_a C_0^2 = \text{konstant} \quad (3.14a)$$

$$\mu(\text{Cd}_i^0) + \mu(V_{\text{Cd}}^0) = 0 \quad (3.14b)$$

$$k_a = \exp\left(-\frac{F(V_{\text{Cd}}) + F(\text{Cd}_{i,1})}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{F(V_{\text{Cd}}) + F(\text{Cd}_{i,2})}{k_B T}\right) \quad (3.14c)$$

Kick-out-Reaktion:

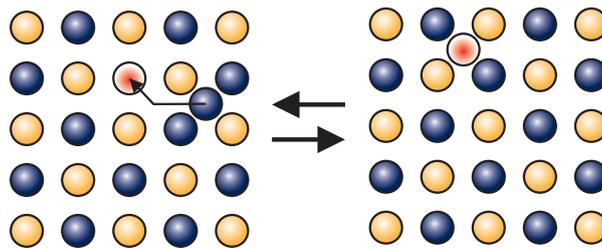


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Kick-out-Mechanismus.

Ein interstitielles Cd -Atom kann sich auch ohne das Vorhandensein einer Cd -Leerstelle wieder auf dem Cd -Gitter einbauen, wenn ein Ag_{Cd} -Atom anwesend ist. In diesem Fall wird das Ag_{Cd} -Atom durch das Cd_i -Atom von seinem Gitterplatz verdrängt. Die Kick-out-Reaktion, die schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt ist, lässt sich schreiben als:



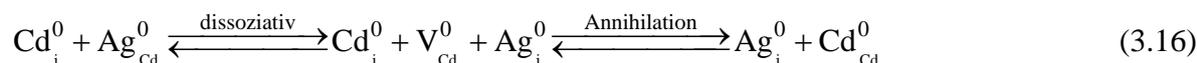
und im lokalen, thermischen Gleichgewicht, ergibt sich:

$$[Cd_i^0][Ag_{Cd}^0] = k_k C_0 [Ag_i^0] \quad (3.15a)$$

$$\mu(Cd_i^0) + \mu(Ag_{Cd}^0) \rightleftharpoons \mu(Ag_i^0) \quad (3.15b)$$

$$k_k = \exp\left(\frac{F(Ag_i) - F(Ag_{Cd}) - F(V_{Cd})}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{-F(Cd_{i,1})}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-F(Cd_{i,2})}{k_B T}\right) \right) \quad (3.15c)$$

Die drei beschriebenen Reaktionen (3.14, 3.13 und 3.15) sind jedoch nicht linear unabhängig, d.h. jede der drei Reaktionen lässt sich als Hintereinanderausführung der jeweils anderen beiden Reaktionen schreiben. Die Kick-out Reaktion z.B. lässt sich schreiben als:



Entsprechend sind auch die Reaktionskonstanten miteinander verknüpft und es gilt:

$$k_a = k_k k_d \quad (3.16a)$$

Für das Verhältnis von Ag_{Cd} zu Ag_i ergibt sich unter der Annahme eines lokalen, thermischen Gleichgewichtes und unter Zuhilfenahme von Gl. 3.13 und 3.14:

$$\frac{[Ag_{Cd}^0]}{[Ag_i^0]} = \frac{\sqrt{k_k}}{\sqrt{k_d}} \sqrt{\frac{[V_{Cd}^0]}{[Cd_i^0]}} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{F(Ag_i) - F(Ag_{Cd})}{k_B T} - \frac{\mu_{Cd} + F(V_{Cd})}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

Wird das Verhältnis ionisierter Defekte betrachtet, so kommt multiplikativ noch ein Term $f(\mu_F)$ hinzu, der von der Fermi-Energie und den Ionisierungs-Energien $E(Ag_{Cd})$ und $E(Ag_i)$ abhängt.

Das Verhältnis zwischen substitutionell und interstitiell eingebauten Ag-Atomen wird somit bestimmt durch:

- Die Differenz zwischen den Bildungsenergien von Ag_i und Ag_{Cd} . Somit ist $F(Ag_i) - F(Ag_{Cd})$ ein Maß für die Stabilität der Ag-Atome auf dem Cd-Untergitter.
- Das chemische Potential von Cd, erhöht um die Bildungsenergie der Cd-Leerstelle: $\mu_{Cd} + F(V_{Cd})$. Somit ist in Cd-reichen Proben anteilmäßig mehr Ag interstitiell eingebaut als in Te-reichen Proben.
- Die Lage des Fermi-Niveaus und die Ionisationsenergien von Ag_i und Ag_{Cd} .

Zur Vereinfachung des folgenden Formalismus sei definiert:

$$\Delta F_{Ag} := \frac{F(Ag_i) - F(Ag_{Cd})}{k_B T} \quad (3.18)$$

$$n_i = p_i = \frac{2}{h^3} (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{\frac{-E_G}{2k_B T}} \quad (3.19)$$

$$n = n_i \exp\left(\frac{\mu_F - \mu_{F,i}}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

$$p = p_i \exp\left(\frac{-\mu_F + \mu_{F,i}}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

$\mu_{F,i}$ und n_i entsprechen der Fermi-Energie und der Leitungselektronendichte des defektfreien Halbleiters, und p_i der entsprechenden Löcherkonzentration.

Entsprechend der drei noch frei wählbaren chemische Potentiale μ_{Ag} , μ_{Cd} und μ_F können drei Erhaltungsgrößen definiert werden, deren Konzentration sich nicht durch die Defektreaktionen ändert:

Die Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$:

Unter einem stöchiometrischen CdTe-Kristall versteht man einen Kristall, der gleich viele Cd- wie Te-Atome enthält. Als Stöchiometrieabweichung versteht man den Wert x für einen $Cd_{1+x}Te_{1-x}$ Kristall. Betrachtet man zudem die in Kapitel 3.1.1 gemachte Annahme eines perfekten Te-Untergitters, so ergibt sich als Bedingung für einen stöchiometrischen Kristall die gleiche Konzentration von interstitiellen Cd-Atomen wie von nicht mit Cd-Atomen besetzten Cd-Gitterplätzen. Die Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ wird dann definiert als:

$$[\Delta C] = [Cd_i] - [V_{Cd}] - [Ag_{Cd}] \quad (3.22)$$

Die jeweiligen Konzentrationen der Defekte ohne die Angabe eines Ladungszustandes bezeichnen dabei immer die Summe über alle Ladungszustände, und eine stöchiometrische Probe entspricht $[\Delta C] = 0$.

Ag-Gesamtkonzentration $[Ag]$:

Die Gesamtkonzentration aller Ag-Atome $[Ag]$, d.h. die Summe über alle Einbauplätze und Ladungszustände, wird ebenfalls nicht durch die oben aufgeführten Reaktionen geändert, da die Defektreaktionen nur den Einbauplatz der Ag-Atome ändern.

$$[Ag] = [Ag_i] + [Ag_{Cd}] \quad (3.23)$$

Ladungsdichte:

Die lokale Ladungsdichte ρ lässt sich als dritte Erhaltungsgröße schreiben als:

$$\rho = n - p + [Ag_{Cd}^-] - [Ag_i^+] + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] - [Cd_i^+] - 2[Cd_i^{2+}] \quad (3.24)$$

Während die Ag-Gesamtkonzentration und die Stöchiometrieabweichung durch die experimentellen Randbedingungen festgelegt sind, kann bezüglich der Ladungsdichte allgemein angenommen werden, dass die gesamte Probe neutral ist. Die lokale Ladungsdichte kann dann mit Hilfe der Poissongleichung

$$\rho = \frac{k_B T \epsilon \epsilon_0}{e^2} \frac{d^2}{dx^2} \mu_F \quad (3.24a)$$

bestimmt werden. Dies bedeutet, dass bei bekannten Profilen von μ_{Ag} und μ_{Cd} (bzw. $[\Delta\text{C}]$ und $[\text{Ag}]$) in einer Probe, das Profil von μ_{F} (bzw. ρ) eindeutig bestimmt ist. Obwohl in der Praxis nur zwei der drei chemischen Potentiale μ_{Cd} , μ_{Ag} und μ_{F} frei gewählt werden können, ist es nicht möglich, eines der chemischen Potentiale in einem ausreichend kompakten, analytischen Ausdruck der beiden anderen chemischen Potentiale darzustellen. Daher werden die Konzentrationen der Defekte auch weiterhin als Funktion der drei Potentiale diskutiert.

3.2 Grundlagen der Diffusion

3.2.1 Die Fickschen Gleichungen

Es ist in der Physik wie auch in der Chemie ein bekanntes Phänomen, dass in einem System, in dem die Konzentration einer Komponente Y nicht örtlich konstant ist, sich ein Materiestrom einstellt, der so gerichtet ist, dass er jeden Gradienten im Konzentrationsprofil von Y auszugleichen sucht. Quantitativ wurde dieser Sachverhalt erstmals durch Adolf Fick am Beispiel der Diffusion von Kochsalz in Wasser untersucht [2] und ist als erstes Ficksches Gesetz bekannt:

$$\vec{J}(Y) = -D\vec{\nabla}[Y] \quad \text{bzw. für den eindimensionalen Fall} \quad J_x(Y) = -D\frac{\partial[Y]}{\partial x} \quad (3.25)$$

Dabei ist $\vec{J}(Y)$ die Teilchenstromdichte der Komponente Y, und D der Diffusionskoeffizient, der die Teilchenstromdichte mit dem Konzentrationsgradienten verbindet. Der Diffusionskoeffizient ist i.a. ein Tensor zweiter Stufe, der bei richtiger Wahl der Hauptachsen des Systems Diagonalförmigkeit hat. Für die Diffusion in Festkörpern mit kubischer Kristallstruktur (wie z.B. CdTe) ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Diffusionsrichtung, das heißt, dass die Diagonalelemente alle gleich sind. In nichtkubischen Systemen ist der Diffusionskoeffizient jedoch allgemein richtungsabhängig (z.B. in Zn [56, 57]), so dass die Diagonalelemente ungleich sind.

In vielen Fällen, wie auch in den Experimenten dieser Arbeit, reicht es aus, die Diffusion in nur einer Richtung x zu betrachten, wobei sich D auf ein Skalar reduziert. Unter Ausschluss von Defektreaktionen und unter Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung

$$-\frac{\partial J_x(Y)}{\partial x} = \frac{\partial[Y]}{\partial t} \quad (3.26)$$

ergibt sich mit Gl. (3.25) das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial[Y]}{\partial t} = -\frac{\partial J_x(Y)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial[Y]}{\partial x} \right) \stackrel{D=\text{konst.}}{=} D \frac{\partial^2[Y]}{\partial x^2} \quad (3.27)$$

Die Fickschen Gleichungen sind auf gasförmige, flüssige und feste Systeme anwendbar und bilden die wichtigste Grundlage der Diffusion. Im Folgenden werden die beiden in der Praxis wichtigsten Lösungen des Gleichungssystems (3.27) diskutiert, dabei wird ein ortsunabhängiger Diffusionskoeffizient angenommen.

Diffusion aus einer endlichen Quelle

Betrachtet man ein halbseitig unendliches System, in dem zu Beginn der Diffusion die diffundierende Komponente Y mit einer Flächenkonzentration Q bei $x = 0$ in einer dünnen Schicht lokalisiert ist (δ -Profil), so ergibt sich das Konzentrationsprofil von Y zum Zeitpunkt t zu:

$$[Y]_{x,t} = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.28)$$

Diese Lösung ist anwendbar, wenn die Anzahl der Atome der Komponente Y so gering ist, dass sie vollständig in die Probe eindiffundiert, wenn sich also die Konzentration von Y bei $x = 0$ über die gesamte Diffusionsdauer stetig verringert. Für die in Kapitel 2 beschriebenen Diffusionsmessungen ist die Bedingung einer endlichen Quelle in guter Näherung erfüllt, wenn ^{111}Ag ausschließlich durch Implantation in die Probe eingebracht wird. In diesem Fall ist die Implantationstiefe von ca. 30 nm so gering, dass das Implantationsprofil im Vergleich zu den typischen Eindringtiefen der Diffusionsprofile in dieser Arbeit ($> 100 \mu\text{m}$) als δ -Verteilung bei $x = 0$ betrachtet werden kann. Die implantierte Menge Ag ist so gering, dass sie vollständig in der CdTe-Matrix gelöst werden kann.

Da in der Praxis ein unendlicher Halbraum nicht zu realisieren ist, kann diese Lösung nur angewandt werden, wenn Diffusionszeit und Temperatur so gewählt sind, dass die Komponente Y an der Probenrückseite deutlich geringere Konzentrationen erreicht als an der Probenvorderseite.

Diffusion aus einer unendlichen Quelle

Gilt in einem halbseitig unendlichen System für die Konzentration einer Komponente Y, dass

$$[Y]_{x=0,t \neq 0} = Y_0 \quad \text{sowie} \quad [Y]_{x \neq 0,t=0} = 0, \quad (3.29)$$

so ergibt sich als Lösung von Gl. 3.27:

$$[Y]_{x,t} = Y_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (3.30)$$

mit

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-u^2) du \quad (3.31)$$

Wie im Fall der endlichen Quelle muss auch hier in der Praxis vorausgesetzt werden, dass die Konzentration von Y an der Probenrückseite deutlich geringer ist als an der Vorderseite. Für die Experimente in dieser Arbeit ist eine unendliche Quelle nach Gl. 3.29 nur für niedrige Temperaturen ($T = 528 \text{ K}$), wenn durch zusätzliches Aufdampfen eines Ag-Films die Ag-Flächenkonzentration Q erhöht wird, erreicht, da in diesen Fällen nach dem Diffusionstempern noch ein metallischer Film auf der Probenoberfläche zu erkennen war.

In Abbildung 3.8 sind schematisch die Lösungen von Gleichung 3.27 für eine endliche und eine unendliche Quelle dargestellt. Dabei wird zwischen der analytischen Lösung entsprechend Gl. 3.28 und 3.30 (durchgezogene Linie) und einer numerischen Lösung (Randbedingung: keine Ausdiffusion durch die Oberflächen und endlicher Halbraum) von Gl. 3.27 (Punkte) unterschieden. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss eines endlichen Halbraums sich nur bei hohen Eindringtiefen (bei Diffusionsdauer t_3) bemerkbar macht. Ein weiteres wichtiges Merkmal beider Lösungen ist, dass die Diffusion zu von der Quelle aus monoton fallenden Diffusionsprofilen führt.

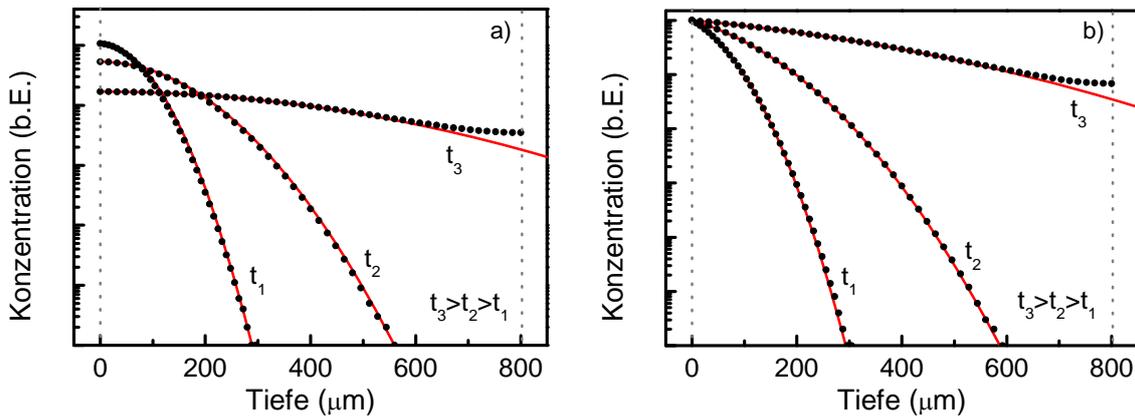


Abbildung 3.8: Lösungen der Gl. 3.27 für eine endliche (a) und eine unendliche (b) Quelle. Punkte entsprechen hier der numerischen Lösung für eine Probe mit endlicher Ausdehnung, während die durchgezogenen Linien (rot) den analytischen Lösungen nach Gl. 3.28 bzw. Gl. 3.30 für den unendlichen Halbraum entsprechen.

3.2.2 Diffusionsmechanismen

Die bisher beschriebenen Grundlagen zur Diffusion in Halbleitern beinhalten keine Aussagen darüber, wie Diffusion auf mikroskopischer Skala abläuft. Im Folgenden werden die am weitesten verbreiteten mikroskopischen Mechanismen der Diffusion in Festkörpern kurz vorgestellt.

Direkter interstitieller Mechanismus:

Beim interstitiellen Mechanismus bewegen sich Atome direkt von einem interstitiellen Gitterplatz zu einem benachbarten interstitiellen Gitterplatz, wie es schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt ist. In verschiedenen Arbeiten wird von einer hohen Diffusivität von Ag in CdTe durch diesen Mechanismus ausgegangen [39, 77, 78]. Im Rahmen dieser Arbeit wird interstitiellen Atomen ein eigener Diffusionskoeffizient entsprechend diesem Mechanismus zugeordnet.

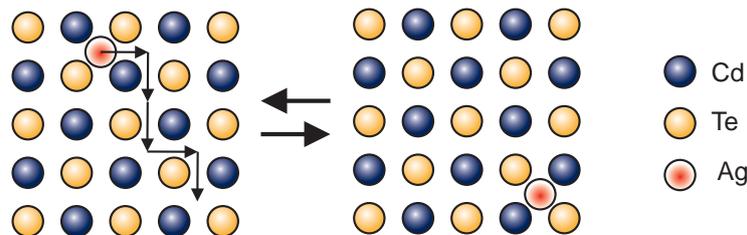


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des direkten interstitiellen Diffusionsmechanismus am Beispiel von Ag.

Beispiele für eine durch diesen Mechanismus dominierte Diffusion sind neben der Diffusion von Ag in CdTe z.B. die Diffusion von Wasserstoff in Halbleitern und Metallen [60]

Direkter Austausch oder Ringmechanismus

Substitutionell eingebaute Atome können sich im Prinzip ohne den Umweg über das interstitielle Gitter oder die Hilfe anderer Defekte in einem Kristall bewegen. Dabei tauschen mehrere Atome zyklisch ihren Platz, wie es in Abbildung 3.10a schematisch dargestellt ist. Der in Abbildung 3.10b dargestellte direkte Austausch zweier benachbarter Atome ist jedoch meist energetisch ungünstig und kann deshalb vernachlässigt werden.

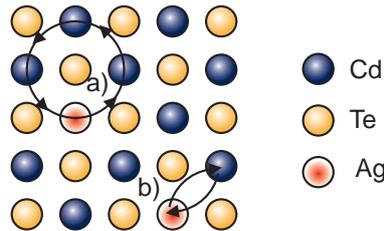


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des a) Ring- bzw. b) Austauschmechanismus am Beispiel Ag.

Leerstellenmechanismus

Im Gegensatz zu den bereits dargestellten Mechanismen handelt es sich beim Leerstellenmechanismus um einen indirekten Mechanismus, bei dem eine Leerstelle als „Vehikel“ für die Diffusion benutzt wird, so dass ein substitutionell eingebautes Atom mit der Leerstelle den Platz tauschen kann. Schematisch ist dieser Mechanismus in Abbildung 3.11 dargestellt. Durch die Einbeziehung einer Leerstelle ist der Diffusionskoeffizient bei diesem Mechanismus abhängig von der Leerstellenkonzentration und somit i.a. vom Ort.

Beispiele für eine durch den Leerstellenmechanismus dominierte Diffusion ist z.B. die Diffusion von Gruppe III Elementen in Ge [58]

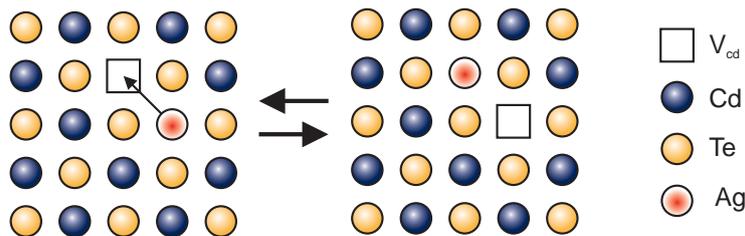


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Leerstellen-Diffusionsmechanismus für Ag.

Diffusion von Leerstellen

Die Leerstellendiffusion in Festkörpern erfolgt, wie in Abbildung 3.12 dargestellt, indem ein Cd_{Cd} -Atom mit einer benachbarten Leerstelle den Platz tauscht. In der Praxis ist die Diffusion von Leerstellen direkt jedoch schwer zu messen (es gibt keine Radiotracer für Leerstellen und auch SIMS, PBS oder NRA können sie nicht identifizieren), so dass Informationen über die Leerstellendiffusion meist indirekt anhand der Diffusion anderer Defekte gesammelt werden [59].

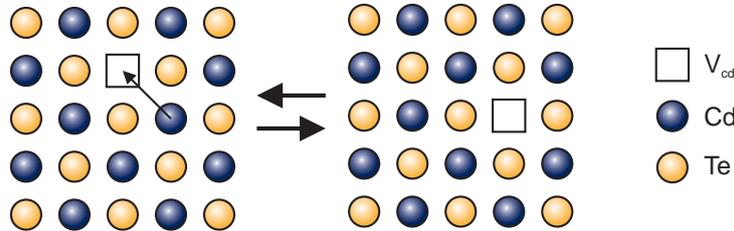


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Diffusion von Leerstellen.

3.2.3 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Der Wechsel eines Defekts Y von einem Gitterplatz zu einem benachbarten ist stets mit einer lokalen Deformation des Gitters verbunden, und zwei benachbarte Gitterplätze sind durch eine Energiebarriere getrennt. Die energetische Differenz in der freien Enthalpie des Sattelpunktes und den Mulden der Energiebarriere wird als freie Wanderungsenthalpie bezeichnet $G = H - TS$. Diese ist klar zu unterscheiden von der Bildungsenthalpie von Defekten. Der Diffusionskoeffizient eines Tracers lässt sich dann schreiben als:

$$D_Y = g a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{G}{k_B T}\right) = g a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{H - TS}{k_B T}\right) = D_{Y,0} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (3.32)$$

Dabei ist a_0 die Gitterkonstante, g ist ein Faktor, der die Struktur des Gitters sowie die mikroskopischen Details des jeweiligen Diffusionsmechanismus berücksichtigt und v_0 entspricht der Anlauffrequenz. Eine detaillierte Darstellung dazu kann z.B. in den Referenzen [58] und [60] gefunden werden.

3.2.4 Drift von Defekten

Während die Diffusion auf der thermischen Bewegung von Defekten und dem Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten beruht, kann jede Kraft, die auf einen Defekt ausgeübt wird, zu einer gerichteten Bewegung führen. Im Folgenden wird die Drift von Defekten, d.h. die gerichtete Bewegung von geladenen Defekten in einem elektrischen Feld E , diskutiert.

Die durch einen Driftprozess erzeugte Teilchenstromdichte eines z -fach geladenen Defekts Y^z lässt sich beschreiben als:

$$J_{\text{Drift}}(Y^z) = \langle v(Y^z) \rangle [Y^z], \quad (3.33)$$

wobei $\langle v(Y^z) \rangle$ die Driftgeschwindigkeit des Defekts ist, die ihrerseits von dem elektrischen Feld abhängt. Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Relation lässt sich die Driftgeschwindigkeit und damit die durch einen Driftprozess erzeugte Teilchenstromdichte schreiben als:

$$\langle v(Y^z) \rangle = zD(Y^z)E = -zD(Y^z) \frac{\partial \mu_F}{\partial x} \quad (3.34)$$

$$J_{\text{Drift}}(Y^z) = -zD(Y^z) \frac{\partial \mu_F}{\partial x} [Y^z] \quad (3.33a)$$

Die Drift geladener Defekte wird in diesem Zusammenhang analog zur Ladungsträgerdrift behandelt, wie sie z.B. in der Referenz [61] beschrieben wird. Allgemein gilt, dass jeder Defekt für jeden Ladungszustand einen anderen Diffusionskoeffizienten besitzen kann. In dieser Arbeit wird jedoch angenommen, dass der Diffusionskoeffizient nicht von dem Ladungszustand abhängt.

3.3 Numerische Simulation

Im Folgenden wird der Weg zur numerischen Simulation der in dieser Arbeit betrachteten Diffusionsexperimente kurz dargestellt.

Die gesamte Flussdichte eines beliebigen Defekts Y^z in einem Ladungszustand z setzt sich aus einem Diffusionsanteil, entsprechen Gl. 3.25, und einem Driftanteil, entsprechen Gl 3.33, zusammen als:

$$J_{\text{tot}}(Y^z) = \underbrace{-D(Y^z) \frac{\partial}{\partial x} [Y^z]}_{\text{Diffusion}} \underbrace{-zD(Y^z) [Y^z] \frac{\partial \mu_F}{\partial x}}_{\text{Drift}} \quad (3.35)$$

Für einen Donator Y_D oder einen Akzeptor Y_A lässt sich diese Gleichung, unter Einbeziehung aller möglichen Ladungszustände und der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient nicht vom Ladungszustand des Defekts abhängt, vereinfachen zu:

$$J_{\text{tot}}(Y_D) = -D(Y_D) \frac{[Y_D]}{[Y_D^0]} \frac{d}{dx} [Y_D^0] \quad (3.36)$$

$$J_{\text{tot}}(Y_A) = -D(Y_A) \frac{[Y_A]}{[Y_A^0]} \frac{d}{dx} [Y_A^0] \quad (3.36a)$$

Betrachtet man die zeitliche Änderung der Konzentration eines Defekts Y , so setzt sich diese aus einem durch Gleichung 3.35 gegebenen Teilchenzufluss und einem Beitrag, der die Erzeugung bzw. Vernichtung von Defekten entsprechend der Defektreaktionen aus Kapitel 3.1.3 widerspiegelt, zusammen:

$$\frac{\partial [Y]}{\partial t} = \left(\frac{\partial [Y]}{\partial t} \right)_{\text{Diff.}} + \left(\frac{\partial [Y]}{\partial t} \right)_{\text{Reak.}} = - \left(\frac{\partial J_{\text{tot}}(Y)}{\partial x} \right)_{\text{Diff.}} + \left(\frac{\partial [Y]}{\partial t} \right)_{\text{Reak.}} \quad (3.37)$$

Durch Anwendung von Gl. 3.37 auf die in Kapitel 3.1.3 definierten Erhaltungsgrößen wird der Reaktionsterm jedoch Null, da Erhaltungsgrößen per Definition nicht durch die

Defektreaktionen geändert werden. Es kann gezeigt werden, dass sich für die Erhaltungsgrößen ergibt:

$$J([Ag]) = -(D(Ag_i)[Ag_i] + D(Ag_{Cd})[Ag_{Cd}]) \frac{\partial \mu_{Ag}}{\partial x} + D(Ag_{Cd})[Ag_{Cd}] \frac{\partial \mu_{Cd}}{\partial x} \quad (3.38)$$

$$J([\Delta C]) = -(D(Cd_i)[Cd_i] + D(Ag_{Cd})[Ag_{Cd}] + D(V_{Cd})[V_{Cd}]) \frac{\partial \mu_{Cd}}{\partial x} + D(Ag_{Cd})[Ag_{Cd}] \frac{\partial \mu_{Ag}}{\partial x} \quad (3.38a)$$

Unter Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} [Ag_{tot}] = -\frac{\partial}{\partial x} (J([Ag_{tot}])) \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\Delta C] = -\frac{\partial}{\partial x} (J([\Delta C])) \quad (3.39a)$$

ergibt sich ein Differentialgleichungssystem, das numerisch gelöst werden kann, so dass der Verlauf der Erhaltungsgrößen $[\Delta C]$ und $[Ag]$ (bzw. der Potentiale) als Funktion von Zeit und Ort bestimmt werden kann. Die Ladungsdichte wird dabei durch Lösen der Poissongleichung bestimmt (vergleiche Kapitel 3.1.3). Wenn die Erhaltungsgrößen bekannt sind, lässt sich direkt der Verlauf der chemischen Potentiale bestimmen und umgekehrt.

Die numerischen Simulationen dieses Gleichungssystems wurden hauptsächlich durch H. Wolf aus der Arbeitsgruppe von Prof. Wichert vorangetrieben, der ein Programm zur Simulation der Diffusion geschrieben hat und durch verschiedene Rechnungen eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment gezeigt hat [48].

Für die Simulation der Experimente müssen noch die systembestimmenden Randbedingungen festgelegt werden. Es wird im Folgenden angenommen, dass sich die Probenoberfläche im Gleichgewicht mit der externen Atmosphäre, d.h. dem Cd-Partialdruck, befindet. Das chemische Potential des Cd-Dampfdruckes μ_{Cd}^{ext} lässt sich dabei berechnen zu:

$$\mu_{Cd}^{ext} = k_B T \ln \left[P_{Cd} \frac{(2\pi)^{3/2} \hbar^3}{m_{Cd}^{3/2} \cdot (k_B T)^{5/2}} \right] \quad (3.40)$$

Der Cd-Dampfdruck für die drei verschiedenen, in dieser Arbeit benutzten Diffusionsbedingungen (Cd-Atmosphäre, Te-Atmosphäre, Vakuum) ist in Abbildung 2.4 dargestellt und wird in dieser Arbeit wie folgt angenommen:

Cd-Atmosphäre: In diesem Fall wurde ein ausreichend großes Stück metallisches Cd in die Ampulle zugegeben, so dass eine Cd-gesättigte Probe entsteht. Nach M. A. Berding [62] kann P_{Cd} über einer Cd-gesättigten Probe berechnet werden zu:

$$P_{Cd} = 1,44 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-1,06eV}{k_B T}\right) [\text{Pa}] \quad (3.40a)$$

Te-Atmosphäre: Bei dieser Diffusionsbedingung wurde ein Stück metallisches Te in die Ampulle zugegeben. Dies erzeugt eine Te-gesättigte Probe und nach M. A. Berding [62] ergibt sich der Cd-Partialdruck über Te-gesättigtem CdTe zu:

$$P_{\text{Cd}} = 5,98 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-2,44\text{eV}}{k_{\text{B}}T}\right) [\text{Pa}] \quad (3.40\text{b})$$

Vakuum: Diese Diffusionsbedingung ist die bzgl. des Cd-Druckes am schlechtesten definierte Bedingung, da P_{Cd} an der Probenoberfläche in diesem Fall mit von der ursprünglichen Stöchiometrieabweichung der Probe abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Diffusion unter Vakuum, der Cd-Partialdruck über einer stöchiometrischen Probe angenommen, wie er von Grill *et al.* [53] beschrieben wurde:

$$P_{\text{Cd}} = 8,1 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-1,76}{k_{\text{B}}T}\right) [\text{Pa}] \quad (3.40\text{c})$$

3.4 Zusammenfassung Kapitel 3

Für die theoretische Beschreibung von Defekten und deren Diffusion werden in dieser Arbeit die folgenden Annahmen gemacht:

- Das Te-Untergitter wird als perfekt angenommen.
- Es werden nur die Defekte V_{Cd} , Cd_i , Ag_i und Ag_{Cd} berücksichtigt. D.h., es werden keine Defektkomplexe wie Donator-Akzeptor-Paare oder Te-Einschlüsse (bzw. Cd) für die theoretische Beschreibung berücksichtigt. Der mögliche Einfluss solcher Defekte wird jedoch an verschiedenen Stellen in dieser Arbeit diskutiert.
- Die Probenoberfläche ist im Gleichgewicht mit dem externen Cd-Partialdruck.
- Es wird ein lokales, thermisches Gleichgewicht bezüglich der berücksichtigten Defektreaktionen angenommen.
- Die Defektkonzentrationen sind klein gegen die Konzentration der Cd-Matrixatome.
- Für Ag_i -Atome wird kein Unterschied zwischen den beiden interstitiellen Einbauplätzen gemacht.

Die Konzentrationen der berücksichtigten Defekte lassen sich (am Beispiel von Ag_i) thermodynamisch beschreiben durch ihre chemischen Potentiale (μ_{Ag}), die Bildungsenergien der Defekte ($F(\text{Ag}_i)$) und ihre Ionisationsenergien ($E(\text{Ag}_i^+)$).

Die Teilchenstromdichte bei der Diffusion von Defekten setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einem Diffusionsanteil und einem Driftanteil. Der Diffusionsanteil wird durch die Fickschen Gleichungen (Gl. 3.25 und 3.27) beschrieben und repräsentiert den durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Teilchenfluss. Der Driftanteil stellt die gerichtete Bewegung von geladenen Defekten in einem elektrischen Feld dar. Dieses Feld wird durch die Ladung der verschiedenen Defekte und deren Verteilung erzeugt.

Die Randbedingungen für das chemische Potential von Cd an den Probenoberflächen lässt sich durch Gleichung 3.40 aus dem Cd-Partialdruck berechnen, der als der Cd-Dampfdruck über einer Cd-gesättigten (Cd-Atmosphäre), einer Te-gesättigten (Te-Atmosphäre) oder einer stöchiometrischen (Vakuum) CdTe-Probe angenommen wird.

Aus der Literatur sind verschiedene, für die Beschreibung der Defektkonzentrationen notwendige, thermodynamische Größen bekannt. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht verschiedener aus der Literatur bekannter thermodynamischer Größen.

	Cd _i [53]	V _{Cd} [53]	Ag _{Cd} [54]
U (eV)	0,96; 1,29	3,55	--
S (k _B)	11,1	-5,6	--
E(Y ^{±1})- E(Y ^{±2}) (meV)	0; 210 - 170; 360	50 – 470	107
g1/g0; g2/g0	2; 1	2; 1/3	--

Als freie Parameter, die bei der Anpassung der simulierten Profile an die experimentellen Daten bestimmt werden müssen, verbleiben damit noch:

- Die Diffusionskoeffizienten der berücksichtigten Defekte, wobei angenommen wird, dass $D(\text{Ag}_{\text{Cd}})$ vernachlässigbar klein ist.
- Die Ionisierungsenergie $E(\text{Ag}_i)$ von interstitiellem Ag.
- Die Bildungsenergie der extrinsischen Defekte Ag_{Cd} und Ag_i , wobei vor allem die Differenz ΔF_{Ag} wichtig ist. Abgesehen vom Defektzufluss an der Oberfläche hat nur diese Größe Einfluss auf die Diffusion von Ag.
- Die Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{\text{ini}}]$ zu Beginn der Diffusion.

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

4.1 Bekannte Datenlage

4.1.1 Intrinsische Defekte und die Stöchiometrieabweichung

Die für diese Arbeit wichtigen intrinsischen Defekte in CdTe wurden in Kapitel 3.1.1 vorgestellt. Im Folgenden wird der momentane Forschungsstand in der Literatur bezüglich intrinsischer Defekte in CdTe zusammengefasst.

In CdTe können, wie in den meisten II-VI Halbleitern, durch Variation des externen Partialdruckes der Metallkomponente während des Zuchtprozesses oder einer anschließenden thermischen Behandlung eine Stöchiometrieabweichung und damit hohe intrinsische Defektkonzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [49, 62][§] erreicht werden. Für die Herstellung von hoch-ohmigem CdTe, wie es z.B. für Infrarot-Detektoren verwendet wird, stellt die leichte Erzeugbarkeit intrinsischer Defekte jedoch ein schwerwiegendes technologisches Problem dar [63].

Die erreichbare Konzentration intrinsischer Defekte ist, bedingt durch den Stabilitätsbereich von CdTe bezüglich des externen Cd-Dampfdruckes, begrenzt. Es gibt verschiedene Arbeiten über die Stöchiometrieabweichung und den Stabilitätsbereich von CdTe als Funktion von Temperatur und Cd-Partialdruck, aus denen die maximal erreichbare Stöchiometrieabweichung als Funktion der Temperatur bestimmt werden kann. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse verschiedener Autoren zusammengefasst [64, 65, 80].

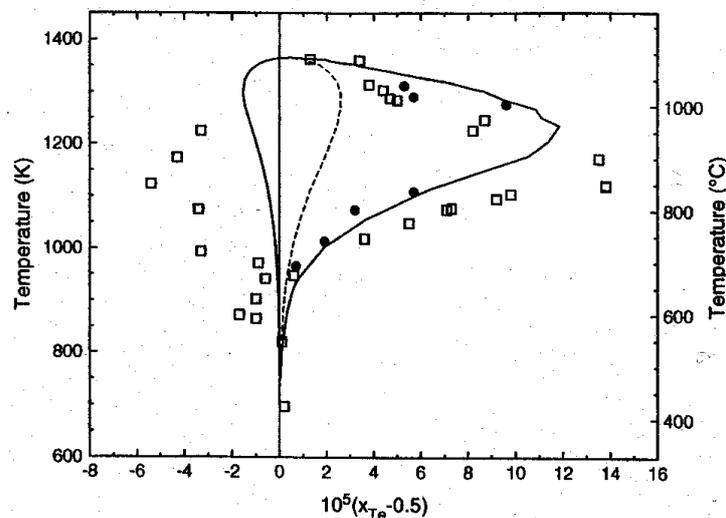


Abbildung 4.1: Zusammenfassung der maximal erreichbaren Stöchiometrieabweichung in CdTe als Funktion der Temperatur, offene Quadrate: [64], Punkte: [65], Linie: [80]. Bild entnommen aus Referenz [80].

