

# **Der photorefraktive Effekt in vanadiumdotierten CdTe- und (Cd,Zn)Te-Kristallen**

---

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

vorgelegt von

UWE WOLFGANG JOERGER

aus

Esslingen

2004

Dekan: Prof. Dr. K. Bucher  
Referent: Prof. Dr. K. W. Benz  
Korreferent: Prof. Dr. A. Cröll

Tag der Beschlussfassung des Promotionsausschusses: 08. Juli 2004

Teile der Arbeit sind veröffentlicht in:

C. Eiche, W. Joerger, R. Schwarz and K. W. Benz  
*Noncontact characterization of CdTe doped with V or Ti*  
J. Crystal Growth **161** (1996) 271

C. Eiche, W. Joerger, M. Fiederle, D. Ebling, M. Salk, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Characterization of CdTe:Cl crystals grown under microgravity conditions by time dependent charge measurements (TDCM)*  
J. Crystal Growth **166** (1996) 245

M. Fiederle, C. Eiche, W. Joerger, M. Salk, A. S. Senchenkov, A. V. Egorov, D. G Ebling, K. W. Benz  
*Radiation detector properties of CdTe<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>:Cl crystals grown under microgravity in a rotating magnetic field*  
J. Crystal Growth **166** (1996) 256

W. Joerger, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, J. Meinhardt, K. W. Benz, K. Scholz, W. Wendel, G. Müller-Vogt  
*Compensation Mechanism in Vanadium and Gallium Doped CdTe and (Cd,Zn)Te*  
Cryst. Res. Technol. **32** (1997) 1103

M. Laasch, T. Kunz, C. Eiche, M. Fiederle, W. Joerger, G. Klöss, K. W. Benz  
*Growth of Twin-free CdTe Single Crystals in a Semi-Closed Vapour Phase System*  
J. Crystal Growth **174** (1997) 696

K. W. Benz, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, W. Joerger  
*Vapour Crystal Growth under Terrestrial and Microgravity Conditions*  
SPIE – The International Society for Optical Engineering, San Diego (1997)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materialeigenschaften von CdTe und (Cd,Zn)Te</b> .....	<b>7</b>
2.1	Kristallstruktur.....	8
2.2	Züchtungsrelevante Eigenschaften.....	10
2.3	Elektrische Eigenschaften.....	13
2.4	Optische Eigenschaften.....	16
<b>3</b>	<b>Vanadium in CdTe</b> .....	<b>19</b>
3.1	Einbaugeometrie und Ladungszustände.....	19
3.2	Die energetische Lage der Vanadiumstörstelle: Literaturüberblick.....	23
3.3	Kompensationsberechnungen.....	28
<b>4</b>	<b>Der photorefraktive Effekt in CdTe</b> .....	<b>35</b>
4.1	Photoleitung.....	37
4.1.1	Erzeugung von Ladungsträgern.....	37
4.1.2	Transport von Ladungsträgern.....	38
4.1.3	Raumladungsfeld.....	39
4.2	Elektrooptischer Effekt.....	41
4.3	Photorefraktiver Effekt.....	43
<b>5</b>	<b>Zweiwellenmischung</b> .....	<b>47</b>
5.1	Theorie der Zweiwellenmischung.....	48
5.2	Experimenteller Aufbau der Zweiwellenmischung.....	52
<b>6</b>	<b>Züchtungsexperimente</b> .....	<b>57</b>
6.1	Vertikales Bridgmanverfahren.....	57
6.1.1	Einfluss der Ampullenwand.....	59
6.2	Horizontales Bridgmanverfahren.....	67
6.3	Übersicht über die gezüchteten Kristalle.....	69
6.4	Strukturelle Charakterisierung.....	70
6.4.1	Segregation.....	70
6.4.2	Einschlussbildung und Ausscheidungen.....	73
6.4.3	Spannungsdoppelbrechung.....	76

<b>7</b>	<b>Elektrische und optische Materialcharakterisierung</b>	<b>79</b>
7.1	Widerstandsmessung TDCM	80
7.2	Photolumineszenz	85
7.3	Störstellenspektroskopie PICTS	92
7.4	ESR-Messungen	97
7.5	Infrarotabsorption	100
7.6	Ergebnisse	103
<b>8</b>	<b>Zweiwellenmischungsexperimente</b>	<b>105</b>
8.1	Orientierungsabhängigkeit	106
8.2	Abhängigkeit von der Gitterperiode	110
8.3	Einfluss eines externen E-Feldes auf den photorefraktiven Effekt in CdTe:V	117
8.3.1	Bewegtes Gitter	118
8.3.2	Intensitäts-Temperaturresonanz	124
8.3.3	Zusatzbeleuchtung	126
8.4	Zeitliches Verhalten des photorefraktiven Effektes	134
8.4.1	Intensitätsabhängigkeit	137
8.4.2	Abhängigkeit von der Gitterperiode	139
8.4.3	Abhängigkeit von einem externen E-Feld	141
8.5	Diskussion der Ergebnisse	142
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
Anhang		
A:	Literaturverzeichnis	157
B:	Häufig benutzte Symbole und Abkürzungen	172

# 1 Einleitung

Der ständig wachsende Bedarf an Rechenleistung und Speicherplatz stößt langsam an die Grenzen elektronischer Systeme. Die weltweit anschwellenden Datenströme der modernen Kommunikationsgesellschaft sind ohne optische Technologien nicht zu bewältigen. Die Übertragung extrem hoher Datenmengen sowohl für ferne Überseeverbindungen als auch in lokalen Netzwerken wird in zunehmendem Maß über Glasfaserkabel bewerkstelligt. Die Frequenz von Licht liegt in der Größenordnung von  $10^{14}$  Hz, wohingegen die höchste technologisch handhabbare Wechselstromfrequenz im Bereich von  $10^{11}$  Hz liegt. Aufgrund der höheren Bandbreite lässt sich daher in der optischen Nachrichtenübertragung eine sehr viel höhere Informationsdichte erreichen. Im Gegensatz zu elektrischen Kabeln beeinflussen sich Glasfaserkabel nicht. Die dadurch erreichbare höhere Bündelung führt zu einer weiteren Erhöhung der Informationsdichte.

Aber auch Glasfaserkabel sind keine verlustfreien idealen Lichtleiter, sondern zeigen wie in Abb. 1.1 zu sehen ist, sowohl eine Signal Dämpfung  $\alpha$  als auch eine Dispersion  $D$ . Eine Verstärkung und Aufbereitung des Signals ist also nach einer gewissen Wegstrecke unerlässlich.

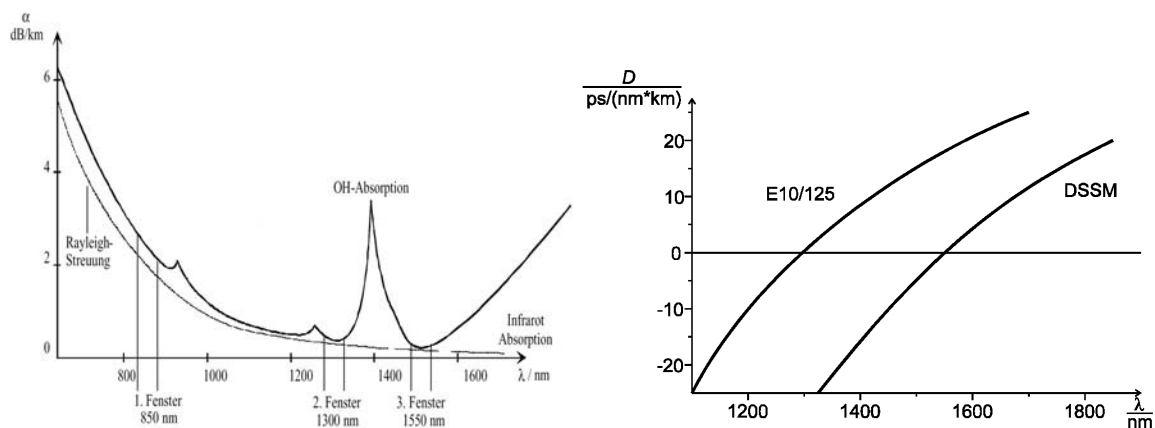


Abb. 1.1 Dämpfung  $\alpha$  und Dispersion  $D$  in Glasfasern in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$ .  
(entnommen aus [PGr03] und [Gro96] )

Die Absorption der Standardquarzglasfaser zeigt bei 1550 nm absolutes Minimum und bei 1300 nm ein zweites Absorptionsfenster. Bei Standard-Einmodenfasern (E10/125) liegt der Bereich geringster Dispersion bei 1300 nm, bei DSSM- (dispersion-shifted single-mode) Fasern, die in erster Linie für transozeanische Verbindungen genutzt werden, wurde dieser Bereich nach 1550 nm verschoben. Die beiden Wellenlängen 1300 nm und 1550 nm haben sich daher als die für die Glasfaser-Kommunikation wichtigsten herauskristallisiert.

Die Technologie zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen, die die Funktion konventioneller elektronischer Bauteile, wie Schalter, Relais, Verstärker, Speicher u.ä. im optischen Bereich zeigen, ist noch nicht sehr weit entwickelt. Eine Möglichkeit zur Entwicklung aktiver optischer Bauteile besteht in der Ausnutzung des *photorefraktiven Effektes*.

Unter photorefraktivem Effekt versteht man die lokale Änderung des Brechungsindex eines Mediums aufgrund einer räumlich inhomogenen Beleuchtung. Erstmals wurde der photorefraktive Effekt 1966 von ASHKIN et al. [ABD66] in den Bell Laboratories als zunächst störender Effekt ("optical damage") bei Bestrahlung eines Lithiumniobat-Kristalls ( $\text{LiNbO}_3$ ) mit einem fokussierten Laserstrahl beobachtet. Die ferroelektrischen Oxyde wie  $\text{LiNbO}_3$  oder  $\text{BaTiO}_3$  (Bariumtitanat) zählen auch heute noch zu den am besten erforschten photorefraktiven Materialien. Diese Kristalle zeigen photorefraktives Verhalten jedoch nur im sichtbaren Spektralbereich und sind daher für Anwendungen im Bereich der Glasfasertechnologie nicht geeignet. In Halbleitern wurde der photorefraktive Effekt erst 1984 [Kle84, GJO84] an den III-V-Halbleitern GaAs und InP entdeckt und 1987 erstmals am II-VI-Halbleiter CdTe von BYLSAM et al. [BBO87] nachgewiesen. Als besonders geeignet um einen starken photorefraktiven Effekt in CdTe zu erhalten hat sich die Dotierung mit Vanadium, das in CdTe eine tiefe Störstelle induziert, erwiesen [BBO87]. Bei der technologisch wichtigen Wellenlänge von  $1,5 \mu\text{m}$  konnte der photorefraktive Effekt erstmals an CdTe:V 1990 beobachtet werden [PMG90]. Die in nahen Infrarot transparenten III-V- und II-VI-Halbleiter bieten sich damit als potentielle Materialien für Anwendungen im Bereich der optischen Telekommunikation an.

Eine Kenngröße zur Charakterisierung des photorefraktiven Verhaltens eines Materials ist die maximal erreichbare Brechzahländerung. Dieser Gütefaktor (figure of merit) ist durch das Produkt  $n^3 r_{\text{eff}}$  gegeben, wobei  $n$  der Brechungsindex und  $r_{\text{eff}}$  der effektive elektrooptische Koeffizient des Materials ist. Tabelle 1.1 zeigt einen Vergleich des Gütefaktors von CdTe:V mit den III-V-Halbleitern GaAs:EL2 und InP:Fe. CdTe:V weist hierbei den mit Abstand größten

Tabelle 1.1: Photorefraktiver Gütefaktor und Spektralbereich von GaAs:EL2, InP:Fe und CdTe:V nach [DBR94]

	GaAs:EL2	InP:Fe	CdTe:V
$n^3 r_{\text{eff}}$ [pm/V] bei $1.06 \mu\text{m}$	72	48	120
photorefraktiver Spektralbereich [ $\mu\text{m}$ ]	0,9 - 1,3	0,9 - 1,3	1 - 1,55



Gütefaktor auf. Der nutzbare Spektralbereich endet bei den III-V-Halbleitern bereits bei  $1,3 \mu\text{m}$ , während CdTe:V bis in den technologisch wichtigen Bereich um  $1,55 \mu\text{m}$  eingesetzt werden kann. CdTe:V gilt daher als ein sehr vielversprechendes Material zur Entwicklung optischer Bauelemente. Mögliche Anwendungsbereiche sind dabei: Phasenkonjugation, dynamische echtzeit Holografie, holographische Interferometrie, reversible holographische Kurzzeitspeicher, parallele Bild- und Signalverarbeitung und -verstärkung, räumliche Lichtmodulatoren, Neuigkeitsfilter, Kompensation von Phasenstörung und Strahlprofilverbesserung, rekonfigurierbare optische Verbindungen, parallele optische Logikbausteine bis hin zu optischen Computern und neuronalen Netzwerken.

Der Mechanismus, der zum photorefraktiven Effekt führt lässt sich folgendermaßen beschreiben: Mittels einer inhomogenen Beleuchtung werden Ladungsträger in den helleren Gebieten aus tiefen Störstellen angeregt. Diese bewegen sich im Leitungs- bzw. Valenzband aufgrund von Diffusion oder Drift in einem von außen angelegtem E-Feld in die dunklen Regionen und werden dort wiederum von tiefen Störstellen eingefangen werden. Die hierdurch entstandene Ladungsumverteilung erzeugt ein Raumladungsfeld welches wiederum über den elektrooptischen Effekt den Brechungsindex variiert.

Die dabei auftretende Abhängigkeit des photorefraktiven Effektes von einer Vielzahl von Materialparametern macht ihn somit neben der direkten technologischen Anwendung auch zu einem interessanten Verfahren der Materialcharakterisierung. Hierauf liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Aber auch in der Lasertechnik lässt sich der photorefraktive Effekt zur Lasercharakterisierung verwenden. Durch die Messung der Kohärenzfunktion lassen sich spektrale Eigenschaften vor allem von Diodenlasern mit hoher Genauigkeit bestimmen. Dabei sind preiswerte photorefraktive Halbleiterkristalle wie InP:Fe oder CdTe:V aufgrund ihrer Schnelligkeit mit moderaten Kopplungskoeffizienten am besten geeignet [PED99].

Ein Problem bei der Entwicklung auf CdTe basierender Bauelemente besteht in der noch ungenügenden Kristallqualität und Reproduzierbarkeit bei der Kristallzüchtung. CdTe wird meist aus der Schmelze nach dem Bridgmanverfahren gezüchtet. Der Kontakt des wachsenden Kristalls mit der Ampullenwand verursacht dabei eine hohe Versetzungsdichte in den Randbereichen und ist Ausgangspunkt für spontane Keimbildung und Verzwilligung. Dies resultiert in polykristallinem Wachstum, was das Material für photorefraktive Anwendungen, welche einen Einkristall benötigen, unbrauchbar macht. Bei Kristallzüchtungsexperimenten im Weltraum unter  $\mu\text{g}$ -Bedingungen konnte häufig ein, zumindest teilweise wandfreies Wachstum beobachtet werden, das in einer deutlichen Verbesserung der Kristallinität und Ver

ringerung der Versetzungsdichten einhergeht [ReW98]. Der Einfluss der Ampullenwand und die Verringerung des Wandkontaktes bei der Kristallzüchtung stellen daher einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Materialsystemen CdTe:V und  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te:V}$  mit Zinkanteilen bis zu  $x = 0,1$ . Sowohl die Kristallzüchtung als auch die elektrische, optische und insbesondere photorefraktive Materialcharakterisierung sind Bestandteil dieser Arbeit. Der Schwerpunkt liegt dabei in der Aufklärung der Wirkung des Dotierstoffes Vanadium.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Zunächst werden in **Kapitel 2** die Materialeigenschaften und die Kristallstruktur sowohl von CdTe als auch des ternären Substitutionsmischkristalls  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te}$  dargestellt. Die Phasendiagramme des Systems Cd-Te und des quasibinären Systems CdTe-ZnTe und daraus folgende Vorgaben für die Kristallzüchtung werden diskutiert. Sowohl die elektrischen Eigenschaften wie Bandabstand, spezifischer Widerstand, der Einfluss von Störstellen als auch die für den photorefraktiven Effekt wichtigen optischen Parameter Absorption, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante und elektrooptischer Koeffizient werden besprochen.

**Kapitel 3** befasst sich mit der Rolle von Vanadium als Dotierstoff in CdTe und  $(\text{Cd,Zn})\text{Te}$ . Zunächst werden die Einbaugeometrie und die unterschiedlichen möglichen Ladungszustände erläutert. Es folgt ein Literaturüberblick über die mit unterschiedlichen Methoden bestimmten energetischen Lagen der durch Vanadium induzierten Störstellen. Anhand von Kompensationsberechnungen wird der Einfluss der diskutierten Energieniveaus auf den spezifischen Widerstand und das Fermi-niveau untersucht und Rückschlüsse auf deren Plausibilität gezogen.

Das Zustandekommen des photorefraktiven Effektes durch Photoleitung und elektrooptischen Effekt sowie dessen theoretische Grundlagen werden in **Kapitel 4** dargelegt. Ein Vergleich der für den photorefraktiven Effekt wichtigen Materialparameter von CdTe mit anderen photorefraktiven Materialien schließt das Kapitel ab.

Das fundamentale experimentale Verfahren zur Messung des photorefraktiven Effektes – die Zweiwellenmischung – wird in **Kapitel 5** dargestellt. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen dargestellt und dann der Messaufbau vorgestellt.

**Kapitel 6** beschäftigt sich mit der Kristallzüchtung von CdTe und (Cd,Zn)Te. Sowohl das vertikale als auch das horizontale Bridgmanverfahren werden diskutiert. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf dem Einfluss der Ampullenwand und der Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen einer CdTe-Schmelze und der Quarzglasampulle mittels Sessile-Drop Messungen. Die strukturelle Charakterisierung der gezüchteten Kristalle mittels Infrarotmikroskopie und Spannungsdoppelbrechung sowie Segregationsuntersuchungen schließen dieses Kapitel ab.

Durch eine ausführliche elektrische und optische Charakterisierung der gezüchteten Kristalle mittels TDCM, Photolumineszenz, ESR-Messungen, Störstellenspektroskopie (PICTS) und Infrarotabsorption in **Kapitel 7** wird insbesondere den Einfluss von Vanadium auf die elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht.

In **Kapitel 8** werden die durchgeführten Zweiwellenmischungsexperimente zur Untersuchung der photorefraktiven Effektes vorgestellt. Wichtige Materialeigenschaften wie effektive Störstellenkonzentration, Debyelänge und Leitungsmechanismen (Elektronen-Löcherkonkurrenz) werden anhand der Abhängigkeit der Gitterperiode auf die photorefraktive Verstärkung analysiert. Unterschiedliche Verfahren zur Erhöhung der photorefraktiven Verstärkung beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes werden untersucht. Daran schließt sich die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des photorefraktiven Effektes an.

Eine Zusammenfassung der Resultate in **Kapitel 9** schließt die Arbeit ab.



## 2 Materialeigenschaften von CdTe und (Cd,Zn)Te

Die binäre Verbindung CdTe und die ternäre Verbindung  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  gehören zu den II-VI-Verbindungshalbleitern. Im Rahmen dieser Arbeit werden Zinkkonzentrationen bis zu  $x = 0,1$  untersucht.

Trotz intensiver wissenschaftlicher Arbeiten seit den 1960er Jahren sind viele physikalischen Parameter nicht exakt bekannt. Dies ist auf die bis heute bestehenden Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Züchtung von CdTe bzw. (Cd,Zn)Te gleichbleibender Qualität zurückzuführen. Vor allem der hohe ionische Bindungsanteil von 70 % im Vergleich z.B. zu 25 - 30 % bei GaAs oder 0 % bei Si und die damit verbundene geringe Stapelfehlerenergie von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mJ}\cdot\text{cm}$  (GaAs  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mJ}\cdot\text{cm}$ , Si:  $10^{-2} \text{ mJ}\cdot\text{cm}$ ) erschweren das einkristalline Wachstum von CdTe.

Für die Züchtung aus der Schmelze und für den photorefraktiven Effekt wichtige Materialparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt und werden im Folgenden ausführlicher diskutiert.

Tabelle 2.1 Materialparameter von CdTe und ZnTe

	CdTe	ZnTe
Strukturtyp	Sphalerit	Sphalerit
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$
Gitterkonstante $a_0$ (bei 300 K)	6,481 Å [WTH69]	6,104 Å [LSS57]
Dichte $\rho$ (bei 300 K)	5,854 [MSD85]	5,636 $\text{g}/\text{cm}^3$
Schmelzpunkt	$1365 \pm 2 \text{ K}$ [Zan78]	1568 K [APr67]
Wärmeleitfähigkeit (bei 300 K)	0,062 $\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ [Cap94]	0,108 $\text{W} / \text{cm K}$
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$5,67 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ (bei 693 K) [Cap94]	$8,2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [KSa01]
Ionischer Bindungsanteil	0,56-0,7 [Tri88], [GKn00]	0,49 [Tri88]
Stapelfehlerenergie	$10^{-3} \text{ mJ}\cdot\text{cm}$ [GRC96]	
Bandabstand $E_G$ (bei 300 K)	1,48 – 1,51 eV	2,26 eV
Transmissionsbereich	0,9 $\mu\text{m}$ – 24 $\mu\text{m}$	0,6 $\mu\text{m}$ - 50 $\mu\text{m}$
Elektronenbeweglichkeit $\mu_e$	950 – 1100 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	340 $\text{cm}^2/\text{Vs}$
Löcherbeweglichkeit $\mu_h$	50 – 80 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	100 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ [Pal02]
Elektronenlebensdauer $\tau_e$	$3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$4,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ [BPB98]
Löcherlebensdauer $\tau_h$	$2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$
Brechungsindex $n_0$	2,82 (bei $\lambda=1,55\mu\text{m}$ ) [GH91]	3,1 (bei $0,57 \lambda = \mu\text{m}$ ) [GH91]
Dielektrizitätszahl $\epsilon_s$	10,36 [Cap69]	9,1 [Cap96]
Elektrooptischer Koeffizient $r_{41}$	5,4 [BMZ01]	4,45 [GH91]
Relevanz in erster Linie (nicht ausschließlich) für die Züchtung, bzw. für den photorefraktiven Effekt		

## 2.1 Kristallstruktur

Unter moderaten Druckbedingungen kristallisieren sowohl CdTe als auch ZnTe in der kubischen Zinkblendestruktur mit der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Die Elementarzelle ist in Abb. 2.1 dargestellt. Lediglich unter extremen Drucken bildet sich die Steinsalzstruktur ( $p > 3$  GPa [APr67]) bzw. eine tetragonale Struktur ( $p > 10$  GPa [SMa63]) aus. Die Koordinationszahl aller Gitterplätze in der Zinkblendestruktur ist 4, wobei jedes Cd- bzw. Zn-Atom tetraedrisch von 4 Te-Atomen umgeben ist und jedes Te-Atom entsprechend von 4 Cd-Atomen. Im (Cd,Zn)Te-Mischkristall sitzen die Zn-Atome statistisch verteilt auf Cd-Plätzen.

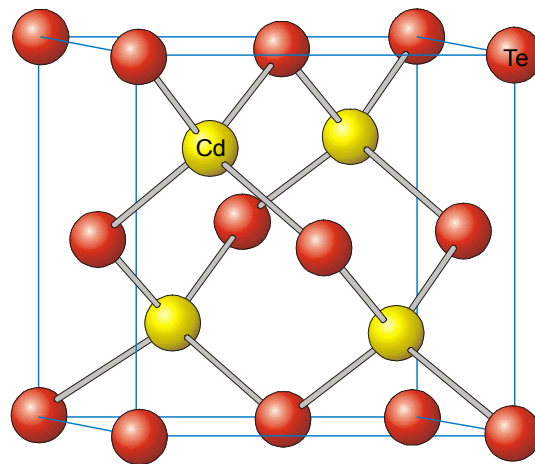


Abb. 2.1 Elementarzelle von CdTe in der Zinkblendestruktur.

CdTe besitzt eine polare Achse in  $[111]$  Richtung. Die  $\{111\}$  Flächen sind mit Cd-Atomen, die  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  Flächen mit Te-Atomen besetzt. Die Gitterkonstante von CdTe ist mit  $a^{CdTe} = 6,481 - 6,482$  Å [Bri87] die größte aller II-VI Verbindungen. Für ZnTe beträgt die Gitterkonstante  $a^{ZnTe} = 6,104$  Å. Im Mischkristall (Cd,Zn)Te zeigt die Gitterkonstante eine gute Übereinstimmung mit der Vegardschen Regel [Ben85]. YOON et al. [YGB99] geben folgende Beziehung an:

$$a_{CdZnTe} = x_{Zn} \cdot 0,3786 \text{ Å} + 6,4812. \quad (2.1)$$

Durch die Zugabe von Zink lässt sich eine deutliche Härtung des Gitters erzielen. Mit Hilfe von Mikrohärt- und Deformationsuntersuchungen bestimmten Guergouri et al. [GTT88] die kritische Scherspannung (CRSS critical resolved shear stress) in Abhängigkeit der Zn-Konzentration (Abb. 2.2). Als Ursachen für die Gitterhärtung werden von TRIBOULET [Tri88]

folgende Gründe genannt: Die Bindungsenergie von ZnTe (- 4,7 eV) ist höher als von CdTe (- 4,3 eV), die Bindungslänge von ZnTe (2,634 Å) ist geringer als die von CdTe (2,794 Å) und der ionische Bindungsanteil ist in ZnTe (0,49) geringer als in CdTe (0,56). Da die maximale Härte aber nicht bei reinem ZnTe liegt, haben auch die lokalen Gitterverformungen von ZnTe<sub>4</sub> Einheiten auf der Cd-reichen Seite sowie CdTe<sub>4</sub>-Einheiten auf Zn-reicher Seite einen härtenenden Effekt, durch die Verzahnung der Gleitebenen. Die erhöhte Härte wirkt sich günstig auf die Kristallqualität aus, was sich in einer geringeren Versetzungsdichte, schmalere Rockingkurven und größeren einkristallinen Bereichen äußert [GTT88].

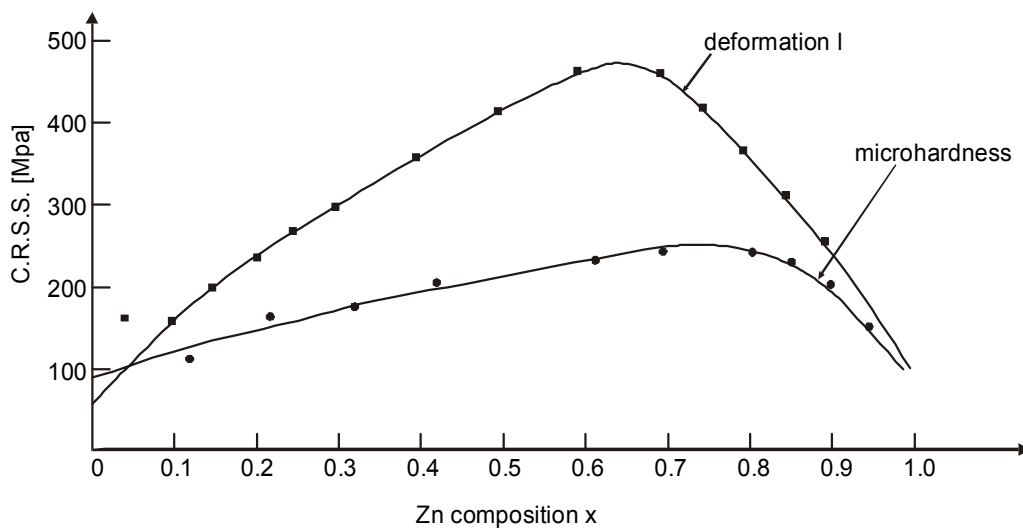


Abb. 2.2 Kritische Scherspannung in Abhängigkeit der Zn-Konzentration im CdZnTe System nach Guergouri et al. [GTT88] aus Deformations- (■) und Mikrohärtmessungen (●)

## 2.2 Züchtungsrelevante Eigenschaften

Die wichtigsten für die Züchtung aus der Schmelze relevanten Materialeigenschaften und die daraus resultierenden Probleme bei der Kristallzüchtung sollen im Folgenden dargestellt werden.

### CdTe-Phasendiagramm

Der T-x-Schnitt des Cd-Te-Phasendiagramms ist in Abb. 2.3 dargestellt. Abgesehen von den Randeutektika bei 98,8 at % Tellur und bei fast reinem Cadmium ist CdTe mit dem kongruenten Schmelzpunkt bei  $(1365 \pm 2)$  K die einzige Verbindung in diesem System. Erst bei starker Vergrößerung des Solidusbereichs in Abb.2.4 wird deutlich, dass der kongruente Schmelzpunkt nicht bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $x_{Te} = 0,5$  liegt, sondern auf

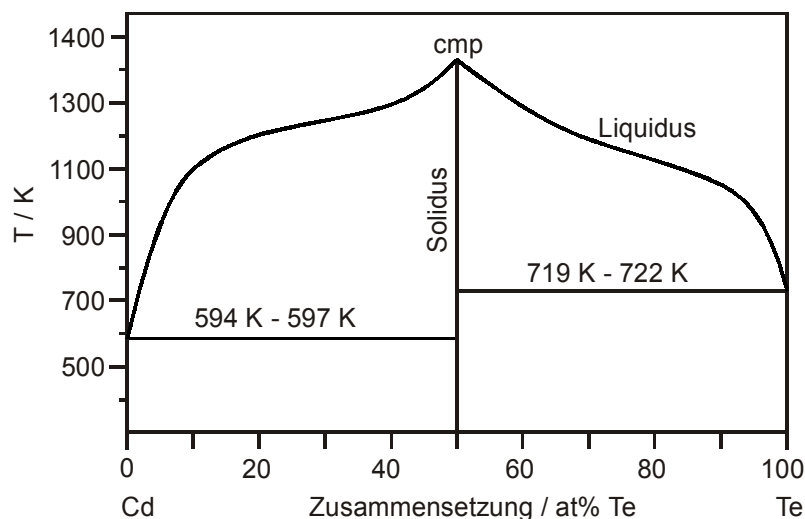


Abb. 2.3 T-x-Schnitt des Phasendiagramms von Cd-Te nach [Zan78]  
Der kongruente Schmelzpunkt cmp liegt bei  $1365 \pm 2$  K

der tellurreichen Seite, bei einem Tellurüberschuss von ca.  $10^{17}$  Atomen / $\text{cm}^3$ . Aufgrund von intrinsischen Defekten wie Vakanzen (Gitterleerstellen) und Interstitials (Zwischengitteratomen) weist CdTe ein deutlich ausgedehntes Existenzgebiet auf. Die genaue Form und Breite des Existenzgebietes ist nur unzureichend bekannt. Die maximale Stöchiometrieabweichung wird in der Literatur mit ca.  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  sowohl auf Cd- als auch auf Te-reicher Seite angegeben [JSW95]. Der von GREENBERG et al. [GGL92] bestimmte und von FANG et al. [FBr96] bestätigte Wert liegt bei einer Temperatur von 1123 K auf der tellurreichen Seite bei 50,013 At.% Te und auf der cadmiumreichen Seite bei  $50 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$  At.%Te. Unterhalb der beidseitigen Löslichkeitsmaxima zeigt die Soliduslinie einen retrograden Verlauf, d.h. die Lös



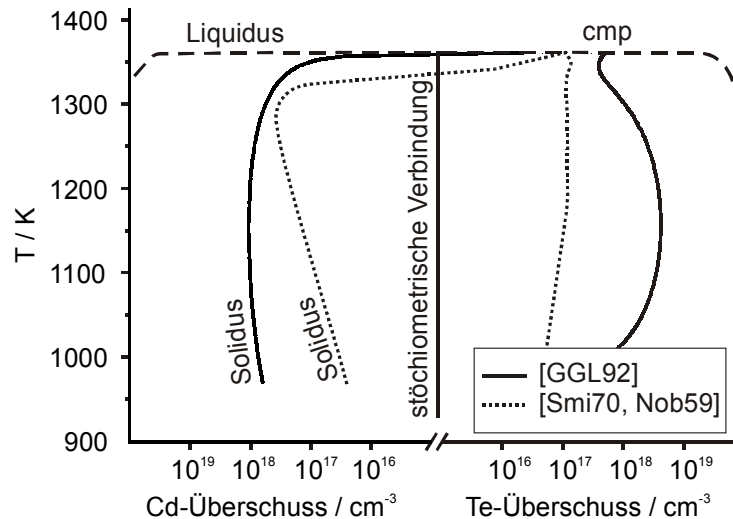


Abb. 2.4 Existenzgebiet von CdTe nach verschiedenen Autoren

lichkeit von CdTe in Cd bzw. in Te nimmt mit sinkender Temperatur ab und erreicht bei Raumtemperatur einen Wert von ca.  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [GGL92].

