
Punktdefekte in InSb und CdTe

Elektrisch unterscheiden sich flache und tiefe Störstellen in ihrer Aktivierbarkeit. Entscheidend für die elektrische Aktivierbarkeit ist die Bindung des Atoms mit seinen nächsten Nachbarn, die auch die Bandlückenweite bestimmt. Während InSb Fremdatome auf Gitterplätzen energetisch nur flach einbaut, können sie in CdTe tief sein.

Intrinsische Defekte sind im allgemeinen tief und stark lokalisiert. Sie werden deswegen nach strukturell-geometrischen Gesichtspunkten unterteilt (Punktdefekte). In binären Verbindungshalbleitern gibt es drei Basistypen, Leerstelle, Zwischengitterplatz und Antistrukturplatz. Die Ionizitäten der beiden Halbleitermaterialien wirken über das Bindungsverhalten auch auf die elektrischen Eigenschaften: im thermodynamischen Gleichgewicht kann InSb eine hohe Konzentration an Antistrukturatomen enthalten, CdTe kaum. Der Leitungstyp von InSb kann darum nur durch Dotierung festgelegt werden, der Leitungstyp von CdTe hingegen ist eine Funktion seiner Stöchiometrie und damit von Temperatur und Partialdruck beider Komponenten.

Die mikroskopische Eigenschaft eines Punktdefektes ist die geometrische Position des von seinem Gitterplatz verschobenen Atoms. Die Position stellt sich nach der Bindung des Atoms ein, also der Wechselwirkung seiner Valenzelektronen mit denen seiner nächsten Nachbarn. Ein isolierter Punktdefekt kann durch Bestrahlung mit Elektronen erzeugt werden. Er kann aber auch durch ein radioaktives Gitteratom selbst entstehen, indem es beim Zerfall eine Rückstoßenergie erhält, die für die Verlagerung des Atoms von seinem Gitterplatz ausreicht. Strukturelle Informationen kann die Hyperfeinwechselwirkung einer radioaktiven Sonde mit dem benachbarten Defekt liefern, nämlich Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung. Die Neutronrückstoßmethode kombiniert Produktion und Detektion eines Punktdefektes in einem Prozessschritt. Die Methode ermöglicht so die Untersuchung intrinsischer Defekte bei definierter Verlagerungsenergie ihrer Entstehung.

Defektarten in Verbindungshalbleitern

Man unterscheidet sogenannte *Flächen-*, *Linien-* und *Punktdefekte*, je nachdem, ob sich der Störstellenbereich in zwei, eine oder null Dimensionen erstreckt. Flächen- und Liniendefekte treten als Versetzungen, Korngrenzen und Grenzflächen auf. Punktdefekte können aus den Atomen des Kristallgitters selbst bestehen, indem ihre Position von der substitutionellen des idealen Gitters abweicht. Sie werden *intrinsisch* genannt. Im Unterschied dazu entstehen *extrinsische* Punktdefekte durch Einbau von Fremdatomen in den Kristall. Abb.2 gibt eine prinzipielle zweidimensionale Übersicht der möglichen Punktdefektsituationen.