Die Stöchiometrieabweichung ist dabei definiert als Te-Überschuss $[\Delta C_{\text{Te}}] = x_{\text{Te}} - 0,5$, wobei x_{Te} definiert ist durch die Zusammensetzung der Probe: $\text{Cd}_{0,5}\text{Te}_{x_{\text{Te}}}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass die maximale Stöchiometrieabweichung zur Te-reichen Seite ($[\Delta C_{\text{Te}}] = x_{\text{Te}} - 0,5 > 0$) bei 1100 - 1200 K erreicht wird ($[\Delta C]_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entsprechend Gleichung 3.22). Für die Cd-reiche Seite ($[\Delta C_{\text{Te}}] = x_{\text{Te}} - 0,5 < 0$) wird das Maximum bei etwa

[§] Wert für $[V_{\text{Cd}}]$ bei 900 °C in CdTe

1300 K erreicht ($[\Delta C]_{\max} \approx 10^{18} \text{ cm}^3$ entsprechend Gleichung 3.22). Des Weiteren ist die Abweichung zur Te-reichen Seite größer als zur Cd-reichen. Für den in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich (550 K – 828 K) ist die erreichbare Stöchiometrieabweichung ($|[\Delta C]_{\max}| < 10^{17} \text{ cm}^3$ entsprechend Gleichung 3.22) deutlich kleiner als die maximal erreichbare.

Als dominierende Defekte in undotiertem CdTe werden in der Literatur im Falle einer Te-reichen Stöchiometrieabweichung die Cd-Leerstelle V_{Cd} und der Te-Antisite Defekt Te_{Cd} vorgeschlagen [62, 80]. Bei 800 K liegen beide Defekte in vergleichbaren Konzentrationen vor. Interstitielles Te kann aufgrund seiner hohen Bildungsenergie vernachlässigt werden [50].

Bei einer Cd-reichen Stöchiometrieabweichung wird nur Cd_i als dominierender Defekt angenommen [62, 80]. Verweise auf Te-Leerstellen oder Cd-Antisite Defekte in vergleichbaren Konzentrationen gibt es in der Literatur nicht.

Die Diffusion von Cd wurde durch Radiotracer Messungen von verschiedenen Gruppen untersucht [66, 67, 68]. Die erhaltenen Werte für den Diffusionskoeffizienten stimmen bei Temperaturen über ca. 1100 K gut überein, für kleinere Temperaturen weichen die Ergebnisse jedoch deutlich von einander ab (vergleiche Abbildung 4.2). Der Diffusionskoeffizient von Cd ist bei 828 K gerade unabhängig von der Stöchiometrieabweichung der Probe, bei 550 K ist er bei Te-Sättigung etwa 7-mal größer als bei Cd-Sättigung.

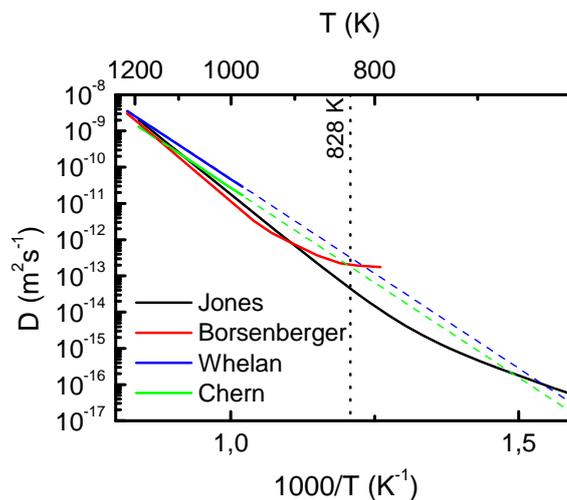


Abbildung 4.2: Zusammenfassung der aus der Literatur bekannten Tracer-Diffusionskoeffizienten für Cd nach E.D. Jones et al. [66], P. M. Borsenberger et al. [68], R. C. Whelan et al. [69] und S. S. Chern et al. [67]. Die gestrichelten Linien stellen Extrapolationen der Messdaten (durchgezogene Linien) dar.

Untersuchungen für die Tracer-Diffusion von Te durch P. M. Borsenberger *et al.* [68] zeigten ein Arrhenius-Verhalten des Diffusionskoeffizienten: bei 828 K ergibt sich ein Diffusionskoeffizient kleiner $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Weiterhin stellten P. M. Borsenberger *et al.* fest, dass der Diffusionskoeffizient von Cd wie der von Te stark abhängig von der ursprünglichen Stöchiometrieabweichung der CdTe-Kristalle ist. Dabei ändert sich der Diffusionskoeffizient von Te bei 828 K von $7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ (Cd-Sättigung) auf $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ (Te-Sättigung). Die Daten zur Tracer-Diffusion von Cd und Te sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Tabelle 2: Übersicht der Arrhenius-Parameter für die Tracer-Diffusion von Cd und Te entsprechend Gleichung 3.32.

Element	H (eV)	D_0 (cm ² s ⁻¹)	Anmerkung	Referenz
Cd	2,67	$3,26 \cdot 10^2$	Cd-Atmosphäre	[67]
Cd	1,38	15,8	Te-Atmosphäre	[67]
Cd	2,67	326	Cd-reiche Probe	[68]
Cd	2,44	15,8	Te-reiche Probe	[68]
Cd	2,07	12,6		[69]
Cd	2,47	50		[66]
Te	1,38	$1,66 \cdot 10^{-4}$	Cd-reiche Probe	[68]
Te	1,42	$8,54 \cdot 10^{-7}$	Te-reiche Probe	[68]

Die Änderung der Verteilung der Stöchiometrieabweichung, wie sie z.B. bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre erfolgt, wird nicht durch die Tracer-Diffusion beschrieben, sondern durch die chemische Selbstdiffusion und durch den chemischen Selbstdiffusionskoeffizient D_Δ . D_Δ ist dabei eine Funktion der Diffusionskoeffizienten aller Defekte, die die Stöchiometrieabweichung bestimmen [70].

Die chemische Selbstdiffusion in CdTe wurde in den Referenzen [72, 73, 74, 75] untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde meist *in situ* die Leitfähigkeit einer CdTe-Probe bei stufenweiser Änderung des externen Cd-Dampfdrucks gemessen (vergleiche Kapitel 2). Eine gute Übersicht über die chemische Selbstdiffusion in CdTe kann z.B. in der Veröffentlichung von M. U. Ahmed und E. D. Jones gefunden werden [71]. Dort werden unter anderem ältere Messungen von K. Zanio [72] sowie von Yu. V. Rud' und K. V. Sanin [73, 74] auf der Basis neuerer Modelle analysiert und ausgewertet. Weitere Untersuchungen finden sich in der Veröffentlichung von R. Grill *et al.* [75]. Allen Untersuchungen ist gemein, dass D_Δ nicht von der ursprünglichen Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{ini}]$ der Probe zu Beginn der Messung abhängt. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Ergebnisse ist in Abbildung 4.3, zusammen mit Ergebnissen dieser Arbeit, dargestellt. Die Temperaturbereiche, bei denen die chemische Selbstdiffusion untersucht wurde, beginnen bis auf wenige Ausnahmen erst bei ca. 873 K, was über der höchsten in dieser Arbeit genutzten Temperatur liegt, so dass die Daten für diese Arbeit extrapoliert werden mussten. Eine Zusammenfassung der Literaturdaten findet sich auch in Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht der Arrhenius-Parameter für die chemische Selbstdiffusion in CdTe entsprechend Gleichung 3.32.

H (eV)	D_0 (cm ² s ⁻¹)	Anmerkung	Referenz
1,15	4		[72]
0,97	1,03	Überarbeitung der Daten von [73, 74]	[71]
1,1	3,7		[73, 74]
1,12	5		[75]

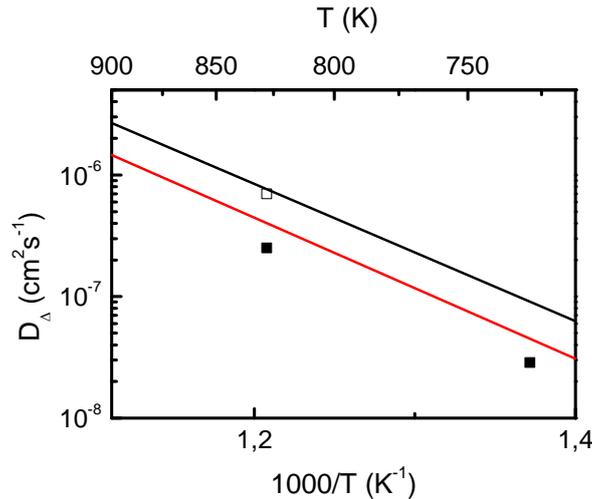


Abbildung 4.3: Zusammenfassung der aus der Literatur bekannten extrapolierten Werte für D_A : schwarz: Grill et al. [75] und Rud und Sanin [73, 74] (im abgebildeten Temperaturbereich fallen diese Werte mit denen von Grill et al. zusammen); rot: Zanio [72], volle Quadrate: die in dieser Arbeit bestimmten Werten für D_A aus der Entwicklung der Verarmungszone; offenes Quadrat: der in dieser Arbeit bei 828 K bestimmte Diffusionskoeffizient von Cd; (vergleiche Kapitel 4.3).

4.1.2 Diffusion extrinsischer Defekte

Die Diffusion von extrinsischen Defekten ist in CdTe für verschiedene Elemente untersucht worden. Übersichten dazu finden sich z.B. in den Referenzen [76], 102, 103]. Im Folgenden werden die aus der Literatur bekannten Daten, die für diese Arbeit wichtig sind, kurz zusammengefasst.

Die Diffusion von Ag in CdTe wurde von verschiedenen Autoren untersucht [39, 77, 78], jedoch haben nur B. O. Wartlick *et al.* [39] die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Ag in CdTe gemessen. Der Diffusionskoeffizient wurde durch Kapazitätstransientenmessungen der Drift von Ag_i^+ für Temperaturen von 290 K bis 350 K bestimmt (vergleiche Kapitel 2).

Mit der gleichen Methode wurde der Diffusionskoeffizient von Ag in CdTe durch I. Lyubomirsky bei 300 K bestimmt [77].

R. Krause-Rehberg hat durch Positronenvernichtungsexperimente das Auffüllen von Cd-Leerstellen während der Ag Eindiffusion in CdTe untersucht und aus diesen Ergebnissen Rückschlüsse auf den Diffusionskoeffizient von Ag bei 300 K gezogen [78].

Eine Zusammenfassung der verschiedenen Ergebnisse ist in Abbildung 4.4 und in Tabelle 4 dargestellt. Dabei zeigt sich eine hohe Diffusivität von Ag schon bei Raumtemperatur im Vergleich zu beispielsweise Au, Hg oder In, die bei 300 K Diffusionskoeffizienten kleiner $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zeigen [102]. Die Autoren gehen für Ag von einer interstitiellen Diffusion aus. Weiter ist in Abbildung 4.4 der aus dieser Arbeit bestimmte Wert von $D(\text{Ag}_i)$ bei 828(7) K eingetragen.

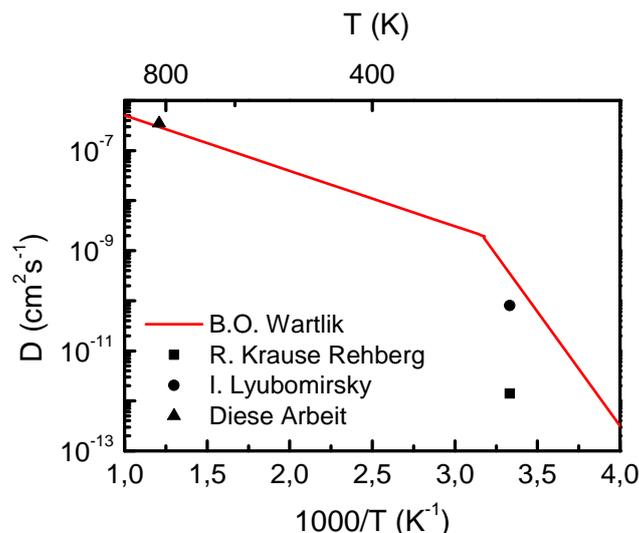


Abbildung 4.4: Zusammenfassung der aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten von Ag in CdTe.

Tabelle 4: Übersicht der Arrhenius-Parameter für Ag in CdTe entsprechend Gleichung 3.32.

H (eV)	D_0 (cm^2s^{-1})	$D(\text{Ag})$ (cm^2s^{-1})	Temperatur (K)	Referenz
0,22	$9 \cdot 10^{-9}$		310 – 340	[39]
0,905	$5,5 \cdot 10^5$		< 310	[39]
		$8 \cdot 10^{-11}$	bei 300	[77]
		$1,4 \cdot 10^{-12}$	bei 300	[78]

Die Diffusion von Ag unter Hg-Atmosphäre in $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ bei 443 K wurde durch H. F. Schaake *et al.* untersucht [79]. Besonders war dabei, dass zu Beginn der Diffusion die Ag-Atome (Tracer $^{110\text{m}}\text{Ag}$) bei $x=0$ lokalisiert waren, nach 7 Tagen die Ag-Konzentration unter den Oberflächen jedoch geringer war als in der Probenmitte. Dieser Effekt wurde durch die Verdrängung von substitutionell eingebauten Ag-Atomen von ihren Gitterplätzen in Hg-reichen Bereichen der Probe (vergleiche Reaktion 3.15 in Kapitel 3.1.3) und dem anschließenden Einbau dieser Ag-Atome in leerstellenreichen Bereichen der Probe (Reaktion 3.13 in Kapitel 3.1.3) erklärt, wobei die Ladungszustände der Defekte nicht berücksichtigt wurden. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit Diffusionsmessungen dieser Arbeit, die die Bildung von Verarmungszonen im Ag-Diffusionsprofil in CdTe nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre zeigen (siehe Kapitel 4.2.1).

R. Grill und A. Zappettini haben 2004 auf Basis des gleichen theoretischen Modells, auf das auch diese Arbeit aufbaut (siehe Kapitel 3), verschiedene „uphill“-Diffusionseffekte, die in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht worden sind, theoretisch diskutiert [80]. So wurde die Abhängigkeit der Konzentration von Donatoren und Akzeptoren von der Fermi-Energie benutzt, um die Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre zu erklären und numerisch zu simulieren. Jedoch wurde, abgesehen von der phänomenologischen Erklärung, keine weitere Diskussion über den Einfluss der thermodynamischen Parameter geführt. Experimentell wurde dabei auf die bereits genannten Daten von H. F. Schaake [79] und auf bereits veröffentlichte Daten dieser Arbeit [5] Bezug genommen.

In Kapitel 3 wurde diskutiert, dass bei der Diffusion in Halbleitern die Drift von geladenen Defekten berücksichtigt werden muss. Untersuchungen zum Einfluss einer Driftkomponente, erzeugt durch interne elektrische Felder, auf die Diffusion eines Defekts wurden für

verschiedene Elemente und in verschiedenen Halbleitern beschrieben [81, 82, 83, 84]. Dabei wurde von verschiedenen Autoren auch eine „uphill“-Diffusion beobachtet. Zwei Veröffentlichungen, bei denen sich besonders ausgeprägte Effekte zeigen, werden im Folgenden beschrieben:

Von L. Svob und Y. Marfaing [83] wurde gezeigt, dass es bei der Diffusion von Li in CdTe zu einer starken Beeinflussung der Form des Diffusionsprofils durch die Wechselwirkung mit dem durch Li selbst erzeugten elektrischen Feld kommt (siehe Abbildung 4.5). Erklärt wird dieses Verhalten durch den amphoter Charakter von Li in CdTe, wobei die beiden Konfigurationen eine deutlich unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit haben. Dies führt zu einem zweikomponentigen Diffusionsprofil mit einer schnellen (interstitiellen) Komponente A und einer langsamen (substitutionellen) Komponente B (siehe Abbildung 4.5). Die Konzentration der langsamen Komponente B ist im oberflächennahen Bereich ($< 1,5 \mu\text{m}$) deutlich höher als die der schnellen Komponente, so dass die schnelle Komponente durch das von der langsamen Komponente erzeugte Feld so stark beeinflusst wird, dass es zur Bildung eines lokalen Minimums im Li-Profil (Komponente C in Abbildung 4.5) kommt. Alle Li-Defekte wurden dabei als geladen angenommen. Die Eindringtiefe der dabei untersuchten Diffusionsprofile ist mit einigen μm jedoch deutlich geringer als die in dieser Arbeit untersuchten Profile.

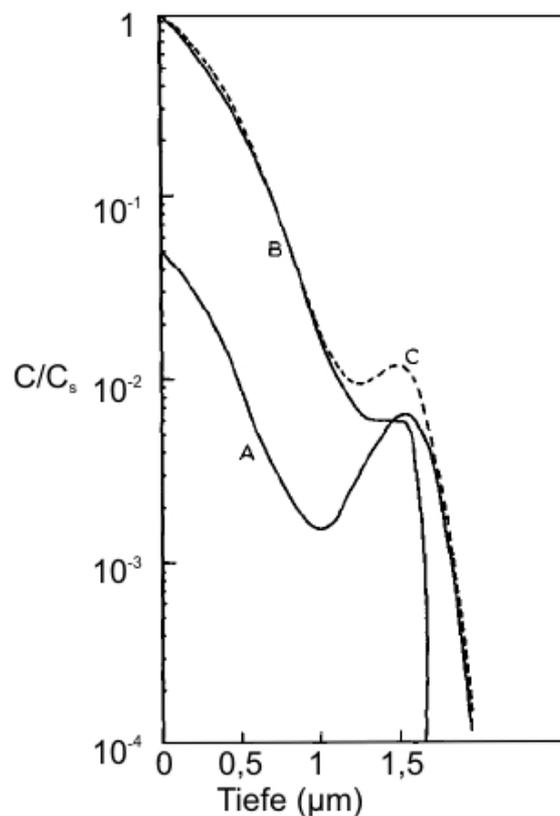


Abbildung 4.5: Diffusion von Li in CdTe bei 623 K für 17 min [83]: A) schnell diffundierende interstitielle Komponente, B) langsame substitutionelle Komponente, C) Gesamtkonzentration.

Die Diffusion geladener Defekte durch einen ortsfesten p-n Übergang und die dabei auftretenden Drifteffekte wurde von P. J. Anthony theoretisch diskutiert [84] (Abbildung 4.6) und anhand der Diffusion des Donators Schwefel in (Al,Ga)As durch SIMS Messungen

verifiziert (Abbildung 4.7). Wenn die durch das elektrische Feld des p-n Übergangs erzeugte Drift entgegen dem Diffusionsfluss, der durch den Gradienten der Li-Verteilung vor dem p-n Übergang erzeugt wird (entsprechend Gleichung 3.25), gerichtet ist, kommt es zu einer Erhöhung der Li-Konzentration vor dem p-n Übergang (siehe Abbildung 4.6 linkes Bild). Sind Feld und Fluss gleichgerichtet, kommt es zu einer Verringerung der Konzentration (siehe Abbildung 4.6 rechtes Bild), jeweils relativ zur Diffusion von ungeladenen Defekten (gestrichelte Linie). Es wurde dabei angenommen, dass der p-n Übergang durch einen immobilen Donator (gepunktete Linie) erzeugt wird und bei $x = 0$ lokalisiert ist.

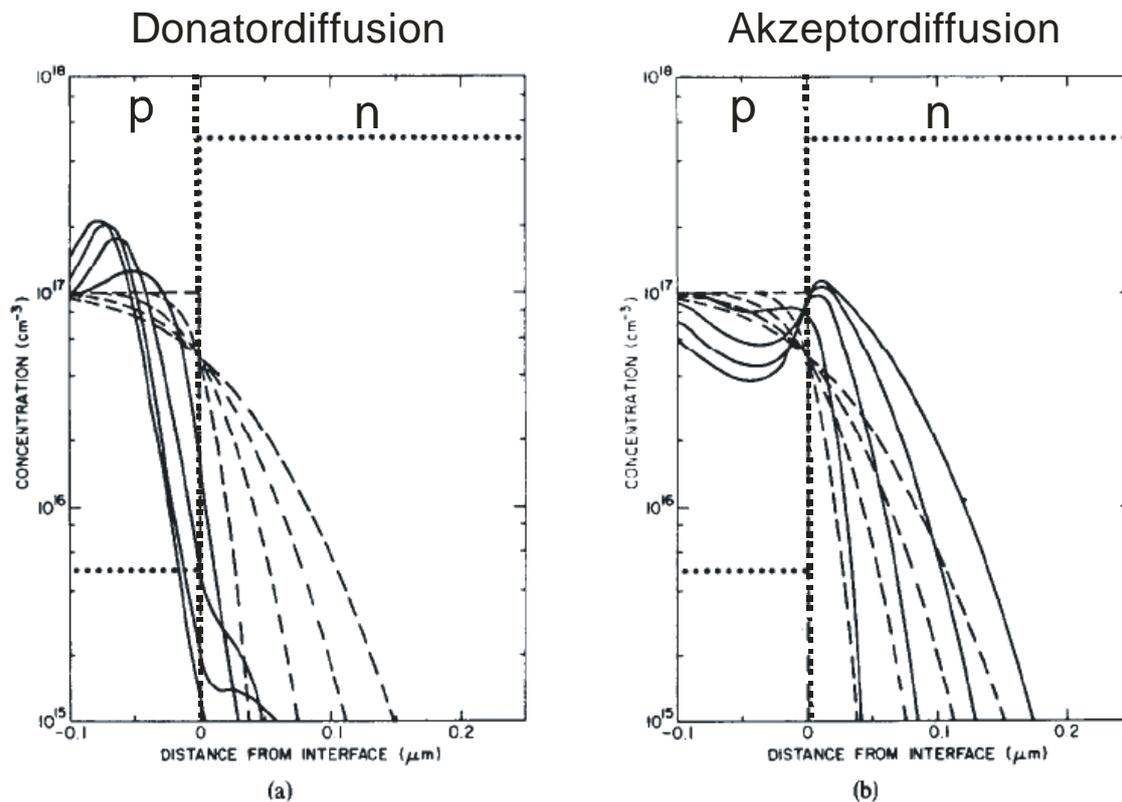


Abbildung 4.6: Simulationen zur Diffusion durch einen p-n Übergang von P. J. Anthony [84]: (a): Diffusion eines Donators, (b): Diffusion eines Akzeptors. Die Konzentration des ortsfesten Donators, der den p-n Übergang erzeugt, ist als gepunktete Linie eingezeichnet, die durchgezogenen Linien beschreibt die zeitliche Entwicklung der Diffusion eines geladenen Defekts, die gestrichelte Linie zeigt als Referenz die Diffusion eines ungeladenen Defekts.

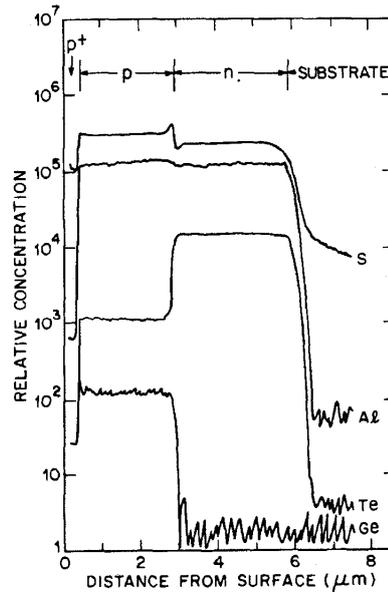


Abbildung 4.7: SIMS Messungen der Schwefel-Verteilung (S) in (Al,Ga)As [84]. Te und Ge dienen als immobile Marker für den p-n Übergang. Es ist deutlich die erhöhte Schwefel Konzentration auf der p Seite und die reduzierte S Konzentration auf der n Seite des Übergangs zu erkennen.

4.2 Experimentelle Daten

Im Folgenden werden die experimentellen Daten vorgestellt, die sich mit dem Einfluss der Verteilung der intrinsischen Defekte auf die Diffusion von Ag in CdTe befassen. Diese Daten werden in Kapitel 4.3 auf Basis des theoretischen Modells, das in Kapitel 3 vorgestellt wurde, diskutiert.

4.2.1 Diffusion von Ag für verschiedene Cd-Partialdrücke

Die Diffusion von Ag in CdTe zeigt eine starke Abhängigkeit vom externen Cd-Partialdruck während des Diffusionsprozesses. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.8 die Profile von Ag nach der Diffusion bei 828(7) K (800 K für CdTe#3) für 60 min unter Cd-Atmosphäre (CdTe1013), Vakuum (CdTe#3) und Te-Atmosphäre (CdTe1015) dargestellt. Dabei kann, wie in Kapitel 3.3 erläutert, jeder Atmosphäre ein Cd-Partialdruck zugeordnet werden.

Nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre (CdTe1013) ist deutlich die Bildung von Verarmungszonen unter beiden Probenoberflächen zu erkennen. In den ca. 300 µm tiefen Verarmungsbereichen wird eine Ag-Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erreicht, während die Konzentration in der Mitte der Probe 10^{13} cm^{-3} erreicht, was einer Profilhöhe von 20 (Verhältnis der Konzentrationen in der Probenmitte und in den Verarmungszonen) entspricht. Die Tiefe der Verarmungszone ist dabei als die Tiefe definiert, in der das Ag-Profil die Hälfte der maximalen Konzentration erreicht. Die Bildung von Verarmungszonen kann auch nach Diffusion unter Vakuum beobachtet werden (CdTe#3), jedoch ist ihre Eindringtiefe mit ca. 100 µm deutlich reduziert im Vergleich zur Diffusion unter Cd-Atmosphäre, und die Höhe des Profils ist ebenfalls geringer. Wird das gleiche Experiment unter Te-Atmosphäre durchgeführt, so zeigt sich eine Invertierung der vorherigen Peak-förmigen Profile hin zu einer U-Form, d.h. die Ag-Konzentration direkt unter den Oberflächen ist nun deutlich erhöht im Vergleich zu den in der Probenmitte erreichten Konzentrationen. Im inneren Bereich erreicht die Ag-Konzentration zur Vorderseite hin ca. $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und fällt zur Rückseite der

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Probe monoton auf $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Um die Vorder- und Rückseite genauer zu untersuchen, wurden bei den ersten Schlifften an Vorder- und Rückseite möglichst dünne Schichten abgetragen. Aufgrund der schwierigen Justage der Probe, die besonders bei den ersten Schlifften an den Oberflächen zu Ungenauigkeiten führt (siehe Kapitel 2.2.4), kann die Tiefe der Zone mit erhöhter Ag-Konzentration jedoch nicht genau bestimmt werden; sie ist jedoch nicht tiefer als $40 \mu\text{m}$ und die Ag-Konzentration in diesen Bereichen ist ca. eine Größenordnung höher als im Innern der Probe.

Es besteht also eine deutliche Korrelation zwischen der Form der Diffusionsprofile und der Atmosphäre während der Diffusion.

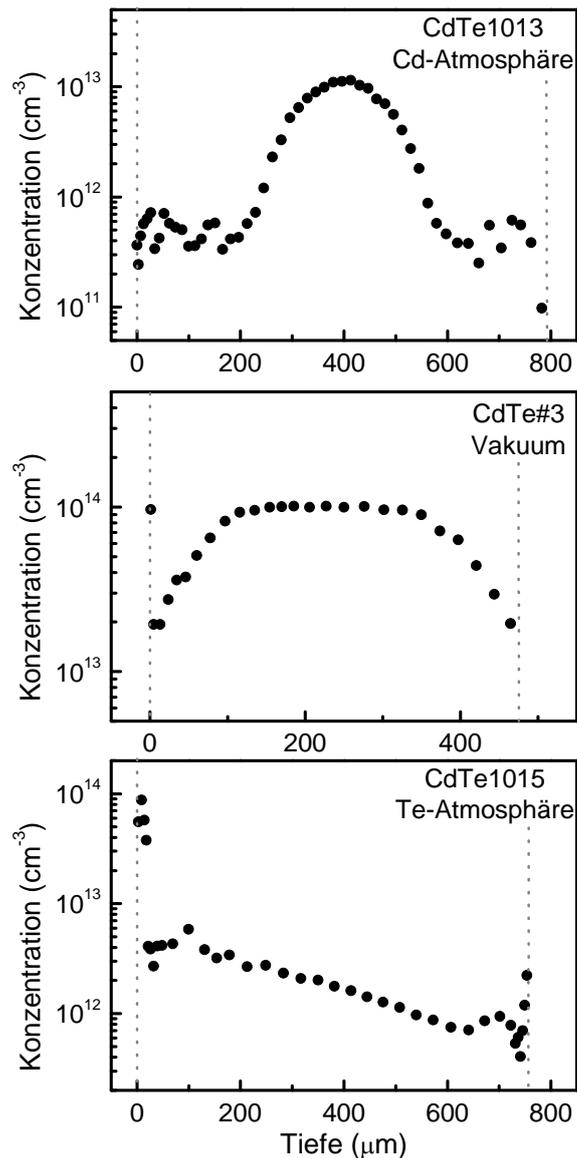


Abbildung 4.8: Ag-Profile nach Diffusion bei 828(7) K 60 min unter Cd-Atmosphäre (CdTe1013), 800 K 60 min unter Vakuum (CdTe#3) [6,11] und 828(7) K 60 min unter Te-Atmosphäre (CdTe1015). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Probenoberflächen.

4.2.2 Zeitliche Entwicklung der Diffusionsprofile

Im Folgenden wird die zeitliche Entwicklung der Ag-Diffusion unter Cd-Atmosphäre dargestellt. Für die Vergleichbarkeit der Daten wurden für alle Messungen Proben des Probentyps B verwendet. Als Diffusionstemperatur wurde 729(8) K gewählt, da bei dieser Temperatur die Entwicklung der Profile langsamer abläuft und es daher besser möglich ist, Profile in einem frühen Stadium der Diffusion zu untersuchen. Gleichzeitig ist die Temperatur hoch genug, um einen für die Bildung einer Verarmungszone ausreichenden Cd-Dampfdruck zu erzeugen. Messungen einer Messreihe mit variablen Diffusionszeiten bei 729(8) K unter Cd-Atmosphäre sind in Abbildung 4.9 dargestellt und zeigen deutlich eine Korrelation zwischen der Tiefe der Verarmungszone und der Diffusionszeit (weitere Messungen sind im Anhang 7.2.1 dargestellt).

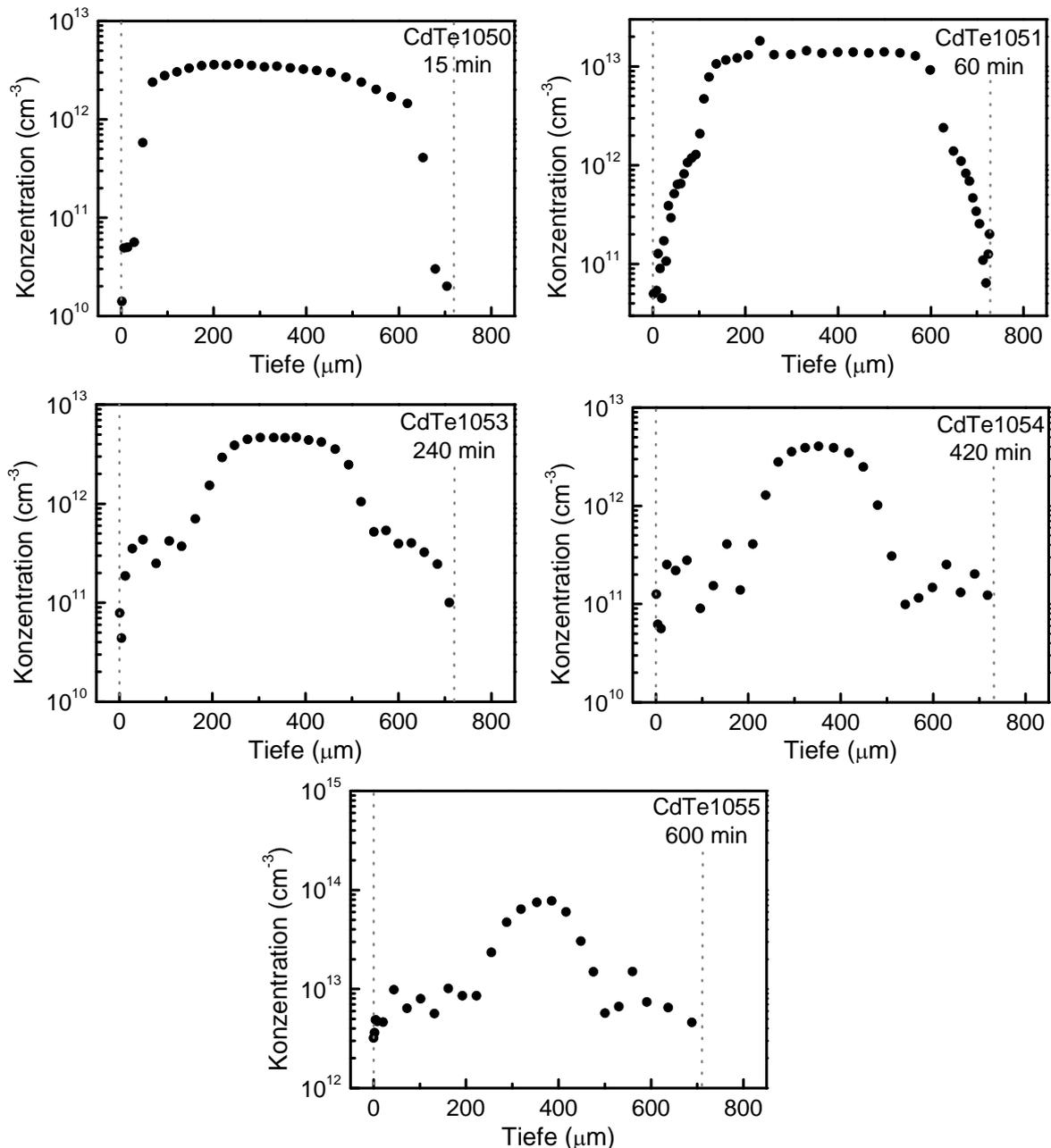


Abbildung 4.9: Ag-Profile für Diffusion bei 729(8) K unter Cd-Atmosphäre nach verschiedenen Diffusionszeiten.

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Die Untersuchungen beginnen mit einer Diffusionszeit von 15 min, der kürzesten im Rahmen des benutzten experimentellen Aufbaus noch sicher zu realisierenden Diffusionszeit, und enden bei 600 min Diffusionszeit (im Anhang bis 1800 min). Nach 15 min ist bereits die Bildung von Verarmungszonen mit einer Eindringtiefe von ca. 60 μm zu erkennen, wobei die Ag-Konzentration im Innern der Probe die Konzentration in den Verarmungszonen um das ca. 200-fache übersteigt. Darüber hinaus zeigt sich eine leichte Asymmetrie des Ag-Profiles im inneren Bereich der Probe; die Ag-Konzentration sinkt dabei monoton von ca. $3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auf $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Eine Erhöhung der Diffusionszeit auf 60 min führt bereits zu einem vollständig symmetrischen Profil, wobei die Verarmungszonen tiefer in die Probe eingedrungen sind. Die Vergrößerung der Verarmungszone setzt sich bis zu einer Diffusionszeit von ca. 420 min weiter fort. Danach ändert sich die Tiefe jedoch nicht mehr wesentlich (vergleiche Abbildung 4.28).

Ergänzend sind in Abbildung 4.10 zwei Messungen bei 828(7) K für die Ag-Diffusion unter Cd-Atmosphäre für 60 und 240 min gezeigt, die an Proben des Probenotyps A durchgeführt worden sind. Die Erhöhung der Diffusionszeit führt in diesem Fall zu einer Verbreiterung der Profilform, die begleitet wird von einer Verringerung der Profilhöhe.

Die zeitliche Entwicklung der Diffusionsprofile wird in Kapitel 4.3.6 diskutiert.

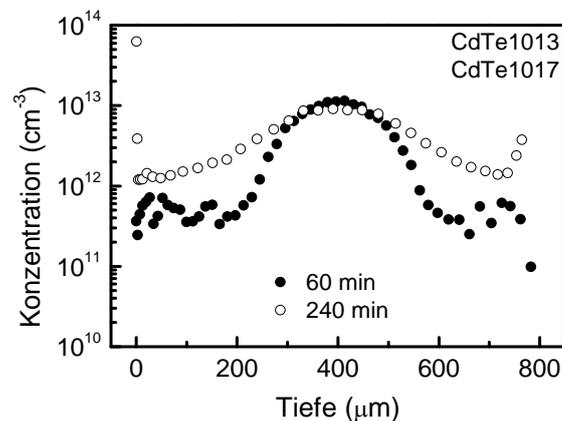


Abbildung 4.10: Ag-Profil nach Diffusion bei 828 K für zwei verschiedene Zeiten unter Cd-Atmosphäre.

