

**Uphill-Diffusion von Silber in Cadmiumtellurid
mit gezielt veränderter Oberfläche**

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

von Johannes Lehnert

Saarbrücken
(2017)



Tag des Kolloquiums: 16.11.2017

Dekan: Prof. Dr. G. Kickelbick

Mitglieder des Prüfungsausschusses: PD Dr. M. Deicher
Prof. Dr. R. Birringer
Prof. Dr. R. Pelster
Dr. M. Brinkman

Eidesstattliche Erklärung

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

Saarbrücken, 05.07.2017

Johannes Lehnert

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn PD. Dr. Manfred Deicher, der mir die Durchführung und Anfertigung der Doktorarbeit ermöglicht hat. Er stand mir mit zahlreichen Anregungen und Tipps immer zur Seite.

Ebenfalls in besonderem Maße danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas Wichert, der auch nach der Emeritierung mit hilfreichen Diskussionen, Anregungen und konstruktiver Kritik meiner Arbeit neue Impulse gegeben hat.

Auch Herrn Dr. Herbert Wolf möchte ich hiermit meine Dankbarkeit zum Ausdruck bringen. Sowohl in technischen Belangen, bei der Durchführung der Experimente, der physikalischen Interpretationen der Ergebnisse wie auch beim Korrekturlesen meiner Dissertation war mir Herr Wolf eine große Hilfe. Zudem war Herr Wolf bei den zahlreichen Dienstreisen zum CERN immer eine äußerst angenehme Gesellschaft.

Meinen ehemaligen Kollegen möchte ich hier ebenfalls danken. Durch die sympathische Arbeitsatmosphäre sind mir dabei viele auch über die Arbeit hinaus zu Freunden geworden. Mein besonderer Dank gilt dabei meinen langjährigen Weggefährten Dr. Robert Gerten, Dr. Jörg Kronenberg, Dr. Muhammed Türker und Florian Strauß. Zudem waren Ramona Servatius, Karina Limbach, Haiko Korb und Raphael Backes stets eine angenehme Gesellschaft.

Zudem gilt mein Dank den weiteren Mitarbeitern und Sekretärinnen der Universität Susanne Schütz, Gabi Müller, Elke Huschens und ganz besonders Ingeborg Michel, die mir eine große Hilfe war im Kampf gegen die Bürokratie.

Durch die Hilfe von Dr. Karl Johnston an ISOLDE wurden viele organisatorische Probleme bei den Strahlzeiten gelöst.

Dr. Fiederle und Dr. Fauler von der Universität Freiburg gilt auch mein besonderer Dank, die mir die CdTe-Proben zur Durchführung der Experimente zur Verfügung gestellt haben.

Außerdem danken möchte ich Herrn PD. Dr. R. Vianden und den Mitarbeiter vom Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik in Bonn, dank denen ich zusätzliche Experimente mit ^{111}Ag durchführen konnte.

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin Laura und ganz besonders meinen Eltern Monika und Josef für den Rückhalt und ihr Verständnis, die mir die Durchführung meiner Doktorarbeit ermöglicht haben.

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Uphill-Diffusion (Diffusion von niedriger zu hoher Konzentration) von Ag in CdTe. Voraussetzung für Uphill-Diffusion ist ein Te-reicher CdTe-Kristall, der sich während der Diffusion sukzessive von der Oberfläche her in einen Cd-reichen CdTe-Kristall umwandelt. Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Einfluss von manipulierten Kristalloberflächen, wie nach Aufdampfen von Metallfilmen oder nach Anwendung unterschiedlicher Ätzprozeduren.

Ein aufgedampfter Cu-Film bewirkt Uphill-Diffusion für Ag in CdTe. Wird ein strukturierter Cu-Film verwendet, lässt sich diese Struktur auch in einer Tiefe von mehreren 100 μm noch deutlich erkennen. Zur Bestimmung des Tiefenprofils wurde die Radiotracer-Methode mit mechanischem Polieren verwendet, die laterale Verteilung der Ag-Atome im Kristall wurde über Autoradiographie bestimmt.

Ein alternatives Modell zur Erklärung der Uphill-Diffusion in Folge aufgedampfter Metallfilme geht von eindiffundierenden Metallatomen aus, die das Ag verdrängen. Zur Prüfung dieses Modells wurde in einem Experiment neben radioaktivem Ag ein radioaktiv markierter Au-Film verwendet, so dass die Profile von Ag und Au simultan beobachtet werden konnten. Das Ergebnis spricht gegen dieses alternative Modell.

Uphill-Diffusion für Ag in CdTe wird auch beobachtet, wenn die Kristalloberflächen vor der Implantation von Ag mit einem oxidierenden Verfahren geätzt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch das oxidierende Ätzen an der Oberfläche vorzugsweise Te-Oxide entstehen und folglich eine Cd-reiche Schicht zwischen der Oxidschicht und dem Kristall gebildet wird.

Schließlich konnten auch für die Übergangselemente Ni und Co Bedingungen gefunden werden, die in CdTe zur Uphill-Diffusion führen, was zuvor nur für die Gruppe I Elemente Ag, Cu und Au beobachtet worden ist.

Abstract

The topic of this thesis is the uphill-diffusion (diffusion from low to high concentration) of Ag in CdTe. Prerequisite for uphill-diffusion is a Te-rich CdTe crystal which, starting from the surface, is gradually transformed into a Cd-rich CdTe crystal. This thesis focuses on the influence of manipulated surfaces of the crystal (i.e. evaporated metal layers or different surface etching procedures).

An evaporated Cu layer causes uphill-diffusion of Ag in CdTe. If a structured Cu-layer is used, the structure of the layer can still be observed up to some 100 μm deep within the crystal. The radiotracer method with mechanical polishing was used to determine the concentration-depth profiles and the lateral distribution of the Ag was observed using autoradiography.

An alternative model to explain uphill-diffusion with evaporated metal layers describes uphill-diffusion as a result of in-diffusing metal atoms displacing the Ag-atoms. To verify this model a radioactive labeled Au-layer and implanted radioactive Ag-atoms were used in an experiment in order to observe both tracers simultaneously. The result doesn't favor this alternative model.

Uphill-diffusion is also observed if the crystal surfaces before implantation are treated by an oxidizing etching process. This is explained by the preferential formation of Te-oxides during the etching process. Therefore a Cd-layer is developed between the oxide layer and the crystal leading to uphill-diffusion.

Finally, diffusion parameters for the transition elements Ni and Co were found which result in uphill-diffusion profiles in CdTe. Up to now, this was only observed for the group I elements Ag, Cu and Au.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VI
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Kristall- und Bandstruktur	3
2.2 Defekte.....	5
2.3 Defekte in CdTe:Ag.....	8
2.3.1 Intrinsische Defekte	8
2.3.2 Extrinsische Defekte	9
2.3.3 Defektreaktionen in CdTe:Ag.....	10
2.3.4 Reaktionsinvarianten.....	12
2.4 Die Fick'schen Gleichungen und deren Lösungen.....	13
2.5 Diffusionsmechanismen.....	15
2.6 Uphill-Diffusion von Ag in CdTe.....	18
2.6.1 Externer Cd-Dampfdruck.....	18
2.6.2 Aufgedampfte Metallfilme.....	20
2.6.3 Kristalloberfläche.....	22
2.7 Numerische Simulation der Ag-Diffusion mit lateraler Diffusionskomponente.....	23
3 Durchführung eines Diffusionsexperiments.....	27
3.1 Kristallpräparation	27
3.1.1 Oberflächenätzen	28
3.1.2 Einstellen der Ausgangsstöchiometrie.....	28
3.2 Implantation der Radiotracer	30
3.3 Diffusionstempern	32
3.4 Methoden zur Konzentrationsmessung.....	33
3.4.1 Konzentrationsbestimmung durch Schichtabtragsverfahren	33
3.4.2 Konzentrationsbestimmung mittels Ionenstrahlanalyse.....	37
3.4.3 Verfahren zur Konzentrationsbestimmung in Halbleitern.....	38
3.5 Autoradiographie	40
3.5.1 Einleitung.....	40
3.5.2 Autoradiographie zur Untersuchung lateraler Strukturen in CdTe-Kristallen.....	41

4 Laterale Strukturen von Ag-Diffusionsprofilen in CdTe	45
4.1 Halbseitig bedampfter Kristall	46
4.2 Weitere Metallfilmstrukturen: Kreis und zwei vertikale Streifen	48
4.3 Diskussion.....	52
4.3.1 Simulation mit lateraler Diffusionskomponente	52
4.3.2 Lokale Konzentrationsmaxima	55
4.4 Quantitative Bestimmung der Ag-Konzentration in eine laterale Richtung.....	57
4.5 Zusammenfassung	59
5 Einfluss von Oberflächenmanipulationen auf die Ag-Diffusion in CdTe.....	61
5.1 Ag-Diffusion in unbehandelten und geätzten Kristallen	62
5.2 Nasschemische Oxidation geätzter CdTe-Kristalle	62
5.3 Diskussion.....	64
5.4 Zusammenfassung	64
6 Metallfilm-induzierte Uphill-Diffusion von Ag in CdTe.....	67
6.1 Voreinstellung der Stöchiometrieabweichung mittels aufgedampftem Metallfilm.....	68
6.2 Ko-Diffusion von ^{111}Ag und ^{192}Au	69
6.2.1 Gammaenergien	70
6.2.2 Konzentrationsprofil	73
6.2.3 Diskussion.....	74
6.2.4 Ursache der Uphill-Profile	76
7 Diffusion der Übergangselemente Ni und Co in CdTe beim Tempern unter Cd- Dampfdruck	79
7.1 Diffusion von Ni in CdTe	81
7.2 Diffusion von Co in CdTe	83
7.3 Zusammenfassung	85
8 Zusammenfassung	87
9 Literaturverzeichnis	91

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern können durch die Anwesenheit von Fremdatomen im Kristall verändert werden. Das Vorliegen elektrisch aktiver Fremdatome verändert die Ladungsträgerkonzentration und damit die Leitfähigkeit eines Halbleiters und es können erlaubte Energieniveaus in der Bandlücke entstehen, die zusätzliche optische Übergänge ermöglichen. Die Fremdatome können als natürliche Verunreinigungen im Material vorliegen oder gezielt in den Wirtskristall eingebracht werden (Dotierung). Möglichkeiten zur Dotierung sind Ionenimplantation und Diffusion. Die Diffusion wird von Adolf Fick im Jahre 1855 erstmals mit Gleichungen beschrieben [1]. Sie beruht auf der zufälligen, ungerichteten Bewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie. Wenn Konzentrationsunterschiede vorliegen, entsteht ein makroskopischer Stofftransport. Dieser verläuft entlang des negativen Konzentrationsgradienten vom Ort hoher zum Ort niedriger Konzentration.

1948 wird erstmals von L.S. Darken eine Diffusion von Kohlenstoff in Austenit beobachtet, die eine Bewegung entgegen des Konzentrationsgradienten vom Ort niedriger zum Ort hoher Kohlenstoffkonzentration nachweist [2]. Dieses Verhalten wird als Uphill-Diffusion bezeichnet. Schaake et al. zeigen 1984 ein ähnliches Verhalten für Ag in HgCdTe [3, 4]. Die Diffusion verschiedener Elemente in CdTe wurde seit 2001 in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Thomas Wichert an der Universität des Saarlandes im Rahmen einiger Diplom- [5, 6, 7] und Doktorarbeiten [8, 9, 10] untersucht, dabei wurden, abhängig von äußeren Bedingungen während des Diffusionsvorgangs, für Ag und Cu in CdTe Uphill-Diffusionsprofile beobachtet [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Es wurde ein Modell entwickelt, das die Uphill-Diffusionsprofile quantitativ beschreiben kann, die Veränderung der Stöchiometrieabweichung der ursprünglich Te-reichen CdTe-Kristalle beim Tempern unter Cd-Dampfdruck spielt dabei die entscheidende Rolle. Durch Eindiffusion interstitieller Cd-Atome entsteht ein Cd-reicher, n-leitender Bereich, der sich von der Oberfläche in die Tiefe des ursprünglich Te-reichen, p-leitenden Materials ausbreitet. Die hochmobilen Ag- und Cu-Atome bilden das Profil der Stöchiometrieabweichung ab und reichern sich im p-leitenden Bereich, also im Inneren des Kristalls an. Eine kurze Beschreibung des Modells wird in Kapitel 2.6.1 vorgestellt.

Für Ag in CdTe wird ein ähnliches Diffusionsverhalten bei deutlich niedrigeren Temperaturen um 600 K beobachtet, wenn statt einem äußeren Cd-Dampfdruck ein Metallfilm auf einer Oberfläche beim Diffusionstempern vorliegt [9, 18, 19]. Dieser Effekt, der für die aufgedampften Metalle Au, Cu, Ni und Al beobachtet werden konnte, lässt sich unter der Annahme erklären, dass an der Metall/CdTe-Grenzfläche durch die Bildung von Metall/Te-Verbindungen eine Cd-Quelle entsteht, die die Eindiffusion interstitieller Cd-Atome ermöglicht. Die Entstehung der Uphill-Konzentrationsprofile lässt sich damit ebenfalls auf die Veränderung der Stöchiometrieabweichung zurückführen (siehe Kapitel 2.6.2).

Die Messungen der Konzentrationsprofile wurden mit der Radiotracer-Technik mit mechanischem Polieren durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.1). Hierbei wird ein radioaktives Isotop eines Fremdatoms in den Kristall eingebracht (z.B. durch Ionenimplantation). Das Konzentrationsprofil wird bestimmt, indem der Kristall schichtweise abgetragen wird und die Menge der radioaktiven Atome in jeder dieser Schichten gemessen wird. Durch den Massenverlust kann die Dicke der abgetragenen Schicht und folglich die Konzentration der Radiotracer in dieser Schicht bestimmt werden. Diese Methode erlaubt eine Bestimmung des Konzentrationsmittelwerts in den abgetragenen Schichten.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung der Ag-Diffusion bei strukturiert aufgedampften Cu-Filmen auf eine homogen implantierte Kristalloberfläche (vgl. Kapitel 4). Die resultierenden Ag-Konzentrationsprofile sind dabei nicht mehr nur abhängig von der Kristalltiefe, sondern bilden in der Tiefe die Struktur des aufgedampften Metallfilms ab. Alleine mit der Schleiftechnik kann dies nicht beobachtet werden, deshalb wird die Radiotracer-Methode mit der Autoradiographie (vgl. Kapitel 3.5) kombiniert, um zusätzlich qualitative Informationen über die laterale Verteilung der Ag-Atome in unterschiedlichen Kristalltiefen zu erhalten. Durch diese Kombination erhält man somit das quantitative, flächengemittelte Konzentrationsprofil in Abhängigkeit der Kristalltiefe und zusätzlich eine qualitative Information über die laterale Ag-Verteilung in den abgetragenen Schichten.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit (Kapitel 5) beschäftigt sich mit der Abhängigkeit der Ag-Diffusion vom Zustand der CdTe-Kristalloberfläche. Dabei wird gezeigt, dass durch Oxidation der Kristalloberfläche eine Cd-Quelle erzeugt werden kann und in Folge dessen Uphill-Diffusionsprofile entstehen können, ohne dass ein aufgedampfter Metallfilm oder ein äußerer Cd-Dampfdruck während des Diffusionstemperns vorliegt.

Weiterführende Experimente zur Untersuchung der Ag-Diffusion unter dem Einfluss aufgedampfter Metallfilme werden in Kapitel 6 vorgestellt. Ein Experiment befasst sich mit der Voreinstellung der Stöchiometrieabweichung durch einen Metallfilm in einem unabhängigen Tempervorgang. Der Metallfilm wird anschließend entfernt und erst danach wird der Radiotracer ^{111}Ag implantiert. Nachfolgendes Diffusionstempern verteilt den Tracer im Kristall und es wird ein Uphill-Diffusionsprofil beobachtet, obwohl im zweiten Temperschritt keine externe Quelle für eindiffundierende Cd-Atome mehr vorliegt. In einem anderen Experiment wird gleichzeitig die Diffusion von implantiertem radioaktiven ^{111}Ag und radioaktivem ^{192}Au , mit dem ein aufgedampfter Au-Film zuvor dotiert worden ist, untersucht. Anhand der Daten wird die Rolle der Au-Atome beim Entstehen der Ag-Uphill-Profile diskutiert und geprüft, ob ein alternatives Modell zur Erklärung der Uphill-Diffusion, das in der Dissertation von R. Gerten [10] diskutiert wird, mit den hier erhobenen Daten vereinbar ist.

Zum Abschluss dieser Arbeit werden in Kapitel 7 weiterführende Experimente zur Diffusion von Ni und Co in CdTe unter dem Einfluss von externem Cd-Dampfdruck vorgestellt, nach dem Kronenberg in seiner Dissertation [9] erste Diffusionsprofile beider Elemente in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ beschrieben hat. Es wird zum ersten Mal gezeigt, dass auch diese beiden Elemente unter geeigneten Diffusionsbedingungen Uphill-Diffusionsprofile bilden können.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die Grundlagen der Diffusion in einkristallinem CdTe vor. Dazu gehören die im Material auftretenden Defekte, die Defektreaktionen und die Diffusionsmechanismen. Es wird außerdem ein Modell zur quantitativen Erklärung des Phänomens der Uphill-Diffusion beschrieben, sowie die Grundlage zur numerischen Simulation der Experimente in Kapitel 4 vorgestellt.

Die grundlegenden Eigenschaften der Halbleiter sind in Büchern der Festkörperphysik wie z.B. „Einführung in die Festkörperphysik“ von Kopitzki und Herzog [20] oder „Semiconductor Devices“ von Sze [21] zu finden, während „Diffusion in Solids“ von Mehrer [22] eine ausführliche Beschreibung der Diffusionsmechanismen und der Fick'schen Gleichungen und deren Lösungen beinhaltet.

2.1 Kristall- und Bandstruktur

Bei der Kristallisation von Festkörpern ordnen sich die Atome des Stoffes periodisch in einer Gitterstruktur an. In einem idealen Kristall hat ein Atom eine feste Position, die die Ruhelage darstellt, um die das Atom seiner thermischen Energie entsprechend schwingt. Jedes periodische Kristallgitter kann durch eine Einheitszelle beschrieben werden, die das Gitter repräsentiert und den Kristall durch Aneinanderreihung aufbaut. Der Halbleiter CdTe kristallisiert in einer Zinkblendestruktur (Abb. 2.1), die strukturell dem Diamantgitter entspricht, mit dem Unterschied, dass die zweiatomige Basis die beiden Elemente Cd und Te beinhaltet. Sowohl das Cd- als auch das Te-Untergitter weisen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur auf, bei der die jeweiligen Untergitter um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen der kubischen Einheitszelle gegeneinander verschoben sind.

Mit Hilfe des Bändermodells, das die erlaubten Energiezustände der Elektronen beschreibt, lässt sich die elektronische Struktur eines Festkörpers beschreiben. Nähern sich zwei Atome, so spalten die entarteten Energieniveaus auf. Steigt die Anzahl der Atome wird aus den diskreten Niveaus ein kontinuierliches Band aus erlaubten Energiezuständen pro Quantenzahl. Die Energiebereiche zwischen den Bändern, in denen keine Zustände erlaubt sind, werden als Bandlücke bezeichnet. Die Energielücke bei $T = 0$ K zwischen dem ersten unbesetzten Band, dem Leitungsband, und dem darunterliegenden besetzten Band, dem Valenzband, bestimmt wesentlich die elektrischen und optischen Eigenschaften des Festkörpers. Die Bandlücke ist damit charakteristisch für den Festkörper. Das Valenzband ist im Falle der Halbleiter bei $T = 0$ K vollständig besetzt, während im Leitungsband keine Zustände besetzt sind. Um Elektronen in das Leitungsband anzuregen,

muss ihnen Energie zugeführt werden, die mindestens dem Wert der Bandlückenenergie E_g entspricht. In Halbleitern beträgt diese Energie typischerweise wenige eV, für CdTe sind dies ca. 1,6 eV bei 4 K [24].

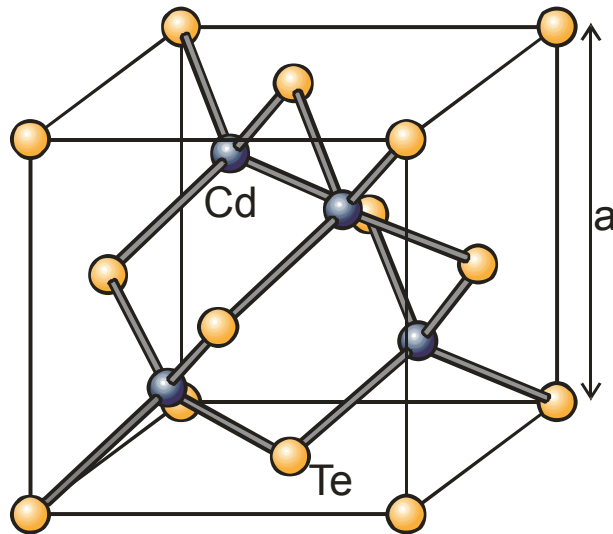


Abbildung 2.1: Zinkblendstruktur von CdTe. Die Gitterkonstante a beträgt 6,481 Å [23].

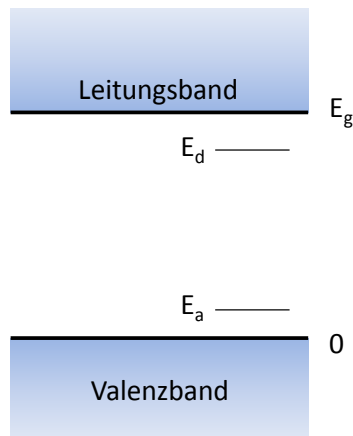


Abbildung 2.2: Valenz- und Leitungsband in einem Halbleiter mit möglichem Donator- und Akzeptorniveau.

Der Nullpunkt der Energieskala wird üblicherweise auf die obere Valenzbandkante gelegt, sodass die Energie der unteren Leitungsbandkante der Bandlückenenergie E_g entspricht (vergl. Abb. 2.2). Defekte im Material können zusätzliche erlaubte Energieniveaus in der Bandlücke erzeugen. Defekte, die mit geringem Energieaufwand ein Elektron in das Leitungsband abgeben können, sind gekennzeichnet durch ein erlaubtes Energieniveau E_d nahe unterhalb der Leitungsbandkante und werden als Donatoren bezeichnet. Akzeptoren sind dagegen Defekte, die mit geringem Energieaufwand Elektronen aus dem

Valenzband aufnehmen können, das Energieniveau eines Akzeptors E_a liegt damit nahe oberhalb der Valenzbandkante.

Die Konzentrationen von Elektronen n im Leitungsband und Löchern p im Valenzband lassen sich berechnen mit Hilfe der Zustandsdichten der Bänder und der Fermi-Dirac-Statistik.

$$(2.1) \quad n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{(E_g - E_F)}{k_B T}} = N_L \cdot e^{-\frac{(E_g - E_F)}{k_B T}}$$

$$(2.2) \quad p = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_F}{k_B T}} = N_V \cdot e^{-\frac{E_F}{k_B T}}$$

Hierbei bezeichnen m_n^* und m_p^* die effektiven Massen von Elektronen und Löchern, N_L und N_V die effektiven Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband und E_F die Fermi-Energie. Das Produkt aus Elektronen- und Löcherkonzentration ist unabhängig von der Lage der Fermi-Energie, d.h.

$$(2.3) \quad [n][p] = N_L N_V \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_i^2,$$

wobei die Größe n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration definiert.

Die Lage der Fermi-Energie ist definiert durch die Bedingung der Ladungsneutralität, in einem intrinsischen, d.h. defektfreien Halbleiter also durch $n = p$. Die Fermi-Energie ergibt sich in diesem Fall zu

$$(2.4) \quad E_F = E_i = \frac{1}{2} E_g - \frac{3}{4} k_B T \cdot \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right),$$

liegt bei $T = 0$ K also in der Mitte der Bandlücke und wird als intrinsische Fermi-Energie bezeichnet.

2.2 Defekte

Werden Defekte nach ihrer Dimension unterschieden, so gibt es vier Arten von Defekten. Dreidimensionale Defekte stellen Te- und Cd-Einschlüsse dar, die schon bei der Kristallzucht entstehen können. Zu den zweidimensionalen Defekten gehören die Korngrenzen, wohingegen Versetzungen im Kristall eindimensionale Defekte darstellen. Die nulldimensionalen Defekte, sogenannten Punktdefekte, werden unterschieden in intrinsische und extrinsische Defekte. Zu den intrinsischen Defekten gehören Leerstellen im Gitter, interstitielle Matrixatome und Antisite-Atome, während Fremdatome auf Gitter- oder

Zwischengitterplätzen extrinsische Defekte darstellen. In Verbindungshalbleitern ist es möglich, durch thermische Behandlung unter Dampfdruck einer Komponente eine hohe Punktdefektkonzentration zu erzeugen. Dies ist verbunden mit einer Stöchiometrieabweichung zugunsten der verwendeten Komponente.

Für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente in CdTe wird das Te-Untergitter als perfekt angesehen, d.h. Stöchiometrieabweichungen werden nur durch die intrinsischen Defekte im Cd-Untergitter verursacht. Diese Annahme basiert auf der Beobachtung von Bildungsenergien für Punktdefekte, die im Cd-Untergitter kleiner sind als im Te-Untergitter, weshalb die Entstehung von Punktdefekten im Te-Untergitter unwahrscheinlicher ist [25]. Außerdem werden Te_{Cd} Antisite-Defekte ebenfalls vernachlässigt, so dass als intrinsische Defekte nur Cd-Leerstellen (V_{Cd}) und interstitielle Cd-Atome (Cd_i) in Betracht gezogen werden. Eine allgemeinere Beschreibung möglicher Defekte und Defekt-komplexe in II-VI Halbleitern kann der Arbeit von Neumark [26] entnommen werden.

Extrinsische Defekte stellen in CdTe alle vorkommenden Fremdatome dar, die zum Teil auch als natürliche Verunreinigungen (z.B. Na, Cu, Ag, Li [27]) vorhanden sind. Dabei können die Fremdatome sowohl interstitiell, als auch im Cd-Untergitter eingebaut sein.

Defektkonzentrationen:

Die freie Energie F_0^* eines Festkörpers bei vorgegebener Temperatur T setzt sich zusammen aus der inneren Energie U und der Entropie S :

$$(2.5) \quad F_0^* = U - TS$$

Werden in einem kristallinen (eiatomigen) Festkörper bestehend aus N Atomen n Atome durch Defekte ersetzt, so erhöhen sich sowohl Energie als auch Entropie.

$$(2.6) \quad F^* = F_0^* + n(\varepsilon^* - T\sigma^*) - k_B T \cdot \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right)$$

Hierbei sind ε^* und σ^* Energie und thermische Entropie pro Defekt, der letzte Term beschreibt die Konfigurationsentropie. Das chemische Potential des Defekts ist definiert durch die Änderung der freien Energie mit der Anzahl der Defekte:

$$(2.7) \quad \mu = \frac{dF^*}{dn} \approx \varepsilon^* - T\sigma^* + k_B T \cdot \ln \left(\frac{n}{N-n} \right)$$

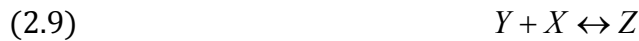
Bezeichnet man mit $F(Y) = \varepsilon^* - T\sigma^*$ die Formationsenergie eines Defekts Y so lässt sich daraus dessen Volumenkonzentration $[Y]$ berechnen zu

$$(2.8) \quad [Y] = C_y \frac{e^{-(F(Y)-\mu(Y))/k_B T}}{1 + e^{-(F(Y)-\mu(Y))/k_B T}} \approx C_y \cdot e^{-(F(Y)-\mu(Y))/k_B T}.$$

Hierbei definiert C_y die Volumenkonzentration der für den Defekt Y zur Verfügung stehenden Gitterplätze des Kristalls, die Näherung ist gültig solange $[Y] \ll C_y$ bleibt.

Defektreaktionen:

Sind unterschiedliche Defekte vorhanden, können diese Defekte unter Umständen miteinander reagieren, d.h. ein Defekt Y kann mit einem Defekt X einen neuen Defekt Z bilden.



Das thermische Gleichgewicht der Reaktion ist definiert durch die Bedingung

$$(2.10) \quad \mu(Y) + \mu(X) = \mu(Z)$$

woraus sich

$$(2.11) \quad \frac{[Y][X]}{C_y C_x} = k \frac{[Z]}{C_z} \quad \text{mit}$$

$$(2.12) \quad k = e^{-\frac{F(Y)+F(X)-F(Z)}{k_B T}}$$

ergibt. Hierbei sind $C_{x,y,z}$ die Volumenkonzentrationen der für die Defekte X , Y und Z zur Verfügung stehenden Gitterplätze.

Es soll an dieser Stelle vermerkt werden, dass Defekte in Halbleitern im Allgemeinen in unterschiedlichen Ladungszuständen vorkommen können, was hier aber vernachlässigt wird.

Diffusion:

Die Onsager Beziehung [28] beschreibt die Diffusionsflüsse $J(Y_i)$ der Defekte Y_i , hierbei wird angenommen, dass die Defekte sich gegenseitig beeinflussen können. Der Fluss jedes Defektes Y_i ist im Allgemeinen abhängig von den Gradienten der chemischen Potentiale aller Defekte.

$$(2.13) \quad J(Y_i) = -\sum_j L_{ij} \frac{d}{dx} \mu(Y_j)$$

Ist die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten L_{ij} diagonal, entspricht dies dem Spezialfall der voneinander unabhängigen Diffusion aller Defekte, was eine Diffusion nach dem ersten Fick'schen Gesetz bedeutet. Die Diffusionskoeffizienten $D(Y_i)$ ergeben sich dann aus dem Zusammenhang

$$(2.14) \quad L_{ii} = D(Y_i)[Y_i].$$

Sind Defekte über Defektreaktionen miteinander verknüpft, reduziert sich unter der zusätzlichen Annahme des lokalen thermischen Gleichgewichts die Zahl der linear unabhängigen Defektflüsse entsprechend. Wenn n Defekte über m Reaktionen miteinander verknüpft sind, sind zu deren Beschreibung $n - m$ linear unabhängige chemische Potentiale erforderlich. Gleichzeitig gibt es $n - m$ Linearkombinationen von Defektkonzentrationen $[\tilde{x}_k]$, die invariant bezüglich der Defektreaktionen sind. Für diese Reaktionsinvarianten gilt folgender differentielle Zusammenhang mit den chemischen Potentialen:

$$(2.15) \quad d[\tilde{x}_k] = \sum_j \frac{\partial[\tilde{x}_k]}{\partial \tilde{\mu}_j} d\tilde{\mu}_j = \sum_j M_{kj} d\tilde{\mu}_j$$

Dabei lassen sich Linearkombination der Größen $[\tilde{x}_j]$ finden, für die die Jacobi-Matrix M_{kj} symmetrisch ist.

2.3 Defekte in CdTe:Ag

Im Folgenden werden, in Anlehnung an die Arbeit von Zappettini und Grill [29], die für diese Arbeit benötigten Defektreaktionen in CdTe vorgestellt. Die extrinsischen Defekte werden hier am Beispiel von Ag in CdTe beschrieben.

2.3.1 Intrinsische Defekte

Wie in Kapitel 2.2 diskutiert, werden als intrinsische Defekte nur die Cd-Leerstellen V_{Cd} (Abb. 2.4) und die interstitiellen Cd-Atome Cd_i (Abb. 2.3) betrachtet.

Liegen interstitielle Cd-Atome im CdTe-Kristall vor, so gibt es zwei mögliche Einbauplätze, nämlich in der Mitte eines Te-Tetraeders und in der Mitte eines Cd-Tetraeders. Diese beiden Positionen, schematisch dargestellt in Abbildung 2.3, unterscheiden sich energetisch geringfügig [30]. Definiert $\mu(Cd)$ das chemische Potential interstitieller Cd-Atome und $\bar{F}(Cd_i)$ den Mittelwert der Formationsenergien für interstitielles Cd auf den beiden interstitiellen Plätzen, dann ergibt sich für die Konzentration der Cd_i -Defekte

$$(2.16) \quad [Cd_i] = 2C_0 \cdot e^{-\frac{\bar{F}(Cd_i) - \mu(Cd)}{k_B T}} \cdot \cosh\left(\frac{\Delta F(Cd_i)}{2k_B T}\right).$$

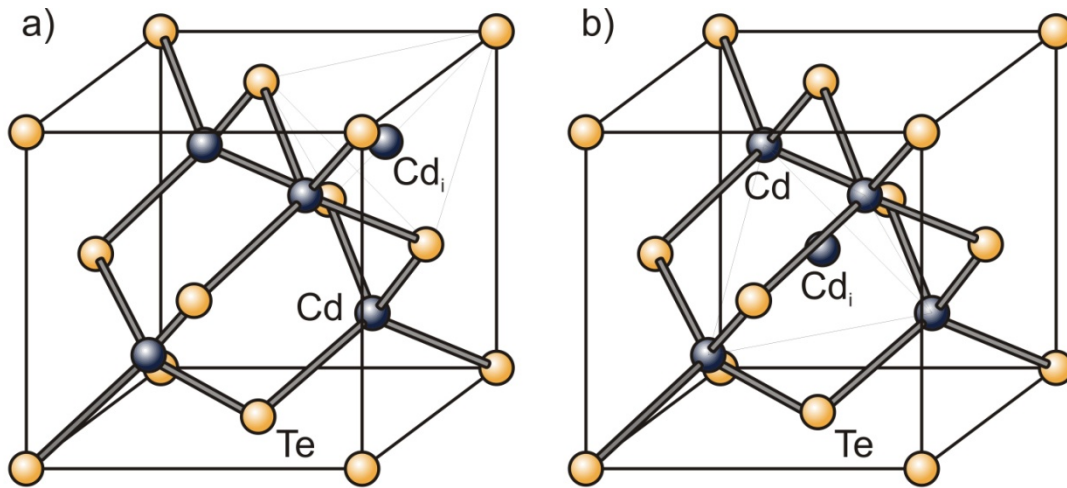


Abbildung 2.3: Mögliche Einbauplätze in Mitten eines a) Te - oder b) Cd-Tetraeders für ein interstitielles Cd-Atom.

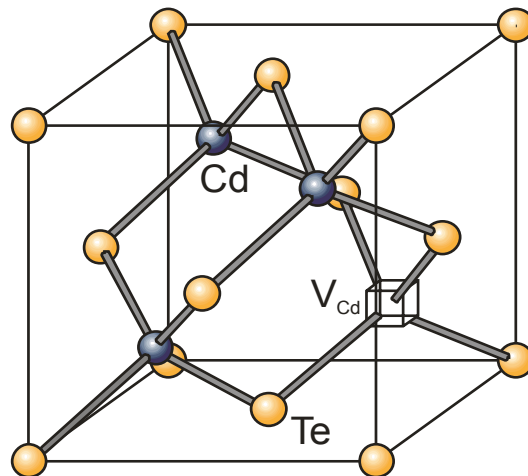


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Cd-Leerstelle V_{Cd} im Kristallgitter.

Die Konzentration der Cd-Gitterplätze wird im weiteren Verlauf mit dem Symbol C_0 bezeichnet, außerdem stehen doppelt so viele interstitielle Plätze wie Cd-Gitterplätze zur Verfügung und $\Delta F(Cd_i)$ beschreibt die Differenz der Formationsenergien für Cd_i auf den unterschiedlichen Plätzen.

Analog lässt sich die Leerstellenkonzentration berechnen zu

$$(2.17) \quad [V_{Cd}] = C_0 \cdot e^{-\frac{F(V_{Cd}) - \mu(V_{Cd})}{k_B T}}$$

2.3.2 Extrinsische Defekte

Als extrinsische Defekte kommen im Prinzip alle Elemente außer Cd und Te in Frage. Dabei können extrinsische Defekte aktive (also als Donator oder Akzeptor wirkende) und

nicht aktive Störstellen darstellen. Die quantitative Beschreibung extrinsischer Defekte erfolgt analog zu den intrinsischen Defekten und wird am Beispiel Ag in CdTe dargestellt. Liegt Ag interstitiell im Kristall vor, so wirkt es als einfacher Donator. Auch hier gibt es analog zu interstitiellen Cd-Atomen zwei mögliche Einbauplätze (Abbildung 2.5b und 2.5c, die aber energetisch nicht unterschieden werden. Die Konzentration des Ag_i -Donators ergibt sich zu

$$(2.18) \quad [Ag_i] = 2C_0 \cdot e^{-\frac{F(Ag_i) - \mu(Ag_i)}{k_B T}},$$

hierbei ist $F(Ag_i)$ die Formationsenergie des Ag_i -Donators.

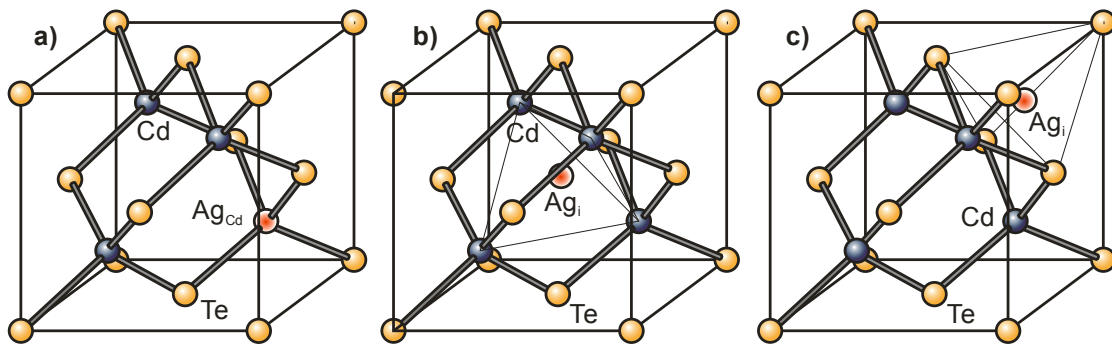


Abbildung 2.5: Extrinsische Defekte am Beispiel Ag in CdTe; a) substitutioneller Einbau, b) interstitieller Einbau im Te Tetraeder, c) interstitieller Einbau im Cd-Tetraeder.

Bei substitutionellem Einbau (Abbildung 2.5a) liegt Ag als einfacher Akzeptor vor und die Konzentration des Ag_{Cd} -Akzeptors ergibt sich zu

$$(2.19) \quad [Ag_{Cd}] = C_0 \cdot e^{-\frac{F(Ag_{Cd}) - \mu(Ag_i) - \mu(V_{Cd})}{k_B T}}.$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass zunächst eine Cd-Leerstelle erzeugt werden muss, bevor ein Ag-Atom substitutionell eingebaut werden kann. Die Formationsenergie des Ag_{Cd} -Defekts ist mit $F(Ag_{Cd})$ bezeichnet.

2.3.3 Defektreaktionen in CdTe:Ag

Sind Defekte im Wirtskristall beweglich, können sie untereinander wechselwirken. Dabei können Defekte vernichtet werden oder neue Defekte entstehen.

Annihilation intrinsischer Defekte:



Die Annihilation beschreibt die Wechselwirkung eines interstitiellen Cd-Atoms (Cd_i) mit einer Cd-Leerstelle (V_{Cd}) im Gitter. Das Cd_i -Atom besetzt die Leerstelle V_{Cd} , somit werden die beiden Defekte vernichtet. Umgekehrt kann ein Cd-Atom auch vom Gitter ins Zwischengitter wechseln und damit einen V_{Cd} - und einen Cd_i -Defekt erzeugen.

