

---

# Einleitung

Die Bindungen zwischen Atomen und Molekülen in einem Festkörper beruhen auf ihrer elektrostatischen Wechselwirkung. Ihre Entstehung hängt von der Konfiguration der Valenzelektronen ab. Sie wechselwirken quantenmechanisch mit denen der Nachbaratome, so dass verschiedene Quantenzustände zu charakteristischen Eigenarten von Bindungen führen, die in Bindungsarten eingeteilt werden. In der Natur kommt eine Bindungsart in Reinform nur in wenigen Fällen vor.

Binäre Verbindungshalbleiter formieren sich im thermodynamischen Gleichgewicht aus einer Mischung kovalenter und ionischer Bindung. Der ionische Charakter nimmt mit zunehmendem chemischen Abstand der konstituierenden Elemente zu. Er wird mit dem Wert der Ionizität ausgedrückt. Die Ionizität fasst verschiedene Faktoren zusammen, die zum Bindungscharakter beitragen, nämlich die Elektronegativität, die Hybridisierung und den Überlapp der Valenzorbitale. Eine solche Bindung kann selbst als Hybrid von kovalenter und ionischer Bindung angesehen werden, die aus beiden Quantenzuständen einen neuen bildet.

$$\psi = a\psi_{A:B} + b\psi_{A^-B^+}$$

Die Gesamtwellenfunktion  $\psi$  ist somit eine Linearkombination aus einer kovalenten und ionischen Wellenfunktion, deren Koeffizientenverhältnis den Wert der Ionizität angibt.

$$\text{Ionizität} = \frac{b}{a}$$

Die Definition der Ionizität unterstellt einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Bindungsarten; das entspricht jedoch nur einem Teil der Wirklichkeit, denn Kovalenz verlangt die Existenz ungepaarter Elektronen und eines stabilen Orbitals, um einen neuen Zustand, den  $sp^3$  Hybridzustand, zu bilden. Diese Voraussetzung ist eindeutig nicht kontinuierlich.

InSb gehört zu den III-V Verbindungshalbleitern, CdTe zu den II-VI Verbindungshalbleitern. Die Bindung innerhalb beider Kristalle besteht in der

Bildung von  $sp^3$ -Hybridzuständen der Valenzelektronen mit denen der jeweiligen Nachbarn.

[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
2	3	4, 2	5, 3, -3	6, 4, -2
148.9 141 78 <sup>1/2</sup> * 93 <sup>1/2</sup> * -0.433(2)	162.0 150 62 <sup>1/2</sup> * 86 <sup>1/2</sup> * -0.338(3)	180.5 140 55 <sup>1/2</sup> * 69 <sup>1/2</sup> * -0.388(2)	145 141 60 <sup>1/2</sup> * 76 <sup>1/2</sup> *	143.2 137 57 <sup>1/2</sup> * 22 <sup>1/2</sup> * -1.143(2)
<b>48 Cd</b> 3 · 10 <sup>-3</sup>	<b>49 In</b> 10 <sup>-4</sup>	<b>50 Sn</b> 3 · 10 <sup>-3</sup>	<b>51 Sb</b> 7 · 10 <sup>-5</sup>	<b>52 Te</b> 10 <sup>-4</sup>
Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium

Abbildung 1: Die in den Untersuchungen beteiligten Elemente. Ausschnitt aus dem Periodensystem.

Die Elektronenkonfigurationen der beteiligten (freien) Atome enthalten alle  $5s^2$  bis  $5p^4$  Valenzzustände ( $5s$ - $5p$  Systeme, s.Abb.1). Beide Materialien kristallisieren in der Zinkblendestruktur und haben außerdem dieselbe Gitterkonstante, sind also geometrisch identisch (vgl.Tab.2). Dennoch gehen bei der Bindung jeweils unterschiedliche Ladungen in den neuen Hybridzustand ein. Wie aus den Lagen im Periodensystem zu erwarten, bindet InSb kovalenter, CdTe ionischer.

Material	$a_0$ [Å]	Ionizität	$E_g$ [eV]	$\mu_e$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}\right]$	$\mu_p$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}\right]$	Leitungstyp
InSb	6.48	0.4	0.23	77000	1250	n
CdTe	6.48	0.7	1.45	950	90	p

Tabelle 1: Vergleich physikalisch-chemischer Eigenschaften von InSb und CdTe.  $a_0$ : Gitterkonstante,  $E_g$ : Bandlückenenergie,  $\mu_e/\mu_p$ : Elektronen-/Löcherbeweglichkeit. Der Leitungstyp bezieht sich auf die in diesen Experimenten verwandten Materialien.