4.2.3 Stöchiometrie der Proben vor dem Tempern

Das Diffusionsverhalten von Ag in CdTe kann nicht nur durch die äußeren Bedingungen während des Diffusionsprozesses beeinflusst werden, sondern auch durch die Stöchiometrieabweichung vor der Diffusion ($[\Delta C_{\text{ini}}]$), wie im Folgenden gezeigt wird. Um die Stöchiometrieabweichung der Probe zu Beginn der Diffusion zu variieren, wurden mehrere Proben vor der Implantation unter definierter Cd- bzw. Te-Atmosphäre thermisch vorbehandelt. Abbildung 4.11 zeigt zwei Ag-Profile nach Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 828(7) K für 60 min. Beide Proben waren vom Probenotyp A, jedoch wurde die Probe CdTe1019 vor der Implantation bei 828(7) K für 24 h unter Cd-Atmosphäre vorgetempert. In der nicht vorbehandelten Probe (1013) zeigt sich das schon in Kapitel 4.2.1 diskutierte Peak-förmige Profil. In der vorbehandelten Probe (1019) ergibt sich jedoch, trotz ansonsten gleichen Diffusionsbedingungen, ein konstantes Diffusionsprofil bei einer Konzentration von ca. $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, wobei die Konzentration direkt unter den Oberflächen im Vergleich zum Innern der Probe erhöht ist. Eine „uphill“-Diffusion ist, abgesehen von der erhöhten Ag-Konzentration direkt unter den Oberflächen, nicht zu beobachten. Dabei muss in Betracht

gezogen werden, dass die erhöhte Ag-Konzentration unter den Oberflächen eine Segregation von Ag darstellen könnte und so nicht als Teil des Diffusionsprofils in CdTe zu sehen ist.

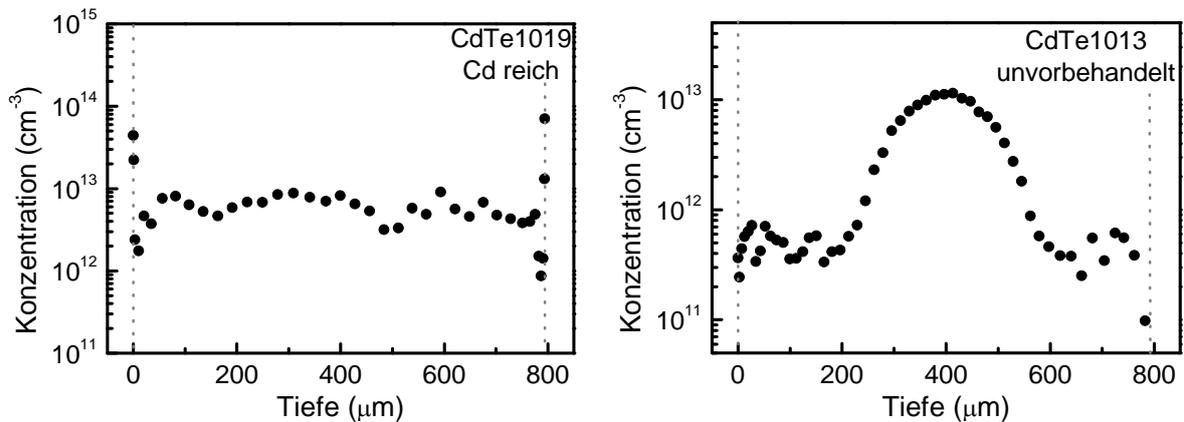


Abbildung 4.11: Ag-Profile nach Diffusion bei 828(7) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in Cd-reichem CdTe (CdTe1019) und unvorbehandeltem CdTe (CdTe1013).

In Abbildung 4.12 sind die Profile von Ag nach Diffusion bei 729(8) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre dargestellt. Beide Proben waren vom Probenotyp B, jedoch wurde die Probe CdTe1038 unter Te-Atmosphäre bei 828(7) K für 72 h vorgetempert. Beide Profile zeigen die Entstehung von Verarmungszonen, die in der unvorbehandelten Probe etwas tiefer sind. In Anhang 7.2.2 sind weitere Vergleichsmessungen zwischen Te-reichen und unvorbehandelten Proben gezeigt.

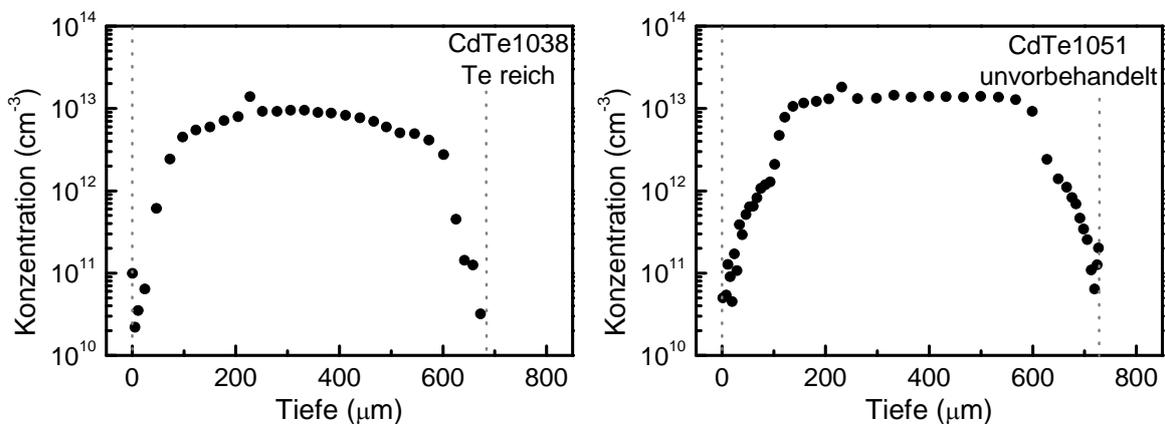


Abbildung 4.12: Ag-Profile nach Diffusion bei 729(8) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in mit Te-reichem CdTe (CdTe1038) und unvorbehandeltem CdTe (CdTe1051).

4.2.4 Einfluss der Ag-Flächenkonzentration Q auf die Diffusion von Ag

Aus technischen Gründen (zu hohe Totzeiten des γ -Detektors) können durch direkte Implantation in einen CdTe-Kristall nur ¹¹¹Ag-Flächenkonzentrationen von $Q \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ erreicht werden. Zur Untersuchung der Ag-Diffusion auf einem höheren Konzentrationsniveau wurde deshalb stabiles Ag aufgedampft, wodurch Ag-Flächenkonzentrationen bis zu $Q \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ erreicht wurden (entspricht einem 30 nm Ag-Film). In Abbildung 4.13 sind Messungen bei 828(7) K für 60 min unter Cd- und Te-Atmosphäre dargestellt. Die Proben waren alle vom Probenotyp A, die Messungen unterscheiden sich jedoch bezüglich der Dicke des zusätzlich aufgedampften Ag-Films und damit bezüglich der Ag-Flächenkonzentration Q .

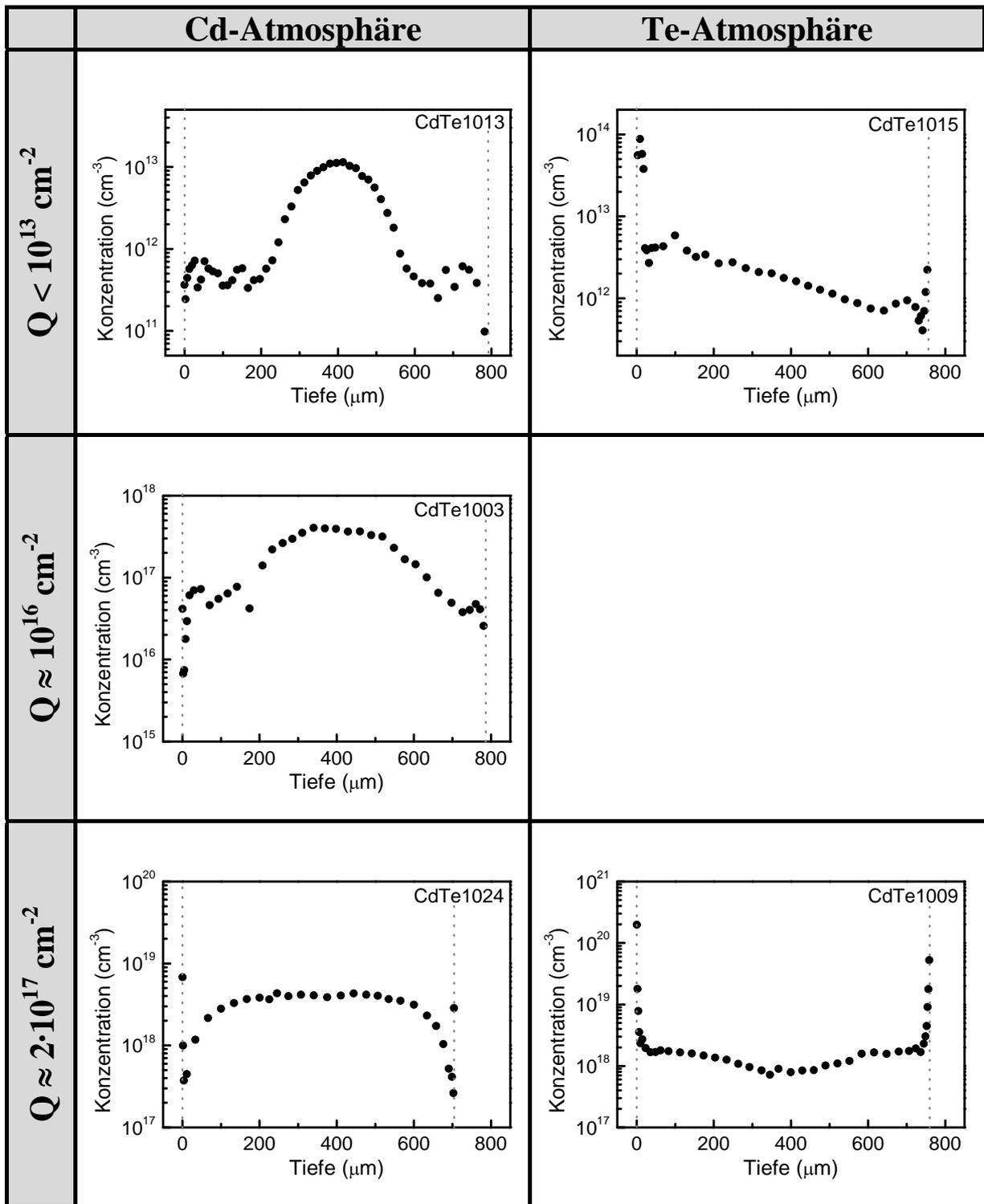


Abbildung 4.13: Ag-Profile nach Diffusion bei 828(7) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre bzw. Te-Atmosphäre für verschiedene Ag-Flächenkonzentrationen Q .

Die Messung CdTe1013 wurde mit einer Flächenkonzentration von ca. $Q = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ durchgeführt (nur ^{111}Ag , siehe auch Kapitel 4.2.1). Durch Aufdampfen eines 2,4 nm dicken Ag-Films wurde die Flächenkonzentration von Ag bei der Probe CdTe1003 auf $Q \approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ erhöht. Nach anschließender Diffusion unter Cd-Atmosphäre zeigt sich eine reduzierte Tiefe der Verarmungszonen und der Profilhöhe im Vergleich zur Messung CdTe1013. Dieser Trend setzt sich fort, wenn Q durch Aufdampfen eines 30 nm Ag-Films weiter auf ca. $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

erhöht wird (CdTe1024), wobei die Verarmungszonen dann nur noch eine Tiefe von ca. 60 μm aufweisen.

Bei der Diffusion unter Te-Atmosphäre führt eine Erhöhung der Flächenkonzentration von $Q \approx 1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (CdTe1015) auf ca. $2 \cdot 10^{17}$ (CdTe1009) dazu, dass die Asymmetrie, die bei geringen Ag-Flächenkonzentrationen zu erkennen ist, verschwindet. In beiden Fällen bilden sich U-förmige Profile, wobei die Bereiche mit erhöhter Ag-Konzentration unter den Oberflächen der Proben, im Rahmen der Messgenauigkeit, keine Änderung ihrer Eindringtiefe und Profilhöhe an der Vorderseite zeigen. An der Rückseite erhöht sich die Profilhöhe leicht. Es sei hier angemerkt, dass bei der Probe CdTe1009 die höhere Ag-Konzentration durch Eindiffusion eines 30 nm Ag-Films (828(7)K 120 min Vakuum) vor der Implantation erzeugt wurde. Beim Vergleich mit einer Implantation in einen 30 nm Ag-Film, wie sie im Anhang 7.2.3 zu finden ist, zeigen sich jedoch vergleichbare Profile, so dass in beiden Fällen von einer homogenen Mischung von ^{111}Ag und stabilem Ag ausgegangen werden kann, so dass das ^{111}Ag -Profil die gesamte Ag-Verteilung widerspiegelt. Bei der direkten Implantation in den Ag-Film kondensierten jedoch nach der Diffusion Te-Tropfen auf der Probenoberfläche, so dass die Konzentration direkt an der Oberfläche nicht genau bestimmt werden konnte.

4.2.5 Ag-Diffusion bei niedrigeren Temperaturen (550K – 582 K)

Eine Temperatur von 582(9) K hat sich als günstig erwiesen, um für die Ag-Diffusion ein asymmetrisches Profil zu beobachten; d.h. die an der Probenrückseite erreichte Ag-Konzentration ist geringer als die an der Vorderseite. Als Referenz ist in Abbildung 4.14 das nach Diffusion bei 550 K für 30 min unter Vakuum (CdTe#8, Probenotyp A) gemessene Ag-Profil dargestellt [6, 11]. Diese Messung lässt sich gut durch die Fickschen Gesetze (komplementären Errorfunktion in Abbildung 4.14) mit einem Diffusionskoeffizienten von $D(\text{Ag}) = 0,8(1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beschreiben. Dieser Wert ist kleiner als der von Wartlik *et al.* [39] publizierte Wert von $D(\text{Ag}) = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei dieser Temperatur (vergleiche Abbildung 4.4), was möglicherweise daran liegt, dass bei der Messung CdTe#8 die Zeit bis zum Erreichen der Diffusionstemperatur größer war als angenommen, so dass die effektive Diffusionszeit geringer war als 30 min.

Nach Diffusion bei 582(9) K für 240 min unter Cd-Atmosphäre (CdTe1026, Probenotyp A) zeigt sich eine erhöhte Eindringtiefe des Profils, die über den durch die erhöhte Diffusionszeit und Diffusionstemperatur zu erwartenden Effekt hinausgeht. Das Diffusionsprofil weist in einer Tiefe von ca. 50 - 500 μm eine nahezu konstante Ag-Konzentration auf. Nach ca. 500 μm nimmt die Ag-Konzentration zur Rückseite der Probe hin ab.

Bei einer dritten Probe (Probenotyp B) wurde ebenfalls die Diffusion unter Cd-Atmosphäre für 240 min bei 582(9) K gemessen. Es war jedoch zusätzlich ein ca. 100 nm dicker Cd-Film auf die bereits implantierte Vorderseite aufgedampft worden (siehe CdTe1052, Abbildung 4.14). Nach der Diffusion kommt es im Unterschied zur Probe CdTe1026 zur Entstehung einer ca. 50 μm tiefen Verarmungszone und nach ca. 100 μm nimmt die Ag-Konzentration monoton ab.

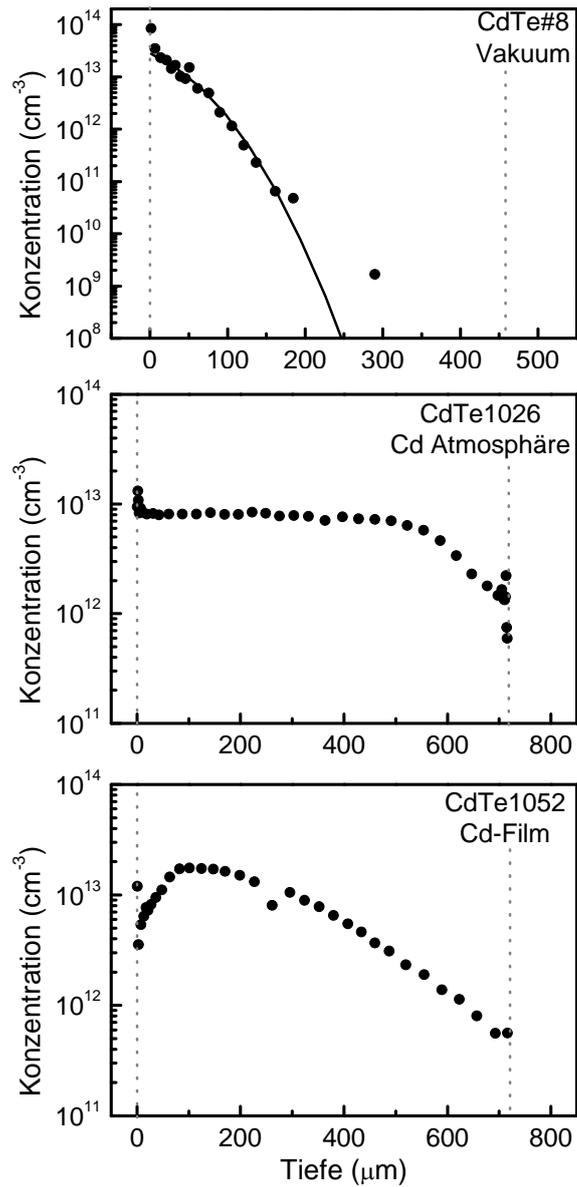


Abbildung 4.14: Ag-Profile nach Diffusion bei 550 K für 30 min unter Vakuum (CdTe#8)[6,11], bei 582(9) K für 240 min unter Cd-Atmosphäre (CdTe1026) und bei 582(9) K für 30 min mit einem aufgedampften 100 nm dicken Cd-Film unter Cd-Atmosphäre (CdTe1052). Die Linie in der Messung CdTE#8 stellt eine Anpassung mit einer komplementären Errorfunktion dar.

4.2.6 Einfluss der Probenoberfläche auf die Diffusion von Ag

Der äußere Dampfdruck von Cd steht während der Diffusion mit der Probe in Wechselwirkung, wobei sich im Idealfall ein Gleichgewicht der Probenoberfläche mit dem externen Cd-Partialdruck entsprechend Gleichung 3.40 einstellt. Die im Folgenden vorgestellten Daten legen jedoch nahe, dass die physikalischen Eigenschaften der Probenoberfläche selbst auch einen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Ag haben. Um den Einfluss des Zustandes der Oberfläche zu testen, wurde auf die Rückseite einer CdTe-Probe eine ca. 200 nm dicke SiO₂ Schicht aufgesputtert^{**}. Anschließend wurde ¹¹¹Ag in die unbeschichtete Vorderseite implantiert. Das Ag-Profil nach Diffusion bei 699(8) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass unter der nicht mit SiO₂ bedampften Vorderseite eine Verarmungszone von ca. 60 µm entstanden ist, die vergleichbar mit den Verarmungszonen ist, die in Kapitel 4.2.2 in Abbildung 4.9 bei ähnlichen Bedingungen beobachtet wurden. Unter der mit SiO₂ bedampften Rückseite ist eine Verarmungszone jedoch nicht zu erkennen. Offensichtlich lässt sich die Wechselwirkung der Probenoberfläche mit der Cd-Atmosphäre auf diese Weise unterbinden. Es zeigt sich auch, dass die bisher gezeigten Diffusionsprofile symmetrisch zur Probenmitte waren, weil die Proben an beiden Oberflächen mit der Cd-Atmosphäre (Te-Atmosphäre) in Kontakt standen.

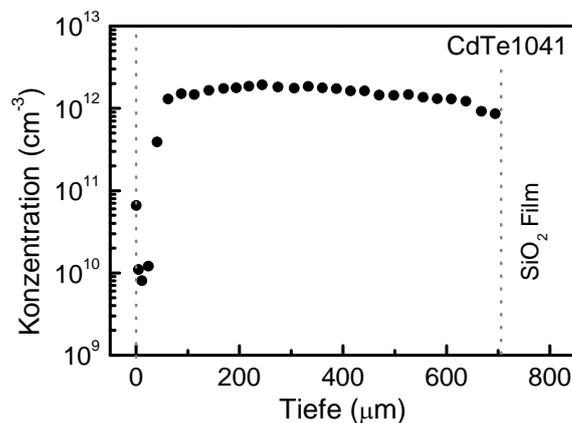


Abbildung 4.15: Ag-Profil nach Diffusion bei 729(8) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in einer rückseitig mit SiO₂ bedampften CdTe-Probe.

Neben der Möglichkeit, die Probenoberfläche gezielt zu beeinflussen, kann es auch zu unkontrollierten Einflüssen der Oberflächen auf die Diffusion von Ag kommen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.16 die Diffusion von Ag in einer ungeätzten und einer geätzten Probe dargestellt. In der geätzten Probe (CdTe#8) zeigt sich das schon in Kapitel 4.2.5 gezeigte monoton fallende, gewöhnliche Diffusionsprofil von Ag. Wurde die Probe jedoch vor der Diffusion nicht geätzt (CdTe1018), so zeigt sich deutlich die Bildung einer ca. 100 µm tiefen Verarmungszone unter der Vorderseite der Probe, gefolgt von einem monoton fallenden Profil.

^{**} Das reaktive Sputtern wurde von Dr. H. Schmitt (Universität des Saarlandes, Technische Physik) durchgeführt, wofür ihm hier nochmals gedankt sei.

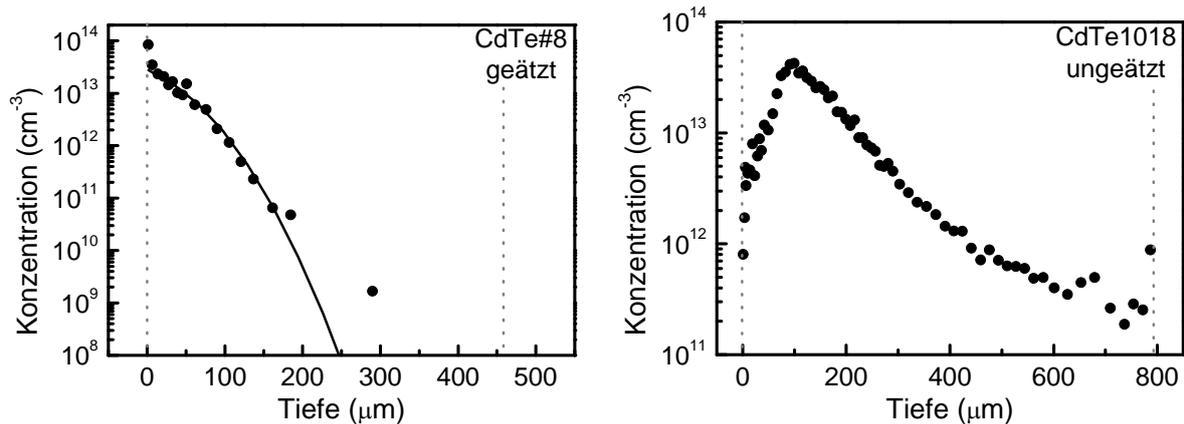


Abbildung 4.16: Ag-Profil nach Diffusion bei 570 K (CdTe#8) [6,11] bzw. 582(9) K (CdTe1018) für jeweils 30 min unter Vakuum in geätztem (CdTe#8) und ungeätztem (CdTe1018) CdTe.

4.3 Diskussion

Die in Kapitel 4.2 vorgestellten Messdaten werden im Folgenden anhand der in Kapitel 3 beschriebenen theoretischen Grundlagen diskutiert.

Wie schon in Kapitel 3.3 erläutert, kann die Diffusion von Ag numerisch simuliert werden, wobei sowohl die klassische Diffusion nach Fick, als auch die Drift der Defekte in ihren verschiedenen Ladungszuständen und die verschiedenen möglichen Defektreaktionen berücksichtigt werden. Zuerst soll nun ein Satz Modellparameter gefunden werden, der die Experimente bei 828 K möglichst gut wiedergibt. Es gibt jedoch verschiedene Faktoren, die eine eindeutige Festlegung der freien, nicht bekannten Modellparameter erschweren:

- Die einzelnen Modellparameter sind nicht unabhängig voneinander in ihrem Einfluss auf die Diffusionseigenschaften von Ag. So wird z.B. die mittlere Eindringtiefe der Ag-Atome durch den Diffusionskoeffizienten $D(\text{Ag}_i)$ bestimmt; jedoch haben auch ΔF_{Ag} oder die Ionisierungsenergie $E(\text{Ag}_i)$ einen Einfluss.
- Die Ausgangsstöchiometrie $[\Delta C_{\text{ini}}]$ der Proben wird zwar für alle Proben des gleichen Probentyps (vergleiche Kapitel 2.1) als gleich angenommen. Es ist jedoch bekannt, dass die Verteilung von Defekten selbst innerhalb desselben Zuchtkristalls variieren kann [63].
- In der Simulation wird eine mögliche Verunreinigung mit anderen Fremdatomen nicht berücksichtigt. Solche Verunreinigungen sind jedoch praktisch in allen Proben vorhanden und können auch von Probe zu Probe variieren. Der Einfluss von Fremdatomen wird in Kapitel 5.3 diskutiert.

Die folgenden vier Messungen wurden für die Bestimmung eines übergreifenden, einheitlichen Parametersatzes benutzt (siehe Abbildung 4.17):

- Die Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre, unter Te-Atmosphäre und unter Vakuum. (siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.8).
- Die Diffusion von Ag in CdTe unter Cd-Atmosphäre, wenn die Probe vor der Implantation unter Cd vorgetempert wurde (siehe Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.11).

Alle Messungen waren an Proben des gleichen Herstellers durchgeführt worden (Probentyp A). Durch Anpassung der einzelnen Modellparameter wurde ein Parametersatz bestimmt, der alle vier Profile möglichst gut wiedergibt. Die vier Profile zusammen mit den zugehörigen numerischen Simulationen (rote Linien) sind in Abbildung 4.17 dargestellt, und die zugehörigen freien Modellparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Satz freier Modellparameter, zur Anpassung Messungen in Abbildung 4.17.

$D(\text{Ag}_i)$	$D(\text{Cd}_i)$	$D(\text{V}_{\text{Cd}})$	$D(\text{Ag}_{\text{Cd}})$
$3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

$E(\text{Ag}_i)$	ΔF_{Ag}	$[\Delta C_{\text{ini}}]$
0,26 eV	1,3 eV	$-3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Der durch Anpassung der Messungen in Abbildung 4.17 bestimmte Modellparameter $D(\text{Ag}_{\text{Cd}}) = 0$ berücksichtigt dabei, dass in der Literatur von einer interstitiellen Diffusion von Ag ausgegangen wird (vergleiche 4.1.2). Falls für die substitutionelle Diffusion von Ag_{Cd} nicht von einem Ringmechanismus ausgegangen wird, sondern von einem Leerstellen Mechanismus, so müsste $D(\text{Ag}_{\text{Cd}})$ vergleichbar sein zu $D(\text{V}_{\text{Cd}})$, was sehr viel kleiner ist als $D(\text{Ag}_i)$. Entsprechend würde auch die Annahme ausreichen, dass $D(\text{Ag}_{\text{Cd}}) \ll D(\text{Ag}_i)$ ist. Praktisch hat $D(\text{Ag}_{\text{Cd}})$ in den Diskussionen dieser Arbeit jedoch keinen Einfluss, weil von einem interstitiellen Einbau von Ag ausgegangen wird (Ausnahme Kapitel 4.3.5).

Für die folgende Diskussion stellen die Werte in Tabelle 5 eine Basis dar, von der aus dann einzelne Parameter variiert werden sollen, um deren Einfluss zu bestimmen.

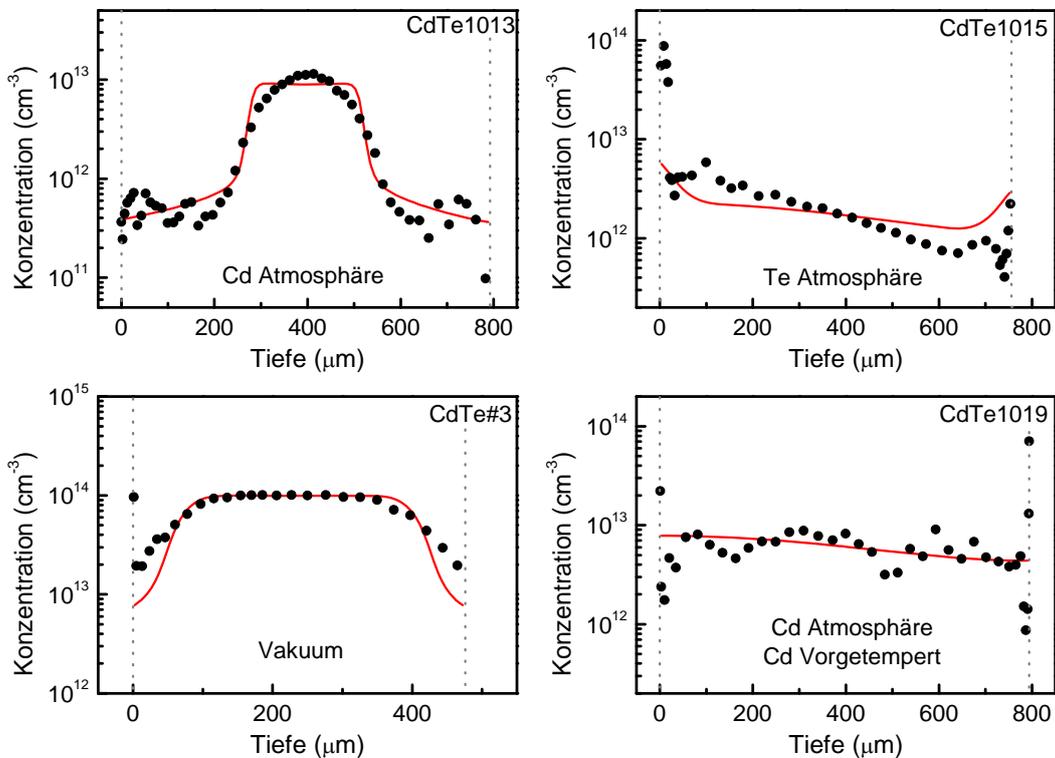


Abbildung 4.17: Vier Diffusionsmessungen bei 828(7) K (800 K für CdTe#3 [6]) für 60 min, sowie die zugehörigen simulierten Profile. Alle Simulationen wurden mit dem Parametersatz durchgeführt, der in Tabelle 5 aufgeführt ist.

4.3.1 Profilentstehung

Im Folgenden werden anhand der Daten aus Kapitel 4.2.1 die Mechanismen diskutiert, die zu den ungewöhnlichen „uphill“-Profilmerkmalen führen.

In Abbildung 4.18a (Seite 56) ist der simulierte Verlauf von $[\Delta C]$ nach der Diffusion von Ag unter Cd bzw. Te dargestellt. Nach der Diffusion unter Cd-Atmosphäre weist das $[\Delta C]$ -Profil bis in eine Tiefe von ca. 300 μm unter den Oberflächen eine deutliche Erhöhung auf (verglichen zum Rest der Probe), während es nach Diffusion unter Te-Atmosphäre $[\Delta C]$ bis in eine Tiefe von ca. 100 μm reduziert ist. Der Wert von $[\Delta C]$ an den Probenoberflächen bestimmt sich dabei aus der Bedingung, dass sich die Probenoberfläche im Gleichgewicht mit dem chemischen Cd-Potential des Cd-Partialdrucks ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$) befindet (vergleiche Kapitel 3.3) und wird im Folgenden als $[\Delta C_{\text{eq}}]$ bezeichnet. Dies bedeutet, dass an der Oberfläche intrinsische Defekte erzeugt und vernichtet werden, und das $[\Delta C]$ -Profil ergibt sich durch die Diffusion dieser intrinsischen Defekte (da die Ag-Konzentration klein ist gegen die Konzentration der intrinsischen Defekte, können Ag-Defekte für die Betrachtung von $[\Delta C]$ hier vernachlässigt werden). Die intrinsischen Defekte bestimmen durch ihren Ladungszustand die Fermi-Energie, und da $[\Delta C]$ durch die intrinsischen Defekte bestimmt ist, deren Konzentration wiederum durch μ_{Cd} bestimmt wird, sind das $[\Delta C]$ -, das μ_{F} - und das μ_{Cd} -Profil miteinander korreliert (Abbildung 4.18a,b). Die Bereiche mit $[\Delta C] > 0$ werden dabei durch Cd_i dominiert und weisen ein hohes Fermi-Niveau auf (n-leitend), während $[\Delta C] < 0$ leerstellenreiche Bereiche der Probe mit niedrigem Fermi-Niveau (p-leitend) charakterisiert. Bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre wird somit ein p-n Übergang erzeugt, dessen Position durch den Nulldurchgang von $\mu_{\text{F}} - \mu_{\text{F},i}$ bestimmt ist (vertikale Linie in Abbildung 4.18). Dabei fällt die Position des p-n Übergangs nicht genau mit der Position von $[\Delta C] = 0$ zusammen, da die beteiligten intrinsischen und extrinsischen Defekte unterschiedliche Ionisierungsenergien haben und unterschiedlich oft ionisiert werden können. Die Simulationen zeigen weiter, dass im Falle der Diffusion unter Cd-Atmosphäre das chemische Potential μ_{Ag} (Abbildung 4.18b) nahezu konstant über die gesamte Probe ist. Dieser Zustand wird im Folgenden als globales Gleichgewicht von Ag mit der Probe bezeichnet. Nach der Diffusion unter Te-Atmosphäre zeigt μ_{Ag} einen fallenden Verlauf; entsprechend ist in diesem Fall Ag noch nicht im globalen Gleichgewicht mit der Probe. Dies spiegelt sich in der Ag-Verteilung ebenfalls in einem fallenden Profil im Innern der Probe wider. In keinem der beiden Fälle gibt das μ_{Ag} -Profil jedoch einen Hinweis auf die „uphill“-Diffusion im zugehörigen Ag-Profil.

Für Ag ergeben sich durch Einbauplatz und Ladungszustand 4 Zustände, deren Verteilungen (Abbildung 4.18c) im Folgenden einzeln diskutiert wird:

Ag_i⁺-Profil:

Nach Gl. 3.12 zeigt die Ag_i^+ -Konzentration einen exponentiellen Zusammenhang mit der Fermi-Energie. Somit spiegelt die Ag_i^+ -Verteilung direkt den Verlauf der Fermi-Energie wider, welcher durch die intrinsischen Defekte bestimmt ist und dem $[\Delta C]$ -Profil folgt. Dies entspricht auch den von R. Grill und A. Zappettini [80] gemachten rechnerischen Vorhersagen, die in Kapitel 4.1.2 besprochen wurden.

Die Ag_i^+ -Atome verhalten sich in diesem Zusammenhang völlig analog zu den Löchern im Valenzband des Halbleiters und sammeln sich im p-leitenden Zentrum der Probe.

Da die Ag-Verteilung im Fall der Diffusion unter Cd-Atmosphäre im globalen Gleichgewicht mit der Probe ist, hat das konstante μ_{Ag} -Profil keinen Einfluss auf die Profilform. Im Fall der Diffusion unter Te-Atmosphäre zeigt das Ag_i^+ -Profil einen leicht fallenden Verlauf, der sich aus der Abhängigkeit der Ag_i^+ -Konzentration vom chemischen Ag Potential μ_{Ag} erklärt, das ebenfalls fallend ist.

Ag_i⁰-Profil:

Die Ag_i⁰-Konzentration wird ausschließlich von μ_{Ag} bestimmt. Entsprechend ist das Ag_i⁰-Profil für die Diffusion unter Cd-Atmosphäre konstant, während sich im Falle der Diffusion unter Te-Atmosphäre ein leicht fallender Verlauf ergibt.

Ag_{Cd}⁻-Profil:

Die substitutionelle Ag Komponente zeigt ebenfalls einen Peak-förmigen Verlauf. Entsprechend Kapitel 3.1 hängt die Ag_{Cd}⁻-Konzentration von allen drei Potentialen (μ_{Ag} , μ_{Cd} und μ_{F}) ab.

Aufgrund der in Kapitel 3.1.2 hergeleiteten exponentiellen Abhängigkeit von der Fermi-Energie ist jedoch zu erwarten, dass die Ag_{Cd}⁻-Konzentration in Bereichen mit verringerter Fermi-Energie (verringertes Stöchiometrieabweichung und verringertem Wert von μ_{Cd}) reduziert ist. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall und erklärt sich aus der exponentiellen Abhängigkeit der Ag-Konzentration von μ_{Cd} , die in Bereichen mit verringertem μ_{Cd} zu einem verstärkten substitutionellen Einbau führt. Die Abhängigkeit von der Fermi-Energie und von μ_{Cd} kompensieren sich offensichtlich gegenseitig, jedoch ist die Änderung des μ_{F} -Profils bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre mit ca. 0,2 eV (Abbildung 4.18b) sehr viel kleiner als die Änderung im μ_{Cd} -Profil mit ca. 0,9 eV (Abbildung 4.18a), so dass der Einfluss der Abhängigkeit von μ_{Cd} dominiert. Die Diffusion unter Te-Atmosphäre zeigt ein vergleichbares Verhalten und zusätzlich ist der Einfluss des fallenden μ_{Ag} -Profils zu erkennen.