Wie in Abschnitt 2.2 Gleichung (2.10) dargestellt, ist das thermische Gleichgewicht dadurch definiert, dass die chemischen Potentiale auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung übereinstimmen. In diesem Fall bedeutet dies

$$(2.21) \quad \mu(Cd_i) + \mu(V_{Cd}) = 0.$$

Daraus folgt aus (2.16) und (2.17)

$$(2.22) \quad [Cd_i][V_{Cd}] = 2k_0^2 C_0^2 \text{ mit}$$

$$(2.23) \quad k_0^2 = e^{-\frac{\bar{F}(Cd_i)+F(V_{Cd})}{k_B T}} \cdot \cosh\left(\frac{\Delta F(Cd_i)}{2k_B T}\right).$$

Dissoziation:

Ein substitutionelles Fremdatom kann ins Zwischengitter wechseln und damit zwei Defekte, nämlich ein interstitielles Fremdatom und eine Leerstelle, erzeugen (dissoziieren). Die Umkehrung bedeutet, dass ein interstitielles Fremdatom eine vorhandene Leerstelle besetzt. Die zugehörige Reaktionsgleichung im Fall von Ag in CdTe lautet



Im thermischen Gleichgewicht gilt

$$(2.25) \quad \mu(Ag_i) + \mu(V_{Cd}) = \mu(Ag_{Cd}),$$

was für die Defektkonzentrationen den Zusammenhang

$$(2.26) \quad [Ag_i][V_{Cd}] = 2k_s C_0 [Ag_{Cd}]$$

ergibt. Wird zwischen den beiden interstitiellen Plätzen energetisch nicht unterschieden, ergibt sich weiterhin

$$(2.27) \quad k_s = e^{-\frac{F(Ag_i)+F(V_{Cd})-F(Ag_{Cd})}{k_B T}}.$$

Defektaustausch:

Ein substitutionelles Fremdatom kann von einem interstitiellen Eigenatom vom Platz verdrängt werden und folglich selbst einen interstitiellen Platz einnehmen. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet



Für das thermische Gleichgewicht gilt hier

$$(2.29) \quad \mu(Cd_i) + \mu(Ag_{Cd}) = \mu(Ag_i) ,$$

was für die Defektkonzentrationen den Zusammenhang

$$(2.30) \quad [Cd_i][Ag_{Cd}] = k_I C_0 [Ag_i]$$

ergibt, mit der Reaktionskonstante

$$(2.31) \quad k_I = e^{-\frac{\bar{F}(Cd_i) + F(Ag_{Cd}) - F(Ag_i)}{k_B T}} \cdot \cosh\left(\frac{\Delta F(Cd_i)}{2k_B T}\right) .$$

Die drei beschriebenen Defektreaktionen sind nicht unabhängig voneinander, denn kombiniert man Dissoziation (2.26) und Defektaustausch (2.30) so ergibt sich die Annihilation bei Anwesenheit eines aber unbeteiligten Ag_i -Defekts. Dies ist auch erkennbar an dem Zusammenhang

$$(2.32) \quad k_S k_I = k_0^2 .$$

2.3.4 Reaktionsinvarianten

Wie aus den Defektreaktionen ersichtlich, lassen sich die chemischen Potentiale, die die Konzentrationen der vorkommenden Defekte bestimmen, auf die chemischen Potentiale $\mu_{Cd} = \mu(Cd_i)$ und $\mu_{Ag} = \mu(Ag_i)$ zurückführen. Folglich muss es zwei reaktionsinvariante Konzentrationsgrößen geben.

Offensichtlich ist, dass die Gesamtmenge der Ag-Dotierung sich nicht ändert, da die betreffenden Defektreaktionen nur einen Platzwechsel der Ag-Atome bewirken. Von Defektreaktionen unabhängig ist somit als erstes die Gesamtkonzentration von Ag

$$(2.33) \quad [Ag] = [Ag_i] + [Ag_{Cd}] .$$

Unverändert bleibt auch die Differenz von interstitiellen Cd-Atomen und den nicht mit Cd besetzten Cd-Gitterplätzen. Dies führt zur Stöchiometrieabweichung

$$(2.34) \quad [\Delta C] = [Cd_i] - [V_{Cd}] - [Ag_{Cd}] .$$

2.4 Die Fick'schen Gleichungen und deren Lösungen

Beobachtet und beschrieben wurden Diffusionsprozesse (am Beispiel von Kochsalz in Wasser) 1855 erstmals von Adolf Fick [1]. Liegt in einem Festkörper ein Defekt Y mit der Konzentration $[Y]$ vor, so diffundieren die Defekte entlang des negativen Konzentrationsgradienten, also immer vom Ort hoher Konzentration zum Ort niedriger Konzentration. Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt den Teilchenstrom $J(Y)$, der dem Konzentrationsgradienten proportional ist.

$$(2.35) \quad \vec{J}(Y) = -D(Y) \vec{\nabla} [Y]$$

Das Gesetz ist formal analog zur Beschreibung von Wärmeflüssen bei Temperaturgradienten und zum Ohm'schen Gesetz. Hierbei ist $D(Y)$ der Diffusionskoeffizient, der im Allgemeinen richtungsabhängig ist und deshalb durch einen Tensor 2. Stufe dargestellt wird. In kubischen Kristallgittern (somit auch in CdTe), also Kristallgittern mit hoher Symmetrie, ist der Diffusionskoeffizient isotrop, d.h. unabhängig von der Diffusionsrichtung. Unter Erhaltung der Teilchenzahl gilt außerdem die Kontinuitätsgleichung:

$$(2.36) \quad -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(Y) = \frac{\partial}{\partial t} [Y]$$

Wird die Kontinuitätsgleichung mit dem ersten Fick'schen Gesetz kombiniert, so ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz:

$$(2.37) \quad \frac{\partial}{\partial t} [Y] = \vec{\nabla} \cdot (D(Y) \vec{\nabla} [Y])$$

Diese partielle Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils eines Defekts Y im Wirtskristall. Ist der Diffusionskoeffizient $D(Y)$ konstant, d.h. unabhängig von Position im Kristall und der Konzentration des Defekts Y , vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$(2.38) \quad D(Y) \Delta [Y] = \frac{\partial}{\partial t} [Y]$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lässt sich darstellen durch

$$(2.39) \quad [Y](\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(Y)t}} \int [Y](\vec{r}', 0) \cdot e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D(Y)t}} d^3 r'$$

Eine ausführliche Beschreibung der Lösungen von Gleichung (2.38) für verschiedene Randbedingungen kann den Referenzen [22] und [31] entnommen werden.

Für diese Arbeit von Interesse sind zwei Spezialfälle, schematisch dargestellt in Abbildung 2.6. Der Fall der Implantation eines Fremdatoms in CdTe lässt sich gut durch die

eindimensionale Lösung für eine an der Kristalloberfläche deponierte erschöpfliche Quelle beschreiben, wohingegen die Eindiffusion von Fremdatomen aus einem aufgedampften Metallfilm oder aus einer Dampfdruckatmosphäre gut durch die Lösung von Gleichung (2.39) unter Annahme einer unerschöpflichen Quelle beschrieben wird.

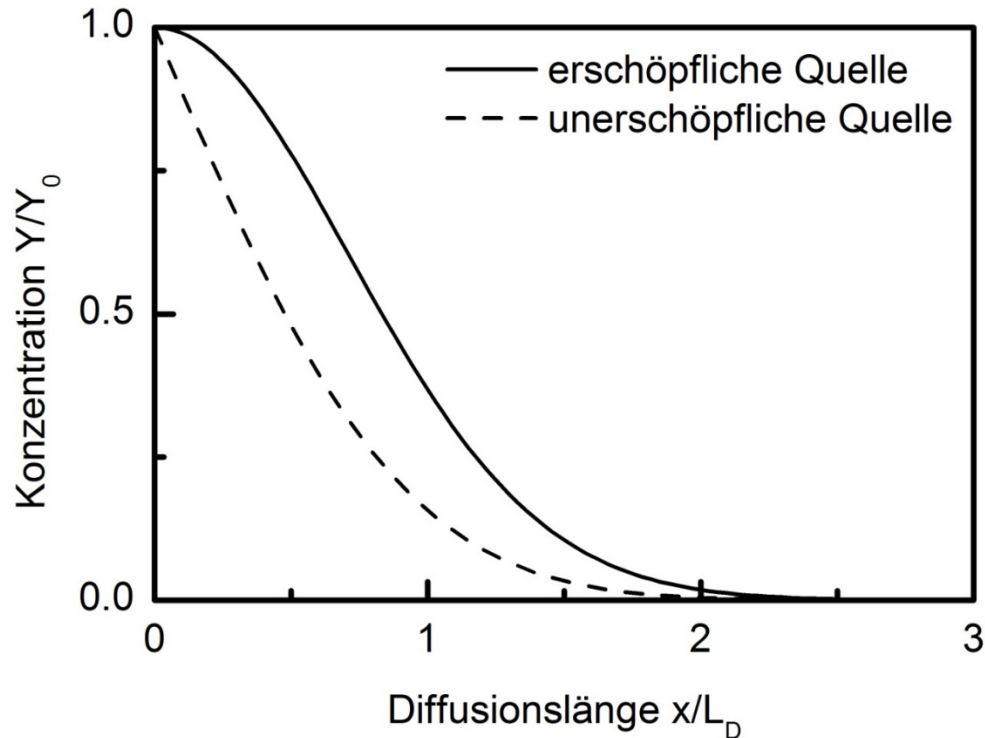


Abbildung 2.6: Eindimensionale Diffusionsprofile für die Spezialfälle der unerschöpflichen (gestrichelte Linie) und der erschöpflichen Quelle (durchgezogene Linie). Hierbei wurde die auf die Oberflächenkonzentration Y_0 normierte Konzentration gegen die auf die Diffusionslänge L_D normierte Eindringtiefe aufgetragen.

Implantation eines Elements - erschöpfliche Quelle:

Betrachtet werden implantierte Fremdatome Y , deren Menge so gering ist, dass sie vollständig in die Probe eindiffundieren. Ist die Diffusionslänge L_D wesentlich größer als die Ausdehnung des Implantationsprofils, kann dieses als δ -förmiges Profil an der Kristalloberfläche betrachtet werden. Unter der Annahme einer lateral homogenen Implantation mit der Flächendichte Q , ergibt sich, solange die Diffusionslänge deutlich kleiner als die Dicke des Kristalls bleibt, ein gaußförmiges Diffusionsprofil,

$$(2.40) \quad [Y](x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{Q}{L_D} e^{-\frac{x^2}{L_D^2}},$$

mit der Diffusionslänge $L_D = 2\sqrt{D(Y) t}$.

Gasatmosphäre, Aufdampfen eines Metallfilms - unerschöpfliche Quelle:

Liegt beim Diffusionsprozess eine gasförmigen Quelle mit konstantem Dampfdruck oder ein Metallfilm auf der Oberfläche, von dem nur ein geringer Teil in die Probe eindiffundiert, vor, kann von einer unerschöpflichen Quelle ausgegangen werden. Als Diffusionsprofil erhält man in diesem Fall eine komplementäre Errorfunktion,

$$(2.41) \quad [Y](x, t) = Y_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{L_D} \right],$$

sofern die Diffusionslänge deutlich kleiner als die Ausdehnung des Kristalls ist. Die Oberflächenkonzentration Y_0 bleibt dabei zeitlich konstant.

Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig und lässt sich häufig [32] mit der Arrheniusgleichung beschreiben:

$$(2.42) \quad D(T) = D_0 \exp \left(\frac{-E_A}{k_B T} \right).$$

Der Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsenthalpie E_A sind dabei charakteristische Größen für das betrachtete System aus Matrix und Fremd- oder Eigenatom [22].

2.5 Diffusionsmechanismen

Die Bewegung eines Defekts durch den Kristall ist im Allgemeinen mit Defektreaktionen verknüpft. Je nachdem welche Defektreaktion dominierend an dieser Bewegung beteiligt ist, lassen sich verschiedene Diffusionsmechanismen unterscheiden. Anhand des Beispiels Ag in CdTe werden im Folgenden einige Diffusionsmechanismen vorgestellt.

Leerstellenmechanismus:

Der Leerstellenmechanismus beschreibt die Diffusion eines Fremdatoms im Kristall unter Zuhilfenahme einer Leerstelle. Dabei erfolgt ein Platzwechsel eines substitutionell eingebauten Atoms mit einer benachbarten Leerstelle. Die Leerstelle bewegt sich im Anschluss weiter durch den Kristall. Das Fremdatom kann weitere Platzwechsel vollziehen, wenn eine diffundierende Leerstelle wieder einen benachbarten Platz annimmt. Die Diffusion des Fremdatoms ist damit im Wesentlichen durch die Diffusion der Leerstelle bestimmt und in diesem Fall nicht mit einer Defektreaktion verknüpft. In Abbildung 2.7 ist der Leerstellenmechanismus für Ag in CdTe veranschaulicht, allerdings spielt dieser Mechanismus für die Ag-Diffusion in CdTe praktisch keine Rolle.

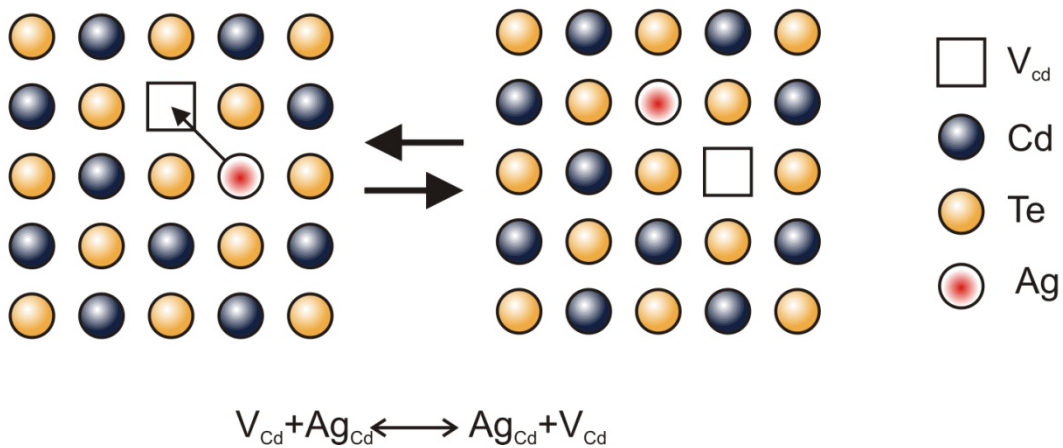


Abbildung 2.7: Diffusion eines substitutionellen Ag-Atoms über den Leerstellenmechanismus.

Interstitieller Mechanismus:

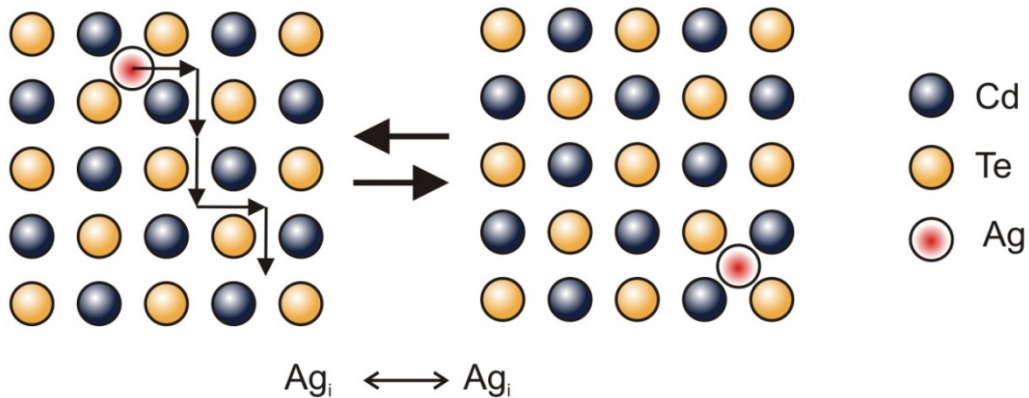


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der interstitiellen Diffusion von Ag in CdTe über mehrere Zwischengitterplätze.

Beim interstitiellen Mechanismus (Abb. 2.8) bewegt sich das Fremdatom über interstitielle Plätze durch das Kristallgitter. Auch dieser Mechanismus ist nicht begleitet von Defektreaktionen und spielt für die Diffusion von Ag in CdTe eine besondere Rolle, da die hohe Beweglichkeit der Ag-Atome bei Raumtemperatur [33, 34] einen solchen Mechanismus nahelegt.

Dissoziativer Mechanismus:

Der dissoziative Mechanismus (Abbildung 2.9) beschreibt die Bewegung eines Fremdatoms durch den Kristall, indem dieses von einem substitutionellen Gitterplatz ins Zwischengitter wechselt. Nachdem das Fremdatom ein oder mehrere Sprünge im Zwischengitter vollzogen hat, besetzt es wieder eine Leerstelle. Das Diffusionsvermögen bei diesem Mechanismus hängt einerseits von der Energie ab, die aufzuwenden ist, um das Fremdatom vom Gitterplatz ins Zwischengitter zu bringen und andererseits von der

Wahrscheinlichkeit, dass das interstitielle Fremdatom wieder auf eine Leerstelle trifft, d.h. von der Leerstellenkonzentration.

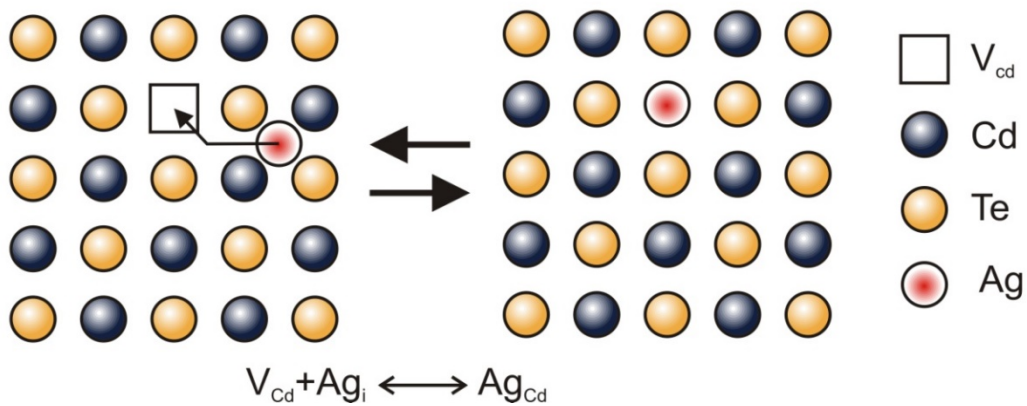


Abbildung 2.9: Die Wechselwirkung von interstitiellen Atomen mit Leerstellen wird als dissoziativer Mechanismus bezeichnet. Das Ergebnis ist ein substitutionell eingebautes Atom.

Kick-out Mechanismus:

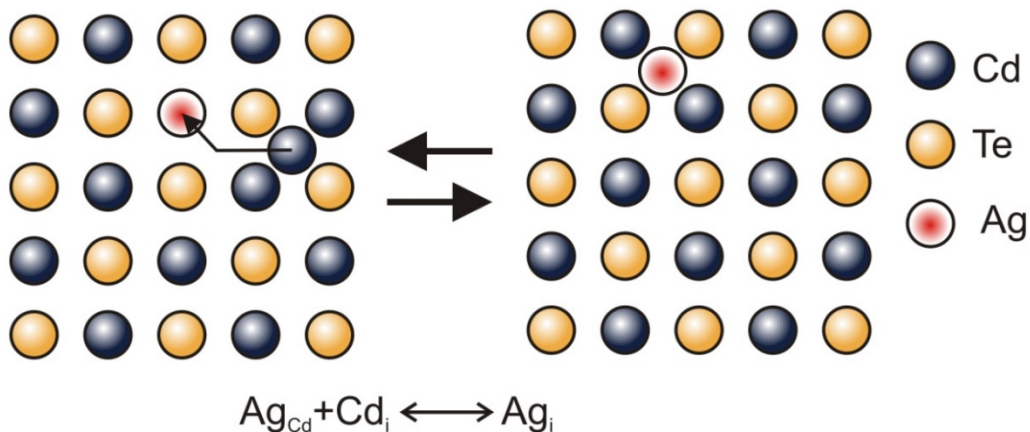


Abbildung 2.10: Verdrängt ein interstitielles Atom ein Gitteratom, wird vom kick-out Mechanismus gesprochen.

Der Kick-out Mechanismus, dargestellt in Abbildung 2.10, beschreibt die Bewegung eines Fremdatoms durch den Kristall, indem es von einem interstitiellen Eigenatom von seinem substitutionellen Gitterplatz verdrängt wird und folglich ins Zwischengitter wechselt. Nach einem oder mehreren Sprüngen im Zwischengitter erfolgt ein umgekehrter Platzwechsel, d.h. das Fremdatom nimmt wieder einen substitutionellen Gitterplatz ein und ein Eigenatom wechselt ins Zwischengitter. Das Diffusionsvermögen bei diesem Mechanismus hängt ab einerseits von der Konzentration interstitieller Eigenatome und andererseits vom Energiegewinn in Folge der Verdrängung des substitutionellen Fremdatoms vom Gitterplatz. Im Fall einer hohen Konzentration interstitieller Eigenatome und einem großen Energiegewinn durch den Platzwechsel geht der Kick-out Mechanismus in den interstitiellen Diffusionsmechanismus über.

Im Allgemeinen können die vorgestellten Diffusionsmechanismen nebeneinander ablaufen, schließen sich also nicht gegenseitig aus. Welcher Mechanismus dominierend ist, hängt von den Konzentrationen der intrinsischen Defekte und den Formationsenergien aller beteiligten Defekte ab.

2.6 Uphill-Diffusion von Ag in CdTe

Für Ag in CdTe wird unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen Uphill-Diffusion beobachtet. Dieses Phänomen wurde ausführlich in den Arbeiten von Wagner [8] und Kronenberg [9] untersucht. Diese Arbeiten beschäftigten sich unter anderem mit der Frage, unter welchen Voraussetzungen Uphill-Diffusion zu beobachten ist, im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse vorgestellt.

2.6.1 Externer Cd-Dampfdruck

Uphill-Diffusion wird für Ag-Atome in CdTe beobachtet, wenn ein CdTe Kristall, der stöchiometrisch einen Te-Überschuss aufweist, unter Cd-Atmosphäre getempert wird. Ausführliche Untersuchungen dazu sind Gegenstand der Dissertation von Frank Wagner [8]. Die experimentellen Daten lassen sich quantitativ gut mit einem Modell beschreiben, das auf den in Abschnitt 2.3 dargestellten Defektreaktionen beruht [14]. Das hier vorgestellte Modell berücksichtigt zusätzlich mögliche Ladungszustände der Defekte, dies ist aber nicht unbedingt erforderlich.

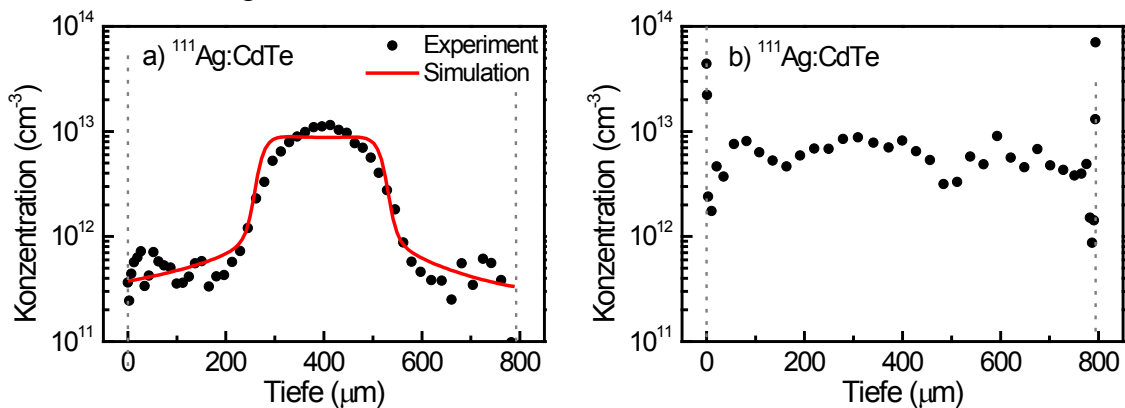


Abbildung 2.11: a) Konzentrationsprofil von Ag in einer Te-reichen Probe nach Tempern bei 828 K für 60 Minuten unter Cd-Dampfdruck. Die rote Linie entspricht der numerischen Simulation des Experiments. In b) ist das gleiche Experiment in Cd-reichem Material abgebildet. Der Effekt der Uphill-Diffusion ist hier nicht zu beobachten. Messdaten und Simulationsrechnung stammen von Wagner [8].

Abbildung 2.11a zeigt das Ag-Profil in einem ursprünglich Te-reichen CdTe Kristall nachdem dieser linksseitig ($x = 0$ μm) mit dem Radiotracer ^{111}Ag implantiert und an-

schließend für 60 min bei 828 K unter Cd-Dampfdruck getempert wurde. Das Diffusionsprofil hat sich trotz einseitiger Implantation des Radiotracers symmetrisch zur Probenmitte ausgebildet, wobei die Konzentration in der Probenmitte um mehr als eine Größenordnung höher ist als in den Randbereichen. Dies bedeutet, dass die Ag-Atome zur Mitte hin entgegen ihrem negativen Konzentrationsgradienten diffundiert sind. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.11b einen Kristall, der vor der Implantation von ^{111}Ag unter Cd-Atmosphäre für 24 h bei 800 K getempert wurde. Dieses Experiment zeigt, dass Uphill-Diffusion offensichtlich nur in Te-reichem Ausgangsmaterial zu erreichen ist, was im Rahmen der Dissertation von Jörg Kronenberg [9] experimentell bestätigt werden konnte. Aus den Arbeiten von Wagner und Kronenberg konnten Bedingungen zum Erreichen der beobachteten Uphill-Diffusionsprofile von Ag in CdTe abgeleitet werden, hierbei wurde angenommen, dass das Te-Gitter im CdTe-Kristall perfekt ist, d.h. keine Defektreaktionen stattfinden, die das Te-Untergitter betreffen.

1. Der Ausgangszustand des Materials muss Te-reich sein, d.h.

$$(2.43) \quad [\Delta C] = [Cd_i] - [V_{Cd}] < 0 = \Delta C_{Te}$$

Eine quantitativ definierte Stöchiometrieabweichung lässt sich dadurch erreichen, in dem der Kristall vor dem Diffusionsexperiment unter Te-Atmosphäre getempert wird, die genaue Vorgehensweise wird in Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

2. Während der Diffusion muss eine externe Cd-Quelle vorhanden sein, die die Eindiffusion interstitieller Cd-Atome ermöglicht. Im Fall der in Abbildung 2.11 dargestellten Messung wird dies durch den Cd-Dampfdruck realisiert, es hat sich jedoch herausgestellt, dass auch durch bestimmte aufgedampfte Metallfilme eine Cd-Quelle realisiert werden kann.

Das eindiffundierende Cd wandelt die Probe von der Oberfläche her sukzessive von Te-reichem ($[\Delta C] < 0$) in Cd-reiches ($[\Delta C] > 0$) Material um.

3. Damit die Ag-Dotierung, wie beobachtet, aus den Cd-reichen Bereichen verdrängt werden kann, ist einerseits eine hohe Beweglichkeit der Ag-Atome erforderlich, andererseits muss die Löslichkeit für Ag in Cd-reichem CdTe signifikant geringer sein als in Te-reichem. Dies deutet in Cd-reichen CdTe auf einen bei der Diffusionstemperatur vorzugsweise interstitiellen Einbau und damit auf einen interstitiellen Diffusionsmechanismus von Ag hin.
4. Da alle beteiligten Defekte bei den Temperbedingungen (400 K - 800 K) als elektrisch aktive Störstellen vorliegen, liegt der CdTe-Kristall im Cd-reichen Bereich als n-typ und im Te-reichen Bereich als p-typ Material vor. Dies hat zur Folge, dass im Übergangsbereich von Cd-reichem und Te-reichem Material ein *p-n*-Übergang lokalisiert ist. Der Verlauf des elektrischen Potentials spiegelt also

das Profil der Stöchiometrieabweichung wider. Das elektrische Feld in der Umgebung des p - n -Übergangs bewirkt auf die geladenen interstitiellen Ag-Atome eine zusätzliche Kraft (Drift), die vom Cd-reichen zum Te-reichen Bereich gerichtet ist. Für das Phänomen der Uphill-Diffusion ist die elektrische Ladung der Ag-Dotierung nicht zwingend erforderlich, jedoch dürfte dies zu der scharfen Ausprägung der beobachteten Uphill-Diffusionsprofile beitragen.

Für die quantitative Beschreibung der beobachteten Uphill-Diffusionsprofile wird angenommen, dass sich der CdTe-Kristall jederzeit im lokalen thermischen Gleichgewicht befindet. Solange die Ag-Konzentration (deutlich) kleiner ist als die Konzentration der intrinsischen Defekte, bildet das Diffusionsprofil der Ag-Dotierung das Profil der Stöchiometrieabweichung ab.

2.6.2 Aufgedampfte Metallfilme

Der Einfluss aufgedampfter Metallfilme auf die Diffusion von unterschiedlichen Dotieratomen in CdTe ist im Rahmen der Dissertation von Jörg Kronenberg [9] untersucht worden. Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen zur Ag-Diffusion unter dem Einfluss von Metallfilmen wiedergegeben.

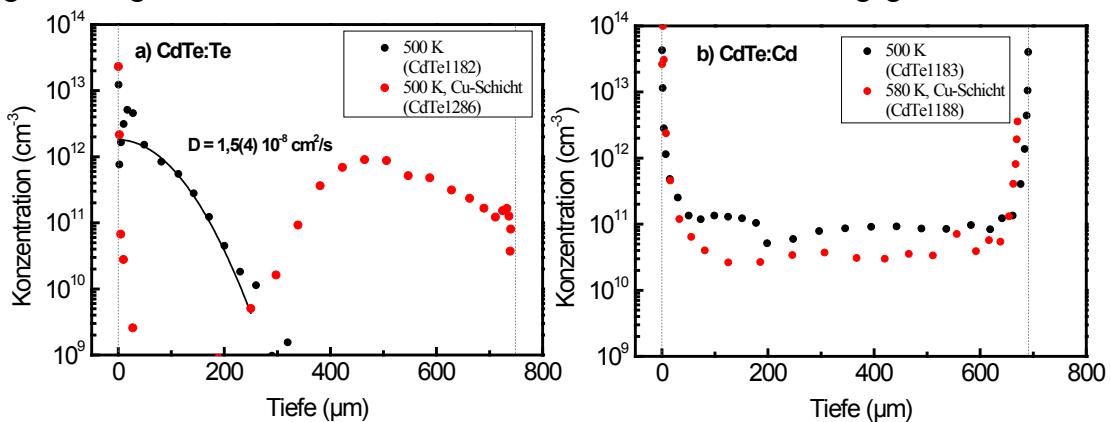


Abbildung 2.12: Vergleich der Konzentrationsprofile von Ag mit (rote Punkte) und ohne (schwarze Punkte) aufgedampften Metallfilm auf der implantierten Probenoberfläche (bei $x=0$ μm). a) zeigt das Verhalten in Te-reichem und b) in Cd-reichem Material. Wie bei der Uphill-Diffusion ist der Effekt nur in Te-reichem Material nachzuweisen [9].

Abbildung 2.12a zeigt Diffusionsprofile von Ag in Te-reichem CdTe nach einer Diffusionsdauer von 30 min bei einer Temperatur von 500 K. Bei der zweiten Messung (rote Datenpunkte) wurde nach der Implantation von ^{111}Ag , aber vor dem Tempern ein Cu-Film der Dicke 30 nm auf die implantierte Seite ($x=0$ μm) aufgedampft. Offensichtlich ist das Ag-Konzentrationsprofil in Folge des aufgedampften Cu-Film um mehrere 100 μm in den Kristall verschoben worden. In Cd-reichem Material dagegen wird ein derartiger Effekt nicht beobachtet (Abbildung 2.12b). Eine solche Profilverschiebung

konnte auch nach dem Aufdampfen anderer Metalle (Au, Cu, Ni, Al) beobachtet werden, allerdings gibt es dabei deutliche quantitative Unterschiede [18]. Diese Unterschiede werden in der Dissertation von Jörg Kronenberg mit den Unterschieden in den chemischen Eigenschaften der jeweiligen Metall/CdTe Grenzfläche begründet.

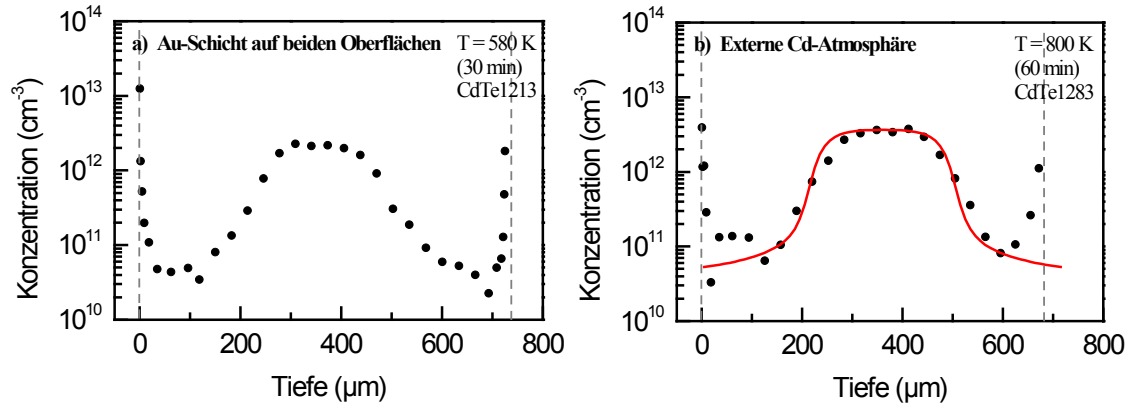


Abbildung 2.13: Vergleich des Einflusses von a) der externen Cd-Atmosphäre b) des Au-Filmes auf die Diffusion von Ag in Te-reichem CdTe. Beachtlich ist hierbei, dass ähnliche, symmetrische Konzentrationsprofile trotz sehr unterschiedlicher Diffusionsparameter (580 K, 30 min \leftrightarrow 800 K, 60 min) entstehen [9].

Abbildung 2.13a zeigt ein Diffusionsprofil, das entstanden ist, nachdem ein Te-reicher CdTe-Kristall einseitig mit ^{111}Ag implantiert und anschließend beidseitig mit einem Au-Film bedampft worden ist. Nach dem Bedampfen mit Au wurde der Kristall für 30 min bei 580 K getempert. Bemerkenswert an diesem Profil ist, dass es praktisch identisch mit einem Diffusionsprofil ist, das sich ohne aufgedampfte Metallfilme nach Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 800 K für 60 min einstellt (Abb. 2.13b). Dies legt den Schluss nahe, dass in beiden Fällen der gleiche Mechanismus die Uphill-Diffusion verursacht, wie in der Arbeit von Jörg Kronenberg dargestellt. Dies bedeutet folglich, dass die aufgedampften Metallfilme eine Cd-Quelle verursachen müssen, allerdings mit einer deutlich größeren Effizienz, da zur Entstehung des Uphill-Diffusionsprofils bei Verwendung der aufgedampften Au-Filme im Vergleich zu dem Experiment, das unter Cd-Dampfdruck durchgeführt worden ist, eine deutlich geringere Temperatur in Verbindung mit nur der halben Diffusionszeit ausreichend ist.

Unterschiedliche Studien [35, 36, 37, 38] zu Metall/Halbleiter Grenzflächen zeigen, dass Wirtsatome in den Metallfilm eindiffundieren und dass an der Grenzfläche bevorzugt Metall/Anion Verbindungen gegenüber Metall/Kation Verbindungen gebildet werden. Im Fall von Cu beschichtetem CdTe konnte zudem beobachtet werden, dass ein Erhitzen auf über 400°C eine erhöhte Segregation von Te an der Grenzfläche bewirkt [39]. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass bevorzugt Te-Atome in den aufgedampften Metallfilm eingebaut werden. Zurück bleibt gelöstes Cd im Bereich der Grenzschicht und steht bei einem Tempervorgang als Quelle für interstitielle Cd-Atome zur Verfügung. Der

Mechanismus ist schematisch in Abbildung 2.14 dargestellt. Die quantitativen Unterschiede der Verarmungszonen bei der Verwendung unterschiedlicher Metallfilme deuten auf eine unterschiedliche Effizienz bei der Freigabe der Cd-Atome an der Grenzfläche hin. Ein quantitatives Verständnis des Effektes liegt noch nicht vor, es soll aber angemerkt werden, dass eine Monolage Cd-Atome ausreichend ist, um in einem Te-reichen Kristall mit einer Dicke von wenigen 100 μm alle Leerstellen zu besetzen.

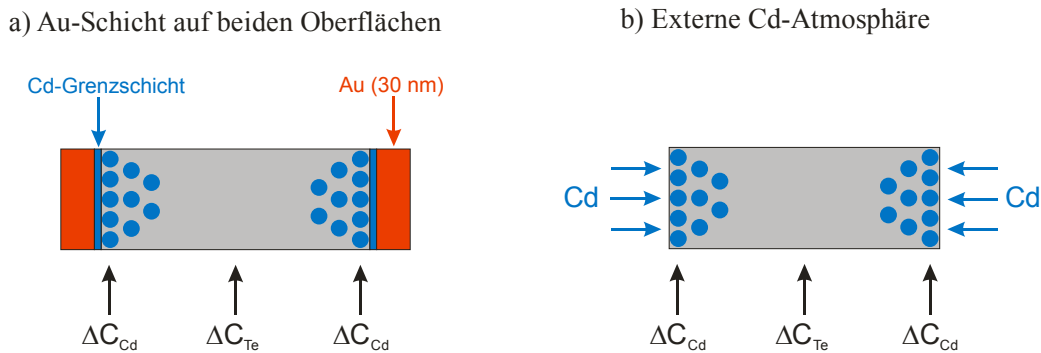


Abbildung 2.14: Schematische Veränderung der ursprünglich Te-reichen Stöchiometrieabweichung ΔC_{Te} durch die Quellen für eindiffundierendes interstitielles Cd_i für a) ein beidseitig aufgedampfter Au-Film und b) eine externe Cd-Atmosphäre.

2.6.3 Kristalloberfläche

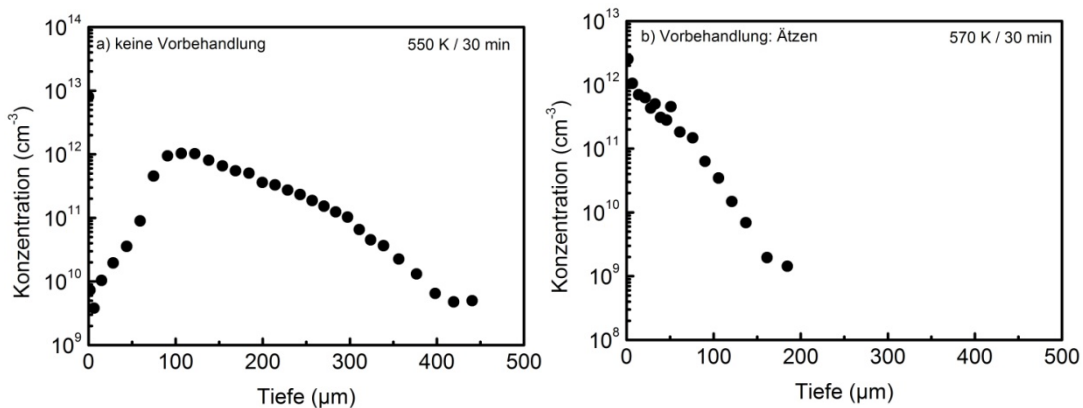


Abbildung 2.15: Unterschiedliches Diffusionsverhalten von Ag in a) unbehandeltem [19] und b) vor der Implantation geätztem [8] CdTe bei ähnlichen Diffusionsbedingungen.