Für die Kristallzüchtung von stöchiometrischem CdTe muss daher, da dieses mit Cd-reicher Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht steht, aus einer Cd-reichen Schmelze gezüchtet werden. Dabei reichert sich aber Cd in der Schmelze weiter an, und es kommt zur Segregation im Kristall. Wird die Konzentration der Überschusskomponente an der Phasengrenze aufgrund mangelnder Durchmischung zu hoch, so können schmelzflüssige Tröpfchen, aufgrund der verminderten Schmelztemperatur, von der sich bildenden Kristallmatrix eingeschlossen werden. Die typische Größe dieser Einschlüsse beträgt einige bis einige zehn Mikrometer. Aufgrund des retrograden Solidusverlaufes kann es beim Abkühlen zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze und damit zur Bildung von Cd-Ausscheidungen (Präzipitaten) kommen. Bei Einwaage der kongruent schmelzenden Zusammensetzung kommt es zur Ausbildung von Te-Präzipitaten. Die Präzipitate haben eine charakteristische Größe von ca. 10 nm, und sind damit um ca. 3 Größenordnungen kleiner als die Einschlüsse [Rud98].

### Struktur der Schmelze

Ein weiteres Problem für die Schmelzzüchtung stellt die Tatsache dar, dass die CdTe-Schmelze oberhalb des kongruenten Schmelzpunktes nicht vollständig dissoziiert. Die genaue Struktur der Schmelze ist nicht bekannt. Eine Vielzahl von Bezeichnungen wie Konglomerate, Cluster, Komplexe oder Assoziate werden zur Beschreibung der nicht dissoziierten Phasen verwendet [Ubb78], [Cha65], [Mar77b]. Durch Neutronenstreuexperimente konnte aber von

GASPARD et al. [GRC96] gezeigt werden, dass es sich um 3-dimensionale Gebilde mit einer Koordinationszahl von 4 als Hauptkomponenten bei 1373 K handelt. Die Koordination des Festkörpers bleibt also in der Schmelze erhalten. Um diese Gebilde aufzubrechen muss die Schmelze um ca. 20 K über den kongruenten Schmelzpunkt erhitzt werden [Rud98]. Wie von MÜHLBERG et al. [MRL93] gezeigt wurde führt dies beim anschließenden Abkühlen zu einer starken Unterkühlbarkeit der Schmelze bevor spontane Keimbildung einsetzt (siehe Abb. 2.5). Dies hat zur Folge, dass ein großer Bereich, die sog. first to freeze region, schlagartig und polykristallin erstarrt. Ein Verzicht auf die Überhitzung führt zwar zu einer verbesserten Keimauswahl, führt aber im Verlauf der Züchtung aufgrund der noch vorhandenen Cluster zu verstärkter Verzwillingung und parasitärer Keimbildung. Eine Lösung bietet hier ein teilweises Rückschmelzen der first to freeze region, was aber eine sehr aufwendige und präzise Temperaturkontrolle verlangt [Fau00].

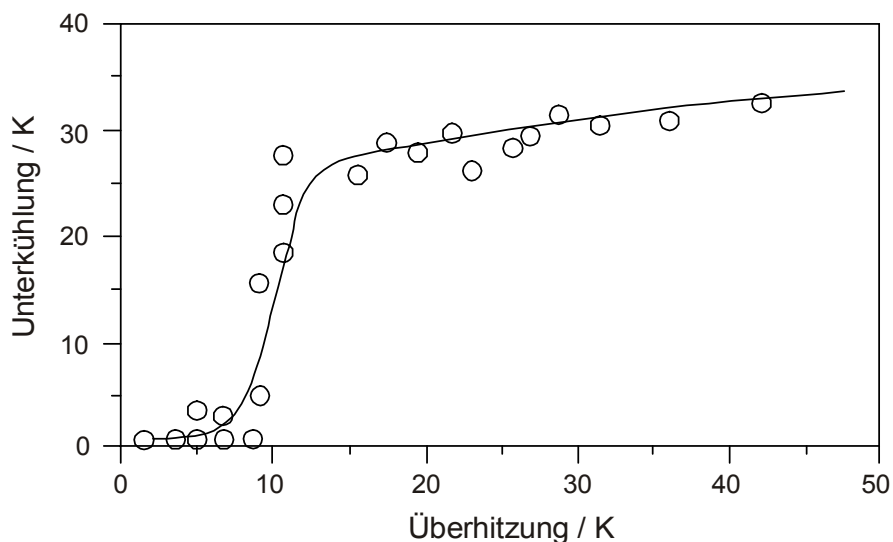


Abb. 2.5 Abhängigkeit der Unterkühlung von vorausgegangener Überhitzung der Schmelze für stöchiometrisches CdTe nach [Rud98].

### CdTe-ZnTe Phasendiagramm

Das quasibinäre T-x-Phasendiagramm für das Mischsystem CdTe-ZnTe ist in Abb. 2.6 dargestellt. Oberhalb von ca. 700 K ist dieses System lückenlos mischbar [[SSB70, CXi89]. Neuere Untersuchungen ergeben Hinweise auf eine Mischungslücke unterhalb von ca. 700 K [RKT94, HFL97, MDT92]. Mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten konnten zwei Phasen mit leicht unterschiedlicher Gitterkonstante aber gleicher Orientierung in den Züch

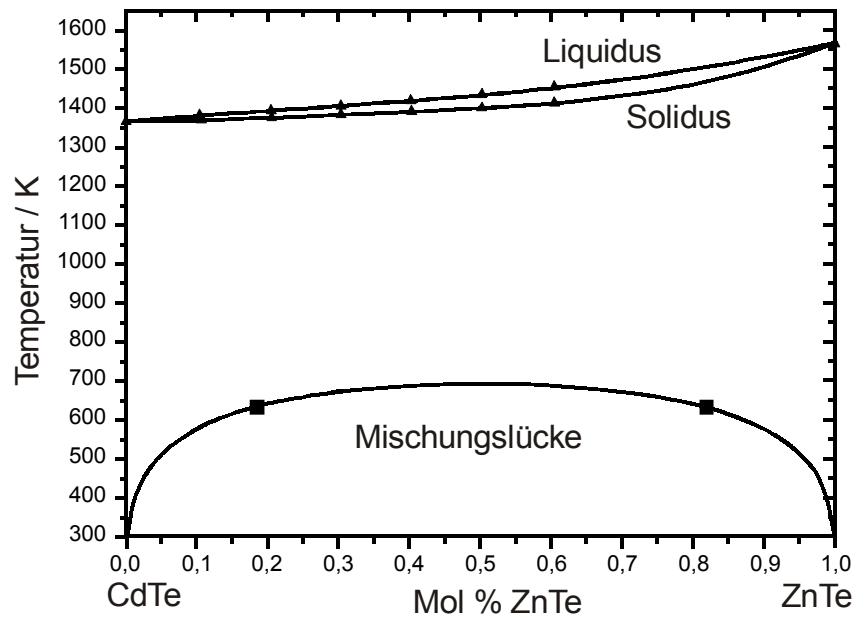


Abb. 2.6 Quasibinäres Phasendiagramm CdTe - ZnTe

tungskörpern nachgewiesen werden [RKT94]. MARBEUF et al. [MDT92] berechneten mittels eines regulären Lösungsmodells aus MOCVD Daten den Verlauf der Mischungslücke, experimentell ist der genaue Verlauf nicht nachgewiesen. Eine Entmischung lässt sich durch hohe Abkühlraten verhindern, so dass der Mischkristall bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleibt [MDT92, RKT94].

Aufgrund der unterschiedlichen Liquidus- und Solidussteigung kommt es bei der Züchtung zur Segregation. Die Literaturangaben für den Segregationskoeffizienten schwanken erheblich, und liegen zwischen 6 und 1,05 [Cap94], in neuerer Literatur zwischen 1,05 und 1,6. Die Schwierigkeit in der Bestimmung des Segregationskoeffizienten liegt sowohl in der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit als auch im unterschiedlichen Strömungsverhalten in der Schmelze aufgrund unterschiedlicher Züchtungsanordnungen und Temperaturprofile. Aber auch eine nachträgliche Entmischung aufgrund der Mischungslücke kann für die unterschiedlichen Werte verantwortlich sein.

## 2.3 Elektrische Eigenschaften

CdTe und ZnTe besitzen wie sämtliche II-VI-Halbleiter einen direkten Bandübergang. Bei Raumtemperatur beträgt der Bandabstand für CdTe ca. 1,5 eV. Die Literaturangaben schwanken von 1,46 bis 1,51 eV [Cap94]. Durch Zugabe von Zink lässt sich der Bandabstand konti-

nuierlich bis zu etwa 2,26 eV für reines ZnTe erhöhen. Der Übergang erfolgt dabei nicht streng linear sondern zeigt ein leichtes ‘Bandbowing‘ d.h. einen Verlauf der Form:

$$E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = E_g(\text{CdTe}) + a \cdot x_{\text{Zn}} + b \cdot x_{\text{Zn}}^2 \quad (2.2)$$

Der Bowingparameter  $b$  liegt bei ca. 0,3 eV, aber auch hier schwanken die Literaturwerte erheblich (0,139-0,32 eV). Abb. 2.7 zeigt den Verlauf des Bandabstandes in Abhängigkeit der Zusammensetzung nach unterschiedlichen Literaturangaben.

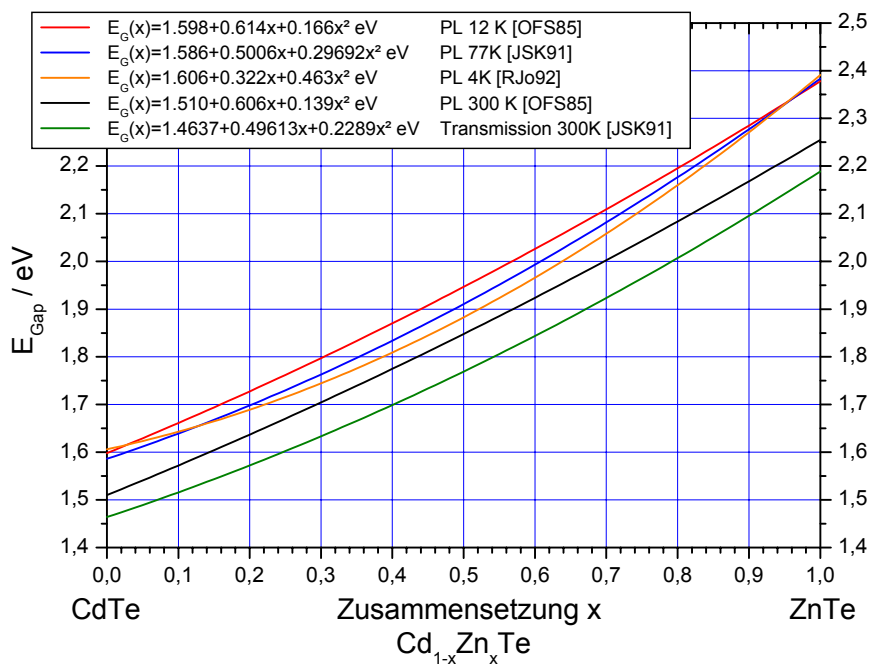


Abb. 2.7 Bandabstand von  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $x$  nach verschiedenen Autoren.

Der theoretische spezifische Widerstand von intrinsischem CdTe lässt sich aus der effektiven-Masse-Theorie [AMe81] berechnen und beträgt bei Raumtemperatur etwa  $10^{10} \Omega\text{cm}$ . Zinkzugabe erhöht den spezifischen Widerstand entsprechend dem Bandabstand bis auf etwa  $4 \cdot 10^{12} \Omega\text{cm}$ . Die experimentell ermittelten Werte für undotiertes CdTe liegen aber typischerweise im Bereich von  $10^2 - 10^4 \Omega\text{cm}$  [Sal94]. Dies ist zurückzuführen auf eine Vielzahl von Störstellen, die entweder durch Verunreinigungen oder strukturelle Defekte in CdTe verursacht werden. Typische Anwendungen wie die Verwendung als Röntgendetektor oder photo-refraktives Bauelement benötigen jedoch einen möglichst hohen spezifischen Widerstand. Um dies zu erhalten müssen die vorhandenen Störstellen durch die Zugabe eines geeigneten Do

tierstoffes kompensiert werden. Die exakte Bestimmung der energetischen Lage der Störstellen und deren genaue Zuordnung erweist sich als äußerst schwierig. Die Hauptprobleme hierbei sind: die Selbstkompensation durch Komplexbildung, das unvermeidliche Vorhandensein von Verunreinigungen und das Gettern von Verunreinigungen in Te-Präzipitaten [Cap96]. Für nicht kontaktfreie Methoden der elektrischen Störstellen Analyse wie z.B. PICTS besteht zudem die Schwierigkeit definierte ohmsche Kontakte auf dem Material aufzubringen [Sch99]. Zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens von CdTe sind zahlreiche Kompensations- und Störstellenmodelle entwickelt worden [Nob59, Krö64, BWC74, HPP77, Mar77a, Hsi92]. Das aktuelle von EICHE aufgestellte Modell [Eic96, FES98], das auf einem von JOHNSON et al. [JKD82] zur Erklärung der Hochohmigkeit von GaAs entwickeltem Modell beruht, zeigt, dass zur Erzielung einer stabilen Kompensation eine tiefe Störstelle, möglichst nahe der Mitte der Bandlücke unerlässlich ist. Eine Übersicht über die wichtigsten in CdTe diskutierten Störstellen ist in Abb. 2.8 in einem Bandschema dargestellt. Auf die Rolle von Vanadium im Störstellenspektrum von CdTe wird in Kapitel 3 noch ausführlich eingegangen.

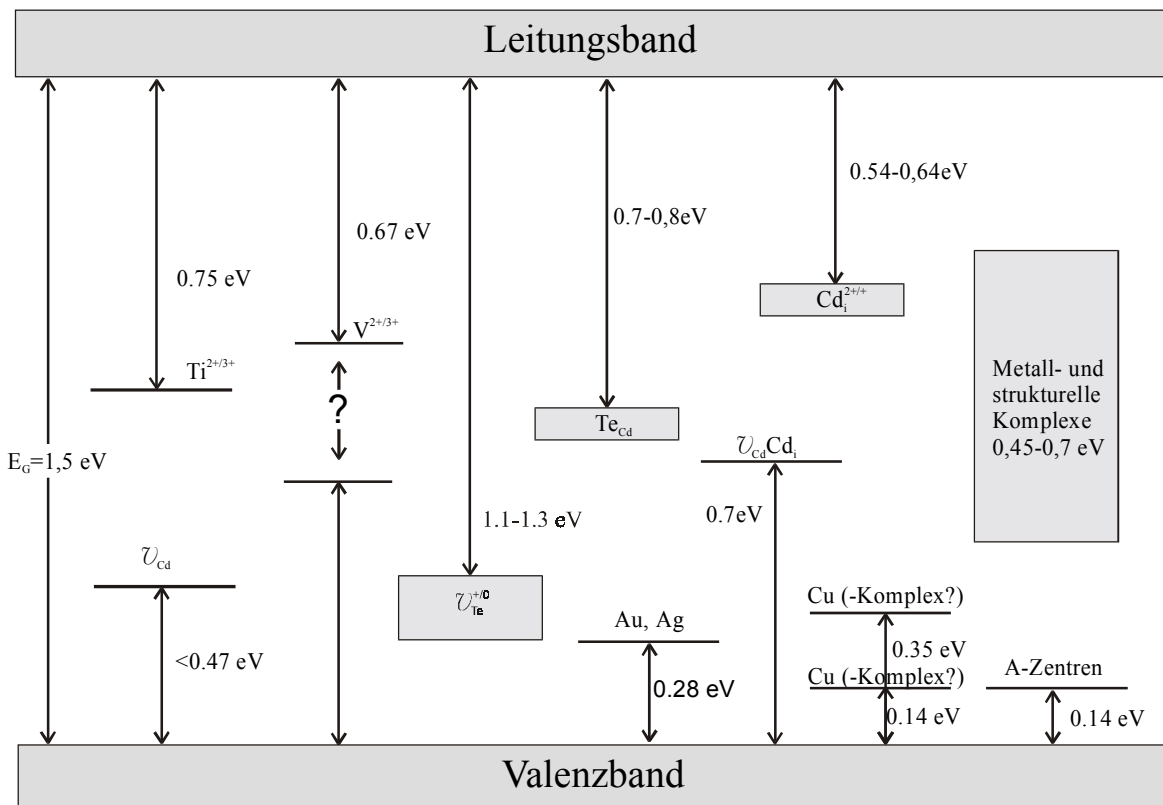


Abb. 2.8 Bandschema zum Störstellenmodell von CdTe nach [Eic96, Chr96, FES98]

## 2.4 Optische Eigenschaften

Da der photorefraktive Effekt ein Volumeneffekt und kein Oberflächeneffekt ist, muss das hierzu verwendete Licht den Kristall durchstrahlen können, wodurch man in der Wahl der verwendbaren Wellenlänge auf das Transmissionsfenster beschränkt ist. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, sind wesentliche Parameter zur Erzielung eines starken photorefraktiven Effektes sowohl die maximale Brechzahländerung  $n_0^3 r_{eff}$ , die sich aus dem Dunkelbrechungsindex  $n_0$  und dem effektiven elektrooptischen Koeffizient  $r_{eff}$  ergibt, als auch die photorefraktive Empfindlichkeit. Die photorefraktive Empfindlichkeit beschreibt die optische Energie, welche benötigt wird, um eine bestimmte Brechzahländerung zu erzielen. Für eine möglichst hohe Empfindlichkeit ist ein möglichst großes Verhältnis  $n_0^3 r_{eff} / \epsilon_s$  der Brechzahländerung zur dielektrischen Konstanten  $\epsilon_s$  erforderlich.

### Absorption

CdTe besitzt für Energien oberhalb der Bandkante, d.h. im sichtbaren, Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlenbereich, einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten  $\alpha > 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [Cap96]. Dies macht CdTe zu einem geeignetem Material für Dünnschichtsolarzellen und Röntgendetektoren [Fie96].

Im infraroten Spektralbereich zeigt CdTe ein Transmissionsfenster von  $1 \mu\text{m} - 24 \mu\text{m}$  mit einem extrem kleinen Absorptionskoeffizienten  $\alpha < 0,0018 \text{ cm}^{-1}$  bei  $10,6 \mu\text{m}$  [Cap96], was es zu einem geeigneten Material in der Infraroptik macht. Im nahen Infrarot ( $1-2 \mu\text{m}$ ) wird die Absorption stark durch die vorhandenen Störstellen und natürlich durch die Kristallqualität, d.h. vor allem durch Einschlüsse und Präzipitate erhöht. Typische Werte für  $\alpha$  liegen hier im Bereich von  $1-2 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch Zugabe von Zink verschiebt sich die Absorptionskante entsprechend der Zunahme des Bandabstandes zu kleineren Wellenlängen bis zu  $0,53 \mu\text{m}$  für reines ZnTe.

### Brechungsindex

Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im Bereich des Transmissionsfensters ist in Abb. 2.9 für CdTe bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Für die bei den Zweiwellenmischungsexperimenten (Kapitel 8) verwendeten Wellenlängen  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  beträgt der Brechungsindex 2,74 bzw. 2,765 bei Raumtemperatur.

Der Brechungsindex von ZnTe zeigt im infraroten Spektralbereich einen flacheren Verlauf [SAd93]. Bei den verwendeten Wellenlängen 1,3 und 1,5  $\mu\text{m}$  ist der Wert nur geringfügig kleiner als bei CdTe. Der Einfluss des Zinks in (Cd,Zn)Te Mischkristallen bis 10 % Zinkanteil sollte daher vernachlässigbar klein sein.

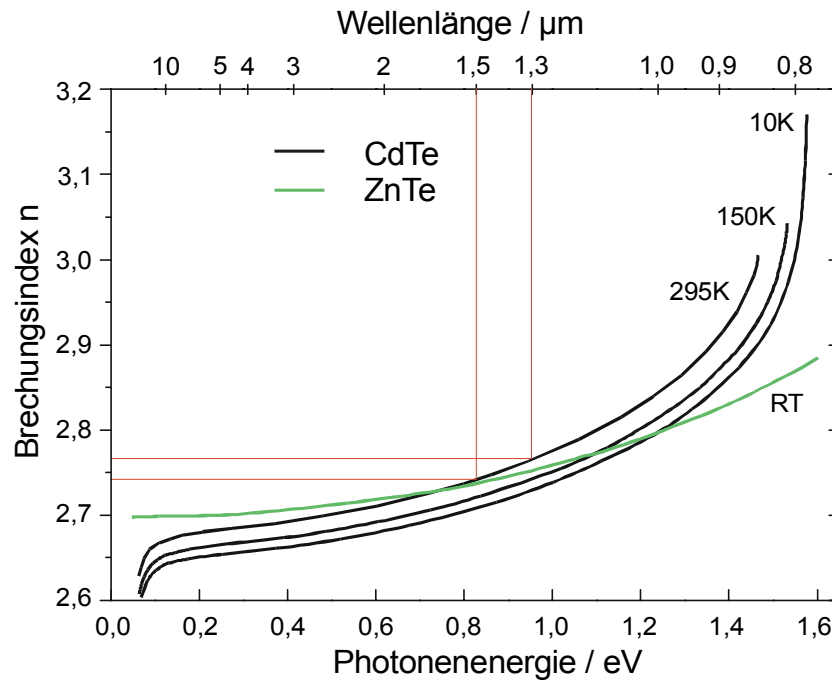


Abb. 2.9 Brechungsindex von CdTe (schwarze Kurven) in Abhängigkeit von der Photonenenergie bzw. Wellenlänge bei unterschiedlichen Temperaturen nach [HBF01] sowie von ZnTe (grüne Kurve) bei Raumtemperatur nach [SAd93].

### Dielektrizitätskonstante

Die beiden optischen Konstanten Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $\kappa$  sind über die Beziehung

$$(n + i\kappa)^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.3)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$  verknüpft, wobei der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  über die Beziehung:

$$\alpha = 4\pi\kappa / \lambda \quad (2.4)$$

zusammenhängt, und  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  der Real- bzw. Imaginärteil der verallgemeinerten Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  sind. Im transparenten Wellenlängenbereich ist zwar  $\kappa = 0$ , dass aber  $\alpha$  hier dennoch nicht verschwindet, ist auf Störstellenanregung und Absorption an Einschlüssen zurückzuführen, die in (2.4) nicht eingehen.

Auch wenn der photorefraktive Effekt ein optischer Effekt ist, beruht er dennoch auf einem im Kristall aufgebauten *statischen* elektrischen Feld (vgl. Kapitel 4). Die dabei zu tragen kommende Dielektrizitätskonstante ist daher nicht  $\varepsilon(\lambda = \text{Laserwellenlänge})$  sondern die statische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega = 0)$ . Im Allgemeinen ist  $\varepsilon_s$  ein symmetrischer Tensor 2. Stufe; für kubische Kristalle jedoch ist  $\varepsilon_s$  aber zu einem Skalar entartet.

Für CdTe liegt  $\varepsilon_s$  bei 10,36 und für ZnTe bei 9,1. Der Übergang von CdTe nach ZnTe geschieht nicht linear sondern zeigt ein Maximum bei etwa  $x_{\text{Zn}} = 0.3$  wie in Abb. 2.10 gezeigt ist.

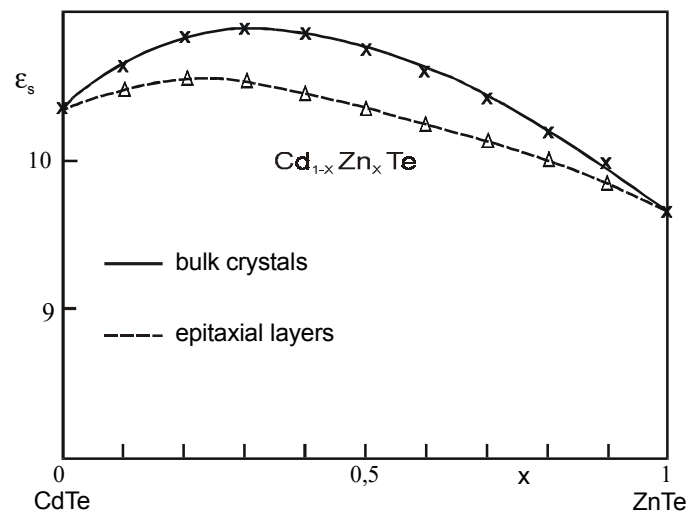


Abb. 2.10 Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Zusammensetzung nach [Cap96] berechnet aus Vibrationsparametern. Durchgezogene Kurve (x) für Daten aus Volumenkristallen, gestrichelte Kurve (Δ) für Daten aus Epitaxialschichten auf GaAs.

### Elektrooptischer Koeffizient

Die Änderung des Brechungsindex durch ein elektrisches Feld wird durch den elektrooptischen Koeffizienten beschrieben. Der lineare elektrooptische Koeffizient  $r_{ijk}$  ist ein Tensor dritter Stufe. Aufgrund der Kristallsymmetrie existiert jedoch nur eine unabhängige Komponente  $r_{41}$ . Ausführlich wird hierauf noch in Kapitel 4.2 eingegangen. Der extrem hohe Wert von  $r_{41} = 5,4 \text{ pm/V}$  in CdTe bei  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  [BMZ01] ist der höchste aller Halbleitermaterialien, weshalb sich CdTe als besonders geeignetes Material für den photorefraktiven Effekt erweist.

ZnTe besitzt ebenfalls einen relativ hohen elektrooptischen Koeffizienten von  $r_{41} = 4,45 \text{ pm/V}$  bei  $\lambda = 0,59 \mu\text{m}$ . Für den Mischkristall (Cd,Zn)Te sind keine Werte bekannt.



### 3 Vanadium in CdTe

Vanadium gehört zu den 3d-Übergangsmetallen, d.h. zu den Nebengruppenelementen bei denen die 3d-Elektronenschale aufgefüllt wird, nachdem die 4s-Schale bereits gefüllt ist. Tiefe Störstellen, die durch 3d-Übergangsmetalle in Kristallen induziert werden, haben einen großen Einfluss auf deren optische und elektrische Eigenschaften. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist die rote Färbung des Rubins. Hierbei handelt es sich um mit Chrom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) "verunreinigten" Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Auch Vanadium in CdTe induziert eine tiefe Störstelle im Bereich der Bandmitte. Vanadium eignet sich daher in besonderer Weise zur Kompensation flacher Störstellen [Eic96], die aufgrund von Restverunreinigungen und strukturellen Defekten unvermeidlich sind. Die hierdurch erzeugte Hochohmigkeit ist eine der Grundvoraussetzungen für den photorefraktiven Effekt.

#### 3.1 Einbaugeometrie und Ladungszustände

Zunächst sollen hier einige wichtige Begriffe und Größen geklärt bzw. definiert werden.

Die Elektronen der 3d-Verunreinigungs- oder -Dotierstoffatome in ionischen Halbleitern lassen sich in "aktive" und "passive" Elektronen einteilen [Zun86]. Diese Einteilung entstammt der empirischen Beobachtung, dass Atome mit der gleichen Anzahl "aktiver" Elektronen auch in unterschiedlicher chemischer Umgebung oder in unterschiedlichen Wirtskristallen ähnliche Eigenschaften aufweisen. Für die Beschreibung vieler physikalischer Eigenschaften, wie z. B. das elektrische und magnetische Verhalten, die Spinzustände, optische und thermische Anregungen, werden daher die "aktiven" Elektronen verwendet. Die "passiven" Elektronen, die durch die inneren Rumpfelektronen sowie die Bindungselektronen gebildet werden, spielen für die Beschreibung des Systems nur eine untergeordnete Rolle. Die Anzahl der "aktiven" Elektronen hängt von der Einbauposition des Atoms im Wirtsgitter ab. Im Gegensatz zu Silizium [Web83] wird bei II-VI-Halbleitern kein interstitieller Einbau der Übergangsmetalle beobachtet. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die 3d-Übergangsmetalle immer substitutionell auf dem Kationenplatz – d.h. in CdTe anstatt eines Cd-Atoms – eingebaut werden [Zun86] (vgl. Abb. 3.1), was auch für Vanadium in CdTe experimentell bestätigt wurde [BLM93]. Das Vanadiumion wird also von vier tetraedrisch angeordneten Te-Atomen umgeben.

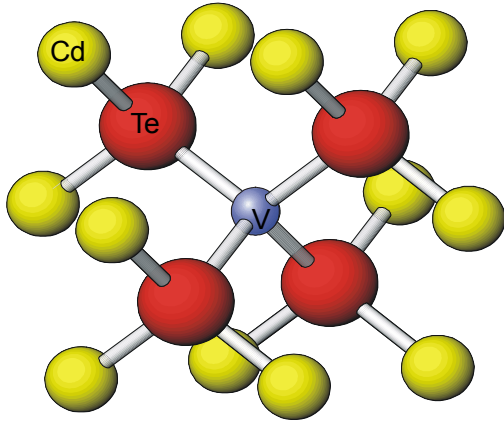


Abb. 3.1: Vanadium wird in CdTe substitutionell auf dem Kationenplatz eingebaut. (Abb. nicht maßstabsgetreu)

Aus der Differenz der nominellen Verunreinigungsvalenz  $N_I$  und der nominellen Valenz des zu ersetzenden Wirtsgitteratoms  $N_H$  sowie der formalen Ladung  $q$  lässt sich die Anzahl  $N$  der “aktiven“ Elektronen berechnen:

$$N = N_I - N_H - q. \quad (3.1)$$

Die Verunreinigungsvalenz  $N_I$  ist dabei für ein 3d-Übergangsmetallion mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^n 4s^m$  definiert durch  $N_I = n + m$ . Die nominelle Valenz des Wirtsgitteratoms  $N_H$  entspricht der Anzahl der Elektronen, die benötigt werden, um die aufgebrochenen Bindungen im Wirtsgitter wieder abzusättigen. Für Kationen entspricht dies gerade der Spaltennummer im Periodensystem, d.h.  $N_H = 2$  für II-VI- bzw.  $N_H = 3$  für III-V-Halbleiter. Als formale Ladung  $q$  wird die Ionisationsstufe des Ions vor dem Einbau in das Wirtsgitter bezeichnet. Entsprechend wird der formale Ladungszustand definiert und mit  $A^q$  bezeichnet. Dies ist nicht zu verwechseln mit dem formalen Oxidationszustand, der die tatsächliche lokale Ladung am eingebautem Verunreinigungsatom relativ zu Vakuum angibt, und meist in der chemischen Literatur verwendet wird. Der formalen Oxidationszustand ist durch die Größe  $N_H + q$  definiert und wird mit  $T^{N_H+q}$  bezeichnet. Die Zustände  $A^-$  bzw.  $A^{2-}$  werden als einfach bzw. doppelt besetzter Akzeptor bezeichnet und die Zustände  $A^+$ ,  $A^{2+}$  (oder  $D^+$ ,  $D^{2+}$ ) als einfach bzw. doppelt ionisierter Donator. Bei  $A^0$  (oder  $D^0$ ) spricht man von einem neutralen Zentrum. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl “aktiver“ Elektronen, formalem Ladungszustand und Oxidationszustand ist in Abb. 3.2 dargestellt.