Ag_{Cd}⁰-Profil:

Die Verteilung der Ag_{Cd}⁰-Atome ist aufgrund der fehlenden Ladung hauptsächlich durch μ_{Cd} bestimmt und folgt daher direkt der Stöchiometrieabweichung. Dabei ist die Höhe der Profile größer als bei der Ag_{Cd}⁻ Komponente, da der Einfluss von μ_{Cd} nicht von der Fermi-Energie kompensiert wird. Wie bei allen anderen Komponenten zeigt sich bei der Diffusion unter Te-Atmosphäre ein fallender Verlauf des Ag_{Cd}⁰-Profils durch seine Abhängigkeit von μ_{Ag} .

Es zeigt sich also, dass, abgesehen von der Ag_i⁰, alle Komponenten des Ag-Profils das $[\Delta\text{C}]$ -Profil widerspiegeln. Bei der Wahl von ΔF_{Ag} und $E(\text{Ag}_i)$ entsprechend Tabelle 5 entspricht die Ag-Gesamtkonzentration jedoch weitgehend der Ag_i⁺-Konzentration, so dass die anderen Komponenten hier vernachlässigt werden könnten.

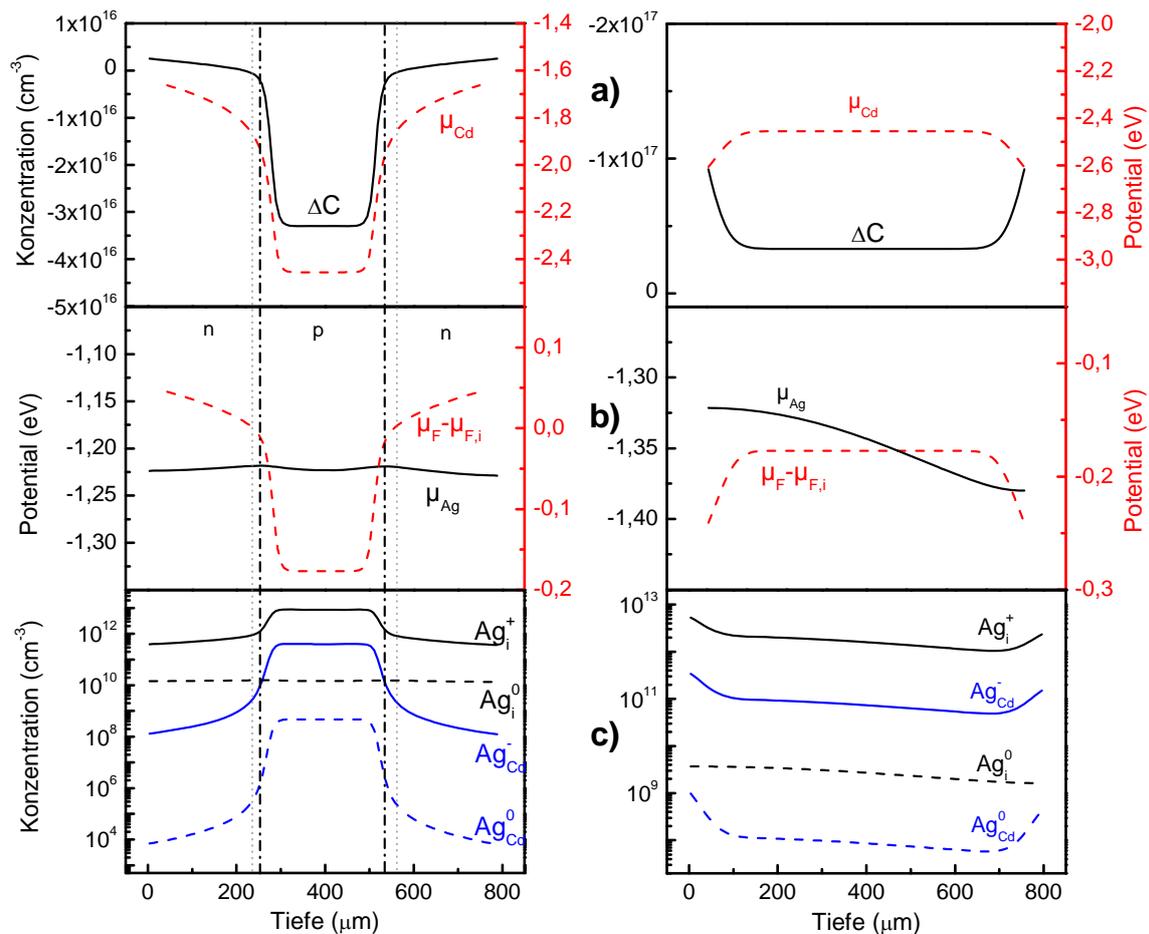


Abbildung 4.18: Diffusion von Ag simuliert unter Cd-(links) bzw. Te-Atmosphäre (rechts) bei 828K für 60 min: a) Die Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ und das chemische Potential von Cd, b) μ_F und μ_{Cd} , c) Ag-Konzentration aufgeteilt nach Einbauplätzen und Ladungszuständen. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den p-n Übergang bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre.

Obwohl sich mit den obigen Erklärungen das Diffusionsphänomen der „uphill“-Diffusion bereits beschreiben lässt, ist auch die Betrachtung des Defektflusses $J(\text{Ag})$ durchaus von Interesse. So zeigt das Ag_i^+ -Profil bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre starke Konzentrationsgradienten, was entsprechend Gl. 3.25 (Ficksches erstes Gesetz) einen Defektfluss $J(\text{Ag}_i^+)_{\text{Diff}}$ erzeugt, der von der Probenmitte weg gerichtet ist und somit der Bildung von Peak-förmigen Profilen entgegenwirkt. Dies wird jedoch durch die zur Probenmitte hin gerichtete Drift der Ag_i^+ -Atome (Gl. 3.33) kompensiert. Die berechneten Drift- und Diffusionsanteile der Ag-Teilchenstromdichte $J(\text{Ag})$ entsprechend Gl. 3.35 sind in Abbildung 4.19 (unten) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Drift- und die Diffusionskomponenten stets einander entgegengerichtet sind und sich gegenseitig weitgehend kompensieren.

Hier ist das Verhalten von Ag_i^+ vergleichbar mit dem Verhalten von positiven Ladungsträgern an einem p-n Übergang (vergleiche z.B. [61]). Es zeigt sich jedoch, dass die Drift- und Diffusionskomponenten von $J(\text{Ag})$ nicht am Ort des p-n Übergangs maximal werden (gestrichelte Linie in Abbildung 4.19), sondern an der Position mit dem maximalen Gradienten von μ_F (siehe Abbildung 4.18b).

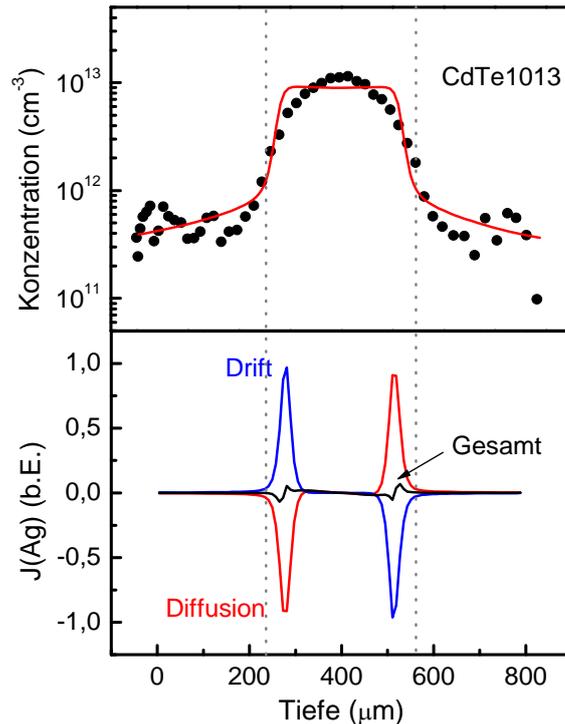


Abbildung 4.19: Drift- und Diffusionskomponente von $J(\text{Ag})$ für die Diffusion von Ag in CdTe unter Cd-Atmosphäre entsprechend Gleichung 3.35 (untere Abbildung). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren den p-n Übergang. Zum Vergleich sind weiterhin die zugehörigen experimentellen Daten zusammen mit der simulierten Ag-Verteilung dargestellt (obere Abbildung).

4.3.2 Einfluss der Randbedingungen

Wie stark der Einfluss des externen Cd-Partialdruckes auf das Diffusionsverhalten von Ag sein kann, wurde im Kapitel 4.2.1 gezeigt. Experimentell wurde dabei der Einfluss einer Cd-gesättigten Atmosphäre, einer Te-gesättigten Atmosphäre sowie eines Vakuums verglichen.

Das chemische Potential μ_{Cd} an den Probenoberflächen ist eine Funktion des Cd-Partialdruckes (vergleiche Kapitel 3.3 Gleichung 3.40). Berechnet man den Wert von $[\Delta\text{C}]$, der dem jeweiligen äußeren chemische Potential von Cd (unter Vernachlässigung von Ag) entspricht (Abbildung 4.20a), so ergibt sich, dass eine Te-Atmosphäre ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = -2,6 \text{ eV}$) bei 828 K eine Stöchiometrieabweichung von $[\Delta\text{C}] = -9,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt, während eine Cd-Atmosphäre ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = -1,65 \text{ eV}$) eine Stöchiometrieabweichung von $[\Delta\text{C}] = +0,26 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt. Der Vergleich mit der ursprünglichen Stöchiometrieabweichung der Proben $[\Delta\text{C}_{\text{ini}}] = -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Tabelle 5) zeigt, dass es bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre zu einer Erhöhung der Stöchiometrieabweichung kommt, wobei die Änderung hauptsächlich durch Eindiffusion von Cd_i-Atomen an den Oberflächen erzeugt wird. Umgekehrt erhöht eine Te-Atmosphäre die V_{Cd} -Konzentration und reduziert die Cd_i-Konzentration, was zu einer Verringerung von $[\Delta\text{C}]$ relativ zu $[\Delta\text{C}_{\text{ini}}]$ führt.

Das $[\Delta\text{C}]$ -Profil zu Beginn der Diffusion ist symmetrisch zur Probenmitte. Da die Probe an beiden Oberflächen in Kontakt mit der Cd-Atmosphäre steht, wird die Stöchiometrieabweichung an beiden Oberflächen in gleicher Weise beeinflusst, so dass auch während der Diffusion das $[\Delta\text{C}]$ -Profil und damit das μ_{F} -Profil immer symmetrisch bleibt.

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Wenn Ag-Profile also eine Asymmetrie zeigen, so ist dies darauf zurückzuführen, dass sich die Ag-Verteilung noch nicht im globalen Gleichgewicht mit der Probe befindet und das μ_{Ag} -Profil asymmetrisch ist.

In Abbildung 4.20b sind die simulierten Ag-Profile mit dem Parametersatz aus Tabelle 5 dargestellt, wobei $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ schrittweise geändert wurde. Die Reihe beginnt mit einem Wert von μ_{Cd} , der dem chemischen Potential der Cd-Atmosphäre entspricht, und endet mit einem der Te-Atmosphäre entsprechenden Wert.

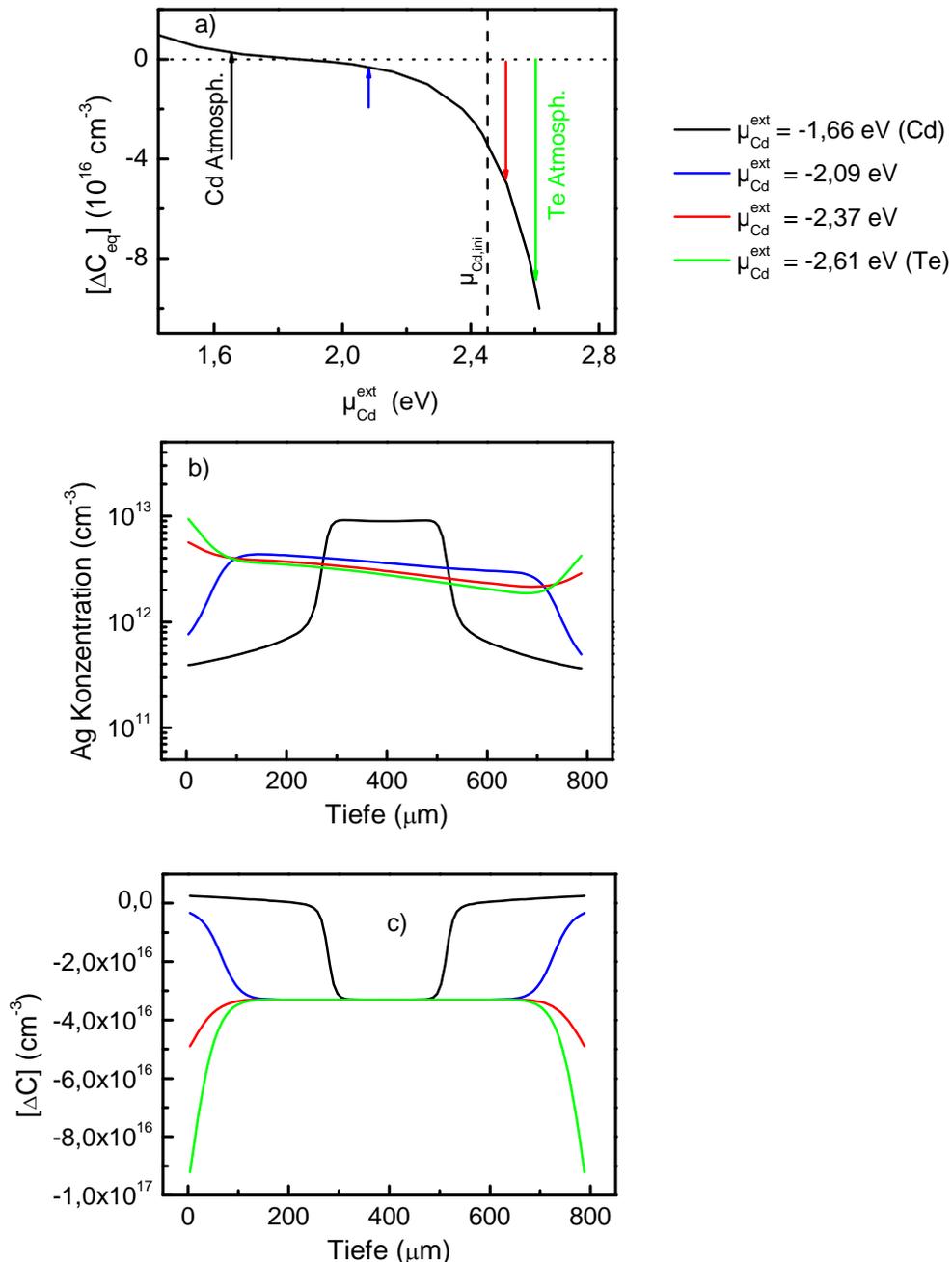


Abbildung 4.20: a) Zusammenhang zwischen externem chemischen Potential $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ und der dadurch induzierten Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{\text{eq}}]$. b) Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min bei variablem externen chemischen Cd-Potential und c) die zugehörigen $[\Delta C]$ -Profile. Die Legende gilt für alle Graphen.

In Abbildung 4.20 ist weiterhin zu erkennen, dass mit sinkendem Wert von $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ die Ag-Profilform stetig von einer Peak-Form zu einer U-Form übergeht (Abbildung 4.20b), wobei die Peak-Form entsteht, wenn die induzierte Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{\text{eq}}]$ größer ist als $[\Delta C_{\text{ini}}]$, und U-förmige Profile entstehen, wenn sie kleiner ist. In Kapitel 4.2.1 wurde dieses Verhalten experimentell für die drei Bedingungen Cd-Atmosphäre ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = -1,66 \text{ eV}$), Te-Atmosphäre ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = -2,61 \text{ eV}$) und Vakuum ($\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}} = -2,00 \text{ eV}$) bestätigt.

Auch die Höhe der Profile variiert stark mit $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$, was sich durch die Abhängigkeit der Ag_i -Konzentration von der Fermi-Energie erklärt. In Kapitel 4.3.1 wurde gezeigt, dass aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Ag_i^+ -Konzentration von μ_{F} die Ag-Verteilung nur das Profil der Fermi-Energie widerspiegelt. Für die in Abbildung 4.20b dargestellten Diffusionsprofile gilt, dass die durch $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ an der Probenoberfläche erzeugte Stöchiometrieabweichung nicht bis in die Probenmitte diffundiert ist (Abbildung 4.20c). Gilt weiterhin, dass μ_{Ag} konstant über das Probenvolumen ist, so ergibt sich mit der Vereinfachung $[\text{Ag}] = [\text{Ag}_i^+]$ und unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.12:

$$\frac{[\text{Ag}_{\text{Mitte}}]}{[\text{Ag}_{\text{Rand}}]} = \exp(-\mu_{\text{F},\text{ini}} + \mu_{\text{F},\text{eq}}) \quad (4.1)$$

Wobei $[\text{Ag}_{\text{Mitte}}]$ die Ag-Konzentration in der Probenmitte ist und $[\text{Ag}_{\text{Rand}}]$ die Konzentration an den Rändern. In der Mitte der Probe herrscht die ursprüngliche Stöchiometrieabweichung der Probe $[\Delta C_{\text{ini}}]$, und die zugehörige Fermi-Energie $\mu_{\text{F},\text{ini}}$ bestimmt die Ag_i^+ -Konzentration. An den Rändern der Probe ist die Ag-Konzentration durch die Fermi-Energie $\mu_{\text{F},\text{eq}}$ bestimmt, die sich im Gleichgewicht mit dem externen Cd-Potential $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ bzw. der zugehörigen Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{\text{eq}}]$ einstellt. Die Höhe des Ag-Profiles ist also umso größer, desto stärker die Werte $\mu_{\text{F},\text{ini}}$ und $\mu_{\text{F},\text{eq}}$ bzw. $[\Delta C_{\text{ini}}]$ und $[\Delta C_{\text{eq}}]$ sich voneinander unterscheiden.

Die unterschiedlichen Eindringtiefen der Verarmungszonen bei verschiedenen Werten von $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ (Abbildung 4.20c) können durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Cd-Leerstellen und Cd_i -Atomen erklärt werden. Je geringer $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ ist, desto geringer ist der an der Oberfläche induzierte Wert von $[\Delta C_{\text{eq}}]$ und somit die Konzentration der Cd_i -Atome. Daher muss die Eindiffusion der Änderung im $[\Delta C]$ -Profil zu einem immer größeren Teil durch die langsameren Cd-Leerstellen bewirkt werden, was den Prozess verlangsamt. Da die Ag-Profile die Stöchiometrie der Probe widerspiegeln, geben sie auch diesen Sachverhalt wieder.

4.3.3 Einfluss von $[\Delta C_{\text{ini}}]$

Im diesem Abschnitt wird der Einfluss der Stöchiometrieabweichung vor der Diffusion $[\Delta C_{\text{ini}}]$ diskutiert, die ebenfalls die Differenz $\mu_{\text{F},\text{eq}} - \mu_{\text{F},\text{ini}}$ mitbestimmt, die wiederum die Profilhöhe bestimmt (entsprechend Gleichung 4.1).

In Kapitel 4.2.3 wurden Experimente gezeigt, bei denen $[\Delta C_{\text{ini}}]$ durch thermische Vorbehandlung unter Cd- oder Te-Atmosphäre verändert worden war. Es wurde gezeigt, dass falls eine Probe unter Cd-Atmosphäre (bei der gleichen Temperatur wie die anschließende Diffusion) ins Gleichgewicht gebracht wurde, eine anschließende Diffusion unter Cd-Atmosphäre zu einem konstanten Ag-Profil führt. Eine nicht vorbehandelte Probe zeigte ein Peak-förmiges Profil. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass $[\Delta C]$, durch das Vortempern, in der gesamten Probe homogen auf den dem externen chemischen Cd-Potential

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

entsprechenden Wert eingestellt wurde. Die im Anschluss an die Implantation stattfindende Diffusion unter dem gleichen externen Cd-Partialdruck ändert dann $[\Delta C]$ nicht mehr. Da die intrinsischen Defekte jedoch weitgehend die Fermi-Energie bestimmen, bleibt diese konstant, so dass die Ag-Verteilung nur das homogene μ_F -Profil der Probe widerspiegelt.

Simulationen zum Einfluss von $[\Delta C_{ini}]$ auf das Diffusionsverhalten von Ag sind in Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 am Beispiel der Diffusion von Ag bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre dargestellt. In Abbildung 4.21 wurde auf Basis des Parametersatzes in Tabelle 5 die Diffusion unter Cd-Atmosphäre für verschiedene Werte von $[\Delta C_{ini}]$ bestimmt. Dabei nimmt die Tiefe der Verarmungszone zu und die Höhe des Profils (Verhältnis $[Ag]_{Mitte} / [Ag]_{Rand}$) ab, je mehr sich $[\Delta C_{ini}]$ dem durch μ_{Cd}^{ext} induzierten Wert von $[\Delta C_{eq}] = +0,26 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ nähert. Gleichzeitig spiegelt das Ag-Profil stets das μ_F -Profil und somit das $[\Delta C]$ -Profil wider. Dass die durch μ_{Cd}^{ext} induzierte Änderung in $[\Delta C]$ mit sinkendem $[\Delta C_{ini}]$ langsamer in die Probe vordringt, liegt darin begründet, dass ein geringeres $[\Delta C_{ini}]$ eine höhere Leerstellenkonzentration zu Beginn der Diffusion bedingt. Diese Leerstellen werden durch Cd_i -Atome, die an der Oberfläche durch μ_{Cd}^{ext} erzeugt werden, aufgefüllt, was dann zur Änderung von $[\Delta C]$ führt. Wird also $[\Delta C_{ini}]$ verringert, so sind mehr Leerstellen aufzufüllen und der Prozess läuft verlangsamt ab.

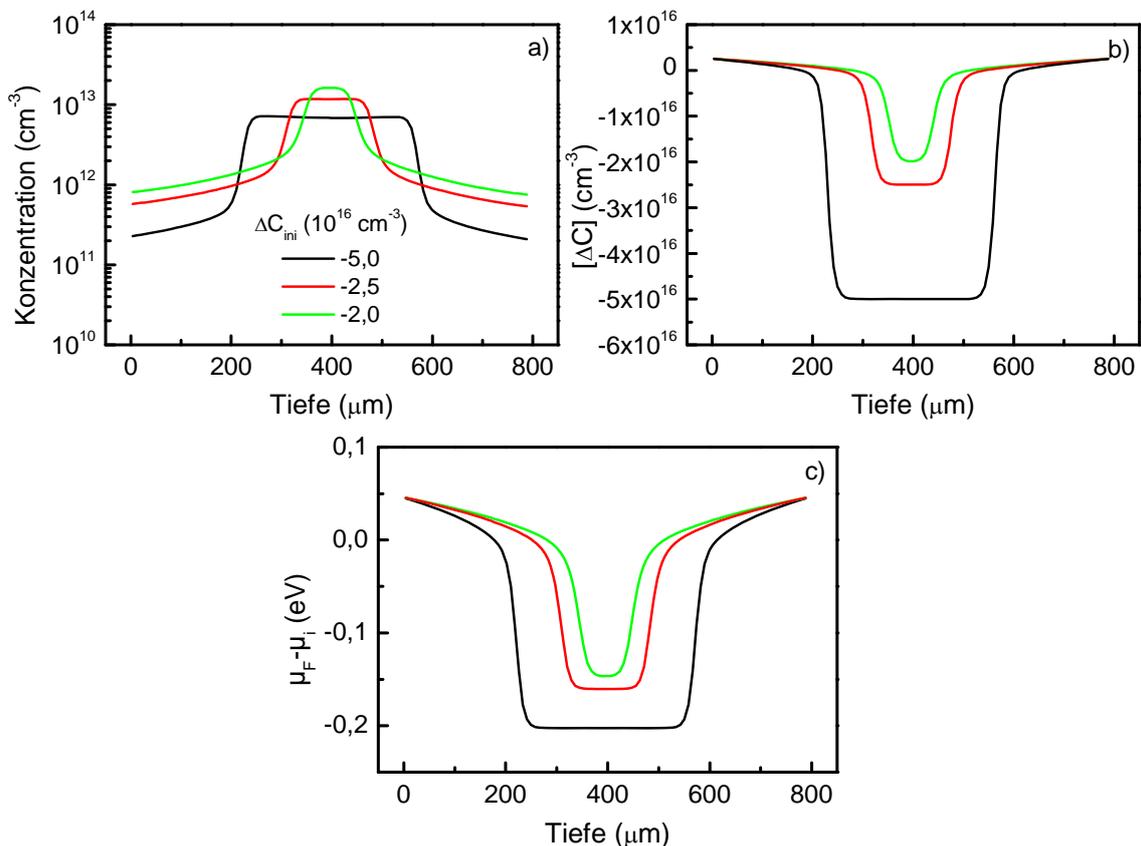


Abbildung 4.21: a) Ag-Profil simuliert bei 828 K für eine Diffusionszeit von 60 min unter Cd-Atmosphäre. Die Ausgangsstöchiometrie $[\Delta C_{ini}]$ wurde schrittweise variiert. b) Die zugehörigen $[\Delta C]$ -Profile. c) Die zugehörige Fermi-Energie. Die Legende in Abbildung a) gilt für alle Graphen.

Die verringerte Eindringtiefe der Verarmungszone bei sinkendem Wert von $[\Delta C_{ini}]$ kann in den Simulationen wieder kompensiert werden, indem $D(Cd_i)$ entsprechend erhöht wird. In den Simulationen in Abbildung 4.22 wurde die Tiefe der Verarmungszone auf diese Weise konstant gehalten.

Erneut skaliert die Höhe des Ag-Profiles mit dem Unterschied zwischen $[\Delta C_{ini}]$ und $[\Delta C_{eq}]$ und somit der Differenz $\mu_{F,eq} - \mu_{F,ini}$ (Gleichung 4.1). Die beste Anpassung der simulierten Profile an die experimentellen Daten der Messung CdTe1013 ergibt sich für $[\Delta C_{ini}] \approx -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $D(\text{Cd}_i) \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

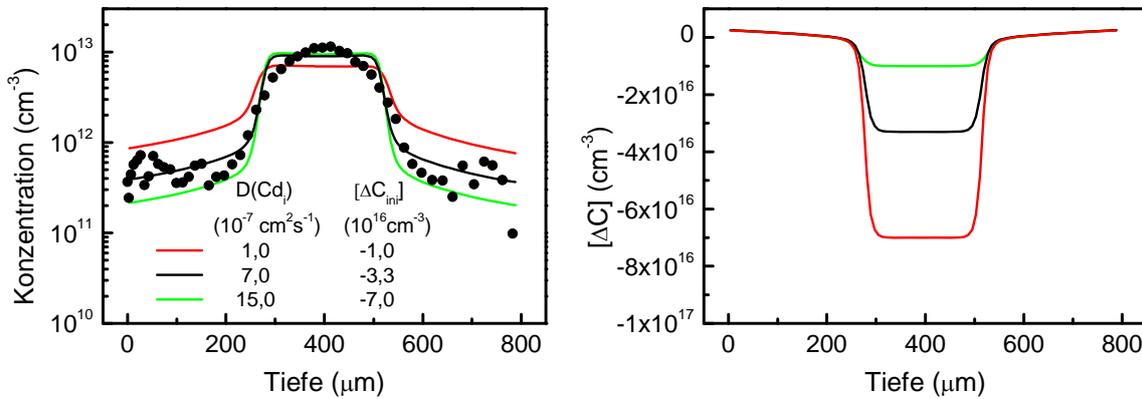


Abbildung 4.22: Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre (links), sowie die zugehörigen Profile von $[\Delta C]$. Die Ausgangsstöchiometrie $[\Delta C_{ini}]$ wurde schrittweise variiert und $D(\text{Cd}_i)$ wurde so angepasst, dass die Verarmungszone stets die gleiche Tiefe hat. Punkte: Messung (CdTe1013).

In Kapitel 4.2.3 wurde auch eine Messung an einer Probe gezeigt, die vor der Implantation bei 828 K unter Te-Atmosphäre vorbehandelt wurde. Die Diffusion fand anschließend bei 828 K unter Cd-Atmosphäre statt. Das so erhaltene Diffusionsprofil zeigt bei der unvorbehandelten Probe tiefere Verarmungszonen als in der vorbehandelten. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass $[\Delta C_{ini}]$ in der unvorbehandelten Probe kleiner war als in der vorbehandelten Probe. Thermische Vorbehandlung unter Te erzeugt eine Stöchiometrieabweichung von $[\Delta C_{ini}] = -9,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wenn angenommen wird, dass durch die Vorbehandlung ein homogenes $[\Delta C]$ -Profil erreicht wurde. Dieser Wert ist kleiner als in der unvorbehandelten Probe ($[\Delta C_{ini}] = -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), was gut zu den Experimenten passt.

4.3.4 Einfluss der Diffusionskoeffizienten

Im Folgenden wird der Einfluss der drei Diffusionskoeffizienten $D(\text{Ag}_i)$, $D(\text{Cd}_i)$ und $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ diskutiert. Das Ziel ist, die einzelnen Diffusionskoeffizienten mit verschiedenen Profilmertkmalen zu korrelieren.

Anhand der Diffusion von Ag bei 828 K für 60 min unter Cd- sowie unter Te-Atmosphäre in Abbildung 4.23 soll zunächst der Einfluss von $D(\text{Ag}_i)$ diskutiert werden. Es zeigt sich, dass bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre (Messung CdTe1013) für $D(\text{Ag}_i) > 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ keine signifikanten Änderungen in den simulierten Profilen mehr auftreten. Für einen Diffusionskoeffizient kleiner $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beginnt das Profil asymmetrisch zu werden. Bei der Diffusion unter Te-Atmosphäre (CdTe1015) zeigt sich für $D(\text{Ag}_i) > 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ein symmetrisches Profil. Für kleinere Diffusionskoeffizienten beginnt das Ag-Profil erneut deutlich asymmetrisch zu werden, was dem experimentellen Ergebnis besser entspricht. Eine optimale Anpassung an die Messung unter Te-Atmosphäre zeigt sich bei $D(\text{Ag}_i) \approx 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, was auch mit den Messungen unter Cd vereinbar ist.

Um die Messungen in einer Probe, die unter Cd-Atmosphäre vorbehandelt wurde (CdTe1019), zu beschreiben, ist jedoch ein Diffusionskoeffizient größer als $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ notwendig.

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Bei der Diffusion unter Te-Atmosphäre besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die erhöhte Konzentration an den Probenoberflächen keine Folge einer geänderten Stöchiometrieabweichung der Probe ist, sondern dass es sich dabei um eine Segregation, d.h. eine Ausscheidung von Ag-Atomen in einer anderen Phase, handelt. In diesem Fall kann die Segregation als Quelle für Ag-Atome mit einer geringen Freisetzungsrates angesehen werden, was das fallende Profil im Innern der Probe erklären würde. Entsprechend stellt dann der für die Diffusion unter Te-Atmosphäre ermittelte Diffusionskoeffizient $D(\text{Ag}_i) = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nur eine untere Grenze dar. Der in Tabelle 5 angegebene Wert von $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ stellt entsprechend dieser Diskussion einen Kompromiss zwischen diesen drei Messungen dar. Der Vergleich des so ermittelten Diffusionskoeffizienten $D(\text{Ag}_i)$ mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen (siehe Abbildung 4.4 in Kapitel 4.1.2) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den extrapolierten Werten von Wartlick *et al.* [39]. Die gute Übereinstimmung erklärt sich auch dadurch, dass Wartlick *et al.* die Diffusion von Ag_i^+ in einem elektrischen Feld gemessen haben und daher insbesondere den Diffusionskoeffizienten von interstitiellem Ag ($D(\text{Ag}_i)$) gemessen haben.

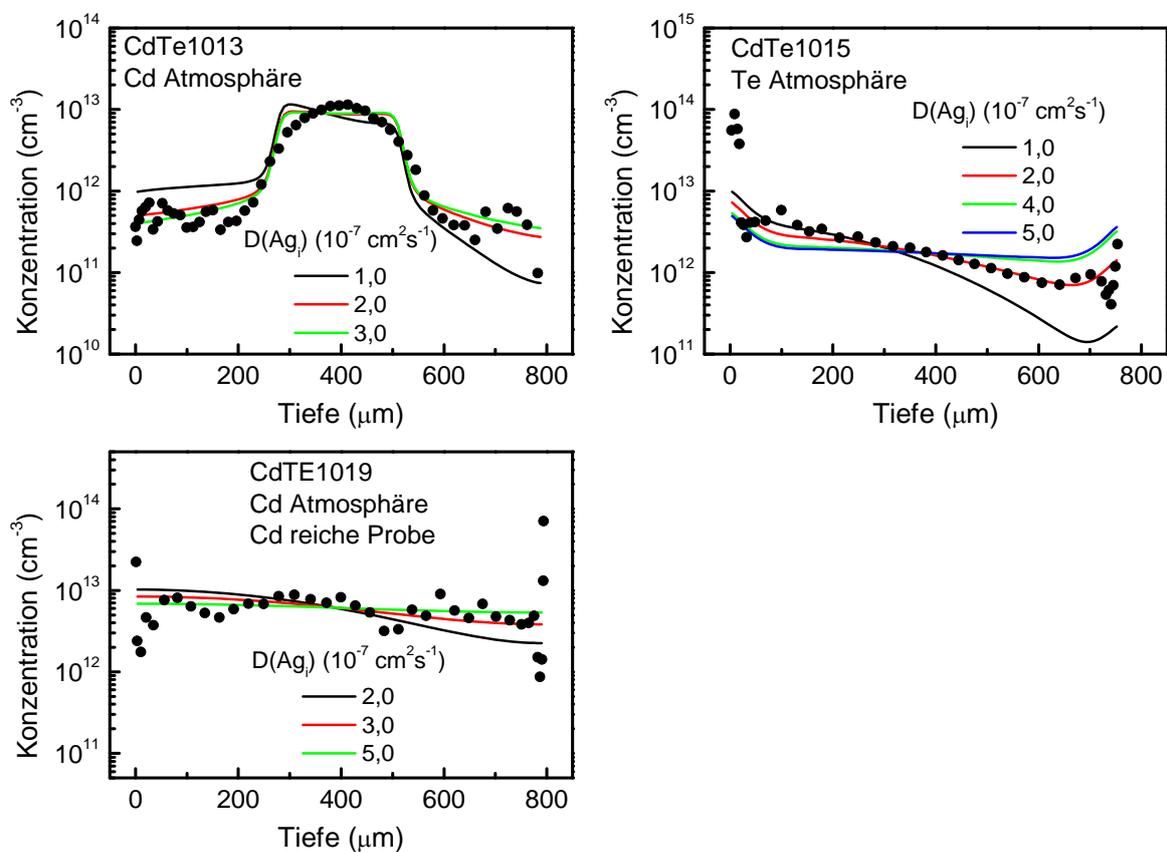


Abbildung 4.23: Diffusion von Ag simuliert (Linien) bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre (CdTe1013), Te-Atmosphäre (CdTe1015) und bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in einer unter Cd-Atmosphäre vorgetemperten Probe (CdTe1019). Die zugehörigen gemessenen Ag-Profile (Punkte) sind ebenfalls dargestellt.

Zur Untersuchung der Diffusionskoeffizienten der beiden intrinsischen Defekte sind in Abbildung 4.24 Simulationen zur Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre (linke Spalte) und unter Te-Atmosphäre (rechte Spalte) dargestellt. Die Modellparameter wurden entsprechend

Tabelle 5 gewählt und es wurde $D(\text{Cd}_i)$ (obere Abbildungen) bzw. $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ (untere Abbildungen) variiert. Die entsprechenden experimentellen Daten wurden in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.3 diskutiert.

Aus Abbildung 4.24 ist ersichtlich, dass die Diffusion unter Te-Atmosphäre nicht vom Diffusionskoeffizienten $D(\text{Cd}_i)$ abhängt. Diese Beobachtung erklärt sich dadurch, dass für die angenommene Te-reiche anfängliche Stöchiometrieabweichung $\Delta C_{\text{ini}} = -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bereits die Cd-Leerstelle der dominierende Defekt ist. Dieser Leerstellenüberschuss wird durch die externe Te-Atmosphäre an den Rändern der Probe nochmals verstärkt, so dass die diffusionsbedingte Änderung des $[\Delta C]$ -Profils überwiegend durch Leerstellen getragen wird und somit kaum von $D(\text{Cd}_i)$ beeinflusst wird. Da das $[\Delta C]$ -Profil auch hier direkt durch die Ag-Verteilung widerspiegelt wird, zeigt sich auch die Ag-Diffusion als unabhängig von $D(\text{Cd}_i)$. Umgekehrt ist die Diffusion von Ag unter Te-Atmosphäre deutlich abhängig von $D(\text{V}_{\text{Cd}})$. Dabei hängt die Tiefe der Bereiche mit erhöhter Ag-Konzentration vom Diffusionskoeffizienten der Leerstellen ab und wird umso größer, je schneller die Leerstellen eindiffundieren.