In manchen Fällen wurde Uphill-Diffusion von Ag in CdTe auch an Kristallen beobachtet, die keine Vorbehandlung erfahren haben. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 2.15a, hier wurde ein unbehandelter Kristall mit ^{111}Ag implantiert und anschließend bei 550 K für 30 min getempert. Die Verarmungszone hat eine Ausdehnung von etwa 80 μm , die Ag-Konzentration steigt in diesem Bereich um etwa als 2 Größenordnungen an. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2.15b das Ag-Diffusionsprofil eines Kristalls, der vor der

Implantation nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren geätzt und nach der Implantation für 30 min bei 570 K getempert wurde. In diesem Fall zeigt das Konzentrationsprofil einen gewöhnlichen Verlauf, wie er aufgrund der Fick'schen Gleichungen zu erwarten ist.

Diese Beobachtung legt nahe, dass das Ätzen des Kristalls den Zustand der Oberfläche derartig beeinflusst, dass sich das Diffusionsverhalten von Ag dadurch grundlegend verändert. Zu beachten ist dabei, dass durch das Ätzen maximal wenige μm Material abgetragen werden, die damit verbundene Auswirkung offensichtlich eine Reichweite von knapp 100 μm zeigt. Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss des Zustands der Kristalloberfläche auf die Diffusion von Ag in CdTe lagen bisher nicht vor, Untersuchungen zu dieser Fragestellung sind Bestandteil dieser Arbeit (vgl. Kapitel 5).

2.7 Numerische Simulation der Ag-Diffusion mit lateraler Diffusionskomponente

In Kapitel 4 werden Experimente vorgestellt, bei denen auf die mit ^{111}Ag implantierte Oberfläche strukturierte Cu-Filme aufgedampft werden. Es entsteht nach dem Diffusionsprozess eine Ag-Verteilung, die in jeder Kristalltiefe z inhomogen in der x - y -Ebene ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, wie in Kapitel 2.6.2 erwähnt, unterhalb der bedampften Flächen eine Cd-Quelle entsteht und deshalb in diesen Bereichen zusätzlich zum Ag interstitielle Cd-Atome eindiffundieren. Aufgrund der damit verbundenen Konzentrationsgradienten in der x - y -Ebene ist deshalb auch eine Diffusion der Ag-Atome in der x - y -Ebene zu erwarten. Für Simulationsrechnungen zu den in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Daten wird das Programm Mathematica der Firma Wolfram [40] verwendet. Dabei wird eine laterale Diffusionskomponente berücksichtigt. Um den Rechenaufwand zu begrenzen wurde auf die Berücksichtigung der Ladungszustände der Defekte verzichtet, die Ergebnisse liefern deshalb auch nur qualitative und keine quantitativen Informationen. Aus Symmetriegründen ist die Berücksichtigung nur einer lateralen Richtung für die Simulationsrechnungen hinreichend.

Die Berechnung der Defektkonzentrationen im lokalen thermischen Gleichgewicht erfolgt nach Gleichungen (2.22), (2.26) und (2.30):

$$[Cd_i][V_{Cd}] = 2k_s k_I C_0^2,$$

$$[Cd_i][Ag_{Cd}] = k_I C_0 [Ag_i] \text{ und}$$

$$[Ag_i][V_{Cd}] = 2k_s C_0 [Ag_{Cd}].$$

Werden die substitutionellen Defekte auf $[Y_{cd}]^* = \frac{1}{C_0 \sqrt{k_l k_s}} [Y_{cd}]$ und die Interstitiellen auf

$[Y_i]^* = \frac{1}{2C_0 \sqrt{k_l k_s}} [Y_i]$ normiert, folgt daraus

$$(2.44) \quad [Cd_i]^* [V_{cd}]^* = 1,$$

$$(2.45) \quad [Cd_i]^* [Ag_{cd}]^* = \sqrt{\frac{k_l}{k_s}} [Ag_i]^* = k^* [Ag_i]^* \text{ und}$$

$$(2.46) \quad [Ag_i]^* [V_{cd}]^* = \sqrt{\frac{k_s}{k_l}} [Ag_{cd}]^* = \frac{1}{k^*} [Ag_{cd}]^* .$$

Die beiden Reaktionsinvarianten (Gleichung (2.33) und (2.34)) werden ebenfalls normiert auf $[Y]^* = \frac{1}{C_0 \sqrt{k_l k_s}} [Y]$, dadurch ergibt sich

$$(2.47) \quad [Ag]^* = 2[Ag_i]^* + [Ag_{cd}]^* = 2[Ag_i]^* + k^* \frac{[Ag_i]^*}{[Cd_i]^*} \text{ und}$$

$$(2.48) \quad \Delta C^* = 2[Cd_i]^* - [V_{cd}]^* - [Ag_{cd}]^* = 2[Cd_i]^* - \frac{1}{[Cd_i]^*} - k^* \frac{[Ag_i]^*}{[Cd_i]^*} .$$

Damit lassen sich die normierte Ag-Gesamtkonzentration $[Ag]^*$ und die normierte Stöchiometrieabweichung ΔC^* beschreiben durch die normierten Konzentrationen der interstitiellen Defekte $[Ag_i]^*$ und $[Cd_i]^*$ mit dem einzigen freien Parameter k^* .

Wird die Diffusion von substitutionellem Ag und von Cd-Leerstellen ausgeschlossen, d.h. $D(Ag_{cd}) = 0$ und $D(V_{cd}) = 0$ folgt aus dem Fick'schen Gesetz (Gleichung (2.35)) für die Teilchenstromdichten

$$(2.49) \quad \vec{J}_{Ag}^* = -D(Ag_i) \cdot \vec{\nabla} [Ag_i]^* \text{ und}$$

$$(2.50) \quad \vec{J}_{\Delta C}^* = -D(Cd_i) \cdot \vec{\nabla} [Cd_i]^* .$$

Es gilt die Kontinuitätsgleichung und es folgt für die zeitliche Veränderung der lokalen Konzentrationen

$$(2.51) \quad \frac{d}{dt} [Ag]^* = D(Ag_i) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} [Ag_i]^*) = D(Ag_i) \cdot \Delta [Ag_i]^* \text{ und}$$

$$(2.52) \quad \frac{d}{dt} \Delta C^* = D(Cd_i) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} [Cd_i]^*) = D(Cd_i) \cdot \Delta [Cd_i]^* .$$

Wird zusätzlich die Zeitvariable mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten als $d\tau = \sqrt{D(Ag_i)^2 + D(Cd_i)^2} dt$ normiert, so folgt

$$(2.53) \quad \frac{d}{d\tau} [Ag]^* = \frac{D(Ag_i)}{\sqrt{D(Ag_i)^2 + D(Cd_i)^2}} \cdot \Delta [Ag_i]^* = D^* \cdot \Delta [Ag_i]^* \text{ und}$$

$$(2.54) \quad \frac{d}{d\tau} \Delta C^* = \frac{D(Cd_i)}{\sqrt{D(Ag_i)^2 + D(Cd_i)^2}} \cdot \Delta[Cd_i]^* = \sqrt{1 - D^{*2}} \cdot \Delta[Cd_i]^*.$$

Das zu lösende Gleichungssystem besteht aus den Gleichungen (2.47), (2.48), (2.53) und (2.54) mit den Variablen $[Ag_i]^*$ und $[Cd_i]^*$ und den beiden freien Parametern D^* und k^* .

Als Randbedingung wird die Ausdiffusion der Ag-Atome aus dem Kristall mit der Oberfläche S ausgeschlossen, d.h. die Gesamtzahl der Ag-Atome im Kristall N_{Ag}^* ist zeitlich konstant und es gilt

$$(2.55) \quad \dot{N}_{Ag}^* = \frac{d}{d\tau} \int [Ag]^* d^3r = D^* \int \bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} [Ag_i]^*) d^3r = D^* \oint (\bar{\nabla} [Ag_i]^*) \cdot d\bar{S} = 0.$$

Hierbei muss zusätzlich gelten, dass der Fluss durch die Oberfläche an jeder Stelle verschwindet, d.h. die zur Oberfläche S senkrecht stehende Komponente des Gradienten der interstitiellen Ag-Konzentration verschwindet überall auf der Oberfläche.

3 Durchführung eines Diffusionsexperiments

Der Ablauf eines Diffusionsexperiments ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Nach der Kristallpräparation wird der CdTe-Kristall mit radioaktiven Fremdatomen implantiert und im Anschluss thermisch behandelt (Diffusionstempern). Die Konzentrationsbestimmung mit der Radiotracer-Methode erfolgt nach dem Abkühlen des Kristalls in Abhängigkeit von der Kristalltiefe.

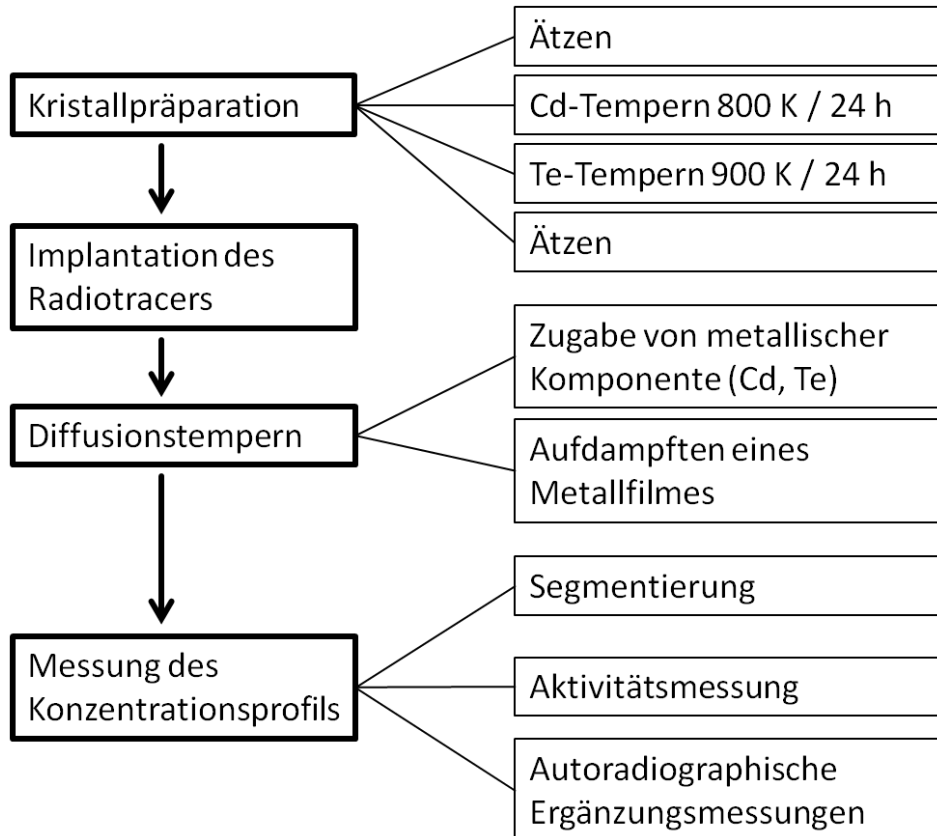


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Diffusionsexperiments. Die wesentlichen Arbeitsschritte sind rechts detailliert aufgeführt und sind experimentenspezifisch, sind also teilweise optional.

3.1 Kristallpräparation

Die für die Experimente dieser Arbeit verwendeten CdTe-Kristalle wurden am Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität von Dr. Fiederle und Dr. Fauler aus der Schmelze gezüchtet. Anschließend wurden die Proben von der Firma Crystec zugeschnitten und poliert. Es wurden sowohl kreisförmige (Durchmesser 6 mm), als auch quadratische (6×6 mm) Proben mit Dicken zwischen 500 und 800 µm hergestellt.

3.1.1 Oberflächenätzen

Um möglichst definierte Zustände der Kristalloberfläche zu erreichen, werden die Proben zunächst durch ein mehrstufiges Ätzverfahren von möglichen Ablagerungen, oxidierten Schichten und der durch beim Schneiden und Polieren der Proben geschädigte Probenoberfläche befreit. Dazu wird der Kristall zunächst in Aceton gespült und anschließend für etwa 30 s in einer Mischung aus Brom-Methanol (1,5% Br₂ in CH₃OH) geätzt. Nach erneutem Spülen in Methanol zur Beseitigung von Bromrückständen wird die Probe 30 s in einer Methanol-KOH Mischung (1n KOH in CH₃OH) geätzt und danach in einem Ultraschallbad in Methanol einige Minuten lang gereinigt. Zum Abschluss wird der Kristall mit Aceton gespült und mit Stickstoff getrocknet. Dieses gängige Ätzverfahren erzeugt Te-reiche, oxidfreie Kristalloberflächen [41, 42]. Eine Alternative zum Ätzen mit Brom-Methanol zeigt vielversprechende Resultate [43], wurde in dieser Arbeit aber nicht angewandt.

3.1.2 Einstellen der Ausgangstöchiometrie

CdTe-Kristalle sind nach der Zucht meist Te-reich, was für die hier verwendeten Kristalle auch von den Züchtern so angegeben wurde. Jedoch ist nicht davon auszugehen, dass alle Proben auch quantitativ denselben Anfangszustand aufweisen, da selbst innerhalb eines Zuchtkristalls nicht mit einer homogenen Stöchiometrieabweichung gerechnet werden kann. Eine definierte Stöchiometrieabweichung vor dem Diffusionstempern ist aber erforderlich, da das Diffusionsverhalten der Defekte vom Grad der Stöchiometrieabweichung abhängt.

Cd-Vorbehandlung:

Nach dem Ätzen wird der CdTe-Kristall unter Zugabe von Cd-Metall in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und für 24 h bei 800 K getempert. Diese Behandlung sorgt dafür, dass die Stöchiometrieabweichung ΔC auf die Cd-reiche Seite verschoben wird, was aus elektrischer Sicht *n*-leitendes Material bedeutet. Unter der Annahme, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht worden ist, lässt sich die Stöchiometrieabweichung nach den Angaben in den Referenzen [30, 44] berechnen und man erhält dafür $\Delta C \approx 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Te-Vorbehandlung:

Werden Te-reiche Ausgangskristalle benötigt, wird nach dem Cd-Tempern ein weiterer Tempervorgang, diesmal unter Beigabe von Te und bei 900 K für 24 h, durchgeführt. Dabei wird die Stöchiometrieabweichung ΔC auf die Te-reiche Seite verschoben, was aus

elektrischer Sicht p -leitendes Material bedeutet. Unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts erhält man $\Delta C \approx -2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Nach diesen Vorbehandlungen wird der Kristall ein weiteres Mal mit dem oben erwähnten Verfahren geätzt. Abbildung 3.2 zeigt anhand des schematischen Phasendiagramms die Umwandlung von Te-reichem zu Cd-reichem CdTe durch Tempern unter Cd-Dampfdruck bei einer vorgegebenen Temperatur T_A . Die umschlossene Fläche beschreibt den Bereich, in dem nur Punktdefekte zur Stöchiometrieabweichung beitragen. Außerhalb der Fläche gibt es eine Koexistenz mit der jeweiligen metallischen Phase, die sowohl außerhalb des Kristalls als auch innerhalb in Form von Präzipitaten vorliegen kann. Die maximalen Beträge der Stöchiometrieabweichung in Te- und Cd-gesättigtem Bereich sind von der Temperatur T_A abhängig. Der Tempervorgang unter Cd-Dampfdruck ist anhand der blauen Linie bei der Temperatur T_A angedeutet. Hierbei geht eine anfänglich Te-gesättigte Probe beim Tempern unter Cd-Dampfdruck in eine Cd-gesättigte Probe über. Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle sind ursprünglich im linken Teil des Phasendiagramms ($\Delta C < 0$), im Allgemeinen aber nicht auf dem Kurvenrand einzuordnen.

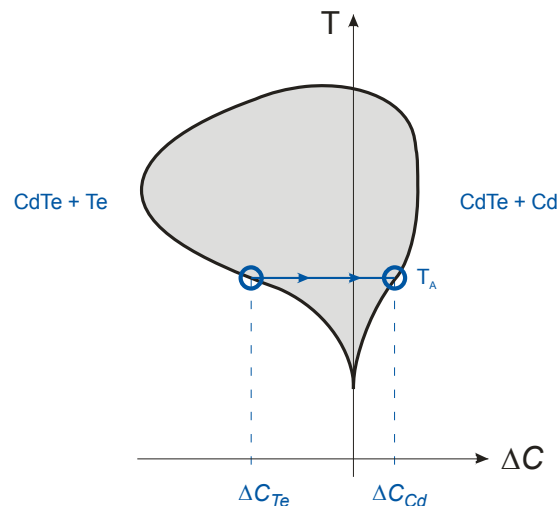


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von CdTe [29]. Die umschlossene graue Fläche begrenzt den Bereich, in dem die Stöchiometrieabweichung sich ausschließlich durch Punktdefekte manifestiert. Die Pfeile deuten an, wie sich beim Tempervorgang unter Cd-Druck bei einer festen Temperatur T_A ein zu Beginn Te-gesättigter CdTe-Kristall in einen Cd-gesättigten umwandelt.

Für einige Experimente dieser Arbeit wurden auch Kristalle verwendet, die nicht oder nur teilweise in der oben beschriebenen Weise vorbehandelt worden sind. Dies ist jeweils an der entsprechenden Stelle vermerkt.

3.2 Implantation der Radiotracer

Die Dotierung über Ionenimplantation ermöglicht das gezielte Einbringen eines beliebigen Elements in einen Festkörper. Für die Experimente dieser Arbeit wurden am Isotopenseparator ISOLDE am CERN [45] unterschiedliche radioaktive Isotope implantiert, Diese sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die radioaktiven Isotope wurden mit einer Energie von $E \leq 60 \text{ keV}$ implantiert.

Tabelle 3.1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Elemente für die Radiotracer Methode. Gelistet sind die implantierten Isotope, die Zwischenprodukte bei ihrem radioaktiven Zerfall und die Isotope, die bei der Konzentrationsmessung nachgewiesen werden.

Element	Implantation		Zwischenisotope	Messung	
Au	^{192}Hg	^{193}Hg	-	^{192}Au	^{193}Au
Ag	^{111}Ag	^{112}Ag	-	^{111}Ag	^{112}Ag
Co	^{61}Mn		^{61}Fe	^{61}Co	
Ni	^{65}Mn		$^{65}\text{Fe} \rightarrow ^{65}\text{Co}$	^{65}Ni	

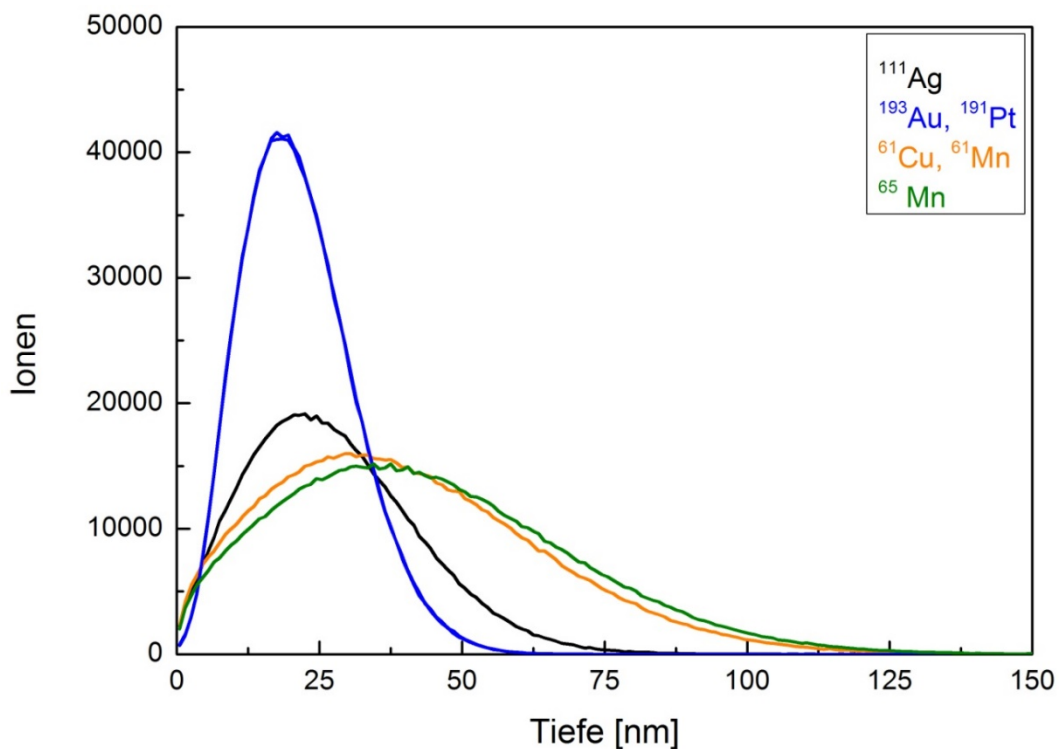


Abbildung 3.3: Ergebnis der Simulationen der Implantation für einige Isotope bei 60 keV. Die Implantationstiefen liegen im Bereich von einigen 10 nm.

Da die Implantationsenergie erheblich größer ist als die Bindungsenergien der Matrixatome (einige eV) entstehen Strahlenschäden im Bereich der implantierten Ionen. Die Implantationstiefe der verwendeten Isotope wurde mittels des Programmes SRIM (stopping range for ions in matter; [46]) berechnet. Das Ergebnis der SRIM-Simulationen ist in Abbildung 3.3 dargestellt, die Implantationstiefen liegen demnach im Bereich von einigen 10 nm. Da die Ausdehnungen der in dieser Arbeit untersuchten Diffusionsprofile im Bereich von einigen 10-100 μm liegen, kann die Anfangsverteilung der Radiotracer als δ -funktionsförmig an der Kristalloberfläche angenommen werden. Der Einfluss der Strahlenschäden in der Implantationszone auf die Diffusion der Isotope ist vernachlässigbar.

In manchen Fällen wurde nicht das gewünschte Isotop direkt, sondern ein Vorläufer aus der radioaktiven β -Zerfallskette implantiert. Ein Beispiel dafür ist die Untersuchung der Diffusion von Ni. Dazu wird ^{65}Mn ($T_{1/2} = 92 \text{ ms}$) in den CdTe Kristall implantiert, das zunächst zu ^{65}Fe ($T_{1/2} = 0,45 \text{ s}$), danach zu ^{65}Co ($T_{1/2} = 1,14 \text{ s}$) und schließlich zu ^{65}Ni zerfällt. Die Halbwertszeit des ^{65}Ni beträgt 2,52 h und eignet sich für Diffusionsmessungen mittels der Radiotracer-Methode. Nach wenigen Minuten ist praktisch nur noch das gewünschte Isotop (^{65}Ni) im Kristall vorhanden. Der entsprechende Ausschnitt aus der Nuklidkarte [47] ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die unterschiedlichen Isotope eines Elements sind dabei in einer Reihe dargestellt. Die β -Zerfallsreihe, ausgehend vom implantierten Isotop ^{65}Mn , ist mit roten Pfeilen in der Abbildung markiert und endet beim stabilen ^{65}Cu .

Zn63 38.47 m 3/2- EC	Zn64 0+ 48.6	Zn65 244.26 d 5/2- EC	Zn66 0+ 27.9	Zn67 5/2- 4.1	Zn68 0+ 18.8	Zn69 56.4 m 1/2- β^-	Zn70 5E+14 y 0+ 0.6
Cu62 9.74 m 1+ EC	Cu63 3/2- 69.17	Cu64 12.700 h 1+ EC, β^-	Cu65 3/2- 30.83	Cu66 5.088 m 1+ β^-	Cu67 61.83 h 3/2- β^-	Cu68 31.1 s 1+ β^-	Cu69 2.85 m 3/2- β^-
Ni61 3/2- 1.140	Ni62 0+ 3.634	Ni63 100.1 y 1/2- β^-	Ni64 0+ 0.926	Ni65 2.5172 h 5/2- β^-	Ni66 54.6 h 0+ β^-	Ni67 21 s (1/2)- β^-	Ni68 19 s 0+ β^-
Co60 5.2714 y 5+ β^-	Co61 1.650 h 7/2- β^-	Co62 1.50 m 2+ β^-	Co63 27.4 s (7/2)- β^-	Co64 0.30 s 1+ β^-	Co65 1.20 s (7/2)- β^-	Co66 0.23 s (3+) β^-	Co67 0.42 s (7/2)- β^-
Fe59 44.503 d 3/2- β^-	Fe60 1.5E+6 y 0+ β^-	Fe61 5.98 m 3/2-, 5/2- β^-	Fe62 68 s 0+ β^-	Fe63 6.1 s (5/2)- β^-	Fe64 2.0 s 0+ β^-	Fe65 0.4 s β^-	Fe66 0+ β^-
Mn58 65.3 s 3+ β^-	Mn59 4.6 s 3/2-, 5/2- β^-	Mn60 51 s (0+) β^-	Mn61 0.71 s (5/2)- β^-	Mn62 0.88 s (3+) β^-	Mn63 0.25 s β^-	Mn64 β^-	Mn65 β^-

Abbildung 3.4: Ausschnitt aus der Nuklidkarte [47]. Rot markiert ist die Zerfallsreihe, ausgehend von ^{65}Mn .

Sind die Halbwertszeiten von Mutter- und Tochterisotop vergleichbar, kann eine simultane Konzentrationsmessung an beiden Isotopen durchgeführt werden, sofern die zur

Identifikation genutzte emittierte γ -Strahlung energetisch unterscheidbar ist. Das Isotop ^{192}Hg beispielsweise, zerfällt mit einer Halbwertszeit von 4,9 h zu ^{192}Au ($T_{1/2} = 5 \text{ h}$). Wird der Kristall erst einige Stunden nach der Implantation getempert, können anschließend die Konzentrationsprofile beider Isotope im Kristall gemessen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass in CdTe die Diffusion von Hg verglichen mit der von Au erheblich langsamer verläuft und Hg deshalb nur nahe der Oberfläche nachgewiesen werden konnte.

3.3 Diffusionstempern

Die Diffusion von Fremdatomen hängt einerseits von der Kristalltemperatur und andererseits vom bevorzugten Einbauplatz ab. Der bevorzugte Einbauplatz hängt wiederum von der Temperatur, in Verbindungskristallen wie CdTe aber auch von der aktuellen Stöchiometrieabweichung ab. Die Stöchiometrieabweichung lässt sich während des Diffusionsvorgangs durch die Anwesenheit von Quellen für intrinsische Defekte manipulieren. Eine Quelle für intrinsische Defekte kann z.B. in Form eines äußeren Gasdrucks der Matrixatome, d.h. Cd oder Te, vorliegen.

Das Aufdampfen von Metallfilmen wurde in einer Aufdampfanlage der Firma Balzers (BAE 250 Coating System) durchgeführt. Für die Experimente dieser Arbeit wurden üblicherweise 30 nm dicke Filme (Cu) aufgedampft. Um strukturierte Metallfilme (Kapitel 4) aufzudampfen wurden Teile des Kristalls beim Aufdampfen mit Schablonen abgedeckt.

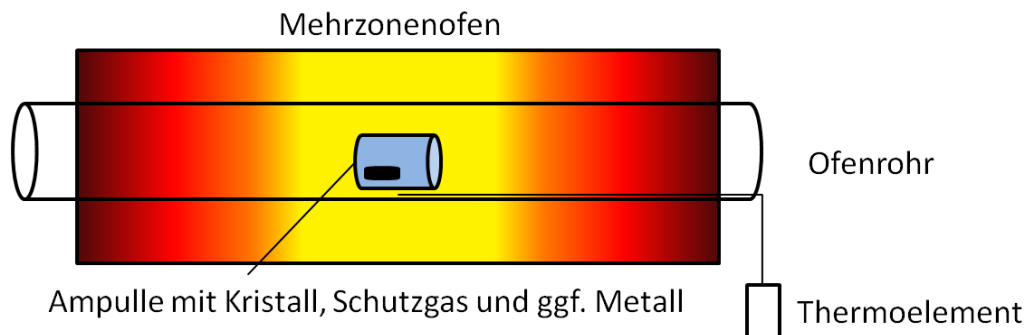


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Tempervorgangs. Der mit Schutzgas in eine Quarzglasampulle abgeschmolzene Kristall liegt in der Mitte des Ofens, die Proben­temperatur wird während des Tempervorgangs mit einem Thermoelement kontrolliert.

Zum Diffusionstempern wird zunächst die Probe und gegebenenfalls zusätzlich Cd oder Te in eine Quarzglasampulle unter Ar-Schutzgas eingeschmolzen. Die Menge der zugegebenen metallischen Komponente wurde so bemessen, dass das Metall während des Tempervorgangs nicht vollständig verdampft. Dies gewährleistet einen reproduzierbaren

Dampfdruck des Metalls bei gleicher Temperatur. Durch die Anwesenheit des Schutzgases in der Ampulle wird erreicht, dass das Probenmaterial in der Ampulle schnell die Ofentemperatur erreicht. Die Ofentemperatur (vgl. Abbildung 3.5) wird durch ein Thermoelement kontrolliert, das an der Ampulle platziert wird.

Nach dem Tempervorgang wird die Ampulle dem Ofen entnommen, der Abkühlvorgang dauert wenige Minuten. Die Geschwindigkeit des Abkühlvorgangs ist ausreichend, um die Defektverteilungen entsprechend der Ofentemperatur einzufrieren [9]. Nach dem Abkühlen wird die Ampulle aufgebrochen und die Probe entnommen.

3.4 Methoden zur Konzentrationsmessung

Durch die thermische Behandlung des Kristalls diffundieren die Fremdatome und gegebenenfalls intrinsische Defekte im Kristall und es entsteht ein verändertes Konzentrationsprofil des Fremdatoms im Vergleich zur Ausgangslage. Zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens eines Elements ist also der zentrale Bestandteil eines Diffusionsexperiments die Bestimmung der Fremdatomkonzentration im zu untersuchenden Festkörper als Funktion der Tiefe von der Oberfläche. Ein gängiges Verfahren ist das schichtweise Abtragen des Kristalls und die anschließende Bestimmung der Menge der Fremdatome in dieser Schicht. Sowohl zum Schichtabtrag, als auch zur Bestimmung der Menge der Fremdatome kommen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Bei diesen Methoden wird der analysierte Teil des Festkörpers vollständig zerstört. Daneben kommen auch zerstörungsfreie Verfahren zum Einsatz (Ionenstrahlanalyse), die jedoch meist hinsichtlich der Analysetiefe und der Nachweisgrenze für Fremdatome deutliche Beschränkungen aufweisen. In Halbleitern können auch elektrische und optische Methoden zum Einsatz kommen, wenn die zu untersuchenden Fremdatome in diesem Material elektrisch bzw. optisch aktiv sind. Hierzu muss eine Oberfläche erzeugt werden, die das Konzentrationsprofil des Fremdatoms durchquert. Dies kann entweder durch Brechen oder schräges Anschleifen des Kristalls erfolgen.

3.4.1 Konzentrationsbestimmung durch Schichtabtragsverfahren

Mögliche Verfahren zum Schichtabtrag von Festkörpern sind z.B. Mikrotomie (Abschneiden dünner Schichten), chemisches Ätzen, Ionensputtern und mechanisches Polieren. Zur Bestimmung der Menge der Fremdatome in den abgetragenen Schichten kommen z.B. Massenspektroskopie, optische Spektroskopie (Atomabsorptions- oder Emissionsspektroskopie) oder chemische Analyseverfahren in Frage. Werden als Fremdatome radioaktive Isotope (meist β -Strahler mit nachfolgender γ -Emission) verwendet, lässt sich

das Fremdatom anhand der charakteristischen Zerfallsstrahlung identifizieren. Dadurch ist meist eine sehr genaue quantitative Bestimmung der Menge der Fremdatome möglich, außerdem lässt sich damit eine sehr hohe Empfindlichkeit erreichen, d.h. es können sehr geringe Fremdatomkonzentrationen nachgewiesen werden.

Die Menge der radioaktiven Fremdatome wird meist über die Intensität der emittierten γ -Strahlung bestimmt, alternativ kann aber auch die β -Strahlung quantitativ nachgewiesen werden, was allerdings messtechnisch aufwändiger ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden radioaktive Isotope nur über deren emittierte γ -Strahlung nachgewiesen. Zum Nachweis von γ -Strahlung eignen sich Szintillationsdetektoren oder Halbleiterdetektoren.

Die unterschiedlichen Verfahren zur Schichtenteilung und zur Analyse der Menge der Fremdatome lassen sich, mit gewissen Einschränkungen, zu unterschiedlichen Methoden zur Konzentrationsbestimmung kombinieren. Die Eignung einer Kombination für die jeweilige experimentelle Fragestellung, hängt von den Eigenschaften der Kristallmatrix und der Fremdatome ab. Gängige Verfahren zur Konzentrationsbestimmung im Rahmen von Diffusionsmessungen sind die Sekundär Ionen Massen Spektroskopie (SIMS) sowie Radiotracer-Methoden mit unterschiedlichen Verfahren zum Schichtabtrag. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Radiotracer-Methode, kombiniert mit mechanischem Polieren, als Verfahren zum Schichtabtrag angewandt.

Sekundär Ionen Massen Spektroskopie (SIMS)

Diese Methode kombiniert Ionensputtern als Methode zum Schichtabtrag mit Massenspektroskopie zur Bestimmung der Stoffmenge [22, 48, 49]. Der zu untersuchende Kristall wird in einer Hochvakuumkammer mit Gasionen (häufig werden Argon oder Sauerstoff verwendet) bestrahlt, der Primärstrahl dringt in die Kristalloberfläche ein und wechselwirkt mit den Kristallatomen. Es entsteht ein Sekundärstrahl aus reflektierten Primärionen, gelösten Matrix- und Fremdatomen, die teilweise ionisiert sind. Die geladenen Teilchen des Sekundärstrahls werden mit einem Massenspektrometer analysiert. Die Nachweisgrenze für Fremdatome liegt bei diesem Verfahren typischerweise im Bereich von 10^{16} cm^{-3} , die erreichbare Tiefenauflösung im Bereich von einigen nm. Eine Absolutbestimmung der Fremdatomkonzentration lässt sich durch Vergleich mit Messungen an Eichstandards erreichen. Für die Bestimmung eines Diffusionsprofils ist dies jedoch nicht zwingend erforderlich.

Radiotracer-Methode mit Ionensputtern

Wie bei der SIMS-Methode werden durch Ionensputtern Schichten des zu untersuchenden Kristalls abgetragen, allerdings wurde zuvor ein radioaktives Isotop des zu untersuchenden Fremdatoms in den Kristall eingebaut. Der Sekundärstrahl wird jedoch nicht mit einem Massenspektrometer analysiert, sondern auf einer Folie aufgefangen. Nach einer bestimmten Sputterzeit (entspricht einer bestimmten Dicke abgetragenen Materials) wird das auf der Folie gesammelte Material bezüglich der Intensität der γ -Strahlung analysiert. Die Nachweisgrenze bezüglich der Konzentration hängt ab von der Dicke der abgesputterten Schicht, der Halbwertszeit in Verbindung mit der Wahrscheinlichkeit der γ -Emission des radioaktiven Isotops, der (energieabhängigen) Nachweiswahrscheinlichkeit des verwendeten Detektors sowie der Auffangeffizienz des abgesputterten Materials. Typischerweise können Fremdatomkonzentrationen im Bereich ab 10^{12} cm^{-3} nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Konzentration ist neben der Kenntnis der Substanzmenge der Fremdatome zusätzlich die Bestimmung der abgetragenen Tiefe erforderlich.

Radiotracer-Methode mit mechanischem Polieren

Zur Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der Radiotracer-Methode mit mechanischem Polieren ist ein radioaktiv dotierter Kristall erforderlich. Dieser wird planparallel zu einem Schleiftisch mit darauf befestigter Schleiffolie justiert. Durch Reibung wird die Oberfläche des Kristalls abgetragen. Der Schichtenabtrag ist abhängig von der Schleifdauer, Körnung der Schleiffolie und dem Anpressdruck des Kristalls auf die Schleiffolie. Über die bekannte Fläche des Kristalls und der Kristalldichte kann die Dicke der abgetragenen Schicht durch Wägen des Restkristalls bestimmt werden. Die Tiefenauflösung wird durch die Genauigkeit der verwendeten Waage und durch die Körnung der Schleiffolie begrenzt und liegt typischerweise bei wenigen μm .

Zur Bestimmung der Substanzmenge der Fremdatome in der abgetragenen Schicht kann die Intensität der γ -Strahlung entweder im Restkristall oder im abgetragenen Material in einem geeigneten Detektor gemessen werden. Auch hier ist die Nachweisgrenze bezüglich der Konzentration abhängig von isotopenspezifischen Zerfallsbedingungen, Ansprechwahrscheinlichkeit des verwendeten Detektors und der Dicke der abgetragenen Schicht. Durch Wiederholung der oben genannten Schritte entsteht sukzessive ein tiefenabhängiges Konzentrationsprofil der radioaktiven Fremdatome.

Die Experimente dieser Arbeit wurden zu einem großen Teil an einer Experimentieranlage (vgl. Abbildung 3.6) am heimischen Institut in Saarbrücken durchgeführt. Für die Messungen mit kurzlebigen (Halbwertszeit im Bereich von Stunden) Isotopen steht am

Ort der Implantation (ISOLDE, CERN) eine baugleiche Experimentieranlage zur Verfügung.

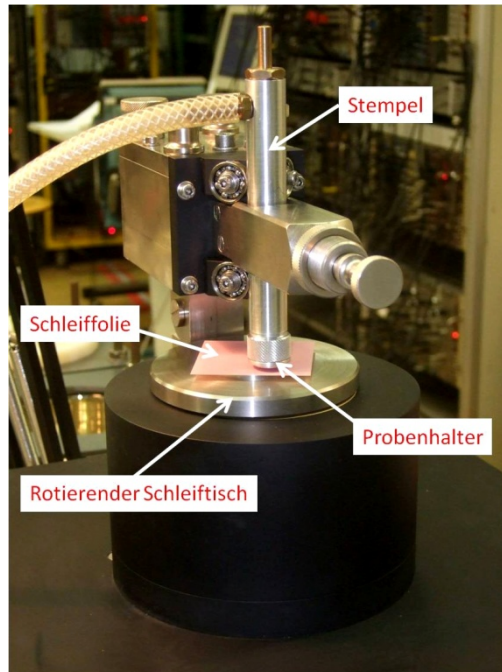


Abbildung 3.6: Foto der verwendeten Schleifapparatur mit den wichtigen Komponenten. Der für die Messung eingebaute Kristall ist in dieser Perspektive nicht zu erkennen und befindet sich zwischen Probenhalter und Schleiffolie.