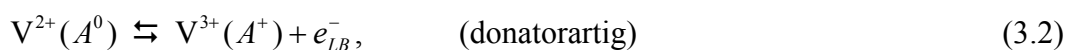
Der neutrale Vanadium-Ladungszustand ( $A^0$ ) entspricht somit dem Oxidationszustand  $V^{2+}$  mit der nominellen Elektronenkonfiguration  $3d^3$ . Der einfach positive Ladungszustand ( $A^+$ ) des ionisierten Donators entspricht  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ). Durch Elektronenaufnahme bzw. -Abgabe werden in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband Störstellen erzeugt, die als Umladungsniveaus bezeichnet werden. Ausgehend vom neutralen Ladungszustand  $V^{2+}$  ( $A^0$ ) ist ein am-

N	formaler Oxidationszustand					
	T <sup>0</sup>	T <sup>1+</sup>	T <sup>2+</sup>	T <sup>3+</sup>	T <sup>4+</sup>	T <sup>5+</sup>
1			Sc <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	V <sup>4+</sup>	Cr <sup>5+</sup>
2		Sc <sup>1+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>4+</sup>	Mn <sup>5+</sup>
3	Sc <sup>0</sup>	Ti <sup>1+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Fe <sup>5+</sup>
4	Ti <sup>0</sup>	V <sup>1+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Co <sup>5+</sup>
5	V <sup>0</sup>	Cr <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>4+</sup>	Ni <sup>5+</sup>
6	Cr <sup>0</sup>	Mn <sup>1+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>4+</sup>	Cu <sup>5+</sup>
7	Mn <sup>0</sup>	Fe <sup>1+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	Cu <sup>4+</sup>	Zn <sup>5+</sup>
8	Fe <sup>0</sup>	Co <sup>1+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>3+</sup>	Zn <sup>4+</sup>	
9	Co <sup>0</sup>	Ni <sup>1+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>3+</sup>		
10	Ni <sup>0</sup>	Cu <sup>1+</sup>	Zn <sup>2+</sup>			
11	Cu <sup>0</sup>	Zn <sup>1+</sup>				
12	Zn <sup>0</sup>					
	formale Ladungszustände					
II-VI	A <sup>2-</sup>	A <sup>1-</sup>	A <sup>0</sup>	A <sup>1+</sup>	A <sup>2+</sup>	A <sup>3+</sup>
III-V	A <sup>3-</sup>	A <sup>2-</sup>	A <sup>1-</sup>	A <sup>0</sup>	A <sup>1+</sup>	A <sup>2+</sup>

Abb. 3.2:

Zusammenhang zwischen der Anzahl der "aktiven" Elektronen N, dem formalen Ladungszustand und dem formalen Oxidationszustand für 3d-Übergangsmetallverunreinigungen nach [Zun86]. Bei den formalen Ladungszuständen wird von einem Einbau des Übergangsmetallions auf dem Kationenplatz eines II-VI- bzw. III-V-Halbleiters ausgegangen.

photerer Wechsel des Ladungszustandes, d.h. sowohl donatorartige (Abgabe eines Elektrons an das Leitungsband) als auch akzeptorartige (Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband) Übergänge möglich:



Neben den elektronischen Umladungsniveaus existieren auch die sog. Intrazentrenübergänge, die auf optischen Übergängen innerhalb aufgespaltener elektronischer Niveaus eines Defektes beruhen. Die Aufspaltung der im freien Ion entarteten Energieniveaus erfolgt in erster Linie durch das kubische Kristallfeld des Wirtsgitters. Die Kristallfeldterme werden mit A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E,

$T_1$ , und  $T_2$  bezeichnet. Das Termschema für die Kristallfeldaufspaltung der beiden Vanadiumzustände  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$  ist in Abb. 3.3 dargestellt. Im neutralen Ladungszustand  $V^{2+}$  ( $A^0$ ) spaltet der  ${}^4F$ -Zustand des freien Ions im Kristallfeld in ein Bahntriplett mit dem Grundzustand  ${}^4T_1$ . Der Grundzustand  ${}^3A_2$  des einfach ionisierten Zustands  $V^{3+}$  ( $A^+$ ) im Kristallfeld entstammt dem  ${}^3F$ -Zustand des freien Ions.

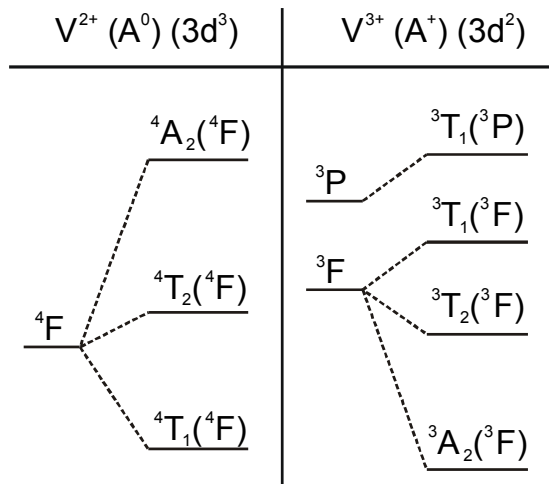


Abb. 3.3

Kristallfeldaufspaltung der  $V^{2+}$ - und  $V^{3+}$ -Zustände von Vanadium im tetraedrischen Kristallfeld von CdTe.

Die Anregung von Kristallfeldübergängen hat zunächst keinen unmittelbaren Einfluss auf die Elektronenverteilung und die elektrischen Eigenschaften des Kristalls. Eine optischen Anregung eines Kristallfeldzustandes kann allerdings eine folgende thermische Ionisation begünstigen, wodurch die Kristallfeldübergänge auch mittels optoelektrischer Spektroskopiemethoden wie z.B. dem Photostrom beobachtbar sind.

Im Folgendem sollen nun einige experimentelle Methoden zur Untersuchung und Identifizierung von Vanadiumstörstellen in CdTe und (Cd,Zn)Te, und deren wichtigsten aus der Literatur bekannten Ergebnisse skizziert werden.

## 3.2 Die energetische Lage von Vanadiumstörstellen: Literaturüberblick

Vanadiumassoziierte Störstellen in CdTe wurden mit Hilfe vieler unterschiedlicher experimenteller Techniken untersucht. Eine Vielzahl tiefer und flacher Energieniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband wurde dabei im Zusammenhang mit der Vanadiumdotierung gesehen; ein einheitliches Bild hat sich dabei bisher nicht ergeben. Von besondere Bedeutung sind aber die tiefen Störstellen mit Aktivierungsenergien zwischen 0,6 und 1,0 eV. Die wichtigsten Messmethoden und damit nachgewiesene Störstellen sind – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – in Tabelle 3.1 zusammengefasst und sollen im Folgenden erläutert werden.

Erste **Absorptionsmessungen** wurden 1972 von SLODOWY et al. [SB72] durchgeführt. Das bei flüssiger Stickstofftemperatur aufgenommene Spektrum lässt drei Absorptionsbanden erkennen, die durch Vergleich mit theoretischen Kristallfeld Berechnungen den Kristallfeldübergängen  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  bei 1,22 eV,  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  bei 0,82 eV und mit sehr geringer Intensität dem spinverbotenen Übergang  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$  bei 0,90 eV des  $V^{2+}$  Ions auf substitutionellem Cadmium Platz ( $V_{Cd}^{2+}$ ) zugeordnet wurden. Genauere Messungen durch CHRISTMANN [Chr96] zeigten, dass der sehr breite Peak bei 1.2 eV aus der Überlagerung von drei Übergängen gebildet wird. Eine genaue Zuordnung der Linien konnte allerdings nicht gegeben werden, da es sich vermutlich um eine Aufspaltung infolge eines simultanen Einwirkens von Spin-Bahn- und Jahn-Teller-Kopplung handelt. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Absorptionsmessungen [BBO87, LMT92, MDL95] zeigen typischerweise sehr breite Absorptionsbanden bei ca.  $1\mu\text{m}$  (1,24 eV) und sehr viel schwächer bei  $1,5\mu\text{m}$  (0,83 eV). Diese können allenfalls den Einbau von Vanadium als tiefe Störstelle belegen, geben aber kaum Aufschluss über den Ladungszustand oder den angeregten Übergang. Die an  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}:\text{V}$  gemessenen Absorptionsspektren [ARL95] zeigen keinen prinzipiellen Unterschied zu den an  $\text{CdTe}:\text{V}$  gemessenen.

Tabelle 3.1 Energieniveaus von Vanadiumstörstellen in CdTe und (Cd,Zn)Te:V

Methode	Energie [eV]	Zuordnung	Material /Züchtung	Quelle
PICTS,	$E_{LB} - 0,7$	V	CdTe:V Bridgman	[LMT92]
DLTS,	$E_{LB} - 0,78$	V	CdTe:V Bridgman	[RMC93]
TSC	$E_{VB} + 0,74$	V	CdTe:V	[MHC93]
	0,48 - 0,55	V-Komplexe		
	$E_{LB} - 0,95$	$e^-$ -Trap, $V^{2+}/V^{3+}$	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te:V$	[BZM95]
	$E_{VB} + 0,65$	$h^+$ -Trap, $V^{2+/3+} V^{1+/2+?}$	CdTe:V	[ZDM99]
	0,95, 0,24, 0,11,	$V_{Cd}$ , V-related	CdTe:V	[EJF95]
	$E_{LB} - 0,95$	$V^{2+}/V^{3+}$	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te:V$	[RAC94]
	$E_{VB} + 0,65$	$V^{3+} \rightarrow V^{2+} + h_{VB}^+$	CdTe:V	
PL	0,544	${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ in $V^{3+}$	CdTe:V	[PLS94]
	0,811	${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$ in $V^{3+}$	Bridgman	
	$E_{VB} + 0,905$	$V^{3+} + h\nu \rightarrow V^{2+} + h_{VB}^+$		
	0,8 eV	$V^{2+}$ -Zn complex	(Cd,Zn)Te:V	[DVA01]
	1,575	DAP	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te:V$	[RLR96]
	1,55	V	CdTe:V (Gasphase)	[Laa97]
	1,096	$(V^{2+})^* + h_{VB}^+ \rightarrow V^{3+}$	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te:V$	[RLR96]
PC	1,17, 1,25 - 1,35	$V^{2+} \rightarrow V^{3+}$	CdTe:V	[ATG98]
	0,82	$V^{2+}$	$Cd_{1-x}Zn_xTe:V$	
	$E_{VB} + 0,86$	$V^{3+}$ Akzeptor	$x = 0,01 - 0,1$	
	0,92, 1,02, 0,96 - 0,98	$V^{3+}$		
Photo-ESR	$E_{VB} + 0,8$	$V^{3+} + e_{VB}^- \rightarrow V^{2+}$	CdTe:V Bridgman	[BLM93]
	$E_{LB} - 0,9$	$V^{2+/3+}$	CdTe:V Bridgman	[BML95]
	$E_{VB} + 0,93$	$V^{3+} + h\nu \rightarrow V^{2+} h_{VB}^+$	CdTe:V Bridgman	[CKH96, CMK96]

**Photoströmmessungen PC** an CdZnTe:V mit unterschiedlichem Zn-Gehalt zeigen eine Reihe von Energieniveaus im Bereich von 0,82 – 1,35 eV, die im Zusammenhang mit Vanadium gesehen werden [ATG98]. Die Zn-Konzentration zeigt hierbei in erster Linie einen Einfluss auf die Signalintensität der verschiedenen Niveaus, nicht aber auf deren Lage und die prinzipielle Form des Spektrums. Es wird dabei festgestellt, dass der Bandabstand nicht nur mit der Zn-Konzentration sondern auch mit der V-Konzentration leicht zunimmt. Anhand der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Niveaus werden Rückschlüsse auf die Wechselwirkung mit entweder dem Valenzband oder dem Leitungsband gezogen. Unabhängig vom Zn-Gehalt werden in allen Kristallen sowohl dem  $V^{2+}$ - als auch dem  $V^{3+}$ -Zustand zugeordnete Niveaus beobachtet.

Mit Hilfe unterschiedlicher Methoden der elektrischen Störstellenspektroskopie wie **DLTS** (Deep Level Transient Spectroscopy) [Lan74], **PICTS** (photo-induced Current Transient Spectroscopy) [HBM78] oder TSC (thermostimulated Current) [MHC93], wurde eine Vielzahl tiefer und auch flacher Störstellen nachgewiesen, welche im Zusammenhang mit der Dotierung mit Vanadium gesehen werden müssen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Eine eindeutige Zuordnung bzw. Identifikation der Störstellen ist hier natürlich aufgrund der Natur der Methoden nicht möglich, so dass die von den Autoren getroffene Zuordnung als spekulative Annahmen und nicht als gesicherte Erkenntnisse anzusehen sind. Meist wird die Zuordnung zu Vanadium durch Vergleich mit Messungen an undotierten Proben, bei denen die entsprechende Störstelle nicht beobachtet wird, getroffen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass durch die Dotierung mit Vanadium, das nur in geringerer Reinheit vorliegt, häufig auch andere Verunreinigungen eingeschleppt werden. Auch die für elektrische Messungen notwendige Kontaktierung der Proben mit definierten elektrischem Verhalten ist problematisch [Sch99] und stellt häufig eine Fehlerquelle bei den Messungen dar. Ein systematischer Einfluss des Zinks auf die Störstellen ist hier nicht zu erkennen. Meist werden identische Energieniveaus in CdTe:V und in (Cd,Zn)Te:V beobachtet.

Mittels **PL** (Photolumineszenz) Messungen an CdTe:V konnten PEKA et al. [PLS94] drei Übergänge nachweisen die dem Vanadium zugeordnet werden können. Der niederenergetischste Übergang mit einer Null-Phononlinie (ZPL) bei 0,544 eV lässt sich aufgrund der sehr langen Abklingzeit ( $\tau = 630 \mu\text{s}$ ) dem symmetrieverbotenen Übergang  ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$  des  $V^{3+}$ -Ions zuordnen. Ein zweiter Übergang von  $V^{3+}$  mit Anregungsenergie von 0,81 eV lässt sich im Anregungsspektrum identifizieren und dem Übergang  ${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$  zuordnen. Ein sehr breites

Anregungsband mit Zentrum bei ca. 1,24 eV kann auf einen Umladungsprozess zurückgeführt werden. Als wahrscheinlichste Erklärung wird der Prozess  $V^{3+} + h\nu \rightarrow V^{2+} + h\nu_{VB}^+$  also die Deionisation durch Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband angegeben. Die Energie dieses Donatorniveaus ergibt sich aus der ansteigenden Flanke des Bandes zu  $E_{VB} + (0,91 \pm 0,04)$  eV. Den umgekehrten Vorgang, also die Ionisation durch Abgabe eines Elektrons an das Valenzband  $(V^{2+})^* + h\nu_{VB}^+ \rightarrow V^{3+}$  wird eine tiefe Lumineszenz bei 1,096 eV zugeordnet [RLR96].

Im bandkantennahen Bereich wird von RZEPKA et al. [RLR96] in  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te:V$  eine Lumineszenz mit ZPL bei 1,575 eV und deutlichen Phononenrepliken beobachtet und einer Donator-Akzeptorpaar (DAP) Rekombination zugeordnet. Eine vergleichbare Lumineszenz in  $CdTe:V$  bei 1,55 eV ordnet LAASCH [Laa97] eindeutig dem Vorhandensein von Vanadium zu. Die Bildung von Komplexen bestehend aus V und Zn in  $(Cd,Zn)Te$  wird von vielen Autoren in Erwägung gezogen [BLM93, BMM96, JBL99, DVA01, SAJ03]. Aufgrund der Temperatur und Zn-Konzentrationsabhängigkeit wird eine tiefe Lumineszenz einem  $V^{2+}$ -Zn Komplex zugeordnet, der ein Akzeptorniveau bei  $E_{LB} - 0,7$  eV induziert [DVA01].

Sowohl der neutrale  $V^{2+}$ -Zustand als auch der ionisierte  $V^{3+}$ -Zustand besitzen ungepaarte Elektronenspins, sind also paramagnetisch und damit prinzipiell mit magnetischen Resonanzspektroskopiemethoden nachweisbar. Mit konventioneller **ESR** (Elektronen Spin Resonanz) - Spektroskopie lässt sich zwar der Einbau von Vanadium im Kristallgitter als  $V^{2+}$  bzw.  $V^{3+}$  sehr gut unterscheiden, allerdings erhält man keine Information über die energetische Lage des Niveaus in der Bandlücke. Abhilfe schafft hier die **Photo-ESR**, bei der durch Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge eine Umladung des Defektes durch Photoionisation hervorgerufen wird, was sich dann in der Intensität des ESR-Signals niederschlägt. Auch die **ODMR** (optisch detektierte magnetische Resonanz) als Verknüpfung optischer Methoden wie PL oder Absorption mit der magnetischen Resonanz liefert Informationen sowohl über die energetische Lage im Bänderdiagramm als auch über die Defektstruktur.

Erstmals wurde 1993 von BARDELEBEN et al. [BLM93] vanadiumdotiertes CdTe mittels ESR untersucht. Das ESR-Spektrum zeigt deutlich eine charakteristische Oktettstruktur aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin  $I = 7/2$  des  $^{51}V$ -Isotops, und lässt sich dem ionisierten  $V^{3+}$ -Zustand zuordnen. Der  $V^{2+}$ -Zustand ließ sich nicht nachweisen. Mittels Photo-ESR ließ sich das  $V^{2+}/V^{3+}$ -Donatorniveau bei  $E_{VB} + 0,8$  eV lokalisieren. In einer Reihe weiterer Veröffentlichungen [CAH95, LGG95, BRH95] wird in  $CdTe:V$  ebenfalls ausschließlich der  $V^{3+}$ -Zustand detektiert, obwohl vergleichende Messungen an denselben Kristallen das



Vorhandensein des  $V^{2+}$ -Zustandes belegen. Als Ursache wird die Spannungsempfindlichkeit des  ${}^4T_1 V^{2+}$ -Grundzustandes wegen starker Gitterankopplung, die das EPR-Spektrum bis zur Nichtdetektierbarkeit verbreitern kann, diskutiert [BMM96].

Unter intensiver Beleuchtung gelingt es in CdTe:V beide Ladungszustände simultan zu beobachten [CKH96], woraus geschlossen werden kann, dass das Fermi-niveau ohne Beleuchtung unterhalb des  $V^{2+}/V^{3+}$ -Donator-niveaus liegt. Mittels Photo-ESR wird ein Schwellenwert für den Umladungsprozess von 0,93 eV ermittelt. Gemäß dem Prozess  $V^{3+} + h\nu \rightarrow V^{2+} h_{VB}^+$  muss das Donator-niveau demnach bei  $E_{VB} + 0,93$  eV liegen. Der Versuch das Fermi-niveau durch Kodotierung mit einem flachem Donator (Cl) über das  $V^{2+}/V^{3+}$  Niveau zu ziehen, bleibt in Bezug auf die Beobachtung von  $V^{2+}$  jedoch negativ [BML95].

Ein anderes Bild zeigt sich hier im Mischkristall (Cd,Zn)Te:V. Hier lässt sich Vanadium im  $V^{2+}$ -Zustand nicht jedoch im  $V^{3+}$ -Zustand nachweisen [LGG95, BMM96]. Als Grund für die Nichtbeobachtbarkeit des  $V^{3+}$ -Zustandes wird eine starke Nullfeldaufspaltung vermutet. Ursache hierfür könnte eine „zweitnächste Nachbarn Paardefektbildung“  $V_{Cd}-Zn_{Cd}$  sein. Diese Model wird auch durch die beobachtete Verringerung der Punktsymmetrie des  $V^{2+}$ -Zustandes von tetraedrisch auf orthorhombisch unterstützt. In einem CdTe:V:Zn kodotiertem Kristall lassen sich beide Ladungszustände gleichzeitig beobachten, wobei der  $V^{2+}$ -Zustand auch hier in orthorhombischer Symmetrie, also vermutlich als Paardefekt, auftritt [LAB97].

Die Vielzahl der unterschiedlichen nachgewiesenen Störstellen ist zum Teil sicherlich auf unterschiedliche Messmethoden und -bedingungen zurückzuführen, zeigt aber auch deutlich das Problem der sehr schwierigen Reproduzierbarkeit bei der Züchtung von CdTe und (Cd,Zn)Te und speziell bei der Vanadiumdotierung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Vanadium substitutionell auf Cadmiumplatz eingebaut, eine tiefe Störstelle mit Aktivierungsenergie von ca. 0,95 eV induziert. Ob es sich dabei um den Abstand zum Valenzband oder zum Leitungsband handelt ist nicht eindeutig gesichert. Darüber hinaus existieren weitere Vanadiumstörstellen deren Struktur nicht aufgeklärt ist und deren Vorhandensein stark von den Züchtungsbedingungen abhängig ist.

Während Absorptionsbanden und elektrische Niveaus durch die Legierung mit Zink nur wenig beeinflusst werden, zeigen aber EPR und magneto-optische Untersuchungen einen deutlichen Einfluss auf die mikroskopische Defektstruktur.

### 3.3 Kompensationsberechnungen

Hochohmigkeit, also ein möglichst hoher elektrischer Widerstand, ist eine der Grundvoraussetzungen für den photorefraktiven Effekt. Aber auch für andere Anwendungen von CdTe, wie z. B. Röntgendetektoren, ist ein hoher Widerstand von entscheidender Bedeutung. Undotiertes CdTe zeigt aber, trotz des hohen theoretischen intrinsischen Widerstandes von ca.  $10^{10} \Omega\text{cm}$ , aufgrund unvermeidlicher Restverunreinigungen und struktureller Defekte, meist einen Widerstand im Bereich von  $10^3$  bis  $10^5 \Omega\text{cm}$ . Trotz der Verwendung hochreinen (7N) Materials liegen typische Verunreinigungskonzentrationen in CdTe bei etwa  $10^{15} - 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , wobei Akzeptor bildende Verunreinigungen überwiegen [Wei93]. Um hochohmiges Material zu erhalten ist es daher notwendig die Reinheit durch weitere Reinigungsschritte zu erhöhen oder die vorhandenen Störstellen durch Einbringen eines geeigneten Dotierstoffes zu kompensieren. Im Gegensatz zur Detektoranwendung, bei der die Kompensation ausschließlich zur Erlangung eines hohen Widerstands notwendig ist, haben tiefe Störstellen für den photorefraktiven Effekt über die Kompensation hinaus eine wesentliche funktionelle Bedeutung zum Aufbau eines Raumladungsfeldes wie in Kapitel 4 gezeigt wird.

#### Theoretische Grundlagen zur Kompensationsberechnung

Die mathematische Beschreibung des Kompensationsmechanismus beruht auf einem von *Johnson et al.* [JKD82] für GaAs entwickeltem Ladungsträgerstatistikmodell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der tiefen Donatorstörstelle EL2 und der beobachteten Hochohmigkeit in GaAs. Von EICHE [Eic96] wurden das Modell auf CdTe übertragen und auf mehrere Störstellen erweitert.

Im Folgenden wird die Kompensation eines Akzeptorüberschusses ( $N_A > N_D$ ) durch einen tiefen Donator  $N_{DD}$  betrachtet. Der spezifische Widerstand  $\rho$  eines Materials ist definiert durch:

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.4)$$

mit den Elektronen und Löcherbeweglichkeiten  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  den Konzentrationen freier Elektronen und Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband  $n$  und  $p$  und der Elementarladung  $e$ .

Die Elektronen und Löcherkonzentrationen sind in der Boltzmannnäherung gegeben durch:

$$n = N_C \cdot \exp\left[-(E_{LB} - E_F)/kT\right] \quad (3.5)$$

$$p = N_V \cdot \exp\left[-(E_F - E_{VB})/kT\right], \quad (3.6)$$

mit den Zustandsdichten  $N_C$  und  $N_V$  an der Leitungs- bzw. Valenzbandkante der Fermienergie  $E_F$  und den Leitungs- bzw. Valenzbandkantenenergien  $E_{LB}$  und  $E_{VB}$ .

Aus der Fermistatistik ergeben sich die Konzentrationen ionisierter Akzeptoren  $N_A^-$ , Donatoren  $N_D^+$  und tiefer Donatoren  $N_{DD}^+$ :

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g \cdot \exp[(E_A - E_F)/kT]} \quad (3.7)$$

$$N_{D,DD}^+ = \frac{N_{D,DD}}{1 + g \cdot \exp[-(E_{D,DD} - E_F)/kT]}, \quad (3.8)$$

wobei der Entartungsfaktor  $g$  für Donatoren 2 und für Akzeptoren 4 beträgt, und  $E_{A,D,DD}$  die Energieniveaus der Störstellen beschreibt.

Verbunden werden die Gleichungen (3.5) – (3.8) über die Ladungsneutralisationsbedingung

$$p + N_D^+ + N_{DD}^+ = n + N_A^- \quad (3.9)$$

zu einem nichtlinearen System, aus welchem numerisch z. B. mit dem Newton-Raphson Verfahren die Ladungsträgerkonzentrationen  $n$  und  $p$  und daraus der spezifische Widerstand  $\rho$  nach (3.4) berechnet werden können.

#### Kompensationsberechnungen für Vanadiumdotierung

Abb. 3.4 zeigt den berechneten Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der flachen Donatorkon-

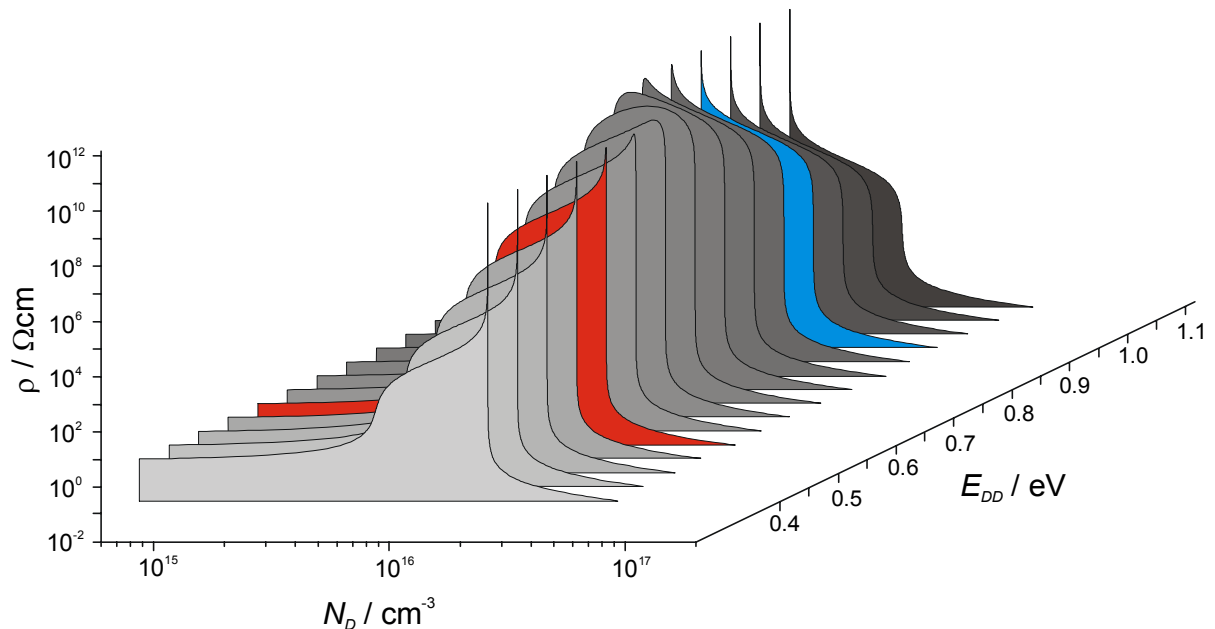


Abb. 3.4 Spezifischer Widerstand bei Kompensation durch eine tiefe Störstelle in Abhängigkeit der Konzentration eines flachen Donators  $N_D$  und der Energie des tiefen Donators  $E_{DD}$  in Bezug auf des Valenzband.

Weitere Berechnungsparameter sind:  $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_A = E_V + 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_D = E_{LB} - 0,1 \text{ eV}$ ,  $N_{DD} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_G = 1,5 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

Die beiden für Vanadium diskutierten Fälle  $E_{DD} \approx E_{VB} + 0,95 \text{ eV}$  bzw.  $E_{DD} \approx E_{LB} - 0,95 \text{ eV} = E_{VB} + 0,55 \text{ eV}$  sind blau bzw. rot markiert.

zentration  $N_D$  für unterschiedliche Energien  $E_{DD}$  eines tiefen Donators, wobei die Energie-  
 werte als Abstand vom Valenzband angegeben werden. Variiert wird dabei die Konzentration  
 eines flachen Donators ( $E_D = E_{LB} - 0,1 \text{ eV}$ ) bei einer typischen Konzentration eines flachen  
 Akzeptors ( $E_A = E_{VB} + 0,1 \text{ eV}$ ) von  $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Die Konzentration des tiefen Donators,  
 die mit  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  angesetzt wurde, spiegelt sich in der Breite des hochohmigen Bereichs  
 wieder. Die beiden für Vanadium diskutierten Möglichkeiten der Aktivierungsenergie von  
 etwa  $0,95 \text{ eV}$ , die entweder als Abstand vom Valenzband oder als Abstand vom Leitungsband  
 interpretiert werden sind blau bzw. rot markiert, und werden in Abb. 3.5 gesondert betrachtet.  
 Der spezifische Widerstand von Vanadium-dotiertem CdTe liegt typischerweise im Bereich  
 von  $10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$  bis  $10^{10} \text{ } \Omega\text{cm}$ . Diese Widerstandsbereiche sind in Abb. 3.5 grau hinterlegt und  
 lassen sich mit beiden Energielagen des tiefen Donators erreichen. Das Fermi-niveau liegt im  
 p-leitendem Bereich nahe dem Valenzband, im n-leitendem Bereich nahe dem Leitungsband  
 und wird im semiisolierendem Bereich in der Nähe der tiefen Störstelle festgehalten.  
 Dies wird auch als *Fermilevelpinning* bezeichnet. Konzentrationsabschätzungen aufgrund von

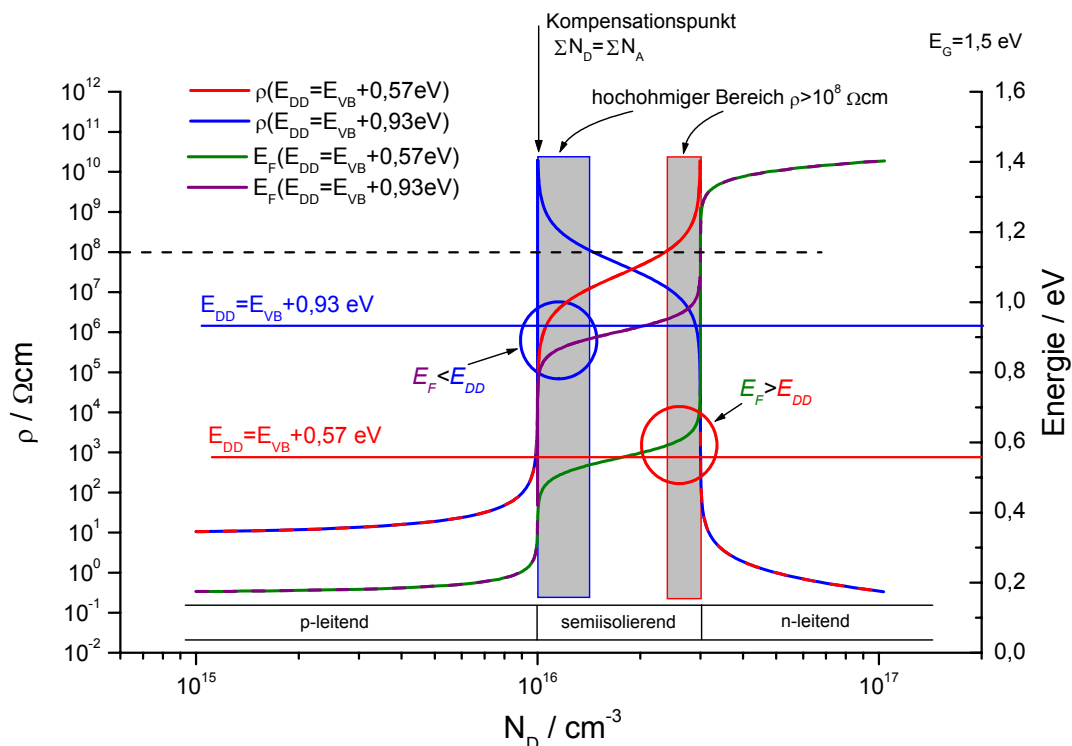


Abb. 3.5 Spezifischer Widerstand und Fermi-niveau für einen tiefen Donator bei  $E_{VB} + 0,57 \text{ eV}$  bzw. bei  $E_{VB} + 0,93 \text{ eV}$  in Abhängigkeit der Konzentration eines flachen Donators  $N_D$ . Weitere Berechnungsparameter sind:  $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_A = E_{VB} + 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_D = E_{LB} - 0,1 \text{ eV}$ ,  $N_{DD} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_G = 1,5 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

ESR-Messungen ergeben, dass in hochohmigem CdTe:V nur ein geringer Anteil (ca. 10%) des eingebauten Vanadiums als  $V^{3+}$  vorliegt [BML95]. Geht man davon aus, dass der übrige Anteil als  $V^{2+}$  eingebaut ist, was allerdings wie oben erwähnt nicht nachgewiesen werden konnte, so bedeutet dies, dass das Fermi-niveau in hochohmigen Proben oberhalb des  $V^{2+/3+}$ -Niveaus liegen muss. Wie man Abb. 3.5 entnehmen kann ist dies nur für den tiefen Donator bei  $E_{DD} = E_{VB} + 0,57$  eV der Fall.