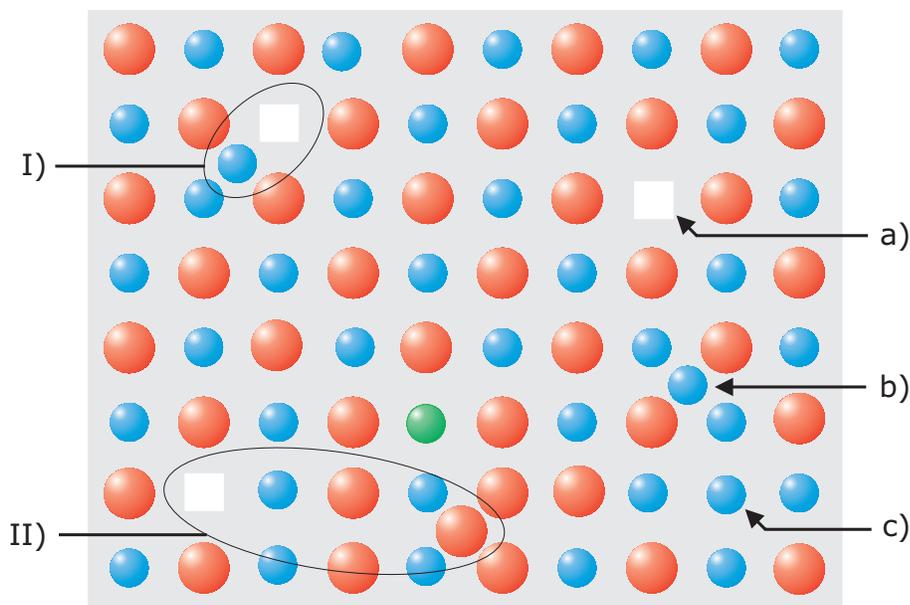


Abbildung 2: Zweidimensionales Schema möglicher Punktdefekte in einem binären Verbindungshalbleiter. a) Leerstelle (Schottkydefekt) b) Zwischengitterplatz (Anti-Schottkydefekt, interstitieller Platz) c) Antistrukturplatz (Antistrukturatom, Antisite). Jeder Defekttyp tritt auch vice versa auf, das heißt das Atom des anderen Untergitters bildet den jeweiligen Defekt. a), b) und c) müssen entsprechend gekennzeichnet werden, so dass sich insgesamt 2×3 Defekttypen ergeben. Frenkelpaare (Leerstelle-Eigenzwischengitter-Paar) als einfachste Punktdefektkomplexe: I) nahes Frenkelpaar II) entferntes Frenkelpaar (nach Ersetzungsstoßkaskade). Frenkelpaare können jeweils auch vice versa auftreten, so dass sich 2×4 Frenkelpaartypen ergeben. Ein Fremdatom auf Gitterplatz (extrinsischer Defekt) ist durch das Atom in grüner Farbe angedeutet - wenn es zu einer Gitteratomsorte chemisch ähnlich ist, kann es als quasi-intrinsisch betrachtet werden.

Thermodynamik von Punktdefekten

Im realen Halbleiter sind die elektronischen und die strukturellen Eigenschaften nicht voneinander zu trennen. Ihre Wechselwirkung bestimmt das thermodynamische Verhalten des Halbleiters und seine Stöchiometrie, also die Konzentration intrinsischer Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht und das Ausheil- und Temperverhalten.

Von den thermodynamischen Potentialen stellt die Enthalpie H eines Festkörpers in den durchgeführten Experimenten näherungsweise eine Konstante dar, da sich der Druck auf ihn praktisch nicht ändert und sehr klein ist ($pV \ll F$) [ALCT88]. Wichtigste thermodynamische Variable ist die Temperatur T . Die Änderung der Gibbschen Energie G ist damit gegeben als

$$\Delta G = H - T\Delta S$$

Bei N_i Punktdefekten setzt sich die Gibbsche Energie zusammen als

$$G(N_i) = G_0 + G_c(N_i) + G_v(N_i)$$

mit G_0 dem Gibbschen Energieanteil des idealen Kristalls, $G_c(N_i)$ dem Anteil, der von der Entropie verursacht wird, N_i Defekte auf N freie - und damit energetisch gleichwertige - Positionen zu verteilen, und $G_v(N_i)$ dem Anteil, der durch die Änderung der Vibrationszustände der Nachbaratome des Defekts verursacht wird. G_v ist klein im Vergleich zu G_c , und N_i im Vergleich zu N , so dass gilt

$$S = k_B \ln \frac{(N_i + N)!}{N_i! N!} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_i} = k_B \ln \left(\frac{N_i + N}{N_i} \right) \simeq k_B \ln \left(\frac{N}{N_i} \right)$$