Zunächst wird der dotierte Kristall mit Hilfe eines Harzes (Glycol Phthalate Bonding Wax) auf einen Probenhalter aufgeklebt, Dieser an einem Stempel befestigt und planparallel zum Schleiftisch ausgerichtet. Beim Polieren drückt das Eigengewicht des Stempels den Kristall auf den rotierenden Schleiftisch, ein Tropfen Öl auf der Schleiffolie bindet das abgeschliffene Material. Die Anzahl der Umdrehungen, Kristallmaterial und die Art der Schleiffolie (SiC, Körnung $5\ \mu\text{m}$) bestimmen im Wesentlichen den Abtrag. Typischerweise werden Schichten zwischen 1 und $30\ \mu\text{m}$ abgetragen. Der Kristall wird nach jedem Polierschritt von Schleifrückständen und Öl gereinigt, das abgetragene Kristallmaterial wird zusammen mit der Schleiffolie in ein Probenröhrchen gefüllt. Die Intensität der γ -Strahlung der eingesammelten Schleifrückstände wird in einem Ge-Bohrlochdetektor gemessen, daraus wird die Anzahl der radioaktiven Fremdatome im entsprechenden Segment bestimmt und auf einen definierten Referenzzeitpunkt (Ende des Diffusionstemperns) zurück berechnet. Zur Bestimmung der Dicke der abgetragenen Schicht wird der Restkristall mitsamt Probenhalter mit einer Präzisionswaage (KERN 770-60) gewogen Die Genauigkeit der verwendeten Waage beträgt $0,01\ \text{mg}$. Dies entspricht einer Unsicherheit der Position im Kristall von $< 0,1\ \mu\text{m}$. Aufgrund von Ölrückständen auf dem Probenhalter und Splittern des Kristalls an den Rändern wird die maximale Unsicherheit auf $< 1\ \mu\text{m}$ abgeschätzt.

3.4.2 Konzentrationsbestimmung mittels Ionenstrahlanalyse

Die Konzentration von Fremdatomen lässt sich auch durch den Beschuss des Wirtskristalles mit einem Teilchenstrom bestimmen. Hierbei kommen unterschiedliche Projektile zum Einsatz. Genutzt wird jeweils eine unterscheidbare Wechselwirkung der einfallenden Teilchen mit den Wirts- und Fremdatomen. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass die Kristalle hierbei nicht zerstört werden und damit für mehrere Experimente zur Verfügung stehen.

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)

Bei der zerstörungsfreien RBS [50, 51] wird der zu untersuchende dotierte Kristall mit einem Teilchenstrom definierter Energie (α -Teilchen mit einigen MeV) bestrahlt. Die eindringenden Teilchen werden elastisch über Coulomb-Wechselwirkung an Matrix- und Fremdatomen gestreut. Die Energieverteilung der gestreuten α -Teilchen wird unter einem Streuwinkel φ gemessen und ist von der atomaren Masse des Streupartners abhängig. Um die Signale von den an den Fremdatomen und Matrixatomen gestreuten Teilchen zu unterscheiden muss eine ausreichende Differenz der atomaren Massen von Matrix- und Fremdatomen vorliegen. Die rückgestreuten Teilchen verlieren beim Austritt aus dem Kristall Energie. Dies führt zu einer Verbreiterung der Signale und kann bei zu geringer Massendifferenz zu Überlappungen verschiedener Signale führen und somit eine Unterscheidung verhindern.

Unter Kenntnis des Bremsvermögens des zu untersuchenden Kristallmaterials, des Streuwinkels φ und der Energiedifferenz von einfallendem und detektiertem Teilchen kann auf die Tiefenverteilung des Tracers geschlossen werden. Eine Detektion von leichten Teilchen in schweren Matrizen ist mit dieser Methode schwierig, da der Wirkungsquerschnitt für die Streuung vom Quadrat der Kernladungszahl abhängt. Die RBS eignet sich also hauptsächlich zum Nachweis schwerer Teilchen in leichten Matrizen. Dabei kann eine Tiefenauflösung im nm-Bereich und eine Sensitivität auf schwere Atome im ppm-Bereich erreicht werden.

Nuclear reaction analysis (NRA)

Analog zur RBS wird bei der NRA der zu untersuchende dotierte Kristall mit einem hochenergetischen Teilchenstrom bestrahlt. Die Wahl der Projektile hängt hierbei von einer geeigneten Kernreaktion zwischen einfallendem Teilchen und zu untersuchendem Fremdatom ab. Der Kern des gesuchten Elements reagiert mit dem einfallenden Teilchen

und über das entstehende radioaktive Isotop kann durch die Beobachtung der geladenen Zerfallsstrahlung das Element indirekt nachgewiesen werden.

Weist der Wirkungsquerschnitt geeigneter Kernreaktionen eine scharfe Resonanz bei einer bestimmten Energie auf, so kann diese Methode verwendet werden, um die Tiefe und die Konzentration des gesuchten Elements zu bestimmen. Diese Methode wird nuclear resonance reaction analysis (NRRA) genannt. Geeignete Kernreaktionen mit scharfer Resonanz gibt es für einige leichte (Wasserstoff bis Fluor) Elemente. Zur Untersuchung der Tiefenverteilung muss die Energie des Teilchenstrahls von der Anfangsenergie (entsprechend der Kernresonanz) sukzessive erhöht werden. Mit diesem Vorgehen wird die Resonanzenergie aufgrund des Energieverlustes beim Durchgang durch den Kristall in größeren Kristalltiefen erreicht. Wie bei der RBS ist auch hier die Reichweite des Teilchenstrahls eine obere Schranke für Nachweisgrenze in tieferen Kristallschichten.

3.4.3 Verfahren zur Konzentrationsbestimmung in Halbleitern

Wird die Diffusion eines Elements in einer Halbleitermatrix untersucht, so können die elektrischen und optischen Eigenschaften der Halbleiter genutzt werden, um die Konzentration der Fremdatome an der Oberfläche zu bestimmen. Die Photolumineszenzspektroskopie (PL) nutzt hierbei die optischen Elektronenübergänge zwischen erlaubten Energieniveaus aus. Die spreading resistance profiling-Methode (SPR) nutzt die Veränderung des lokalen elektronischen Widerstands durch elektrisch aktive Fremdatome. Bei diesen Verfahren wird jeweils eine Kristalloberfläche analysiert. Zur Bestimmung der Konzentration in unterschiedlichen Kristalltiefen muss der Kristall gebrochen oder schräg geschliffen werden, um eine Oberfläche unterschiedlicher Kristalltiefen zu erzeugen.

Ortsaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie (μ -PL)

Bei der Photolumineszenzspektroskopie (PL) werden über Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Die Elektronen können über unterschiedliche Energieniveaus, die an bestimmte Defekte (Donatoren, Akzeptoren) gekoppelt sind, rekombinieren. Vor der Rekombination können Elektronen und Löcher gebundene Zustände (Exzitonen) bilden. Bei der Rekombination der Elektronen werden Photonen charakteristischer Energie emittiert und eine Spektroskopie dieser Photonen liefert Informationen über die Konzentration der beteiligten Defekte. Die ortsaufgelöste PL kombiniert die PL mit der Ortsauflösung eines Mikroskops. Die Ortsauflösung ist dabei u.a. abhängig von der Fokussierung des eingestrahnten Laserstrahls und beträgt üblicherweise einige μm .

Um die Verteilung der Defekte abhängig von der Kristalltiefe zu bestimmen, muss der Kristall gebrochen und die Oberfläche entlang der Bruchkante analysiert werden. Anhand von PL-Spektren aus unterschiedlichen Kristalltiefen wird ein tiefenabhängiges Profil der Intensität der untersuchten Defekte erstellt. Eine detaillierte Beschreibung einer μ -PL Anlage für Diffusionsuntersuchungen und der zugehörigen Grundlagen ist in Dissertation von R. Gerten zu finden [10].

Spreading resistance profiling (SPR)

Die SPR-Methode dient zur Untersuchung elektrisch aktiver Fremdatome in einer Halbleitermatrix (z.B. Cu in Ge [52]). Der elektrische Widerstand wird zwischen zwei auf die Oberfläche aufbrachten Metallspitzen gemessen (vgl. Abbildung 3.7). Der Abstand beträgt dabei typischerweise ca. 100 μm . Um eine tiefenabhängige Information über die Verteilung der Fremdatome in z-Richtung zu erhalten, muss der Kristall schräg angeschliffen und mit den Metallspitzen abgerastert werden. Dabei kann, je nach Neigungswinkel und Ausdehnung der Metallkontakte, eine Tiefenauflösung bis zu 100 nm erreicht werden. Dies erfordert jedoch eine hohe Oberflächenqualität. Anhand von Kalibrierungskurven können die gemessenen Widerstandsdaten in elektrische Leitfähigkeiten umgerechnet werden, aus denen wiederum die tiefenabhängige Verteilung der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden kann [22, 53].

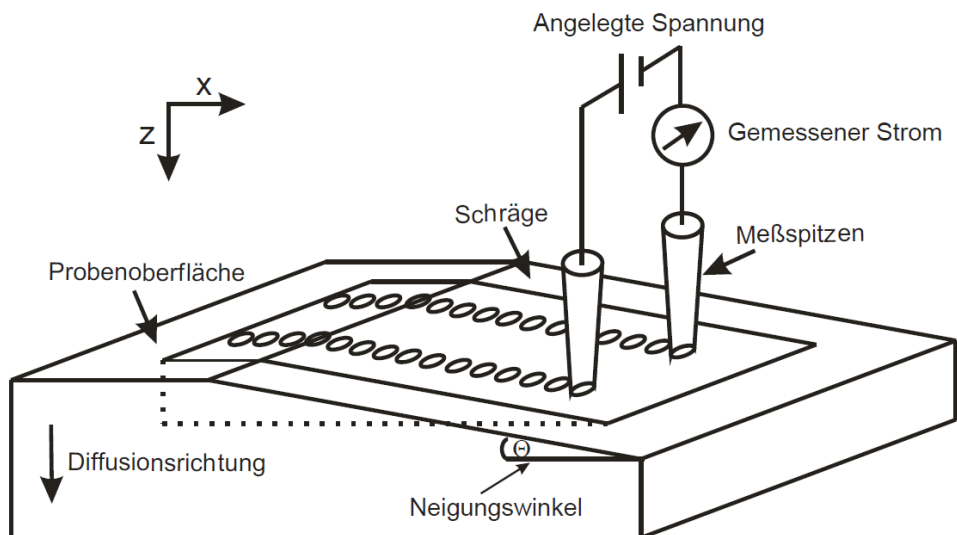


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau für eine SPR Messung. Bei bekanntem Neigungswinkel kann durch Abrastern der angeschliffenen Probenoberfläche die Verteilung der Ladungsträgerkonzentration Abhängigkeit der z-Richtung bestimmt werden [9].

Abbildung 3.8 zeigt einen Vergleich einiger der vorgestellten Methoden zur Untersuchung von Diffusionskoeffizienten und zeigt deutlich die Überlegenheit der Radiotracer-Methoden, die allerdings ein geeignetes radioaktives Isotop voraussetzen.

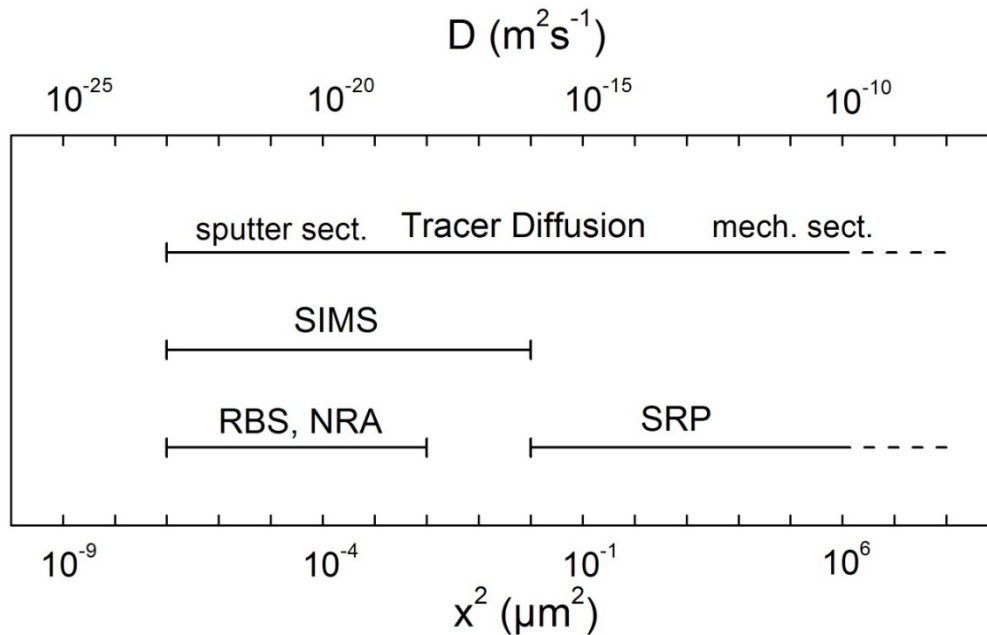


Abbildung 3.8: Vergleich der Analysemöglichkeiten bezüglich der Diffusionskoeffizienten, der im Kapitel 3.4 vorgestellten Messmethoden. Ebenfalls angegeben ist das Quadrat der mittleren Diffusionslänge, bezogen auf 60 min Diffusionsdauer [22].

3.5 Autoradiographie

3.5.1 Einleitung

Autoradiographie bezeichnet das Belichten eines Röntgenfilms oder einer photographischen Platte durch die Emission von Strahlung aus einer radioaktiven Quelle. Historisch entstanden die ersten Autoradiogramme 1867 durch die Belichtung von Silberchlorid-Emulsionen durch radioaktive Uransalze, wurden als Lumineszenz interpretiert und führten 29 Jahre später Becquerel zur Entdeckung der Radioaktivität [54]. Anwendungen findet die Autoradiographie überwiegend in der Biologie. Gegenstand ist meist die Lokalisierung von gezielt eingebrachten radioaktiven Isotopen im Gewebe [55]. Gebunden an ein zu untersuchendes Molekül (z.B. ein Enzym) wird Tieren oder Pflanzen ein radioaktives Isotop verabreicht. Es werden dünne Gewebeschnitte erzeugt und für die Dauer der Belichtung mit einem Film in Kontakt gebracht. Durch Entwicklung und Fixierung des belichteten Films entsteht dann das nicht mehr auf Licht empfindliche Autoradiogramm,

in dem die Position des radioaktiven Isotops und somit des gebundenen Moleküls bestimmt werden kann. Eine ausführliche Übersicht verschiedener Techniken der Autoradiographie ist in Referenz [56] zu finden. Es gibt diverse Varianten der Autoradiographie (u.a. elektronenmikroskopische Autoradiographie [57, 58], neutroneninduzierte Autoradiographie [59, 60]). In Verbindung mit Diffusionsuntersuchungen mittels radioaktiver Isotope findet man die Autoradiographie z.B. bei der Untersuchung der Phasengrenzen- und Korngrenzen-Selbstdiffusion von Nickel in einer Ni₃Al-Legierung [61] und bei der Untersuchung der Au-Diffusion in CdTe-Kristallen [62].

3.5.2 Autoradiographie zur Untersuchung lateraler Strukturen in CdTe-Kristallen

Werden CdTe-Kristalle mit einem radioaktiven Isotop dotiert, so kann mit der Radiotracer-Technik die Konzentration des Tracers in Abhängigkeit von der Kristalltiefe analysiert werden. Dabei wird der Kristall in oberflächenparallele Schichten geteilt, folglich wird also nur der Konzentrationsmittelwert in jeder dieser Schichten gemessen. Mit Hilfe der Autoradiographie lassen sich zusätzlich Informationen über die laterale Verteilung des Tracers innerhalb der abzuschleifenden Schicht gewinnen. Zur Untersuchung dieser Verteilung wurden handelsübliche Röntgenfilme (Dentafilm Ergonom-X E-speed) für zahnmedizinische Untersuchungen verwendet. Die Filme bestehen aus einer 3x4 cm großen Belichtungsfläche und einem Beutel mit Entwicklerflüssigkeit in einer dünnen (0,3 mm) Zellophanhülle. Zur Abbildung der Verteilung der radioaktiven Ag-Atome wird der CdTe-Kristall direkt auf den Zellophanbeutel mit dem darin enthaltenen Filmmaterial gelegt. Die Empfindlichkeit der verwendeten Röntgenfilme ist gegenüber Elektronen erheblich größer als gegenüber der γ -Strahlung. Da die Elektronen des β -Strahlers ¹¹¹Ag eine ausreichend große Energie haben, um die Zellophanhülle zu durchdringen, wird der Röntgenfilm fast ausschließlich durch die β -Strahlung belichtet. Nach der Belichtung wird durch Eindrücken des Beutels die Monobadflüssigkeit (kombinierter Entwickler und Fixierer) in die Kammer mit dem Film geschoben. Nach etwa einer Minute Entwicklungszeit wird die Hülle geöffnet und der Film entnommen. Nach der Entwicklung sind die belichteten Stellen des Films als Schwärzungen auf dem Film zu erkennen.

Artefakte und Untergrund

Der Entwicklungsprozess der Röntgenfilme führt unter Umständen zur Entstehung von Artefakten (vgl. [63]), die auch in dieser Arbeit mehrfach beobachtet wurden. Diese (vgl. Abbildung 3.9) sind auf unzureichendes Verteilen der Entwicklerflüssigkeit (dunkle Flächen) oder auf unzureichendes Spülen nach Entnahme der Filme (gelbliche Verfärbungen) zurückzuführen.

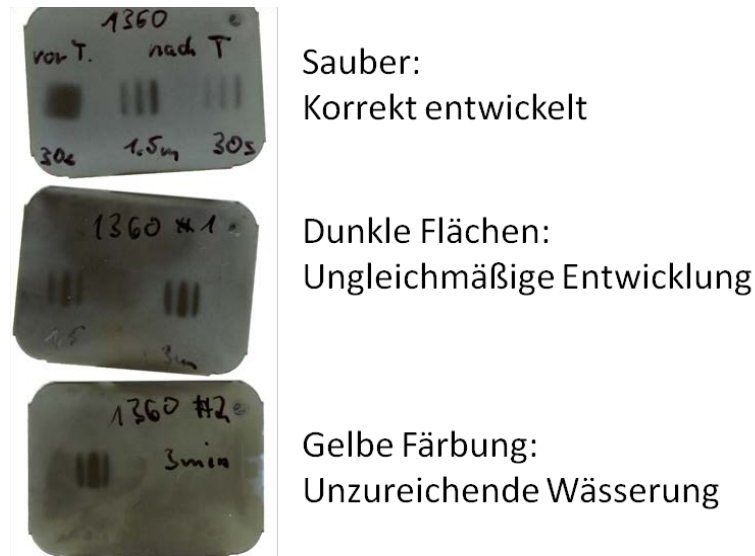


Abbildung 3.9: Exemplarische Autoradiogramme eines mit ^{111}Ag dotierten CdTe-Kristalls. Dabei zeigen die beiden unteren Aufnahmen die möglichen Artefakte, die bei fehlerhaftem Entwickeln entstehen.

Weiterhin kann eine zu lange Belichtungszeit zu einer gleichmäßigen Untergrundschwärzung führen, was den Kontrast der Autoradiogramme beeinträchtigt und die Auswertung erschwert. In den Autoradiogrammen zu den in Kapitel 4 vorgestellten Experimenten können die tatsächlich belichteten Bereiche aufgrund der bekannten Symmetrie der Verteilung der radioaktiven Atome meist von Artefakten unterschieden werden. Allerdings war eine quantitative Analyse der Autoradiogramme bei dem verwendeten Verfahren nicht möglich.

Elektronenreichweite

Das Spektrum der kinetischen Energie der beim β^- -Zerfall von ^{111}Ag emittierten Elektronen reicht von 0 bis 1037 keV [64], das Intensitätsmaximum liegt bei ca. 350 keV [64]. Beim Durchgang der Elektronen durch den CdTe-Kristall und die Hülle des Films verlieren diese kinetische Energie, wobei der Energieverlust pro Weglänge energieabhängig ist. Eine Berechnung der Elektronenreichweite nach ESTAR [65] in CdTe ergibt für eine kinetische Energie von 350 keV mehr als 300 μm . Elektronen mit der Endpunktsenergie (ca. 1 MeV) haben sogar eine Reichweite von mehr als 1,2 mm. Es ist jedoch nicht bekannt, bei welcher Energie die Empfindlichkeit des Films maximal ist. Eine sinnvolle Abschätzung aus welcher Kristalltiefe der wesentliche Beitrag zur Belichtung des Films durch die Elektronen stammt, ist auf diese Weise nicht möglich.

Eine Abschätzung, aus welchen Kristalltiefen Elektronen noch signifikant zur Belichtung des Films beitragen, lässt sich aus den experimentellen Daten aus Kapitel 4 gewinnen. Das Tiefenprofil aus Abbildung 4.3 zeigt das Konzentrationsmaximum in einer Tiefe von ca. 320 μm . Wie in Kapitel 4 näher ausgeführt wird, ist dieses Konzentrationsmaximum

aber bereits im Autoradiogramm bei einer Tiefe von 218 μm zu beobachten. Es ist also davon auszugehen, dass bei jeder Aufnahme aus einer bestimmten Tiefe auch Elektronen aus tieferen Schichten bis ca. 100 μm zur Belichtung beitragen. In Kapitel 4 wird bei der Beschreibung der Autoradiogramme der Begriff „oberflächennahe Ag-Atome“ verwendet. Damit sind die Ag-Atome gemeint, die wesentlich zur Schwärzung des Films beitragen. Diese können aber aus einer Tiefe von bis zu 100 μm stammen.

Bearbeitung der Aufnahmen

Die entwickelten Filme wurden zunächst mit einem Flachbettscanner eingescannt. Die einzelnen Aufnahmen anschließend vergrößert, ausgeschnitten und in jeder Aufnahme Intensität, Helligkeit und Kontrast so bearbeitet, dass belichtete Bereiche möglichst klar zu erkennen und von Entwicklungsfehlern und Untergrund zu unterscheiden waren. Im Anschluss wurden die Position des Kristalls und der Bereich des aufgedampften Metallfilms eingezeichnet. (Vgl. Abbildungen 4.3-4.5).

Eine quantitative Bestimmung der lateralen Ag-Konzentration anhand der Autoradiogramme lässt sich mit dem verwendeten einfachen experimentellen Aufbau nicht erreichen. Ein Autoradiogramm erfasst die laterale (x-y-Ebene) Verteilung der radioaktiven Ag-Atome integriert über eine Tiefe z von ca. 100 μm . Werden diese Messungen in unterschiedlichen Kristalltiefen durchgeführt, so entsteht zusammen mit dem Konzentrationsprofil eine qualitative Information über die tiefenabhängige laterale Struktur der Ag-Konzentration.

4 Laterale Strukturen von Ag-Diffusionsprofilen in CdTe

Wird eine ebene, homogene Oberfläche eines Kristalls homogen dotiert, so entsteht nach dem Diffusionstempern ein Konzentrationsprofil, das in jeder Tiefe des Kristalls lateral - d.h. parallel zur Oberfläche - homogen ist. Da aber in CdTe durch das Aufdampfen von Metallfilmen auf die Kristalloberfläche nach der Dotierung mit Ag das Diffusionsverhalten der Ag-Atome deutlich verändert wird, sollte es möglich sein, trotz lateral homogener Implantation von ^{111}Ag ein Konzentrationsprofil zu erzeugen, das in der Tiefe des CdTe-Kristalls eine lateral inhomogene Struktur bildet. Erforderlich dafür wäre z.B. ein strukturierter Metallfilm, d.h. ein Metallfilm, der nicht die gesamte implantierte Fläche abdeckt.

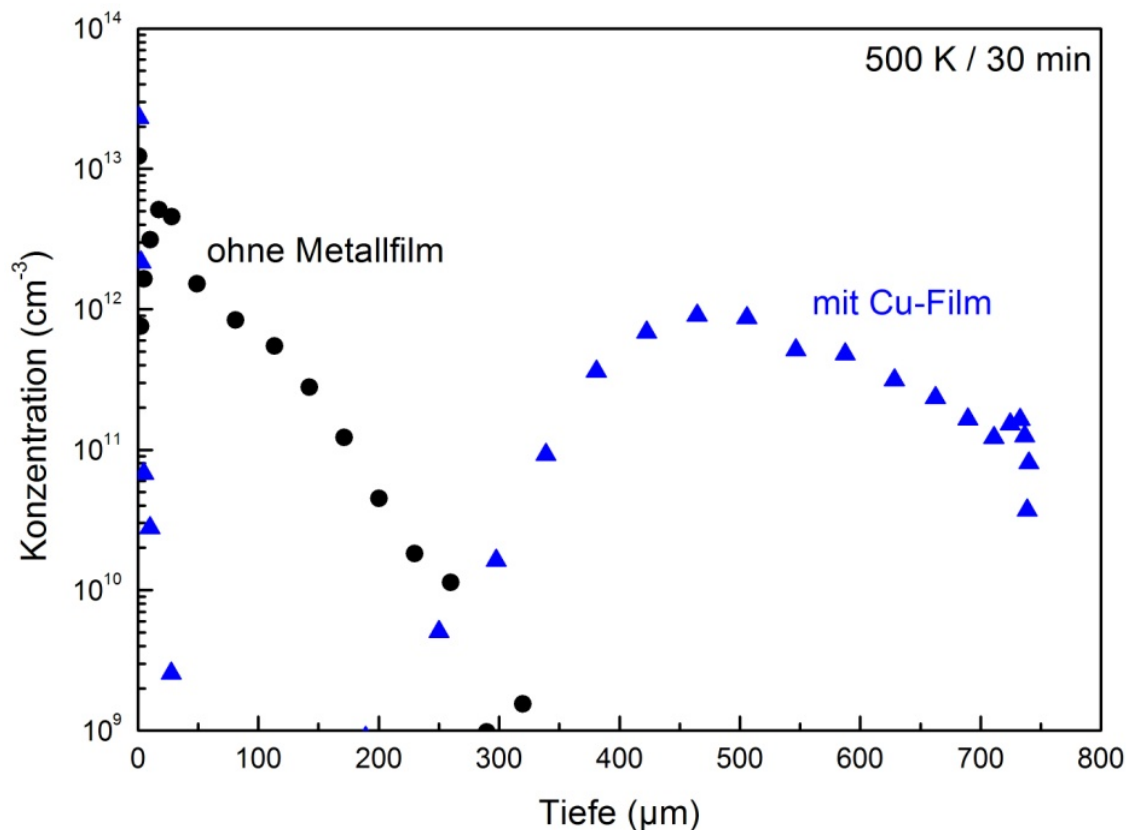


Abbildung 4.1: Vergleich zweier Experimente ohne (schwarze Punkte) und mit (blaue Dreiecke) aufgedampftem Cu-Film, bei sonst gleichen Diffusionsbedingungen (500 K, 30 min). Das Profil mit aufgedampftem Cu-Film ist um ca. 400 μm ins Kristallinnere verschoben [18].

Wie in Kap. 2.6.2 beschrieben, bewirkt das homogene Bedampfen eines Te-reichen und mit Ag implantierten CdTe-Kristalls mit einem Metallfilm auf die Implantationsoberfläche, ein in die Tiefe des Kristalls verschobenes Konzentrationsprofil nach dem Diffusionstempern [9, 18]. Im Fall eines aufgedampften Cu-Films kann, abhängig von Temperatur und Dauer des Diffusionsprozesses, eine Verschiebung des Konzentrationsprofils

um einige 100 μm erreicht werden. Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich zweier Experimente, wobei einer der beiden Kristalle (blaue Dreiecke) mit einem ca. 30 nm dicken Cu-Film bedampft wurde und der andere nicht (schwarze Punkte) [18]. In beiden Kristallen, wie auch in weiteren Experimenten, ist offensichtlich ein Teil der implantierten ^{111}Ag Atome an der Oberfläche verblieben, was jedoch für die folgenden Betrachtungen nicht von Interesse ist. Dabei ist mit "Oberfläche" ein Bereich zwischen 0 μm und 5-20 μm gemeint. In beiden Fällen wurde der Kristall für 30 min bei 500 K getempert. Während ohne zuvor aufgedampften Metallfilm ein gewöhnliches Konzentrationsprofil beobachtet wird, ist das Konzentrationsprofil in der bedampften Probe um ca. 450 μm in das Kristallinnere verschoben. Wäre nur ein Teil der Oberfläche mit Cu bedampft, könnte man erwarten, dass das gemessene Profil sich aus den flächengewichteten Anteilen beider Profile zusammensetzt.

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden mit Te-reichen CdTe-Kristallen, bei einseitiger Implantation des Radiotracers ^{111}Ag bei Tiefe 0 μm und bei gleichen Diffusionsbedingungen (450 K, 30 min) durchgeführt. Die strukturierten, ca. 30 nm dicken Cu-Filme wurden jeweils nach Implantation des Tracers aber vor dem Tempern aufgedampft. Die Messunsicherheit ist in den folgenden Konzentrationsprofilen kleiner als die Dicke der Messpunkte.

4.1 Halbseitig bedampfte Oberfläche

Abbildung 4.2 zeigt das Ag-Konzentrationstiefenprofil eines halbseitig mit Cu bedampften CdTe-Kristalls. In einer Kristalltiefe von $z = 25\text{-}100 \mu\text{m}$ fällt die Konzentration um etwa einen Faktor 3 ab, was verträglich mit dem Verlauf eines gewöhnlichen Diffusionsprofils wie in Abb. 4.1 ist. Zwischen 100 und 250 μm bleibt die Konzentration nahezu konstant und bei einer Tiefe von 250 μm steigt die Konzentration der Ag-Atome, das Konzentrationsmaximum liegt in einer Tiefe von 320 μm , wobei hier die Diffusionstemperatur um 50 K geringer ist als in den beiden Einzelexperimenten aus Abb. 4.1. Der Konzentrationsanstieg beträgt eine Größenordnung zwischen 250 und 320 μm und der konstante Konzentrationsverlauf zwischen 100 und 250 μm entspricht nicht genau einer einfachen Überlagerung beider Profile aus Abb. 4.1. Dennoch zeigt das gemessene Profil charakteristische Merkmale dieser beiden Experimente. Das Konzentrationstiefenprofil zeigt ein monoton fallendes ($z < 100 \mu\text{m}$) und ein in die Kristalltiefe verschobenes ($z > 250 \mu\text{m}$) Konzentrationsprofil. Die wesentlichen Merkmale der beiden Profile aus Abb. 4.1 werden hier in einem einzelnen Experiment reproduziert.

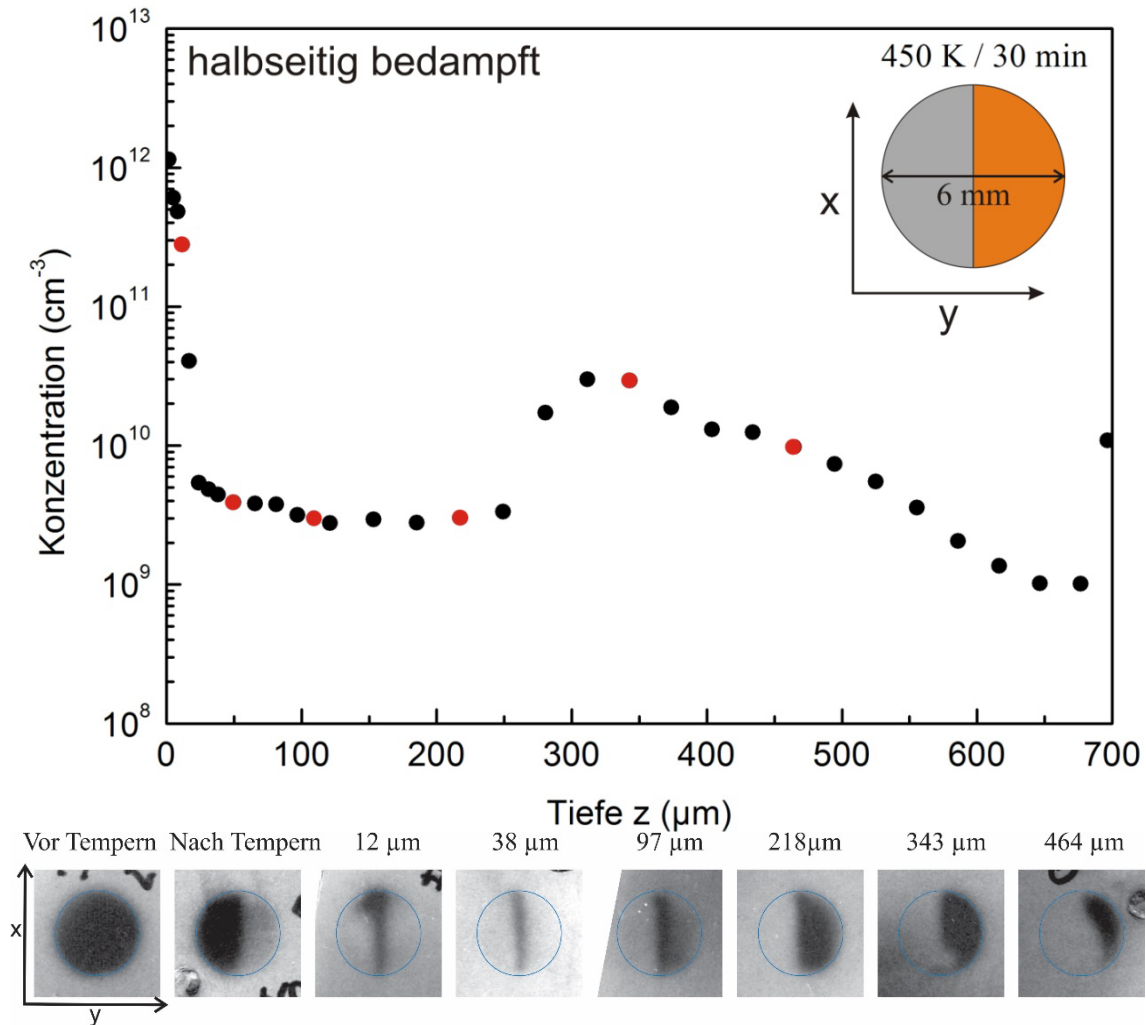


Abbildung 4.2: Ergebnis der Konzentrationsmessung eines halbseitig bedampften CdTe-Kristalls (Schema oben rechts). Die roten Messpunkte im Tiefenprofil zeigen die Positionen der Autoradiogramme, die unter dem Konzentrationsprofil abgebildet sind. Die blauen Kreise in den Autoradiogrammen markieren die Ausmaße des CdTe-Kristalls.

Unter dem Konzentrationstiefenprofil in Abb. 4.2 sind die Autoradiogramme aus unterschiedlichen Kristalltiefen (rot markierte Messpunkte im Tiefenprofil) dargestellt, die Kristallgröße ist als blauer Kreis in den Abbildungen eingezeichnet. Zum Vergleich wurden außerdem Autoradiogramme vor und nach dem Tempern aber vor der Sektionierung des Kristalls aufgenommen. Die Autoradiogramme zeigen vor dem Tempern eine homogene Verteilung der radioaktiven Ag-Atome über die Kristalloberfläche, nach dem Tempern jedoch einen deutlich größeren Anteil radioaktiver Ag-Atome unter dem nicht bedampften Teil. In größerer Tiefe ($z > 100 \mu\text{m}$) zeigt sich ein umgekehrtes Bild, hier ist der größere Anteil radioaktiver Ag-Atome unter dem bedampften Teil der Oberfläche zu finden. Dazwischen zeigen die Aufnahmen im Wesentlichen einen schmalen Steg aus Ag-Atomen an der lateralen Grenzlinie zwischen bedampfter und nicht bedampfter Oberfläche.

fläche. Die Beobachtung eines solchen Stegs lässt sich durch eine Überlagerung der beiden Profile aus Abb. 4.1 nicht erklären. Die Autoradiogramme „Nach Tempern“ und ab 218 μm Tiefe zeigen anhand der Ag-Verteilung die Struktur des aufgedampften Metallfilms.

Diese Beobachtungen konnten in den folgenden zwei Experimenten mit unterschiedlich strukturierten Metallfilmen reproduziert werden.

4.2 Weitere Metallfilmstrukturen: Kreis und zwei vertikale Streifen

Abbildung 4.3 zeigt das Tiefenprofil und die Autoradiogramme eines Kristalls, der mit einem kreisförmigem Cu-Film ($d=3\text{ mm}$) bedampft wurde und Abbildung 4.4 das Tiefenprofil und die Autoradiogramme eines mit zwei vertikalen (ca. 1,2 mm breiten) Cu-Streifen bedampften Kristalls. Schematisch dargestellt sind jeweils oben rechts in den Tiefenprofilen der Kristall und die Struktur des aufgedampften Cu-Films, in den Autoradiogrammen sind ebenfalls Kristall und Metallfilm markiert. In den Autoradiogrammen des Experiments mit Cu-Streifen ist zur besseren Orientierung zusätzlich unterhalb jeder Aufnahme die Position der Cu-Streifen in orange eingezeichnet.

Beide Tiefenprofile zeigen qualitativ denselben Verlauf. Auch hier entsteht in einer Tiefe von ca. 280 μm ein verschobenes Konzentrationsprofil. Auffällig ist, dass in beiden Fällen im Gegensatz zur halbseitig bedampften Probe (Abb. 4.2) in einer Tiefe von ca. 120-150 μm ein lokales Konzentrationsmaximum beobachtet wird. Die Konzentration ist dabei gegenüber dem lokalen Minimum bei ca. 50 μm (Kreis) bzw. 25 μm (Streifen) um einen Faktor 5 (Kreis) bzw. 10 (Streifen) erhöht. Dagegen liegt das Maximum des Ag-Profiles in allen 3 Fällen bei ca. 300 μm .

Zwar sind die Tiefenkonzentrationsprofile in beiden Experimenten sehr ähnlich, jedoch zeigt sich aufgrund der unterschiedlichen Strukturen der aufgedampften Metallfilme eine unterschiedliche laterale Ag-Verteilung in den Autoradiogrammen. Vor dem Tempern zeigen die Autoradiogramme beider Kristalle eine homogene Verteilung der Ag-Atome. In den Aufnahmen „Nach Tempern“ ist zu beobachten, dass, wie auch bei der halbseitig bedampften Probe, die Ag-Atome überwiegend unterhalb des nicht bedampften Bereichs zu finden sind. Ab einer Tiefe von ca. 160 μm befindet sich das Ag wiederum überwiegend unterhalb der bedampften Flächen.