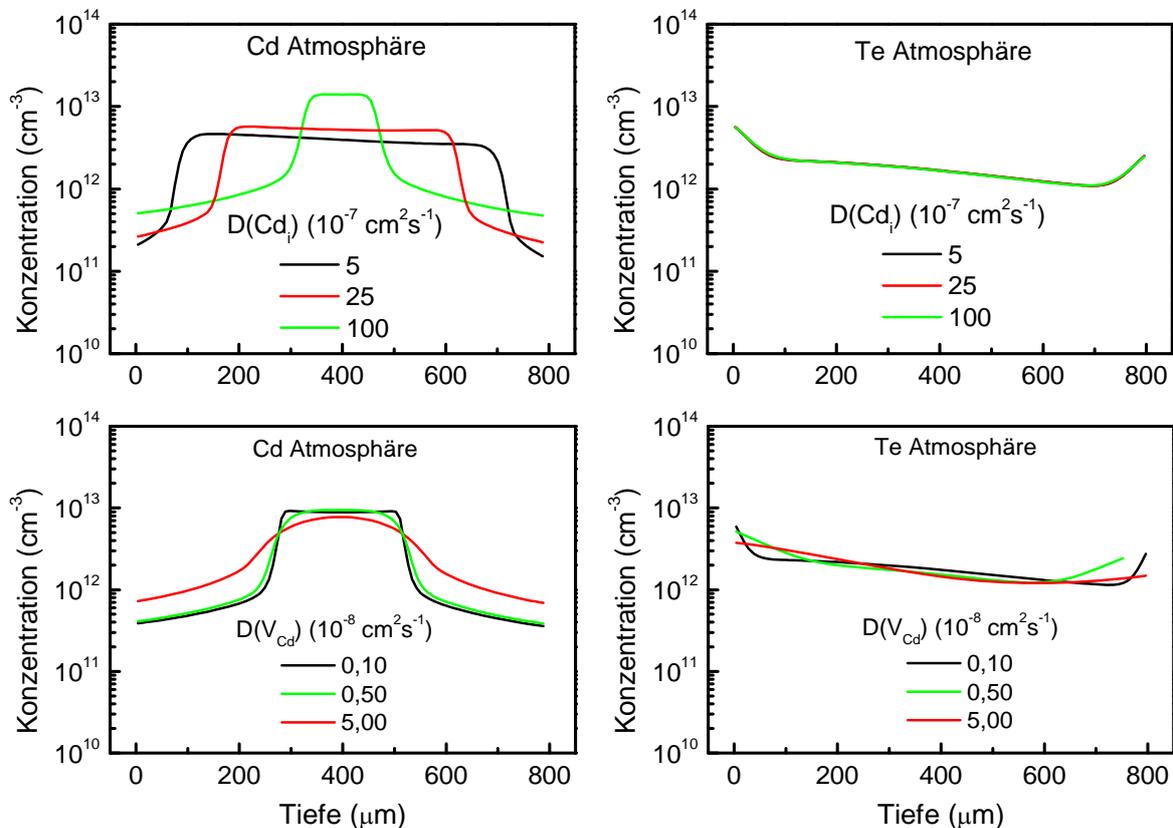


Abbildung 4.24: Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min unter Cd-(links) und Te-Atmosphäre (rechts). Die zugehörigen gemessenen Ag-Profile wurden in Abbildung 4.23 gezeigt. Bei den Simulationen wurden $D(\text{Cd}_i)$ (obere Reihe) bzw. $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ (untere Reihe) variiert.

Die Diffusion unter Cd-Atmosphäre zeigt, dass die Tiefe der Verarmungszone mit dem Parameter $D(\text{Cd}_i)$ korreliert, wobei die Verarmungszone umso tiefer ist, je höher $D(\text{Cd}_i)$ ist. Der Einfluss von $D(\text{Cd}_i)$ erklärt sich dabei durch den sehr viel größeren Diffusionskoeffizienten der Cd_i -Atome gegenüber den Cd-Leerstellen und die Cd_i -reiche Stöchiometrie, die durch die Cd-Atmosphäre an der Oberfläche erzeugt wird. Der Diffusionskoeffizient der Cd-Leerstelle $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ hat entsprechend einen geringeren Einfluss

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

auf die Tiefe der Verarmungszone. $D(V_{Cd})$ wirkt sich viel mehr auf die Schärfe der Flanken des Ag-Profiles aus, die mit sinkendem $D(V_{Cd})$ stetig zunimmt.

Der Ablauf der Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre wird also durch Cd_i -Atome, die an der Oberfläche durch μ_{Cd}^{ext} erzeugt werden, bestimmt. Diese diffundieren in die Probe und füllen dabei Cd-Leerstellen auf. Gleichzeitig kommt es zu einer Diffusion von Leerstellen aus dem leerstellenreichen Innenbereich in Richtung der eindiffundierenden Cd_i -Atome, wodurch es zu einer Verschmierung zwischen den Bereichen mit hohem Wert von $[\Delta C]$ und dem Bereich mit niedrigem $[\Delta C]$ kommt. Das Ag-Profil spiegelt dann stets das Profil der Stöchiometrieabweichung wieder.

Somit lässt sich der Diffusionskoeffizient von Cd_i in Kombination mit $[\Delta C_{ini}] = -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sehr genau über die Tiefe der Verarmungszone auf ca. $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ abschätzen (vergleiche auch Kapitel 4.3.3). $D(V_{Cd})$ ist schwerer zu bestimmen, da die Diffusion unter Cd einen Wert $D(V_{Cd}) \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ benötigt, um den gemessenen weichen Flankenübergang zu erhalten, was jedoch nicht zur Diffusion unter Te-Atmosphäre passt. Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass $D(V_{Cd}) \ll D(Cd_i)$ ist und $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} < D(V_{Cd}) < 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gilt.

4.3.5 Einfluss von ΔF_{Ag} und $E(Ag_i)$

Der Parameter ΔF_{Ag} wurde als ein Wert für die Stabilität von Ag-Atomen auf dem Cd-Untergitter identifiziert (vergleiche Kapitel 3.1). Dabei baut sich Ag umso stärker auf Gitterplätzen ein, je größer ΔF_{Ag} ist. Jahn *et al.* haben die Stabilität von substitutionellem Ag in CdTe durch EC (emission channeling) Experimente bei Temperaturen bis ca. 500 K untersucht [85]. Es wurde dabei gezeigt, dass Ag bis zu einer Temperatur von ca. 300 K hauptsächlich substitutionell eingebaut ist. Ab 300 K für Cd-gesättigte und ab 380 K für Te-gesättigte Proben nimmt der substitutionelle Ag-Anteil jedoch deutlich ab, und ab ca. 400 K ist in beiden Fällen kein substitutionelles Ag mehr nachzuweisen. Die Abnahme von substitutionellem Ag wurde mit einem Platzwechsel vom substitutionellen Platz ins Zwischengitter entsprechend der Kick-out Reaktion oder der dissoziativen Reaktion (siehe Kapitel 3.1.3) erklärt. Da alle Experimente in der vorliegenden Arbeit bei mindestens 550 K durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass Ag hauptsächlich interstitiell vorliegt. Entsprechend sind die Werte von ΔF_{Ag} und $E(Ag_i)$ in Tabelle 5 so gewählt, dass die Ag-Atome überwiegend interstitiell und geladen als Ag_i^+ vorliegen (> 90%). Was passiert, wenn von dieser Annahme abgewichen wird, soll im Folgenden untersucht werden.

In Abbildung 4.25 ist der Einfluss von ΔF_{Ag} am Beispiel der simulierten Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre bei 828 K gezeigt. Bei einem Wert von $\Delta F_{Ag} \approx 1,5 \text{ eV}$ erreicht die Ag_{Cd} -Konzentration in der Probenmitte die Größenordnung der Ag_i -Konzentration (Abbildung 4.25 rechts) und oberhalb dieses Wertes beginnt sich die Form des gesamten Ag-Profiles zu ändern. Bei $\Delta F_{Ag} = 1,6 \text{ eV}$ zeigt sich dann bereits eine deutliche Asymmetrie.

Durch den verstärkten Einbau von Ag-Atomen auf dem Cd-Untergitter und aufgrund der Annahme $D(Ag_{Cd}) \ll D(Ag_i)$ nimmt der Anteil der interstitiellen Ag-Atome, die zur Diffusion beitragen, mit steigendem Wert von ΔF_{Ag} stetig ab. Der verbleibende interstitielle Anteil reicht ab $\Delta F_{Ag} \approx 1,5 \text{ eV}$ nicht mehr aus, um bei der betrachteten Diffusionszeit ein globales Gleichgewicht der Ag-Verteilung zu erreichen (μ_{Ag} ist nicht mehr konstant über die Probentiefe). Daher spiegelt sich dann die einseitige Implantation bei $x = 0$, immer noch im Diffusionsprofil nach 60 min wider.

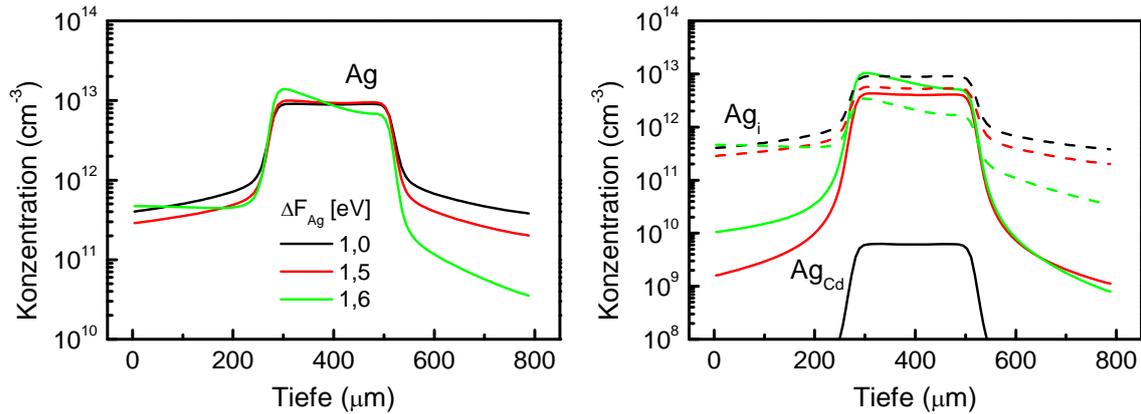


Abbildung 4.25: Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre. Bei den Simulationen wurde ΔF_{Ag} variiert. links: Gesamte Ag-Konzentration, rechts: Aufgeteilt nach substitutionellem (durchgezogene Linie) und interstitiellem Anteil (gestrichelte Linie). Die Legende links gilt auch für den rechten Graphen.

Neben ΔF_{Ag} hat auch die Ionisierungsenergie $E(Ag_i)$ einen deutlichen Einfluss auf den bevorzugten Einbau von Ag. Je höher $E(Ag_i)$ ist, desto weniger Ag_i Donatoren werden entsprechend Gl. 3.12 ionisiert und somit verschiebt sich die Zusammensetzung der gesamten Ag-Konzentration zugunsten der substitutionellen Komponente. Dies führt, ähnlich wie die Erhöhung von ΔF_{Ag} , zu einer verlangsamten Eindiffusion von Ag. In Abbildung 4.26 ist der Einfluss von $E(Ag_i)$ auf das Diffusionsverhalten von Ag am Beispiel der Diffusion unter Cd-Atmosphäre bei 828 K für 60 min dargestellt. Betrachtet man die gesamte Ag-Konzentration, so ist bis zu einer Ionisierungsenergie von 460 meV keine nennenswerte Änderung in der Profilform zu erkennen. Bei 560 meV beginnt das Ag-Profil jedoch deutlich asymmetrisch zu werden, und diese Asymmetrie nimmt mit steigendem $E(Ag_i)$ weiter zu. Die Aufschlüsselung nach substitutionellem und interstitiellem Anteil zeigt, dass die Dominanz von interstitiellem Ag, die bei 160 meV vorliegt, bei 560 meV nur noch in den Verarmungszonen vorliegt. In der Probenmitte dominieren Ag_{Cd} -Atome, und dies führt zur Verlangsamung der Profilentwicklung.

Die diskutierten Ergebnisse verdeutlichen, dass die beiden Parameter ΔF_{Ag} und $E(Ag_i)$ die Diffusion von Ag auf vergleichbare Weise beeinflussen. In Kapitel 4.3.4 wurde bereits gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient $D(Ag_i)$ ebenfalls die Geschwindigkeit der Profilentwicklung beeinflusst. Da auch die Ag_{Cd}^0 - und die Ag_{Cd}^- -Konzentration den Verlauf des $[\Delta C]$ -Profils widerspiegeln (vergleiche Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.18), beeinflusst eine Verschiebung zwischen interstitiellem und substitutionellem Anteil der Ag-Atome nicht die Bildung der Verarmungszonen bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre (solange der Ag_i^0 Defekt nicht zum dominanten Defekt wird). Anhand der in dieser Arbeit gezeigten Daten können ΔF_{Ag} , $E(Ag_i)$ und $D(Ag_i)$ nur bestimmt werden, wenn zwei der Größen als bekannt angenommen werden.

Die bisher diskutierten Experimente könnten im Prinzip auch ohne Berücksichtigung der verschiedenen Ladungszustände (alle Defekte werden als neutral angenommen) nur durch den Einfluss der Stöchiometrieabweichung bzw. μ_{Cd} erklärt und simuliert werden, wie es in früheren Veröffentlichungen [10, 86] auch geschehen ist. Dabei wird die Profilform anhand der Abhängigkeit der Ag_{Cd}^0 -Konzentration von μ_{Cd} erklärt. Eine Vernachlässigung der Ladungszustände bedingt jedoch einen weit höheren Anteil von substitutionellen Ag-Atomen, als er nach den EC Messungen von Jahn *et al.* bei 828 K zu erwarten ist. Der hohe Anteil an

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Ag_{Cd} -Atomen muss jedoch gefordert werden, da Ag_i^0 nicht durch die Stöchiometrieabweichung beeinflusst wird und keine Peak-förmigen Profile erzeugt.

S. G. Jahn *et al.* haben bei ihre Untersuchungen gleichzeitig eine Dissoziationsenergie für Ag von 0,92(4) eV bestimmt [85], die direkt mit ΔF_{Ag} verknüpft ist. Dabei haben sie aber keine Angaben darüber gemacht, ob und wie das chemische Potential von Cd bzw. die Ionisationsenergien von Ag_i und Ag_{Cd} berücksichtigt worden sind, so dass ein Vergleich mit den Parametern in dieser Arbeit nur schwer möglich ist. Da sich die Simulationen für $\Delta F_{\text{Ag}} < 1,5$ eV jedoch kaum ändern, scheint der Wert von S. G. Jahn *et al.* mit den Simulationen in dieser Arbeit verträglich, wenn angenommen wird, dass sie ΔF_{Ag} wie in dieser Arbeit definiert bestimmt haben. Die Annahme, dass Ag_{Cd} -Atome bei Temperaturen ab 300 K ins Zwischengitter wechseln, wird auch durch Veröffentlichungen gestützt, die einen Alterungsprozess von Ag-dotierten CdTe-Proben bei Raumtemperatur beobachten [87, 88]. Dabei wurde in Ag-dotiertem CdTe nach längerer (mehrere Monate) Lagerung bei Raumtemperatur eine deutliche Reduktion der Ladungsträgerkonzentration, wie auch der Ag_{Cd} zugeordneten Photolumineszenz-Signale, beobachtet. Das wurde unter anderem damit erklärt, dass substitutionell eingebaute Ag-Atome ins Zwischengitter wechseln.

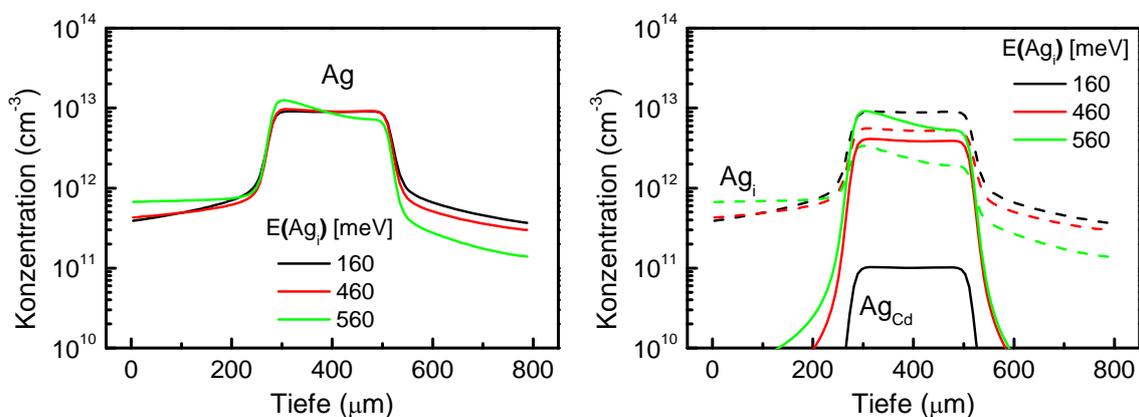


Abbildung 4.26: Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre in Abhängigkeit von $E(\text{Ag}_i)$. links: Gesamte Ag-Konzentration, rechts: Aufgeteilt nach substitutionellem (durchgezogene Linie) und interstitiellem (gestrichelte Linie) Anteil.

4.3.6 Zeitliche Entwicklung der Profile und die chemische Selbstdiffusion

Alle bisherigen Diskussionen über den Einfluss der verschiedenen Modellparameter wurden stets für Messreihen mit einer festen Diffusionszeit geführt. Die Diffusionszeit lässt sich jedoch sehr einfach über einen großen Bereich variieren, so dass die zeitliche Entwicklung der Profile von besonderem Interesse ist. Experimentelle Daten zur zeitlichen Entwicklung der Ag-Diffusion unter Cd-Atmosphäre wurden in Kapitel 4.2.2 vorgestellt. Es wurden dabei sowohl Experimente bei 828 K wie auch bei 728 K gezeigt. Da die verschiedenen Modellparameter bei 828 K aufgrund der besseren Datenlage gut bestimmt sind, wird die Diskussion hier anhand der Simulation des zeitlichen Verlaufes der Ag-Diffusion bei 828 K unter Cd-Atmosphäre geführt (Abbildung 4.27).

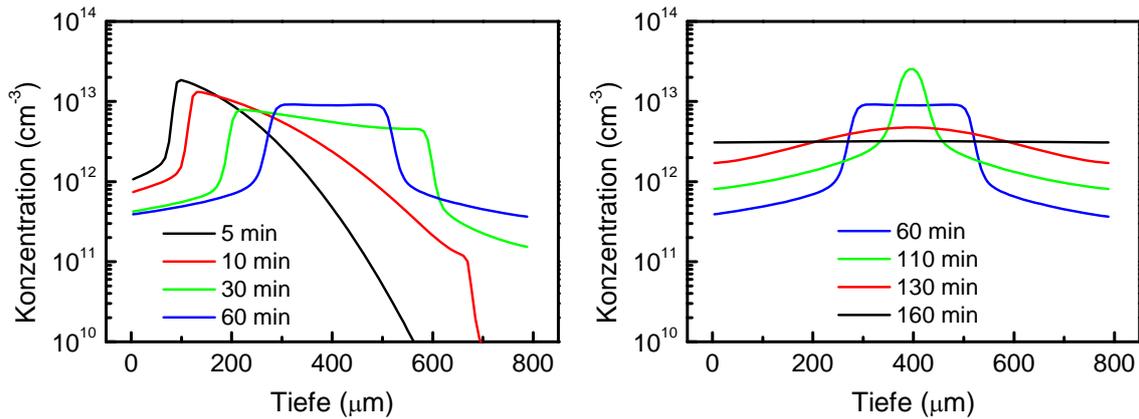


Abbildung 4.27: Diffusion von Ag in CdTe simuliert bei 828 K für verschiedene Zeiten unter Cd-Atmosphäre.

In den Simulationen ist eine deutliche Asymmetrie des Ag-Profiles nach einer Diffusionszeit von 5 min zu erkennen, die erst für Diffusionszeiten größer 30 min verschwindet, so dass sich nach 60 min das symmetrische Ag-Profil ergibt, das bereits zu Beginn von Kapitel 4.3 als Simulation zur Messung CdTe1013 in Abbildung 4.17 gezeigt wurde. Die Bildung der charakteristischen Verarmungszone im Ag-Profil ist von Anfang an deutlich zu erkennen. Bei einer Erhöhung der Diffusionszeit entwickelt sich die Verarmungszone tiefer in die Probe hinein und nach ca. 110 min ist die Profilschärfe dann maximal. Ab diesem Zeitpunkt beginnt sich das Ag-Profil wieder zu verbreitern, so dass nach 160 min nur noch eine konstante Verteilung vorliegt. Wie bereits diskutiert, wird das Ag-Profil durch die Verteilung der intrinsischen Defekte, speziell durch $[\Delta C]$, bestimmt und die Verarmungszonen entsprechen den Bereichen mit erhöhtem Wert von $[\Delta C]$. Das $[\Delta C]$ -Profil wird dabei durch die Eindiffusion und Ausdiffusion intrinsischer Defekte aufgrund der durch $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ geänderten Stöchiometrieabweichung an den Probenoberflächen $[\Delta C_{\text{eq}}]$ bestimmt. Dieser Vorgang einer diffusionsbedingten Änderung von $[\Delta C]$ wird als chemische Selbstdiffusion bezeichnet und durch den chemischen Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Δ} beschrieben. Die chemische Selbstdiffusion ist in CdTe gut untersucht und ein Überblick über die Datenlage wurde bereits in Kapitel 4.1.1 gegeben. Nimmt man für den Zusammenhang zwischen der Tiefe der Verarmungszone Δx und der Diffusionszeit t an, dass in einer groben Näherung^{††} gilt

$$\Delta x = \alpha \sqrt{D_{\Delta} t}, \quad (4.2)$$

wobei α eine Konstante ist, so kann aus der zeitlichen Entwicklung der Verarmungszone direkt auf D_{Δ} geschlossen werden. Die Konstante α hängt dabei von der Differenz zwischen $[\Delta C_{\text{ini}}]$ und $[\Delta C_{\text{eq}}]$ ab. In Abbildung 4.28 ist die sich aus der experimentellen Zeitreihe bei 729 K ergebende Entwicklung von Δx als Funktion von \sqrt{t} dargestellt. Für Diffusionszeiten bis ca. 420 min zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf, wie er nach Gl. 4.2 zu erwarten ist, und es ergibt sich (für $\alpha = 1$) $D_{\Delta} = 2,9(3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ab diesem Zeitpunkt setzt jedoch eine Sättigung von Δx bei einer Tiefe von ca. 270 μm ein. Dass die Verarmungszone nicht unbegrenzt wachsen kann, ist verständlich, da die Probe nur eine endliche Dicke hat. Dies

^{††} Der Wert $\Delta x = \alpha \sqrt{D_{\Delta} t}$ wird ($\alpha = 1$) als mittlere Diffusionslänge bezeichnet. Für einen sich zufällig bewegenden Defekt gilt für das Quadrat des mittleren, zurückgelegten Wegs ein linearer Zusammenhang mit der Zeit.

zeigt sich auch bei der Simulation der Diffusion bei 828 K in Abbildung 4.27, wo sich nach ca. 120 min die Verarmungszonen in der Mitte der Probe treffen, was dem Erreichen einer homogenen $[\Delta C]$ -Verteilung entspricht. Ab diesem Zeitpunkt verteilt sich das Silber in der Simulation jedoch von der Probenmitte aus gleichmäßig auf die gesamte Probe und zeigt zuletzt eine konstante Verteilung. Für kleine Zeiten zeigen die Simulationen ($t < 60$ min bei 828 K), wie auch die Messungen ($t < 420$ min bei 729 K), eine gute Übereinstimmung mit Gleichung 4.2 (vergleiche Abbildung 4.28). Jedoch zeigen die Experimente keine Verbreiterung des Profils für $t > 420$ min, wie es die Simulation für lange Zeiten ($t > 110$ min bei 828 K) erwarten lässt, sondern die Verarmungszone bleibt selbst nach einer Vervielfachung der Diffusionszeit weitgehend konstant.

Die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Messungen bei 828 K (Abbildung 4.10) zeigen, im Gegensatz zu den Messungen bei 729 K (Abbildung 4.9), eine Verbreiterung des Profils bei einer Erhöhung der Diffusionszeit von 60 min auf 240 min, wie es die Simulationen erwarten lassen. Für eine endgültige Klärung dieses Phänomens ist die Datenlage an dieser Stelle jedoch nicht ausreichend.

Ein ähnlicher Effekt, wie die in dieser Arbeit beobachtete Sättigung der Tiefe der Verarmungszone, ist auch durch E. Belas *et al.* beobachtet worden [89]. Dort wurde das Eindringen eines p-n Übergangs in eine CdTe-Probe beobachtet, wozu Ag bei Temperaturen von 300 K bis 374 K eindiffundiert wurde. Es zeigte sich dabei, dass abhängig von der Temperatur der p-n Übergang ab einer gewissen Tiefe nur noch verlangsamt eindiffundiert.

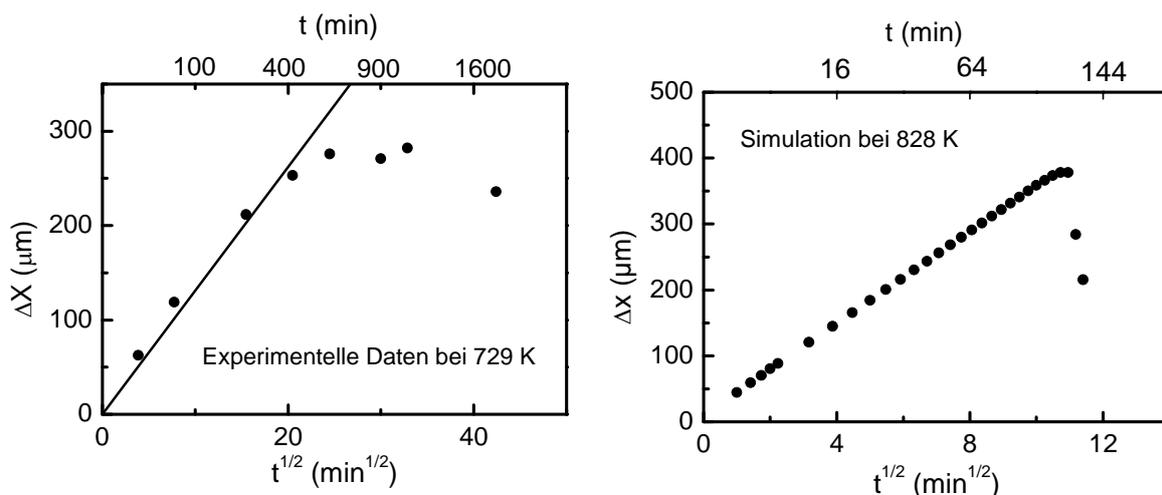


Abbildung 4.28: Position der Profilflanke als Funktion der Diffusionszeit.

Ein Vergleich der aus der Literatur bekannten Werte für D_{Δ} mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten ist in Kapitel 4.1.1 in Abbildung 4.3 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die aus der Entwicklung der Verarmungszone gewonnenen Werte für D_{Δ} entsprechend Gleichung 4.2 bei 828 K (Abbildung 4.10) wie auch bei 729 K (Abbildung 4.9) unter den aus der Literatur bekannten Werten liegen, jedoch deutet sich eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit an (Abbildung 4.3). Der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cd}_i)$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Grill *et al.* Aufgrund der Dominanz von Cd_i bei Änderungen des $[\Delta C]$ -Profils im Falle der Diffusion unter Cd-Atmosphäre ist auch eine starke Verknüpfung von $D(\text{Cd}_i)$ mit D_{Δ} zu erwarten, so dass eine gute Bestimmung von D_{Δ} aus den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen möglich ist. Es wurde in den vorangegangenen Kapiteln jedoch ebenfalls gezeigt, dass sowohl $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ wie auch $[\Delta C_{\text{ini}}]$ einen deutlichen Einfluss auf die Tiefe der Verarmungszonen haben. Dies impliziert eine starke

Verknüpfung von D_{Δ} mit dem Cd-Partialdruck und mit $[\Delta C_{ini}]$, was jedoch dem bekannten Stand der Forschung widerspricht, der eine Abhängigkeit zwischen D_{Δ} und $[\Delta C_{ini}]$ nicht nachweisen kann (vergleiche Kapitel 4.1.1). Mögliche Erklärungen für diese Diskrepanz zur Literatur sind:

- In der Literatur wurde D_{Δ} bei Temperaturen deutlich höher als 828 K bestimmt, und die Werte in Abbildung 4.3 stellen eine Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen dar.
- In den Simulationen wurden nur Cd_i und V_{Cd} als Defekte berücksichtigt. Andere Defekte tragen jedoch auch zur Änderung von $[\Delta C]$ bei, so dass die Beschreibung des Systems hier nicht vollständig ist. Speziell der Te-Antisite-Defekt erreicht, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, ähnliche Konzentrationen wie V_{Cd} in Te-reichem CdTe und wird bei den Betrachtungen in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.
- Gleichung 4.2 ist allgemein von dem Faktor α abhängig, so dass die Abweichung der mit $\alpha = 1$ ermittelten Werte für D_{Δ} zu den Literaturwerten (Abbildung 4.3) erklärbar ist. Um so mehr zeigt die gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeiten, wie gut sich D_{Δ} aus der Tiefe der Verarmungszone bestimmen lässt.

4.3.7 Einfluss der Ag-Flächenkonzentration Q

Die bisherigen Diskussionen betrafen Experimente, bei denen nur sehr geringe Ag-Flächenkonzentrationen benutzt wurden ($Q < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Bei vollständiger, homogener Eindiffusion ergeben sich so Konzentrationen von maximal ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Für technische Anwendungen sind jedoch oft erst Dotierkonzentrationen von mehr als 10^{16} cm^{-3} von Interesse. Es kann sogar angenommen werden, dass die Konzentration der natürlichen Verunreinigung mit Ag und anderen Fremddefekten größer ist, als die durch Implantation erzeugten Konzentrationen von ^{111}Ag [12]. In diesem Abschnitt werden Messungen mit erhöhter Flächenkonzentration Q diskutiert und es wird abgeschätzt, ob und ab welchen Größenordnungen von Q sich neue Effekte ergeben. Dazu wurden in Kapitel 4.2.4 verschiedene Experimente vorgestellt, bei denen Q durch zusätzliches Aufdampfen eines stabilen Ag-Filmes und anschließende ^{111}Ag Implantation erhöht wurde (bis $Q \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). An Proben mit einem in dieser Weise erhöhten Wert von Q wurde die Diffusion von Ag unter Cd- und Te-Atmosphäre bei 828(7) K für 60 min untersucht. Es hat sich gezeigt, dass auch nach einer Erhöhung von Q auf ca. $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ die charakteristischen Diffusionsmerkmale für die Diffusion unter Cd-Atmosphäre bzw. Te-Atmosphäre erhalten bleiben, jedoch nehmen die Profilcharakteristika in ihrer Ausprägung mit steigendem Q ab. Die Diffusion unter Cd-Atmosphäre, bei der der Einfluss der Ag-Flächenkonzentration Q besonders deutlich zu erkennen ist, wird im Folgenden anhand von Simulationen diskutiert. In Abbildung 4.29 ist die Diffusion von Ag bei steigendem Wert von Q dargestellt. Bis zu einer Flächenkonzentration von $Q \approx 2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zeigt sich keine nennenswerte Änderung der Profilform, d.h. die Tiefe der Verarmungszonen und die Profilhöhe bleiben unverändert (Abbildung 4.29a). Diese Eigenschaft zeigen auch die zugehörigen $[\Delta C]$ -Profile (Abbildung 4.29b), die sich ebenfalls kaum ändern, und immer noch spiegelt das Ag-Profil das μ_F - (Abbildung 4.29c) bzw. $[\Delta C]$ -Profil wider. Steigt Q jedoch auf Werte von ca. $2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, so beginnt sich die Profilform deutlich zu verändern, wobei sich die Tiefe der Verarmungszone reduziert und die Profilhöhe leicht abnimmt. Es ist dabei festzustellen, dass die Ag-Konzentration bei dieser Größenordnung von Q vergleichbare Werte zu $[\Delta C_{ini}]$ und $[\Delta C_{eq}]$ annimmt. Wenn jedoch die Ag-Konzentration eine Größenordnung erreicht, die vergleichbar ist mit der zu $[\Delta C_{ini}]$ oder $[\Delta C_{eq}]$ gehörenden Konzentrationen intrinsischer Defekte, so ist die Lage der Fermi-Energie μ_F nicht mehr allein durch die intrinsischen

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

Defekte (d.h. $[\Delta C]$) bestimmt, sondern auch durch die Ag-Atome, die je nach Einbauplatz Donator- bzw. Akzeptoreigenschaften besitzen.

Daraus ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

- 1) Die Ag_i^+ -Atome beginnen das Tiefenprofil der Fermi-Energie in der Probe zu homogenisieren, d.h. sie verhalten sich aufgrund ihres hohen Diffusionskoeffizienten wie bewegliche Ladungsträger und sammeln sich in Regionen mit niedrigem Fermi-Niveau. Aufgrund ihrer Donatoreigenschaft erhöhen sie jedoch dort die Lage der Fermi-Energie, was der Ursache für ihre Verteilung entgegenwirkt.
- 2) Die intrinsischen Defekte liegen überwiegend ionisiert vor. Wenn der Verlauf der Fermi-Energie jedoch durch die hohe Ag-Konzentration homogener wird, wird der Driftanteil der intrinsischen Defekte geringer. Dies führt dazu, dass mit steigender Ag-Konzentration die Tiefe der Zonen mit erhöhtem Wert von $[\Delta C]$ unter den Probenoberflächen geringer wird. Dies muss sich dann auch in der Ag-Verteilung widerspiegeln.
- 3) Die durch die erhöhte Ag-Konzentration erhöhte Fermi-Energie führt dazu, dass (bei unverändertem Wert von $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$) die an den Probenoberflächen erzeugte Stöchiometrieabweichung $[\Delta C_{\text{eq}}]$ geringer wird. Die Auswirkungen dieses Effekts sind vergleichbar mit der Änderung von $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ bei geringen Ag-Konzentrationen, wie sie in Kapitel 4.3.2 beschrieben wurden. Gut zu erkennen ist der reduzierte Wert von $[\Delta C_{\text{eq}}]$ an der Oberfläche ab einem Wert von $Q \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Abbildung 4.29b).

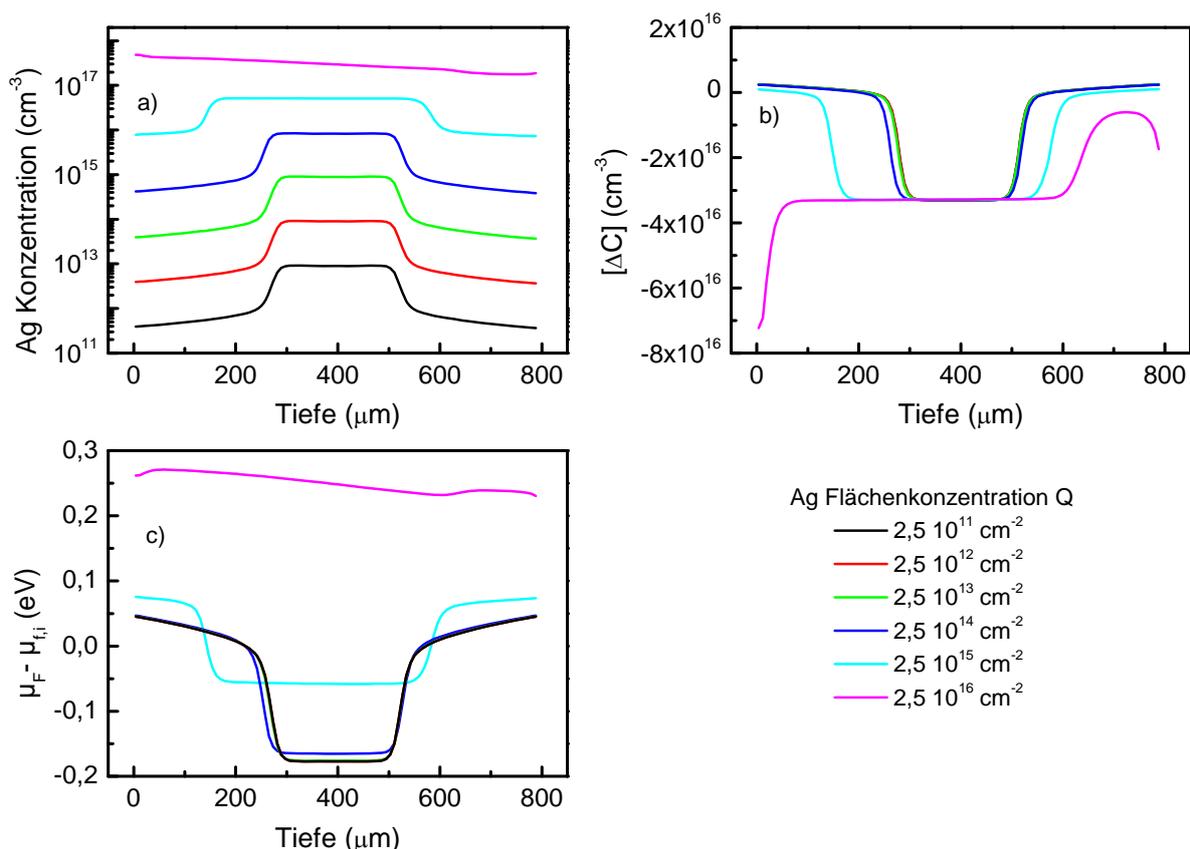


Abbildung 4.29: Diffusion von Ag simuliert bei 828 K für 60 min unter Cd-Atmosphäre. Die Ag-Flächenkonzentration Q wurde bei den Simulationen variiert. a) Ag-Profil, b) Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$, c) Fermi-Energie μ_F . Die Legende gilt für alle Graphen.