und andererseits

$$\frac{\partial G(N_i)}{\partial N_i} = \frac{\partial G_0}{\partial N_i} + \frac{\partial G_c(N_i)}{\partial N_i}$$

woraus mit der Definition

$$\frac{\partial G_0}{\partial N_i} \equiv -g$$

und der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial G(N_i)}{\partial N_i} \stackrel{!}{=} 0$$

die Gleichgewichtskonzentration intrinsischer Defekte folgt

$$\frac{N_i}{N} = e^{-\frac{g}{k_B T}} \quad (1)$$

[AM76] [ALCT88]. g stellt hier die freie Bildungsenergie eines intrinsischen Einzeldefektes einer bestimmten Sorte dar. Da die Bildung eines Defektes von seiner elektronischen Struktur bestimmt wird, ist die Gleichgewichtskonzentration nur im Fall neutraler Punktdefekte fermi-niveauunabhängig; bei negativ geladenen Punktdefekten wächst die Konzentration mit n-Dotierung an und bei positiv geladenen mit p-Dotierung [SM60].

Die mit (1) ausgedrückte Tatsache, dass intrinsische Punktdefekte thermodynamisch stabil sind, bedeutet auch, dass sie die hauptsächlichen Träger für Massentransport und Diffusion im Halbleiter sind. Mit einer Aktivierungsenergie oder -barriere U_a für die Wanderung im Kristall ist der Beitrag eines Defektes zur Diffusion proportional zu

$$e^{-\frac{g+U_a}{k_B T}}$$

g und U_a sind wichtige Kriterien zur Identifizierung eines Punktdefektes. Die Bindungsenergien von Punktdefekten, Komplexe zu bilden, sind sehr viel geringer als die Bildungsenergien für die Einzeldefekte, so dass, bei größerem Volumen, die Gleichgewichtskonzentration von Defektkomplexen sehr schnell verschwindet. Konzentrationen von Flächen- und Liniendefekten sind im thermodynamischen Gleichgewicht ebenfalls vernachlässigbar und nehmen allenfalls metastabile Zustände an.

Der Unterschied zwischen den Materialien InSb und CdTe äußert sich besonders deutlich in den Bildungsenergien von Antistrukturdefekten. In ist chemisch Sb so ähnlich, ihre Bindung so kovalent, dass der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht Antistrukturatome bis zu 10^{14} cm^{-3} zulässt; CdTe hingegen bindet ionischer und ist für jede der beiden Atomsorten nur in einem seiner beiden Untergitter löslich. Deswegen kann der Leitungstyp und die Dotierung im thermodynamischen Gleichgewicht gesteuert werden, durch Wachsen oder Ausheilung unter kontrolliertem Dampfdruck [Kal82].

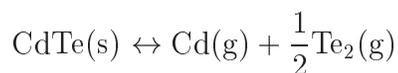
Auch im Nichtgleichgewicht können Punktdefekte mit einiger Stabilität erreicht werden, indem ein Kristall im Gleichgewicht schnell abgekühlt wird ('quenching'). Die Gleichgewichtskonzentration und -verteilung der Punktdefekte im Grundzustand kann wiederhergestellt werden, indem Wärme dem Kristall langsam zugeführt und wieder entzogen wird. Dieser Prozessschritt wird *Ausheilung* (englisch: *annealing*) genannt, im Unterschied zur Herstellung eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts durch das sogenannte

Tempern, Temperung (englisch: *tempering*). Ausheilung und Temperung sind wichtige experimentelle Methoden zur Identifizierung eines Defektes, weil mit ihnen vor allem U_a bestimmt werden kann (s. *Experimentdurchführung: Probenpräparation*).