Das Kompensationsverhalten in Abhängigkeit der Konzentration des tiefen Donators  $N_{DD}$  ist in Abb. 3.6 dargestellt. Während man im Fall  $E_{DD} = E_{VB} + 0,93$  eV nur in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich unmittelbar hinter dem Kompensationspunkt einen spezifischen Widerstand  $\rho > 10^8 \Omega\text{cm}$  erhält, bleibt  $\rho$  für  $E_{DD} = E_{VB} + 0,57$  eV über viele Größenordnungen der Konzentration hinweg im hochohmigen Bereich. Das Fermi-niveau übersteigt in beiden Fällen das Störstellenniveau bei der gleichen Konzentration  $N_{DD} = 2 \cdot (N_A - N_D)$ . Für  $E_{DD} = E_{VB} + 0,93$  eV hat man hier allerdings den hochohmigen Bereich bereits verlassen,

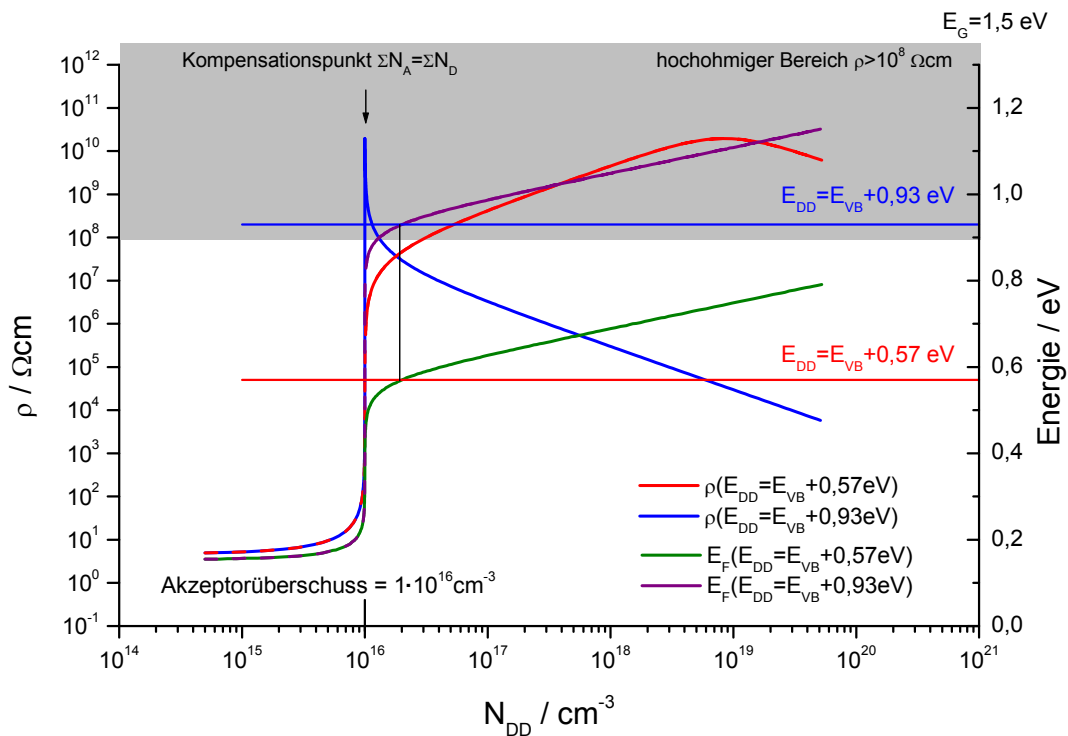


Abb. 3.6 Spezifischer Widerstand und Fermi-niveau für einen tiefen Donator bei  $E_{VB} + 0,57$  eV bzw. bei  $E_{VB} + 0,93$  eV in Abhängigkeit der Konzentration des tiefen Donators  $N_{DD}$ .  
 Weitere Berechnungsparameter sind:  $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  
 $E_A = E_{VB} + 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_D = E_{LB} - 0,1 \text{ eV}$ ,  $E_G = 1,5 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

während für  $E_{DD} = E_{VB} + 0,57$  eV der Widerstand für steigende Konzentrationen  $N_{DD}$  gerade erst in den hochohmigen Bereich hineinläuft.

Ein Vergleich der gemessenen Widerstandsverläufe in CdTe:V Kristallen mit der gemessenen Vanadiumkonzentration zeigt eine eindeutige Zunahme des Widerstandes mit zunehmender Vanadiumkonzentration [JLK97,CKH96, CMK96]. Dieses Verhalten lässt sich in Abb. 3.6 ebenfalls nur für  $E_{DD} = E_{VB} + 0,57$  eV beobachten. Für  $E_{DD} = E_{VB} + 0,93$  eV wäre ein sinkender Widerstand mit steigender Vanadiumkonzentration zu erwarten.

Wie Abb. 3.7 zeigt lässt sich aber ein ansteigender Widerstandsverlauf mit zunehmender Vanadiumkonzentration auch mit einem Vanadiumniveau bei  $E_{VB} + 0,93$  eV erklären indem ein zusätzlicher tiefer Donator konstanter Konzentration nahe der Bandmitte angenommen wird [JLK97]. Der Tellur-Antisitedefekt  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,7 eV wäre eine hierzu geeignete Störstelle. Ein Vergleich mit Abb. 3.6 zeigt allerdings, dass der Konzentrationsbereich des Vanadiumdonators über dem man einen Widerstandsanstieg in diesem Fall relativ gering ist, und etwa der Konzentration des zusätzlichen Donators entspricht, während er sich im Fall der Kompensation mit einem Donator bei  $E_{VB} + 0,57$  eV über mehrere Größenordnungen erstreckt. Die unabhängige Beobachtung der Korrelation von spezifischem Widerstand und Vanadiumkonzentration durch unterschiedliche Autoren lässt daher die Variante mit  $E_{DD} = E_{VB} + 0,57$  eV als die wahrscheinlicherer erscheinen.

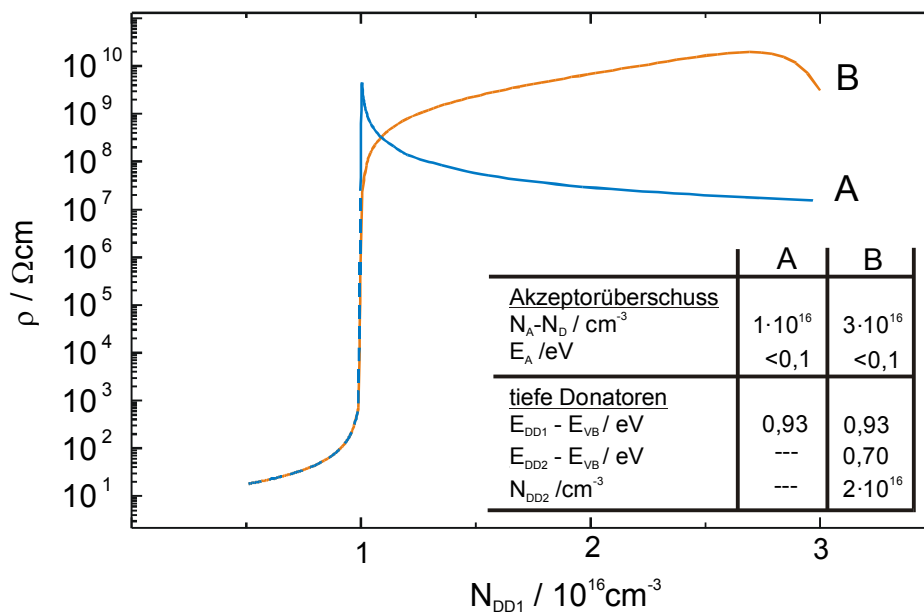


Abb. 3.7 Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Konzentration eines tiefen Donators DD1 bei  $E_{VB} + 0,93$  eV. Kurve A: Kompensation ausschließlich durch DD1. Kurve B: Kompensation zusätzlich durch einen zweiten tiefen Donator DD2 bei  $E_{VB} + 0,70$  eV mit konstanter Konzentration.

Es lässt sich also zusammenfassend feststellen, dass sich das Kompensationsverhalten von CdTe:V durch eine einzelne tiefe Störstelle bei  $E_{DD} = E_{VB} + 0,93$  eV nicht widerspruchsfrei zu experimentellen Beobachtungen darstellen lässt. Nimmt man die Vanadiumstörstelle bei  $E_{DD} = E_{LB} - 0,93$  eV an ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung. Die von CHRISTMANN et al. [CKH96, CMK96] beschriebene Beobachtung von  $V^{2+}$  mittels ESR ausschließlich unter Beleuchtung lässt sich hiermit allerdings nicht verstehen. Es müssen also weitere zusätzliche Störstellenniveaus in Betracht gezogen werden, die mit der Vanadiumstörstelle in Wechselwirkung stehen und an Umladungsprozessen beteiligt sind.





## 4 Der photorefraktive Effekt in CdTe

Unter dem photorefraktiven Effekt versteht man die durch eine inhomogene Beleuchtung – *photo-* – hervorgerufene Änderung des Brechungsindexes – *refraktiv* –. Der photorefraktive Effekt in CdTe setzt sich im Wesentlichen aus zwei Effekten – der Photoleitung und dem elektrooptischen Effekt – zusammen; das Grundprinzip ist in 4.1 dargestellt. Der photorefraktive Kristall wird mit einem inhomogenen Beleuchtungsmuster, das z. B. durch die Interferenz zweier kohärenter Laserstrahlen erzeugt werden kann, bestrahlt. In den beleuchteten Gebieten werden Ladungsträger (in dieser Darstellung, z.B. Elektronen) aus tiefen Störstellen in das Leitungsband angeregt. Dies wird als *Photoleitung* bezeichnet. Im Leitungsband bewegen sich die Elektronen durch Diffusion aufgrund des Konzentrationsgradienten oder durch Drift

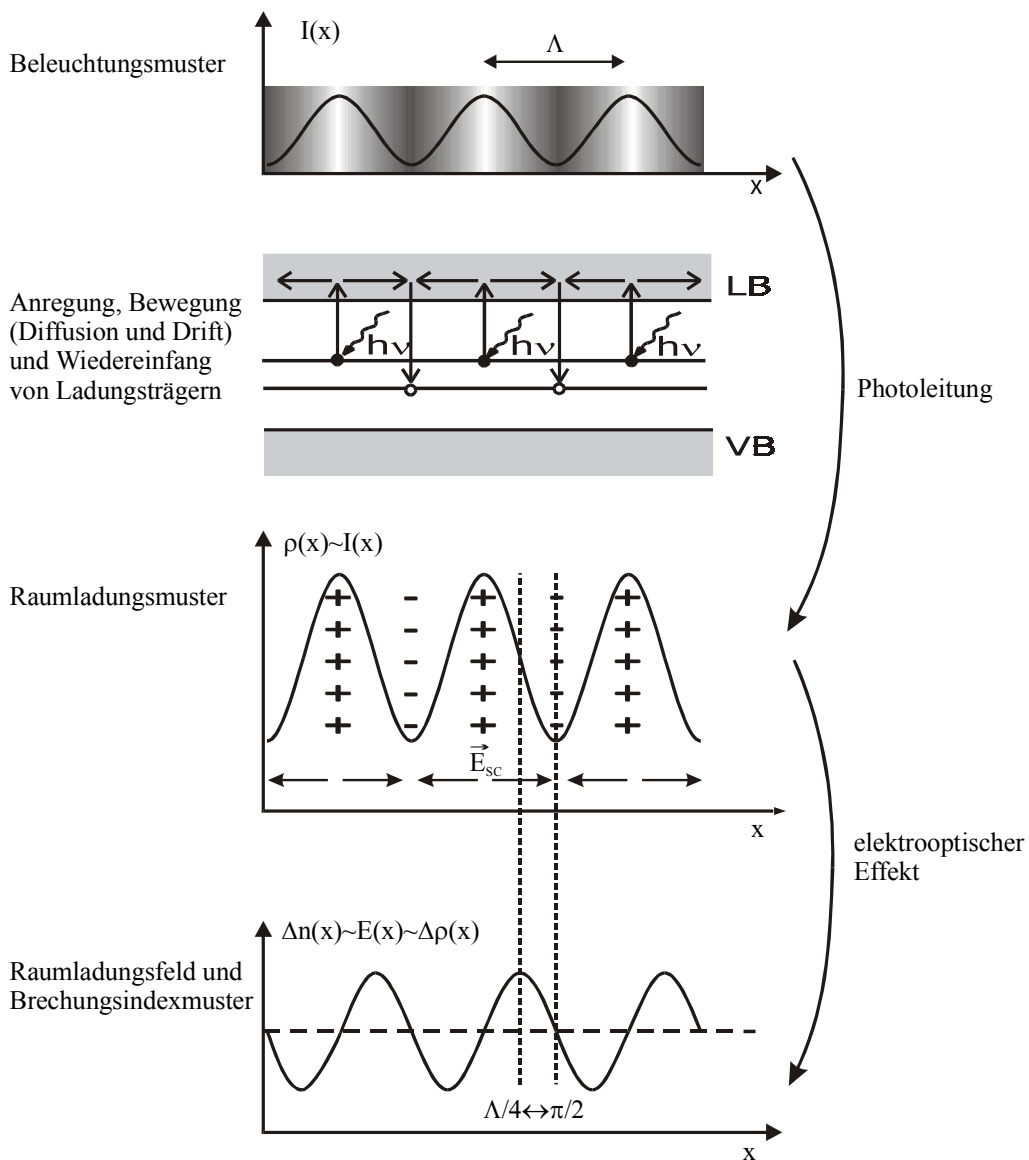


Abb. 4.1.: Prinzip des photorefraktiven Effektes

in einem äußerem E-Feld aus den beleuchteten Gebieten in die dunklen, wo sie wiederum von tiefen Störstellen eingefangen werden. Aufgrund dieser Umverteilung von Ladungsträgern wird ein Raumladungsfeld  $E^{SC}$  erzeugt, welches wiederum nun über den elektrooptischen Effekt eine Variation des Brechungsindex erzeugt. Zwischen der Raumladung  $\rho$  und dem Raumladungsfeld  $E^{SC}$  besteht aufgrund des Gauß'schen Gesetzes eine Phasenverschiebung  $\phi$  von  $\pi/2$ . Damit besitzt auch das Brechungsindexmuster in Bezug auf das ursprüngliche Beleuchtungsmuster eine Phasenverschiebung, die im Fall der reinen Diffusion (intrinsischer Effekt) ebenfalls  $\pi/2$  beträgt. Man spricht daher hier auch vom *nicht-lokalen* photorefraktiven Effekt. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, ist diese Phasenverschiebung für den Energieübertrag bei der Zweiwellenmischung von entscheidender Bedeutung.

Seit der ersten Beobachtung des photorefraktiven Effektes 1966 durch ASHKIN et al. [ABD66] wurde eine Vielzahl von Modellen zu seiner theoretischen Beschreibung entwickelt. Das Standard-Bandtransportmodell von KUKHTAREV et al. [KMO79] berücksichtigt nur zwei Niveaus (ein Störstellenniveau sowie Leitungs- bzw. Valenzband) und daher nur eine Ladungsträgersorte. VALLEY [Val86] fügte dem Modell gleichzeitige Elektronen und Löcherleitung hinzu und erweiterte es damit zum sog. Dreiniveaumodell. Um einen *Elektronen-Löcher-Resonanzeffekt* in InP:Fe zu erklären, betrachteten PICOLI et al. [PGO89] zusätzlich zur optischen Anregung auch die thermische Anregung von Ladungsträgern. Die im folgenden skizzierte Theorie basiert auf dem Modell von PICOLI und wird hier im Formalismus für einen n-Typ Halbleiter und im Hinblick auf die in Kapitel 5 beschriebene Zweiwellenmischung dargestellt. Die dabei zugrunde gelegten Mechanismen sind in Abb. 4.2 dargestellt.

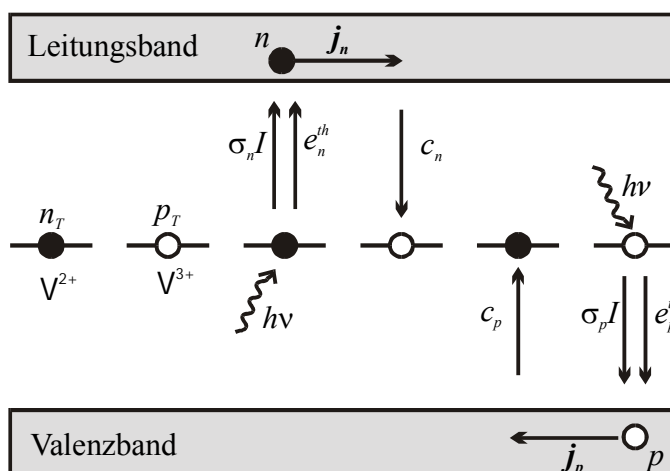


Abb. 4.2.:

Anregung Transport und Rekombination von Ladungsträgern im 3-Niveau Modell.

●: Elektronen, ○: Löcher

$n, p$ : Dichte freier Elektronen und Löcher

$n_T, p_T$ : Elektronen- bzw. Löcherdichte in einer tiefen Störstelle

$\sigma_{n,p}$ : Photoionisationsquerschnitt

$e_{n,p}^{th}$ : thermische Emissionsraten  $c_{n,p}$ :

Rekombinationsraten

$j_{n,p}$ : Stromdichten

$I$ : Beleuchtungsintensität

$h\nu$ : Photonenenergie

## 4.1 Photoleitung

### 4.1.1 Erzeugung von Ladungsträgern

Das Vorhandensein tiefer Störstellen ist eine der Grundvoraussetzungen zur Erzeugung des photorefraktiven Effektes in elektrooptischen Kristallen. Zum Einen werden die zum Aufbau des Raumladungsfeldes benötigten Ladungsträger von den tiefen Störstellen bereitgestellt, zum Anderen wird durch sie, wie in Kapitel 3.3 gezeigt, der zur Aufrechterhaltung des Raumladungsfeldes benötigte hohe Widerstand durch die Kompensation flacher Störstellen erzeugt.

Die Quantenenergie des zur Anregung der Ladungsträger verwendeten Lichtes, muss dabei groß genug sein, um die Ladungsträger aus den tiefen Störstellen in das Leitungs- bzw. Valenzband anzuregen, darf aber nicht größer als die Bandkantenenergie sein, damit der Kristall noch durchleuchtet werden kann. Im Grundzustand, also ohne thermische und optische Anregung gilt für die Besetzung einer tiefen Störstelle mit Elektronen  $n_{T0}$  bzw. mit Löchern  $p_{T0}$ :

$$n_{T0} + p_{T0} = N_T, \quad (4.1)$$

$$n_{T0} = N_D - N_A, \quad (4.2)$$

mit den Donator- und Akzeptorkonzentrationen  $N_D$  bzw.  $N_A$  und tiefer Störstellenkonzentration  $N_T$ . Die flachen Donatoren  $N_D$  und Akzeptoren  $N_A$  können als vollständig ionisiert betrachtet werden und haben daher keinen direkten Einfluss auf den photorefraktiven Effekt.

Die Ladungsträgeremissionsraten  $e_n$  und  $e_p$  setzen sich aus der thermischen und der optischen Emission zusammen:

$$e_n(x) = e_n^{th} + \sigma_n I(x), \quad (4.3a)$$

$$e_p(x) = e_p^{th} + \sigma_p I(x), \quad (4.3b)$$

wobei  $e_n^{th}, e_p^{th}$  die thermischen Emissionsraten und  $\sigma_n, \sigma_p$  die Photoionisationsquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher sind.  $I(x)$  ist die Beleuchtungsintensität des Systems. Typischerweise wird die Beleuchtungsintensität moduliert indem zwei kohärente Lichtstrahlen  $I_P$  und  $I_S$  (Pump- und Signalstrahl) zur Interferenz gebracht werden. Hierbei ergibt sich eine sinusförmige Intensitätsverteilung der Form:

$$I(x) = I_0 \left(1 + m e^{iKx}\right), \quad (4.4)$$

mit der Ortsfrequenz  $K$  und der Modulationstiefe  $m$ :

$$m = \frac{2\sqrt{I_S I_P}}{I_0}, \text{ mit } I_0 = I_P + I_S. \quad (4.5)$$

Hiermit lassen sich die Anregungen in räumlich homogene ( $e_{n0}$ ,  $e_{p0}$ ) und ortsabhängige Komponenten aufteilen:

$$e_n(x) = e_{n0} + m\sigma_n(I_0 e^{iKx}), \quad (4.6a)$$

$$e_p(x) = e_{p0} + m\sigma_p(I_0 e^{iKx}), \quad (4.6b)$$

mit den homogenen Generationsraten:

$$e_{n0} = e_n^{th} + \sigma_n I_0, \quad (4.6c)$$

$$e_{p0} = e_p^{th} + \sigma_p I_0. \quad (4.6d)$$

Die Ladungsträgerbilanz ist durch die Kontinuitätsgleichungen [Sze81] für Elektronen im Leitungsband  $n$ , Löcher im Valenzband  $p$  sowie die Bilanzgleichungen für die Störstellenbesetzung  $n_T$ ,  $p_T$  gegeben:

$$\frac{dn}{dt} = e_n n_T - c_n n p_T + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_n, \quad (4.7)$$

$$\frac{dp}{dt} = e_p p_T - c_p p n_T + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_p, \quad (4.8)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = -e_n n_T + c_n n p_T + e_p p_T - c_p p n_T, \quad (4.9)$$

$$n_T + p_T = N_T. \quad (4.10)$$

Wobei mit  $\mathbf{j}_{n,p}$  die Elektronen- bzw. Löcherstromdichte, mit  $c_{n,p}$  die Rekombinationsraten und mit  $e$  der Betrag der Elementarladung bezeichnet sind.

Je nach eingestrahelter Wellenlänge, Lage des Störstellenniveaus und Temperatur, kann es zu verstärkter Anregung der Elektronen bzw. der Löcher kommen. Werden beide Ladungsträgerarten angeregt so kommt es zur sogenannten *Elektronen-Löcher-Konkurrenz*. Hierdurch wird die Ausbildung eines Raumladungsfeldes abgeschwächt bzw. ganz unterbunden. Dieser Effekt wird durch den Reduktionsfaktor (bzw. Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor)  $\xi$  beschrieben:

$$\xi(I_0) = \frac{(\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}) I_0}{e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}}. \quad (4.11)$$

### 4.1.2 Transport von Ladungsträgern

Der Transport der Ladungsträger von den beleuchteten in die unbeleuchteten Gebiete geschieht beim *intrinsischen Effekt*, d.h. ohne ein zusätzlich von außen angelegtes E-Feld, durch Diffusion. Bei einem zusätzlichen äußeren E-Feld kommt noch ein Driftanteil hinzu. Effekte wie der photovoltaische Effekt [GLN74] oder der pyroelektrische Effekt [BR93], die in eini

gen Materialien einen zusätzlichen Anteil am Ladungsträgertransport liefern können, werden hier zunächst nicht berücksichtigt.

Die Stromdichtegleichungen für Elektronen und Löcher lauten dann [Sze81]:

$$\mathbf{j}_n = ne\mu_n \mathbf{E} + eD_n \nabla n, \quad (4.12a)$$

$$\mathbf{j}_p = pe\mu_p \mathbf{E} - eD_p \nabla p. \quad (4.12b)$$

Dabei sind  $\mu_{n,p}$  die Beweglichkeiten und  $D_{n,p}$  die Diffusionskonstanten für Elektronen bzw. Löcher. Die Beweglichkeiten und die Diffusionskonstanten sind über die Einsteinrelation miteinander verknüpft:

$$D_n = \mu_n kT/e \quad \text{bzw.} \quad D_p = \mu_p kT/e. \quad (4.13)$$

### 4.1.3 Raumladungsfeld

Der Zusammenhang zwischen der Raumladung und dem Raumladungsfeld  $\mathbf{E}$  ist durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D - N_A + p - n - n_T). \quad (4.14)$$

Für das elektrische Feld muss außerdem die Randbedingung

$$U_0 = \int_0^d E(x,t) dx, \quad (4.15)$$

erfüllt sein. Dabei ist  $U_0$  eine von außen an die Probe der Dicke  $d$  angelegte Spannung.

Mit den sieben Gleichungen (4.7 - 4.10) und (4.12 - 4.14) hat man ein System von gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen für die sieben Unbekannten  $n(x,t)$ ,  $p(x,t)$ ,  $n_T(x,t)$ ,  $p_T(x,t)$ ,  $j_n(x,t)$ ,  $j_p(x,t)$ , und  $E(x,t)$ . Für die stationären Lösungen des Systems verschwinden die Zeitableitungen der Ladungsträgerbilanzen. Unter der Annahme einer sinusförmigen Beleuchtungsintensitätsverteilung wie sie z. B. bei der Zweiwellenmischung durch das Interferenzmuster gegeben ist, lässt sich das Gleichungssystem nach Reduzierung auf ein eindimensionales Problem durch einen Fourier-Reihenansatz lösen [PGO89]. Die Lösungen haben dann die Form:

$$A(x) = A_0 + \sum_{n \neq 0} A_n e^{inKx}, \quad (4.16)$$

wobei  $A(x)$  für eine der sieben Größen  $n(x)$ ,  $p(x)$ ,  $n_T(x)$ ,  $p_T(x)$ ,  $j_n(x)$ ,  $j_p(x)$ , und  $E(x)$  steht. Für  $E_0$  ergibt sich aus der Randbedingung (4.15) unter der Annahme, dass es durch das E-Feld zu keiner zusätzlichen Ladungsträgerinjektion kommt,  $E_0 = U_0/d$ . Für die erste Fourierkomponente  $E_1$  des Raumladungsfeldes erhält man:

$$E_1 = imI_0 \frac{\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}}{e_{n0} n_{T0} \{1/E_q + 1/(E_D - iE_0)\} + e_{p0} p_{T0} \{1/E_q + 1/(E_D + iE_0)\}}. \quad (4.17)$$

Dabei ist  $E_D$  das Diffusionsfeld:

$$E_D = \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} k_B T / e = K (k_B T / e), \quad (4.18)$$

und  $E_q$  das Raumladungsgrenzfild:

$$E_q = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r K} N_{eff}, \quad (4.19)$$

mit der effektiven Störstellenkonzentration  $N_{eff}$ :

$$N_{eff} = \frac{n_{T0} p_{T0}}{n_{T0} + p_{T0}}. \quad (4.20)$$

Die wichtigsten Eigenschaften des Raumladungsfeldes, die aus Gleichung (4.17) abzulesen sind, sollen hier kurz diskutiert werden.

- intrinsischer Effekt (kein äußeres Feld:  $E_0 = 0$ )

$$E_1 = imI_0 \frac{\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}}{(e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}) \{1/E_q + 1/E_D\}} = im\xi(I_0) \frac{1}{1/E_q + 1/E_D}. \quad (4.21)$$

Im intrinsischen Fall wird das Feld  $E_1$  rein imaginär. Damit erhält das Raumladungsfeld  $E^{SC}(x) = E_1 \exp(iKx)$  eine Phasenverschiebung  $\phi$  um  $\pi/2$ , zwischen der Intensitätsmodulation  $\sim mI_0 \exp(iKx)$  und der Feldmodulation  $\sim i|E_1| \exp(iKx) = |E_1| \exp(iKx + \pi/2)$ . Wie in Kapitel 5 gezeigt wird ist diese Phasenverschiebung für den Energieübertrag bei der Zweiwellenmischung optimal.

Abb. 4.3 zeigt die Abhängigkeit des Feldes  $E_1$  von der Gitterperiode  $\Lambda = 2\pi / K$  des Interferenzmusters. Bei kleinen Gitterperioden wird das Raumladungsfeld  $E_1$  durch das Raumladungsgrenzfild  $E_q$  und bei großen durch das Diffusionsfeld  $E_D$  begrenzt. Das maximale Raumladungsfeld erhält man für eine Gitterperiode, die gerade der Debyelänge  $L_D$  entspricht. Durch Variation der Gitterperiode (experimentell geschieht das durch Variation des Winkels zwischen Signal- und Pumpstrahl, siehe Kapitel 5) lässt sich damit die effektive Störstellendichte  $N_{eff}$ , der Reduktionsfaktor  $\xi$  und die Debyelänge  $L_D$  bestimmen.

- extrinsischer Effekt (mit äußerem Feld:  $E_0 \neq 0$ )

Bei großen Gitterperioden, d.h. wenn in Gleichung (4.17)  $E_D \pm iE_0$  der begrenzende Faktor für  $E_1$  ist, lässt sich das Raumladungsfeld durch ein von außen angelegtes Feld vergrößern. Da  $E_0$

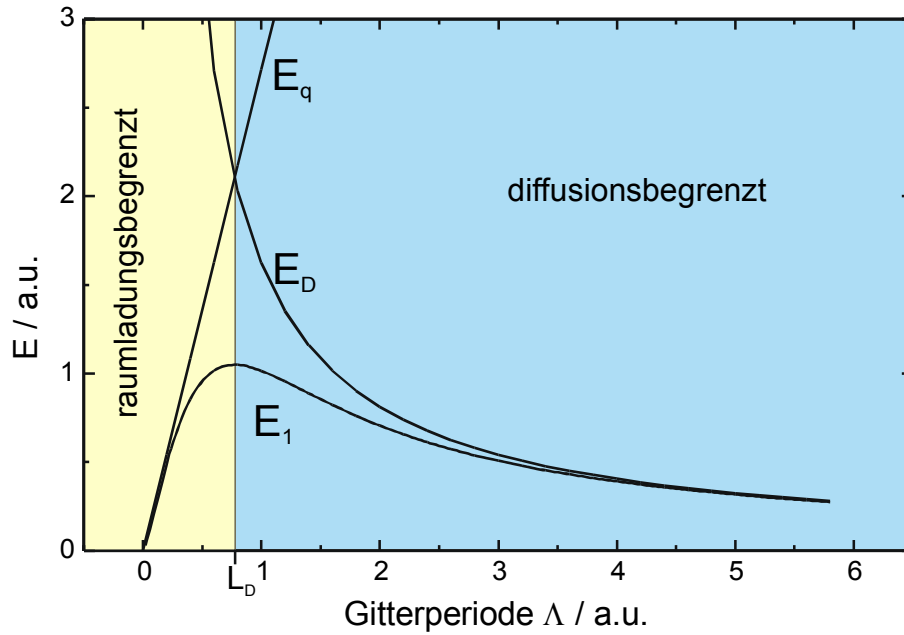


Abb. 4.3: Abhängigkeit des Raumladungsfeldes  $E_1$  von der Gitterperiode  $\Lambda$ .  
 $E_1$  wird durch das jeweils kleinere Feld – Raumladungsgrenzfeld  $E_q$  bzw. Diffusionsgrenzfeld  $E_D$  – begrenzt.

aber mit dem Faktor  $i$  behaftet ist, geht die optimale Phasenverschiebung von  $\pi/2$  des intrinsischen Effektes hierbei verloren. Zur Wiederherstellung der  $\pi/2$  Phasenverschiebung können unterschiedliche Verfahren, wie Intensitäts-Temperaturresonanz [PGO89], bewegtes Gitter durch rotierende  $\lambda/2$ -Platte [HH85], durch Piezospiegel [RSR85] oder durch ein Wechselfeld [SP85], angewandt werden. Ausführlicher wird darauf in Kapitel 8.3 eingegangen.