Quantitativ ausgedrückt hat InSb eine Ionizität von 0.4, CdTe von 0.7. Der Unterschied in der Ionizität macht den entscheidenden chemischen und damit elektronischen Unterschied zwischen beiden Halbleitersystemen aus. Während InSb eine Bandlücke von nur  $E_g \sim 0.2\text{eV}$  hat und damit zu den schmalbandigsten Halbleitern überhaupt zählt, gehört CdTe zu den mittel- bis breitbandigen Halbleitern mit  $E_g \sim 1.5\text{eV}$ . Elektronen und Löcher sind in InSb um mindestens eine Größenordnung beweglicher als in CdTe. Im thermodynamischen Gleichgewicht enthält InSb eine recht hohe Konzentration

von Antistrukturatomen, so dass der Leitungstyp eines undotierten Kristalls allein durch das Wachsen nicht eindeutig eingestellt werden kann. CdTe dagegen verhindert praktisch die Besetzung von Antistrukturplätzen; eine Kontrolle der Stöchiometrie und des Materiaustausches bei Ausheilung ermöglicht eine kontrollierte Dotierung.

Antistrukturplätze gehören zu den intrinsischen Defekten eines binären Halbleiters. Zusammen mit Leerstellen und Zwischengitterplätzen bilden sie die drei elementaren Typen intrinsischer Punktdefekte, aus denen sich alle intrinsischen Defekte zusammensetzen, Leerstellen- und Zwischengitteranhäufungen, Versetzungen, Korngrenzen etc. [Sch97]. Diese Zustände sind in der Regel so stark lokalisiert, das heißt die Ausdehnung ihrer Elektronenwellenfunktionen so schmal, dass sie elektrisch nicht aktivierbar sind. Energetisch liegen sie verhältnismäßig nahe am Fermi-niveau, also in der Mitte der Bandlücke des Halbleiters. Sie beeinflussen dennoch, auch in geringen Konzentrationen, die Dotierung und Leitfähigkeit, indem sie freie Ladungsträger aus dem Leitungs- beziehungsweise Valenzband einfangen können und damit deren Lebensdauer verringern. Dadurch haben sie eine erhebliche Bedeutung für die Steuerung der elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern. Verschiedene experimentelle Techniken eignen sich zwar zur chemischen Identifizierung intrinsischer Defekte, von ihnen sind aber nur wenige auf Defektkonzentrationen von weniger als  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  empfindlich [Wic96]; diese sind dann ihrerseits von der Erzeugung paramagnetischer Zentren durch die Defekte abhängig, wie EPR<sup>1</sup> und ENDOR<sup>2</sup>.

In unmittelbarer atomarer Umgebung einer Störstelle wird eine Wechselwirkung durch das Hyperfeinfeld der die Störstelle umgebenden Elektronen hervorgerufen. Hier setzen die nuklearen Sondenmethoden an [SW92]. Sie erlauben eine chemische Identifizierung intrinsischer Defekte auch geringer Konzentrationen (unter  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) über deren Hyperfeinwechselwirkung, ohne von der Existenz paramagnetischer Zentren abhängig zu sein.

Offensichtlich besteht ein Hauptproblem darin, eine radioaktive Sonde in die Reichweite der durch den Defekt verursachten Hyperfeinwechselwirkung zu positionieren. Jede Annäherung von Sonde und Defekt über thermisch aktivierte Einfangprozesse führt nämlich im allgemeinen zu einer Überlagerung verschiedenster neu entstandener Defektsituationen, deren Signale nicht ohne weiteres voneinander unterschieden werden können. Eine Lösung bietet die Neutrinorückstoßtechnik. Defekterzeugung und Sondenplatzierung in Defektnähe geschehen hier in einem Prozessschritt, weil das defekterzeugende

---

<sup>1</sup>electron paramagnetic resonance

<sup>2</sup>electron nuclear double resonance

Atom nach dem Zerfall als Sonde dient und damit automatisch in den Defekt eingebunden ist. Diese Methode konnte bereits erfolgreich auf Element- und III-V Verbindungshalbleiter angewandt werden, mit anschließender gestörter  $\gamma$ - $\gamma$  Winkelkorrelation (PAC<sup>3</sup>) [HSZ98] beziehungsweise MBS<sup>4</sup> [SWW95] [Wen95], die sich bei Verbindungshalbleitern als die überlegene Methode erwiesen hat [Sie98].

Als ein Schritt zur Charakterisierung von tiefen Störstellen in III-V und II-VI Halbleitern sollen daher in dieser Arbeit neutronrückstoßerzeugte, intrinsische Defekte in InSb und CdTe mittels Mößbauerspektroskopie untersucht werden. Als Sonde dient das Atom, das sich chemisch in der Mitte zwischen den beteiligten Verbindungselementen befindet, nämlich Sn<sup>119</sup> ( Abb.1). Die unterschiedliche Ionizität beider Materialien verlangt nicht nur eine andere Probenpräparation, sie liegt wahrscheinlich auch den grundlegend verschiedenen Ergebnissen der Untersuchungen zu Grunde.

---

<sup>3</sup>perturbed angular correlation

<sup>4</sup>Mössbauer-spectroscopy