Im folgenden wird mit *Ausheilung* vor allem die Beseitigung von unerwünschten Strahlenschäden nach Implantation der MBS-Sondenatome (s.u.) bezeichnet. *Temperung* bedeutet demgegenüber die kontrollierte Untersuchung von Punktdefekten mittels Erwärmung des Kristalls, insbesondere deren Identifizierung über die Bestimmung von g beziehungsweise U_a . Es gilt stets $T_a \geq T_t$, bei T_a Ausheiltemperatur und T_t Tempertemperatur.

Die Defektchemie des Kristalls, vor allem im hier untersuchten CdTe, bestimmt sowohl seine Stöchiometrie, sein Implantationsverhalten als auch sein Ausheil- und Temperverhalten. Bei II-VI Halbleitern sind Abweichungen von der idealen Stöchiometrie bis 0.1% möglich. Im Zustandsdiagramm Abb.3 ist schraffiert das Existenzgebiet von CdTe qualitativ wiedergegeben. Verantwortlich für dessen Gestalt ist das Vorhandensein von isolierten Leerstellen. Tellurreiches CdTe ist p-leitend, cadmiumreiches n-leitend. Andere Fehlstellentypen haben weitaus geringere Bedeutung [QS88]. Die Leerstellenkonzentration in CdTe wurde sowohl elektrisch mittels Hall-Effekt und Leitfähigkeitsmessungen als auch über eine genaue Gitterkonstantenbestimmung mittels der sogenannten Soller-Slit-Methode bestimmt [WBS93]. Demnach erstreckt sich das Existenzgebiet bei 800°C auf $p = 2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in tellurreichem CdTe und $n = 5.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in cadmiumreichem CdTe. Unter der Annahme, dass nur isolierte Leerstellen eine Änderung der Gitterkonstanten bewirken, liefert demgegenüber die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten Konzentrationen von $p = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Werte also, die um bis zu zwei Größenordnungen höher liegen.

Für die Zusammensetzung des Kristalls und deren Modifikation bei Wärmebehandlung sind die Partialdrücke der Komponenten Cd und Te entscheidend. Sie bewirken einen Materialaustausch zwischen Grenzfläche des Kristalls und umgebender Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht, der durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann



wobei die Indizes

g : gasförmig

s : fest

bedeuten. Für das Partialdruckverhältnis bei Anwendung einer Temperatur

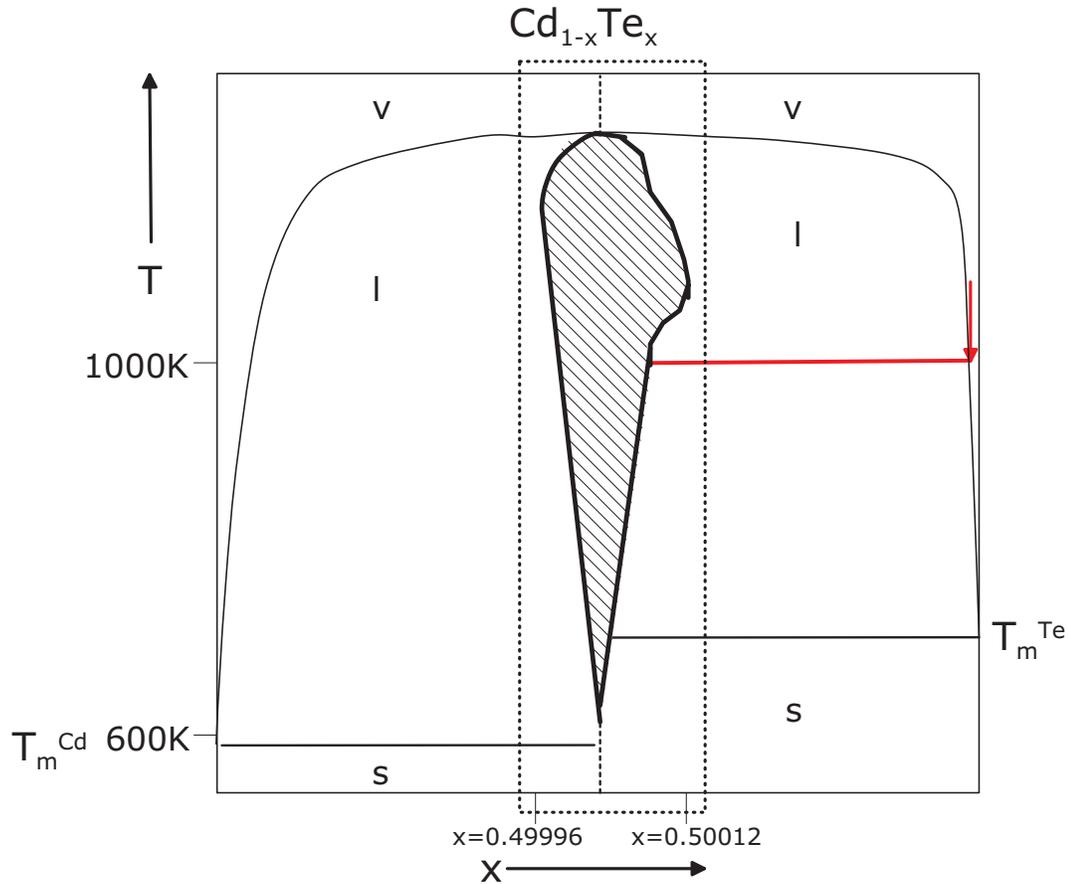


Abbildung 3: Qualitatives Zustandsdiagramm von CdTe nach [Gre99]. Das Gebiet um die Stöchiometrielinie bei $x=0.5$ ist vergrößert wiedergegeben. Das Existenzgebiet ist schraffiert eingezeichnet. Bei der Ausheilung unter Te-Dampf nähert sich der Zustand des Materials von der l-v-Linie (roter Pfeil) von der Te-reichen Seite auf das Existenzgebiet zu (rote Linie). Die Leerstellenverteilung wird durch anschließendes quenching eingefroren.

T folgt daraus unmittelbar

$$p_{\text{Cd}} = K_{\text{CdTe}} \cdot p_{\text{Te}_2}^{-\frac{1}{2}}$$

mit K_{CdTe} der Gleichgewichtskonstanten, die sich aus Enthalpie und Bildungsentropie der Komponenten (g ; s.o.) ergibt. Ohne äußeren Gasdruck würde also jede Temperung/Ausheilung mehr Te_2 - als Cd-Material in die Gasphase überführen. Der Kristall nähme - ideale Bedingungen des Umgebungsgases und der Materialeigenschaften vorausgesetzt - n-typ Charakter an. Zur Herstellung von p-typ Material muss daher ein ausreichender Te -Überdruck während des Tempervorganges zur Verfügung stehen.

InSb zeigt seinen stark kovalenten Charakter vor allem in einer kleinen Bandlückenenergie von

$$E_g(\text{InSb}) = \begin{cases} 0.23 \text{ eV} & \text{bei 4 K} \\ 0.17 \text{ eV} & \text{bei 300 K} \end{cases}$$

Da die Bildung von Antistrukturatomen auch im Gleichgewicht den Leitungstyp des Materials ändern kann, wird InSb, wie die meisten III-V-Verbindungen, durch Fremdatome dotiert und so in seiner Leitfähigkeit kontrolliert. Da sich die Massen und Radien der beiden matrixbildenden Elemente, In und Sb, wenig unterscheiden, bestimmt vor allem die Ladung die Platzwahl des Fremdatoms. Das extrinsische Atom wird das In oder Sb Atom so verdrängen, dass der Ladungszustand des so gebildeten lokalen Defektes minimal ist [Edm58].