Durch Y. V. Rud und K. V. Sanin [73, 74] wurde gezeigt, dass eine Dotierung mit Indium zu einer Reduktion von D_{Δ} führt. Somit ist die Änderung von D_{Δ} mit steigender Ag Dotierung, die mit der Verkleinerung der Verarmungszonen verknüpft ist, auch durch die Literatur gestützt.

Die Simulationen spiegeln die nach diesen drei Überlegungen zu erwartenden Änderungen der Ag-Profile bei steigendem Wert von Q wider. Es ist jedoch nur sehr schwer abzuwägen, welche der oben besprochenen drei Punkte das Diffusionsverhalten in welchem Maß beeinflussen. Ein weiteres Ergebnis der Simulationen ist, dass die Tiefe der Verarmungszone an der Vorderseite stärker reduziert wird als an der Rückseite (zu erkennen für $Q \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Dies erklärt sich dadurch, dass nur auf die Vorderseite der Probe ein Ag-Film aufgedampft wurde. Entsprechend ist zu Beginn des Diffusionsprozesses die Ag-Konzentration an der Vorderseite deutlich höher als an der Rückseite, und erst im Verlauf der Diffusion erreicht die Ag-Konzentration an der Rückseite ein Konzentrationsniveau, das ausreicht, um das System zu beeinflussen.

Erreicht Q einen Wert von $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, so zeigen sich in der Simulation überhaupt keine Verarmungszonen mehr. Die dabei erreichten Ag-Konzentrationen von maximal ca. $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ liegen jedoch noch deutlich unter den gemessenen Konzentrationen von mehr als $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die bei den Experimenten mit $Q = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (CdTe1009, Abbildung 4.13) erreicht werden und bei denen immer noch eine deutliche Verarmungszone zu erkennen ist. An dieser Stelle muss festgestellt werden, dass Rechnungen und Experimente bei hohem Q bisher ungelöste Diskrepanzen zeigen. Für diesen Sachverhalt gibt es verschiedene mögliche Erklärungsansätze:

- Es ist bekannt, dass durch Dotierung mit Ag nur Ladungsträgerkonzentrationen von maximal $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden können, auch bei weit höheren Dotierkonzentrationen [16]. Kompensierte Ag-Atome tragen nicht mehr zur Leitfähigkeit bei und haben auch keinen Einfluss auf die Lage des Fermi-Niveaus. Eine solche Kompensation ist in den bisherigen Simulationen jedoch noch nicht berücksichtigt. Solche Kompensationsphänomene sind auch bisher nur bei 300 K beobachtet worden, ob es bei 828 K auch zu Kompensationen kommt, ist nicht bekannt.
- In CdTe wird häufig die Bildung von Te-Einschlüssen (oder Cd-Einschlüssen) beobachtet. Solche Einschlüsse können als Senken wie auch als Quellen für verschiedene Defekte fungieren, sowohl für intrinsische Defekte wie auch für in den Einschlüssen gelöste extrinsische Defekte. Durch thermische Behandlung unter Cd-Atmosphäre (Te-Atmosphäre) können solche Einschlüsse aufgelöst oder erzeugt werden, was zu einer verstärkten Freisetzung von Defekten führen kann [90]. Weder Einschlüsse noch andere Defektstrukturen, wie z.B. Versetzungen, wurden in den hier besprochenen Simulationen berücksichtigt.

4.3.8 Probenoberfläche und der Einfluss der Temperatur

Bei den bisherigen Diskussionen wurden stets die Randbedingungen für μ_{Cd} durch den Dampfdruck bestimmt. Dabei wurde μ_{Cd} an den Probenoberflächen als im Gleichgewicht mit $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ entsprechend Gleichung 3.40 angenommen. Die Experimente in Kapitel 4.2.6 zeigen jedoch, dass die Probenoberfläche einen Einfluss auf die Flussdichte der Defekte durch die Oberfläche hat. Daher wird für den Fluss von Defekten durch die Probenoberfläche (Als Beispiel hier die Vorderseite mit $x = 0$) angenommen, dass:

$$J^{\text{surf}}(\text{Cd}_i) = -T(\text{Cd}_i) \frac{\partial[\text{Cd}_i]}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.3)$$

$$J^{\text{surf}}(\text{V}_{\text{Cd}}) = -T(\text{V}_{\text{Cd}}) \frac{\partial[\text{V}_{\text{Cd}}]}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.4)$$

Numerisch kann durch den Transmissionskoeffizienten $T(\text{Cd}_i)$ bzw. $T(\text{V}_{\text{Cd}})$ der Defektzufluss durch die Probenoberfläche so abgeschwächt werden, dass $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ in der Probe während des Diffusionsprozesses nicht erreicht wird. Im Folgenden wird $T(Y)$ als freier Fitparameter behandelt.

Dabei bedeutet ein Transmissionskoeffizient von Null, dass der entsprechende Defekt weder ein- noch ausdiffundiert. In Kapitel 4.2.6 wurde eine Messung vorgestellt, bei der eine Oberfläche der Probe mit SiO_2 beschichtet wurde (Abbildung 4.15), was bei einer anschließenden Diffusion unter Cd-Atmosphäre das Entstehen einer Verarmungszone an der beschichteten Seite verhinderte. Dieser Effekt kann erklärt werden, wenn angenommen wird, dass die SiO_2 Schicht undurchlässig für intrinsische Defekte ist, d.h. in diesem Fall ist $T(\text{Cd}_i)$ und $T(\text{V}_{\text{Cd}})$ an dieser Probenoberfläche Null, und $[\Delta\text{C}]$ wird nicht durch die externe Atmosphäre beeinflusst. An diesem Experiment zeigt sich auch besonders deutlich, dass zur Erzeugung von symmetrischen Profilen eine Wechselwirkung der Cd-Atmosphäre mit beiden Oberflächen notwendig ist. Nur in diesem Fall ist das erzeugte $[\Delta\text{C}]$ -Profil auch symmetrisch. Bei einer Diffusionstemperatur von 582(9) K zeigte sich bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre keine Verarmungszone, eine Verarmungszone entstand jedoch, wenn ein Cd-Film direkt aufgedampft worden ist (Kapitel 4.2.5 Abbildung 4.14).

Die Simulation der Ag-Diffusion bei 582 K unter Cd-Atmosphäre in Abbildung 4.30 zeigt, dass die durch $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ induzierte Änderung von $[\Delta\text{C}]$ immer noch ausreichend sein sollte, um eine Verarmungszone zu erzeugen. Ein Verschwinden der Verarmungszone kann nur erreicht werden, wenn die Transmissionskoeffizienten der intrinsischen Defekte drastisch reduziert werden. Die simulierte Auswirkung einer Reduktion von $T(\text{Cd}_i)$ und $T(\text{V}_{\text{Cd}})$ auf die Diffusion bei 582 K ist in Abbildung 4.30 gezeigt. Da eine Reduktion von $T(\text{Cd}_i)$ und $T(\text{V}_{\text{Cd}})$ auf 0 aus programmtechnischen Gründen im Moment nicht möglich ist, zeigt sich immer noch die Bildung einer schwach ausgeprägten Verarmungszone. Die Modellparameter wurden für diese Simulation aus Tabelle 5 übernommen, nur die Diffusionskoeffizienten $D(\text{Ag}_i)$, $D(\text{Cd}_i)$ und $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ wurden angepasst, um die experimentell beobachtete Tiefe des Ag-Profils und der Verarmungszone der Messungen bei 582 K wiederzugeben. Somit stellt ein aufgedampfter Cd-Film bei 582 K offensichtlich eine bessere Quelle für intrinsische Defekte dar als eine Cd-Atmosphäre. Speziell scheinen die Defekte durch die Grenzfläche zwischen Cd-Film und CdTe besser zu diffundieren als durch die Probenoberfläche bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre.

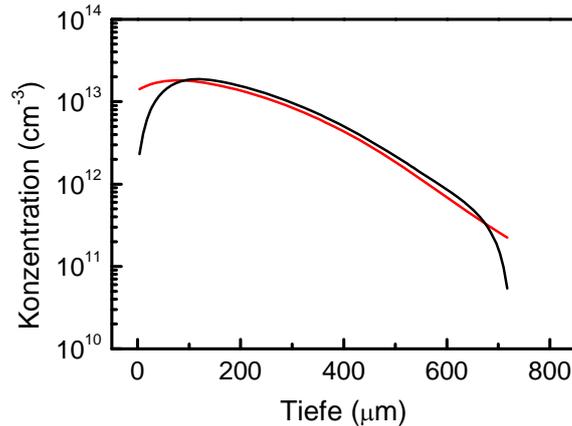


Abbildung 4.30: Diffusion von Ag simuliert bei 582 K unter Cd-Atmosphäre für 30 min. Die rote Kurve zeigt die Auswirkungen einer Reduktion von $T(Cd_i)$ und $T(V_{Cd})$.

Durch die eingeführten Transmissionskoeffizienten ist der Einfluss des Ätzens auf die Diffusion von Ag nicht zu erklären. So wurde in Kapitel 4.2.6 in Abbildung 4.16 gezeigt, dass es auch in ungeätzten Proben zur Bildung von Verarmungszonen kommt. $T(Cd_i)$ und $T(V_{Cd})$ können zwar den Zufluss von intrinsischen Defekten steuern, aber eine Reduktion von $T(Cd_i)$ und $T(V_{Cd})$ führt, wie gezeigt, nur zum Verschwinden der Verarmungszone, und auch bei einer Erhöhung der Koeffizienten kann die Konzentration der intrinsischen Defekte nicht größer werden als die durch μ_{Cd}^{ext} induzierten Konzentrationen. Mögliche Erklärungen für den Einfluss des Ätzens sind:

- Die Oberflächen aller Proben waren, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, von einer Fremdfirma poliert. Wenn es bei dieser Prozedur zu einer Kontamination der Probenoberfläche durch Fremdatome gekommen ist, könnte dies die Verdrängung von Ag an der Probenoberfläche erklären, denn in Kapitel 5.3 wird unter anderem gezeigt werden, dass z.B. die Eindiffusion von Cu (oder Au) zur Bildung von Verarmungszonen bei der Ag-Diffusion führen kann, ähnlich wie bei der Diffusion unter Cd-Atmosphäre.
- Auch die Entstehung mechanischer Defekte an der Probenoberfläche wie z.B. Versetzungen oder Verspannungen könnten den Einfluss der Oberfläche in diesem Fall erklären, da solche Defekte als Quellen bzw. Senken für intrinsische Defekte wirken können.

4.4 Zusammenfassung Kapitel 4

In Kapitel 4 wurden Experimente vorgestellt, die den Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag in CdTe untersuchen. Dabei wurde ein starker Einfluss des Cd-Partialdrucks auf die Form der Ag-Diffusionsprofile beobachtet. Diffusionsprofile mit einer U-Form treten bei der Diffusion unter Te-Atmosphäre auf, während die Diffusion unter Cd-Atmosphäre Peak-förmige Profile erzeugt.

Die experimentellen Daten können gut durch das in Kapitel 3 vorgestellte theoretische Modell beschrieben werden und es zeigt sich, dass für $Q < 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ die Ag-Verteilung stets die jeweilige μ_F -Verteilung und somit die $[\Delta C]$ -Verteilung in der Probe widerspiegelt. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt darin begründet, dass Ag bei Temperaturen größer ca. 500 K überwiegend interstitiell und ionisiert vorliegt. Die Ag_i^+ -Konzentration ist

4 Einfluss intrinsischer Defekte auf die Diffusion von Ag

exponentiell von der Fermi-Energie abhängig, so dass die Ag-Verteilung das Profil der Fermi-Energie widerspiegelt, das seinerseits durch $[\Delta C]$ bestimmt wird.

Der Einfluss der verschiedenen Modellparameter auf das Diffusionsverhalten von Ag wurde mit den folgenden Ergebnissen analysiert:

- Bei einem bestimmten Cd-Partialdruck hängt die Entstehung von Peak-förmigen oder U-förmigen Ag-Diffusionsprofilen davon ab, ob $\mu_{\text{Cd}}^{\text{ext}}$ eine gegenüber $[\Delta C_{\text{ini}}]$ höhere oder niedrigere Stöchiometrieabweichung an der Probenoberfläche erzeugt. Die Profilhöhe der Ag-Verteilung wird dabei um so größer, je größer die Differenz $\mu_{\text{F,eq}} - \mu_{\text{F,ini}}$ ist, die wiederum durch $[\Delta C_{\text{ini}}]$ und $[\Delta C_{\text{eq}}]$ bestimmt wird.
- Die Tiefe der Verarmungszonen der Peak-förmigen Profile wird hauptsächlich durch $D(\text{Cd}_i)$ bestimmt. Weiterhin wird die Tiefe der Verarmungszonen auch durch $[\Delta C_{\text{ini}}]$ und μ_{Cd} mitbestimmt. Dieses Verhalten kann durch den deutlich größeren Wert von $D(\text{Cd}_i)$ im Vergleich zu $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ erklärt werden. Die Tiefe der Verarmungszonen richtet sich dann nach dem Anteil der Cd_i -Atome, die an der Änderung von $[\Delta C]$ beteiligt sind, und nach der Konzentration der aufzufüllenden Leerstellen. Die beste Beschreibung der Messungen bei 828 K ergibt sich für $D(\text{Cd}_i) \approx 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $[\Delta C_{\text{ini}}] = -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.
- $D(\text{V}_{\text{Cd}})$ bestimmt die Schärfe der Flanken der Peak-förmigen Diffusionsprofile (Cd-Atmosphäre) und die Tiefe der Bereiche mit erhöhter Ag-Konzentration bei den U-förmigen Profilen (Te-Atmosphäre). Es kann abgeschätzt werden, dass bei 828 K $D(\text{V}_{\text{Cd}}) \ll D(\text{Cd}_i)$ und $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} < D(\text{V}_{\text{Cd}}) < 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist.
- Aus der zeitabhängigen Entwicklung der Verarmungszonen bei der Diffusion von Ag unter Cd-Atmosphäre bei 729(8) K kann der chemische Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt werden. Die experimentellen Daten weisen jedoch auf eine Korrelation zwischen D_{Δ} und der Stöchiometrieabweichung hin, was im Widerspruch zu den aus der Literatur bekannten Messungen steht. Weiter war bei einem Teil der Messungen eine Stagnation der Tiefe der Verarmungszonen bei hohen Diffusionszeiten zu erkennen, die noch nicht eindeutig erklärt werden kann.
- Die Geschwindigkeit, mit der Ag in eine Probe eindiffundiert, wird nicht ausschließlich durch $D(\text{Ag}_i)$ bestimmt, sondern auch durch $E(\text{Ag}_i)$ und ΔF_{Ag} , wobei diese Größen bis zu einer Grenze von $E(\text{Ag}_i) \approx 460 \text{ meV}$ und $\Delta F_{\text{Ag}} \approx 1,5 \text{ eV}$ kaum einen Einfluss auf die Diffusion von Ag haben, für höhere Werte wird die Diffusion von Ag deutlich verzögert. Überschreiten $E(\text{Ag}_i)$ oder ΔF_{Ag} diese Grenzen, so liegt Ag nicht mehr überwiegend interstitiell vor. Da $D(\text{Ag}_{\text{Cd}}) = 0$ angenommen wurde, trägt der substitutionelle Anteil von Ag jedoch nicht zur Diffusion bei, so dass die Diffusion von Ag insgesamt langsamer verläuft. Es kann, wenn $E(\text{Ag}_i)$ und ΔF_{Ag} die oben genannten Grenzen nicht überschreiten, abgeschätzt werden, dass $D(\text{Ag}_i) \approx 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit den aus der Literatur bekannten Daten (vergleiche Kapitel 4.1.1) so zeigt sich, dass Teilaspekte der Arbeit bereits bekannt waren. Dass der Einfluss eines internen elektrischen Feldes zu einer „uphill“-Diffusion führen kann, wurde für kleine Tiefenskalen ($< 10 \mu\text{m}$) bereits beobachtet [81-84]. Ein vergleichbarer Effekt auf einer Tiefenskala von mehreren hundert μm , wie er in dieser Arbeit beobachtet worden ist, wurde jedoch nur von H. F. Schaake *et al.* für die Diffusion von Ag in CdHgTe unter Hg-Atmosphäre beobachtet [79]. In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen erstmals systematisch der Einfluss intrinsischer Defekten auf die Diffusion des Tracers Ag untersucht. Dabei wurde über die Diffusion unter Cd-Atmosphäre hinaus allgemein die Korrelation der Ag-Diffusionsprofile mit dem externen Cd-Partialdruck und mit der

Stöchiometrieabweichung der Probe vor der Diffusion untersucht. Weiter wurde der Einfluss der Temperatur, der Diffusionszeit, der Oberflächen und der Ag-Flächenkonzentration untersucht, zu diesen Punkten gibt es meines Wissens keine weiteren Untersuchungen.

Es ist bekannt, dass durch die Diffusion eines Tracers auch Rückschlüsse auf die thermodynamischen Eigenschaften beteiligter Defekte (speziell intrinsische Defekte) gezogen werden können [59]. In dieser Arbeit war es möglich, aufgrund des breiten Spektrums untersuchter Einflussparameter und aufgrund der starken Korrelation der Ag-Verteilung mit der Verteilung der intrinsischen Defekte, die thermodynamischen Eigenschaften von Ag_{Cd} , Ag_i , Cd_i und V_{Cd} zu untersuchen. Dazu wurde die Ag-Diffusion unter Berücksichtigung der Ladungszustände, der möglichen Defektreaktionen und der Drift der geladenen Defekte analysiert, wobei sich an die Arbeiten von Grill *et al.* [80] angelehnt wurde.

5 Untersuchungen an anderen Systemen als Ag in CdTe

Im Folgenden werden einige Beispiele gezeigt, die belegen, dass „uphill“-Diffusion auch für andere Tracer als Ag und andere Halbleiter als CdTe auftritt.

5.1 Diffusion von Cu in CdTe

5.1.1 Bekannte Datenlage

Cu ist in CdTe eine häufig vorkommende Verunreinigung [12] und kann wie Ag sowohl als substitutioneller Akzeptor wie auch als interstitieller Donator vorliegen. Die Diffusion von Cu wurde von verschiedenen Autoren untersucht, deren Ergebnisse in Abbildung 5.1 und Tabelle 6 zusammengefasst sind.

Die Untersuchungen von E. D. Jones *et al.* [91] in einem Temperaturbereich von 473 K - 673 K zeigten zweikomponentige Diffusionsprofile, die sich als Summe zweier komplementärer Errorfunktionen beschreiben ließen. Der Diffusionskoeffizient der langsamen Komponente zeigte ein klassisches Arrhenius-Verhalten, während der Diffusionskoeffizient der schnellen Komponente für den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant bei ca. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lag.

Zweikomponentige Profile wurden auch durch H. H. Woodbury *et al.* in einem Temperaturbereich von 370 K bis 573 K beobachtet [92], jedoch wurde nur die langsame Komponente ausgewertet.

Dagegen zeigen die Untersuchungen von O. E. Panchuk *et al.* [93] und B. O. Wartlick *et al.* [39] nur einkomponentige Profile.

Bei keiner dieser Untersuchungen wurde eine ungewöhnliche („uphill“) Diffusion von Cu beobachtet. Während die Ergebnisse von O. E. Panchuk *et al.*, H. H. Woodbury *et al.* und E. D. Jones *et al.* in einem Temperaturbereich von 400 K bis 1000 K eine gute Übereinstimmung zeigen, weichen die Daten von B. O. Wartlick *et al.* stark von den Ergebnissen der anderen Autoren ab. Dieser Unterschied könnte methodische Gründe haben, da B. O. Wartlick *et al.* die Drift von Cu_i^+ in einem von außen angelegten Feld gemessen hat, während alle anderen Autoren Radiotracer Messungen durchgeführt haben. Außerdem wurden die Messungen von B. O. Wartlick *et al.* bei tieferen Temperaturen durchgeführt als die Messungen der anderen Autoren.

Tabelle 6: Übersicht der Arrhenius-Parameter für die Tracer-Diffusion von Cu entsprechend Gleichung 3.32.

H (eV)	D_0 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Referenz
0,24	$1,7 \cdot 10^{-6}$	[39]
0,57	$6,65 \cdot 10^{-5}$	[91]
0,67	$3,7 \cdot 10^{-4}$	[92]
0,7	$9,57 \cdot 10^{-4}$	[93]

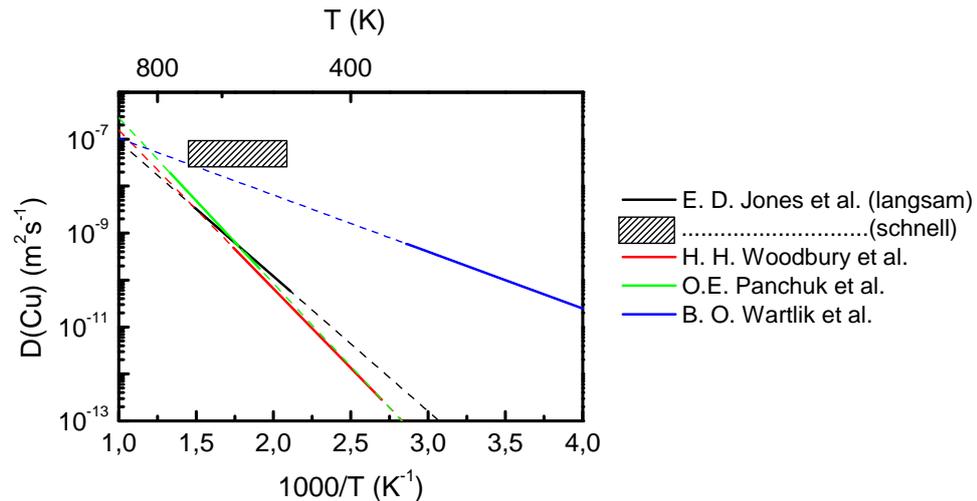


Abbildung 5.1: Zusammenfassung der bekannten Diffusionskoeffizienten von Cu in CdTe als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien entsprechen Extrapolationen der experimentellen Daten (durchgezogene Linien).

5.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Um zu zeigen, dass es sich bei der „uphill“-Diffusion von Ag durchaus nicht um einen Einzelfall handelt, wird im Folgenden die Diffusion von Cu bei 828(7) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre untersucht (Abbildung 5.2). Hierbei handelt es sich um ein zu CdTe1013 (vergleiche Kapitel 4.2.1, Abbildung 4.8) analoges Experiment mit ^{67}Cu anstelle von ^{111}Ag . Cu, das sich als Defekt in CdTe vergleichbar zu Ag verhält, zeigt auch in der Tat ein zu Ag sehr ähnliches Diffusionsverhalten. Es bilden sich Verarmungszonen mit vergleichbarer Tiefe, und auch die Profilhöhe ist vergleichbar zur entsprechenden Ag-Messung. Die gute Vergleichbarkeit der Profile legt nahe, dass Cu sich in CdTe primär interstitiell und ionisiert einbaut und einen ähnlich hohen Diffusionskoeffizienten aufweist wie Ag. Bezüglich des Diffusionskoeffizienten ist diese Annahme verträglich mit den aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten von Ag und Cu (schnelle Komponente).

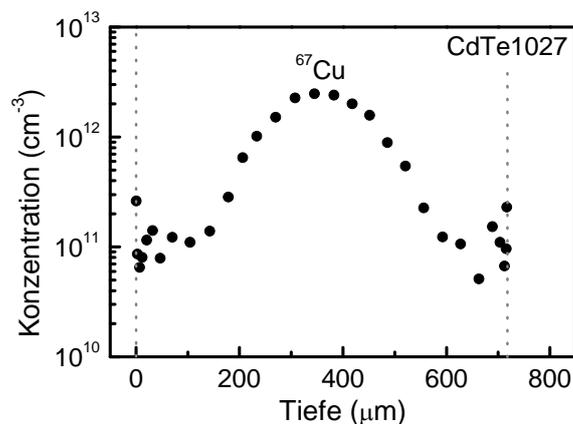


Abbildung 5.2: Cu-Profil nach Diffusion bei 828(7) K für 60 min unter Cd-Atmosphäre.

5.2 Diffusion von Ag in ZnTe

ZnTe gehört zur Gruppe der II-V Halbleiter und besitzt, wie CdTe, eine Zinkblendestruktur. Die Gitterkonstante ist mit $a = 6,104 \text{ \AA}$ [94] etwas kleiner als die von CdTe ($6,481 \text{ \AA}$ [46]), die Bandlücke ist mit $2,26 \text{ eV}$ (300K) [46] jedoch größer als bei CdTe ($1,53 \text{ eV}$ bei 300 K [24]). Ag, Cu und Au können in ZnTe als substitutioneller Akzeptor mit Ionisierungsenergien von $E(\text{Ag}_{\text{Cd}}) = 0,149 \text{ eV}$, $E(\text{Cu}_{\text{Cd}}) = 0,123 \text{ eV}$ und $E(\text{Au}_{\text{Cd}}) = 0,272 \text{ eV}$ [95] auf dem Cd-Untergitter eingebaut werden und stellen potentielle interstitielle Donatoren dar.

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Diffusionsmessungen von Ag in ZnTe bei $928(7) \text{ K}$ unter Zn-Atmosphäre sind in Abbildung 5.3 für verschiedene Diffusionszeiten dargestellt. Dabei ist bereits nach 15 min eine Verarmungszone an der Probenvorderseite entstanden, und das Ag-Profil dringt insgesamt ca. $250 \mu\text{m}$ tief in die Probe ein. Mit längerer Diffusionszeit entwickelt sich das Ag-Profil weiter in die Probe und erreicht nach ca. 240 min eine symmetrische Profilform. Die Tiefe der Verarmungszone nimmt zwar anfangs mit der Diffusionszeit zu, scheint jedoch nach ca. 240 min zu stagnieren, ähnlich wie es für Ag in CdTe der Fall war (vergleiche Kapitel 4.3.6). Weiterhin ist die Reproduzierbarkeit der Daten in ZnTe noch unbefriedigend, wie weitere im Anhang (Anhang 7.2.4) dargestellte Messungen zeigen.

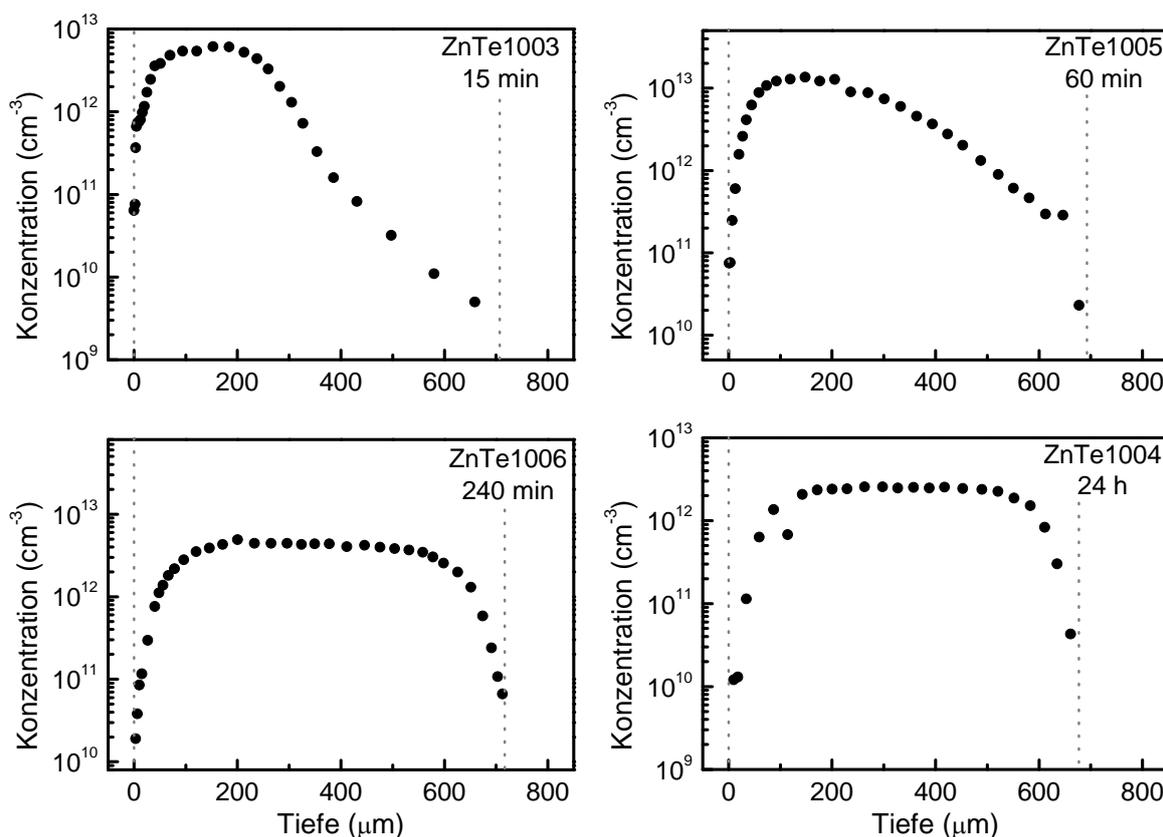


Abbildung 5.3: Ag-Profile in ZnTe nach Diffusion bei $928(7) \text{ K}$ unter Zn-Atmosphäre für verschiedene Diffusionszeiten.

5.2.2 Diskussion

Die experimentellen Daten zeigen, dass es bei der Diffusion von Ag in ZnTe (Kapitel 5.2) wie in CdTe (Kapitel 4.2) zur Bildung von Verarmungszone unter den Probenoberflächen kommt, wenn unter der Atmosphäre der jeweiligen Metallkomponente diffundiert wird.

Dieser Prozess kann in ZnTe qualitativ mit den gleichen Mechanismen erklärt werden, wie in CdTe (siehe Kapitel 4.3.1). Quantitativ zeigen sich jedoch Unterschiede, so haben die in ZnTe erzeugten Verarmungszonen trotz höherer Diffusionstemperatur eine geringere Eindringtiefe, und das Ag-Profil entwickelt sich insgesamt langsamer als in CdTe.

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, dass die chemischen Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Δ} , sowie die Differenz zwischen $\mu^{\text{Cd}}_{\text{ext}}$ und $\mu^{\text{Cd}}_{\text{ini}}$ (bzw. $[\Delta C_{\text{eq}}]$ und $[\Delta C_{\text{ini}}]$) im Wesentlichen die zeitliche Entwicklung der Tiefe der Verarmungszone in CdTe bestimmen. Nach unserem Wissensstand stammt die einzige Veröffentlichung zur chemischen Selbstdiffusion in ZnTe aus einem Beitrag von D. A. Stevenson [96]. Dabei wurden durch Messung der Wachstumsrate von ZnTe-Filmen auf metallischem Zn in Te-Atmosphäre Rückschlüsse auf die chemische Selbstdiffusion gezogen. Der Vergleich zu D_{Δ} in CdTe ist in Abbildung 5.4 dargestellt und zeigt deutlich, dass D_{Δ} in ZnTe um einen Faktor 10^4 kleiner ist als in CdTe. Diese Beobachtung steht qualitativ in guter Übereinstimmung mit der langsameren Entwicklung der Verarmungszonen der Ag-Profile in ZnTe verglichen mit CdTe. Quantitativ ist D_{Δ} in ZnTe allerdings etwas zu gering, um die gemessene Tiefe der Verarmungszonen zu erklären ($\Delta x = \sqrt{D_{\Delta} t} \approx 6 \mu\text{m}$ für 60 min). Es muss auch berücksichtigt werden, dass $[\Delta C_{\text{ini}}]$ für die ZnTe-Proben nicht bekannt ist, die chemische Selbstdiffusion jedoch deutlich beeinflussen kann (vergleiche Kapitel 4.3.3).

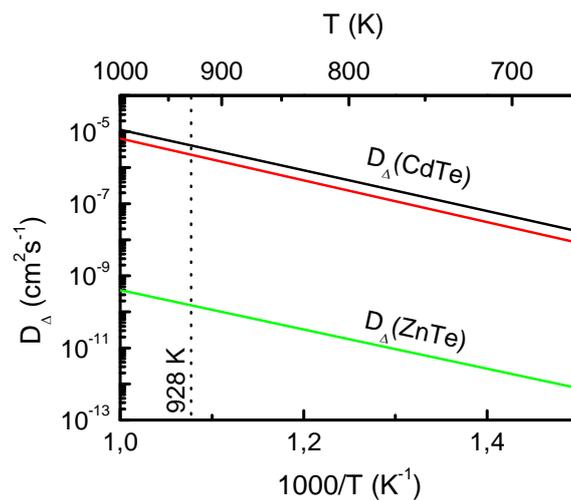


Abbildung 5.4: Vergleich der aus der Literatur bekannten Werte für D_{Δ} für CdTe und für ZnTe: schwarz: R. Grill et al. [75] (schwarz) und Yu. V. Rud und K. V. Sanin [73, 74] (die Werte dieser Autoren fallen in dem dargestellten Temperaturbereich zusammen), rot: K. Zanio [72] grün: D. A. Stevenson [96] (ZnTe).

R. W. Jansen und O. F. Sankey haben durch *ab initio* Rechnungen, denen eine pseudo-atomic-orbital-Methode zugrunde liegt, die Bildung intrinsischer Defekte in verschiedenen III-V und II-VI Halbleitern (u.a. auch ZnTe) untersucht [97]. Die Autoren haben angemerkt, dass die Berechnung absoluter Konzentrationen aus ihren Daten problematisch ist, aber es kann abgeschätzt werden, dass für p-Typ ZnTe bei $[\Delta C] < 0$ die Zn-Leerstelle V_{Zn} dominiert. Für n-Typ ZnTe mit $[\Delta C] > 0$ dominiert dagegen der Zn-Antisite-Defekt Zn_{Te} . Unter dieser Voraussetzung kann davon ausgegangen werden, dass bei Diffusion unter Zn-Atmosphäre weniger Zn_i -Atome als vielmehr Zn-Antisite-Defekte Zn_{Te} erzeugt werden, und gleichzeitig die Leerstellenkonzentration auf dem Zn-Untergitter verringert wird. Dadurch würde die Entwicklung des $[\Delta C]$ -Profils und somit die Tiefe der Verarmungszone durch die Diffusion von Zn_{Te} bestimmt und nicht, wie in CdTe, durch interstitielle Eigenatome des Metalluntergitters. Für mögliche zukünftige Simulationen müssten daher auch Defekte im Chalkogen-Untergitter berücksichtigt werden.

Eine vollständige Charakterisierung der Diffusion von Ag in ZnTe anhand von Simulationen ist noch schwierig, da thermodynamische Parameter für ZnTe aus der Literatur kaum bekannt sind, so dass alle Parameter, die für CdTe bekannt waren (siehe Tabelle 1), nun als Modellparameter bestimmt werden müssten.

5.3 Ko-Diffusion

5.3.1 Bekannte Datenlage

Der Stand der Forschung bezüglich der Diffusion von Ag und Cu in CdTe wurde in Kapitel 4.1.2 und 5.1.1 dargestellt. Untersuchungen zur Diffusion von Au in CdTe finden sich in folgenden Referenzen [98, 99, 100, 101].

Eine Zusammenfassung der ermittelten Temperaturabhängigkeiten von $D(\text{Au})$ durch die verschiedenen Autoren ist in Abbildung 5.5 und Tabelle 7 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die Daten von I. Teramoto [101], M. Hage-Ali [98] und W. Akutagawa [100] bei 1000 K einen Unterschied von bis zu drei Größenordnungen zeigen, bei 550 K ist der Diffusionskoeffizient für alle Untersuchungen kleiner $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, also deutlich kleiner als der Diffusionskoeffizient von Ag oder Cu.

Tabelle 7: Übersicht der Arrhenius Parameter für die Tracer-Diffusion von Au entsprechend Gleichung 3.32.