## 4.2 Elektrooptischer Effekt

Der Zusammenhang zwischen dem Raumladungsfeld  $E^{SC}$  und dem Brechungsindexmuster ist durch den elektrooptischen Effekt gegeben. Der elektrooptische Effekt wird durch die Änderung des Brechungsindexellipsoids durch ein elektrisches Feld  $E$  beschrieben:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \underbrace{\sum_k r_{ijk} E_k}_{\text{Pockels-Effekt}} + \underbrace{\sum_{kl} R_{ijkl} E_k E_l}_{\text{Kerr-Effekt}} + \dots, \quad (4.22)$$

mit dem Brechungsindex  $n$  und den Komponenten der linearen bzw. quadratischen elektrooptischen Tensoren  $\langle r_{ijk} \rangle$  bzw.  $\langle R_{ijkl} \rangle$ . Der lineare elektrooptische Effekt wird auch als Pockels-Effekt, der quadratische als Kerr-Effekt bezeichnet. Der Kerr-Effekt tritt lediglich bei inversionssymmetrischen Kristallen, bei denen der lineare Tensor vollständig verschwindet in den Vordergrund. Bei Kristallen der  $\bar{4}3m$ -Symmetrie, zu denen CdTe gehört, und bei nicht zu

großen Feldstärken spielt er keine Rolle, und wird daher vernachlässigt. Die 27 Komponenten des linearen Tensors  $\langle r_{ijk} \rangle$  lassen sich aufgrund der Tensorsymmetrie ( $r_{ijk} = r_{jik}$ ) auf 18 Komponenten reduzieren und in einer reduzierten  $6 \times 3$  Matrix ( $r_{mk}$ ) darstellen. Für die Zuordnung der Indizes gilt dabei die folgende Beziehung [KMS68]:

Tensorschreibweise (ij):	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Matrixschreibweise (m):	1	2	3	4	5	6

Gemäß des Neumannschen Prinzips, muss die Symmetrie des Tensors  $\langle r_{ijk} \rangle$  die der Punktgruppe des Kristalls einschließen. Für Kristalle der Klasse  $\bar{4}3m$  besitzt der Tensor  $\langle r_{ijk} \rangle$  daher lediglich eine unabhängige Komponente  $r_{123} = r_{231} = r_{312} = r_{213} = r_{132} = r_{321}$ , die übrigen Komponenten sind identisch Null [Hau83]. In der reduzierten Matrixschreibweise ergibt sich damit: [KMS68]

$$\langle r_{mk} \rangle = r_{41} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

Für kleine Änderungen ergibt sich damit durch Taylorentwicklung von  $1/n^2$  für die Brechzahländerung  $\Delta n$ .

$$(\Delta n)_{ij} = -\frac{1}{2} n_0^3 \cdot \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{41} \begin{pmatrix} 0 & E_z^{SC} & E_y^{SC} \\ E_z^{SC} & 0 & E_x^{SC} \\ E_y^{SC} & E_x^{SC} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Durch eine periodische Modulation der Lichtintensität bildet sich damit auch eine periodische Modulation des Brechungsindex aus, was als Phasengitter angesehen werden kann. Die Beugung eines Lichtstrahls an diesem Phasengitter wird bei der Zweiwellenmischung ausgenutzt und soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Die Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit des photorefraktiven Effekts lässt sich mit Hilfe des effektiven elektrooptischen Koeffizienten  $r_{eff}$  beschreiben. In allgemeiner Form ist dieser gegeben durch [FM89]:

$$r_{eff} = \hat{e}_1 \cdot \{ \hat{\varepsilon} [\hat{r} \cdot \hat{E}] \cdot \hat{\varepsilon} \} \cdot \hat{e}_2 / n_0^4, \quad (4.25)$$

wobei  $\hat{e}_{1,2}$  die Polarisationsrichtungen der Laserstrahlen,  $\hat{\varepsilon}$  den relativen dielektrischen Tensor und  $\hat{E}$  die Richtung des elektrischen Raumladungsfelds angibt. Für optisch isotrope Medien ist  $\hat{\varepsilon} = n_0^2 \cdot (1)$  wobei (1) die Einheitsmatrix bezeichnet und (4.25) reduziert sich zu:



$$r_{eff} = \hat{e}_1 \cdot [\hat{r} \cdot \hat{E}] \cdot \hat{e}_2. \quad (4.26)$$

Die Brechzahländerung  $\Delta n$  lässt sich damit als skalare Größe darstellen:

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{eff} E, \quad (4.27)$$

wobei davon ausgegangen wird, dass  $\hat{e}_1 = \hat{e}_2$ , also die Polarisationsrichtungen der beiden Teilstrahlen identisch ist. Eine ausführliche Diskussion der Winkelabhängigkeiten von  $r_{eff}$  ist bei DING [Din92, EDS95] zu finden und wird in Kapitel 8.1 experimentell untersucht.

### 4.3 Photorefraktiver Effekt

Der photorefraktive Effekt beschreibt also, wie oben gezeigt, die lokale Änderung des Brechungsindex eines Materials durch den elektrooptischen Effekt in einem Raumladungsfeld, das durch die inhomogene Beleuchtung der Probe hervorgerufen wird. Bei homogener Beleuchtung der Probe kann sich kein Raumladungsfeld ausbilden und ein bereits existierendes Brechungsindexmuster wird wieder ausgelöscht. Für einen möglichst starken photorefraktiven Effekt, also eine möglichst starke Änderung des Brechungsindex, ist entsprechend Gl. (4.27) ein möglichst großer elektrooptischer Koeffizient  $r_{eff}$  und ein großer Brechungsindex  $n_0$  erforderlich. Ein Gütefaktor für die maximale Brechzahländerung ist das Produkt  $n_0^3 r_{eff}$ . Neben der maximalen Brechzahländerung ist auch die photorefraktive Empfindlichkeit, die die optische Energie, die zu einer bestimmten Brechzahländerung führt, beschreibt, von Bedeutung. Die Empfindlichkeit wird durch ein maximales Verhältnis aus Brechzahländerung und dielektrischer Konstante  $\epsilon_r$  maximiert. Ein Gütefaktor für die photorefraktive Empfindlichkeit ist daher  $n_0^3 r_{eff} / \epsilon_r$ . In Tabelle 4.1 werden die Materialparameter für einige gängige photorefraktive Materialien verglichen. Die bei weitem größten Brechungsindexänderungen sind dabei bei den ferroelektrischen Oxiden aufgrund ihrer hohen elektrooptischen Konstanten zu finden. Diese sind aber für Anwendungen im infraroten Spektralbereich nicht geeignet. Im für die optische Datenübertragung wichtigen nahen infraroten Spektralbereich können sowohl III-V- als auch II-VI-Verbindungshalbleiter eingesetzt werden. Unter diesen Materialien weist CdTe den höchsten photorefraktiven Gütefaktor  $n_0^3 |r_{ij}|$  auf. Gleichzeitig besitzt CdTe eine relativ geringe Dielektrizitätskonstante, so dass der Gütefaktor für die photorefraktive Empfindlichkeit  $n_0^3 |r_{ij}| / \epsilon_r$ , auch im Vergleich mit den ferroelektrischen Oxiden, zu den höchsten gehört. CdTe weist daher ein sehr hohes Potential auf auch schon bei geringer Laserleistung einen hohen photorefraktiven Effekt zu zeigen.

Um dieses Potential ausschöpfen zu können ist es entsprechend Gl. 4.27 aber auch notwendig ein möglichst großes Raumladungsfeld im Kristall aufbauen zu können. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass die dielektrische Relaxationszeit  $\tau_d$  des Materials lang gegenüber der Lebensdauer der freien Ladungsträger ist [PH94]. Dies bedingt aufgrund der Beziehung  $\tau_d = \epsilon_r \epsilon_0 \rho$ , dass das Material in semiisolierendem Zustand vorliegen muss. Der Aufbau des Raumla-

*Tabelle 4.1 Materialparameter einiger gängiger photorefraktiver Materialien. Die Daten sind aus [GH91, Mar99, Pal02] entnommen, in Klammern ist die zugehörige Wellenlänge angegeben.*

Material	$E_g$ [eV]	$n_0$	$ r_{ij} $ [pmV <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_r$	$n_0^3  r_{ij} $ [pmV <sup>-1</sup> ]	$n_0^3  r_{ij}  / \epsilon_r$ [pmV <sup>-1</sup> ]
<b>ferroelektr. Oxide</b>						
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	2,4 (0,63 $\mu\text{m}$ )	$r_{51} = 1640$ (0,55 $\mu\text{m}$ ) $r_{33} = 28$	3600 135	11300 387	4,9 2,9
LiNbO <sub>3</sub>	3,2	2,27 (0,7 $\mu\text{m}$ )	$r_{33} = 32,2$ (0,63 $\mu\text{m}$ )	32	320	11
KNbO <sub>3</sub>	3,2	2,23 (0,49 $\mu\text{m}$ )	$r_{33} = 64$ (0,49 $\mu\text{m}$ )	55	690	14
Sr <sub>0,75</sub> Ba <sub>0,25</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3,2	2,3 (0,63 $\mu\text{m}$ )	$r_{33} = 1340$ (0,63 $\mu\text{m}$ )	3400	16300	4,8
<b>III-V Halbleiter</b>						
InP	1,35	3,17 (1,55 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 1,7$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	12,6	54	4,3
GaAs	1,42	3,48 (1,06 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 1,43$ (1,06 $\mu\text{m}$ )	13,2	60	4,6
GaP	2,26	3,45 (0,54 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 1,07$ (0,56 $\mu\text{m}$ )	12	44	3,7
<b>II-IV Halbleiter</b>						
CdTe	1,50	2,82 (1,55 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 5,5$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	9,4	123	13
CdSe	1,70	2,54 (1,15 $\mu\text{m}$ )	$r_{33} = 4,3$ (3,39 $\mu\text{m}$ )	10,65	70	6,6
CdS	2,47	2,48 (0,63 $\mu\text{m}$ )	$r_{33} = 4$ (0,59 $\mu\text{m}$ )	10,33	61	5,9
ZnTe	2,39	2,72 (1,3 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 4,45$ (0,59 $\mu\text{m}$ )	10,1	90	8,9
ZnSe	2,68	2,66 (0,55 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 2,0$ (0,55 $\mu\text{m}$ )	9,1	38	4,1
ZnS	3,68	2,47 (0,45 $\mu\text{m}$ )	$r_{41} = 1,2$ (0,4 $\mu\text{m}$ )	16	18	1,1

dungsfeldes geschieht, wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, durch Umverteilung von Ladungsträgern in tiefen Störstellen. Hierbei muss gewährleistet sein, dass lediglich eine Ladungsträgersorte an der Umverteilung (zumindest dominant) beteiligt ist, da sich sonst die Felder der positiven und negativen Ladungen kompensieren. Diese durch den Reduktionsfaktor  $\xi$  (4.11) beschriebene Elektronen-Löcherkonkurrenz zeigt die empfindliche Abhängigkeit des photorefraktiven Effektes von den optischen Ionisationsquerschnitten  $\sigma_{n/p}$  und den Ausgangsbesetzungen  $n_{T0}$  bzw.  $p_{T0}$  der beteiligten Störstellen.

---

Vanadium hat sich als geeigneter Dotierstoff zur Ausbildung tiefer Störstellen erwiesen, um einen photorefraktiven Effekt in einem Wellenlängenbereich von 960 nm [SSS91] bis 1,5  $\mu\text{m}$  [PMG90] zu erzeugen. Der genaue Wirkmechanismus, die Wechselwirkung mit anderen Störstellen sowie der Einfluss der Legierung mit Zink sind aber trotz zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten noch nicht zufriedenstellend aufgeklärt, um eine Optimierung der Materialeigenschaften zu erhalten.

Die Nichtlokalität des photorefraktiven Effektes, d.h. die Phasenverschiebung zwischen der Beleuchtungsintensität und dem Brechungsindexmuster, ist eine intrinsische Eigenschaft von photorefraktiven Materialien. Durch sie wird die Energieübertragung zwischen Laserstrahlen in Wellenmischungsexperimenten ermöglicht. Die photorefraktive Zweiwellenmischung als experimentelle Methode zur Untersuchung des photorefraktiven Effektes wird im folgendem Kapitel dargestellt.



## 5 Zweiwellenmischung

Es existiert eine große Anzahl unterschiedlicher experimenteller Methoden, um den photorefraktiven Effekt zu untersuchen. Dazu gehören unter anderen verschiedene Formen von Wellenmischungsexperimenten (Zwei-, -Drei- und Vierwellenmischung), anisotrope lichtinduzierte Streuung und Selbstbeugung oder selbstgepumpte Phasenkongjugation [GH91, PSK91]. Die Zweiwellenmischung stellt dabei das fundamentale Grundexperiment dar, aus dem sich die übrigen ableiten lassen und wird daher als Standardexperiment zur Untersuchung des photorefraktiven Effektes angewandt. Hierbei werden zwei kohärente Laserstrahlen (Signal- und Pumpstrahl) in dem zu untersuchenden Kristall überlagert. Das dabei entstehende Interferenzmuster, erzeugt über den photorefraktiven Effekt – wie in Kapitel 4 dargestellt wurde – eine periodische Variation des Brechungsindex. Diese Modulation des Brechungsindex wirkt nun wie ein Phasengitter, an dem die beiden Strahlen gebeugt werden. Der Gittervektor  $\mathbf{K}$  ergibt sich dabei aus der Differenz der Wellenvektoren  $\mathbf{k}_{iP}$  und  $\mathbf{k}_{iS}$  von Pump- und Signalstrahl innerhalb des Kristalls. Der Strahlverlauf ist in Abb. 5.1 dargestellt. Bei symmetrischer Einstrahlung gilt für die Einstrahlwinkel außerhalb und innerhalb des Kristalls  $\alpha_S = \alpha_P \equiv \alpha$  bzw.  $\vartheta_S = \vartheta_P \equiv \vartheta$ , mit  $\sin\vartheta = n_0 \sin\alpha$ . Für die Gitterperiode  $\Lambda$  erhält man dann:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{K} = \frac{\lambda_i}{2 \sin \vartheta} = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} \quad \text{mit } \mathbf{K} = \mathbf{k}_{iP} - \mathbf{k}_{iS} = \mathbf{k}_P - \mathbf{k}_S \quad (5.1)$$

wobei  $k_P, k_S$  die Wellenvektoren außerhalb des Kristalls,  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge des Laserstrahls und  $\lambda_i = \lambda/n_0$  die Wellenlänge im Kristall mit der Brechzahl  $n_0$  sind.

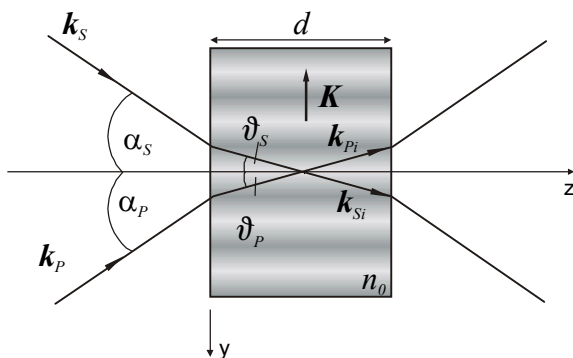


Abb. 5.1  
Strahlverlauf bei der Zweiwellenmischung in einem Medium mit Brechungsindex  $n_0$ .  $\alpha_{S,P}$  Einstrahlwinkel von Signal- und Pumpstrahl,  $\vartheta_{S,P}$  Strahlwinkel innerhalb des Kristalls,  $\mathbf{k}_{S,P(i)}$  Wellenvektoren der Strahlen außerhalb bzw. innerhalb des Kristalls,  $\mathbf{K}$  Gittervektor des Interferenzmusters.

Gleichung (5.1) ist aber auch zugleich die Bragg'sche Bedingung für die Beugung eines Lichtstrahls an einem Phasengitter der Periode  $\Lambda$ . Die Braggbedingung ist damit also immer automatisch erfüllt, und die beiden Strahlen werden gerade gegenseitig aufeinander gebeugt. Bei der Beugung an einem dicken Phasengitter besteht zwischen der nullten (ungebeugter Strahl) und der ersten Beugungsordnung eine Phasenverschiebung von  $\varphi = \pi/2$ . Hat nun das

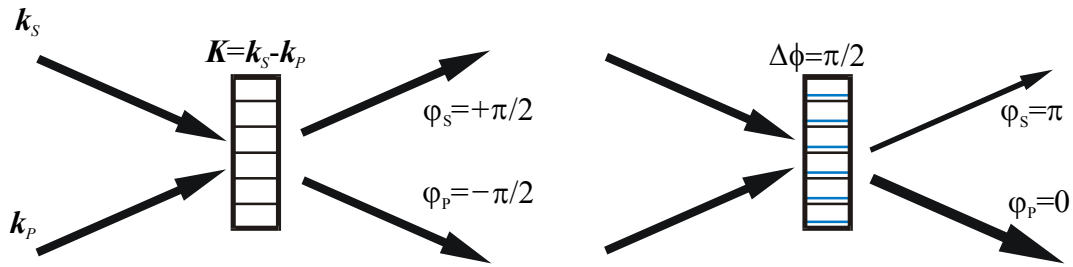


Abb. 5.2: Zweiwellenmischung als Bragg'sche Beugung an einem dicken Phasengitter: Zu einem Energietransfer von einem zum anderen Strahl kann es nur kommen wenn das Phasengitter eine Phasenverschiebung in Bezug auf das Interferenzmuster aufweist.

Brechungsindexgitter ebenfalls eine Phasenverschiebung in Bezug auf das Lichtintensitätsmuster von – im optimalen Fall –  $\phi = \pi / 2$ , so addiert sich diese zu der des gebeugten Strahls hinzu wie in Abb. 5.2 veranschaulicht wird. Für den ungebeugten Signalstrahl ergibt sich damit – per definitionem – eine Intensitätserhöhung durch konstruktive Interferenz mit dem gebeugten Pumpstrahl ( $\varphi_P = 0$ ). Für den Pumpstrahl ergibt sich entsprechend durch destruktive Interferenz ( $\varphi_S = \pi$ ) eine Abschwächung. Das Verhältnis der erhöhten Signalstrahlintensität bei Anwesenheit des Pumpstrahls zur Signalstrahlintensität ohne Pumpstrahl wird als effektive Zweiwellenmischungsverstärkung  $\gamma$  definiert:

$$\gamma = \frac{I_S(\text{mit } I_P)}{I_S(\text{ohne } I_P)}. \quad (5.2)$$

Der Abhängigkeiten der effektiven Verstärkung  $\gamma$  von Material- und experimentellen Parametern sollen im nächsten Kapitel diskutiert werden, bevor dann in Kapitel 5.2 der experimentelle Messaufbau dargestellt wird.

## 5.1 Theorie der Zweiwellenmischung

Im Folgenden wird die Wechselwirkung der beiden Laserstrahlen innerhalb des photorefraktiven Kristalls betrachtet. Dabei wird von zwei kohärenten, linear polarisierten, monochromatischen Wellen derselben Frequenz ausgegangen. Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  der Strahlen lässt sich als ebene Welle darstellen:

$$\mathbf{E}_j(r, t) = \mathcal{E}_j e^{i(\omega t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})}, \quad j = P, S \quad (5.3)$$

mit den Amplituden  $\mathcal{E}_j$ , der Kreisfrequenz  $\omega$ , und den Wellenvektoren  $\mathbf{k}_j$ . Im Fall der s-Polarisation, d.h. der elektrische Feldvektor  $\mathcal{E}$  schwingt senkrecht zur Einfallsebene, sind  $\mathcal{E}_P$  und  $\mathcal{E}_S$  parallel zueinander und können daher als skalare Größen behandelt werden. Im Interferenzbereich addieren sich die elektrischen Felder zu einem Gesamtfeld  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_P + \mathbf{E}_S$ . Die

Intensität  $I$  ergibt sich daraus bis auf eine Proportionalitätskonstante<sup>1</sup> aus dem Zeitmittel des Feldstärkequadrats zu

$$I(\mathbf{r}) = |E|^2 = |E_P + E_S|^2 = |\mathcal{E}_P|^2 + |\mathcal{E}_S|^2 + \mathcal{E}_P^* \mathcal{E}_S e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \mathcal{E}_P \mathcal{E}_S^* e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5.4)$$

mit dem aus (5.1) gegebenen Gittervektor  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_P - \mathbf{k}_S$ . Mit der Laserausgangsintensität  $I_0$ , gegeben durch:

$$I_0 = I_P + I_S \equiv |\mathcal{E}_P|^2 + |\mathcal{E}_S|^2, \quad (5.5)$$

und dem Modulationsindex  $m$  mit

$$|m| = \frac{2\sqrt{I_P I_S}}{I_0}, \quad (5.6)$$

ergibt sich für die Intensitätsverteilung  $I(\mathbf{r})$  aus (5.4):

$$I(\mathbf{r}) = \text{Re}(I_0 + mI_0 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}), \quad (5.7)$$

also eine räumlich periodische Modulation um den Mittelwert  $I_0$ . Über den photorefraktiven Effekt induziert diese Intensitätsmodulation nun eine zu ihr proportionale, um  $\phi$  phasenverschobene Brechungsindexmodulation  $n(\mathbf{r})$  um einen Mittelwert  $\bar{n}$ :

$$n(\mathbf{r}) = \text{Re}(\bar{n} + mn_1 e^{i\phi} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}) = \bar{n} + n_1 e^{i\phi} \frac{\mathcal{E}_P^* \mathcal{E}_S e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}}{I_0} + \text{c.c.} \quad (5.8)$$

Die reellen Konstanten  $\bar{n}$ , und  $n_1$  erhält man durch Gleichsetzen von (5.8) mit dem Ausdruck für dem elektrooptischen Effekt:

$$n(\mathbf{r}) = \text{Re}\left(n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{\text{eff}} E(\mathbf{r})\right) \text{ mit } E(\mathbf{r}) = \text{Re}(E_0 + E_1 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (5.9)$$

$$\bar{n} = n_0 - \frac{n_0^3}{2} r_{\text{eff}} E_0, \quad (5.10)$$

$$n_1 = \text{Re}\left(\frac{-n_0^3}{2} r_{\text{eff}} \frac{E_1}{m}\right). \quad (5.11)$$

Die Kopplung der beiden Strahlen, d.h. der Energieübertrag vom Pump- auf den Signalstrahl wird durch die Helmholtz-Wellengleichung für das E-Feld  $E(\mathbf{r}) = E_P(\mathbf{r}) + E_S(\mathbf{r})$  mit dem Brechungsindex  $n(\mathbf{r})$  aus (5.8) beschrieben:

---

<sup>1</sup> Im SI-Einheitensystem ist  $I = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0/\mu\mu_0} |E|^2$ . Da hier aber die Intensitäten immer nur innerhalb eines Mediums betrachtet werden, und nur die Intensitätsverhältnisse ausschlaggebend sind, kann der Proportionalitätsfaktor gleich 1 gesetzt werden.

$$\nabla^2 E(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{c^2} n^2(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}) = 0. \quad (5.12)$$

Lösung von (5.12) in der SVE-Näherung<sup>2</sup> führt auf zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die Strahlintensitäten in z-Richtung [Yeh89](siehe Abb. 5.1):

$$\frac{d}{dz} I_P(z) = -\Gamma \frac{I_P(z) I_S(z)}{I_0} - \alpha I_P(z), \quad (5.13a)$$

$$\frac{d}{dz} I_S(z) = \Gamma \frac{I_P(z) I_S(z)}{I_0} - \alpha I_S(z). \quad (5.13b)$$

Dabei wurden die Absorptionsterme mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  zusätzlich hinzugefügt. Der Kopplungsparameter  $\Gamma$  der beiden Differentialgleichungen ist gegeben durch:

$$\Gamma = \frac{2\pi 2n_1}{\lambda \cos \vartheta} \sin \phi. \quad (5.14)$$

mit dem Einfallswinkel  $\vartheta$  und der Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen Beleuchtungsmuster und Brechungsindexgitter.

Die Lösungen für die Intensitäten  $I_P(z)$  und  $I_S(z)$  sind [Vah75]:

$$I_P(z) = I_P(0) \frac{1 + \beta^{-1}}{1 + \beta^{-1} e^{\Gamma z}} e^{-\alpha z}, \quad (5.15a)$$

$$I_S(z) = I_S(0) \frac{1 + \beta}{1 + \beta e^{-\Gamma z}} e^{-\alpha z}, \quad (5.15b)$$

wobei  $\beta$  das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen vor dem Kristall angibt:

$$\beta = \frac{I_P(0)}{I_S(0)}. \quad (5.16)$$

Wie Abb. 5.3 zeigt, ist  $I_S(z)$  eine ansteigende Funktion, wenn  $\Gamma$  den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  übersteigt. Der Signalstrahl wird also auf Kosten des Pumpstrahls verstärkt. In Abb. 5.4 ist der Intensitätsverlauf für unterschiedliche Intensitätsverhältnisse  $\beta$  von Pump- und Signalstrahl dargestellt. Bei kleinem Intensitätsverhältnis kommt es zu einer Erschöpfung des Pumpstrahls und es wird daher keine effektive Verstärkung des Signalstrahls erzielt. Für ein großes Intensitätsverhältnis ergibt sich für die Signalstrahlintensität  $I_S(z)$  aus (5.15b):

$$I_S(z) = I_S(0) e^{(\Gamma - \alpha)z} \quad \text{für } \beta \rightarrow \infty. \quad (5.17)$$

$\Gamma$  wird daher auch als (exponentieller) Verstärkungskoeffizient<sup>3</sup> bezeichnet.

<sup>2</sup> SVE = slowly-varying envelope d.h.  $\left| \frac{d^2}{dz^2} \mathcal{E}_j \right| \ll \left| k_j \frac{d}{dz} \mathcal{E}_j \right|$

<sup>3</sup> auch TWM (Two-Wave-Mixing) - Gain



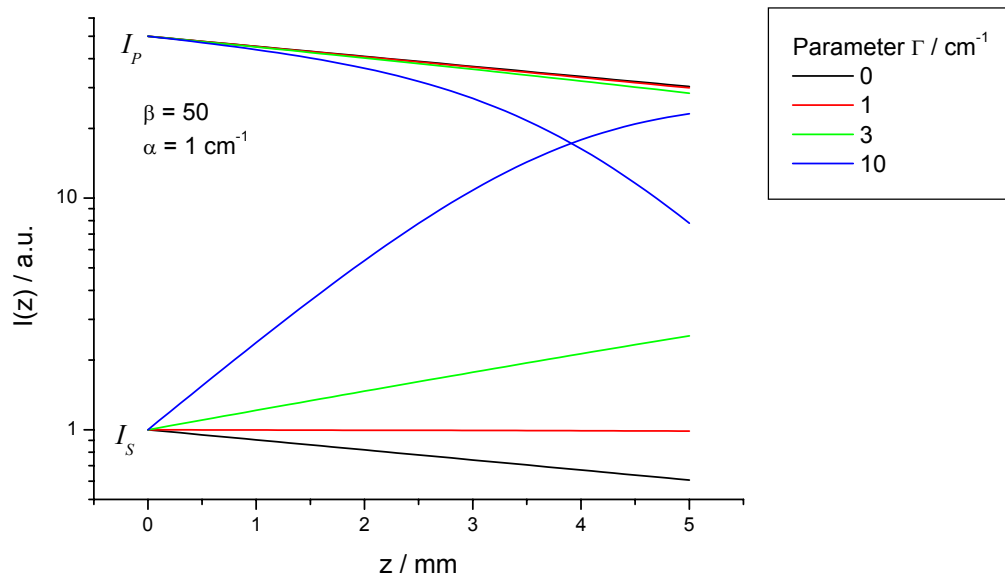


Abb. 5.3 Intensitätsänderung von Pump-  $I_P(z)$  und Signalstrahl  $I_S(z)$ , bei unterschiedlichem Kopplungsparameter  $\Gamma$ .

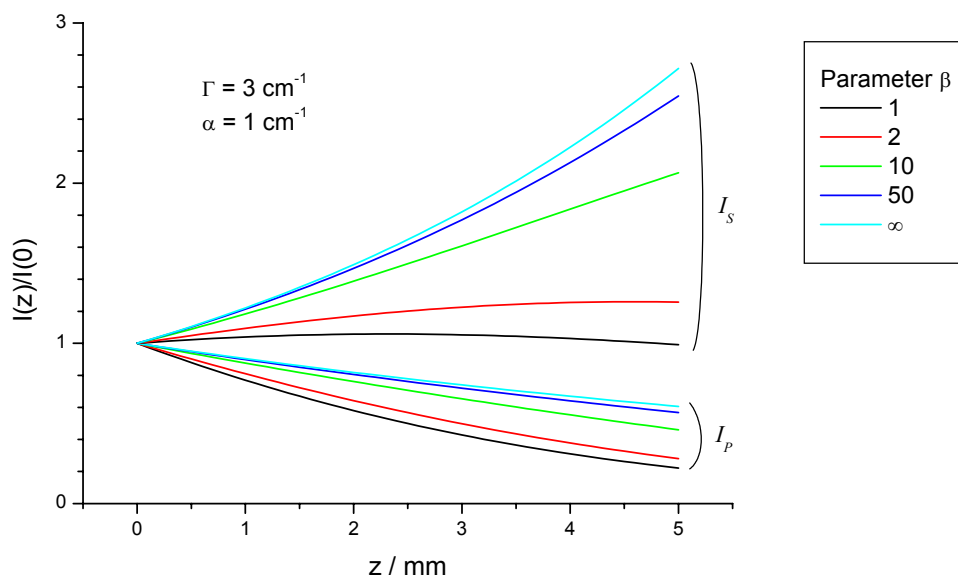


Abb. 5.4 Intensitätsänderung von Pump-  $I_P(z)$  und Signalstrahl  $I_S(z)$ , bei unterschiedlichem Intensitätsverhältnis  $\beta$ .

Den Zusammenhang von  $\Gamma$  mit der effektiven Verstärkung  $\gamma$  erhält man durch Einsetzen von (5.17) in (5.2):

$$\gamma = e^{\Gamma d} \text{ bzw. } \Gamma = \frac{1}{d} \ln \gamma \quad (5.18)$$

mit der Probendicke  $d$ .

Um aus dem experimentell messbaren Parameter  $\Gamma$  Rückschlüsse auf die Materialparameter ziehen zu können muss noch eine Beziehung zwischen dem Verstärkungskoeffizienten und dem Raumladungsfeld gefunden werden. Diese erhält man durch Einsetzen von  $n_l$  aus (5.11) in den Ausdruck für  $\Gamma$  (5.14):

$$\Gamma = \frac{2\pi n_0^3 r_{eff}}{\lambda \cos \vartheta} \operatorname{Im} \left( \frac{E_l}{m} \right). \quad (5.19)$$

Dies kann als die zentrale Gleichung der photorefraktiven Zweiwellenmischung angesehen werden. Sie stellt die Verbindung zwischen dem aus den Störstellenparametern abgeleiteten elektrischen Raumladungsfeld  $E_l$ , den optischen Materialkonstanten  $n_0^3 r_{eff}$  und dem experimentell messbaren Kopplungsparameter  $\Gamma$  her.

## 5.2 Experimenteller Aufbau der Zweiwellenmischung

In Abb. 5.5 ist der experimentelle Aufbau zur photorefraktiven Zweiwellenmischung dargestellt. Als Lichtquelle wird ein HeNe-Laser mit 1mW Gesamtleistung und einer Wellenlänge von 1,52  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Laserstrahl des HeNe-Lasers wird mit einem Strahlteiler im Verhältnis 1:10 (Signal- : Pumpstrahl) aufgeteilt. Zur weiteren Abschwächung des Signalstrahls wird ein Graufilter verwendet. Die beiden Teilstrahlen werden in der Kristallprobe überlagert und zur Interferenz gebracht. Zur optimalen Justierung befindet sich die Probe auf einem dreiaxigen Justiertisch. Der Pumpstrahl wird mittels eines optischen Choppers periodisch zerhackt um mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers auch noch sehr schwache Signale messen zu können, bzw. ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zur Messung des Signalstrahls wird eine temperaturstabilisierte Ge-Diode verwendet, die über einen Stromverstärker mit dem Lock-In-Verstärker und einem Speicheroszilloskop verbunden ist. Zur genauen Analyse des Signalverlaufs kann das Signal auf einen PC abgespeichert werden. Verschiedene Erweiterungen oder Variationen des Aufbaus zur Messung mit elektrischen Feld, bewegtem Gitter und einer Zusatzbeleuchtung oder zur Messung der Gitteraufbau- bzw. Abklingzeit werden in Kapitel 8 zusammen mit den durchgeführten Messungen dargestellt.