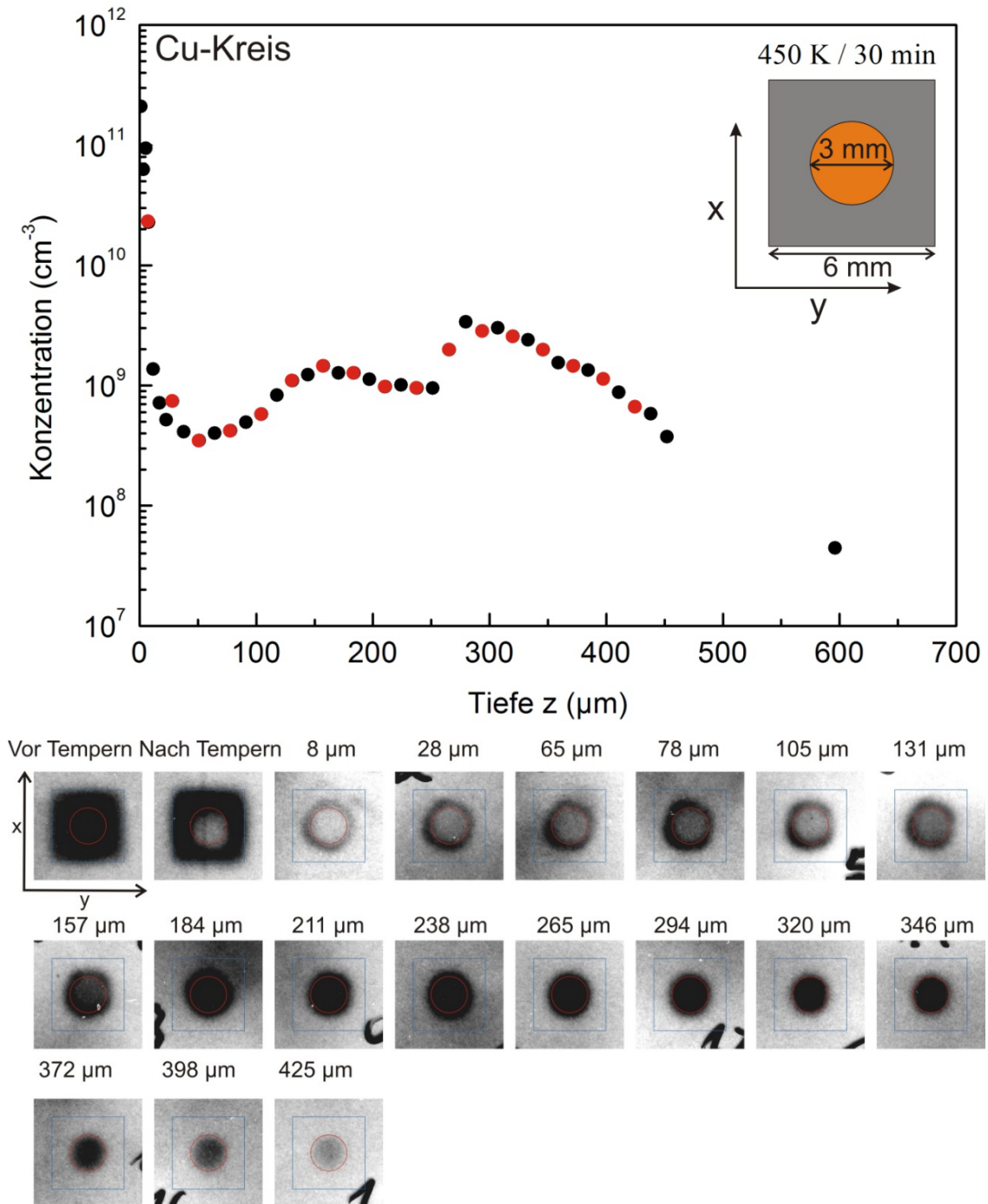


Abbildung 4.3: Ag-Tiefenprofil und Autoradiogramme eines mit ^{111}Ag implantierten Te-reichen CdTe-Kristalls nach Aufdampfen eines Cu-Kreises (schematisch oben rechts) und folgendem Tempern bei 450 K für 30 min. Die roten Punkte zeigen die Position der Autoradiogramme (unten dargestellt). In den Autoradiogrammen sind zur besseren Veranschaulichung die Abmessungen des Kristalls (blaues Quadrat) und der bedampften Fläche (oranjer Kreis) eingezeichnet.

In Übereinstimmung mit dem Experiment in Abb. 4.2 zeigen in den beiden Experimenten (Abb. 4.3 und 4.4) die Autoradiogramme bis zu einer Tiefe von ca. 200 μm eine erhöhte Ag-Konzentration entlang der Grenzlinien der aufgedampften Metallfilme. Im Fall des

mit einem Cu-Kreis bedampften Kristalls (Abb. 4.3) zeigen die Autoradiogramme dementsprechend eine ringförmige Struktur, die bis in eine Tiefe von 157 μm gut sichtbar ist.

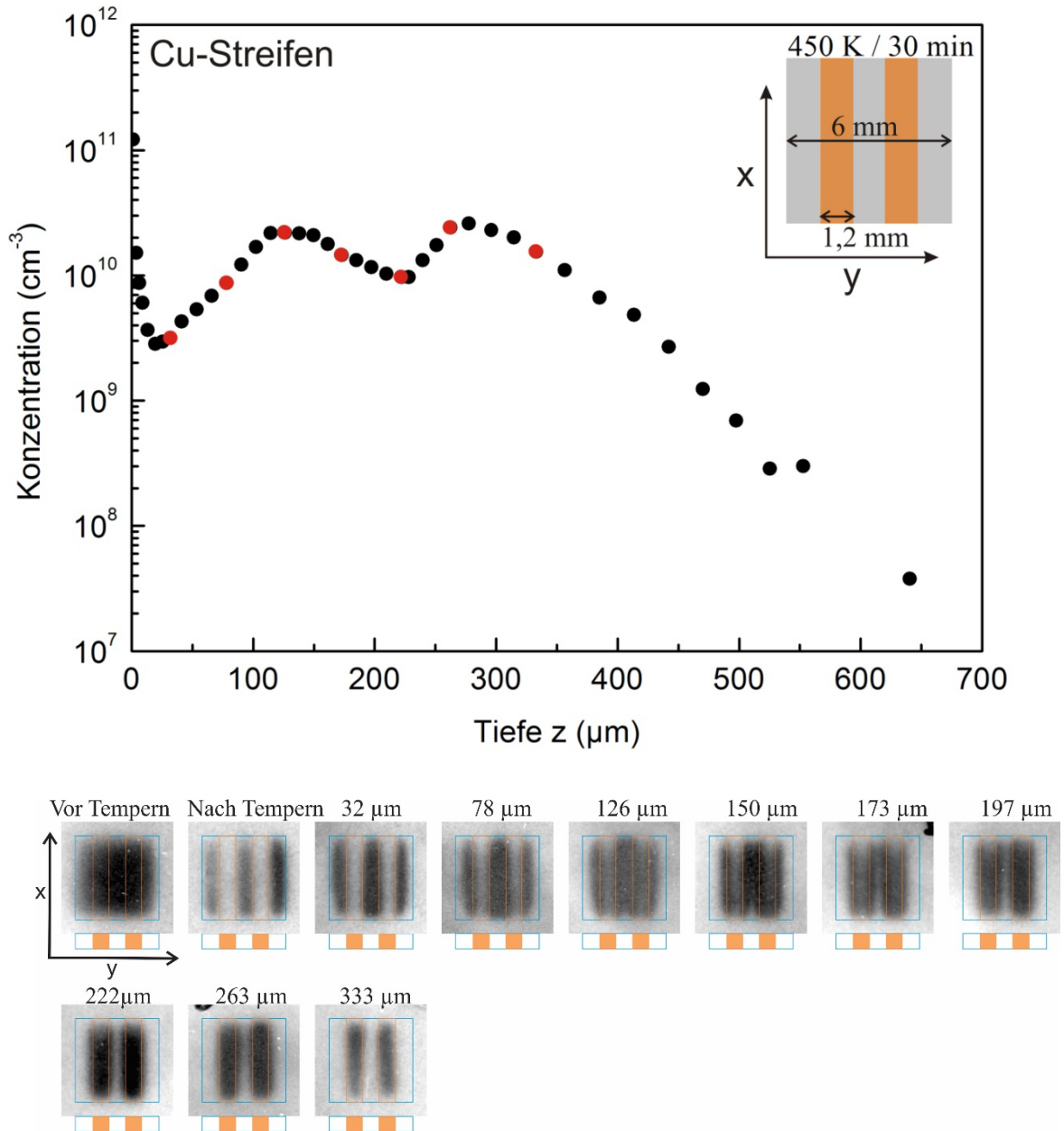


Abbildung 4.4: Ag-Tiefenprofil und Autoradiogramme eines mit 2 Cu-Streifen bedampften Kristalls (schematische Darstellung oben rechts). Die Tiefen aus denen die Autoradiogramme stammen sind im Tiefenprofil als rote Punkte eingezeichnet. In den Autoradiogrammen sind zur besseren Veranschaulichung die Abmessungen des Kristalls (blaues Quadrat) und der bedampften Fläche (oranger Kreis) eingezeichnet. Zusätzlich sind unter jedem Autoradiogramm die Positionen der Cu-Streifen markiert.

Eine genauere Analyse zeigt, dass der Ring zunächst nur außerhalb der bedampften Fläche liegt, mit zunehmender Tiefe jedoch etwas kleiner wird und ab einer Tiefe von ca. 100 μm sich auch teilweise unter die bedampfte Fläche erstreckt. Ähnliches lässt sich an dem Kristall beobachten, der mit zwei Cu-Streifen bedampft wurde (Abb. 4.4). Die den Grenzlinien entsprechenden vier Linien werden jedoch erst ab einer Tiefe von ca. 80 μm

beobachtet und bleiben bis zu einer Tiefe von ca. 200 μm sichtbar. Auch hier befinden sich diese schmalen Streifen zunächst außerhalb der markierten Positionen der aufgedampften Cu-Filme und dehnen sich mit zunehmender Kristalltiefe auch unter die bedampfte Fläche aus.

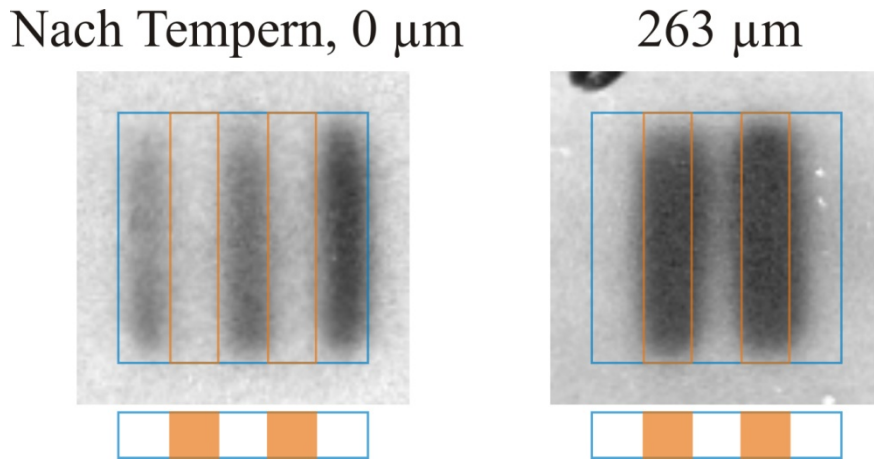


Abbildung 4.5: Vergrößerung der Autoradiogramme nach Tempern an der Oberfläche und in 263 μm Tiefe des mit 2 vertikalen Cu-Streifen bedampften CdTe-Kristalls. Das blaue Quadrat markiert die Ausdehnung des Kristalls, die orangen Linien zeigen die Positionen der aufgedampften Cu-Streifen. Unter den Autoradiogrammen ist zusätzlich die Position der Cu-Streifen markiert. Bei 0 μm Tiefe befindet sich der Großteil der Ag-Atome unter den nicht bedampften Teilen der Oberfläche, bei 263 μm unter den bedampften.

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch zwei vergrößerte Aufnahmen der Autoradiogramme aus Abb. 4.4: direkt nach Tempern (0 μm Tiefe) und aus einer Tiefe von 263 μm . Dies verdeutlicht, dass die Ag-Verteilung die Geometrie der aufgedampften Cu-Filme abbildet. Die Aufnahme in 0 μm Tiefe „Nach Tempern“ zeigt, dass sich der überwiegende Teil der oberflächennahen Ag-Atome unterhalb der nicht bedampften Oberfläche befindet. Das in die Kristalltiefe verschobene Profil zeigt sich im Autoradiogramm aus 263 μm Tiefe, wo die radioaktiven Ag-Atome überwiegend unterhalb der aufgedampften Cu-Filme nachgewiesen werden.

Die beiden Experimente (Abb. 4.3 und 4.4) zeigen im Konzentrationstiefenprofil die verschobenen Profiltile in Tiefen $z > 250 \mu\text{m}$. Die laterale Ag-Verteilung gibt in den Autoradiogrammen die Struktur des aufgedampften Metallfilms wieder. Auch in diesen Experimenten entsteht ein Steg (ringförmige Ag-Verteilung bzw. vier Streifen) aus Ag-Atomen an der lateralen Grenzlinie zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche. Ungeklärt ist die Ursache für die Entstehung der lokalen Konzentrationsmaxima in ca. 150 μm Tiefe in den Tiefenprofilen. Die Ursache der in den Autoradiogrammen an den Grenzlinien zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche erhöhten Ag-Konzentration könnte auf eine laterale Diffusionskomponente der Ag-

Atome zurückzuführen sein. Dies soll im Rahmen einer Simulation der Diffusionsprofile überprüft werden.

4.3 Diskussion

Die Tiefenprofile der in Kapitel 4.1 und 4.2 vorgestellten Experimente zeigen die wesentlichen Merkmale der in Abbildung 4.1 vorgestellten Einzelexperimente, lassen sich aber nicht mit der vereinfachenden Annahme, dass die Tiefenprofile aus einer Überlagerung dieser beiden Einzelexperimente hervorgehen, beschreiben. Der Anstieg der Konzentration des verschobenen Profils fällt deutlich geringer aus, als die vereinfachende Annahme vermuten ließe, ebenso wäre die Abwesenheit eines lokalen Konzentrationsmaximums, wie in den in Kapitel 4.2 vorgestellten Experimenten beobachtet, zu erwarten. Die einfache Annahme einer Überlagerung der Tiefenprofile, wie in Abb. 4.1 gezeigt, erklärt aber bereits den am meisten hervorstechenden Effekt, dass in den Autoradiogrammen „Nach Tempern“ die Ag-Atome in 0 μm Tiefe unterhalb der nicht bedampften Flächen nachgewiesen werden, während sich in größeren Tiefen ($>200 \mu\text{m}$) die Ag-Atome unterhalb des aufgedampften Metallfilms befinden.

Als zusätzlichen, sehr ausgeprägten Effekt, zeigen die Autoradiogramme für Tiefen $z < 200 \mu\text{m}$ einen Steg aus Ag-Atomen, der unterhalb der Grenzlinien zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche liegt. Die Annahme, dass eine laterale Diffusionskomponente der Ag_i und Cd_i Atome die Entstehung dieser Stege erklären kann, soll im Folgenden durch eine Simulationsrechnung geprüft werden.

4.3.1 Simulation mit lateraler Diffusionskomponente

Da die Grenzlinien der aufgedampften Strukturen Translations- (Streifen, Halbkreis) oder Rotationssymmetrie (Kreis) aufweisen, ist es hinreichend, ein zweidimensionales Diffusionsmodell zu verwenden. Hierbei geht eine Diffusionsrichtung (z) in die Tiefe des Kristalls, die zweite (y) parallel zur Oberfläche. Aufgrund der kubischen Symmetrie des CdTe-Kristalls sind die Diffusionskoeffizienten in z - und y -Richtung sowohl für Ag_i als auch für Cd_i gleich. Die Grundlagen der Simulation mit den vorliegenden Randbedingungen sind in Kapitel 2.7 beschrieben.

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis der Simulation des Experiments mit zwei aufgedampften Cu-Streifen. Dargestellt ist in 4.6a eine Aufsicht der Ag-Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit von Tiefe z und Breite y des Kristalls. Abb. 4.6b zeigt das entsprechende Höhenlinienprofil und 4.6c die über die Kristallbreite y integrierte Ag-Konzentration in

Abhängigkeit der Tiefe z . Diese Darstellung entspricht dem gemessenen Konzentrations-tiefenprofil. Der bedampfte Anteil der Oberfläche befindet sich bei $z = 0$ und reicht von $y = 1,2$ mm bis $y = 2,4$ mm sowie von $y = 3,6$ mm bis $y = 4,8$ mm.

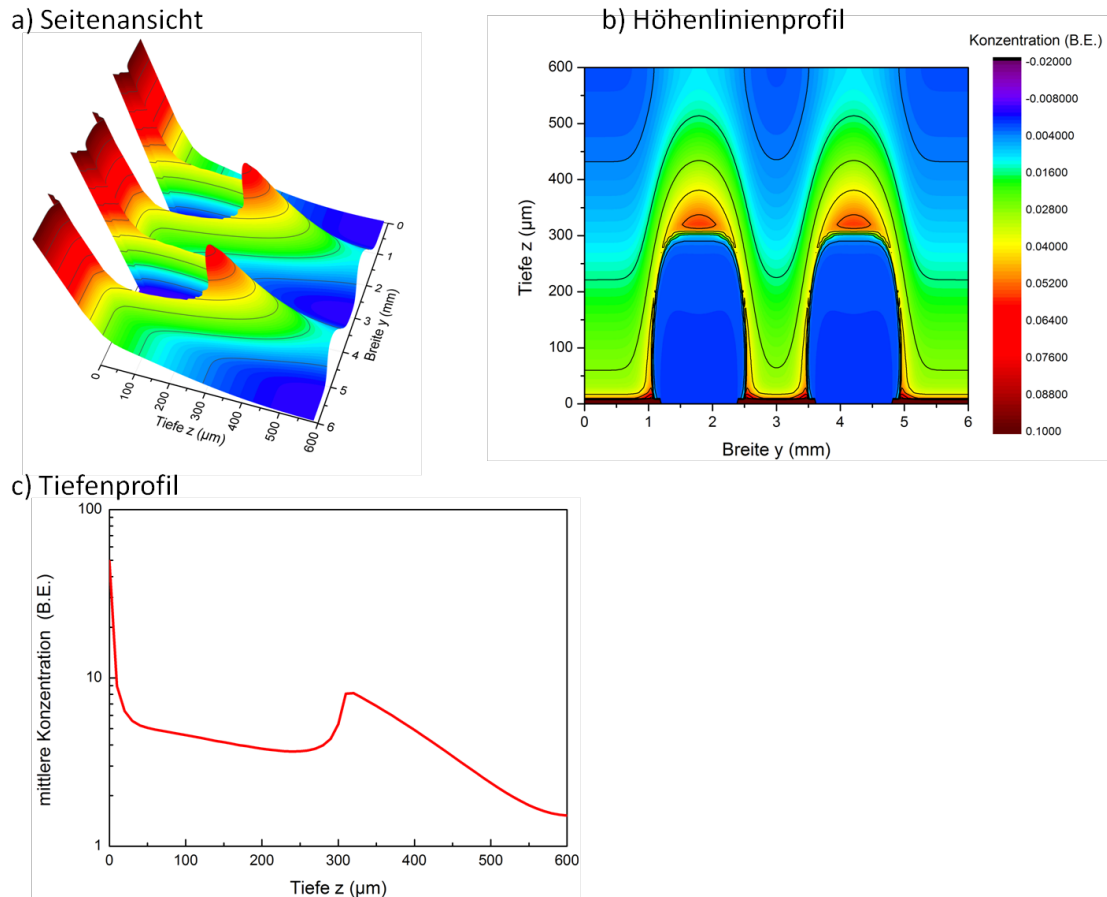


Abbildung 4.6: Simulation der Ag-Diffusion in Te-reichem CdTe mit aufgedampften Cu-Streifen auf der homogen dotierten Oberfläche. a) Numerisch simulierte Ag-Konzentration in Abhängigkeit von Tiefe und Breite des Kristalls, b) Höhenlinienprofil, c) integrierte Konzentration über die Kristallbreite y in Abhängigkeit der Tiefe z . Diese Darstellung entspricht dem gemessenen Tiefenprofil in einem Diffusionsexperiment.

Die Simulation ergibt einen etwa 250-mal größeren Diffusionskoeffizienten für die Ag-Atome als für die Cd-Atome (entspricht $1-D^* \approx 7,9 \times 10^{-6}$). Dies ist konsistent mit den Beobachtungen in unterschiedlichen Uphill-Diffusionsprofilen (z.B. Abb. 5.1a, und in [8, 9, 10]), da im Vergleich zu den intrinsischen Defekten die Ag-Atome schnell diffundieren müssen, um das Profil der Stöchiometrieabweichung abbilden zu können. Die Ag-Atome werden in Cd-reichen Bereichen des Kristalls hauptsächlich interstitiell eingebaut, in den Te-reichen Bereichen des Kristalls liegen die Ag-Atome hauptsächlich substitutionell vor. In der Simulation aus Abbildung 4.6 wurde als Wert für den freien Parameter $k^* = 20,08$ verwendet.

Die Abbildungen a) und b) zeigen in Richtung der Tiefe z eine geringe Ag-Konzentration unterhalb der bedampften Bereiche bis ca. $290 \mu\text{m}$. Es folgt ein starker Anstieg der lokalen Ag-Konzentration um bis zu einer Größenordnung. Unterhalb der nicht bedampften Bereiche ist ein monoton fallender Konzentrationsverlauf in Richtung der Tiefe z zu beobachten. Zwischen dem Maximum der Konzentration unterhalb der bedampften Teile der Oberfläche in ca. $320 \mu\text{m}$ Tiefe z und der hohen Ag-Konzentration an der dotierten Kristalloberfläche unterhalb der nicht bedampften Flächen verläuft ein schmaler Steg mit einer lokal erhöhten Ag-Konzentration.

Das über die x - y -Ebene integrierte Tiefenprofil (Abb. 4.6c) zeigt die hohe Ag-Konzentration in der Nähe der implantierten Oberfläche bis ca. $30 \mu\text{m}$ Tiefe, gefolgt von einem leicht fallenden Konzentrationsverlauf bis $250 \mu\text{m}$ und dem nachfolgenden verschobenen Ag-Konzentrationsprofil. Aufgrund der Normierbarkeit des zu lösenden Gleichungssystems beinhaltet die Simulation keine unabhängige Tiefeninformation. Das Maximum des simulierten Profils wurde deshalb den experimentellen Daten entsprechend auf $320 \mu\text{m}$ gesetzt, die übrigen Tiefenangaben ergeben sich als Folge daraus.

Damit gibt die Simulation der Diffusion der Cd- und Ag-Atome mit lateraler Diffusionskomponente die wesentlichen Ergebnisse in den Autoradiogrammen wieder: Ein positives bzw. negatives Abbild der jeweiligen Filmstrukturen Halbkreis, Kreis und Streifen, sowie die Ausbildung von Stegen. Wie in den Autoradiogrammen beobachtet, ist die Struktur der aufgedampften Filme auch im Verlauf der Ag-Verteilung der Simulation zu erkennen. Die Simulation zeigt einen monoton fallenden und einen verschobenen Profilteil in den entsprechenden Abschnitten des Kristalls. Die Entstehung des schmalen Stegs hoher Ag-Konzentration in der Nähe der Grenze zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche wird durch die Simulation für den Zwischenbereich in Tiefen zwischen ca. 10 und $300 \mu\text{m}$ wiedergegeben.

Wie bereits in J. Kronenberg [9] gezeigt worden ist gilt, dass im Fall einer homogen bedampften Oberfläche eine Cd-Quelle an der Grenzfläche zwischen Metall und CdTe-Kristall entsteht, von der aus die Cd-Atome während des Temperns in die Tiefe z des Kristalls diffundieren. Durch die eindringenden Cd-Atome wird die Stöchiometrieabweichung der ursprünglich Te-reichen Kristalle verändert, der betroffene Tiefenbereich in dem dies geschieht ist abhängig von den Diffusionsbedingungen. Die gleichzeitig eindiffundierenden Ag-Atome bilden das Profil der Stöchiometrieabweichung ab. Abhängig von den Diffusionsbedingungen entsteht in einem bestimmten Abstand zur Cd-Quelle ein Maximum der Ag-Konzentration. Liegen strukturierte Metallfilme vor, reicht die Betrachtung der Richtung der Diffusion in die Kristalltiefe z nicht mehr aus, da die vorliegenden Defekte auch in die lateralen Richtungen x und y diffundieren. Dies wird in der Simulation berücksichtigt und es entstehen in der lateralen y -Richtung in der Nähe der Grenzlinien lokale Ag-Konzentrationsmaxima. Die Ausbreitung dieser lokalen Maxima

in z-Richtung entspricht den Stegen, die in den Autoradiogrammen (Abb. 4.2 - 4.4) beobachtet werden.

Während das simulierte Tiefenprofil die wesentlichen Beobachtungen der gemessenen Profile gut wiedergibt, wird das lokale Konzentrationsmaximum im Tiefenprofil bei $150\ \mu\text{m}$, das in den in Kapitel 4.2 dargestellten Experimenten beobachtet wurde, in der Simulation nicht wiedergegeben. Es ist zu vermuten, dass es dafür eine andere Ursache als die Querdiffusion geben muss. Tatsächlich geben die Autoradiogramme weitere Hinweise auf die mögliche Ursache für dieses zusätzliche Konzentrationsmaximum.

4.3.2 Inhomogenitäten und lokale Konzentrationsmaxima der Tiefenprofile

In den Autoradiogrammen sind inhomogene unterschiedlich belichtete Bereiche zu erkennen. Solche Beobachtungen finden sich in Autoradiogrammen aller (Abb. 4.2-4.4) und sind exemplarisch in Abbildung 4.7 vergrößert dargestellt. Diese unterschiedlich belichteten Bereiche stellen eindeutig keine Artefakte des Entwicklungsprozesses dar (vgl. Kap. 3.5.2).

Abbildung 4.7a zeigt drei Autoradiogramme des halbseitig mit Cu-Film bedampften Kristalls aus Abb. 4.2. Im oberen Bildbereich des Autoradiogramms aus $12\ \mu\text{m}$ Tiefe (rote Markierung) sind Ag-Atome zu beobachten, die links der Grenzlinie unter dem nicht bedampften Teil der Oberfläche lokalisiert sind. Ein lateral gleichmäßig fortgeschrittenes Profil würde in diesem Autoradiogramm lediglich den Steg an der Grenzlinie zwischen bedampfter und nicht bedampfter Fläche, also einen schmalen vertikalen Streifen aus Ag-Atomen zeigen. In den Autoradiogrammen aus 343 und $464\ \mu\text{m}$ Tiefe wird eine homogene Fläche (in Form eines Halbkreises) von radioaktiven Ag-Atomen unter dem Metallfilm erwartet, beobachtet wird jedoch ein Bereich (blau markiert) im unteren rechten Teil der Aufnahme, in dem deutlich weniger Ag-Atome nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass es auch unter Oberflächenabschnitten, die homogen erscheinen, Bereiche geben kann, in denen die Ag-Atome mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die Tiefe des Kristalls diffundieren. Es müssen inhomogene Eigenschaften des Kristalls vorliegen, die nicht offensichtlich erkennbar sind. Diese Inhomogenitäten können sowohl im Inneren des Kristalls als auch an der Oberfläche bzw. Grenzfläche zum aufgedampften Metallfilm vorliegen.

In Abbildung 4.7b zeigen sich in Tiefen von 150 und $173\ \mu\text{m}$ Hinweise auf eine mögliche Inhomogenität des Kristalls in den vier Streifen, die den Grenzlinien zwischen bedampfter und nicht bedampfter Oberfläche bedingt durch die zwei parallelen Cu-Streifen entsprechen. Die Autoradiogramme zeigen keinen parallelen Verlauf der Streifen, sondern

die Ausbildung einer V-förmigen Struktur, wobei die Ag-Atome im oberen Teil der Bilder weiter auseinander liegen als in den unteren Bereichen. Die Aufnahme aus einer Tiefe von 333 μm zeigt weniger Ag-Atome im unteren Teil des linken Streifens (blau markiert). Die Aufnahme nach dem Tempern in 0 μm Tiefe zeigt deutlich eine nicht homogene Verteilung der Ag-Atome in den drei Streifen. Von links nach rechts nimmt die Menge der nachgewiesenen radioaktiven Ag-Atome zu.

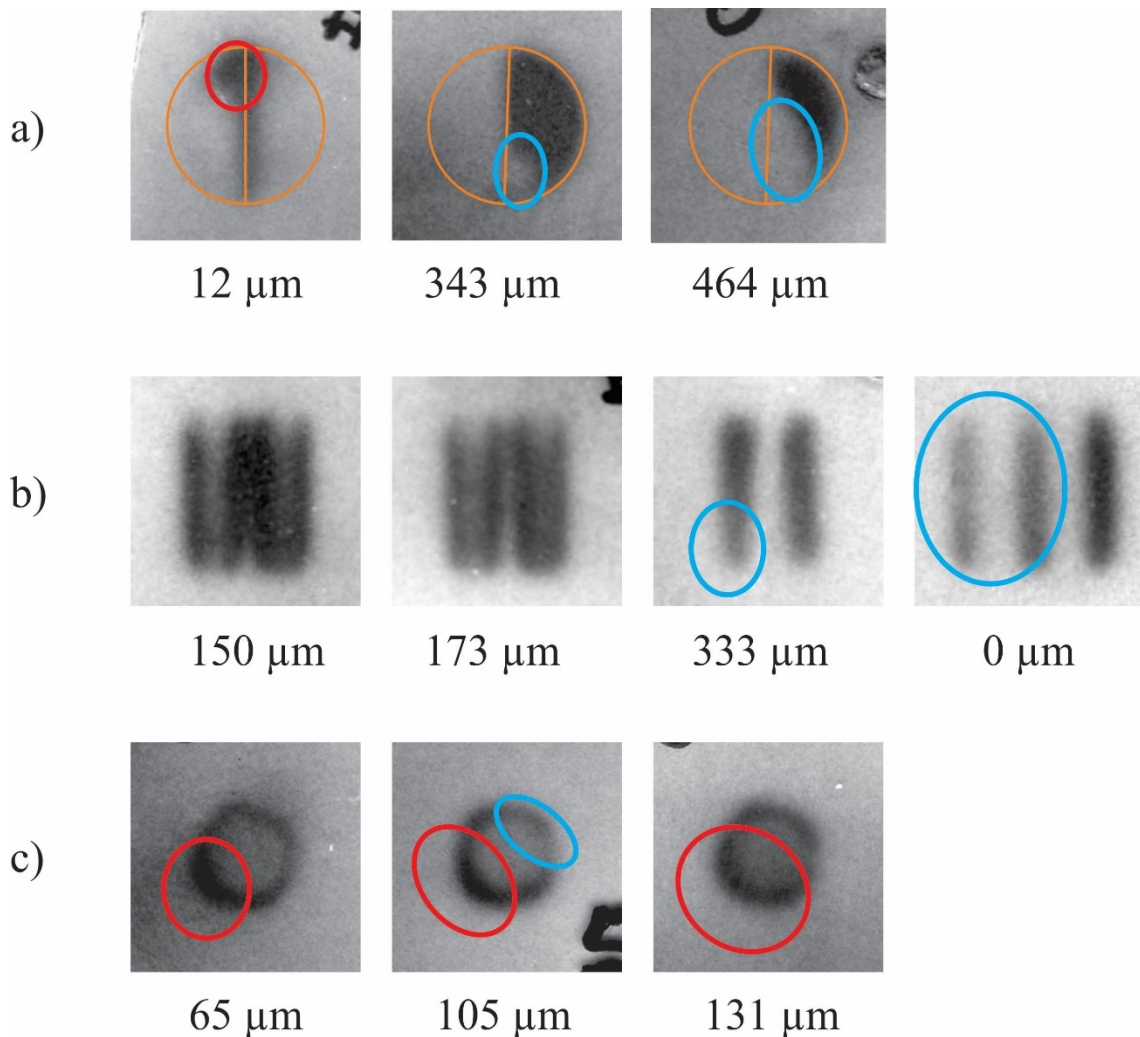


Abbildung 4.7: Auffälligkeiten in den Autoradiogrammen in a) der halbseitig mit Cu bedeckten Probe, b) der mit 2 Streifen bedampften Probe und c) der kreisförmig bedampften Probe. Rote Kreise markieren Flächen an denen mehr Ag-Atome in Oberflächennähe nachgewiesen werden als erwartet, blaue Kreise markieren Flächen mit einer geringeren Menge von Ag-Atomen als erwartet. In Abbildung a) ist in orange der Umriss des Kristalls eingezeichnet, der rechte Halbkreis stellt den bedampften Teil der Kristalloberfläche dar.

Abbildung 4.7c zeigt Hinweise auf Inhomogenitäten auch in der ringförmigen Struktur in Tiefen von 65 bis 131 μm . Zu erwarten wäre in den jeweiligen Autoradiogrammen eine homogene Schwärzung des Rings, es liegen aber deutliche Unterschiede zwischen dem unteren linken Bereich (dunkler) und dem oberen rechten Bereich des Rings vor.

Liegen unter den bedampften Teilen der Oberfläche Bereiche vor, in denen die Ag-Atome unterschiedlich schnell in die Tiefe diffundieren, könnte dies dazu führen, dass zwei (oder mehr) verschobene Profilateile vorliegen, die in unterschiedlicher Tiefe lokalisiert sind, was sich dann in einem zusätzlichen Konzentrationsmaximum, wie in den Experimenten aus Kapitel 4.2 beobachtet, zeigt. Einen direkten Hinweis auf die Ursache solch inhomogener Diffusionseigenschaften liefern vorliegenden Daten allerdings nicht.

Eine mögliche Erklärung könnte eine inhomogene Haftung des aufgedampften Metallfilms liefern, da damit auch eine entsprechend inhomogene Quellstärke der an der Grenzschicht entstehenden Cd-Quelle zu erwarten wäre. Dies würde auch die Position des Ag-Konzentrationsmaximums im Tiefenprofil beeinflussen. In Frage kommen aber auch Inhomogenitäten des Volumenkristalls, wie z.B. Versetzungen oder Te- und Cd-Einschlüsse. Dies könnte zu einer lokal unterschiedlich starken Eindiffusion der Cd- und Ag-Atome führen. Folglich könnten auch auf diese Weise parallel zwei (oder mehr) verschobene Diffusionsprofile entstehen und somit zusätzliche Konzentrationsmaxima erzeugen. Dies müsste prinzipiell auch in Kristallen mit homogen bedampfter Oberfläche möglich sein, was in den Experimenten in Abbildung 4.1 allerdings nicht beobachtet wurde.

4.4 Quantitative Bestimmung der Ag-Konzentration entlang einer lateralen Richtung

Zur quantitativen Bestimmung des Verlaufs der Ag-Konzentration entlang einer lateralen Richtung y wird ein CdTe-Kristall mit einer implantierten Oberfläche zunächst mit zwei parallelen Cu-Streifen bedampft. Nach dem Tempern wird der Kristall in einem ersten Schritt von der implantierten Oberfläche aus in z -Richtung geschliffen, bis der monoton fallende Anteil des Profils nahe der implantierten Oberfläche (hier die ersten $40\ \mu\text{m}$) beseitigt ist. Im Anschluss wird der Kristall von einer Kante her in y -Richtung und zwar parallel zu den aufgedampften Streifen geschliffen. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4.8 schematisch abgebildet.

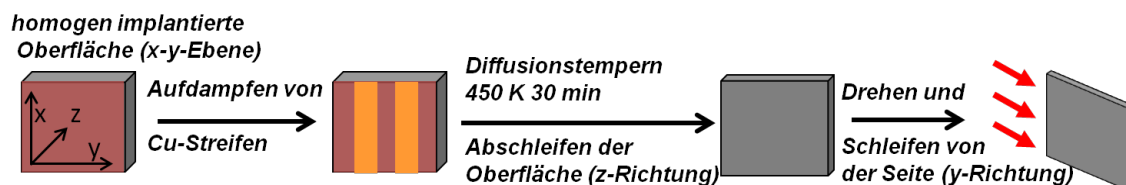


Abbildung 4.8: Schematischer Ablauf eines Experiments zur quantitativen Erfassung des lateralen Ag-Konzentrationsprofils nach Aufdampfen zweier Cu-Streifen (orange) und nachfolgendem Tempern bei $450\ \text{K}$. Nach dem Abschleifen (in z -Richtung) von ca. $40\ \mu\text{m}$ der implantierten Oberfläche (rote Färbung, x - y Ebene) wird der Kristall gedreht und parallel zur y -Richtung geschliffen.

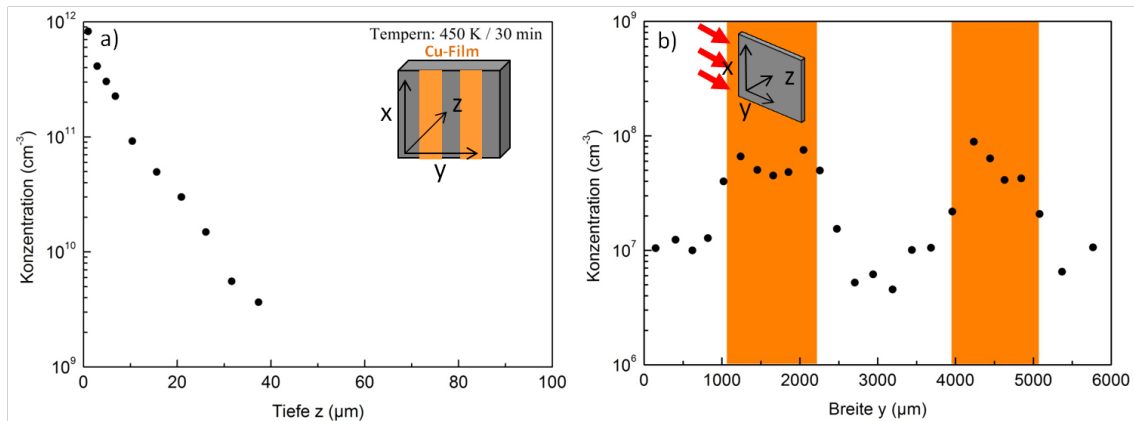


Abbildung 4.9: Ergebnis der Ag-Konzentrationsmessung eines mit 2 Streifen bedampften CdTe-Kristalls, a) von der implantierten Oberfläche ausgehend bis ca. $z = 40 \mu\text{m}$ tief in den Kristall und b) der Ag-Konzentration in Abhängigkeit der Breite y im restlichen Teil des Kristalls.

Abbildung 4.9a zeigt die Ag-Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit der Kristalltiefe z bis in eine Tiefe von ca. $40 \mu\text{m}$. Zur Orientierung sind schematisch oben rechts der Kristall und die aufgedampften Metallstreifen dargestellt. Innerhalb der $40 \mu\text{m}$ fällt die Konzentration um etwas mehr als zwei Größenordnungen monoton ab. Abbildung 4.9b zeigt die Verteilung der verbleibenden Ag-Konzentration in Abhängigkeit der Kristallbreite y . Die orange gefärbten Bänder zeigen die Position der zuvor aufgedampften Cu-Filme, entsprechend der Sicht auf die x - y Ebene des Kristalls. Der Nullpunkt für die Lage der Streifen wurde dabei um ca. $500 \mu\text{m}$ verschoben und so an die experimentellen Daten angepasst. Die Ag-Konzentration ist im Bereich der Cu-Streifen um bis zu zwei Größenordnungen höher als im restlichen Kristall.

Mit den Ergebnissen der Simulation (Abb. 4.6) kann dieses Experiment reproduziert werden, indem man die Ag-Konzentration in den ersten Schichten (hier: bis $200 \mu\text{m}$ in die Kristalltiefe) entfernt und die restliche Ag-Konzentration über die Kristalltiefe z integriert und gegen die Kristallbreite y aufträgt. Es entsteht ein Profil der Ag-Konzentration in Abhängigkeit der Kristallbreite y (Abb. 4.10).