H (eV)	D_0 (cm^2s^{-1})	Anmerkung	Referenz
1,7	$9 \cdot 10^{-3}$		[98]
	$6 \cdot 10^{-17}$	bei 300 K	[99]
	$3 \cdot 10^{-8}$	Cd-gesättigt bei 1173 K	[100]
	$3 \cdot 10^{-6}$	Te-gesättigt bei 1173 K	[100]
2,0	67		[101]

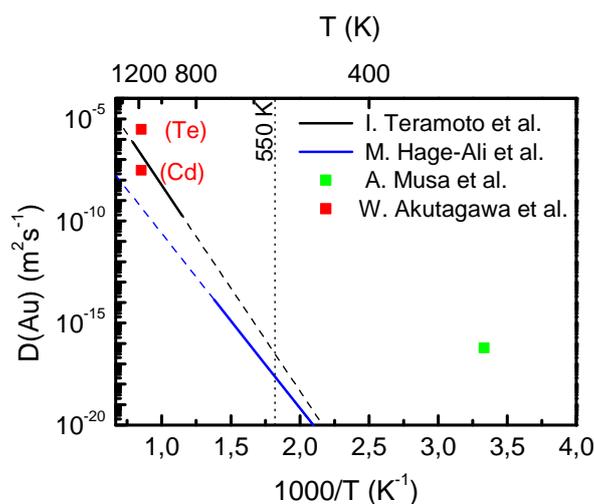


Abbildung 5.5: Zusammenfassung der bekannten Diffusionskoeffizienten von Au in CdTe als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien stellen Extrapolationen der Messdaten (durchgezogene Linien) dar.

Eine gute Übersicht über Diffusionsmessungen für extrinsische Defekte in CdTe kann z. B. in den Veröffentlichungen von E. D. Jones und J.C. Clark für Gruppe I-III Elemente [102] und für Gruppe IV-VII Elemente [103] gefunden werden. Weiter sei auch auf die Arbeit von D. Shaw [76] verwiesen, die sich allgemein mit der Diffusion in II-VI Halbleitern befasst.

5.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Untersuchungen zur Ko-Diffusion von Ag mit Cu wurden durch V. Ostheimer sowie H. Wolf *et al.* veröffentlicht [6, 11]. Dabei wurde auf die mit ^{111}Ag implantierte Seite einer CdTe-Probe ein 20 nm Cu-Film aufgedampft (schematisch: Abbildung 5.6 rechts). Das sich nach Diffusion bei 550 K für 30 min unter Vakuum ergebende Ag-Profil ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Es zeigt sich, dass sich nach der Diffusion der Großteil der Ag-Atome (ca. 80%) in einer Tiefe von weniger als 20 μm unter der Probenrückseite befand, wobei die Ag-Konzentration ca. 10^{14} cm^{-3} betrug. Im Rest der Probe war die Ag-Konzentration mit ca. 10^{11} cm^{-3} deutlich geringer.

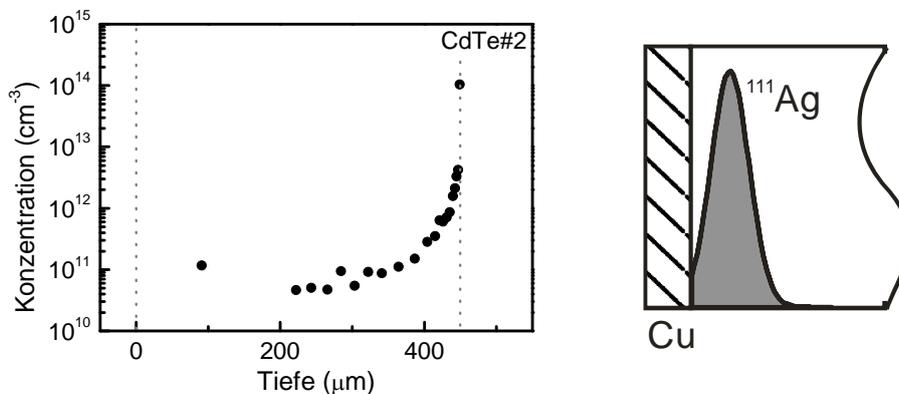


Abbildung 5.6: CdTe#2: ^{111}Ag -Profil nach Diffusion bei 550 K für 30 min bei Ko-Diffusion eines 30 nm Cu-Films [6, 11] rechts: schematische Skizze des Experiments vor der Diffusion.

In Anlehnung an diese Messung stellt sich die Frage, ob die Rollen von Cu und Ag prinzipiell vertauschbar sind. Deshalb wurde eine CdTe-Probe mit ^{67}Cu implantiert und danach mit einem 30 nm Ag-Film bedampft. Die Cu-Verteilung nach anschließender Diffusion bei 582(9) K für 30 min unter Vakuum ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Es zeigt sich ein monoton fallendes Cu-Profil mit einer langsamen und einer schnellen Komponente. Die beiden Komponenten des Profils lassen sich gut mit komplementären Errorfunktionen beschreiben (Linie Abbildung 5.7). Die sich ergebenden Diffusionskoeffizienten $D_s = 5(1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (schnelle Komponente) und $D_l = 8(3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (langsame Komponente) stehen in guter Übereinstimmung mit den nach E. D. Jones *et al.* [91] zu erwartenden Werten $D_s = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_l = 8,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Das einzige Anzeichen dafür, dass die Diffusion von Cu durch Ag beeinflusst wird, könnte der leichte Anstieg des Profils an der Probenrückseite sein. Jedoch kann auch eine veränderte Stöchiometrieabweichung an der Probenrückseite für diesen Anstieg verantwortlich sein.

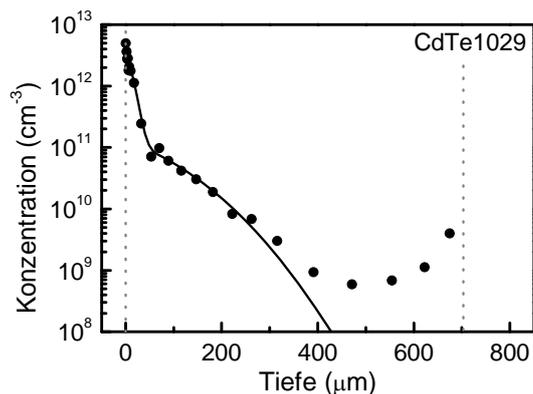


Abbildung 5.7: Cu-Profil nach Diffusion bei 582 K für 30 min bei Ko-Diffusion mit einem 30 nm Ag-Film und eine Anpassung mit zwei komplementären Errorfunktionen (Linie).

Um den Einfluss eines Au-Films auf die Diffusion von Ag zu untersuchen, wurden zwei CdTe-Proben mit ¹¹¹Ag implantiert und die implantierte Seite wurde mit Au bedampft (30 nm). Anschließend wurden die Proben bei 582(9) K unter Vakuum für 30 min bzw. 120 min getempert (Abbildung 5.8). Nach 30 min zeigte sich an der Vorderseite die Bildung einer 200 μm tiefen Verarmungszone im Ag-Profil. Ab einer Tiefe von $x = 250 \mu\text{m}$ nimmt die Ag-Konzentration dann monoton zur Probenrückseite hin ab. Das Profil im Bereich $x > 250 \mu\text{m}$ entspricht dabei einem gewöhnlichen, monoton fallenden Diffusionsprofil, nicht einer Verarmungszone. Nach 120 min hat die Verarmungszone eine Tiefe von ca. 400 μm erreicht, jedoch ist nun auch an der Rückseite der Ansatz einer Verarmungszone mit geringer Eindringtiefe (< 50 μm) zu erkennen.

Durch Aufdampfen eines Au-Films auf beide Seiten der Probe ist auch prinzipiell die Erzeugung symmetrischer Ag-Profile möglich, wie im Anhang gezeigt wird (Kapitel 7.2.5).

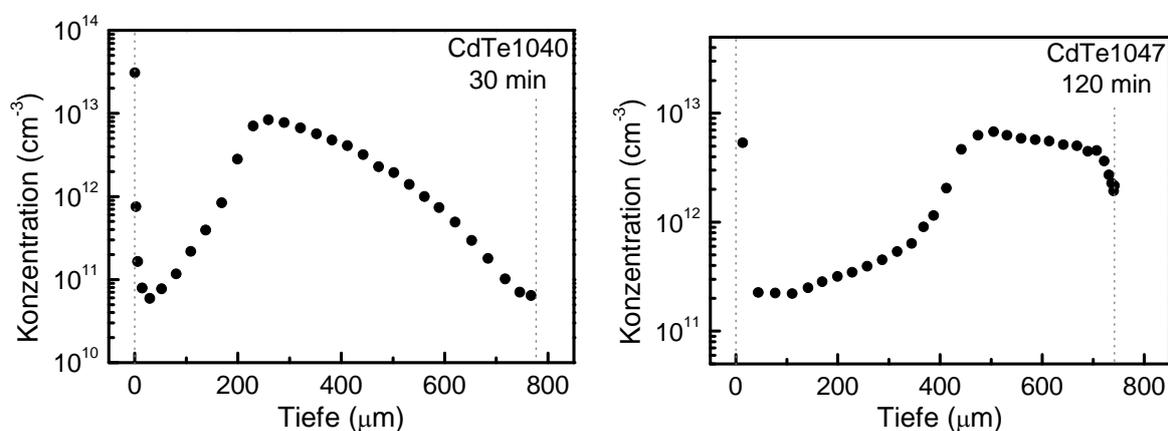


Abbildung 5.8: Ag-Profil nach Diffusion bei 582 K für 30 min (CdTe1040) bzw. 120 min (CdTe1047) bei Ko-Diffusion mit einem 30 nm Au-Film.

5.3.3 Diskussion

Für die vorgestellten Experimente wird im Folgenden angenommen, dass die Lage der Fermi-Energie nur in vernachlässigbarem Maße von dem Tracer mitbestimmt wird. Diese Annahme erscheint sinnvoll, denn die implantierten Tracer-Flächenkonzentrationen sind so klein, dass die auftretenden Ag-Konzentrationen über nahezu die gesamte Diffusionszeit geringer sind als die Konzentration der typischen intrinsischen Defekte (entsprechend $[\Delta C_{\text{ini}}]$ und $[\Delta C_{\text{eq}}]$) und auch kleiner als die Konzentration des zweiten extrinsischen Defektes, da der

aufgedampfte Metallfilm als sehr gute Quelle wirkt (vergleiche z.B. eine separate Messung der Cu-Diffusion aus einem aufgedampften Cu-Film in Anhang 7.2.5).

Dies erleichtert die Diskussion der Daten, da nur die Diffusion des stabilen Elements und dessen Einfluss auf μ_{Cd} und μ_{F} betrachtet werden muss. Wenn der Tracer als im globalen Gleichgewicht mit der Probe angenommen wird (μ_{Tracer} ist konstant über die Probentiefe), kann dann aus dem Verlauf von μ_{Cd} und μ_{F} qualitativ die Verteilung des Tracers abgeschätzt werden.

Entsprechend der Daten von S. G. Jahn *et al.* [85] ist Ag auch bei Temperaturen von 550 K hauptsächlich interstitiell eingebaut. Für Cu und Au gibt es keine sicheren Daten bezüglich des Einbaus in CdTe.

Dies legt zumindest für den Tracer Ag nahe, dass die beobachteten Ko-Diffusionsprofile durch den Verlauf der Fermi-Energie bestimmt sind. Somit gilt es zu erklären, was bei der Ko-Diffusion das Tiefenprofil von μ_{F} bestimmt.

Dazu bieten sich die beiden folgenden Ansätze an:

- Der stabile Defekt bestimmt durch seine Donator- und Akzeptoreigenschaften den Verlauf der Fermi-Energie.
- An der Grenzfläche zwischen aufgedampftem Metallfilm und CdTe-Kristall werden intrinsische Defekte erzeugt, die die Stöchiometrieabweichung und damit die Fermi-Energie beeinflussen.

Zunächst soll der erste Fall betrachtet werden, dass der stabile Defekt direkt durch seine Donator- und Akzeptoreigenschaft die Fermi-Energie bestimmt:

Wenn Cu (als Beispiel für das zweite, stabile Element, das als Film aufgedampft wurde) im Wesentlichen interstitiell und ionisiert eingebaut ist, entspricht die Cu-Verteilung in guter Näherung der Cu_i^+ -Verteilung. Eine separate Messung des Cu-Profiles (siehe Anhang 7.2.5) legt nahe, dass die Cu-Konzentrationen, die durch die Eindiffusion von Cu aus einem Cu-Film resultieren, deutlich über der Konzentration der intrinsischen Defekte liegt, so dass die Lage der Fermi-Energie im wesentlichen durch die Cu_i^+ -Verteilung bestimmt wird und diese widerspiegelt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5.9 ein mögliches Cu-Diffusionsprofil simuliert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fermi-Energie direkt der Cu-Verteilung folgt. Zur Probenrückseite hin, wo die Cu-Konzentration geringer als die Konzentration der intrinsischen Defekte ist, sinkt das μ_{F} -Niveau, da die Probe wieder durch $[\Delta C_{\text{ini}}]$ (V_{Cd} Akzeptoren) bestimmt wird. Entsprechend dem Zusammenhang zwischen der Ag_i^+ -Konzentration (als Beispiel für den Tracer) und der Fermi-Energie (Gleichung 3.12) ist die Ag-Konzentration zur Probenrückseite hin erhöht, wie die simulierte, zugehörige Ag-Konzentration in Abbildung 5.9 zeigt. Qualitativ zeigt die simulierte Ag-Verteilung jedoch noch deutliche Unterschiede zu dem gemessenen Ag-Profil, was möglicherweise daran liegt, dass die Stöchiometrieabweichung an der Probenrückseite als Funktion des externen Cd-Partialdrucks noch nicht zufriedenstellend berücksichtigt ist (vergleiche Kapitel 4.3.8).

Somit spiegelt die Ag-Verteilung das Cu-Diffusionsprofil wider, und die Tiefe der Verarmungszone im Ag-Profil wird durch die Eindringtiefe von Cu bestimmt. Für Cu ist die Tiefe der Verarmungszone verträglich mit den aus anderen Untersuchungen bekannten Werten für $D(\text{Cu})$, sowie mit der eigenen Messung der Cu-Diffusion (Anhang 7.2.5).

Für die Ko-Diffusionsexperimente von Ag mit einem stabilen Au-Film (Abbildung 5.8) ist die Tiefe der Verarmungszonen jedoch nicht verträglich mit den bekannten Diffusionsdaten für Au (vergleiche Abbildung 5.5), die nur eine Eindringtiefe von wenigen μm vorhersagen. Außerdem wurde durch I. Teramoto *et al.* [101] eine substitutionelle Diffusion von Au bei $T > 873 \text{ K}$ angenommen, was einen substitutionellen Einbau von Au nahelegt. Wenn

angenommen wird, dass Au auch bei 582 K substitutionell vorliegt, so könnte das hier beschriebene Modell grundsätzlich nicht die Ko-Diffusion von Au erklären, da Au_{Cd} ein Akzeptor ist und die Fermi-Energie in die entgegengesetzte Richtung beeinflusst wie der Cu_i^+ -Donator in Abbildung 5.9. Die hauptsächlich für die Untersuchung der Diffusion von Au eingesetzten Messmethoden der RBS und der Autoradiographie sind jedoch nur auf hohe Konzentrationen ab ca. 10^{18} cm^{-3} empfindlich [31], so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass eine bisher noch unbeobachtete, schnelle interstitielle Diffusionskomponente existiert, ähnlich wie es für Cu der Fall ist. Dabei muss die Au-Konzentration lediglich die Größenordnung der dominierenden intrinsischen Defekte (10^{16} bis 10^{17} cm^{-3}) erreichen, um die Fermi-Energie zu beeinflussen.

Die Diffusion des Radiotracer ^{67}Cu bei Ko-Diffusion mit stabilem Ag (Abbildung 5.7) wird durch die Anwesenheit von Ag kaum beeinflusst. Dies wäre jedoch theoretisch zu erwarten, da Ag als interstitieller Donator die Lage des Fermi-Niveaus genauso beeinflusst wie Cu, und für beide Elemente ein ionisierter, interstitieller Einbau anzunehmen ist.

Eine Erklärung für diese Beobachtung wäre, dass aufgrund einer Selbstkompensation Ag die Fermi-Energie nur bis zu einer bestimmten Konzentration beeinflusst. Wenn Ag schneller diffundiert als Cu, so dass über die gesamte Eindringtiefe des Cu-Profiles stets eine Ag-Konzentration erreicht ist, bei der die Kompensation einsetzt, so findet die Cu-Diffusion in einem Bereich mit konstantem Fermi-Niveau statt und es bildet sich keine Verarmungszone.

Bei 300 K ist auch bekannt, dass eine Ag-Selbstkompensation bereits ab Konzentrationen von ca. 10^{17} cm^{-3} auftritt [16], aber es gibt keine Daten darüber, ob eine Kompensation von Ag auch bei 582 K stattfindet. Bezüglich der Diffusionskoeffizienten (vergleiche Kapitel 4.1.2 und 5.1.1) ist Ag bei 582 K mit $D(\text{Ag}) = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ deutlich schneller als die langsame Komponente von Cu ($D(\text{Cu}) = 7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und auch geringfügig schneller als die schnelle Komponente ($D(\text{Cu}) \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), was verträglich mit dieser Erklärung wäre.

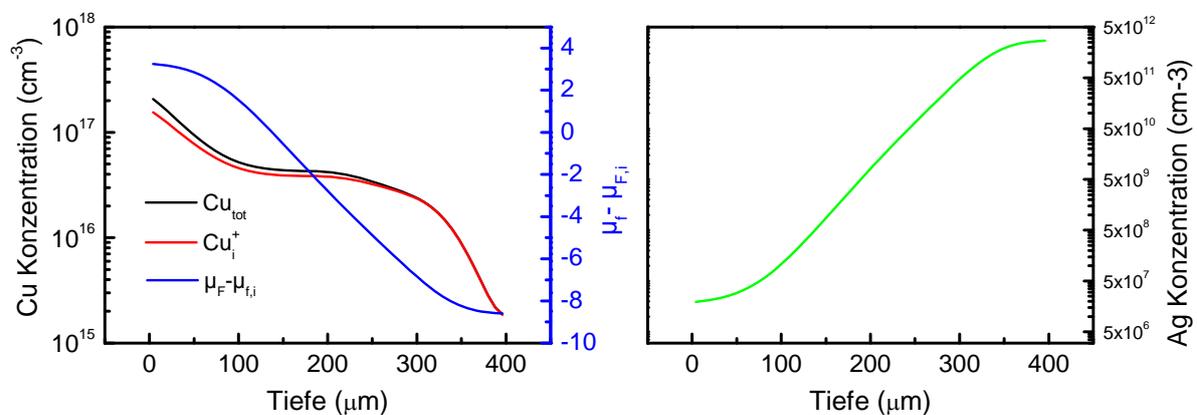


Abbildung 5.9: Simulation des Cu-Profiles nach Diffusion bei 550 K nach 30 min sowie das zugehörige Profil von μ_F .

Entgegen dem oben beschriebenen Erklärungsansatz, bei dem die Fermi-Energie direkt durch den stabilen Cu (bzw. Au oder Ag) Donator beeinflusst wird, können die Ko-Diffusionsprofile auch erklärt werden, wenn angenommen wird, dass der aufgedampfte Metallfilm als Quelle für intrinsische Defekte wirkt:

So zeigen verschiedene Untersuchungen [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110], dass der Übergang zwischen Metallfilm und Halbleiter schon bei Raumtemperatur nicht abrupt (vergleiche Abbildung 5.10a) ist, sondern dass es zu einer Ausdiffusion von Cd- und Te-Atomen in den Metallfilm kommt, wie es schematisch in Abbildung 5.10b dargestellt ist.

Wenn nun die Ausdiffusion von Te stärker als die von Cd ist, muss sich das zurückgebliebene Cd in einer Cd-reichen Schicht an der Grenzfläche Metall/CdTe anreichern (Abbildung 5.10c). Eine solche Schicht könnte, ähnlich wie ein aufgedampfte Cd-Film (Abbildung 4.14 in Kapitel 4.2.5), als Quelle für Cd_i dienen. In diesem Fall kommt es bei der Diffusion zu einer Änderung der Stöchiometrieabweichung an der bedampften Seite. Das Ag-Profil spiegelt dann den Verlauf der Fermi-Energie wider, die durch das Profil der Stöchiometrieabweichung $[\Delta C]$ bestimmt ist. Um alle Leerstellen ($[V_{Cd}] \approx [\Delta C_{ini}] = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) in einer CdTe-Probe mit Cd-Atomen zu besetzen, wären ca. 3 Monolagen Cd notwendig. Die bekannten Untersuchungen zur Metall/CdTe-Grenzflächen zeigen auch übereinstimmend, dass es für Ag, Cu und Au zu einer Ausdiffusion von Cd und Te in den Metallfilm kommt, und dass Te sich meist unter der Metalloberfläche (nicht Grenzfläche Metall/CdTe) sammelt, während Cd homogener über die Tiefe des Metallfilms verteilt ist. Die Untersuchungen sind jedoch quantitativ zu ungenau, um eine Aussage darüber zu treffen, ob diese erhöhte Te-Ausdiffusion zu einer ausreichenden Anreicherung von Cd an der Grenzfläche führt, um die Ko-Diffusionsexperimente zu erklären.

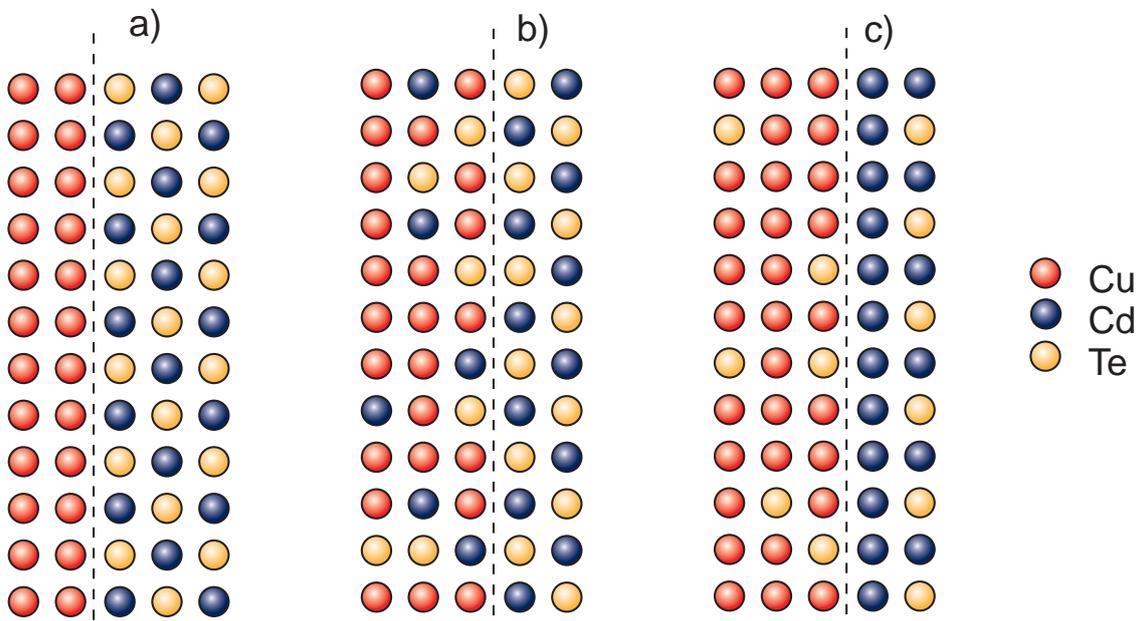


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Grenzfläche eines Cu-Films mit CdTe. a: abrupter Übergang, b: Ausdiffusion von Cd sowie Te und c: verstärkte Te-Ausdiffusion.

Durch die Erzeugung von intrinsischen Defekten an der Metall/CdTe-Grenzfläche können alle gezeigten Experimente zur Ko-Diffusion erklärt werden. Es muss lediglich angenommen werden, dass Ag, Au und Cu als unterschiedlich starke Quellen für die intrinsischen Defekte wirken und unterschiedliche Stöchiometrieabweichungen $[\Delta C_{eq}]$ an der Oberfläche erzeugen. Da bei der Ko-Diffusion von Ag mit stabilem Cu (Abbildung 5.6) die tiefste Verarmungszone entstanden ist, muss Cu die stärkste Quelle für intrinsische Defekte sein und den größten Wert von $[\Delta C_{eq}]$ erzeugen. Bei Ko-Diffusion von Ag mit stabilem Au (Abbildung 5.8) ist die Entstehung der Verarmungszone verlangsamt im Vergleich zur Ko-Diffusion mit Cu, daher muss der Au-Film eine schlechtere Quelle für intrinsische Defekte sein als Cu. Bei einem aufgedampften Ag-Film zeigt sich kein Einfluss auf die Diffusion von Cu (Abbildung 5.7), was bedeutet, dass kaum intrinsischen Defekte an der Grenzfläche erzeugt werden.

Der Vergleich der Ko-Diffusionsexperimente mit den Diffusionsexperimenten bei 582 K unter Cd-Atmosphäre (vergleiche Kapitel 4.2.5 und 4.3.8) zeigt auch, dass bei 582 K ein aufgedampfter Cu- bzw. Au-Film eine bessere Quelle für intrinsische Defekte darstellt als eine Cd-Atmosphäre, die keine Verarmungszonen erzeugt hatte (vergleiche Abbildung 4.14).

5.4 Zusammenfassung Kapitel 5

Es wurde gezeigt, dass „uphill“-Diffusionsprozesse nicht auf das System Ag in CdTe beschränkt sind. Dazu wurden

- die Cu-Diffusion in CdTe,
- die Ag-Diffusion in ZnTe,
- die Ko-Diffusion zweier extrinsischer Defekte (Ag, Cu, Au)

untersucht.

Cu zeigte bei der Diffusion in CdTe unter Cd-Atmosphäre ein qualitativ und quantitativ gleiches Verhalten wie Ag. Daher wird angenommen, dass Cu ebenfalls als schnelles, positiv geladenes Cu_i^+ vorliegt.

Untersuchungen zur Diffusion von Ag in ZnTe unter Zn-Atmosphäre zeigten, dass ein qualitativ vergleichbares Diffusionsverhalten zur Diffusion von Ag in CdTe unter Cd-Atmosphäre besteht, d.h. in beiden Halbleitern bilden sich Verarmungszonen unter den Probenoberflächen. Quantitativ verläuft die Diffusion von Ag in ZnTe jedoch deutlich langsamer als in CdTe, sowohl bezüglich der Tiefe der Verarmungszone als auch bezüglich der Eindringtiefe des gesamten Ag-Profiles.

Die geringere Eindringtiefe der Verarmungszone in ZnTe, im Vergleich zu CdTe, ist qualitativ verträglich mit dem geringeren chemischen Selbstdiffusionskoeffizienten in ZnTe. Rechnungen von R. W. Jansen und O. F. Sankey [97] zeigen jedoch auch, dass in Zn-reichem ZnTe der Zn-Antisite Defekt Zn_{Te} der dominierende Defekt ist und nicht der interstitielle Metalldefekt wie in CdTe. In diesem Fall müssten für mögliche zukünftige Simulationen der Diffusion auch Defekte im Chalkogen-Untergitter berücksichtigt werden.

Bei der Untersuchung der Ko-Diffusion der Gruppe Ib Elemente Ag, Cu und Au zeigte sich, dass sich diese Elemente gegenseitig bei der Diffusion beeinflussen. Für die Experimente wurde eines dieser Elemente als Radiotracer in die Oberfläche der Probe implantiert, und ein zweites als Film auf die implantierte Seite der Probe aufgedampft. Im Fall von ^{111}Ag als Tracer kommt es bei Ko-Diffusion mit einem Cu-, wie mit einem Au-Film, zur Bildung von Verarmungszonen im Ag-Profil zur bedampften Oberfläche hin. Umgekehrt zeigte die Ko-Diffusion von ^{67}Cu mit Ag (Film) jedoch keine Anzeichen für eine Wechselwirkung der beiden Defekte.

Die Ko-Diffusionsexperimente konnten erklärt werden, indem angenommen wird, dass der Tracer hauptsächlich interstitiell und ionisiert vorliegt und daher den Verlauf der Fermi-Energie widerspiegelt. Dabei kann die Fermi-Energie durch die Donator- und Akzeptoreigenschaften des stabilen Elements bestimmt sein und somit dessen Diffusionsprofil widerspiegeln, oder der aufgedampfte Film erzeugt intrinsische Defekte, so dass die Fermi-Energie den Verlauf der Stöchiometrieabweichung widerspiegelt.

6 Allgemeine Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Wesentlichen die Diffusion des Elementes Ag in CdTe mit Hilfe des Radiotracer ^{111}Ag untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Möglichkeit, einen Defektfluss in Richtung des Konzentrationsgradienten des Defektes zu erzeugen („uphill“-Diffusion). Die experimentell beobachteten Diffusionsprofile konnten anhand eines thermodynamischen Diffusionsmodells erklärt werden. Dabei zeigte sich, dass das Ag-Diffusionsprofil im Wesentlichen durch die Verteilung der intrinsischen Defekte, genauer durch das Profil der Stöchiometrieabweichung, bestimmt wurde, so dass Informationen über extrinsische wie intrinsische Defekte gesammelt werden konnten.

Das thermodynamische Modell und die darauf basierenden Simulationen setzten die folgenden Annahmen voraus:

- Das System befindet sich im lokalen, thermischen Gleichgewicht.
- Die berücksichtigten Defekte im Cd-Untergitter sind Cd_i , V_{Cd} , Ag_i und Ag_{Cd} .
- Das Te-Untergitter wird als perfekt angenommen.
- Es wird angenommen, dass die Probenoberfläche im Gleichgewicht mit dem externen Cd-Partialdruck ist.
- Die Defektkonzentrationen sind klein gegen die Konzentration der Cd-Matrixatome.
- Die substitutionelle Diffusion von Ag_{Cd} ist vernachlässigbar.
- Der Diffusionskoeffizient eines geladen Defekts ist gleich dem des ungeladenen Defekts.

Die Konzentrationen der berücksichtigten Defekte lässt sich durch die drei chemischen Potentiale μ_{Cd} , μ_{Ag} und μ_{F} beschreiben. Der Fluss eines Defektes setzt sich dann aus einem klassischen Diffusionsanteil entsprechend dem ersten Fickschen Gesetz und einem Driftanteil der geladenen Defekte in einem internen elektrischen Feld zusammen. Das interne elektrische Feld wird durch die Verteilung der intrinsischen Defekte und ihren Ladungszustand bestimmt.

Die Experimente werden am besten beschrieben, wenn Ag hauptsächlich interstitiell und ionisiert vorliegt. Da die Ag_i^+ -Konzentration exponentiell von der Fermi-Energie abhängt, spiegelt das Ag-Profil dann das Tiefenprofil von μ_{F} wider. Da die Ag-Konzentration in den Experimenten meist klein war gegenüber den typischen Konzentrationen der intrinsischen Defekte, ist die Fermi-Energie durch die intrinsischen Defekte, respektive die Stöchiometrieabweichung $[\Delta\text{C}]$, bestimmt.

Somit ist in Bereichen mit hohen Werten für die Stöchiometrieabweichung ($[\Delta\text{C}] > 0$) und damit hoher Fermi-Energie (n-leitend) die Ag-Konzentration reduziert, während sie in Bereichen mit geringer Stöchiometrieabweichung ($[\Delta\text{C}] < 0$) und damit geringer Fermi-Energie (p-leitend) erhöht ist.

Das Tiefenprofil der Stöchiometrieabweichung wurde in den Experimenten wesentlich durch den Cd-Partialdruck während der Diffusion bestimmt. Da an beiden Probenoberflächen der gleiche Druck herrschte und $[\Delta\text{C}]$ vor der Diffusion konstant ist, bleibt das $[\Delta\text{C}]$ -Profil auch während der Diffusion symmetrisch.

In den meisten Experimenten diffundiert Ag so schnell, dass innerhalb der Diffusionszeit ein globales Gleichgewicht erreicht wird, d.h. dass μ_{Ag} konstant über die gesamte Probe ist. Entsprechend spiegeln die jeweiligen Ag-Profile die Symmetrie des $[\Delta\text{C}]$ -Profils wider. Bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre wird die Stöchiometrieabweichung zu den Oberflächen hin erhöht (verglichen zu $[\Delta\text{C}_{\text{ini}}]$) und es entstehen Peak-förmige Ag-Profile. Eine Te-Atmosphäre verringert umgekehrt die Stöchiometrieabweichung und es entstehen U-förmige Profile.

Da die Ag-Diffusionsprofile im Wesentlichen durch die intrinsischen Defekte bestimmt wurden, war es möglich, aus den Daten sowohl Informationen über intrinsische wie extrinsische Defekte zu gewinnen. Bei 828 K Diffusionstemperatur ergab sich:

Für die Ionisierungsenergie, den Diffusionskoeffizienten und die Bildungsenergie von Ag konnten nur Ober- bzw. Untergrenzen angegeben werden, da in den meisten der betrachteten Experimente die Ag-Verteilung bereits im globalen thermischen Gleichgewicht mit der Probe war. Entsprechend konnte $E(\text{Ag}_i) \leq 0,46 \text{ eV}$ und $\Delta F_{\text{Ag}} \leq 1,5 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. Solange diese Grenzwerte nicht überschritten werden, konnte abgeschätzt werden, dass $D(\text{Ag}_i) \geq 3,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist.

Die Stöchiometrieabweichung der Probe vor der Diffusion kann, zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten des Cd_i -Defekts, anhand der Tiefe der Verarmungszonen und der Höhe der Peak-förmigen Ag-Profile bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre bestimmt werden. Die beste Beschreibung der Experimente ergibt sich dabei für $D(\text{Cd}_i) \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $[\Delta C_{\text{ini}}] \approx -3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Der Diffusionskoeffizient der Cd-Leerstellen lässt sich aus der Schärfe der Flanken der Peak-förmigen Ag-Profile bei Diffusion unter Cd-Atmosphäre und der Tiefe der Bereiche mit erhöhter Ag-Konzentration unter den Oberflächen bei Diffusion unter Te-Atmosphäre bestimmen. Für eine gute Beschreibung der experimentellen Daten muss $D(\text{V}_{\text{Cd}}) < 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gelten.

Abschließend wurde gezeigt, dass es auch in anderen Systemen als Ag in CdTe zu „uphill“-Diffusion kommt:

Die Diffusion von Ag in ZnTe unter Zn-Atmosphäre zeigte ein qualitativ vergleichbares Verhalten zur Diffusion in CdTe. Die zeitliche Entwicklung der Ag-Profile in ZnTe war aber langsamer als in CdTe.

Da das Ag-Diffusionsprofil das Tiefenprofil der Fermi-Energie widerspiegelt, ist es prinzipiell möglich, die Diffusion von Ag durch einen beliebigen Donator oder Akzeptor zu beeinflussen. Dies wurde anhand der Ko-Diffusion von Ag mit Cu und Au gezeigt.

Dabei wurde eines der drei Elemente als Tracer implantiert und ein zweites Element als Film auf die implantierte Seite aufgedampft. Es zeigte sich, dass nach der Diffusion die Verteilung von Ag deutlich durch Ko-Diffusion von einem Cu oder Au-Film beeinflusst wurde, so dass eine Verarmungszone zur bedampften Seite hin entstand. Umgekehrt wurde die Diffusion von Cu nicht durch einen Ag-Film beeinflusst. Die Ko-Diffusionsexperimente konnten erklärt werden, wenn angenommen wurde, dass die Verteilung des jeweiligen Tracers das Tiefenprofil der Fermi-Energie widerspiegelt und dieses durch das zweite Element bestimmt wurde. Dabei gibt es die Möglichkeit, dass der Verlauf der Fermi-Energie direkt durch die Donatoreigenschaften des zweiten extrinsischen Defektes bestimmt ist und dessen Tiefenprofil widerspiegelt, oder dass an der Grenzfläche Metallfilm/CdTe intrinsische Defekte erzeugt werden, deren Diffusionsprofil die Fermi-Energie bestimmt.

7 Anhang

7.1 Tabellarische Zusammenfassung der Messungen

Tabelle 8: Zusammenfassung der Experimente zur Diffusion von ^{67}Cu in CdTe .

Probe	Diffusionsdauer [min]	Diffusions-Temperatur [K]	Atmosphäre	Anmerkung	Probentyp
CdTe1000	30	582(9)	Vak.	30 nm Cu-Film als Quelle	A
CdTe1021	30	828(7)	Cd		A

Tabelle 9: Zusammenfassung der Experimente zur Diffusion von ^{111}Ag in ZnTe .

Probe	Diffusionsdauer [min]	Diffusions-Temperatur [K]	Atmosphäre	Anmerkung	Probentyp
ZnTe1003	15	928(7)	Cd		C
ZnTe1004	1440	928(7)	Cd		C
ZnTe1005	60	928(7)	Cd		C
ZnTe1006	240	928(7)	Cd		C
ZnTe1007	120	928(7)	Cd		C
ZnTe1008	60	928(7)	Cd		C

Tabelle 10: Zusammenfassung der Experimente zur Diffusion von ^{111}Ag in CdTe.