In II-VI-Verbindungen mit weiten Bandlücken dominiert die chemische Eigenschaft des Fremdatoms den Gittereinbau. Das extrinsische Atom ist nur in dem Untergitter löslich, das einen Bindungszustand zulässt. CdTe bindet kovalenter als die meisten anderen II-VI Halbleiter; es hebt sich dadurch ab, dass es amphoter, das heißt sowohl n- als auch p-typ dotiert werden kann. Die vorliegenden Untersuchungen richten sich ausschließlich auf p-leitendes CdTe-Material. Die Bandlückenenergie von

$$E_g(\text{CdTe}) = \begin{cases} 1.6 \text{ eV} & \text{bei 4 K} \\ 1.4 \text{ eV} & \text{bei 300 K} \end{cases}$$

liegt deutlich unter der für die Bildung von Leerstellen nötigen Enthalpie ($g_{\text{vacancy}} \simeq 3 \text{ eV}$). Die von Leerstellen verursachte Kompensation freier Ladungsträger tritt somit nur in breittückigen Verbindungen auf und erzwingt die p-Leitung im Fall von ZnTe und ZnSe, nicht jedoch im Fall des CdTe.

Bestrahlungserzeugte Defekte

Neutronen, Ionen oder Photonen übertragen bei Bestrahlung eines Materials Energie an die Gitteratome. Die Grenzenergie E_r , die gerade ausreicht, um ein einzelnes Atom von seinem Gitterplatz zu verdrängen, so dass sich ein stabiler Punktdefekt bildet, ist die sogenannte Verlagerungs- oder Schwellenenergie E_d dieses Defektes einer Atomsorte in einem Material.

Material	E_d [eV]	E_d [eV]	T [K]	Referenz
InSb	5.7 (In)	6.6 (Sb)	78	[EB59]
InSb	6.4 (In)	9.0 (Sb)	80	[Eis64]
CdTe	5.6 (Cd)	7.8 (Te)	4.2	[BW67]

Tabelle 2: Schwellenenergien E_d von InSb und CdTe. Die Werte beziehen sich auf die Atomsorte, die in Klammern angegeben ist. T : Proben­temperatur während der Defekterzeugung durch Elektronenbestrahlung.

Im einfachsten Modell eines kugelsymmetrischen Verlaufs der Potentialbarriere um das substitutionelle Targetatom ist die Verlagerungswahrscheinlichkeit eine Stufenfunktion

$$P(E_r) = \Theta(E_r - E_d)$$

Für die Bestimmung von E_d eignet sich der Beschuss mit Elektronen. Elektronen können auf Grund ihrer relativ geringen Masse individuell mit den Targetkernen im Material wechselwirken, ohne größere Defekt­komplexe zu bilden. Durch Veränderung der kinetischen Energie der Elektronen kann so die Wechselwirkungsenergie recht genau eingestellt werden.

Die Werte für InSb und CdTe in Tab.2 sind durch monoenergetische Elektronenbestrahlung gewonnen. Sie beziehen sich auf verschiedene Proben­temperaturen, die auf Grund der Eigenschwingungen der Gitteratome Einfluss auf den Energieübertrag haben können. Dieser Übertrag hängt auch von der Orientierung des Kristalls und seiner Defektkonzentration ab, weil diese Faktoren den Potentialverlauf der Atombindungen beeinflussen, so dass $P(E_r)$ in der Regel von einer reinen Stufenfunktion abweicht. Diese Abhängigkeiten werden in der Literatur jedoch nicht getrennt studiert, so dass sie in die Toleranz der Messwerte eingehen.

Die Verlagerung des substitutionellen Atoms kann in Verbindungshalbleitern sowohl zur Bildung von Frenkelpaaren als auch von Antistrukturatomen führen [KP55]. Bedingung für die Bildung solcher *isolierter* Punktdefekte ist, dass die Rückstoßenergie zwar über der Schwellenenergie liegt, nicht jedoch über der zweifachen Schwellenenergie, $E_d < E_r < 2E_d$. In diesem höheren Energiebereich formieren sich eher räumlich ausgedehnte Defekt­komplexe.