Die Simulation (schwarze Linie) zeigt ein symmetrisches Profil mit hoher Konzentration im Bereich der Cu-Streifen, markiert durch die orangenen Linien. Die Konzentrationsmaxima liegen in der Mitte der Cu-Streifen, die Peaks in den Anstiegsflanken stammen von den Stegen aus Ag-Atomen an der lateralen Grenze zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche. Die blauen Quadrate zeigen jeweils die über $200 \mu\text{m}$ Breite gemittelte Konzentration und entsprechen der Messauflösung des Experiments aus Abbildung 4.9b, die keine Auflösung der Peaks in den Flanken erlaubt. Der qualitative Konzentrationsverlauf aus Experiment und Simulation stimmen gut überein, quantitativ sind die Konzentrationsunterschiede im Experiment etwas größer (Faktor 5-9) als in der Simulation (Faktor 2-3).

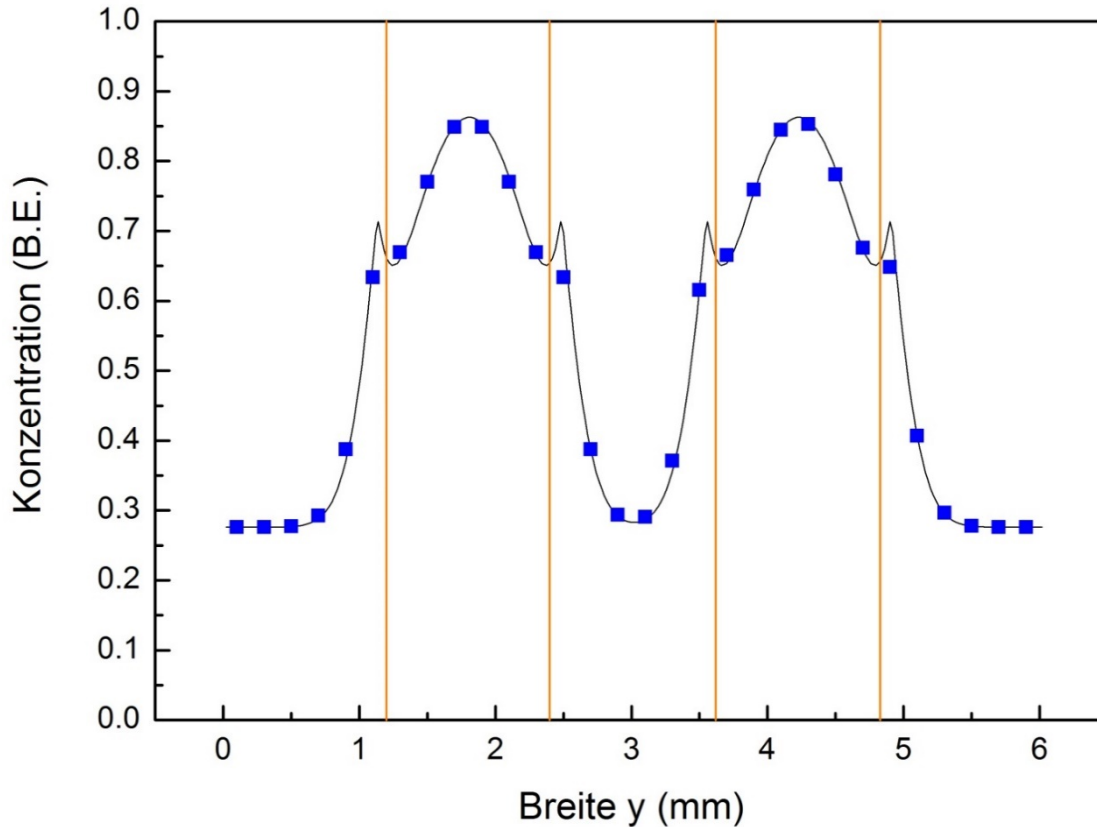


Abbildung 4.10: Die schwarze Linie zeigt die Simulation der Ag-Konzentration in Abhängigkeit der Kristallbreite y . Der Anteil der Ag-Konzentration bis $z = 200 \mu\text{m}$ wurde vor dem Integrieren über die Kristalltiefe z entfernt. Die orangefenen Linien zeigen die laterale Position der Cu-Filme. Die blauen Punkte zeigen den Ag-Konzentrationsverlauf für eine experimentelle Auflösung von ca. $200 \mu\text{m}$.

4.5 Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Einflusses strukturierter Metallfilme auf die Diffusion von Ag in Te-reichem CdTe wurden vier Experimente mit strukturiert bedampften Oberflächen (Cu-Filme) durchgeführt. Die Kristalle wurden jeweils bei 450 K für 30 min getempert. In einem Experiment (Abb. 4.9) wurde nach dem Abschleifen der Oberfläche in z -Richtung der Kristall gedreht und von der Kante in y -Richtung geschliffen, um den Verlauf der Ag-Konzentration in y -Richtung quantitativ zu bestimmen. In drei Experimenten (Abb. 4.2-4.4) wurden Konzentrationstiefenprofile erstellt und zusätzlich in unterschiedlichen Kristalltiefen Autoradiogramme der x - y -Ebene aufgenommen. Diese Aufnahmen ergeben eine qualitative Information über die laterale Verteilung der Ag-Atome in der x - y -Ebene in verschiedenen Kristalltiefen z .

Das Ag-Konzentrationstiefenprofil für Kristalle mit strukturiert bedampften Flächen entspricht zum Teil einer Überlagerung eines Profils mit und eines ohne aufgedampften Me-

tallfilm (Abb. 4.1). Im Bereich zwischen 25-250 μm Tiefe werden in zwei Kristallen jedoch deutliche Abweichungen von einer solchen Überlagerung, nämlich ein lokales Konzentrationsmaximum beobachtet. Ein derartiges lokales Konzentrationsmaximum wurde im Experimente mit einer durchgängig bedampften Oberfläche nicht beobachtet.

Die Autoradiogramme zeigen nach dem Tempern die Struktur des aufgedampften Metallfilms anhand der Struktur der lateralen Ag-Verteilung nahe der implantierten Oberfläche und in Kristalltiefen ab ca. 200 μm . Zwischen diesen Bereichen (ca. 25-250 μm) wird ein Steg aus Ag-Atomen beobachtet, der entlang der Grenzlinien zwischen aufgedampftem Metallfilm und nicht bedampften Flächen verläuft.

Eine Simulationsrechnung zur Ag-Diffusion unter Berücksichtigung einer lateralen Diffusionsrichtung gibt wesentliche Merkmale der beobachteten Profileigenschaften wieder: Positive bzw. negative Abbilder der jeweiligen Filmstrukturen Halbkreis, Kreis und Streifen, sowie die Ausbildung von Stegen auf Grund erhöhter Konzentrationen von Ag-Atomen entlang der Grenzlinien zwischen bedampften und nicht bedampften Teilen der Oberfläche. Die in zwei Fällen beobachteten lokalen Maxima in den Tiefenprofilen werden von der Simulationsrechnung nicht wiedergegeben. Eine mögliche Erklärung für diese lokalen Konzentrationsmaxima können Inhomogenitäten des Kristalls bzw. in dessen Grenzfläche zum aufgedampften Metallfilm sein, wofür die Autoradiogramme Hinweise liefern (Abb. 4.7).

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zeigen auf eindrucksvolle Weise, dass nach dem Tempern eines CdTe-Kristalls lateral inhomogene Ag-Verteilungen entstehen, wenn strukturierte Metallfilme auf die homogen implantierten Kristalloberfläche aufgedampft werden. Dies konnte zum ersten Mal durch die Kombination der Radiotracer-Technik mit der Autoradiographie beobachtet werden. Diese komplexen Beobachtungen können mit dem bereits bekannten Modell zur Uphill-Diffusion (Kapitel 2.6) erklärt werden, wenn zusätzlich die Diffusion parallel zur Oberfläche berücksichtigt wird.

5 Einfluss von Oberflächenmanipulationen auf die Ag-Diffusion in CdTe

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass auch bestimmte Ätzprozeduren die Ag-Diffusion in CdTe signifikant verändern können. Die Größe der Fehlerbalken in den Konzentrationsprofilen ist im Folgenden kleiner als die Dicke der Messpunkte.

Von Wolf et al. [19] wurde in einem unbehandelten CdTe-Kristall nach einseitiger Implantation von ^{111}Ag und nachfolgendem Tempern bei 550 K für 30 min Uphill-Diffusion beobachtet (Abbildung 5.1a). Die Ag-Konzentration steigt dabei bis zu einer Tiefe von ca. 100 μm um mehr als zwei Größenordnungen an. Im Gegensatz dazu zeigt ein Kristall, der vor der Implantation mit Br-Methanol und KOH-Lösung (siehe Kapitel 3.1.1) geätzt wurde, nach ähnlicher thermischer Behandlung keine Uphill-Diffusion (Abbildung 5.1b).

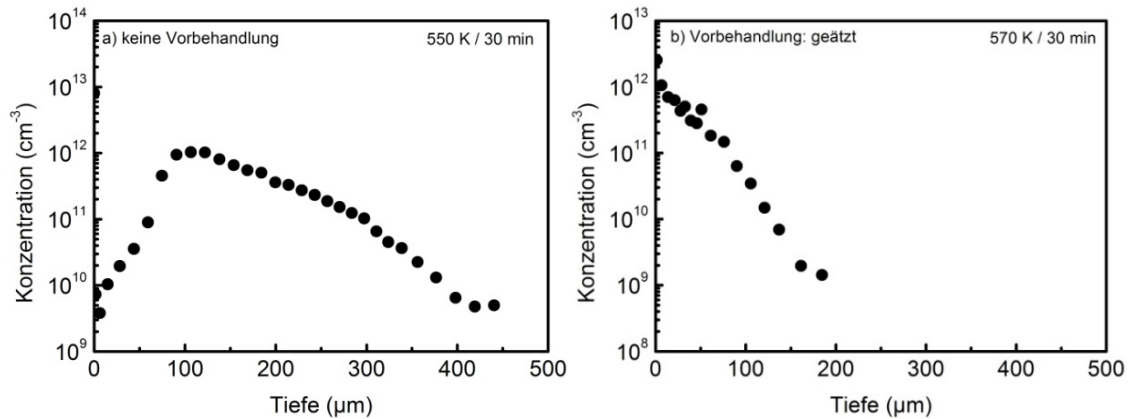


Abbildung 5.1: Vergleich der Ag-Diffusionsprofile bei ähnlichen Diffusionsbedingungen eines a) unbehandelten [19] und b) vor der Implantation geätzten CdTe-Kristalls [8].

Offensichtlich hat der Ätzvorgang die Kristalloberfläche derartig verändert, dass dadurch eine starke Veränderung des Ag-Diffusionsverhaltens verursacht wird. Nach dem derzeitigen Verständnis der Uphill-Diffusion (Kapitel 2.6) ist eine externe Cd-Quelle, die z.B. auch an der Oberfläche lokalisiert sein kann, Voraussetzung für Uphill-Diffusion. Demnach müsste an einem unbehandelten Kristall eine Cd-Quelle vorliegen, die durch den Ätzvorgang entfernt wird. Von speziellem Interesse ist die Frage, ob durch einen geeigneten Ätzprozess auch eine Cd-Quelle an der Oberfläche erzeugt werden kann.

5.1 Ag-Diffusion in unbehandelten und geätzten Kristallen

Die folgenden Experimente wurden unter einheitlichen Diffusionsbedingungen (550 K, 30 min) durchgeführt. Aufgrund quantitativer Unterschiede bei der Diffusion in Kristallen aus unterschiedlichen Chargen wurden zunächst die Ergebnisse der in Abbildung 5.1 dargestellten Experimente verifiziert. Dazu wurden je ein unbehandelter und ein geätzter Kristall einseitig mit ^{111}Ag implantiert und im Anschluss getempert. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen zeigt Abbildung 5.2.

Zwar ergaben sich deutlich andere Profilformen als bei den in Abb. 5.1 dargestellten Experimenten, jedoch wurde wiederum am ungeätzten Kristall Uphill-Diffusion beobachtet, wohingegen der geätzte Kristall dies weitgehend nicht zeigt. In Abb. 5.2a weist die peakförmige Struktur des Profils in ca. 300 μm Tiefe darauf hin, dass die Ag-Diffusion in diesem Kristall deutlich schneller verlaufen ist als im Kristall, dessen Profil in Abb. 5.1a dargestellt ist. Das Profil des geätzten Kristalls (Abbildung 5.2b) zeigt nur bis zu einer Tiefe von ca. 50 μm Merkmale von Uphill-Diffusion, ansonsten ein gewöhnliches Diffusionsverhalten. Dies lässt vermuten, dass beim Ätzen der Kristalle die Cd-Quelle nicht vollständig entfernt wurde. Eine Wiederholung dieser beiden Experimente mit Kristallen aus derselben Charge lieferte im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse. Wenn eine externe Cd-Quelle ursächlich für Uphill-Diffusion ist, so ist zu vermuten, dass die Cd-Quelle durch die Oxidation der CdTe-Kristalle entsteht.

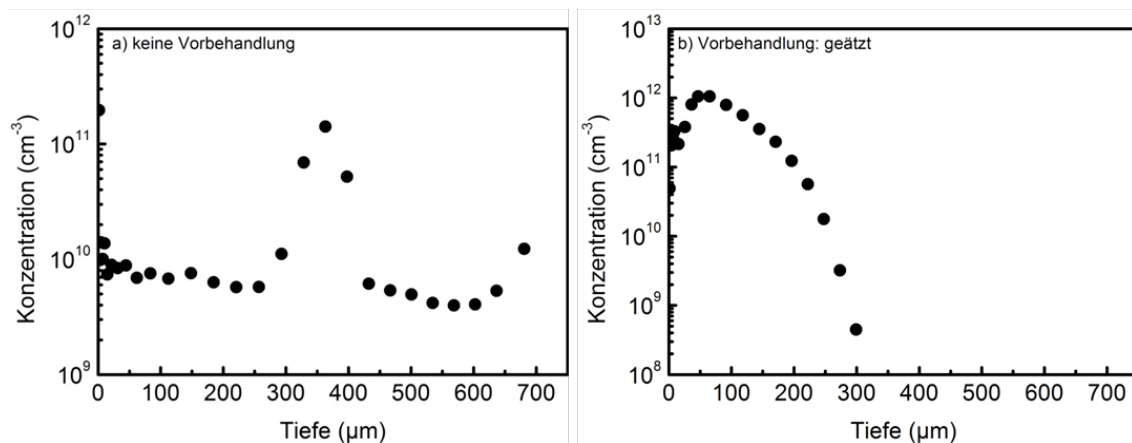


Abbildung 5.2: Ag-Konzentrationsprofile in a) unbehandeltem und b) geätztem CdTe nach Tempern bei 550 K für 30 min. In unbehandelten Kristallen entsteht ein Uphill-Diffusionsprofil. In geätztem CdTe entsteht ein monoton fallendes Profil mit deutlich geringerer Eindringtiefe der Ag-Atome.

5.2 Nasschemische Oxidation geätzter CdTe-Kristalle

Sind oxidierte Oberflächen für die Entstehung der Cd-Quelle verantwortlich, so sollte es möglich sein, durch Oxidation der Oberflächen von bereits geätzten Kristallen eine Cd-

Quelle zu erzeugen. Da bei der Oxidation durch Tempern unter Sauerstoff möglicherweise freiwerdende Cd-Atome bereits in den Kristall eindiffundieren, wurde versucht, CdTe-Kristalle nasschemisch zu oxidieren. Dazu wird ein geätzter CdTe-Kristall für einige Sekunden in eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und konzentrierter Salzsäure im Verhältnis 1:1 eingetaucht. Dadurch entsteht zunächst durch die Reduktion des Wasserstoffperoxids TeO_2 an den Kristalloberflächen. Im Fall von CdZnTe wurde dies beobachtet [67, 68]. Gleichzeitig löst die Salzsäure Te-Oxide [69, 70], wodurch sukzessive Cd an den Kristalloberflächen angereichert werden sollte. Bei der Durchführung wird eine heftige Reaktion beobachtet, die nach dem Abspülen des Kristalls eine silbrig-metallisch glänzende Oberfläche zurücklässt. Es ist naheliegend, dass sich an der Oberfläche metallisches Cd abgeschieden hat, da andere in Frage kommende Niederschläge (elementares Te oder Oxide von Te oder Cd) keinen metallischen Glanz verursachen würden. Nach dieser Vorbehandlung wird der Kristall mit ^{111}Ag implantiert und getempert. Das resultierende Diffusionsprofil zeigt Abbildung 5.3.

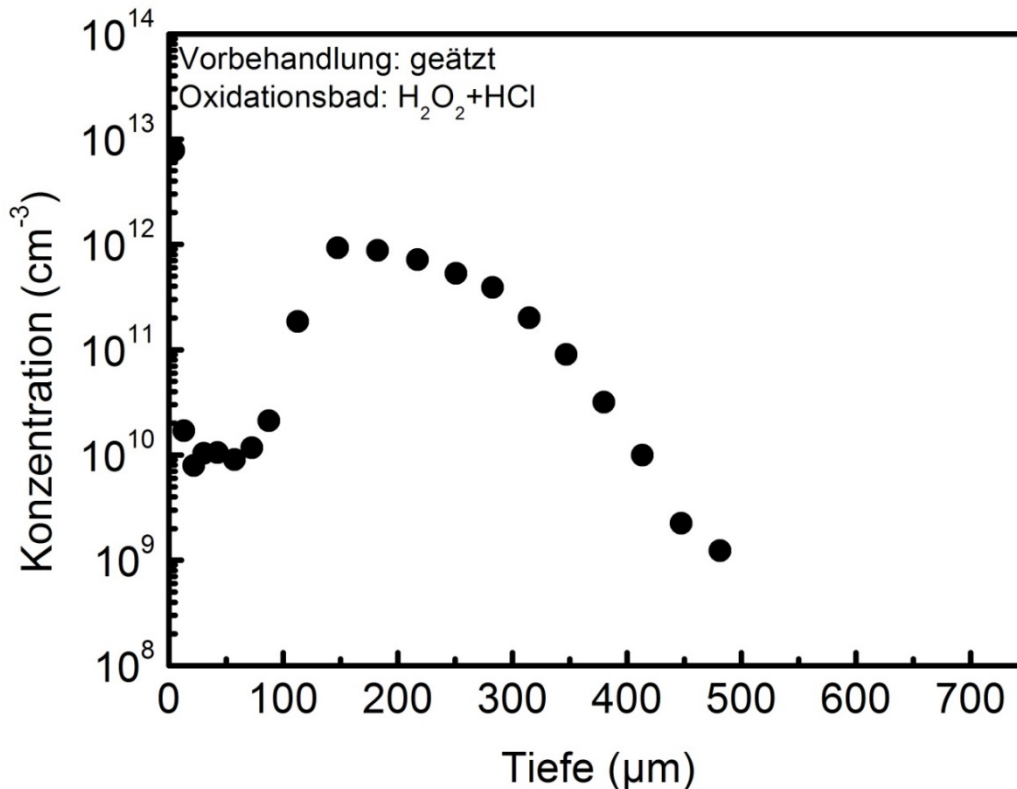


Abbildung 5.3: Ag-Diffusionsprofil einer mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidierten, zuvor geätzten Probe. Das Diffusions-tempern wurde bei 550 K für 30 min durchgeführt.

Tatsächlich wird wieder ein Uphill-Diffusionsprofil beobachtet, bei dem die Ag-Konzentration im Bereich zwischen 100 und 150 μm um mehr als zwei Größenordnungen ansteigt und dem in Abb. 5.1a gezeigten Diffusionsprofil sehr ähnlich ist. Allerdings wurde durch das nasschemische Oxidieren nicht der Zustand erreicht, der einem ungeätzten Kristall entspricht, der für das Experiment aus Abb. 5.2 verwendet wurde.

Bei einer Wiederholung dieses Experiments konnte beim Ätzen mit HCl/H₂O₂ keine Reaktion und keine silbrig glänzende Oberfläche beobachtet werden. Entsprechend bildete sich ein monoton fallendes Konzentrationsprofil mit einer geringen Eindringtiefe der Ag-Atome bis ca. 175 µm.

5.3 Diskussion

Im vorigen Abschnitt wurde dargelegt, dass sich durch ein geeignetes nasschemisches Verfahren eine CdTe-Oberfläche präparieren lässt, die Uphill-Diffusion von Ag begünstigt. Offensichtlich bildet sich bei dieser Prozedur eine Cd-Quelle an der Oberfläche. Der erste Schritt dazu dürfte ähnlich verlaufen wie unter dem Einfluss eines aufgedampften Metallfilms und ist in Abb. 5.4a schematisch dargestellt. Im nasschemischen Verfahren (Abb. 5.4b) wird dann im zweiten Schritt die Te-Oxid-Schicht abgetragen, so dass die CdTe-Oberfläche mit einer metallischen Cd-Schicht zurückbleibt. Werden CdTe-Kristalle bei Raumtemperatur an Luft gelagert, dürfte eine chemische Reaktion entsprechend der Darstellung in Abb. 5.4a erfolgen, die allerdings wesentlich langsamer verläuft, so dass sich eine für die Ag-Diffusion wirksame Cd-Quelle erst nach langer Lagerzeit bildet.

Untersuchungen von Wu et al. [69] zeigen, dass CdTe-Kristalle schon bei der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur oxidieren. In Untersuchung der Oberflächen von oxidiertem CdTe von Ponce et al. [71] wird hauptsächlich TeO₂ beobachtet. CdTe bildet bei der Oxidation bevorzugt Te-Oxide, einen Hinweis auf den Verbleib der überschüssigen Cd-Atome gibt es in dieser Untersuchung allerdings nicht. Debiemme-Chouvy [72] beobachteten Cd-O-Bindungen, diese stammen möglicherweise von CdTeO₃.

Werden CdTe-Kristalle nach dem in Kap. (3.1.1) beschriebenen Verfahren geätzt, wird die Cd-Schicht zusammen mit den Te-Oxiden entfernt, so dass nach dieser Ätzprozedur keine Uphill-Diffusion von Ag beobachtet wird (siehe Abb. 5.1b und 5.2b).

5.4 Zusammenfassung

In unbehandelten und geätzten CdTe-Kristallen entstehen deutlich unterschiedliche Ag-Diffusionsprofile beim Tempern bei 550-570 K für 30 min. In Experimenten an unbehandelten Kristallen werden Uphill-Diffusionsprofile beobachtet, obwohl keine Cd-Quelle in Form eines aufgedampften Metallfilms oder Cd-Dampfdrucks beim Tempern vorliegt. Dabei erreichen die Ag-Atome bei den verwendeten Kristallen von ca. 700 µm Dicke die Rückseite. Geätzte Kristalle zeigen dagegen im Wesentlichen gewöhnliche Ag-Profile mit geringeren Eindringtiefen (200-300 µm) der Ag-Atome.

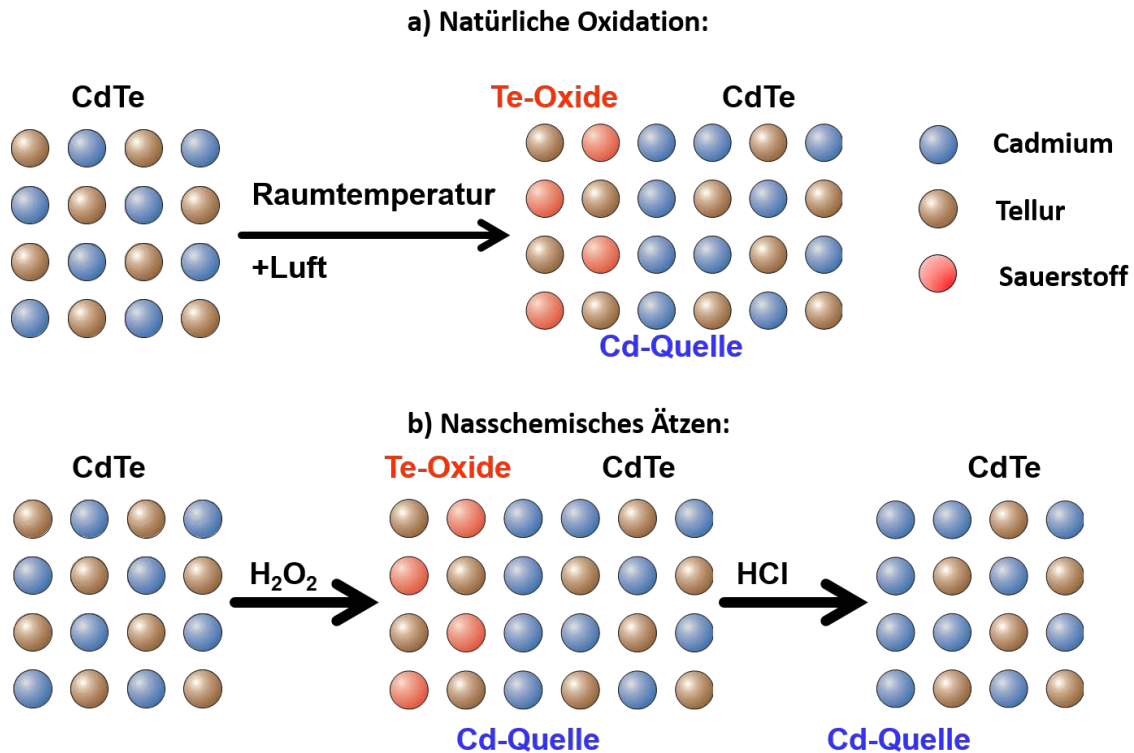


Abbildung 5.4: Schematische Entstehung einer Cd-Quelle durch a) natürliche Oxidation eines CdTe-Kristalls bei Lagerung an Luft und Raumtemperatur und b) durch das nasschemische Ätzen. Das Ätzen mit H_2O_2 und HCl läuft dabei jedoch gleichzeitig ab, wodurch sukzessive Cd an der Kristalloberfläche angereichert wird.

In der Literatur sind Arbeiten zu finden, die zeigen, dass CdTe bereits bei Lagerung an Luft bei Raumtemperatur oxidiert [69] und dabei bevorzugt Te-Oxide [71] bildet. Bleiben die überschüssigen Cd-Atome an der Kristalloberfläche, so kann diese Cd-reiche Schicht als Quelle für eindiffundierende Cd-Atome wirken und die beobachteten Uphill-Diffusionsprofile verursachen. Durch ein geeignetes oxidierendes nasschemisches Verfahren lässt sich eine CdTe-Oberfläche derart präparieren, dass an solchen Kristallen für Ag wieder Uphill-Diffusion beobachtet wird. Dieses Verfahren erzeugt damit offensichtlich wieder eine Cd-Quelle an der Kristalloberfläche.

Um systematisch zu untersuchen, auf welche Weise manipulierte Oberflächen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Ag in CdTe ausüben, wären einerseits Diffusionsexperimente an Kristallen mit kristallographisch orientierten Oberflächen hilfreich, andererseits wären ergänzende experimentelle Analysen mit oberflächensensitiven Methoden, wie z.B. der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) erforderlich. Beides stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

6 Metallfilm-induzierte Uphill-Diffusion von Ag in CdTe

Nach dem derzeitigen Verständnis tritt für Ag in CdTe Uphill-Diffusion dann auf, wenn Ag in einen Te-reichen Kristall bei gleichzeitiger Anwesenheit einer externen Cd-Quelle eindiffundiert wird. Erreicht die Ag-Dotierung bei der Diffusion das thermische Gleichgewicht, dann bildet das Ag-Profil das Profil der Stöchiometrieabweichung ab. Die Stöchiometrieabweichung verändert sich dabei aufgrund des gleichzeitig eindiffundierenden Cd in den Te-reichen Kristall.

Die Gleichzeitigkeit der Diffusion von Ag und Cd ist aber keine Voraussetzung, wie bereits in der Arbeit von J. Kronenberg beschrieben wird [9]. Dort wird gezeigt, dass durch Tempern unter Cd-Dampfdruck ein Profil der Stöchiometrieabweichung vor der Ag-Diffusion erzeugt und durch nachträglich eindiffundiertes Ag abgebildet werden kann.

Nach der Modellvorstellung zur Uphill-Diffusion induziert durch aufgedampfte Metallfilme ist auch in diesem Fall eine Cd-Quelle ausschlaggebend für die Uphill-Diffusion. Die Cd-Quelle entsteht dabei an der Grenzfläche zwischen CdTe-Kristall und aufgedampften Metallfilm. Demnach sollte es auch auf diese Weise möglich sein, ein Profil der Stöchiometrieabweichung vor der Ag-Diffusion zu erzeugen, dass sich durch nachträgliche Ag-Diffusion abbilden lässt. Dies zu überprüfen war Gegenstand dieser Arbeit, die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt.

Ein alternatives Modell zur Erklärung der Metallfilm-induzierten Uphill-Diffusion wird in der Dissertation von R. Gerten diskutiert [10]. Demnach könnten auch die aus dem aufgedampften Film eindiffundierenden Metallatome die Cd-Leerstellen des Te-reichen CdTe-Kristalls vollständig besetzen und auf diese Weise den substitutionellen Einbau von Ag in den CdTe-Kristall in diesen Bereichen unterdrücken. Das Ag würde dann aufgrund seiner hohen interstitiellen Beweglichkeit sich vorzugsweise in die von der Oberfläche weiter entfernten Bereiche, die noch nicht von den Metallatomen des aufgedampften Films erreicht worden sind, einbauen. Eine Möglichkeit zur Überprüfung dieser These ist, nach der Implantation der radioaktiven ^{111}Ag -Atome einen ebenfalls radioaktiv dotierten Metallfilm aufzudampfen, um im anschließenden Diffusionsexperiment parallel zum Ag-Profil die Eindringtiefe des aufgedampften Metalls zu bestimmen. Ein entsprechendes Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, die Ergebnisse werden in Kap. 6.2 vorgestellt.

Sofern nicht anders angegeben ist die Größe der Fehlerbalken in den Konzentrationsprofilen kleiner als die Dicke der Messpunkte.

6.1 Voreinstellung der Stöchiometrieabweichung mittels aufgedampftem Metallfilm

Um zu überprüfen, ob mittels eines aufgedampften Metallfilms ein Profil der Stöchiometrieabweichung erzeugt und nachträglich durch Ag-Diffusion abgebildet werden kann, wurde ein Te-reicher CdTe-Kristall mit einem ca. 30 nm dicken Cu-Film einseitig bedampft und für 30 min bei 500 K getempert. Im Anschluss wurde der Cu-Film durch Ätzen mit HCl entfernt und anschließend der Radiotracer ^{111}Ag implantiert. Die Eindiffusion der Ag-Atome erfolgt bei einem weiteren Diffusionstempere bei 550 K für 60 min. Das Ergebnis der Konzentrationsmessung zeigt Abbildung 6.1a im Vergleich zu einem Experiment bei dem das Ag-Konzentrationsprofil durch gleichzeitige Diffusion der ^{111}Ag -Traceratome und einem aufgedampftem Cu-Film erzeugt worden ist (Abbildung 6.1b).

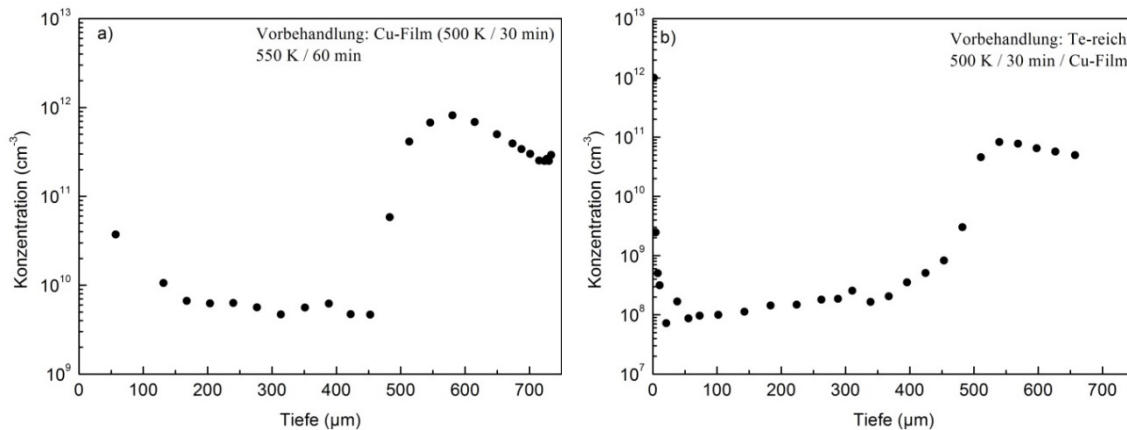


Abbildung 6.1: a) Verlauf der Ag-Konzentration nach Voreinstellen der Stöchiometrieabweichung über einen aufgedampften Metallfilm bei 500 K für 30 min. Nach Entfernung des Metallfilms und Implantation des Tracers findet das Diffusionstempere zur Verteilung der Radiotracer bei 550 K für 60 min statt. Zum Vergleich zeigt b) ein Experiment bei üblicher Vorgehensweise, nämlich gleichzeitiger Diffusion des Tracers mit dem Cu-Film bei 500 K für 30 min.

Beide Konzentrationsprofile zeigen ein übereinstimmendes Uphill-Profil mit geringen quantitativen Unterschieden.

Damit konnte gezeigt werden, dass durch einen aufgedampften Cu-Film ein Profil einer Stöchiometrieabweichung erzeugt werden kann und dies nachträglich durch die Eindiffusion von Ag in einem weiteren Tempervorgang abgebildet werden kann. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von J. Kronenberg [9], der entsprechendes schon im Fall einer Stöchiometrie-Voreinstellung durch äußeren Cd-Dampfdruck nachgewiesen hat.

6.2 Ko-Diffusion von ^{111}Ag und ^{192}Au

Wie eingangs von Kapitel 6 erwähnt, wird von R. Gerten ein alternatives Modell zur Erklärung der metallfilm-induzierten Uphill-Diffusion vorgeschlagen. Nach diesem Modell würde die Verarmungszone des Ag-Profils den Bereich abdecken, in dem die Konzentration der vom Metallfilm eindiffundierten Metallatome oberhalb der ursprünglich vorhandenen Leerstellenkonzentration liegt. Die Anstiegsflanke des Ag-Profils wäre demnach dort lokalisiert, wo die Konzentration der Metallatome die Konzentration der Leerstellen unterschreitet.

Dazu wurde an ISOLDE, CERN ein Experiment zur Ag-Diffusion unter dem Einfluss eines Au-Films durchgeführt. Die Radiotracer-Methode ermöglicht die simultane Beobachtung mehrerer Traceratome, wenn geeignete radioaktive Isotope der gewünschten Elemente zur Verfügung stehen und die zum Nachweis genutzte emittierte Strahlung energetisch unterschieden werden kann. Für das Experiment wurden die Isotope ^{111}Ag und ^{192}Au verwendet. Um einen homogen mit dem radioaktiven Isotop ^{192}Au dotierten Au-Film auf einen CdTe-Kristall aufzudampfen, wurde zunächst eine Au-Folie mit ^{192}Hg implantiert. ^{192}Hg zerfällt mit einer Halbwertszeit von 4,85 h zu ^{192}Au , das wiederum mit einer Halbwertszeit von 4,94 h zum stabilen ^{192}Pt zerfällt.

Da die Halbwertszeiten dieser beiden Zerfälle nahezu identisch sind, lässt sich nicht durch Abwarten einer geeigneten Zeitspanne ein Zustand erreichen, bei dem nur das gewünschte Isotop ^{192}Au vorliegt. Allerdings lässt sich Hg durch mäßiges Erhitzen aus Au ausdampfen. Nach der Implantation von ^{192}Hg in eine Au-Folie und einer Wartezeit von einigen Stunden wurde die Au-Folie auf eine Temperatur von etwa 100°C erhitzt, und das ^{192}Hg weitgehend ausdiffundiert. Diese Au-Folie diente als Quellmaterial zum Aufdampfen eines ca. 5 nm dicken Au-Films auf die mit ^{111}Ag implantierte Seite eines CdTe-Kristalls.

Die Implantation des Isotops ^{111}Ag in den CdTe Kristall erfolgte aus organisatorischen Gründen bereits einige Wochen vorher, die ^{111}Ag -Konzentration war dementsprechend zum Zeitpunkt des Experiments gering. Ebenso ist die Menge der radioaktiven Au-Atome gering, da sich beim Aufdampfen des Au-Films nur ein geringer Teil der Au-Folie auf dem Kristall niederschlägt. Die absoluten Konzentrationen beider Tracer sind in diesem Experiment deutlich niedriger als bei anderen Diffusionsmessungen. Deshalb wurden zur Messung der Diffusionsprofile größere Schichtdicken abgetragen, die Tiefenauflösung war bei diesem Experiment entsprechend geringer.

6.2.1 Gammaenergien

Es liegen zum Zeitpunkt des Experiments drei radioaktive Isotope im Kristall vor. Tabelle 6.1 zeigt eine relevante Auswahl der emittierten Gammaenergien in keV mit den dazugehörigen Emissionswahrscheinlichkeiten [47]. Die Emission der Röntgenstrahlung ($K\alpha$, $K\beta$) erfolgt spontan nach dem Elektroneneinfang (sowohl beim Zerfall von ^{192}Au als auch von ^{192}Hg) bei dem Übergang eines Elektrons der äußeren Hülle in die K-Schale. Werden mehrere Photonen vom Detektor gleichzeitig, d.h. innerhalb einer Zeitspanne von einigen ns, detektiert, so registriert dieser nur ein Ereignis mit aufsummierter Energie. Deshalb sind in der Tabelle auch die Summenenergien der Röntgen- mit Gammastrahlung eingetragen. Die für die Datenanalyse nicht relevanten Ereignisse, die dennoch in den Gammaspektren zu beobachten sind, sind in der Tabelle grau hinterlegt.

Tabelle 6.1: In den Gammaspektren zu beobachtenden Übergänge in keV. Für die Primäreignisse (Röntgen- oder Gammaemission) ist in Klammern zusätzlich die Emissionswahrscheinlichkeit mit angegeben. Die Übergänge, die für die Datenanalyse nicht verwendet werden, sind grau unterlegt. Gelb unterlegt sind die beiden Ereignisse, die aufgrund ihrer nahezu identischen Energie vom Detektor nicht unterschieden werden können.

	$K\alpha$	$K\beta$	γ_1	$\gamma_1+K\alpha$	$\gamma_1+K\beta$	γ_2	$\gamma_2+K\alpha$	$\gamma_2+K\beta$
^{192}Au	65-67 (74)	76-78 (21)	317 (58)	382-384	393-395	296 (22)	361-363	372-374
^{192}Hg	67-69 (74)	78-80 (21)	275 (50)	342-344	353-355	307 (5)	374-376	385-387
^{111}Ag	-	-	342 (7)	-	-	245 (1)	-	-

Zu beachten ist hierbei, dass die γ_1 -Linie aus dem Ag-Zerfall (342 keV) nicht von der ($\gamma_1+K\alpha$)-Linie des Hg-Zerfalls (342-344 keV) unterschieden werden kann. Ein Ausweichen auf die γ_2 -Linie zur Bestimmung der Ag-Konzentration kommt nicht in Betracht, da deren Intensität zu gering ist. Die gemessene Intensität der 342 keV-Linie muss also zunächst um den Hg-Anteil korrigiert werden, um daraus die Ag-Konzentration zu berechnen.