Probe	Diffusionsdauer t [min]	Diffusions- Temperatur [K]	Atmosphäre	Anmerkung	Probentyp
CdTe1003	60	828(7)	Cd	2 nm Ag-Film als Quelle	A
CdTe1009	60	828(7)	Te	Ag Dotiert vor Implantation [Ag] \approx	A
CdTe1013	60	828(7)	Cd		A
CdTe1015	60	828(7)	Te		A
CdTe1017	240	828(7)	Cd		A
CdTe1018	30	828(7)	Vak.	Probe nicht geätzt	A
CdTe1019	60	828(7)	Cd	Vorgetempert unter Cd-Atmosphäre (24h 828(7) K) vor Implantation	A
CdTe1024	60	828(7)	Cd	30 nm Ag-Film als Quelle	A
CdTe1026	240	582(9)	Cd	Vorgetempert unter Te-Atmosphäre (72h 828(7) K)	A
CdTe1036	15	729(8)	Cd	Vorgetempert unter Te-Atmosphäre (72h 828(7) K)	B
CdTe1037	240	729(8)	Cd	Vorgetempert unter Te-Atmosphäre (72h 828(7) K)	B
CdTe1038	60	729(8)	Cd	Vorgetempert unter Te-Atmosphäre (72h 828(7) K)	B
CdTe1039	30	729(8)	Cd	Vorgetempert unter Te-Atmosphäre (144h 828(7) K)	B
CdTe1040	30	582(9)	Vak.	Ko-Diffusion: 30 nm Au-Film Vorderseite	B
CdTe	60	699(8)	Cd	Rückseite: SiO ₂	B
CdTe1042	60	582(9)	Vak.	Ko-Diffusion: 30 nm Au-Film Beidseitig	B
CdTe1047	120	582(9)		Ko-Diffusion: 30 nm Au-Film Vorderseite	B
CdTe1050	15	729(8)	Cd		B
CdTe1051	60	729(8)	Cd		B
CdTe1052	30	582(9)	Cd	Vorderseite: 30 nm Cd-Film	B
CdTe1053	240	729(8)	Cd		B
CdTe1054	420	729(8)	Cd		B
CdTe1055	600	729(8)	Cd		B
CdTe1056	900	729(8)	Cd		B
CdTe1058	1800	729(8)	Cd		B
CdTe1059	1080	729(8)	Cd		B

7.2 Messdaten

7.2.1 Zu Kapitel 4.2.2

Die vollständige Zeitreihe für die Diffusion von Ag bei 828 K unter Cd-Atmosphäre zeigt, dass ab einer Diffusionszeit von 600 min die Tiefe der Verarmungszone nicht mehr größer wird, und nach 1800 min wird die maximale Ag-Konzentration in der Mitte der Probe erreicht.

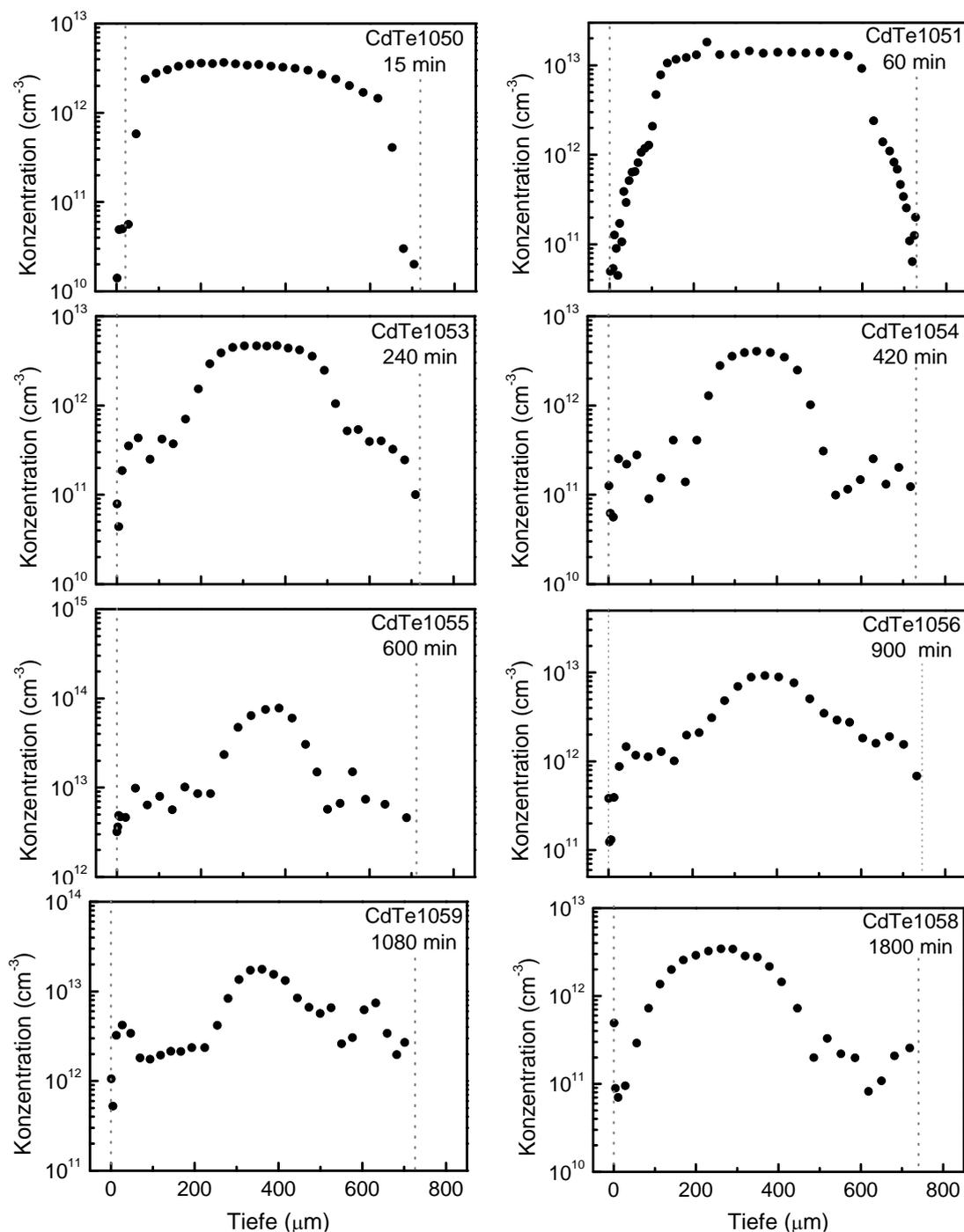


Abbildung 7.1: Ag-Profile nach Diffusion bei 729 (8) K unter Cd-Atmosphäre für verschiedene Diffusionszeiten.

7.2.2 Zu Kapitel 4.2.3

Der Vergleich der zeitlichen Profilentwicklung zeigt, dass in den Te-reichen Proben die Entwicklung der Verarmungszonen verlangsamt ist verglichen zu unvorbehandelten Proben.

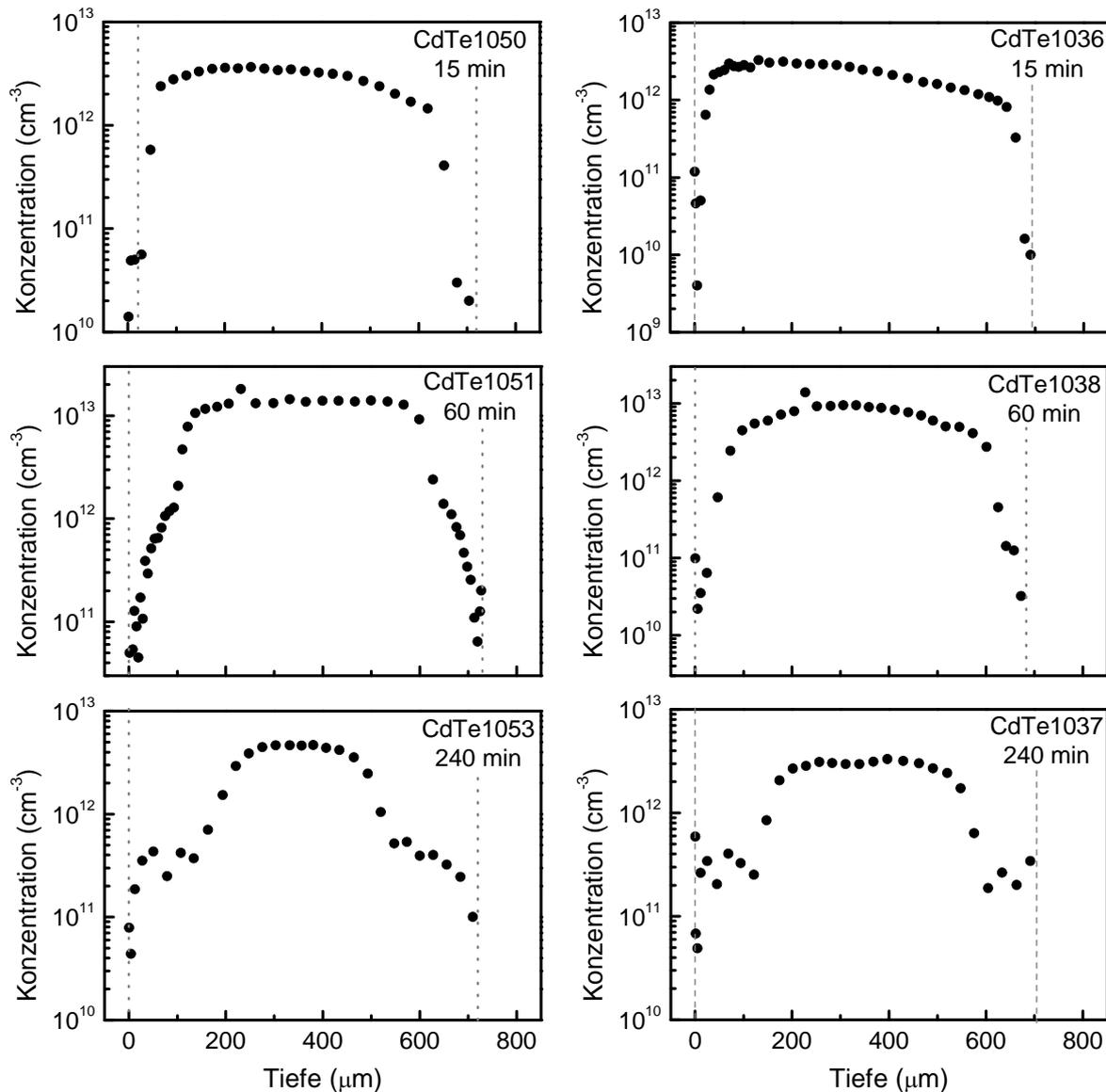


Abbildung 7.2: Vergleich der zeitlichen Profilentwicklung der Ag-Diffusionsprofile bei 728 K unter Cd-Atmosphäre für verschiedene Zeiten in Te-reichem (rechts) und unvorbehandeltem (links) CdTe.

7.2.3 Zu Kapitel 4.2.4

In Abbildung 7.3 wird die Diffusion von Ag bei hohen Ag-Flächenkonzentrationen unter Te-Atmosphäre verglichen. Dabei wurde für die Messung CdTe1063 eine Probe mit einem 30 nm Ag-Film bedampft, in den dann ^{111}Ag implantiert wurde. Bei der Messung CdTe1009 wurde die Probe erst mit einem 30 nm Ag-Film bedampft und bei 828 K für 30 120 min unter Vakuum diffundiert. Die so vordotierte Probe wurde mit ^{111}Ag implantiert und nochmals bei 828 K für 60 min unter Te-Atmosphäre getempert. Bei der Messung CdTe1063 kondensierten beim Abkühlen Te-Tropfen auf der Oberfläche, so dass die genaue Position der Kristalloberflächen in den Graphen (gepunktete Linien) nur ungenau zu bestimmen war. Im inneren Bereich sind beide Diffusionsprofile vergleichbar. Bei der Messung CdTe1063 scheint ein Großteil der Ag-Atome in dem kondensierten Cd segregiert zu sein, was nahe legt, dass auch in der Messung CdTe1009 die erhöhte Ag-Konzentration an den Rändern auf Segregation zurückzuführen ist.

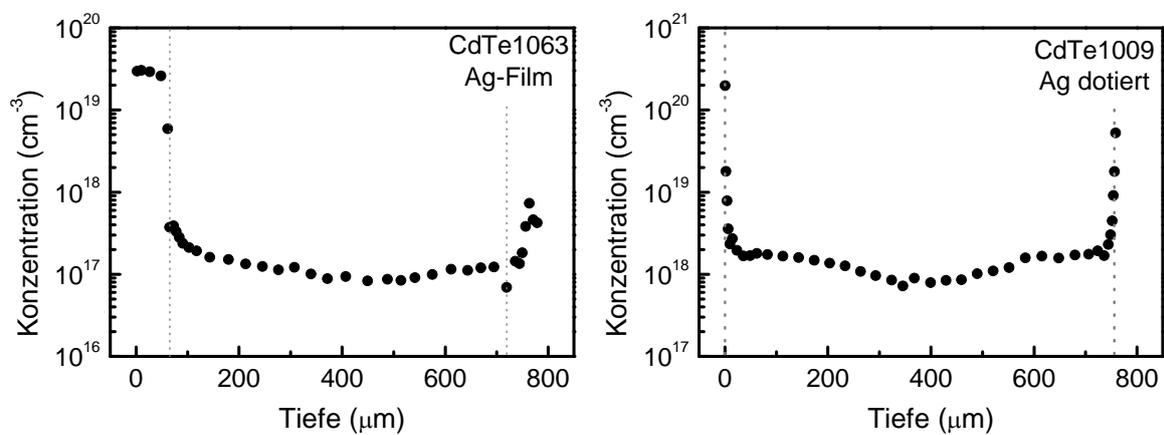


Abbildung 7.3: Vergleich des ^{111}Ag -Diffusionsprofils nach 60 min bei 828(7) K in CdTe unter Te-Atmosphäre. links: für Diffusion aus einem ^{111}Ag implantierten 30nm Ag-Film rechts: in Ag vordotiertem CdTe.

7.2.4 Anhang zu Kapitel 5.2

Bei Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Ag-Diffusionsprofile in ZnTe bei 928 K unter Zn-Atmosphäre (Abbildung 7.4) fällt auf, dass das Diffusionsprofil nach 60 min bereits tiefere Verarmungszonen aufweist als bei der Messung ZnTe1004 nach 24 h. Zwischen den Diffusionsprofilen nach 240 min und 24 h besteht wiederum kaum ein Unterschied, obwohl sich die Diffusionszeit um einen Faktor 6 unterscheidet. Diese insgesamt schlechte Reproduzierbarkeit der Daten in ZnTe liegt möglicherweise an einer schwankenden Qualität der einzelnen Proben.

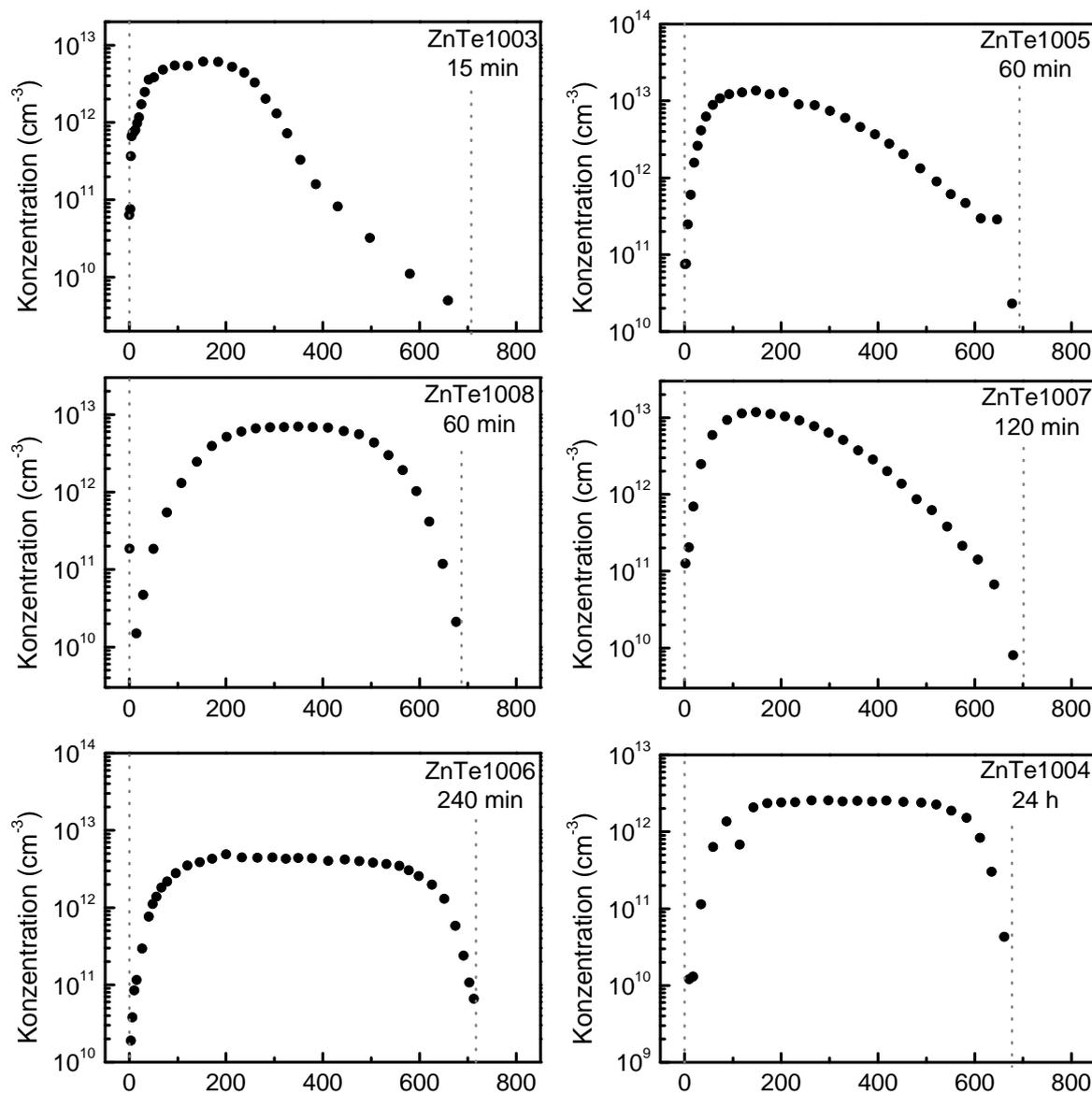


Abbildung 7.4: Ag-Profile in ZnTe nach Diffusion bei 928(7) K unter Zn-Atmosphäre für verschiedene Diffusionszeiten.

7.2.5 Anhang zu Kapitel 5.3

Wird eine mit ^{111}Ag implantierte CdTe-Probe beidseitig mit Au (30 nm) bedampft, so ergibt sich nach Diffusion bei 582 K für 60 min ein Ag-Tiefenprofil mit einer erhöhten Ag-Konzentration in der Mitte der Probe (Abbildung 7.5). Direkt unter den Oberflächen zeigt sich ebenfalls eine starke Erhöhung der Ag-Konzentration, die möglicherweise auf eine Segregation von Ag-Atomen in den nicht vollständig eindiffundierten Au-Filmen zurückzuführen ist. Das Ag-Profil ist nicht symmetrisch zur Probenmitte, möglicherweise ist die Eindiffusion der Au-Atome bereits so weit fortgeschritten, dass das μ_{F} -Profil konstant ist und sich die Ag-Atome bereits wieder homogen über die Probe verteilen.

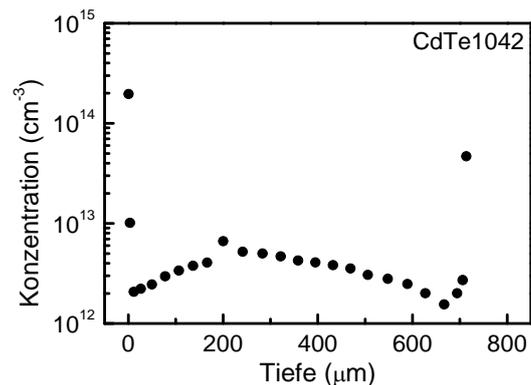


Abbildung 7.5: Ag-Profil nach Diffusion bei 582(9) K für 60 min in einer beidseitig mit Au bedampften Probe.

Die Cu-Verteilung mit einem 30 nm Cu-Film als Quelle zeigt nach Diffusion bei 582 K unter Vakuum (Abbildung 7.6) an Vorder- und Rückseite eine erhöhte Cu-Konzentration, im inneren der Probe ist das Profil monoton fallend. Die erhöhte Cu-Konzentration an der Vorderseite kann auf den nicht vollständig eindiffundierten Cu-Film zurückgeführt werden.

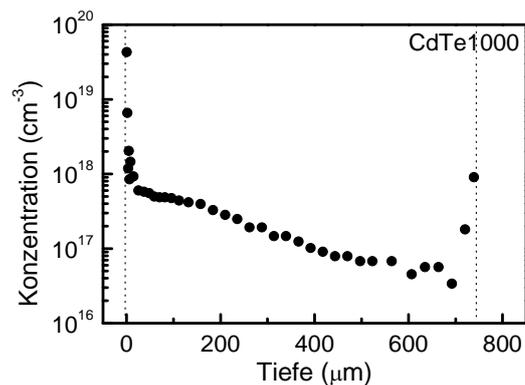


Abbildung 7.6: Cu-Profil (Cu-Film) nach Diffusion bei 582(9) K für 30 min unter Vakuum.

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen, W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948)
- [2] A. Fick, Ann. Phys. **4**, 59 (1855)
- [3] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, E. Belas, J. Electron. Mater. **35**, 1350 (2006)
- [4] F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas, Isolde Collaboration, Physica B **401-402**, 286 (2007)
- [5] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, ISOLDE Collaboration, Physica B **340-342**, 275 (2003)
- [6] H. Wolf, M. Deicher, V. Ostheimer, A. RodriguezSchachtrup, N. A. Stolwijk, Th. Wichert, ISOLDE Collaboration, Physica B **308-310**, 963 (2001)
- [7] F. Wagner, H. Wolf, Th. Wichert, ISOLDE Collaboration, "Proceedings of the 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids "DSL-2005"", 799 (2005)
- [8] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, ISOLDE Collaboration, Defect and Diffusion Forum **237-240**, 491 (2005)
- [9] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas, ISOLDE Collaboration, J. Electron. Mater. **35**, 1350 (2006)
- [10] H. Wolf, F. Wagner, T Wichert, Phys. Rev. Lett. **94**, 125901 (2005)
- [11] V. Ostheimer, „PAC-Untersuchung zur Bildung atomarer Defektkomplexe und zum Einbau von Dotieratomen in II-VI Halbleitern“, Dissertation, Universität des Saarlandes, (2001)
- [12] H. Zimmermann, R. Boyn, C. Albers, K. W. Benz, D. Sinerius, C. Eiche, B. K. Meyer, D. M. Hoffmann, J. Cryst. Growth **128**, 593 (1993)
- [13] Y. Marfaing, Thin Solid Films **387**, 123 (2001)
- [14] J. Bollmann, M. Wienecke, J. Röhrich, H. Kerkow, J. Cryst. Growth **159**, 384 (1996)
- [15] U. V. Desnica, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **36**, 291 (1998)
- [16] J. P. Chamonal, E. Molva, J. L. Pautrat, Solid State Commun. **43**, 801 (1982)
- [17] A. Rogalski, Rep. Prog. Phys. **68**, 2267 (2005)
- [18] A. Rogalski, Infrared Phys. Technol. **43**, 187 (2002)
- [19] C. Szeles, Phys. Status Solidi B **241**, 783 (2004)
- [20] D. S. McGregor, H. Hermon, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **395**, 101 (1997)
- [21] Y. Eisen, A. Shor, J. Cryst. Growth **184/185**, 1302 (1998)
- [22] W. Wetzling, Phys. Bl. **53**, 1197 (1997)
- [23] R. W. Miles, K. M. Hynes, I. Forbes, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **51**, 1 (2005)
- [24] K. P. O'Donnell, P. G. Middleton in „Wide bandgap II-VI semiconductors“, Hrsg: R. Bhargava, (INSPEC, London, Kapitel 2.1, 1997)
- [25] J. J. Loferski, J. Appl. Phys. **27**, 777 (1956)
- [26] D. Graham, Rev. Sci. Instrum. **40**, 897 (1969)
- [27] P. Williams, Annu. Rev. Mater. Sci. **15**, 517 (1985)
- [28] H. P. Macht, V. Naundorf J. Appl. Phys. **53**, 7551 (1982)

-
- [29] N. M. Steward, E. D. Jones, J. B. Mullin, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron* **3**, 211 (1992)
- [30] T. Voss, A. Strohm, St. Matics, P. Scharwaechter, W. Frank, *Z. Metallkd.* **93**, 1077 (2002)
- [31] Th. Wichert, in “Identification of Defects in Semiconductors”, Hrgs: M. Stavola, (Academic Press, San Diego, S. 297, 1999)
- [32] I. Teramoto, Sh. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1137 (1962)
- [33] D. Shaw in “Properties of narrow gap cadmium based compounds”, Hrgs: P. Capper, (INSPEC, London, S. 113, 1994)
- [34] R. G. Mazur, D. H. Dickey, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 255 (1966)
- [35] A. Masuhr, H. Bracht, N. A. Stolwijk, H. Overhof, H. Mehrer, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 435 (1999)
- [36] T. G. M. van den Belt, J. H. W. De Wit, *Thin Solid Films* **109**, 1 (1983)
- [37] G. M. Hood, T. Laursen, J. A. Jackman, R. Belec, R. J. Schultz, J. L. Whitton, *Philos. Mag. A* **63**, 937 (1991)
- [38] P. M. Mooney, in “Identification of Defects in Semiconductors”, Hrgs: M. Stavola, (Academic Press, San Diego, S. 93, 1999)
- [39] B. O. Wartlick, C. Blanchard, J. F. Barbot, *Materials science Engineering*, **B71**, 254 (2000)
- [40] P. Höschl, Yu. M. Ivanova, E. Belas, J. Franc, R. Grill, P. Hlidek, P. Moravec, M. Zvára, H. Sitter, A. L. Toth, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 1039 (1998)
- [41] J. Hamann, “Identifizierung von Defekten in CdTe und ZnTe mit Methoden der Photolumineszenz-Spektroskopie und durch Dotierung mit radioaktiven Isotopen”, Dissertation, Universität des Saarlandes, (2001)
- [42] C. M. Lederer, V. s. Shirley, „Tables of Isotopes“, 7te Edition, (John Wiley & Sons, inc., New York, 1978)
- [43] <http://isolde.web.cern.ch/ISOLDE/>
- [44] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, “The stoppingrange of ions in solids”, (Pergamon Press, New York, 1985)
- [45] „Handbook of Chemistry and Physik“, Hrgs: R.C. Weast, 58te Auflage, (CRC PRESS, Cleavland Ohio, 1977)
- [46] Landolt-Börnstein, „III/17 Semiconductors“, Subvol. b, Hrsg. O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, (Springer-Verlag, Berlin, 1982)
- [47] K. Kopitzki, P. Herzog, “Einführung in die Festkörperphysik”, 4. Auflage, (B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, Kap. 1.4, 2002)
- [48] H. Wolf, F. Wagner, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas, and The ISOLDE collaboration, *Diffusion Fundamentals* **8**, 3.1–3.8 (2008)
- [49] M. A. Berding, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 552 (1999)
- [50] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **66**, 155211 (2002)
- [51] J. Franc, P. Höschl, R. Grill, L. Turjanska, E. Belas, P. Moravec, *J. Electron. Mater.* **30**, 595 (2001)
- [52] G. F. Neumark, *Mater. Sci. Eng. R* **21**, 1 (1997)
- [53] R. Grill, J. France, P. Höschl, E. Belas, I. Turnjanska, P. Moravec, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **487**, 40 (2002)
-

- [54] J. L. Pautrat, N. Magnea in “Properties of narrow gap cadmium based compounds”, Hrgs: Peter Capper (INSPEC, London, Kap. B6.4, 1994)
- [55] R. Krause-Rehberg, H. Zimmer, A. Klimakow, T. Drost, Phys. Status Solidi A **134**, K45 (1992)
- [56] P. B. Ghate, Phys. Rev. **131**, 174 (1963)
- [57] A. P. Batra, Phys. Rev. **159**, 487 (1967)
- [58] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer und A. Seeger in in „Diffusion in crystalline solids“ Hrgs: G.E. Murech und A.S. Nowick, (Academic Press, Orlando, Kapitel 2, 1984)
- [59] K. Sunder, H. Bracht, Phys. Rev. B: Condens. Matter **75**, 245210 (2007)
- [60] H. Mehrer “Diffusion in solids”, Springer series in solid state science 155, (Springer Verlag Berlin, 2007)
- [61] S. M. Sze, “Semiconductor devices, physics and technology”, Hrgs: Peter Capper, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1985)
- [62] M. A. Berding, Phys. Rev. B: Condens. Matter **60**, 8943 (1999)
- [63] I. Turkeyych, R. Grill, J. Franc, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K.W. Benz, Cryst. Res. Technol. **38**, 288 (2003)
- [64] J. H. Greenberg, V. N. Guskov, V.B.Lazarev, O. V. Shebershneva, Mater. Res. Bull. **27**, 847 (1992)
- [65] R. Fang, R. F. Berbrick, J. Phys. Chem. Solids **57**, 443 (1996)
- [66] E. D. Jones N. M. Stewart, J. B. Mullin, J. Cryst. Growth **130**, 6 (1993)
- [67] S. S. Chern, F. A. Kröger, J. Solid State Chem. **14**, 44 (1975)
- [68] P. M. Borsenberg, D. A. Stevenson, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1277 (1968)
- [69] R. C. Whelan, D. Shaw in ”II-Vi semiconducting compounds”, Hrgs: D.G. Thomas, (Benjamin, New York, S. 451, 1967)
- [70] s. s. Chern, F. A. Kröger, J. Solid State Chem. **14**, 299 (1975)
- [71] M. U. Ahmed und E. D. Jones in “Properties of narrow gap cadmium based compounds”, Hrgs: Peter Capper, (INSPEC, London, S. 466 (1994)
- [72] K. Zanio, J. Appl. Phys. **41**, 1935 (1970)
- [73] Yu.V. Rud’, K.V. Sanin, Inorg. Mater. **10** (USA), 839 (1974)
- [74] Yu.V. Rud’, K.V. Sanin, Soviet Physiks – Semiconductors **6**, 764 (1972)
- [75] R. Grill, L. Turjanska, J. Franc, E. Belas, I. Turkevych, P. Höschl, Phys. Status Solidi B **229**, 161 (2002)
- [76] D. Shaw, J. Cryst. Growth **86**, 778 (1988)
- [77] I. Lyubomirsky, M.K. Rabinal, D. Cahen, J. Appl. Phys. **81**, 6684 (1997)
- [78] R. Krause-Rehberg, H. Zimmermann, A. Klimakow, T. Drost, Phys. Status Solidi A **134**, K45 (1992)
- [79] H.F. Schaake, J.H. Tregilas, J.D. Beck, M.A. Kinch, Solid State Commun. **50**, 133 (1984)
- [80] R. Grill, A. Zappettini, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **48/49**, 209 (2004)
- [81] T. Klein, J.R.A. Beal, Solid-State Electron. **9**, 59 (1966)
- [82] C.L.Jones, F.W. Willoughby, J. Electrochem. Soc. **123**, 1531 (1976)
- [83] L. Svob, Y. Marfaing, J. Cryst. Growth **59**, 276 (1982)
- [84] P. J. Anthony, Solid-State Electron. **25**, 1171 (1982)

-
- [85] S.G. Jahn, The ISOLDE Collaboration, H. Hoffsäss, M. Restle, C. Ronning, H. Quitnel, K. Bharuth-Ram, U. Wahl, *J. Cryst. Growth* **161**, 172 (1996)
- [86] F. Wagner, "Diffusion von Gruppe I Elementen in CdTe", Diplomarbeit, (Universität des Saarlandes, 2003)
- [87] J.P. Chamonal, E. Molva, J.L. Pautrat, L. Revoil, *J. Cryst. Growth* **59**, 297 (1982)
- [88] B. Monemar, E. Molva, L. S. Dang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **33**, 1134 (1986)
- [89] E. Belas, P. Moravec, R. Grill, J. Franc, A.L. Thoth, H. Sitter, P. Höschel, *phys.stat. sol. (c)* **1**, 929 (2004)
- [90] J. L. Pautrat, N. Magnea, *J. Appl. Phys.* **53**, 8668 (1982)
- [91] E.D. Jones, N.M. Stewart, N.M. Mullin, *J. Cryst. Growth* **117**, 244 (1992)
- [92] H.H. Woodbury, M. Aver, *J. Appl. Phys.* **39**, 5485 (1968)
- [93] O. E. Panchuk, V. I. Grytsiv, D. P. Belotskii, *Inorg. Mater.* **11**, 1510 (1975)
- [94] R. N. Bhargava in „Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors“, Hrgs: R. Bhargava, (INSPEC, London, Kap. 1.5, 1997)
- [95] J. L. Pautrat, J. M. Francou, N. Magnea, E. Molva, K. Saminadaryar, *J. Cryst. Growth (Netherlands)* **72**, 194 (1985)
- [96] D. A. Stevenson in "Atomic diffusion in Semiconductors", Hrgs: D. Shaw, (Plenum Press, London and New York, Kapitel 7, 1973)
- [97] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **39**, 3192 (1989)
- [98] M. Hage-Ali, I. V. Mitchel, J. J. Grob, P. Siffert, *Thin Solid Films* **19**, 409 (1973)
- [99] A. Musa, J. P. Ponpon, J. J. Grob, M. Hage-Ali, R. Stuck, P. Siffert, *J. Appl. Phys.* **54**, 3260 (1983)
- [100] W. Akutagawa, D. Turnbull, W. K. Chu, J. W. Mayer, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 521 (1975)
- [101] I. Teramoto, Sh. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1137 (1962)
- [102] E.D. Jones, J.C. Clark in "Properties of narrow gap cadmium based compounds", Hrgs: Peter Capper, (INSPEC, London, Kap. B4.3, 1994)
- [103] J.C. Clark, E.D. Jones in "Properties of narrow gap cadmium based compounds", Hrgs: Peter Capper, (INSPEC, London, Kapitel B4.4, 1994)
- [104] S. P. Wilks, R. H. Williams, in "Properties of narrow gap cadmium based compounds", Hrgs: Peter Capper, (INSPEC, London, Kapitel B7.1. 1994)
- [105] M.H. Patterson, R.H. Williams, *Vacuum (UK)* **31**, 639 (1981)
- [106] D.J. Friedman, I. Lindau, W.E. Spicer, *Phys. Rev. B* **37**, 731 (1988)
- [107] I. M. Vitomirov, S. Chang, L. J. Brillson, D. F. Rioux, S. Sivananthan, J. P. Faurie, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 966 (1991)
- [108] J. L. Shaw, R. E. Viturro, L. J. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 489 (1989)
- [109] J. L. Shaw, R. E. Viturro, L. J. Brillson, D. Kilday, M. K. Kelly, G. Magaritondo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2752 (1988)
- [110] D.J. Friedman, G.P. Carey, I. Lindau, W.E. Spicer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **34**, 5329 (1986)

Danksagung

Ich danke an dieser Stelle all jenen, die mich in der Zeit meiner Doktorarbeit mit ihrer Kraft und Zeit unterstützt haben. Ich danke:

Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufertigen, und vor allem für sein stetiges Interesse an meiner Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und seinen praktischen Rat, der das Voranschreiten meiner Arbeit stets sicherte.

Herrn Dr. Herbert Wolf, der diese Arbeit mit Wort und Tat begleitet hat und als steter Ansprechpartner bei praktischen und theoretischen Problemen unersetzlich war. Ohne seine unermüdliche Arbeit bei der numerischen Behandlung der experimentellen Ergebnisse wäre das Verständnis der Diffusionsprozesse, wie es in dieser Arbeit vorliegt, nicht möglich gewesen.

Den Sekretärinnen unseres Lehrstuhls, Frau Michel und Frau Müller, für ihre unschätzbare Hilfe bei den Problemen des täglichen Universitätslebens. Auch wenn solche Probleme weniger physikalisch begründet sind, so sind sie oft doch die schwierigsten.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die neben ihrer Diskussionsfreude und Hilfsbereitschaft bei allen wissenschaftlichen Problemen auch stets die Möglichkeit boten, eine kurzweilige Auszeit von der Physik zu nehmen.

Prof. R. Grill und seiner Arbeitsgruppe an der Karls Universität in Prag für das Bereitstellen von CdTe Proben und für die fruchtbaren Diskussionsmöglichkeiten, die die Modellentwicklung für diese Arbeit begleitet haben.

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

Meiner Familie, speziell meinen Eltern, die mich stets auf jede mögliche Weise unterstützt haben und mir Rückhalt gaben, wenn das Universitätsleben einmal nicht nach meinen Vorstellungen verlief.