Defekterzeugung durch Neutrinorückstoß

Auf ein einzelnes Atom kann Energie auch durch das Atom selbst übertragen werden, falls dieses Atom radioaktiv ist. Befindet es sich auf einem substitutionellen Gitterplatz und zerfällt unter Emission eines Teilchens, erhält es einen Rückstoß, dessen Energie das Atom von seinem Platz verdrängen kann. Da an dem Prozess nur zwei Körper beteiligt sind, ist die Energieverteilung zwischen den Teilchen wohldefiniert und damit die auf das Atom übertragene Rückstoßenergie E_r diskret

$$E_r = \frac{(Q - E_{ex} - E_b)^2}{2Mc^2}$$

Es bedeuten hierbei Q den Massendefekt des Zerfalls, E_{ex} die Anregungsenergie des Tochterkerns, E_b die Bindungsenergie des eingefangenen Elektrons und M die Masse des Tochterkerns. Wenn E_r innerhalb des kritischen Energieintervalls liegt, $E_r \in [E_d, 2E_d]$, kann höchstens ein einzelner Punktdefekt entstehen.

Die Neutrinorückstoßmethode nutzt genau diesen Vorgang. Es wird eine solche Zerfallsreihe gewählt, die bei der Kernumwandlung über Elektroneneinfang die Anregungsenergie in einem ersten Schritt durch die Emission eines Neutrinos abgibt, in einem zweiten Schritt durch die Emission eines γ -Quants. Nach dem ersten Schritt hat der Kern die Rückstoßenergie E_r durch den Neutrinorückstoß erhalten, und der Tochterkern befindet sich in einem angeregten Zustand, der anschließend mit der Emission eines γ -Quants in den Grundzustand übergeht. Ist $E_r \in [E_d, 2E_d]$, besteht eine Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines Defektes, der vom Material und der Richtung der Neutrinoemission, i.e. Richtung des Rückstoßimpulses, abhängt. Während der Neutrinorückstoßprozess durch geeignete Wahl der Zerfallsreihe diese Bedingung erfüllen kann, handelt es sich bei der γ -Emission um eine interne Kernzustandsänderung, deren Rückstoßenergie

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

im allgemeinen weit unterhalb der Schwellenenergie bleibt. Sie bleibt selbst unterhalb der Nullphononenergie, wenn sich die Probe bei dem Prozess auf hinreichend tiefer Temperatur befindet. Das Tochterisotop gibt in diesem Fall gar keine Rückstoßenergie an das Gitter ab, sondern überträgt sie vollständig an das γ -Quant, was für die Spektroskopie der lokalen Atomposition günstig ist; die Wahrscheinlichkeit für die rückstoßfreie Emission beschreibt der sogenannte Debye-Waller-Faktor (s. *Punktdefektuntersuchung durch Mößbauer-spektroskopie: Präzision und Auflösung der Spektren*). Darüber hinaus hält

die tiefe Temperatur die durch den Rückstoß entstandenen Defekte stabil.

Die Neutrinorückstoßmethode löst also die Aufgabe, Sonde und Punktdefekt in nächste Nachbarschaft voneinander zu plazieren, indem sie Defekterzeugung und Defektuntersuchung vereinigt: Das defekterzeugende Atom (PKA⁵) ist zugleich die Sonde [Sie98]. Bislang wurden Sonden und deren Vorläuferisotope eingesetzt, deren γ -Emission sich für den Nachweis durch PAC [MSBK84] oder Mößbauerspektroskopie [Wen95] eigneten.

Der Prozess der Defekterzeugung durch den Neutrinorückstoß kann am besten untersucht werden, wenn das Vorläuferisotop, das PKA, substitutionell im Gitter eingebaut ist. Falls das PKA im Kristall ein Fremdatom ist, kann daraus eine andere Schwellenenergie E_d als die durch Elektronenbeschuss ermittelte entstehen. Das Gleiche gilt für das Tochterisotop, das, als Teil eines Defektes, eine veränderte Stabilität hat, wenn es sich chemisch von der Umgebung abhebt.

⁵primary knock-on atom