Abbildung 6.2 zeigt zur Übersicht fünf Gammaspektren. Die relevanten Linien aus Tabelle 6.1 sind farblich markiert.

6 Metallfilm-induzierte Uphill-Diffusion von Ag in CdTe

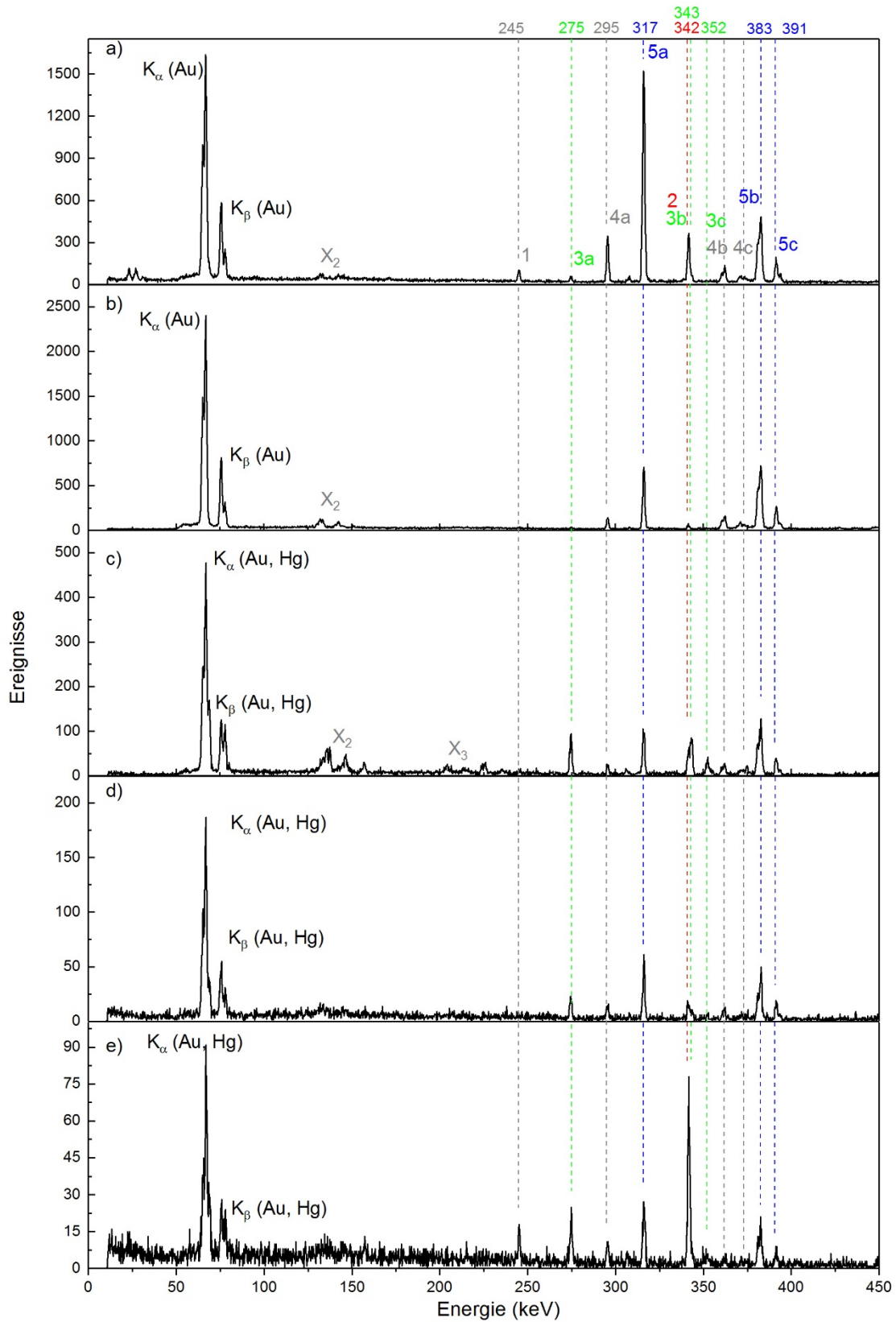


Abbildung 6.2: Gammaspektren aus verschiedenen Phasen des $^{192}\text{Au}/^{111}\text{Ag}$ Ko-Diffusionsexperiments. a) nach Aufdampfen des Au-Films auf den Kristall, b) Abrieb, der beim Säubern des Kristalls nach Montage auf den Probenhalter entstanden ist, c) Abrieb nach Säubern des Probenhalters nach Beenden der Profilmessung, d) und e) während der Profilmessung aus verschiedenen Tiefen des Kristalls (10 und 187 μm).

Abb. 6.2a zeigt das Spektrum des gesamten Kristalls nach Implantation von ^{111}Ag und Aufdampfen des radioaktiven Au-Films. Die relevanten Hg-Linien (grün 3a-c) sind fast nicht zu erkennen, was auf das Ausheizen der Au-Folie vor dem Bedampfen des Kristalls zurückzuführen ist, wodurch das radioaktive Hg weitgehend entfernt werden konnte. Die Intensitäten der relevanten Au- (blau 5a-c) und Ag-Linien (rot 2) sind von ähnlicher Größenordnung, was für das Experiment vorteilhaft ist, da eine zu dominante Aktivität eines Elements die Nachweisbarkeit der anderen erschweren würde. Die Liniengruppe X_2 zwischen 132 und 142 keV ist auf die gleichzeitige Detektion zweier Röntgenquanten zurückzuführen. Möglich ist dies, weil die Kernübergänge teilweise konvertiert sind, was bedeutet, dass alternativ zur γ -Emission die Energie auf ein Hüllenelektron übertragen werden kann und somit ein weiteres Mal ein Loch in der K-Schale entsteht.

Abb. 6.2b und 6.2c zeigen γ -Spektren, die nach Säubern des Probenhalters nach Montage des Kristalls auf den Probenhalter bzw. nach Beendigung des Experiments aufgezeichnet wurden. Die Verteilung der Aktivität im Probenröhrchen entspricht der, wie sie auch für die abgetragenen Schichten während der Profilmessung gemessen wird. Diese Messungen zeigen die typischen Intensitätsverteilungen zwischen den reinen γ -Linien und den mit Röntgenstrahlung überlagerten γ -Linien, also $\gamma+K_\alpha$ und $\gamma+K_\beta$. Während in Abb. 6.2b dies ausschließlich für Au sichtbar ist, zeigt Abb. 6.2c diese Intensitätsverhältnisse für Au und Hg. Zusätzlich zeigt Abb. 6.2c die Liniengruppe X_3 , die auf dreifache Röntgenemission zurückzuführen ist. Wichtig ist das Verhältnis $q = I(\gamma+K_\alpha)/I(\gamma) = 1,5 \pm 0,2$ für Hg, da dieses später zur Korrektur der Intensität der 342 keV-Linie verwendet wird, um die tatsächliche Ag-Konzentration zu bestimmen.

Eine quantitative Auswertung der Daten aus Abb. 6.2b zeigt, dass sich hierin bereits ca. 70 % der gesamten Menge des radioaktiven Au befinden. Zählt man dann noch alle anderen Anteile von Au zusammen, die sich nicht in den abgetragenen Schichten des Kristalls befinden, so ergibt sich daraus, dass sich nur etwa 15% des Au im Kristall befinden, davon wurden etwa 2/3 der Menge im ersten Schliff (ca. 7 μm) nachgewiesen. Da im ersten Schliff sich auch noch Reste des aufgedampften Au-Films befinden dürften, ist davon auszugehen, dass maximal 5-10% des aufgedampften Au-Films in den Kristall eindiffundiert sind.

Eine quantitative Analyse der Daten aus Abb. 6.2c zeigt, dass die Au- und Hg-korrelierten Energielinien im Spektrum mit ähnlicher Intensität vorliegen. Dies zeigt, dass auch nach dem Bedampfen des Kristalls noch eine Restmenge Hg im aufgedampften Au-Film vorhanden war. Es ist nicht davon auszugehen, dass sich beim Bedampfen ein Teil des Metalls auf der Probenrückseite niedergeschlagen hat, da der Kristall hierbei bündig auf einem Probenhalter montiert war. Ein Niederschlag eines Teils des verdampften Metalls auf der Mantelfläche des zylindrischen CdTe-Kristalls ist allerdings denkbar. Der Hg-

Niederschlag auf der Kristallrückseite lässt sich dadurch erklären, dass beim Diffusions-tempern das Hg aus dem Au-Film verdampft ist und sich nach dem Abkühlen auf der gesamten Probenoberfläche niedergeschlagen hat und nach dem Aufkleben des Kristalls auf den Probenhalter der Schleifmaschine das Klebewachs kontaminiert hat. Berücksichtigt man außerdem noch, dass die Aktivitätsmessung nach der Demontage des Restkristalls (Daten aus Abb. 6.2c) etwa vier Stunden nach Ende des Diffusionstemperns durchgeführt worden ist, so ist damit auch das darin nachgewiesene radioaktive Au erklärbar. Da die Halbwertszeiten von ^{192}Hg und ^{192}Au nahezu identisch sind, ändert sich das Isotopenverhältnis gemäß $N(^{192}\text{Au})/N(^{192}\text{Hg}) \approx \ln(2) \cdot t/T_{1/2}$, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ kein ^{192}Au vorhanden war. Die Intensitätsverhältnisse der mit Au und mit Hg korrelierten Energielinien entsprechen demnach einem Isotopenverhältnis von $N(^{192}\text{Au})/N(^{192}\text{Hg}) \approx 0,6$. Dies ist verträglich mit den Emissionshäufigkeiten der γ -Übergänge, wenn man bedenkt, dass weder die energieabhängige Nachweiswahrscheinlichkeit des Ge-Detektors noch der quantitative Einfluss von konkurrierenden Prozessen beim Kernzerfall (innere Konversion) auf die gemessene Linienintensität genau bekannt sind.

Abb. 6.2d und 6.2e zeigen Gammaspektren aus 10 μm und 187 μm Tiefe des Kristalls. Beide Spektren zeigen eine Linie bei 342 keV. Jedoch ist im Fall von Abb. 6.2d diese ausschließlich auf den Hg-Zerfall ($\gamma_1 + K_\alpha$) zurückzuführen, wie am Intensitätsverhältnis zur 275 keV-Linie zu erkennen ist (siehe Abb. 6.2c). In Abb. 6.2e ist dagegen der ^{111}Ag -Anteil in der 342 keV-Linie dominierend, das Vorhandensein der 275 keV-Linie zeigt jedoch, dass auch hier ein Teil der Linienintensität durch den Hg-Zerfall verursacht wird. Mit Hilfe des bekannten Intensitätsverhältnisses $I(\gamma_1 + K_\alpha)/I(\gamma_1)$ für den Hg-Zerfall lässt sich der Hg-Anteil in der 342 keV-Linie bestimmen und deren Intensität entsprechend korrigieren, um schließlich aus der Linienintensität die Ag-Konzentration der abgetragenen Schicht zu bestimmen.

6.2.2 Konzentrationsprofil

Abb. 6.3a zeigt die Zählrate pro Schichtdicke für die 342 keV Linie und für die aufaddierten Au-korrelierten Linien 5a, 5b und 5c (siehe Abb. 6.2). Um die ebenfalls in Abb. 6.3a dargestellte Zählrate pro Schichtdicke für Hg zu bestimmen, müssen zu den Ereignissen aus der 275 keV Linie die Überlagerungen mit den Röntgenlinien $I(\gamma_1 + K_\alpha)$ und $I(\gamma_1 + K_\beta)$ addiert werden. Dazu werden die aus Abbildung 6.2c bestimmten Verhältnisse $I(\gamma_1 + K_\alpha)/I(\gamma_1) = 1,5$ und $I(\gamma_1 + K_\beta)/I(\gamma_1) = 0,5$ verwendet. Abb. 6.3b zeigt die daraus errechneten Konzentrationen für Ag, Hg und Au, wobei die Ag-Konzentration über das eben beschriebenen Verfahren ermittelt wurde. Die Ag-Konzentration wird dabei als Null angenommen, wenn der korrigierte Wert innerhalb des statistischen Fehlers mit Null vereinbar ist. Die Au-Konzentration wird um einen Anteil aus dem Niederschlag von Hg an

der Mantelfläche des CdTe-Kristalls korrigiert. Dabei wird die Au-Konzentration mit Hilfe der 275 keV Hg-Linie und dem errechneten Isotopenverhältnis $N(^{192}\text{Au})/N(^{192}\text{Hg}) \approx \ln(2) \cdot t/T_{1/2}$ zum Zeitpunkt der jeweiligen Messung korrigiert.

Die Ag-Atome bilden ein Uphill-Diffusionsprofil, dies entspricht dem erwarteten Verlauf eines Experiments mit auf die implantierte Seite aufgedampftem Au-Film.

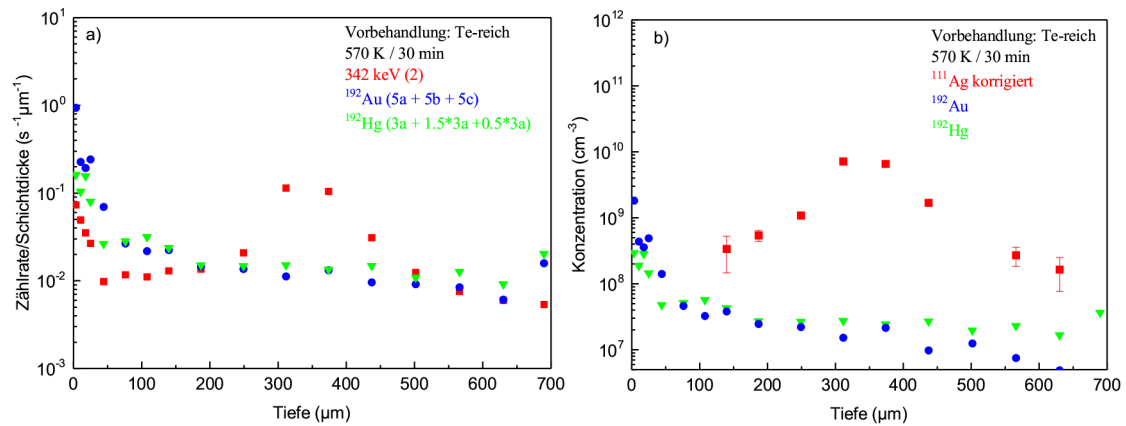


Abbildung 6.3: a) Auftragung der gemessenen Zählraten der 342 keV-Linie, der Summe der Au-korrelierten Linien und die der 275 keV Hg-Linie (korrigiert um den berechneten Anteil von $I(\gamma_1+K_\alpha)$ und $I(\gamma_1+K_\beta)$) pro abgetragener Schichtdicke gegen die Probentiefe. b) Ergebnis der Berechnung der Konzentration von Au, Hg und Ag mit der oben beschriebenen Korrektur für die 342 keV-Linie.

6.2.3 Diskussion

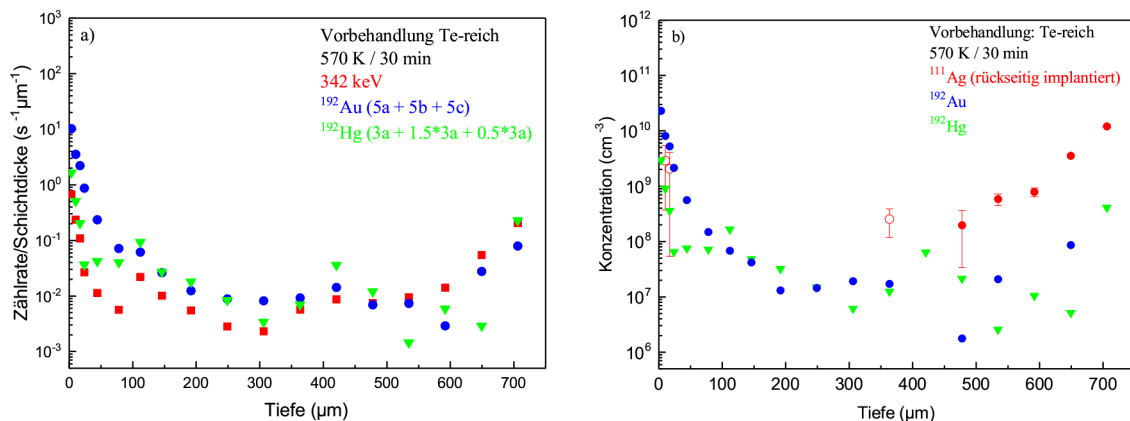


Abbildung 6.4: a) Analoge Darstellung zu Abb. 6.3a der gemessenen Zählraten/Schichtdicke. b) Ergebnis der Berechnung der Konzentration von Au, Hg und Ag.

Dass der Au-Film bei diesen Diffusionsbedingungen (570 K, 30 min) auf die mit ^{111}Ag implantierte Seite aufgedampft werden muss, damit ein Uphill-Diffusionsprofil entsteht zeigt ein Experiment, bei dem ^{111}Ag in die Kristallrückseite implantiert und ein radioaktiver Au-Film auf die Vorderseite aufgedampft wurde. Abbildung 6.4 zeigt analog zum

obigen Experiment in a) die Zählrate pro abgetragener Schichtdicke der mit Ag, Au und Hg korrelierten Linien und in b) die errechneten und wie oben korrigierten Konzentrationen der jeweiligen Elemente.

Die Ag-Konzentration zeigt einen von der implantierten Rückseite ausgehend monoton fallenden Verlauf, jedoch bleiben nach der Korrektur (6.4b) bei $< 20 \mu\text{m}$ zwei Punkte und bei $350 \mu\text{m}$ ein erhöhter Punkt der Ag-Konzentration übrig (markiert als offenen Symbole in Abbildung 6.4b). Es ist nicht davon auszugehen, dass hier tatsächlich ^{111}Ag die Ursache dieser Punkte ist, da zwischen 20 und $450 \mu\text{m}$ kein Ag nachgewiesen werden kann. Es ist anzunehmen, dass sich das tatsächliche Ag-Profil nur im Bereich zwischen 500 und $700 \mu\text{m}$ befindet.

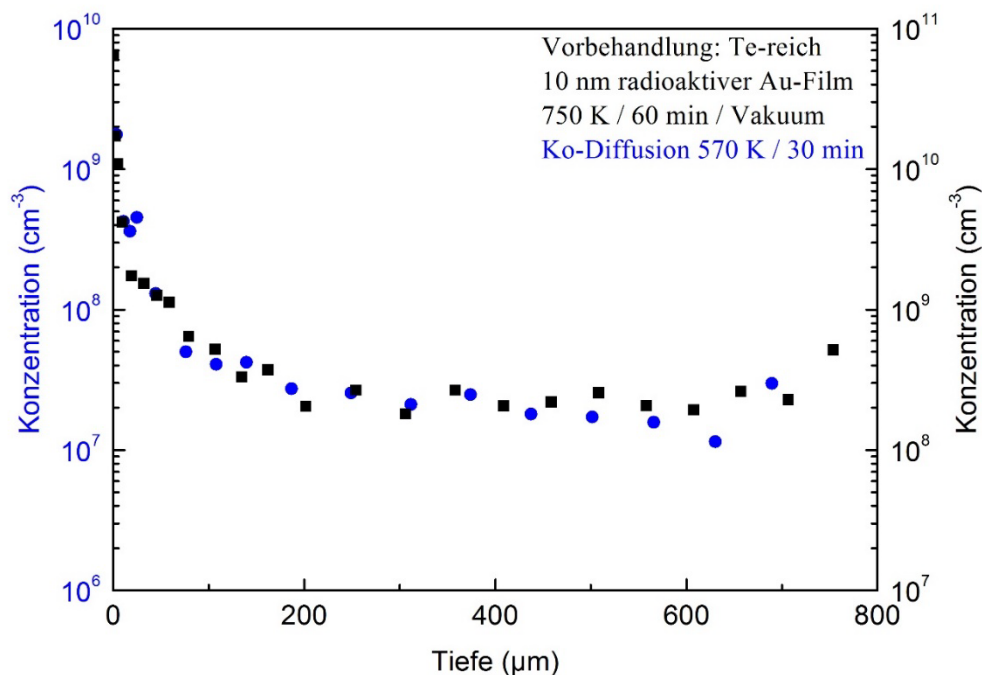


Abbildung 6.5: Vergleich des Au-Profiles des Ko-Diffusionsexperiments mit dem Au-Profil eines Experiments mit 10 nm dicken, teilweise radioaktiven Au-Films ohne die Implantation von ^{111}Ag . Trotz Diffusionstemperns bei deutlich höheren Bedingungen (750 K , 60 min) stimmen beide Profile gut überein.

Beide Experimente zeigen, dass die Au-Konzentration ab einer Tiefe von ca. $100 \mu\text{m}$ nahezu konstant bleibt (siehe Abb. 6.3b und 6.4b). Bei den gegebenen Diffusionsbedingungen erscheint es unwahrscheinlich, dass die beobachtete Au-Konzentration in Tiefen $> 100 \mu\text{m}$ durch Eindiffusion von Au-Atomen aus dem aufgedampften Film stammt. Dies wird deutlich in Abbildung 6.5 in der das gemessene Au-Konzentrationsprofil in einem CdTe-Kristall, der nur mit einem 10 nm dicken radioaktiven Au-Film bedampft aber bei einer deutlich höheren Temperatur (750 K ; 60 min) getempert wurde, im Vergleich zum eben beschriebenen Ko-Diffusionsexperiment (blaue Symbole in Abb. 6.3b) dargestellt ist. Trotz der deutlich unterschiedlichen Diffusionsbedingungen zeigen die Au-Profile in

beiden Experimenten einen identischen Verlauf, auch im Bereich der monoton abnehmenden Konzentration, der von der Oberfläche bis in eine Tiefe von 100 μm reicht. Wäre ein Diffusionsprozess, der von der bedampften Oberfläche ausgeht, für die Entstehung der beobachteten Profile verantwortlich, ist nicht erklärbar, warum unter derart unterschiedlichen Diffusionsbedingungen identische Profile entstehen.

^{192}Hg wird aus der implantierten Au-Folie durch Erhitzen ausgedampft. Diese Vorgehensweise entfernt einen Großteil, aber nicht das gesamte Hg aus der Folie. Nach dem Aufdampfen des Au-Films befindet sich noch immer ein Anteil Hg im Au-Film, der beim Diffusionstempern ausdampft und sich an der Ampulle und der Mantelfläche des CdTe-Kristalls niederschlägt. Ein Teil der Hg-Atome zerfällt während der Dauer des Experiments und wird dann in jeder abgetragenen Schicht des Kristalls als ^{192}Au nachgewiesen.

Beim Aufdampfen des radioaktiven Au-Films ist die Rückseite des CdTe-Kristalls abgedeckt, die Mantelfläche dagegen nicht. Es ist denkbar, dass sich beim Aufdampfen der Au-Films radioaktive Au-Atome auch an der Mantelfläche des Kristalls niederschlagen und zum Au-Profil beitragen.

Das erfasste Au-Profil stammt somit zu einem signifikanten Teil aus dem Au-Niederschlag auf der Mantelfläche und dem Hg-Niederschlag, der beim Diffusionstempern entstanden ist. Dies verhindert die Bestimmung eines aussagekräftigen Au-Diffusionskoeffizienten. Trotzdem soll im Folgenden überprüft werden, ob der Verlauf der Au-Konzentration den Anstieg der Ag-Konzentration erklären kann.

6.2.4 Ursache der Uphill-Profile

Um dem alternativen Modell zur Erklärung der Uphill-Diffusion zu entsprechen, muss der Schnittpunkt von Au-Gesamtkonzentration und Cd-Leerstellenkonzentration im Bereich der Anstiegsflanke der Ag-Atome liegen. Zu ermitteln ist also zunächst der Schnittpunkt der absoluten Au-Konzentration mit der Konzentration der Cd-Leerstellen. Die absolute Au-Konzentration setzt sich aus radioaktiven und stabilen Au-Atomen zusammen. Bei Kenntnis der Menge der implantierten ^{192}Au -Atome und des Volumens des aufgedampften Metallfilms kann das Verhältnis aus radioaktiven zu stabilen Au-Atomen zu ca. 1×10^{-9} berechnet werden. Es wurde hierbei die Emissionswahrscheinlichkeit der 317 keV-Linie (ca. 58% [47]) sowie die abgeschätzte Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors bei dieser Energie (ca. 50 %) berücksichtigt. Ebenfalls berücksichtigt wird, dass nur etwa 10 % des aufgedampften Au-Films in den Kristall eindiffundiert sind. Für den Verlauf der Au-Konzentration wird der Diffusionskoeffizient von $4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ bei 580 K aus der Arbeit von R. Gerten [10] verwendet und an die berechnete absolute Au-Konzentration der ersten 100 μm des Kristalls angepasst.

Die Kristallvorbehandlung bei 900 K erzeugt, unter der Annahme, dass der Kristall im Gleichgewicht mit gesättigtem Te-Dampfdruck steht, eine Cd-Leerstellenkonzentration von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Geht man davon aus, dass beim Diffusionstempern bei geringerer Temperatur Te-Präzipitate gebildet werden und sich die Leerstellenkonzentration dem Wert im Gleichgewichtszustand beim Tempern bei 570 K annähert, liegt eine Cd-Leerstellenkonzentration zwischen 1×10^{15} und $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vor.

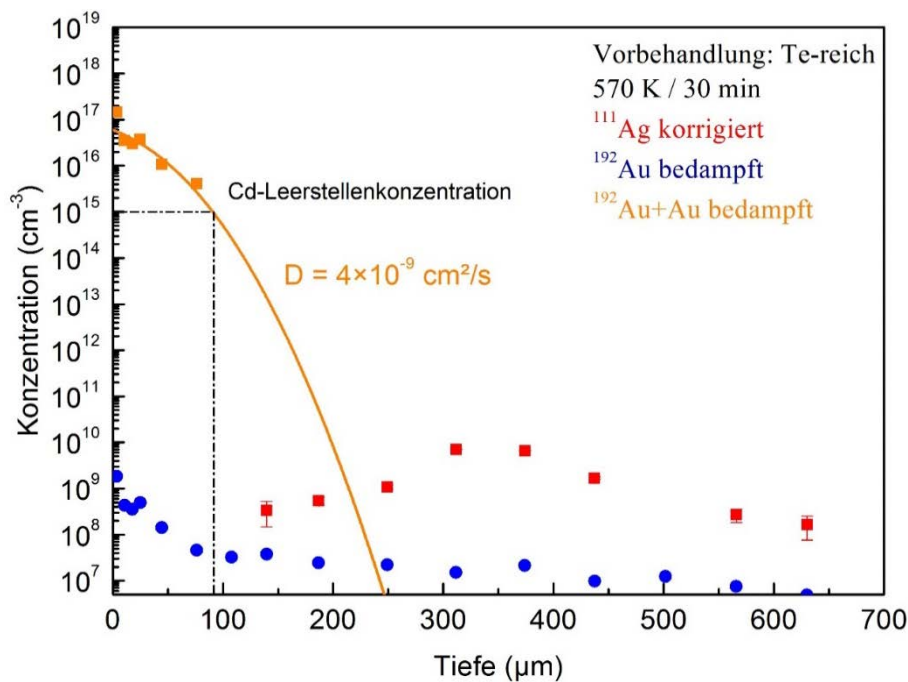


Abbildung 6.6: Verlauf der radioaktiven ^{111}Ag - (rot) und ^{192}Au -Atome (blau) und die berechnete Gesamtkonzentration von Au-Atomen (orange). Die angepasste Errorfunktion ist als orangene Linie eingezeichnet. Die errechnete Cd-Leerstellenkonzentration ist als gestrichelte horizontale Linie eingezeichnet. Der Schnittpunkt von Cd-Leerstellenkonzentration und absoluter Au-Konzentration liegt in einer Tiefe von ca. $90 \mu\text{m}$.

Abbildung 6.6 zeigt das Ergebnis der Konzentrationsmessung des Ko-Diffusionsexperiments (^{111}Ag rot, ^{192}Au blau) zusammen mit der berechneten absoluten Au-Konzentration ($^{192}\text{Au}+\text{Au}$ orange). Zudem wurde eine Errorfunktion mit einem aus der Literatur entnommenen Diffusionskoeffizienten [10] bei geringfügig höherer Diffusionstemperatur (580 K) als orangene Linie eingezeichnet.

Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die niedrigste anzunehmende Cd-Leerstellenkonzentration bei $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Das Profil der absoluten Au-Konzentration schneidet diese bei einer Tiefe von ca. $90 \mu\text{m}$. Die Anstiegsflanke der Ag-Atome befindet sich zwischen ca. 250 und $300 \mu\text{m}$. Somit liegt der Schnittpunkt deutlich entfernt zur Anstiegsflanke.

Diese Beobachtungen widersprechen dem vorgeschlagenen alternativen Mechanismus zur Erklärung der metallfilm-induzierten Uphill-Diffusion, jedoch musste zur Bestimmung des Schnittpunkts zwischen absoluter Au-Konzentration und Cd-Leerstellenkonzentration ein Au-Diffusionskoeffizient aus der Literatur verwendet werden, da das gemessene Au-Profil aufgrund der oben diskutierten Unsicherheiten keine aussagekräftige Anpassung zulässt.

Ein Experiment mit höheren Konzentrationen der beteiligten radioaktiven Tracer würde eine bessere Tiefenauflösung gewährleisten. Eine direkte Implantation eines Au-Isotops in die Au-Folie, um den Vorläufer Hg zu vermeiden wäre wünschenswert, jedoch wird an ISOLDE kein entsprechendes Isotop erzeugt. Alternativ muss die Trennung von Au- und Hg-Atomen in der implantierten Au-Folie verbessert werden. Ein verbessertes, stufenweises Ausdampfen, bis keine Hg-Atome mehr nachgewiesen werden können ist anzustreben. Auch beim Aufdampfen des radioaktiven Au-Films setzen sich möglicherweise bereits Au-Atome an der Mantelfläche des CdTe-Kristalls ab. Die Abdeckung der Mantelfläche beim Aufdampfen würde dies verhindern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die Wiederholung des Experiments mit verbesserten Randbedingungen jedoch nicht möglich.

7 Diffusion der Übergangselemente Ni und Co in CdTe beim Tempern unter Cd- Dampfdruck

Über das Diffusionsverhalten der Elemente Ni und Co in CdTe gibt es wenige experimentelle Daten. Untersuchungen zur Diffusion beider Elemente in $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ und von Co in CdTe sind bei J. Kronenberg [9] zu finden, Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht der vorhandenen Daten. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Tabelle 7.2: Übersicht der vorliegenden Daten zur Diffusion von Ni und Co in CdTe und CdZnTe aus Referenz [9]. Zur besseren Übersicht sind die unterschiedlichen Kristallmatrizen (CdTe grau, CdZnTe braun) und Dotierungen (Co hellblau, Ni dunkelblau) farblich hervorgehoben.

Dotierung	Wirtskristall	Temperaturdauer	Temperatur	Cd-Dampfdruck	Vorbereitung
Co	CdTe	60min	800 K	ja	Cd-reich
Co	CdTe	60 min	900 K	ja	Cd-reich
Co	CdTe	60 min	800 K	ja	Te-reich
Co	CdTe	60 min	850 K	ja	Te-reich
Co	CdTe	60 min	900 K	ja	Te-reich
Co	CdZnTe	60 min	800 K	ja	-
Co	CdZnTe	30 min	800 K	nein	-
Ni	CdZnTe	60 min	800 K	ja	-
Ni	CdZnTe	30 min	800 K	nein	-

Die Konzentrationsmessungen nach Tempern bei 800 K für 30 min (Abbildung 7.1a, c) ergaben in CdZnTe gewöhnliche Diffusionsprofile. Nach Tempern unter Cd-Dampfdruck (800 K, 60 min) wurden dagegen kastenförmige Diffusionsprofile beobachtet (Abbildung 7.1b, d). Charakteristisch für diese Profile ist eine nahezu konstante Fremdatomkonzentration bis zu einer Tiefe von ca. 160 μm (Co) bzw. 120 μm (Ni), gefolgt von einer steilen Abnahme der Konzentration über etwa zwei Größenordnungen innerhalb einiger 10 μm . Im Fall von Ni in CdZnTe wurden im Plateaubereich Konzentrationsschwankungen beobachtet, denen aber von Kronenberg keine wesentliche Bedeutung zugemessen und mit Inhomogenitäten des CdZnTe-Materials erklärt wurden.

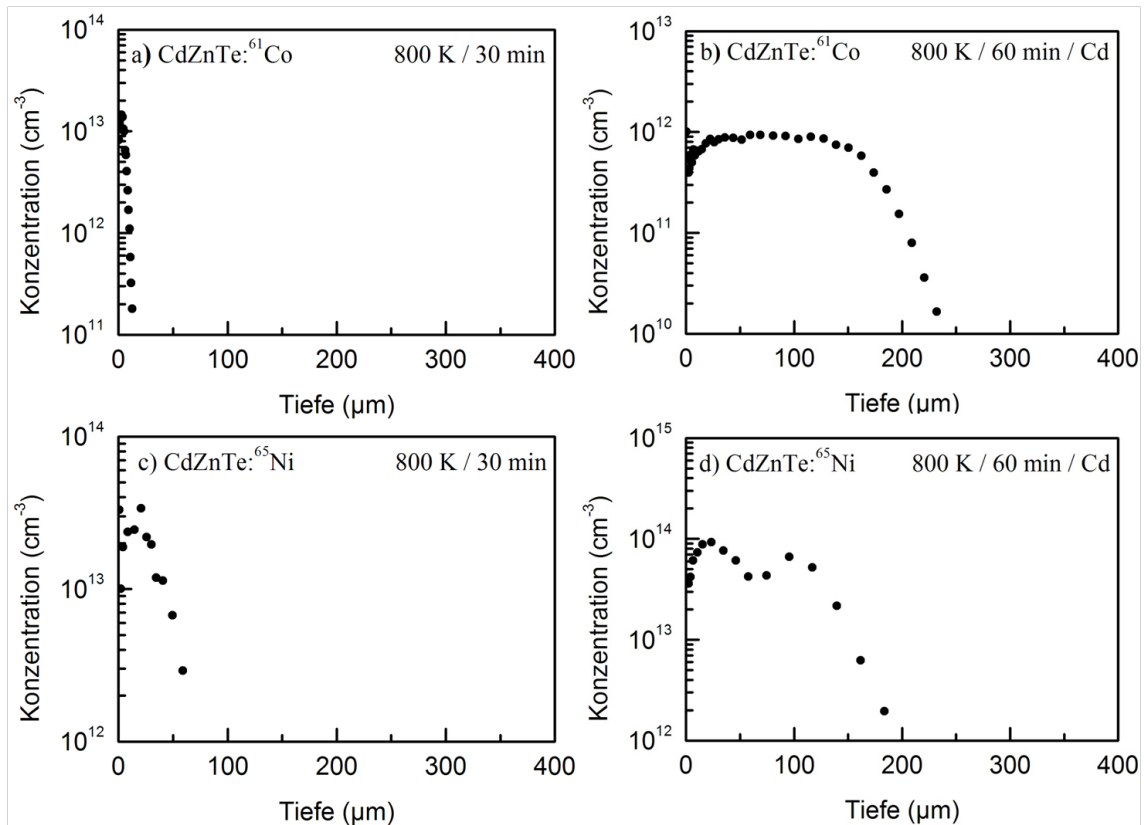


Abbildung 7.1: Konzentrationsverlauf von Co und Ni in CdZnTe nach Tempern bei 800 K. a),c) Tempern ohne Cd-Atmosphäre für 30 min und b),d) mit Cd-Atmosphäre für 60 min [9].

Weiterführende Untersuchungen der Diffusion von Co in Te-reichem CdTe unter Cd-Dampfdruck zeigten bei 800 K und 850 K nach 60 min Diffusionszeit erneut kastenförmige Profile (Abbildung 7.2), nach Erhöhung der Diffusionstemperatur auf 900 K wird allerdings ein gewöhnliches, gaußförmiges Konzentrationsprofil beobachtet. In Cd-reichem CdTe wird dagegen auch bei 800 K ein gaußförmiges Konzentrationsprofil beobachtet, bei 900 K gibt es keinen wesentlichen Unterschied mehr zwischen den Diffusionsprofilen für die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien.

Das Diffusionsverhalten von Ni und Co in Te-reichen CdTe-Kristallen ändert sich signifikant, wenn äußerer Cd-Dampfdruck während des Diffusionstempers vorliegt. Im Gegensatz zu den Elementen Ag, Au, Na und Cu [16], werden für Ni und Co kastenförmige Profile und keine Uphill-Diffusion beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden weiterführende Experimente zur Untersuchung der Ni- und Co-Diffusion in CdTe unter Cd-Dampfdruck durchgeführt. Zum einen wird Diffusion von Ni in CdTe untersucht, wofür bisher keine Daten vorlagen. Hierbei steht im Vordergrund, unter welchen Bedingungen auch für Ni beim Tempern unter Cd-Dampfdruck ungewöhnliche Diffusionsprofile entstehen. Die Untersuchungen zur Co-Diffusion in CdTe werden auf den Temperaturbereich unterhalb von 800 K erweitert. Auf weiterführende Untersuchungen in CdZnTe wird in dieser Arbeit verzichtet, da Tempern unter

Cd-Dampfdruck die stöchiometrische Zusammensetzung des Materials in unkontrollierter Weise verändert und somit kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Diffusionsverhalten und Materialzusammensetzung hergestellt werden kann.

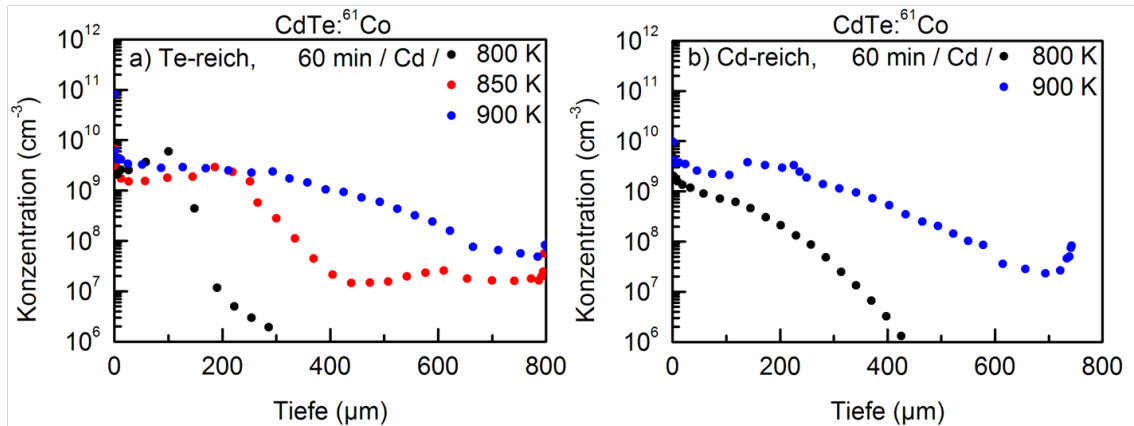


Abbildung 7.2: Vergleich des Diffusionsverhaltens von Co in a) Te-reichem und b) Cd-reichem CdTe bei unterschiedlichen Diffusionstemperaturen bei 60 minütiger Diffusionsdauer und Cd-Dampfdruck [9].