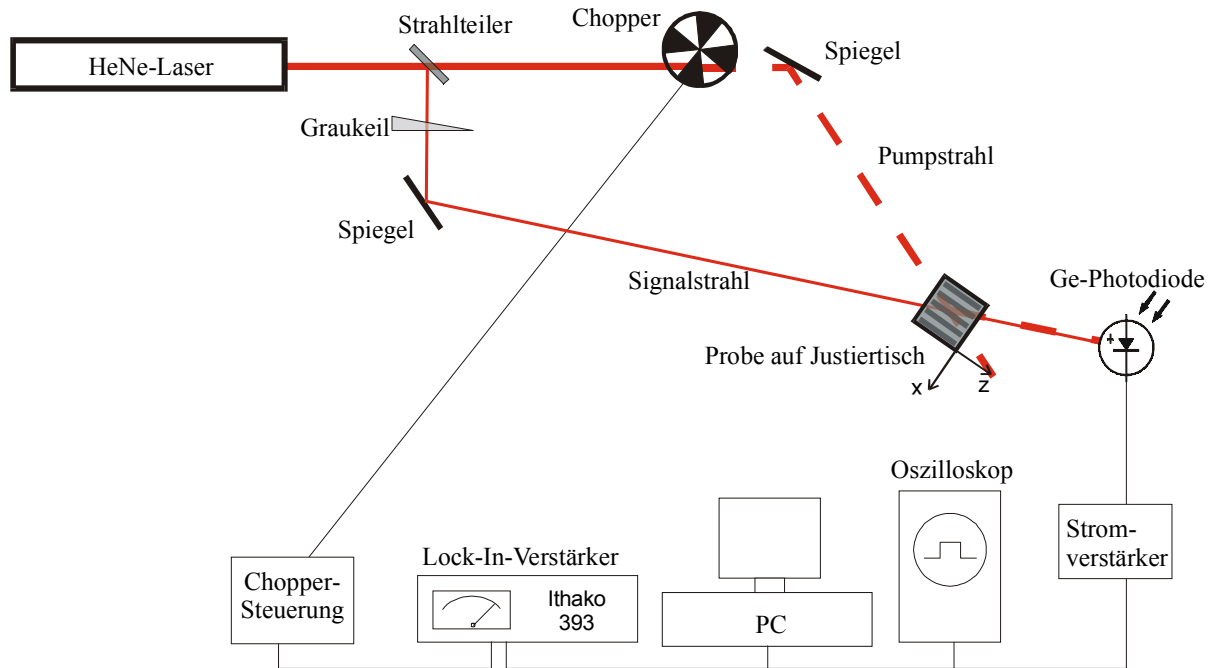


Abb. 5.5 Experimenteller Aufbau zur Zweiwellenmischung mit einem HeNe-Laser

Einige der Messungen wurden am Optischen Institut der Technischen Universität in Berlin durchgeführt. Für diese Messungen standen DFB-Diodenlaser mit Wellenlängen von  $1,536 \mu\text{m}$  und  $1,306 \mu\text{m}$  sowie ein Nd:YAG-Laser mit  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  zur Verfügung. Die Diodenlaser haben den Vorteil, dass sie, da sie in Form offener Laserchips vorliegen, beidseitig einen Strahl emittieren, so dass kein Strahlteiler benötigt wird. Ein weiterer Vorteil besteht in der über den Laserstrom kontinuierlich regelbare Laserleistung. Die maximale Leistung der Diodenlaser beträgt ca. 4 mW. Abb. 5.6 zeigt den Messaufbau mit Diodenlasern.

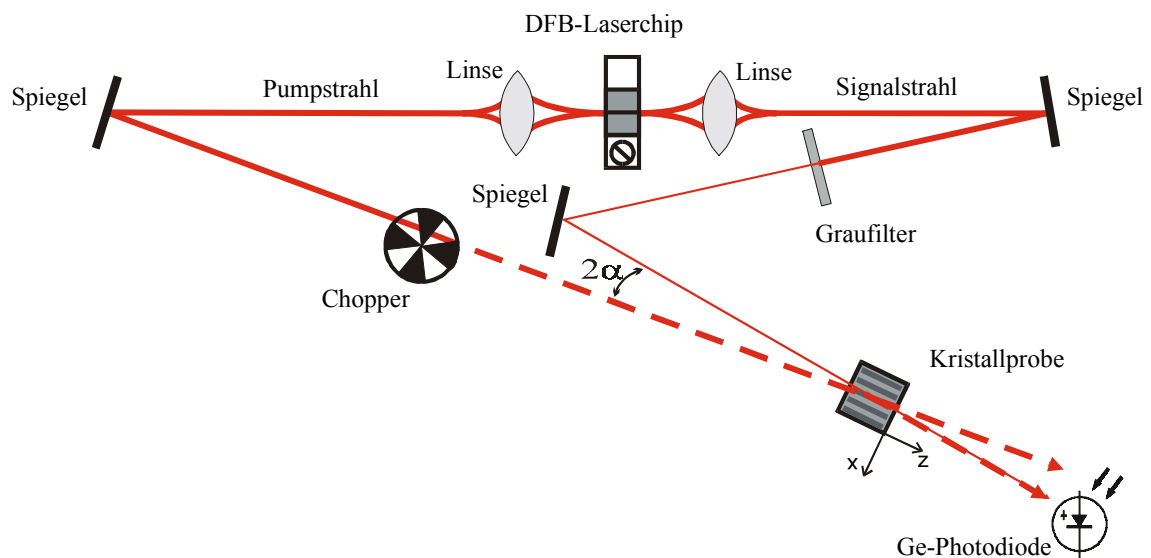


Abb. 5.6 Experimenteller Aufbau zur Zweiwellenmischung mit einer offenen DFB-Laserdiode an der TU-Berlin

In Abb. 5.7 ist der zeitliche Verlauf des Signalstrahls dargestellt. Dabei wurde mit dem Oszilloskop über ca. 100 Perioden gemittelt. Die Richtung der Energieübertragung hängt von der Orientierung des Kristalls ab. Wird der Kristall um  $180^\circ$  um die senkrechte  $y$ -Achse gedreht, so kehrt sich die Richtung des Energieübertrags um. Der leichte Unterschied im Betrag des Energietransfers bei beiden Richtungen, kommt durch das Streulicht des Pumpstrahls an der Probe zustande. Bei den Messungen muss daher das Streulicht stets gesondert gemessen und von dem Wert des gemessenen Signals subtrahiert werden.

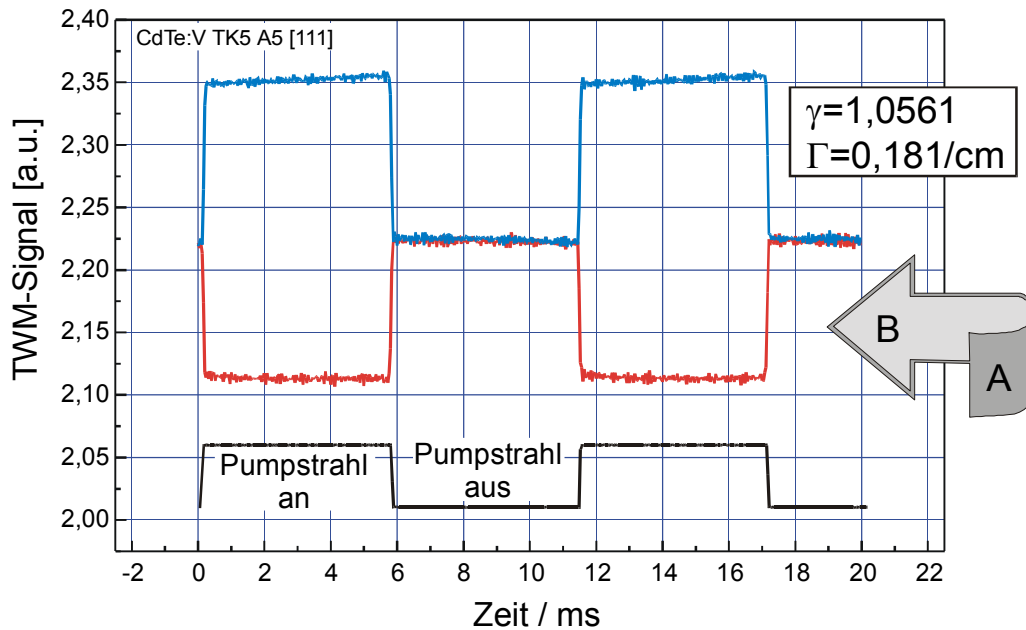


Abb. 5.7 Zweiwellenmischungssignal an CdTe:V. Die Richtung der Energieübertragung kehrt sich um wenn der Kristall von der gegenüberliegenden Seite (Drehung um  $180^\circ$  um die  $y$ -Achse) durchleuchtet wird.

Für den intrinsischen Effekt ergibt sich aus den Gleichungen (4.21) und (5.19) für den Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$ :

$$\Gamma(I_0) = \frac{2\pi n_0^3 r_{eff}}{\lambda \cos \vartheta} \xi(I_0) \frac{1}{1/E_q + 1/E_D}. \quad (5.20)$$

Gemäß Gleichung (4.11) ist der Elektronen/Löcherkonkurrenzfaktor  $\xi$  – und damit auch  $\Gamma$  – von der Intensität der Laserstrahlung abhängig. Um intensitätsunabhängige Aussagen treffen zu können müssen die Messungen im Intensitätssättigungsbereich durchgeführt werden. Für hohe Beleuchtungsintensitäten kann die thermische Anregung gegenüber der optischen vernachlässigt werden (in 4.6c,d) und man erhält für den Reduktionsfaktor  $\xi$  den intensitätsunabhängigen Term:

$$\xi = \frac{\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}}{\sigma_p p_{T0} + \sigma_n n_{T0}} = \frac{\alpha_p - \alpha_n}{\alpha_p + \alpha_n}, \quad (5.21)$$

wobei  $\alpha_{n,p}$  die Absorptionskoeffizienten aufgrund von Elektronen bzw. Löcheranregung sind. Abb. 5.8 zeigt die gemessene Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der eingestrahlenen Laserintensität. Ab einer Intensität von etwa  $45 \text{ mW/cm}^2$  ist eine Sättigung zu beobachten. Die Anpassung an den theoretischen Ausdruck [RAC94]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0}{1 + I_d / I} \quad (5.22)$$

ergibt einen Sättigungsverstärkungskoeffizient von  $\Gamma_0 = 0.22 \text{ cm}^{-2}$  bei einer äquivalenten Dunkelbeleuchtungsintensität  $I_d = 22 \text{ mW/cm}^2$ .

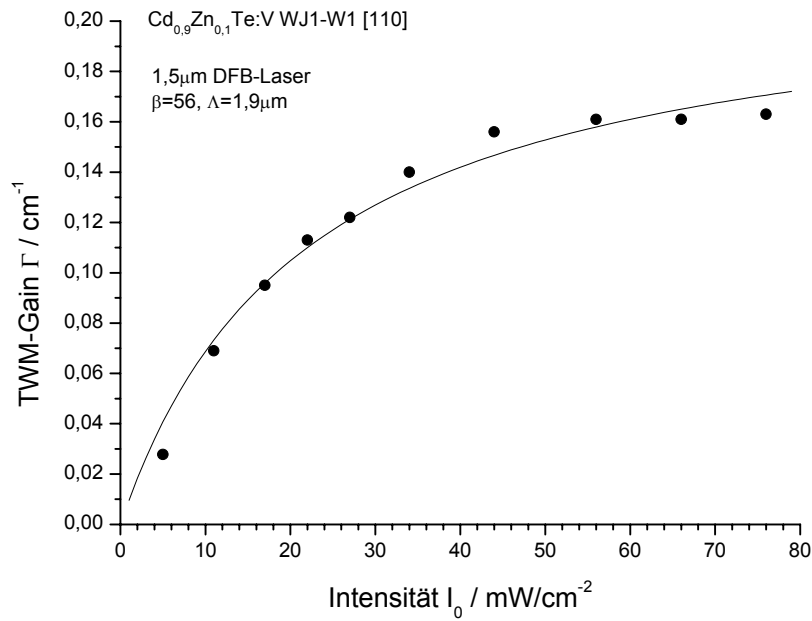


Abb. 5.8: Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der Beleuchtungsintensität. Ab ca.  $45 \text{ mW/cm}^2$  tritt eine Gain-Sättigung auf, da die thermische Anregung gegenüber der optischen vernachlässigbar wird.

Die  $1/m$  Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten in (5.19) kürzt sich gegen den Faktor  $m$  des Raumladungsfeldes  $E_l$  in (4.17), so dass  $\Gamma$  gemäß (5.20) unabhängig von der Modulationstiefe  $m$  bzw. vom Intensitätsverhältnis  $\beta$  sein sollte. Wie Abb. 5.9 zeigt, ist dies nicht erfüllt. Für kleine Intensitätsverhältnisse, d.h. große Modulationstiefen ist der Verstärkungs

koeffizient deutlich reduziert und zu großen Intensitätsverhältnissen hin tritt eine Sättigung auf. Dies ist auf den störenden Einfluss von Gittern höherer Ordnung (2K, 3K, ...) zurückzuführen [RSR85], die in der oben beschriebenen Theorie nicht berücksichtigt werden. Bei den Messungen ist also einerseits auf eine ausreichende Gesamtintensität und andererseits auf ein genügend großes Intensitätsverhältnis zu achten, um den Verstärkungsfaktor zu optimieren.

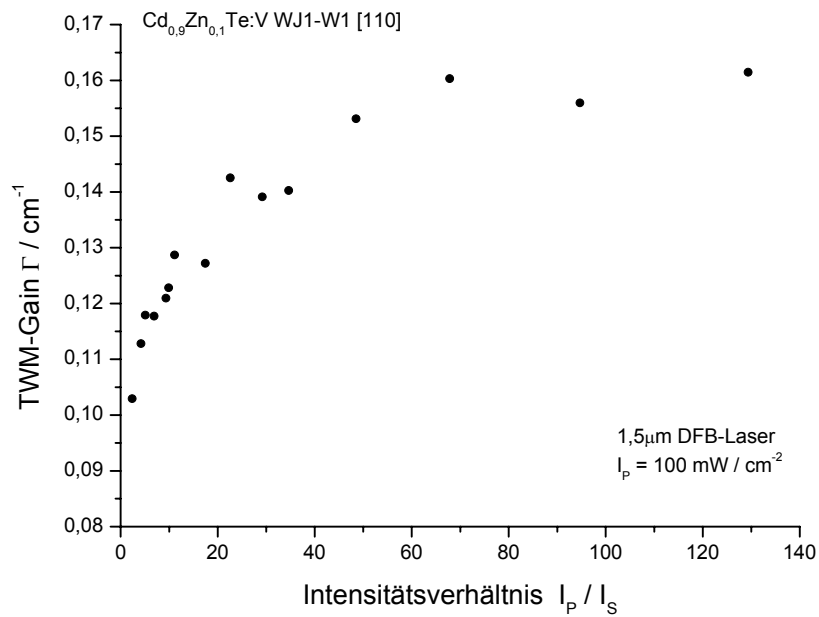


Abb. 5.9 Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten vom Intensitätsverhältnis  $\beta$  der Strahlen. Ab ca.  $\beta = 50$  tritt Gain-Sättigung ein.

## 6 Züchtungsexperimente

Die CdTe und (Cd,Zn)Te Kristalle wurden aus der Schmelze durch gerichtetes Erstarren nach dem Bridgmanverfahren gezüchtet. Dabei wurde sowohl das vertikale Standard-Bridgmanverfahren als auch das horizontale Bridgmanverfahren mit Dampfdruckkontrolle angewandt. Die Grundprinzipien der beiden Verfahren sollen hier in aller Kürze dargestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Verfahren findet sich z. B. bei WILKE [WiB88].

### 6.1 Vertikales Bridgmanverfahren

Das Grundprinzip des vertikalen Bridgmanverfahrens ist in Abb. 6.1 dargestellt. Die Schmelze wird durch Absenken der Züchtungsampulle in einem geeigneten Temperaturprofil zum Erstarren gebracht. Es wurde dabei hier ohne Keimvorgabe sondern mittels einer Keimauswahlspitze gezüchtet. Ein unterhalb der Keimauswahlspitze angeschmolzener Quarzglasstab begünstigt die Keimbildung in der Spitze durch Abführen der Wärmestrahlung. Um eine homogenere Wärmeverteilung zu erhalten wird die Züchtungsampulle mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 rpm um die längs Achse rotiert. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt 1 mm/h.

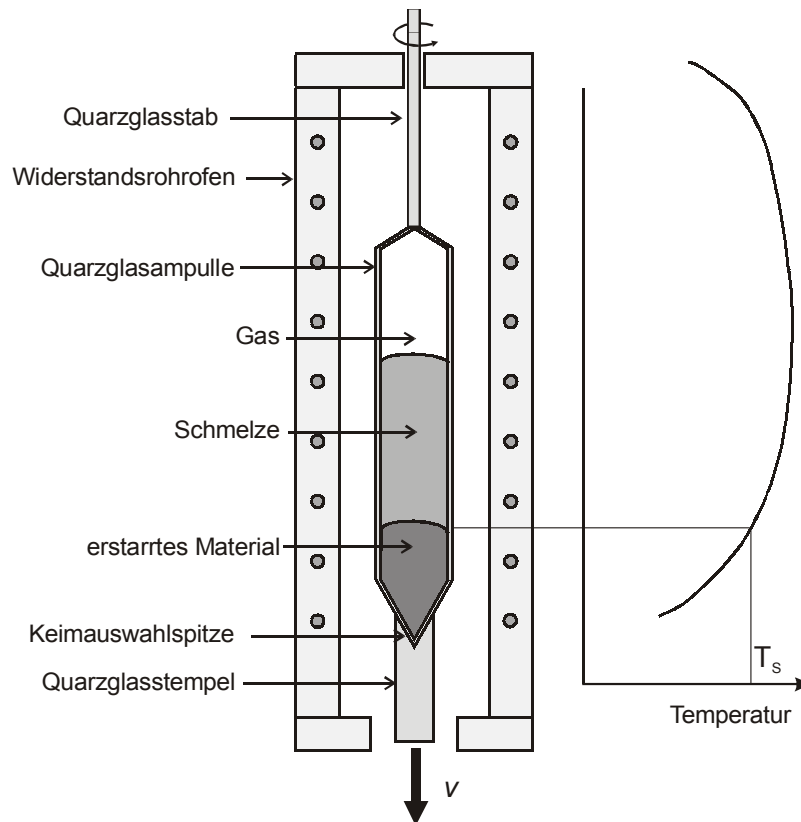


Abb. 6.1 Schematische Darstellung des vertikalen Bridgmanverfahrens zur Kristallzüchtung aus der Schmelze.

Zur Synthese werden die Ausgangsmaterialien Cd und Te sowie Zn bei Mischkristallzüchtung und der Dotierstoff Vanadium direkt in die Züchtungsampulle gegeben. Die Synthese findet während des Aufheizens des Ofens statt. Um in der Schmelze verbliebene Assoziate aufzulösen wird die Schmelze 2 h lang um ca. 30 K über den kongruenten Schmelzpunkt erhitzt.

Wie der T-x-Schnitt des Phasendiagramms in Abb. 6.2, zeigt liegt der kongruente Schmelzpunkt von CdTe auf der tellurreichen Seite. Um einen Kristall konstanter Zusammensetzung zu züchten, müssten die Ausgangsstoffe Cd und Te in der kongruent schmelzenden Zusammensetzung eingewogen werden. Dies führt aber beim Abkühlen aufgrund der retrograden Löslichkeitsabnahme zur Bildung von Te-Präzipitaten.

Stöchiometrisches CdTe steht mit Cd-reicher Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Einwaage dieser Zusammensetzung kommt es im Verlauf der Züchtung zu einer Anreicherung von Cd in der Schmelze und damit wiederum zu einer Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung im wachsenden Kristall. Zur Züchtung segregationsfreier CdTe-Kristalle muss die Schmelzzusammensetzung während der Züchtung konstant gehalten werden. Dies lässt sich durch Kontrolle des Dampfdruckes im horizontalem Bridgmanverfahren erreichen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit nach dem vertikalen Bridgmanverfahren gezüchteten Kristallen wurden die Ausgangskomponenten im stöchiometrischen Verhältnis in die Ampulle eingewogen.

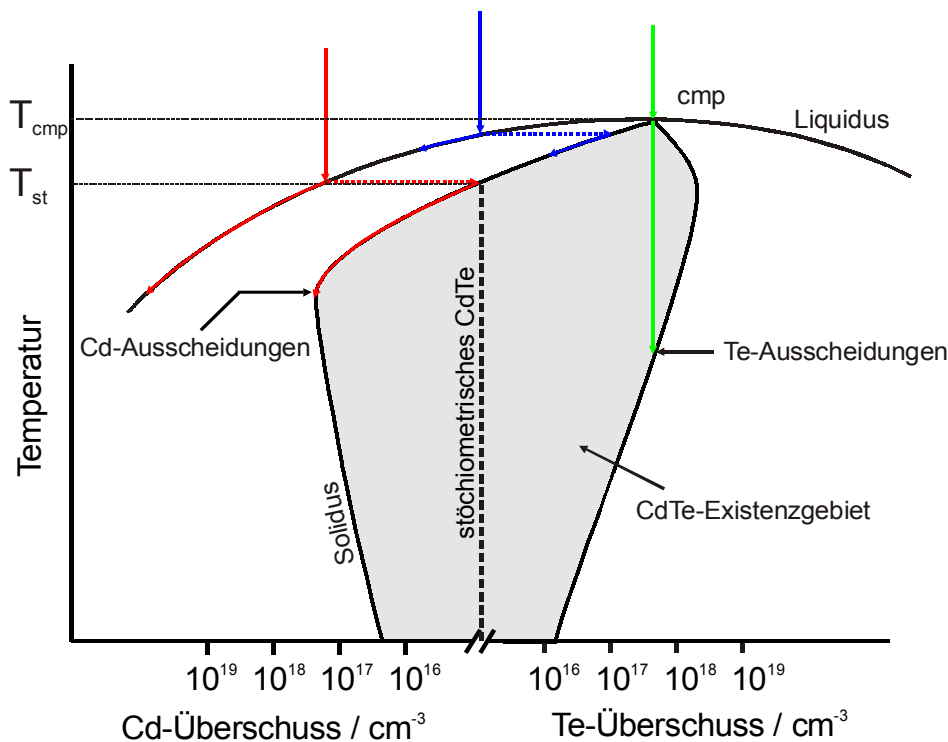


Abb. 6.2 Schematisches Phasendiagramm von CdTe.  $T_{cmp}$  = kongruente Schmelztemperatur,  $T_{st}$  = Schmelztemperatur von stöchiometrischem CdTe.



### 6.1.1 Einfluss der Ampullenwand bei der Kristallzuchtung

Der Kontakt der Schmelze und des wachsenden Kristalls mit der Ampullenwand birgt mehrere Probleme bei der Kristallzuchtung. Die Ampullenwand ist immer eine Quelle für Verunreinigungen, sei es durch das Anlösen der Ampulle selbst durch die heiße Schmelze oder aufgrund von Restverunreinigungen. Des weiteren kommt es aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ampulle (Quarzglas  $\alpha = 0,55 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) und CdTe ( $\alpha = 5,67 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ), beim Abkühlen zu Verspannungen wenn der Kristall an der Ampulle anhaftet, die zu einem Bruch von Ampulle oder Kristall führen können. Das Anhaften des Kristalls an der Ampullenwand wird standardmäßig durch eine pyrolytisch abgeschiedene Kohlenstoffschicht verhindert. Dies führt aufgrund der lateralen Wärmeleitung dieser Schicht aber zum einem abgeflachten Temperaturprofil in der Keimauswahlspitze [MMT99] und fördert damit das polykristalline Wachstum. Auch die Ablösung kleiner Kohlenstoffkörner und deren Anlagerung an der Wachstumsfront wirkt als keimbildende Störung [Pro89]. Eine Vermeidung des Kontaktes mit der Ampullenwand bei der Zuchtung (wandfreie Zuchtung) ohne deren Graphitbeschichtung ist daher erstrebenswert. Beobachtet wurde eine solches wandfreie Wachstum häufig bei Kristallzuchtungen im Weltraum unter  $\mu\text{g}$ -Bedingungen. Eine Übersicht wird in [ReW98] gegeben. Das wandfreie Wachstum rührt von der Ausbildung eines Meniskus in der Schmelze an der Wachstumsfront her, was zu einem schmalen Spalt von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke zwischen wachsendem Kristall und Ampullenwand führt (Abb. 6.3).

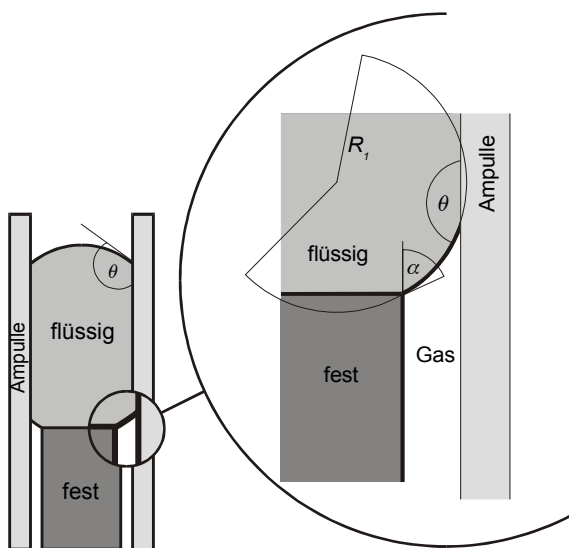


Abb. 6.3

Schematische Darstellung des wandfreien Wachstums.

$\alpha$ : Wachstumswinkel

$\theta$ : Benetzungswinkel

$R_1$ : Krümmungsradius des Meniskus

Unter Schwerelosigkeit und mit Druckausgleich im Gasraum der Ampulle oberhalb und unterhalb der Schmelze hat der Meniskus einen sphärischen Krümmungsradius  $R_l$ . Dies führt auf die Grenzbedingung für Wachstums- und Benetzungswinkel  $\alpha$  bzw.  $\theta$ ,

$$\alpha + \theta \geq 180^\circ \quad (6.1)$$

unter der sich ein stabiler Meniskus ausbilden kann [DBD97]. Unter terrestrischen Bedingungen wird der Schmelzmeniskus insbesondere durch den hydrostatischen Druck der Schmelze deformiert, was ein wandfreies Wachstum erschwert. Ein möglichst großer Wachstumswinkel und ein möglichst großer Kontaktwinkel sind also entscheidende Parameter zur Erzielung wandfreien Wachstums. Ein Druckerhöhung im Gasraum unterhalb des Meniskus  $p_c$  gegenüber dem Gasraum oberhalb der Schmelze  $p_h$ , d.h.  $p_c > p_h$ , wirkt sich ebenfalls vorteilhaft auf die Ausbildung eines Schmelzmeniskus aus [WRW00]. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie des wandfreien Wachstumsprozesses findet sich bei SALK [Sal02].

Der Wachstumswinkel von CdTe wurde von FIEDERLE [Fid99] anhand einer Floatzonezüchtung bestimmt und beträgt ca.  $25^\circ$ -  $30^\circ$ . Zur Bestimmung des Kontaktwinkes wurden Sessile Drop Messungen durchgeführt. Dabei wird eine CdTe Probe auf einem Substratblättchen im Ofen aufgeschmolzen und der sich bildende Tropfen mit einer Kamera aufgenommen. Theorie, experimenteller Aufbau und das Auswertungsverfahren sind ausführlich von TEGETMAIER [Teg95] und SALK [Sal02] beschrieben. Eine ausführliche Darstellung zur Theorie des Kontaktwinkels findet sich in [END99].

Der Kontaktwinkel auf einer idealen glatten Oberfläche  $\theta_Y$  (Young-Winkel) wird gemäß der klassischen Young Gleichung durch die Grenzflächenenergien an der Tropfenoberfläche bestimmt:

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (6.2)$$

wobei  $\sigma_{sv}$ ,  $\sigma_{sl}$ ,  $\sigma_{lv}$  die Grenzflächenenergien fest-gas, fest-flüssig und flüssig-gas sind.

Für den Kontaktwinkel auf rauen Substratoberflächen  $\theta_W$  (Wenzel-Winkel) muss aufgrund der vergrößerten Substratoberfläche ein Korrekturterm  $s_r$ , der das Verhältnis der Größe der tatsächlichen mikroskopischen Oberfläche zur projizierten makroskopisch planaren Oberfläche angibt, in 6.2 ergänzt werden.

$$\cos \theta_W = s_r \cdot \cos \theta_Y \quad \text{mit} \quad s_r = \frac{\text{tatsächliche Fläche}}{\text{planare Fläche}} \quad (6.3)$$

Die Abhängigkeit des Wenzel-Kontaktwinkels von der Oberflächenrauigkeit nach Gleichung (6.3) ist für unterschiedliche Young-Winkel in Abb. 6.4 aufgetragen. Während für benetzende Schmelzen ( $\theta_Y < 90^\circ$ ) eine aufgeraute Substratoberfläche den Kontaktwinkel verkleinert, zeigt

sich für nichtbenetzende Schmelzen ( $\theta_Y > 90^\circ$ ) eine deutliche Erhöhung des Kontaktwinkels. Je größer (für  $\theta_Y > 90^\circ$ , entsprechend: je kleiner für  $\theta_Y < 90^\circ$ ) bereits der Young-Winkel auf glattem Substrat ist umso größer ist auch der Einfluss der Rauigkeit.

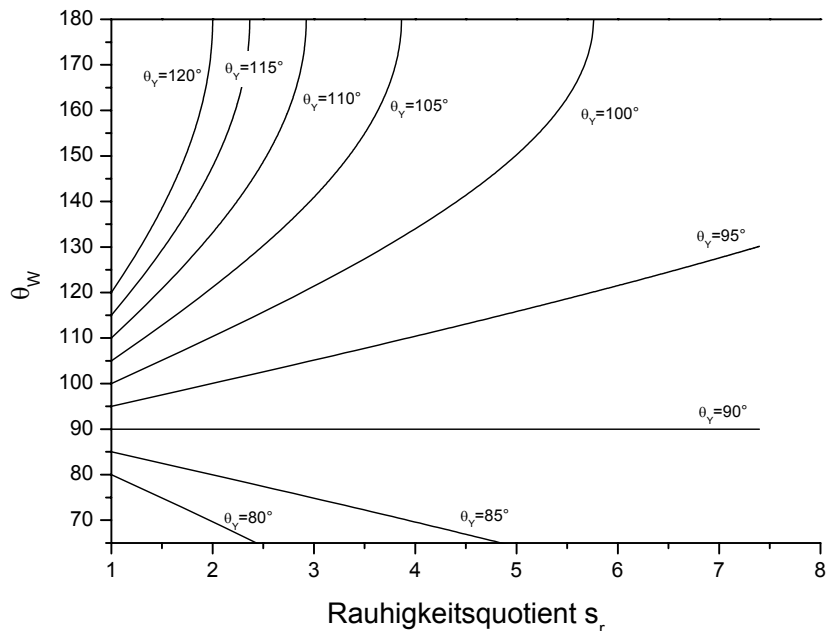


Abb. 6.4 Wenzel Kontaktwinkel  $\theta_W$  für raue Oberflächen in Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit  $s_r$  für unterschiedliche Youngwinkel  $\theta_Y$ , berechnet nach Gl. (6.3).

Die Messungen wurden in geschlossenen Ampullen durchgeführt, wobei Cd-Verlust durch Abdampfung von der Probe wird durch ein entsprechendes Cd Stück in der Ampulle kompensiert wurde. Abb. 6.5 zeigt einen aufgeschmolzenen CdTe:V Tropfen auf einem glattem Quarzglassubstrat.

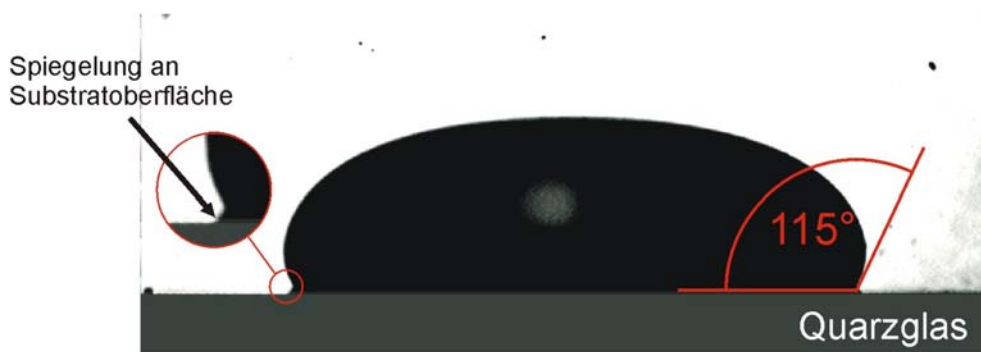


Abb. 6.5 Aufgeschmolzener CdTe:V Tropfen auf Quarzglassubstrat. Der Kontaktwinkel  $\theta_Y$  beträgt  $115^\circ$ .

Der Kontaktwinkel beträgt  $115^\circ$ . Entsprechend Abb. 6.4 ist also für eine aufgeraute Substratoberfläche eine Vergrößerung des Kontaktwinkels zu erwarten. Abb. 6.6 zeigt einen auf sandgestrahltem Quarzglas aufgeschmolzenen Tropfen. Es lässt sich eine deutliche Vergrößerung des Kontaktwinkels auf  $149^\circ$  erkennen.

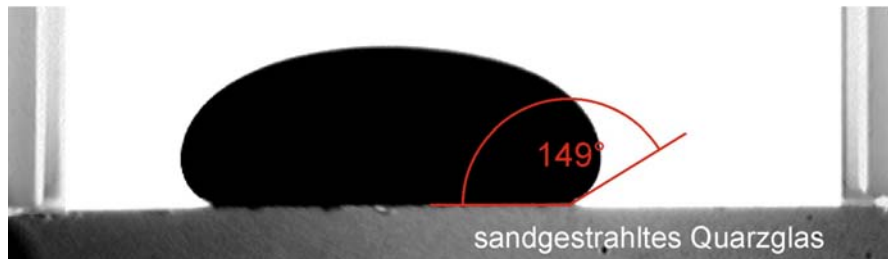


Abb. 6.6 Aufgeschmolzener CdTe:V Tropfen auf sandgestrahltem Quarzglassubstrat. Der Kontaktwinkel  $\theta_w$  beträgt  $149^\circ$ .