Für die Experimente wird in eine Oberfläche der CdTe-Kristalle der jeweilige Tracer (^{65}Ni , ^{61}Co) vor dem Diffusionstempern implantiert.

7.1 Diffusion von Ni in CdTe

Für die Untersuchung der Ni-Diffusion werden drei Te-reiche und ein Cd-reicher CdTe-Kristall mit ^{65}Ni implantiert. Tabelle 7.2 zeigt eine Übersicht der Temperbedingungen.

Tabelle 7.2 Übersicht der Diffusionsparameter zu den Experimenten mit Ni in CdTe.

Ausgangsstöchiometrie	Temperatur	Temperdauer	Cd-Dampfdruck
Te-reich	800 K	60 min	ja
Te-reich	750 K	60 min	ja
Te-reich	750 K	60 min	nein
Cd-reich	750 K	60 min	ja

Abbildung 7.3 zeigt den Konzentrationsverlauf von Ni in Te-reichem CdTe nach Tempern bei 750 und 800 K für 60 min unter Cd-Dampfdruck. Bei 750 K ergibt sich ein Uphill-Diffusionsprofil ganz ähnlich zur Ag-Diffusion, z.B. an ungeätzten Kristallen wie gezeigt in Abb. 5.1a. Der Konzentrationsanstieg nach ca. 100 µm konstantem Verlauf

beträgt etwa einen Faktor 30. Das Profil reicht in eine Tiefe bis ca. 300 μm . Bei 800 K wird eine fast homogene Verteilung der Ni-Atome über den ganzen Kristall beobachtet, lediglich in den Randbereichen bis zu einer Tiefe von ca. 100 μm sind noch Andeutungen von Uphill-Diffusion erkennbar. Ein derartiges Profil konnte auch für Ag in CdTe nach Tempern bei 800 K unter Vakuum beobachtet werden [12].

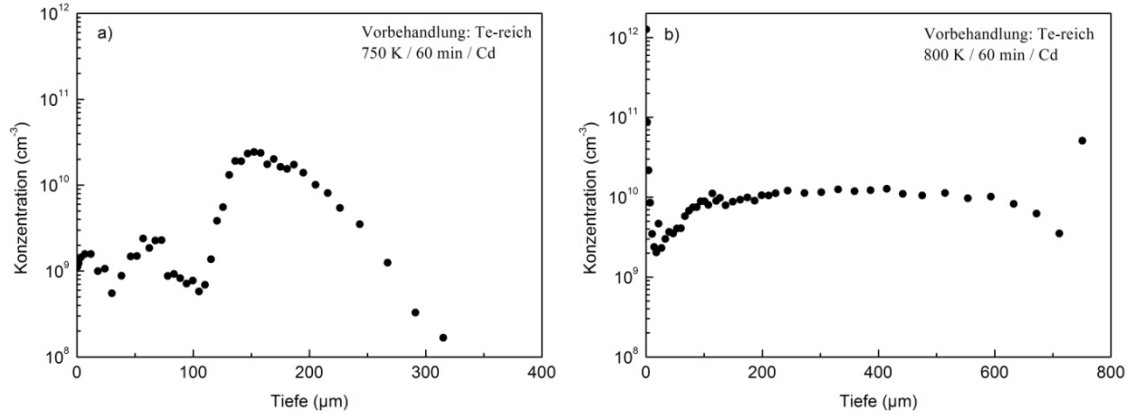


Abbildung 7.3: Diffusion von Ni in Te-reichem CdTe beim Tempern unter Cd-Dampfdruck bei a) 750 K und b) 800 K für 60 Minuten. Bei 750 K werden ab ca. 300 μm keine Ni-Atome mehr nachgewiesen.

Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist, dass eine Erhöhung der Diffusionstemperatur um nur 50 K das Diffusionsprofil deutlich verändert.

Die Schwankungen der Ni-Konzentration, die Kronenberg [9] für Ni in CdZnTe im Plateaubereich beobachtet hat (siehe Abb. 7.1d), könnten nach den jetzigen Ergebnissen auch ein Hinweis auf ein schwach ausgeprägtes Uphill-Diffusionsprofil sein. Es ist möglich, dass bei etwas anderen Diffusionsbedingungen auch für Ni in CdZnTe ein ausgeprägtes Uphill-Diffusionsprofil beobachtet werden kann.

Einen Vergleich der Ni-Diffusionsprofile für verschiedene Diffusionsbedingungen zeigt Abb. 7.4, wobei jeweils für 60 min bei 750 K getempert wurde. Wird Cd-reiches Material unter Cd-Dampfdruck getempert ergibt sich ein nahezu konstantes Konzentrationsprofil über den ganzen Kristall (Abb. 7.4b), dagegen entsteht ein gaußförmiges Konzentrationsprofil mit geringer Eindringtiefe, wenn zwar ein Te-reicher Kristall verwendet wird, aber unter Schutzgasatmosphäre getempert wird (Abb. 7.4c). Zum Vergleich dazu zeigt Abb. 7.4a das Profil nach Tempern unter Cd-Dampfdruck in Te-reichem Material.

Das homogene Konzentrationsprofil in Cd-reichem Material (Abbildung 7.4b) legt nahe, dass unter diesen Bedingungen Ni überwiegend interstitiell vorliegt. Nach Tempern unter Schutzgasatmosphäre wurden in Te-reichem Material auch an der Kristallrückseite Ni-Atome nachgewiesen. Da bei diesem Experiment aber ein Teil der Ni-Atome aus dem Kristall ausdiffundiert ist, ist es möglich, dass diese über die Gasphase allseitig in den Kristall eindiffundiert sind.

Aus einer Anpassung einer Gaussfunktion an die Daten in Abb. 7.4c lässt sich der Diffusionskoeffizient von Ni zu $D_{Ni} = 1,5(4) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 750 K in Te-reichem Material bestimmen. Dieser Wert ist verträglich mit dem für Ni in CdZnTe bei 800 K ($D_{Ni} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), der von Kronenberg ermittelt wurde.

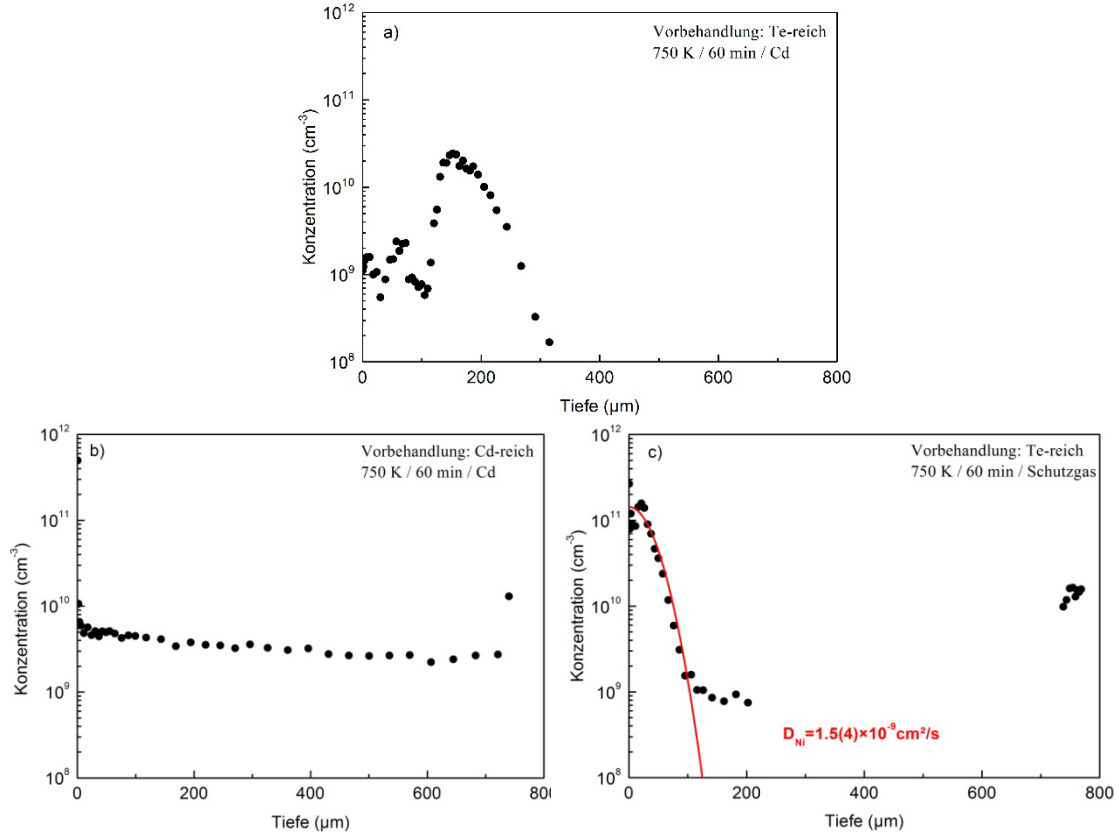


Abbildung 7.4: Ni-Diffusion in a) Te-reichem CdTe unter Cd-Dampfdruck, b) Cd-reichem CdTe unter Cd-Dampfdruck und c) Te-reichem Material ohne Cd-Dampfdruck bei jeweils 750 K für 60 min.

Es existieren also auch für Ni in CdTe Bedingungen bei denen Uphill-Diffusion beobachtet wird. Wie auch für Ag ist dafür Te-reiches Ausgangsmaterial und Tempern unter Cd-Dampfdruck erforderlich

7.2 Diffusion von Co in CdTe

J. Kronenberg hat die Co-Diffusion bei Temperaturen zwischen 800 und 900 K untersucht, dabei aber keine Hinweise auf Uphill-Diffusion gefunden [9]. Dies schließt nicht aus, dass unterhalb von 800 K Bedingungen für Uphill-Diffusion existieren können. Diffusionsexperimente für Co in CdTe wurden bei 725, 750 und 775 K durchgeführt, dabei wurde jeweils für 60 min unter Cd-Dampfdruck getempert. Die resultierenden Diffusionsprofile zeigt Abbildung 7.5.

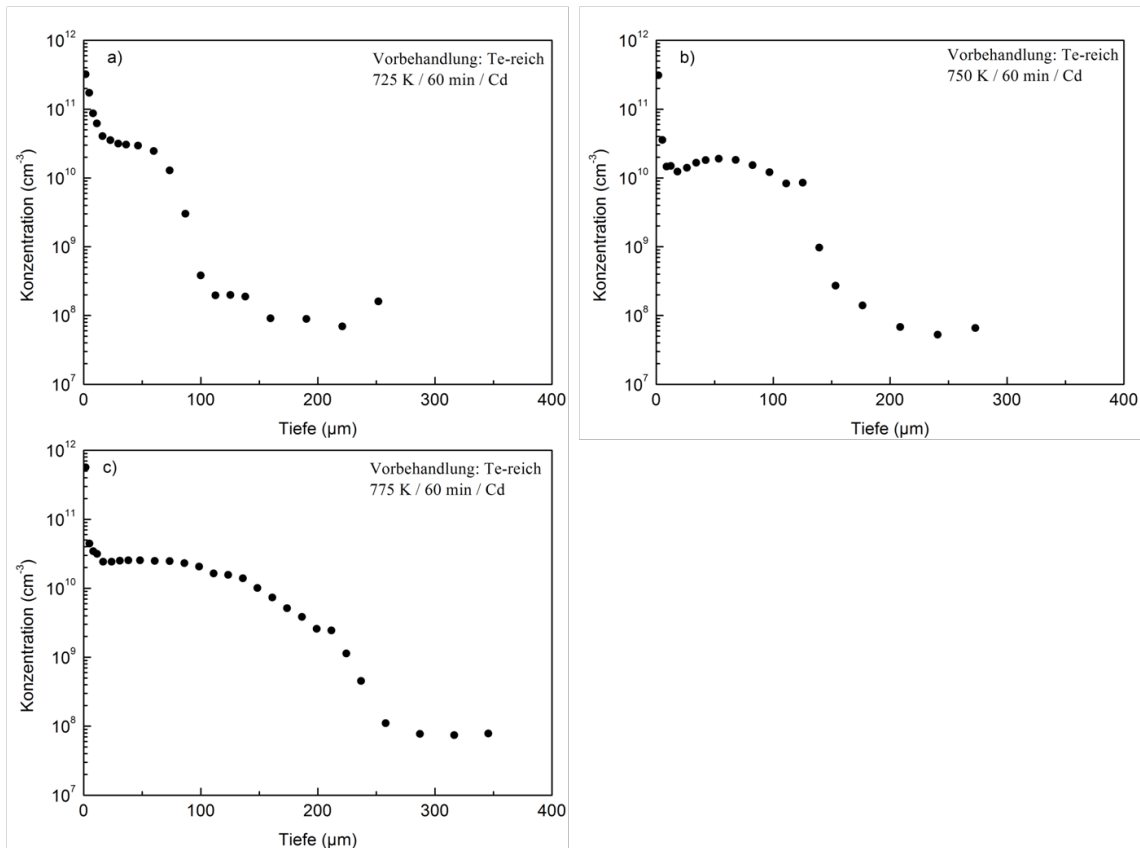


Abbildung 7.5: Diffusionsverhalten von Co in Te-reichem CdTe beim Tempern unter Cd-Dampfdruck für 60 min bei a) 725 K, b) 750 K und c) 775 K.

Auf den ersten Blick sehen die Profile, wie auch von Kronenberg bei 800 K beobachtet, kastenförmig aus, wobei die Kastenstruktur mit zunehmender Temperatur unschärfer wird und in einen gewöhnlichen gaußförmigen Verlauf übergeht. Die Position der steilen Konzentrationsabnahme am Ende der Kastenstruktur verlagert sich mit zunehmender Diffusionstemperatur in größere Tiefen im Kristall. Die Co-Konzentration nimmt dabei auf einer Distanz von ca. 20 μm um bis zu zwei Größenordnungen ab.

Lediglich bei 750 K wird bei etwa 50 μm Tiefe ein schwach ausgeprägtes lokales Konzentrationsmaximum beobachtet, was ein Anzeichen für Uphill-Diffusion sein könnte. Deshalb wurde in weiteren Experimenten bei 750 K die Diffusionszeit variiert. Abbildung 7.6 zeigt die Co-Diffusionsprofile bei 750 K für 30, 60 und 120 Minuten Diffusionszeit unter Cd-Dampfdruck.

Alle drei Profile zeigen ein lokales Konzentrationsmaximum, das sich mit zunehmender Diffusionszeit in größere Tiefen des Kristalls verlagert. Das lokale Konzentrationsmaximum tritt mit zunehmender Diffusionszeit deutlicher in Erscheinung, nach 120 Minuten Diffusionszeit wird ein Konzentrationsunterschied von einem Faktor 3 zum vorangehenden lokalen Minimum beobachtet.

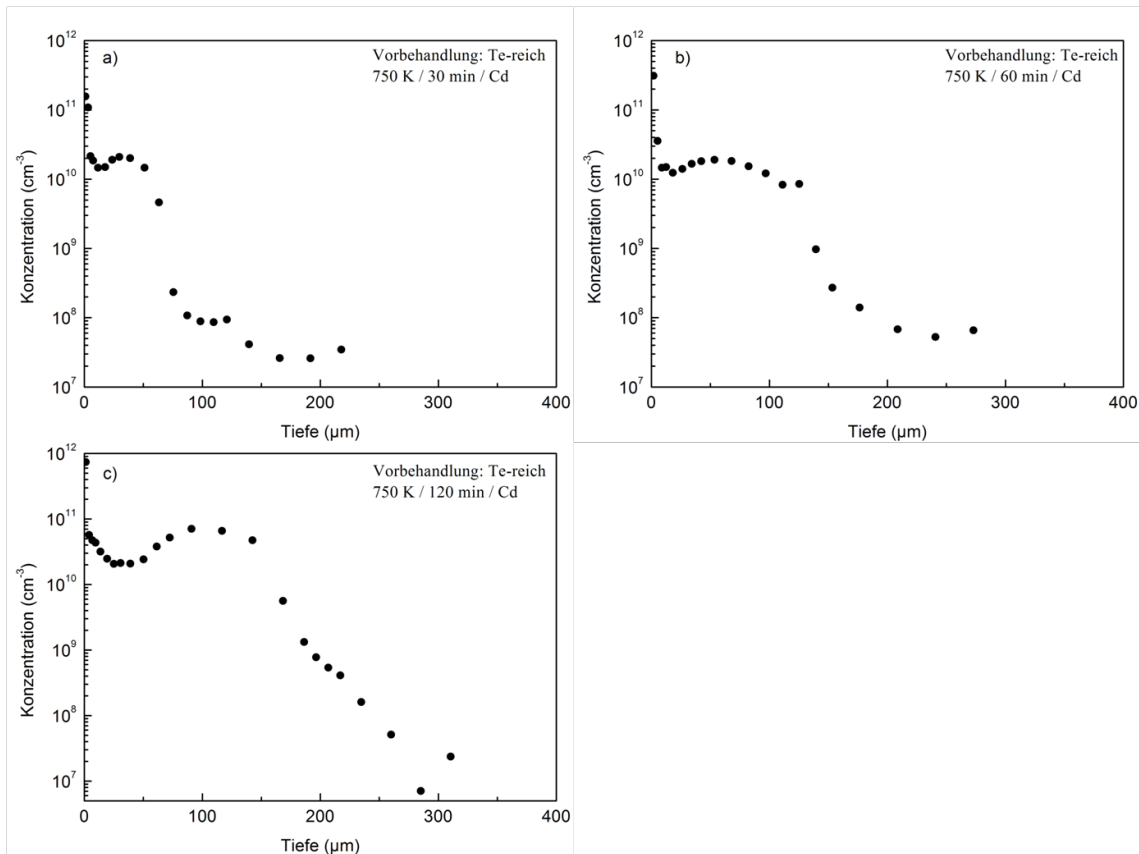


Abbildung 7.6: Diffusionsverhalten von Co in Te-reichem CdTe, beim Tempern unter Cd-Dampfdruck bei 750 K für a) 30 min, b) 60 min und c) 120 min.

Durch eine geeignete Wahl der Diffusionsbedingungen kann auch für Co in CdTe Uphill-Diffusion beobachtet werden. Jedoch ist im Vergleich zu Ni dieses Phänomen deutlich schwächer ausgeprägt und auf einen engen Temperaturbereich um 750 K beschränkt. Die charakteristischen Merkmale der Uphill-Diffusion treten mit zunehmender Diffusionszeit deutlicher in Erscheinung.

7.3 Zusammenfassung

Von Kronenberg [9] wurde für die Elemente Ni in CdZnTe und Co in CdTe keine Uphill-Diffusion beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aber gezeigt werden, dass durch die Wahl geeigneter Diffusionsbedingungen sowohl für Ni als auch für Co in CdTe Uphill-Diffusion auftreten kann. Dabei tritt das Phänomen der Uphill-Diffusion für Ni deutlich stärker ausgeprägt in Erscheinung als für Co.

8 Zusammenfassung

Das vor der Aufnahme der experimentellen Untersuchungen in Saarbrücken für die Elemente Ag, Au und Cu in CdTe unbekanntes Phänomen der Uphill-Diffusion wurde bereits in Arbeiten von F. Wagner, J. Kronenberg und R. Gerten beschrieben [8, 9, 10]. Für diese Elemente ist die Bildung von Uphill-Diffusionsprofilen in CdTe unter dem Einfluss von externem Cd-Dampfdruck qualitativ und quantitativ gut verstanden [13, 14]. Voraussetzung für Uphill-Diffusion ist ein Te-reicher CdTe-Kristall, der sich während der Diffusion sukzessive vom Rand her in einen Cd-reichen CdTe-Kristall umwandelt. Die mobilen Traceratome Ag, Au oder Cu bilden nach der Diffusion das Profil der Stöchiometrieabweichung ab und reichern sich im Te-reichen, inneren Bereich des Kristalls an.

Das Auftreten von Uphill-Diffusion wurde für Ag in CdTe auch nach Bedampfen der mit radioaktivem ^{111}Ag implantierten Oberfläche mit einem Metallfilm beobachtet. Auch hierbei ist Te-reiches Ausgangsmaterial wesentlich für die Entstehung eines Uphill-Diffusionsprofils. Es ist deshalb naheliegend, dass auch hier die Veränderung der Stöchiometrieabweichung während der Diffusion ursächlich für die Uphill-Diffusion ist. Das bedeutet, durch den Metallfilm entsteht an der Grenzschicht eine Quelle für eindiffundierende Cd-Atome.

Für die Elemente Ni und Co wurden von J. Kronenberg [9] in CdZnTe ebenfalls untypische Diffusionsprofile beobachtet, allerdings keine Uphill-Diffusion. In diesen Fällen bildet sich, ausgehend von der implantierten Oberfläche, bis zu einer Tiefe von 100-200 μm des Kristalls ein plateauartiges Profil aus. Für die Diffusion von Ni in reinem CdTe lagen bisher keine und für Co in CdTe nur wenige Daten vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Manipulationen der Oberfläche von CdTe-Einkristallen auf die Ag-Diffusion in CdTe fortgeführt. Des Weiteren wurden die Untersuchungen zur Diffusion der Elemente Ni und Co in CdTe fortgesetzt.

Ein wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden experimentellen Arbeit lag auf der Erzeugung lateraler strukturierter Ag-Diffusionsprofile mittels strukturierter Metallfilme. Diese wurden auf die zuvor homogen mit ^{111}Ag -Atomen implantierte Kristalloberfläche aufgedampft. Da die Methode des schichtweisen Abtragens zur Konzentrationsbestimmung des hier verwendeten Radiotracers nur den Konzentrationsmittelwert der jeweiligen abgetragenen Schicht als Funktion der Tiefe, d.h. des Abstands von der Kristalloberfläche, liefert, wurden zur qualitativen Bestimmung der lateralen Verteilung des Radiotracers autoradiographische Aufnahmen in unterschiedlichen Kristalltiefen aufgenommen. Die Experimente zeigten zum ersten Mal das Vorliegen nicht monoton verlaufender

lateralen Ag-Konzentrationsprofile, vielmehr wurden Strukturen beobachtet, welche die Struktur des jeweils aufgedampften Metallfilms bis in mehrere 100 μm Tiefe widerspiegeln. Bereits bekannt war, dass ein Ag-Diffusionsprofil in CdTe, je nach Wahl des aufgedampften Metallfilms und der Diffusionstemperatur, um bis zu mehrere 100 μm in das Kristallinnere verschoben werden kann, d.h. von der Oberfläche an ein mehrere 100 μm ausgedehnter Bereich mit geringer Ag-Konzentration entsteht, an den sich das eigentliche Ag-Diffusionsprofil anschließt [18]. Ohne Metallfilm bildet sich dagegen unter sonst gleichen Diffusionsbedingungen ein, von der Oberfläche aus monoton fallendes Diffusionsprofil aus. Es ist in der Arbeit gezeigt worden, dass bei einer teilweisen Bedeckung der Kristalloberfläche mit Metall tatsächlich beide Profiltypen nebeneinander vorliegen, wobei ein vorher nicht erwarteter charakteristischer Übergangsbereich unter der Grenzlinie zwischen bedampften und nicht bedampften Teil der Oberfläche entsteht. Eine Simulationsrechnung der Diffusion der Ag-Atome, bei der neben der Diffusion in die Tiefe auch die Diffusion parallel zur Oberfläche berücksichtigt wurde, konnte alle diese Merkmale in den experimentellen Ergebnissen qualitativ reproduzieren, insbesondere auch den Übergangsbereich zwischen den beiden Profiltypen.

Uphill-Diffusionsprofile waren auch in unbehandelten Te-reichen CdTe-Kristallen unter geeigneten Diffusionsbedingungen wiederholt beobachtet worden [19]. Werden die CdTe-Kristalle jedoch vor der Implantation des Radiotracers mit Br-Methanol und KOH-Lösung geätzt, entstehen gewöhnliche, monoton fallende Konzentrationsprofile. Dies führt zu der Annahme, dass der Oxidationszustand der Oberfläche des CdTe-Kristalls die Ag-Diffusion deutlich beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Experimente durchgeführt, bei denen die Oberfläche der CdTe-Kristalle vor der Implantation mit ^{111}Ag über ein nasschemisches Verfahren gezielt oxidiert wurde. Die experimentellen Ergebnisse bestätigten die Annahme, dass Uphill-Diffusion dann beobachtet wird, wenn die Kristalloberfläche oxidiert ist. Nach Literaturangaben entstehen bei der Oxidation der CdTe-Oberfläche, wie bereits auch bei der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur [69], vorzugsweise Te-Oxide [71]; über den Verbleib des überschüssigen Cd werden dort aber keine Angaben gemacht. Damit können unsere experimentellen Beobachtungen in einem Modell erklärt werden, in dem sich die überschüssigen Cd-Atome in der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und CdTe-Kristall einlagern und folglich bei der Diffusion als Cd-Quelle zur Verfügung stehen und dadurch eine Uphill-Diffusion verursachen.

Es war bereits gezeigt worden, dass eindiffundiertes ^{111}Ag das Profil der Stöchiometrieabweichung in einem CdTe-Kristall auch dann abbildet, wenn dieses bereits vor der Implantation des ^{111}Ag durch Tempern unter Cd-Dampfdruck eingestellt worden ist. Die Diffusion des Radiotracer ^{111}Ag erfolgte dabei ohne äußeren Cd-Dampfdruck [9]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine entsprechende Vorgehensweise, d.h. die

unabhängige Erzeugung des Profils der Stöchiometrieabweichung vor der ^{111}Ag Implantation, auch möglich ist, wenn die Stöchiometrieabweichung über Tempern des CdTe-Kristalls nach Aufdampfen eines Metallfilms erzeugt worden ist.

Von F. Wagner und R. Gerten wurde ein alternatives Modell zur Erklärung der Uphill-Diffusion nach Aufdampfen von Metallfilmen diskutiert [8, 10]. Um dieses Modell zu prüfen wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem radioaktives ^{111}Ag implantiert und zusätzlich der aufgedampfte Au-Film mit radioaktivem ^{192}Au dotiert worden war. Ziel des Experiments war, nach einer Korrelation zwischen dem Profil der eindiffundierenden Au-Atome und der Position des Anstiegs des Uphill-Diffusionsprofils der ^{111}Ag -Atome zu suchen. Die hier gewonnenen Daten sprechen aber gegen das oben genannte alternative Modell.

Schließlich wurden weiterführende Untersuchungen zur Diffusion der Elemente Ni und Co in CdTe unter dem Einfluss von externem Cd-Dampfdruck durchgeführt. Es konnten Bedingungen gefunden werden, unter denen auch diese beiden Elemente Uphill-Diffusionsprofile bilden, wobei das Phänomen für Ni deutlich ausgeprägter ist als im Falle von Co. Jedoch ist die Uphill-Diffusion der Co-Atome - im Gegensatz zu Ag - nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich um 750 K zu beobachten.

9 Literaturverzeichnis

- [1] A. Fick, „Über Diffusion,“ *Annalen der Physik und Chemie* **170**, 59, 1855.
- [2] L. Darken, „Diffusion of Carbon in Austenite with a discontinuity in composition“, *Trans. AIME* **180**, 430, 1948.
- [3] H. F. Schaake, J. H. Tregilgas, Kinch, J. D. Beck und M. A. Kinch, „Observation of a new gettering mechanism in (Hg, Cd)Te“, *Solid State Commun.* **50**, 133, 1984.
- [4] H. F. Schaake, J. H. Tregilgas, J. D. Beck, M. A. Kinch und B. E. Gnade, „The effect of low-temperature annealing on defects, impurities and electrical-properties of (Hg,Cd)Te“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 143, 1985.
- [5] J. Lehnert, Diffusionsexperimente in CdTe mit kurzlebigen Radiotraceren an ISOLDE, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2010.
- [6] R. Gerten, Analyse von Diffusionsprofilen mittels Photolumineszenzspektroskopie, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2008.
- [7] F. Strauß, Untersuchung von Au-Diffusionsprofilen in CdTe-Kristallen mittels ortsaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2011.
- [8] F. Wagner, Durch intrinsische Defekte induzierte Uphill-Diffusion von Ag und Cu in CdTe, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2008.
- [9] J. Kronenberg, Untersuchung der Uphill-Diffusion von Fremdatomen in Te-reichen II-VI Halbleitern, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2013.
- [10] R. Gerten, Simultane Untersuchung der Diffusion von intrinsischen und extrinsischen Defekten in CdTe mittels ortsaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2013.
- [11] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „The unusual influence of intrinsic defects on the diffusion of Ag and Cu in CdTe“, *Physica B: Condensed Matter*, **340-342**, 275, 2003.
- [12] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „Anomalous Diffusion Profiles of Ag in CdTe due to Chemical Self-Diffusion“, *Phys. Rev. Letters* **94**, 125901, 2005.
- [13] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „The Role of Intrinsic Defects for the Diffusion of Ag and Cu in CdTe“, *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, 491, 2005.
- [14] H. Wolf, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „Internal Drift Effects on the Diffusion of Ag in CdTe“, *J. Electr. Mat.* **35**, 1350, 2006.

- [15] F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas und I. Collaboration, „Thermodynamic properties of defects in CdTe as derived by diffusion experiments“, *Physica B* **401**, 286, 2007.
- [16] H. Wolf, J. Kronenberg, F. Wagner, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „Pre-requisites for the formation of unusual diffusion profiles in II–VI semiconductors“, *Phys. Status Solidi B*, **247**, 1405, 2010.
- [17] H. Wolf, F. Wagner, J. Kronenberg, Th. Wichert, R. Grill, E. Belas und Isolde Collaboration, „Drift-diffusion of highly mobile dopants in CdTe“, *Diffusion Fundamentals* **8**, 3.1, 2008.
- [18] H. Wolf, J. Kronenberg, F. Wagner, M. Deicher, Th. Wichert und Isolde Collaboration, „Shift of Ag diffusion profiles in CdTe by metal/semiconductor interfaces“, *Applied Physics Letters* **100**, 171915, 2012.
- [19] H. Wolf, M. Deicher, V. Ostheimer, A. R. Schachtrup, N. A. Stolwijk und Th. Wichert, „The strange diffusivity of Ag atoms in CdTe“, *Physica B* **308–10**, 963, 2001.
- [20] K. Kopitzki und P. Herzog, Einführung in die Festkörperphysik, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, 2007.
- [21] S. Sze, Semiconductor devices, physics and technology, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [22] H. Mehrer, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer, Berlin, 2007.
- [23] M. Williams, R. Tomlinson und M. Hampshire, „X-ray determination of the lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in the temperature range 20-420°C“, *Solid State Commun.* **7**, 1831, 1969.
- [24] C. Neumann und N. Lipari, *Phys. Rev. B* **37**, 923, 1988.
- [25] W. Su-Huai und S. Zhang, „Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe“, *Phys. Rev. B* **66**, 155211, 2002.
- [26] C. Neumark, „Defects in wide band gap II-VI crystals“, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **21**, 1997.
- [27] H. Zimmermann, R. Boyn, C. Albers, K. Benz, D. Sinerius, C. Eiche, B. Meyer und D. Hoffmann, „State and distribution of point defects in doped and undoped Bridgman-grown CdTe single crystals“, *J. Cryst. Growth* **128**, 593, 1993.
- [28] L. Onsager, „Reciprocal relations in irreversible processes“, *Phys. Rev.* **38**, 2265, 1931.
- [29] R. Grill und A. Zappettini, „Point defects and diffusion in cadmium telluride“, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **48/49**, 209, 2004.

- [30] R. Grill, J. Frank, P. Höschl, E. Belas, I. Turkevych, L. Turjanska und P. Moravec, „Semiinsulating CdTe“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **487**, 40, 2002.
- [31] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [32] L. Sherbak, O. Kopach, P. Fochuk, A. Bolotnikov und R. James, „Empirical correlations between the Arrhenius' parameters of impurities' diffusion coefficients in CdTe crystals“, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **36**, 99, 2015.
- [33] B. B. C. Wartlick und J. Barbot, „Study of silver and copper diffusion in p-type Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te and CdTe by capacitance measurements“, *Mat. Sci. Eng. B* **71**, 254, 2000.
- [34] R. Krause-Rehberg, H. Zimmermann, A. Klimatow und T. Drost, „Occupation of the Cd vacancy site in CdTe by diffusing silver atoms observed by positron annihilation“, *Phys. Stat. Sol. A* **134**, K45, 1992.
- [35] D. Friedmann, G. Carey, I. Lindau und W. Spicer, „Effect of different cation-anion bond strengths on metal-ternary-semiconductor interface formation: Cu/Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te and Cu/CdTe“, *Phys. Rev. B* **34**, 5329, 1986.
- [36] D. Friedmann, I. Lindau und W. Spicer, „Noble-metal - CdTe interface formation“, *Phys. Rev. B* **37**, 731, 1988.
- [37] I. Vitomirov, S. Chang, L. Brillson, S. Sivananthan und J. Faurie, „Au interfaces with epitaxially grown CdTe(111): Chemistry and barrier heights“, *J. Vac. Sci.* **9**, 966, 1991.
- [38] B. Trafas, H. Meyer, C. Aldao, R. Siefert, F. Xu und J. Weaver, „CdTe(110) interface formation with reactive and nonreactive overlayers: Al, Ti, Pd, Ag, Au, In, and Ce“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2055, 1990.
- [39] B. Späth, *Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften*, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [40] „Mathematica“, Wolfram, [Online]. Available: <http://www.wolfram.com/mathematica/> [Zugriff am 10.1.2017].
- [41] P. Amirtharaj und F. Pollak, „Raman-scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces“, *Applied Physics Letters* **45**, 789, 1984.
- [42] T. Yang und T. Wu, „Effect of etching on composition and morphology of CdTe(111) surfaces“, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **34**, 6184, 1995.
- [43] V. Ivanits'ka, P. Moravec, V. Tomashik, K. Masek, Z. Tomashik, J. Franc, R. Grill und P. Höschl, „A slightly oxidizing etchant for polishing of CdTe and CdZnTe surfaces“, *Journal of electronic materials* **42**, 3059, 2013.
- [44] M. Berding, „Native defects in CdTe“, *Phys. Rev. B* **60**, 8943, 1999.
- [45] „The ISOLDE facility“, [Online]. Available: <http://isolde.web.cern.ch/> [Zugriff am 1.1.2016].

- [46] J. Ziegler, M. Ziegler und J. Biersack, „SRIM – The stopping and range of ions in matter“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 1818, 2010.
- [47] C.M. Lederer and V.S. Shirley, *Table of Isotopes*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [48] H. Macht und V. Naundorf, „Direct measurement of small diffusion coefficients with secondary ion mass spectroscopy“, *J. Appl. Phys.* **53**, 7551, 1982.
- [49] D. Mcphail, R. Chater und L. Li, „Applications of focused ion beam SIMS in materials science“, *Microchimica Acta* **161**, 387, 2008.
- [50] G. Hood, T. Larson, J. Jackman, R. Belec und R. Schulz, „Solute diffusion in alpha-Zr: Rutherford backscattering and secondary-ion mass spectrometry study“, *Phil.Mag. A* **63**, 937, 1991.
- [51] T. Van Den Belt und J. De Wit, „The Diffusion of Platinum and Gold in Nickel Measured by Rutherford Backscattering Spectrometry“, *Thin Solid Films* **109**, 1, 1983.
- [52] N. Stolwijk, W. Frank, J. Hölzl, S. Pearton und E. Haller, „Diffusions and solubility of copper in germanium“, *J.Appl.Phys.* **57**, 5211, 1984.
- [53] T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hofijk und W. Vandervorst, „Characterization of electrically active dopant profiles with spreading resistance probe.“, *Mat.Sci.Eng. R* **47**, 123, 2004.
- [54] H. Becquerel, „Sur les radiations émises par phosphorescence“, *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris* **122**, 420, 1896.
- [55] E. Harbers und K. Neumann, „Autoradiographie als histochemische Methodik“, *Klinische Wochenschrift* **15/16**, 337, 1954.
- [56] A. Rogers, *Techniques of Autoradiography*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [57] H. Rohr, W. Klietmann und W. Oehlert, „Durchführung und Anwendungsmöglichkeiten der elektronenmikroskopischen Autoradiographie“, *Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin* **139**, 344, 1965.
- [58] H. Fischer und G. Werner, „Ein Beitrag zur Technik der Autoradiographie elektronenmikroskopischer Präparate“, *Histochemie* **29**, 44, 1972.
- [59] K. Freyer, W. Birkholz, H. Treutler und M. Wolff, „Autoradiographische Abbildung von ¹⁴N-Verteilungen mit Festkörperspurdetektoren“, *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies* **14:7**, 219, 1978.
- [60] M. Alfeld, C. Laurenze-Landsberg, A. Denker, K. Janssens und P. Noble, „Neutron activation autoradiography and scanning macro-XRF of Rembrandt van Rijn’s Susanna and the Elders (Gemäldegalerie Berlin): a comparison of two methods for imaging of historical paintings with elemental contrast“, *Appl. Phys. A* **119**, 795, 2015.

- [61] B. Bokstein, S. Bokstein und I. Spitsberg, „Ni self-diffusion in alloyed Ni₃Al“, *Intermetallics* **4**, 517, 1996.
- [62] I. Teramoto und S. Takayanagi, „Behavior of Gold in Cadmium Telluride Crystals“, *Journal of the physical society of Japan* **17**, 1137-1141, 1962.
- [63] E. Odeblad, „Artefacts in Autoradiography“, *Acta Radiologica* **39:3**, 192, 1953.
- [64] J. Matel, „Beta-ray spectrum and average beta energy of several isotopes of interest in medicine and biology“, *International Journal of Applied Radioation and Isotopes* **23**, 407, 1972.
- [65] M. Berger, J. Coursey, M. Zucker und J. Chang, „ESTAR: Stopping Powers and Ranges for Electrons“, NIST - National Institute of Standards and Technology, [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>. [Zugriff am 1.1.2016].
- [66] S.G. Jahn, ISOLDE COLLABORATION, H. Hofsäss, M. Restle, C. Ronning, H. Quintel, U. Wahl, „Thermal stability of substitutional Ag in CdTe“, *Journal of Crystal Growth* **161**, 172, 1996.
- [67] S. Babar, P. Sellin und M. Baker, „An XPS study of bromine in methanol etching and hydrogen peroxide passivation treatments for cadmium zinc telluride radiation detectors“, *Applied Surface Science* **264**, 681, 2013.
- [68] M. Özsean, P. Sellin, P. Veeramani, S. Hinder und M. Monnier, „Chemical etching and surface oxidation studies of cadmium zinc telluride radiation detectors“, *Surface and Interface Analysis* **42**, 795, 2010.
- [69] Y. Wu, C. Becker, A. Waag, R. Schmiedl und S. Einfeldt, „Oxygen on the (100) CdTe surface“, *J. Appl. Phys.* **73**, 7385, 1993.
- [70] T. Wu, J. Chen, Y. Pang und S. Yang, „Study on polished and etched surfaces of polar (111) CdTe by xray photoelectron spectroscopy and grazingincidence xray diffraction“, *J. Appl. Phys.* **71**, 5212, 1992.
- [71] F. Ponce, R. Sinclair und R. Bube, „Native tellurium dioxide layer on cadmium telluride: A highresolution electron microscopy study“, *Appl. Phys. Lett* **39**, 951, 1981.
- [72] C. Debiemme-Chouvy, F. Iranzo Marin, U. Roll, M. Bujor und A. Etcheberry, „Detection of cadmium oxides on a CdTe substrate by X-AES“, *Surface Science* **352-354**, 495, 1996.