Der Tropfen wurde bei einer Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von 1365 K einige Minuten nach dem Aufschmelzen aufgenommen. Eine Erschütterung des Ofens lässt den Tropfen allerdings je nach Stärke der Erschütterung mehr oder weniger stark auseinander fließen. Abb. 6.7 zeigt den Tropfen nach einer kräftigen Erschütterung des Ofens.

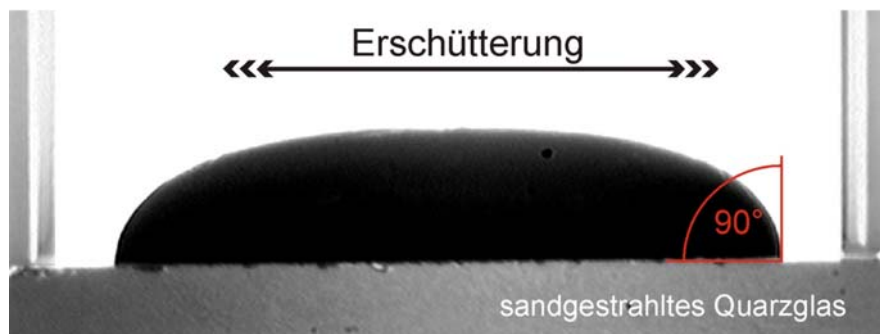


Abb. 6.7 CdTe:V Tropfen auf sandgestrahltem Quarzglassubstrat nach einer kräftigen Erschütterung des Ofens.

Der Kontaktwinkel nach der Erschütterung beträgt nur noch ca.  $90^\circ$ . Für dieses Verhalten werden zwei unterschiedliche Erklärungen diskutiert. Zum einen kann sich aufgrund einer leichten Verunreinigung auf der Tropfen Oberfläche eine dünne Haut bilden, die die Oberflächenspannung erhöht. Durch die Erschütterung reißt diese Haut und der Tropfen kann auseinander fließen. Die zweite Erklärung basiert auf der Kontaktwinkelhysterese. Dieser Effekt ist in Abb. 6.8 schematisch dargestellt.

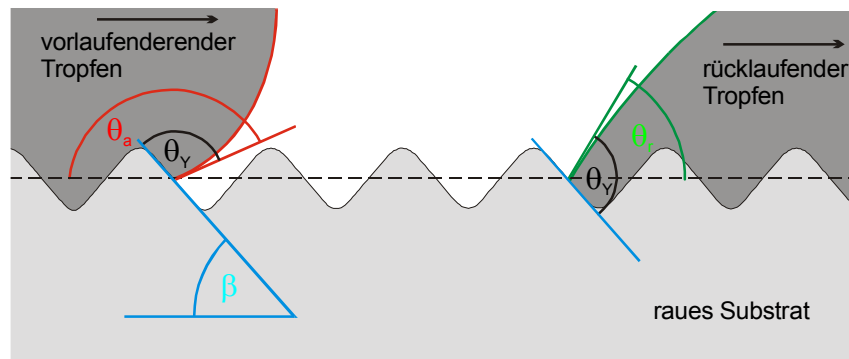


Abb. 6.8 Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese auf einer rauhen Oberfläche.  $\beta$ : Rauheitswinkel,  $\theta_r$ : rücklaufender (reciding) Kontaktwinkel,  $\theta_a$  vorlaufender (advancing) Kontaktwinkel,  $\theta_Y$  Young-Winkel.

Der vorlaufende ( $\theta_a$  advancing) und rücklaufende ( $\theta_r$  reciding) Kontaktwinkel ergeben sich aus dem Young-Winkel  $\theta_Y$  und dem Rauheitswinkel  $\beta$  gemäß:

$$\theta_a = \theta_Y + \beta \quad (6.4.a)$$

$$\theta_r = \theta_Y - \beta. \quad (6.4.b)$$

Besonders deutlich lässt sich der Unterschied zwischen vor- und rücklaufendem Kontaktwinkel auf einem schräggestellten Substrat erkennen. Abb. 6.9 zeigt den aufgeschmolzenen Tropfen in einer verdrehten Ampulle bei maximalem Winkel bevor der Tropfen abfließt.

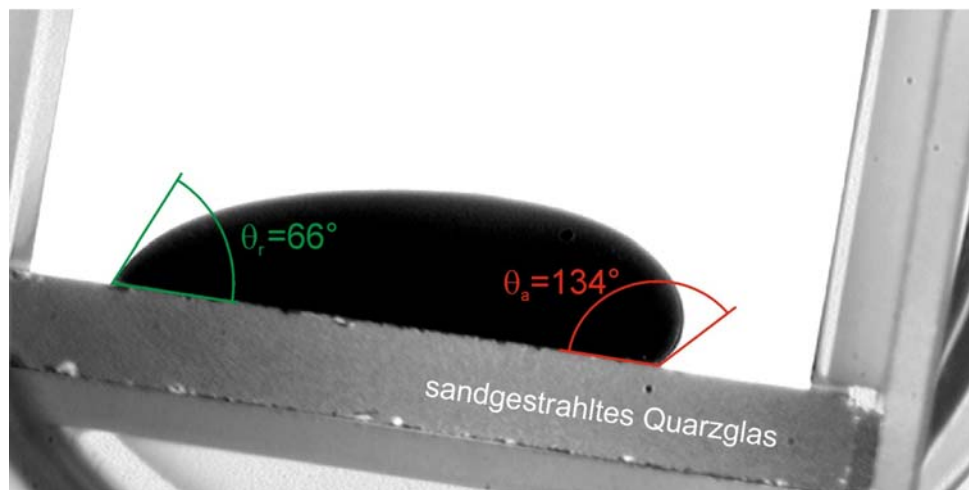


Abb. 6.9 CdTe:V Tropfen auf sandgestrahltem Quarzglassubstrat in schräggestellter Ampulle.

Es lässt sich ein sehr großer Unterschied von  $68^\circ$  zwischen vorlaufendem ( $\theta_a = 134^\circ$ ) und rücklaufendem Kontaktwinkel ( $\theta_r = 66^\circ$ ) beobachten. Gemäß Gleichungen 6.4.a,b ergibt sich daraus ein Young-Winkel von  $\theta_Y = 100^\circ$  und ein maximaler Rauheitswinkel von  $\beta = 34^\circ$ . Bei dieser rein geometrischen Interpretation von  $\beta$  ist allerdings Vorsicht geboten, da sich

eine, wenn auch deutlich schwächere Kontaktwinkelhysterese auch auf glattem Substrat beobachten lässt. Diese wird meist auf eine chemisch heterogene Oberfläche zurückgeführt [END99].

Unter optimalen Bedingungen beträgt also die Winkelsumme  $\alpha + \theta = 30^\circ + 149^\circ = 179^\circ$ . Damit lässt sich die Grenzbedingung 6.1 zur Ausbildung eines Schmelzmeniskus und damit zum wandfreien Wachstum annähernd erreichen. Die Tatsache, dass diese Konfiguration nicht sehr stabil ist erklärt, dass wandfreies Wachstum meist nur an Teilbereichen der Kristalle und bei Züchtung unter  $\mu\text{g}$ -Bedingungen beobachtet wird.

Der Mechanismus der zu wandfreiem Wachstum in rauen Ampullen führt ist in Abb. 6.10 nach einem Modell von DUFFAR [DPD90] dargestellt.

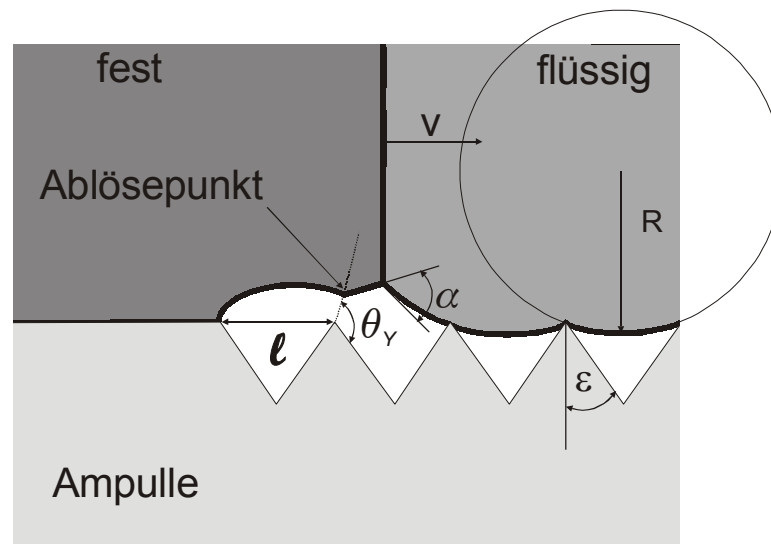


Abb. 6.10 Modell zur wandfreien Züchtung mit rauen Ampullen nach [DPD90].

Nach diesem Modell löst sich die Schmelze kurz vor der Erstarrung von den Spitzen der rauen Ampulle ab sobald der Winkel zwischen der Schmelze und der nächsten Rauigkeitsspitze den Kontaktwinkel  $\theta_Y$  überschreitet. Um dies zu erreichen ist das sog. *composite wetting*, bei dem die Schmelze nicht in die Rauigkeitsvertiefungen eindringt erforderlich. Zur Erzielung des composite wetting gilt folgende Bedingung [DPD90]:

$$l/R \leq -2 \cos(\theta_Y - \varepsilon) \quad (6.5)$$

wobei  $l$  der Abstand zwischen zwei Rauigkeitsspitzen und  $R$  der Krümmungsradius der Schmelze ist. Der Rauigkeitswinkel  $\varepsilon$  ist hier in Bezug zur Flächennormalen definiert. Unter  $\mu\text{g}$ -Bedingungen wird, aufgrund des fehlenden hydrostatischen Druckes,  $R \approx \infty$ . Damit vereinfacht sich 6.5 zu:

$$\theta_Y - \varepsilon \geq \pi/2. \quad (6.6)$$

Abb. 6.11 zeigt einen in sandgestrahlter Ampulle gezüchteten CdTe:V Züchtungskörper WJ12. Es war hier keinerlei Anhaften des Kristalls an der Ampullenwand zu beobachten.

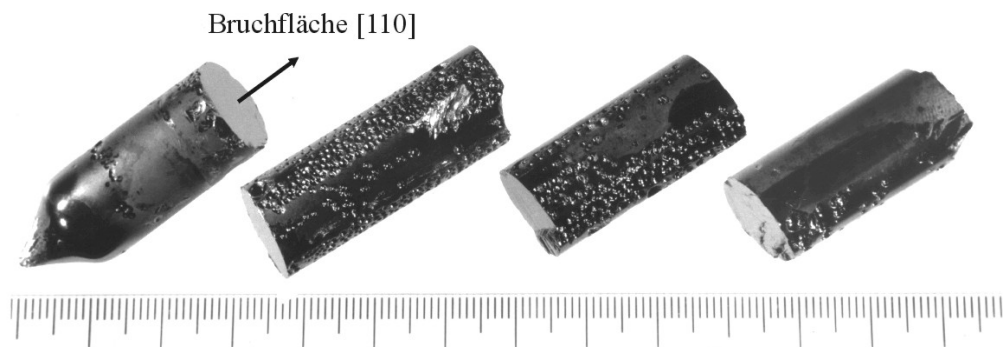


Abb. 6.11 Züchtungskörper WJ12 CdTe:V, in sandgestrahlter Ampulle gezüchtet

Der in vier Teile gebrochene Kristallstab zeigt sehr glatte parallele Bruchflächen mit einer (110) Orientierung. Dies lässt bereits eine einheitliche Kristallmatrix über die gesamte Züchtungslänge erkennen. Auf großen Bereichen der Oberfläche sind durch starke Blasenbildung entstandene Hohlräume zu beobachten. Dies ist eine typische Erscheinung die im Zusammenhang mit wandfreiem Wachstum gemacht wird [ReW98]. Abb. 6.12 zeigt vergrößerte Ausschnitte der Oberfläche mit unterschiedlicher Blasenmorphologie. Während einzelne isolierte Blasen eine relativ scharfe Kante am Rand aufweisen (a), ist beim Zusammenschluss mehrerer Blasen (b) ein schmaler Grat zu erkennen, der das gesamte Blasenkonglomerat umschließt, wohingegen die Stege zwischen den einzelnen Blasen eine runde Form aufweisen, und offensichtlich keinen Kontakt mit der Ampullenwand haben. In Bereichen mit hoher Blasendichte (c) kann dadurch der Wandkontakt auch über größere Bereiche unterbleiben. Auf den Stegen zwischen den Blasen ist häufig ein terrassenförmiges Wachstum zu erkennen (d). Diese Wachstumsmorphologie ist typisch für Kristallwachstum aus der Gasphase [Laa97]. Man muss also davon ausgehen, dass hier nach der Erstarrung zwischen der Ampullenwand und dem Kristall noch ein Gastransport stattfinden kann.

Auch wenn der Kristall in Bereichen mit starker Blasenbildung ohne Kontakt zur Ampullenwand wächst, ist die Blasenbildung sicherlich kein wünschenswerter Effekt, da dies Probleme wie z. B. inhomogene Wärmeabfuhr, oder Verspannungen aufgrund der starken Oberflächenkrümmung induziert. Der zur Blasenbildung führende Gasdruck scheint aber durchaus eine wichtige Rolle für das wandfreie Wachstum zu spielen.

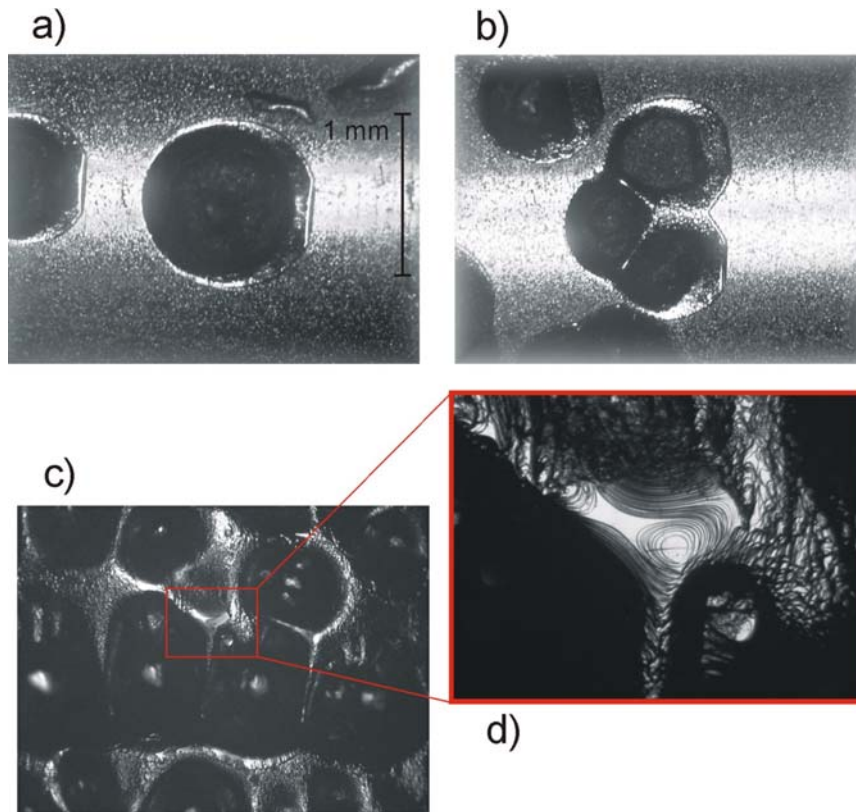


Abb. 6.12 *Blasenbildung auf der Oberfläche des Züchtungskörpers WJ12*  
 a) einzelne Blase mit scharfer Kante, b) Zusammenschluss von Blasen,  
 c) dicht liegende Blasen mit weichen Kanten, d) terrassenförmiges Wachstum zwischen den Blasen.

In Bereichen ohne Blasenbildung lassen sich keine eindeutigen Hinweise für wandfreies Wachstum feststellen. Da der Kristall aber keinerlei Anhaften an der Ampullenwand zeigte, wie es sonst für unbehandelte Quarzglasampullen typisch ist, lässt sich vermuten, dass zumindest ein *composit wetting*, also nur ein Kontakt mit den Rauigkeitsspitzen erzielt wurde. Der Längsschnitt durch den Züchtungskörper in Abb. 6.13 zeigt zu Beginn polykristallines Wachstum. Es setzt sich aber schnell ein Korn durch und es erfolgt über einen weiten Bereich



Abb. 6.13 *Längsschnitt durch den Züchtungskörper WJ12 CdTe:V, gezüchtet in sandgestrahlter Ampulle.*

einkristallines Wachstum. Im letzten Drittel zeigt sich eine untypisch streifenförmige Struktur, deren Ursache wohl eher in einem verändertem Temperaturprofil und Konvektionsverhalten zu Züchtungsende als in einem Einfluss durch die Ampullenwand zu sehen ist.



## 6.2 Horizontales Bridgmanverfahren

Beim horizontalen Bridgmanverfahren mit Dampfdruckkontrolle<sup>1</sup> wird der Cd-Partialdruck in der Züchtungsampulle durch Temperatur eines separaten Cd-Reservoirs eingestellt. Die Kristallisation erfolgt, wie beim vertikalen Bridgmanverfahren durch Bewegung der Ampulle in einem Temperaturgradienten. Das Ampulldesign ist in Abb. 6.1 dargestellt. Synthese und Züchtung finden in einem pyrolytischen Bornitrid (pBN) Boot in einer Quarzglasampulle statt. Um Konvektionsströmungen im Gasraum in der Ampulle zu minimieren befindet sich das pBN-Boot in einer Überampulle, die mit einer porösen Quarzglasfritte verschlossen ist. Der Züchtungs-ofen wurde von HUGGLE und SALK aufgebaut und ist in [Hug94] im Detail beschrieben.

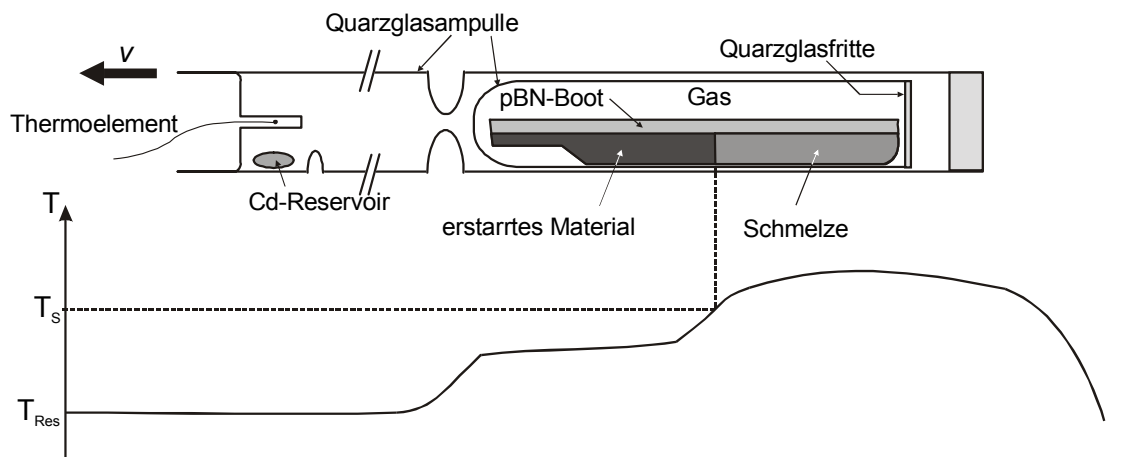


Abb. 6.14 Horizontales Bridgmanverfahren mit Dampfdruckkontrolle

Der wachsende Kristall, die Schmelze und der Gasraum stehen bei der Züchtung im thermodynamischen Dreiphasengleichgewicht (VLS-Gleichgewicht). Bei bekannter Schmelztemperatur der gewünschten Zusammensetzung, die dem Phasendiagramm entnommen werden kann, lässt sich der einzustellende Cd-Partialdruck aus den VLS-Gleichgewichtskurven in Abb. 6.15 ablesen. Zur Züchtung von stöchiometrischem CdTe ist dabei der Cd-reiche Ast der Cd-Dampfdruckkurve entscheidend. Am Cd-Reservoir wird dann die Temperatur so eingestellt und während der Züchtung konstant gehalten, dass der Dampfdruck über elementarem Cd demjenigen über stöchiometrischem CdTe entspricht. Aufgrund der Festkörperdiffusion ist auch während der Abkühlphase nach beendeter Züchtung noch darauf zu achten, dass der Cd-Dampfdruck dem Cd-Partialdruck über stöchiometrischem CdTe entspricht [Sal94].

<sup>1</sup> Auch als modifiziertes Bridgmanverfahren bezeichnet

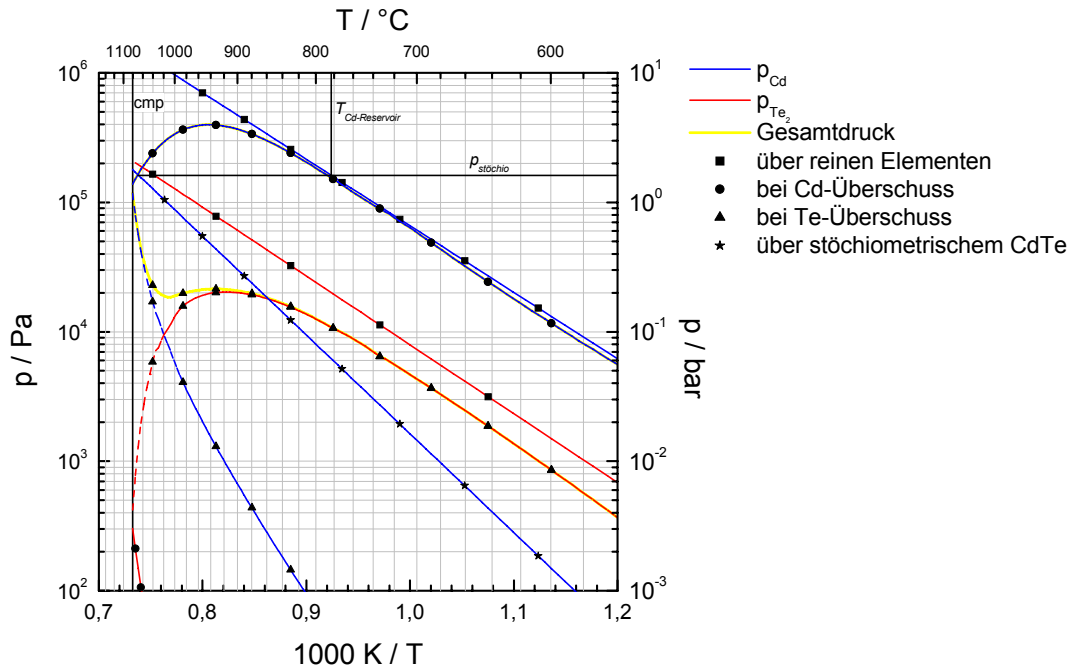


Abb. 6.15 Dampfdrucke von Cd (blau) und  $\text{Te}_2$  (rot) am Dreiphasengleichgewicht VLS nach [Kun99] berechnet aus dem Gesamtdruck (gelb) nach [GGL92a,b]. Mit  $\bullet$  ist der Druck über Cd-reicher Schmelze, mit  $\blacktriangle$  über Te-reicher Schmelze markiert. Die Drucke über den reinen Substanzen Cd und Te [Zan78] sind mit  $\blacksquare$  und über stöchiometrischem CdTe [CES90] mit  $\star$  markiert.  $p_{\text{stöchio}}$  ist der Dampfdruck über Cd-reicher Schmelze, der der Schmelzzusammensetzung entspricht bei der stöchiometrisches CdTe auskristallisiert und  $T_{\text{Cd-Reservoir}}$  die zur Erlangung von  $p_{\text{stöchio}}$  am Cd-Reservoir einzustellende Temperatur.

In Abb. 6.16 ist ein nach dem horizontalem Bridgmanverfahren gezüchteter Züchtungskörper (WJ9 (Cd,Zn)Te:V) dargestellt. In der Aufsicht a) ist in der ersten Züchtungshälfte eine raue Oberfläche, die auf parasitäres Gasphasenwachstum zurückzuführen ist, zu erkennen. Die Rückansicht b) lässt stark polykristallines Wachstum und Verzilligungen erkennen.

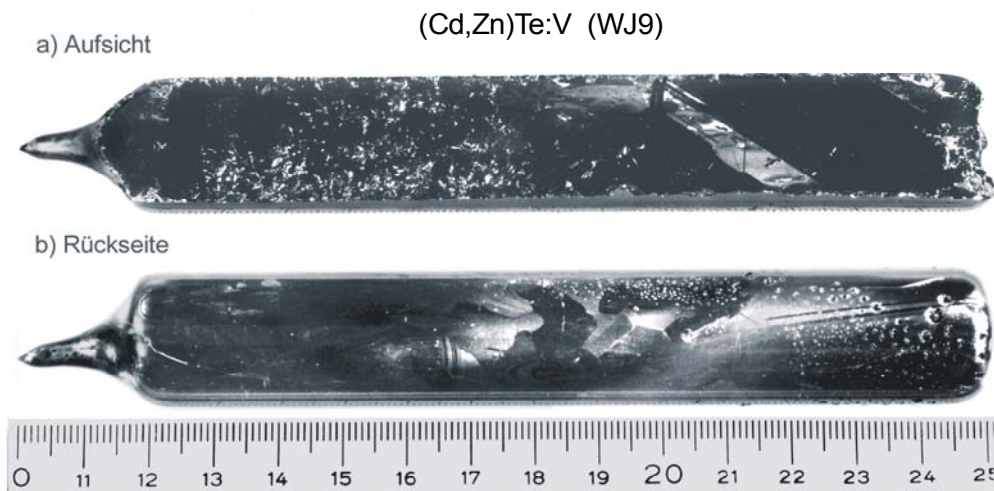


Abb. 6.16 Züchtungskörper WJ9 (Cd,Zn)Te aus horizontalem Bridgmanverfahren

### 6.3 Übersicht über die gezüchteten Kristalle

Folgende Tabelle bietet eine Übersicht über die Materialparameter der wesentlichen Züchtungsexperimente.

Tabelle 6.1 Züchtungsexperimente

Kennung	Material	Dotierstoffkonzentration in $\text{cm}^{-3}$	Züchtungsmethode
WJ1	$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{17}$	vertikal Bridgman
WJ2	$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{18}$	vertikal Bridgman
WJ6	$\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{17}$	vertikal Bridgman
WJ7	$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{16}$	vertikal Bridgman
WJ8	$\text{CdTe}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{16}$	horizontal Bridgman mit Gegendruck
WJ9	$\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{16}$	horizontal Bridgman mit Gegendruck
WJ10	$\text{CdTe}:\text{V}:\text{As}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{17}$ $[\text{As}]=5 \cdot 10^{18}$	vertikal Bridgman
WJ12	$\text{CdTe}:\text{V}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{18}$	vertikal Bridgman sandgestrahlte Ampulle
WJ13	$\text{CdTe}:\text{V}:\text{Zn}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{18}$ $[\text{Zn}]=2 \cdot 10^{19}$	vertikal Bridgman aufgerauhte Ampulle
WJ14	$\text{CdTe}:\text{V}:\text{Zn}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{18}$ $[\text{Zn}]=2 \cdot 10^{19}$	vertikal Bridgman aufgerauhte Ampulle
WJ15	$\text{CdTe}:\text{V}:\text{Zn}$	$[\text{V}]=5 \cdot 10^{18}$ $[\text{Zn}]=2 \cdot 10^{19}$	vertikal Bridgman aufgerauhte Ampulle

Bei der Züchtung WJ10 wurde eine Kodotierung mit Vanadium und Arsen verwandt. Ziel dieser Züchtung war es durch die Zugabe von As, das einen flachen Akzeptor bildet, das Fermi-niveau nach unten zu ziehen, und somit einen eindeutigen Ladungszustand  $\text{V}^{3+}$  des Vanadiums zu erzeugen.

Die Züchtungen WJ13 – WJ15 wurden in industriell geschliffenen Ampullen mit unterschiedlicher Rauigkeit gezüchtet. Aufgrund einer chemischen Verunreinigung, die sich durch einen dunklen Belag auf dem Züchtungskörper zeigt, kam es hierbei zu einem extremen anhaften der Züchtungskörper an der Ampulle, was eine weitere Verwendung der Kristalle nicht zuließ.

## 6.4 Strukturelle Charakterisierung

Im Folgenden sollen in aller Kürze die wichtigsten typischen strukturellen Eigenschaften der gezüchteten Kristalle vorgestellt werden.

### 6.4.1 Segregation

Sowohl die Zusammensetzung der (Cd,Zn)Te Mischkristalle als auch der Einbau von Dotierstoffen ist i.a. aufgrund der Segregation nicht konstant über die gesamte Züchtungslänge.

#### Zinksegregation

Aufgrund der größeren Steigung des Liquidus im Vergleich zum Solidus im quasibinären Phasendiagramm CdTe-ZnTe (vgl. Abb 2.6) bei geringer Zinkkonzentration ist ein Segregationskoeffizient für Zink in CdTe  $k^{Zn}$  von etwas größer als eins zu erwarten. Die Literaturwerte schwanken zwischen 1,05 und 1,6 [Cap94]. Gemäß der Pfann'schen Gleichung für Normalersterrung,

$$C_s = k \cdot C_0 (1 - g)^{k-1} \quad (6.7)$$

mit  $C_s$  = Konzentration im Festkörper,  $C_0$  = Ausgangskonzentration,  $g$  = erstarrter Anteil und  $k$  = Segregationskoeffizient, ist daher mit einer zu Züchtungsbeginn erhöhten und mit zunehmender Züchtungslänge abnehmenden Zinkkonzentration zu rechnen. Abb. 6.17 zeigt den mittels EDX- und AAS-Messungen bestimmten Verlauf der Zinkkonzentration für 4 verschiedene Kristalle. Die drei nach dem vertikalen Bridgmanverfahren gezüchteten Kristalle Abb. 6.17 a)-c) zeigen im Gegensatz zum theoretisch erwarteten Verlauf einen Anstieg der Zinkkonzentration mit zunehmender Züchtungslänge. Es lässt sich allerdings kein einheitliches Verhalten, das auf einen Segregationskoeffizienten  $k^{Zn} < 1$  schließen lässt erkennen. Als Ursache für dieses Verhalten dürfte daher wohl in erster Linie eine fehlende, bzw. sich während der Züchtung verändernde Durchmischung der Schmelze verantwortlich sein.

Der nach dem horizontalen Bridgmanverfahren gezüchtete Mischkristall WJ9 (Abb. 6.17d)) zeigt über die gesamte Züchtungslänge eine konstante Zinkkonzentration. Dass hier, obwohl die Stöchiometrieontrolle bei der Züchtung ausschließlich über ein Cd-Reservoir erfolgte, keine Zinksegregation zu beobachten ist, könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Einbau von Zink auch von der Stöchiometrie des Kristalls beeinflusst wird. Ein tellurreich wachsender Kristall, wie es zu Züchtungsbeginn bei stöchiometrischer Einwaage ohne Dampfdruckkontrolle der Fall ist (vgl. Abb. 6.2) würde demnach einen Zinkeinbau unterdrücken und ein tellurarmes Wachstum den Zinkeinbau begünstigen.

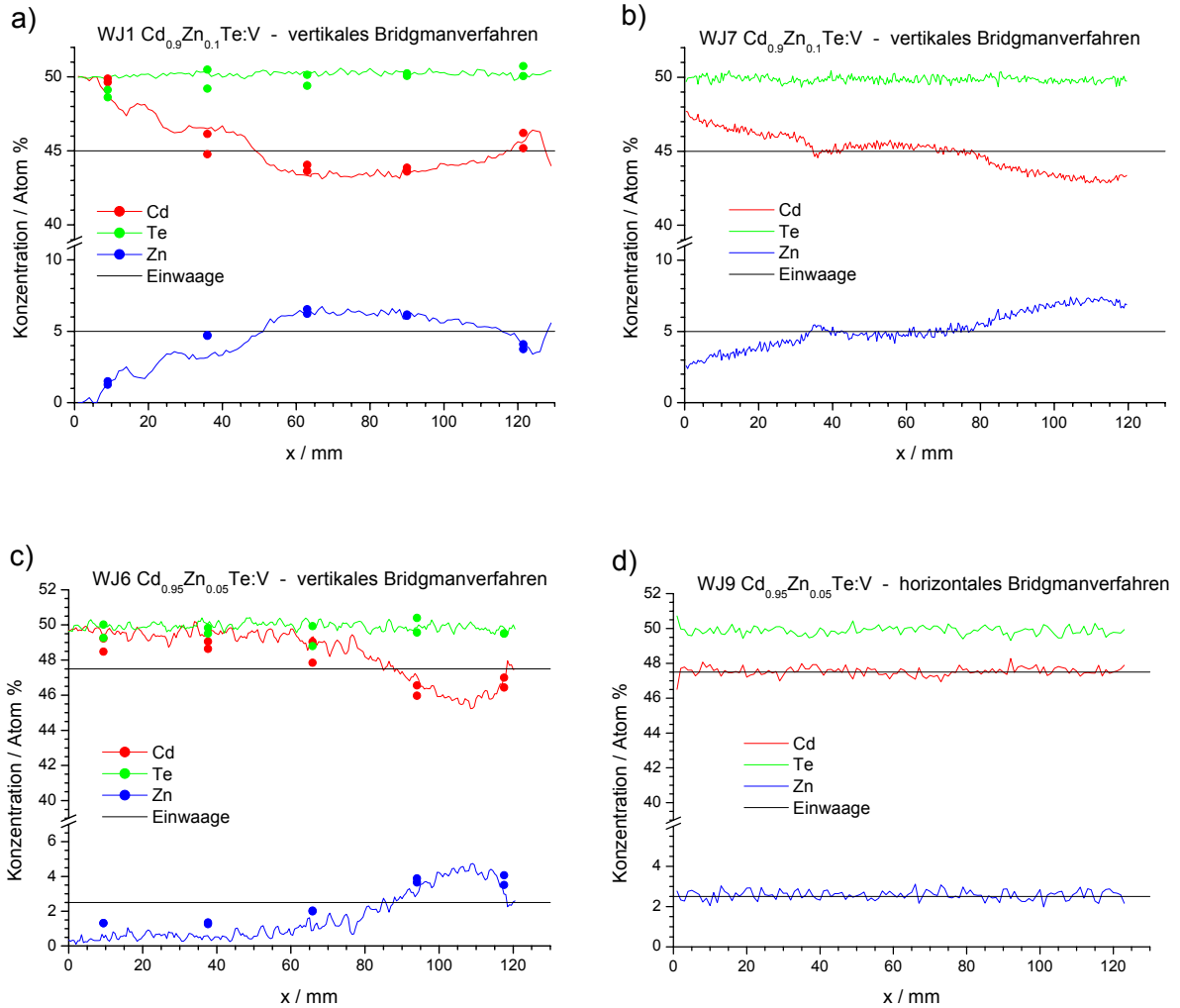


Abb. 6.17 Analyse der Kristallzusammensetzung. a) – c) vertikales Bridgmanverfahren, d) horizontales Bridgmanverfahren. Durchgezogene Kurven sind EDX-Messungen die Symbole • AAS-Messungen.

### Vanadiumsegregation

Wie die meisten Verunreinigungen in CdTe besitzt auch Vanadium einen Segregationskoeffizienten  $k^V$  deutlich kleiner eins [Cap94]. Der exakte Wert von  $k^V$  hängt von den Züchtungsbedingungen wie Ziehgeschwindigkeit und Durchmischung der Schmelze ab. Ein typischer Wert ist  $k^V = 2 \cdot 10^{-3}$  [BMM96, CKH96]. AODIA et al. [ARL95] gibt in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration  $C_0$  Werte von  $k^V = 1,2 \cdot 10^{-2}$  für  $C_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $k^V \approx 5,5 \cdot 10^{-2}$  für  $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  an. Es ist daher zu erwarten, dass sich zu Beginn nur ein geringer Anteil der eingewogenen Ausgangskonzentration in den Kristall einbaut, und die Konzentration gemäß (6.7) mit zunehmender Wachstumslänge ansteigt. Abb.6.18 zeigt die mittels AAS gemessene Vanadiumverteilung an vier typischen Beispielen.

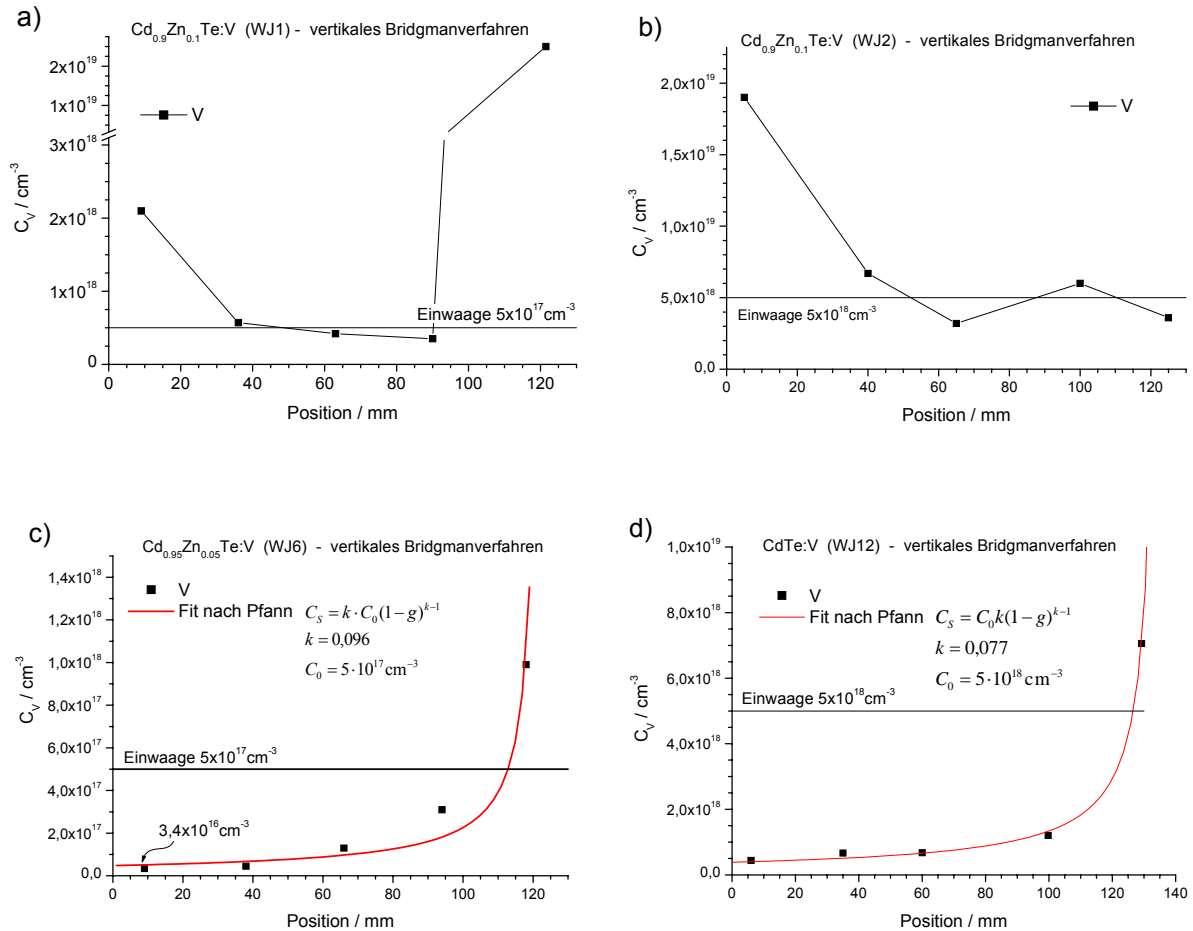


Abb. 6.18 AAS-Analyse der Vanadiumkonzentration an a)-c) ( $\text{Cd,ZnTe:V}$  und d)  $\text{CdTe:V}$

Die beiden  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te:V}$  Kristalle WJ1 und WJ2 Abb. 6.18 a) und b) zeigen eine unregelmäßige Vanadiumverteilung, die nicht dem erwarteten Segregationsverhalten entspricht. Die Konzentration ist erstaunlich hoch und liegt meist im Bereich der eingewogenen Ausgangskonzentration. Aufgrund des, durch den hohen Zinkgehalt verursachten, relativ hohen Schmelzpunktes (ca. 1385 K) und des hier verwendeten 1-Zonen-Ofens ließ sich vor der Züchtung nur eine Überhitzung von ca. 10 K einstellen. Möglicherweise ist im nicht Aufbrechen von Assoziaten in denen auch Vanadium gebunden ist, sowie in einer ungenügenden Durchmischung der Schmelze die Ursache für dieses Verhalten zu sehen.

Die beiden Züchtungen WJ6  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  und WJ12  $\text{CdTe:V}$  (Abb. 6.18 a) und b)) zeigen ein Vanadiumsegregationsverhalten, das sich recht gut durch die Pfann'sche Segregation (6.7) anfitten lässt. Der sich daraus ergebende Segregationskoeffizient von  $k^V = 0,077$  für  $\text{CdTe:V}$  bei einer Ausgangskonzentration von  $C_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  passt in der Tendenz gut in die von AODIA angegebenen Werte. Der hohe Wert von  $k^V = 0,096$  für  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  bei  $C_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  ist vermutlich auf die Zinkzugabe zurückzuführen und kann als Hinweis auf ein durch V-Zn-Komplexbildung verändertes Segregationsverhalten gedeutet werden.

### 6.4.2 Einschlussbildung und Ausscheidungen

In der Kristallmatrix treten Einschlüsse und Ausscheidungen als getrennte Phasen auf, die sich in der Infrarotdurchlichtmikroskopie als schwarze Kontraste darstellen. Ausscheidungen (Präzipitate) entstehen, wie im Phasendiagramm (Abb. 6.2) gezeigt, beim Abkühlen des gezüchteten Kristalls aufgrund der retrograden Löslichkeit der Randkomponenten bei abnehmender Temperatur. Der typische Durchmesser von Ausscheidungen liegt unterhalb von 10-30 nm [Rud94, RES95]. Einschlüsse entstehen während des Kristallwachstums durch Umschließen einer fremden Phase an der Wachstumsfront. Bei der Fremdphasen kann es sich um eine noch flüssige Phase einer der Randkomponenten, oder um eine bereits erstarrte chemisch fremde Phase, die aus einer Verbindung mit Verunreinigungen oder Dotierstoffen besteht, handeln. Wird eine noch flüssige Randkomponente umschlossen bildet sich, aufgrund des Volumendefizits beim Erstarren ein polyedrischer Hohlraum um den Einschluss, der sich im Durchlicht ebenfalls als schwarzer Kontrast abzeichnet.

Abb. 6.19 zeigt Infrarotdurchlichtaufnahmen an zwei  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$  Kristallquerschnitten aus Züchtungen mit unterschiedlicher Vanadiumeinwaage. Der Kristall WJ1 (Abb. 6.19 a)) mit einer Vanadiumeinwaage  $[\text{V}] = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zeigt keine größeren ( $>$  einige  $\mu\text{m}$ ) Einschlüsse. Eine von ENGEL [Eng96] durchgeführte Analyse mittels einer automatisierten Bildverarbei

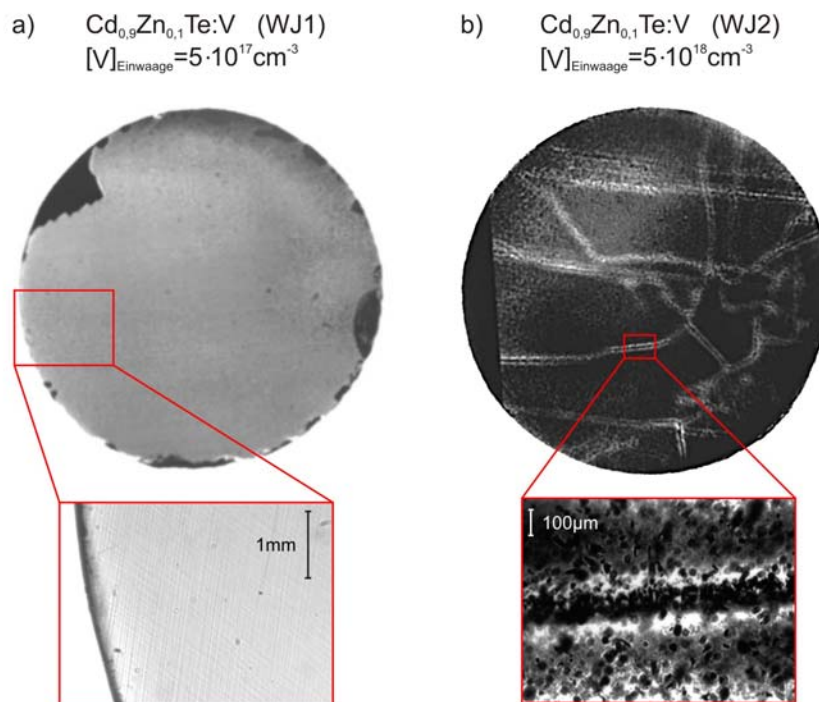


Abb. 6.19 Infrarotdurchlichtaufnahmen an zwei  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$  Kristallquerschnitten  
 a) WJ1: Vanadiumeinwaage  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  b) WJ2: Vanadiumeinwaage  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

tung zeigte Bereiche mit schlierenartig statistisch verteilten Matrixeinschlüssen mit einem Durchmesser von  $0,4 - 0,9 \mu\text{m}$  in einer mittleren Konzentration von  $5,9 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , was einem Volumenanteil von  $0,054 \text{Vol.-%}$  entspricht.

Ein vollkommen anderes Bild zeigt sich in der Züchtung WJ2 mit einer Vanadiumeinwaage von  $[V] = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Es lassen sich Bereiche mit unterschiedlicher Einschlussmorphologie erkennen. Abb. 6.19 b) zeigt einen Querschnitt mit einer sehr hohen Dichte an Einschlüssen unregelmäßiger Form mit Durchmessern von  $10 - 30 \mu\text{m}$ , die sich besonders an Korngrenzen anlagern.

Mit der Vanadiumdotierung in Zusammenhang stehen nadelförmige Einschlüsse mit einer Länge von ca.  $20$  bis  $100 \mu\text{m}$  und einer Dicke von  $1$  bis  $5 \mu\text{m}$ , die sich insbesondere in der ersten Hälfte des Züchtungskörpers beobachten lassen (Abb. 6.20). Hierbei handelt es sich um  $\text{V}_2\text{Te}_3$  [Sch95] das im monoklinem Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 6,429 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,831 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,6 \text{ \AA}$  und  $\beta = 90,82^\circ$  kristallisiert [RGH64]. Die Dichte von  $\text{V}_2\text{Te}_3$  beträgt  $5,187 \text{ g/cm}^3$ , und die durchschnittliche Konzentration der Nadeln liegt bei ca.  $1 \cdot 10^7 \text{cm}^{-3}$ . Hieraus lässt sich die gesamte Menge an Vanadium abschätzen, das in  $\text{V}_2\text{Te}_3$  gebunden ist. Diese Abschätzung ergibt, dass die Menge des in Einschlüssen gebundene Vanadiums in der gleichen Größenordnung liegt wie die gesamte Vanadiumeinwaage. Die Konzentration des elektrisch aktiv eingebauten Vanadiums sollte daher hier also weit unterhalb der Einwaagekonzentration von  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  liegen.

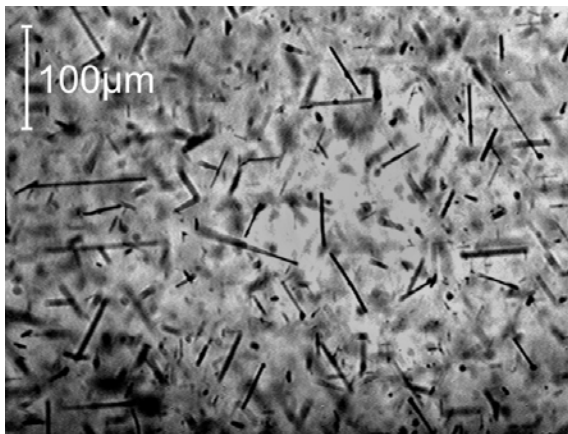


Abb. 6.20  
Nadelförmige Einschlüsse im Züchtungskörper WJ2  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te:V}$  mit  $[V]_{\text{Einwaage}} = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  lassen sich auf die Bildung von  $\text{V}_2\text{Te}_3$  zurückführen.

Abb. 6.21 zeigt Einschlüsse mit einer dreieckigen Morphologie. Es lassen sich dabei zwei charakteristische Größenklassen unterscheiden: große Dreiecke mit einem Durchmesser von  $50 - 100 \mu\text{m}$  und kleine mit einer Ausdehnung von  $5 - 10 \mu\text{m}$ . In beiden Größenklassen lässt sich eine gleiche Vorzugsorientierung der Einschlüsse erkennen, die aber nicht streng eingehalten wird. Diese dreieckigen Einschlüsse lassen sich in der hinteren Hälfte des Züchtungs



körpers nachweisen, wobei sowohl Konzentration als auch Größe der Einschlüsse mit zunehmender Züchtungslänge zunehmen.

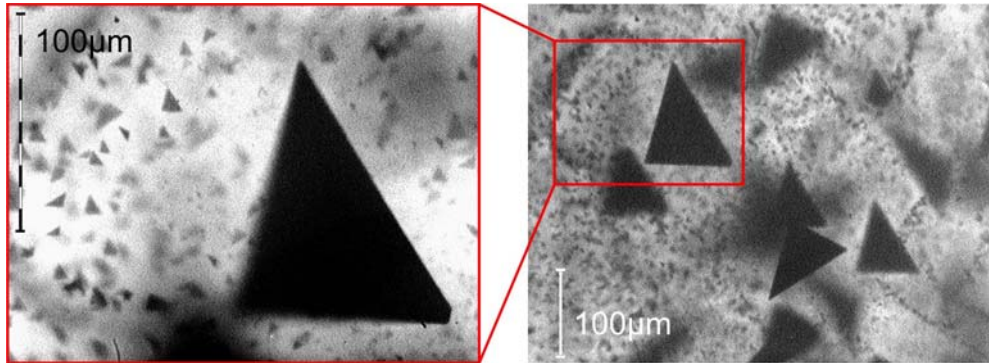


Abb. 6.21 Dreieckige Einschlüsse in WJ2  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$  mit  $[\text{V}]_{\text{Einwaage}}$  von  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  im hinteren Züchtungsbereich.

Der genaue Ursprung dieser Einschlüsse lässt sich nicht sicher angeben. Eine Abschätzung des Anteils des Einschlussvolumens am Gesamtvolumen ist schwierig da die genaue dreidimensionale Form der Einschlüsse nicht bekannt ist. Die von Engel [Eng96] durchgeführte Analyse ergibt einen Volumenanteil von ca. 3,5%. Mittels Pulverdiffraktometrie ließ sich allerdings keine fremde Phase neben  $(\text{Cd,Zn})\text{Te}$  nachweisen [Wei98]. Dies spricht dafür, dass es sich um die Ausbildung von Hohlräumen um Cd- bzw. Te-Einschlüsse handelt. Für Cd-Einschlüsse würde hierbei die Annahme sprechen, dass sich aufgrund der Ausbildung der  $\text{V}_2\text{Te}_3$ -Nadeln im vorderen Kristallbereich ein Cd-Überschuss in der Schmelze angereichert hat. Die Konzentrationszunahme mit zunehmender Züchtungslänge steht dann mit dem zu erwartenden Segregationsverhalten entsprechend dem Phasendiagramm (Abb. 6.2) in Übereinstimmung. Die dreieckige Einschlussform wird in der Literatur hingegen meist mit Te-Einschlüssen in Verbindung gebracht und besonders bei der Lösungszüchtung beobachtet [ScB94]. Dreieckige Einschlüsse bilden sich bevorzugt in steilen axialen Temperaturgradienten; flache Temperaturgradienten hingegen begünstigen die Ausbildung sechseckiger Einschlüsse [Laa97, RES95]. Während die Einschlüsse im mittleren Kristallbereich (Abb. 6.19 b)) noch keine ausgeprägte Form erkennen lassen, bilden sich im hinteren Kristallbereich (Abb. 6.21) immer exaktere und größere Dreiecke aus. Wie numerische Simulationen des Wachstumsprozesses zeigen [MaM01] steigt der axiale Temperaturgradient mit fortschreitender Züchtungslänge deutlich an. Die Zunahme der Einschlussgröße kann somit durch die veränderten thermischen Bedingungen im Verlauf der Züchtung erklärt werden.

Dass die starke Einschlussbildung im Kristall WJ2 nicht alleine auf der hohen Vanadiumkonzentration beruht, zeigt der Vergleich mit dem Kristall WJ12, der die gleiche eingewogene

Vanadiumkonzentration ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) enthält aber praktisch einschlussfrei gewachsen ist. Die Einschlussbildung in der Züchtung WJ2 könnte somit durch einen, durch eine Einwaagegenauigkeit hervorgerufenen Tellurüberschuss, der zusammen mit der hohen Vanadiumkonzentration für Ausbildung von sowohl der  $\text{V}_2\text{Te}_3$ -Nadeln als auch der dreieckigen Einschlüsse verantwortlich ist, erklärt werden.

### 6.4.3 Spannungsdoppelbrechung

Ideale kubische Kristalle wie CdTe sind optisch isotrop. Existieren aber in einem kubischen Kristall Verspannungen, so wird die Indikatrix „deformiert“ und die verspannten Kristallbereiche werden doppelbrechend. Legt man eine Kristallscheibe im Infrarotdurchlicht zwischen zwei um  $90^\circ$  verdrehte Polarisatoren, so wird die Polarisationsrichtung in den verspannten Bereichen gedreht, was sich dann als Aufhellung abzeichnet, während unverspannte Bereiche dunkel bleiben. Eine ausführliche Darstellung der Theorie und des Messaufbaus zur Spannungsdoppelbrechung findet sich bei LAASCH [Laa97].

Abb. 6.22 zeigt die Spannungsdoppelbrechung an einer Scheibe des in einer graphitierten Quarzglasampulle gezüchteten Kristalls WJ1. Deutlich zu erkennen sind starke Verspannungen sowie kleine Ausbrüche entlang der Außenkante der Scheibe. Die Verspannungen zeigen nur eine relativ geringe Reichweite von ca. 0,5 mm.

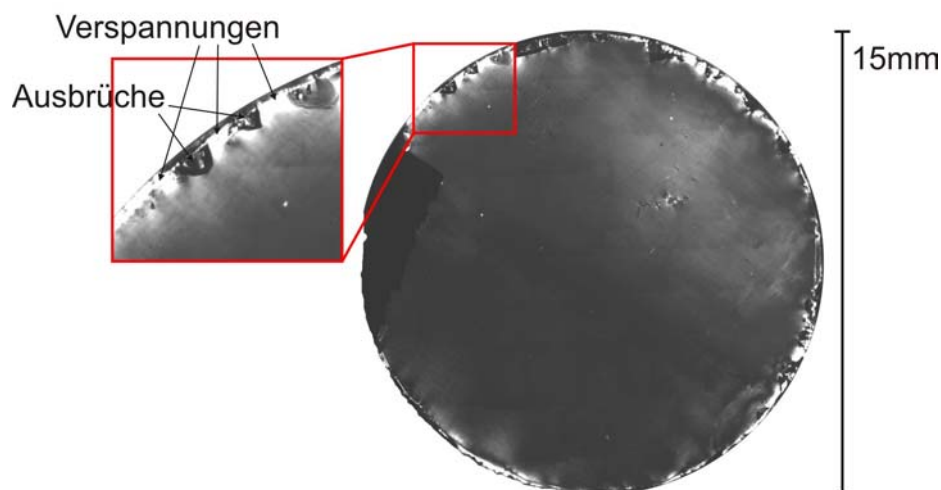


Abb. 6.22 Spannungsdoppelbrechung an  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:V$  (WJ1) in graphitierter Ampulle nach dem VB-Verfahren gezüchtet.

Spannungen zeichnen sich unter gekreuzten Polarisatoren durch helle Kontraste ab. Die starken Spannungen am Rand der Kristallscheibe entstehen durch Kontakt mit der Ampullenwand.

Auch der nach dem horizontalen Bridgmanverfahren gezüchtete Kristall WJ9 lässt, wie in Abb. 6.23 zu sehen ist, Spannungen erkennen. Die Spannungen gehen ebenfalls vom Kristallrand aus erstrecken sich hier aber bis weit in den Kristall hinein. Spannungen, die ihren Ausgangspunkt an der freien Oberfläche haben sind nicht zu erkennen.

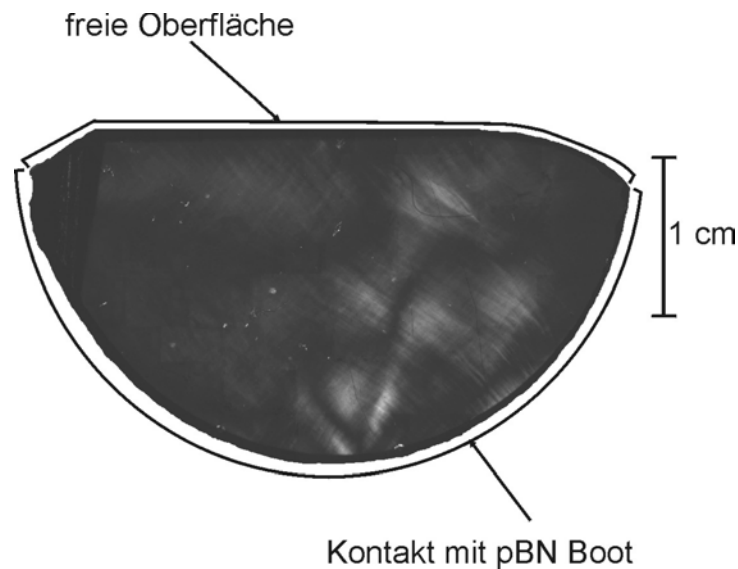


Abb. 6.23 Spannungsdoppelbrechung an  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}:\text{V}$  (WJ9) nach dem horizontalem Bridgmanverfahren gezüchtet.

Im Kristall WJ12 der in einer sandgestrahlten Ampulle nach dem VB-Verfahren gezüchtet ist, sind in Abb. 6.24 ebenfalls Spannungen zu erkennen, die sich von Kristallrand bis weit in den Kristall hinein erstrecken. Die Spannungen zeigen dabei eine für Versetzungsnetzwerke entlang von  $\{111\}$ -Gleitebenen typische Struktur [Laa97]. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist die Verspannung entlang einer Zwillingsgrenze.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Spannungsbilder besteht in der Annahme, dass die kurzreichweitigen stark ausgeprägten Spannungen in WJ1 durch ein starkes Anhaften an der Ampulle noch während einer relativ späten Phase des Abkühlens nach der Züchtung entstehen, während die langreichweitigen Spannungen entlang von Versetzungen in WJ9 und WJ12 während der Züchtung oder einer relativ frühen Abkühlphase induziert werden. Das weitgehende Fehlen von kurzreichweitigen Verspannungen in WJ12 lässt sich damit auf einen verringerten Wandkontakt bei einer rauen Ampullenoberfläche zurückführen.

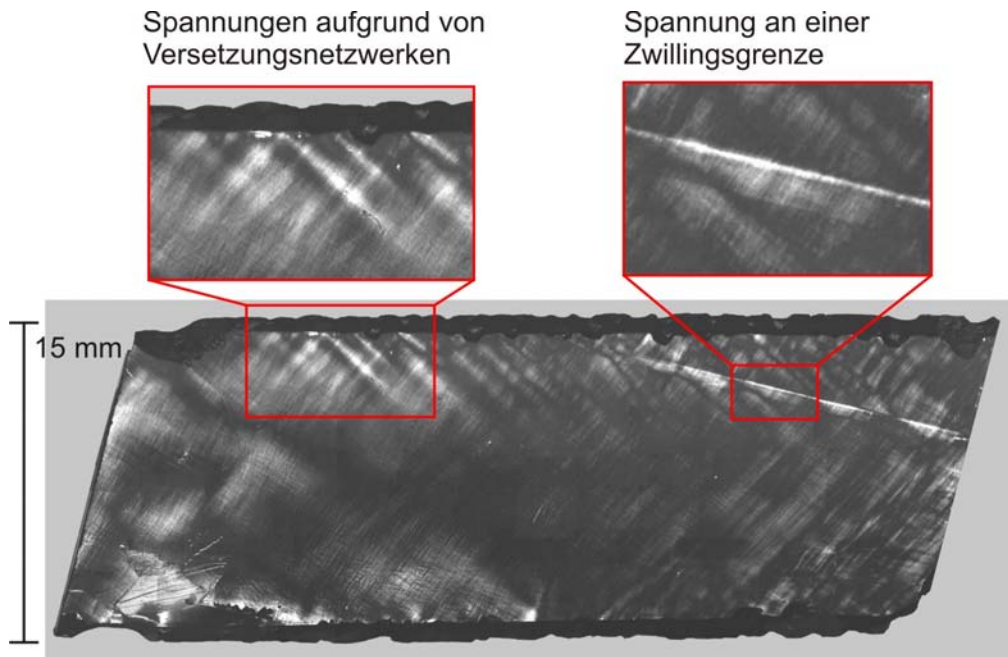


Abb. 6.24 Spannungsdoppelbrechung an CdTe:V (WJ12) in sandgestrahlter Ampulle nach dem VB-Verfahren gezüchtet.

## 7 Elektrische und optische Charakterisierung

Der photorefraktive Effekt beruht auf der optischen Anregung von Ladungsträgern an Defektzentren, deren Umverteilung und Wiedereinfang in Ladungsträgerfallen. Die photorefraktive Empfindlichkeit eines Kristalls wird daher entscheidend durch das Vorhandensein geeigneter Störstellen sensibilisiert. Um den genauen Wirkungsmechanismus des photorefraktiven Effektes zu verstehen bzw. zu optimieren ist daher eine möglichst genaue Kenntnis der beteiligten Störstellen notwendig. Die Identifikation von Defekten und die Analyse ihres optischen Verhaltens ist Inhalt dieses Kapitels.

Durch Widerstandsmessungen mittels **TDCM** (**T**ime **D**ependent **C**harge **M**easurement) werden zunächst in Abschnitt 7.1 die gezüchteten Kristalle auf die, für photorefraktives Verhalten unerlässliche Hochohmigkeit hin untersucht und durch Kompensationsberechnungen Rückschlüsse auf die für die Hochohmigkeit verantwortlichen Störstellen gezogen.

Die **PL-** (**P**hotolumineszenz) Messungen in Abschnitt 7.2 geben Aufschluss über optische Rekombinationsübergänge an Defekten nach einer optischen Überbandanregung.

Die energetische Lage von Störstellen in der Bandlücke sowie deren thermische Wirkungsquerschnitte werden in Abschnitt 7.3 durch **PICTS** (**P**hotoinduced **C**urrent **T**ransient **S**pectroscopy) untersucht.

Die in Abschnitt 7.4 dargestellten **ESR-** (**E**lektronen **S**pin **R**esonanz) Messungen geben Aufschluss über die Struktur eines Defektes, d.h. über die Einbaugeometrie und den Ladungszustand eines bestimmten Dotierstoffatoms im Wirtsgitter.

Durch **Infrarotabsorptionsmessungen** in Abschnitt 7.5 wird zum einen der Absorptionskoeffizient bei den zur Zweiwellenmischung verwendeten Wellenlängen bestimmt. Zum anderen gibt die Lage der Absorptionsbanden in Abhängigkeit des Zinkgehaltes Aufschlüsse über die Art (Kristallfeld-, Intervalenztransfer-, Ladungstransfer- Übergang) der optischen Übergänge.

## 7.1 Widerstandsmessungen, TDCM

Wie in Kapitel 3.3 anhand von Kompensationsberechnungen gezeigt wurde erhält man durch die Dotierung von CdTe bzw. (Cd,Zn)Te mit Vanadium in ausreichender Konzentration hochohmiges Material mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von  $10^{10} \Omega\text{cm}$  durch die Kompensation flacher Verunreinigungsstörstellen. Mittels TDCM [SWJ91], [Eic96] lässt sich die Widerstandsverteilung einer hochohmigen Probe ( $\rho > 10^6 \Omega\text{cm}$ ) mit einer Ortsauflösung von ca.  $1 \text{ mm}^2$  an planparallelen Kristallscheiben bestimmen.

- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:V$

Abb. 7.1 zeigt typische Widerstandsverteilungen an Längsschnitten aus der Züchtung WJ6 und WJ12.

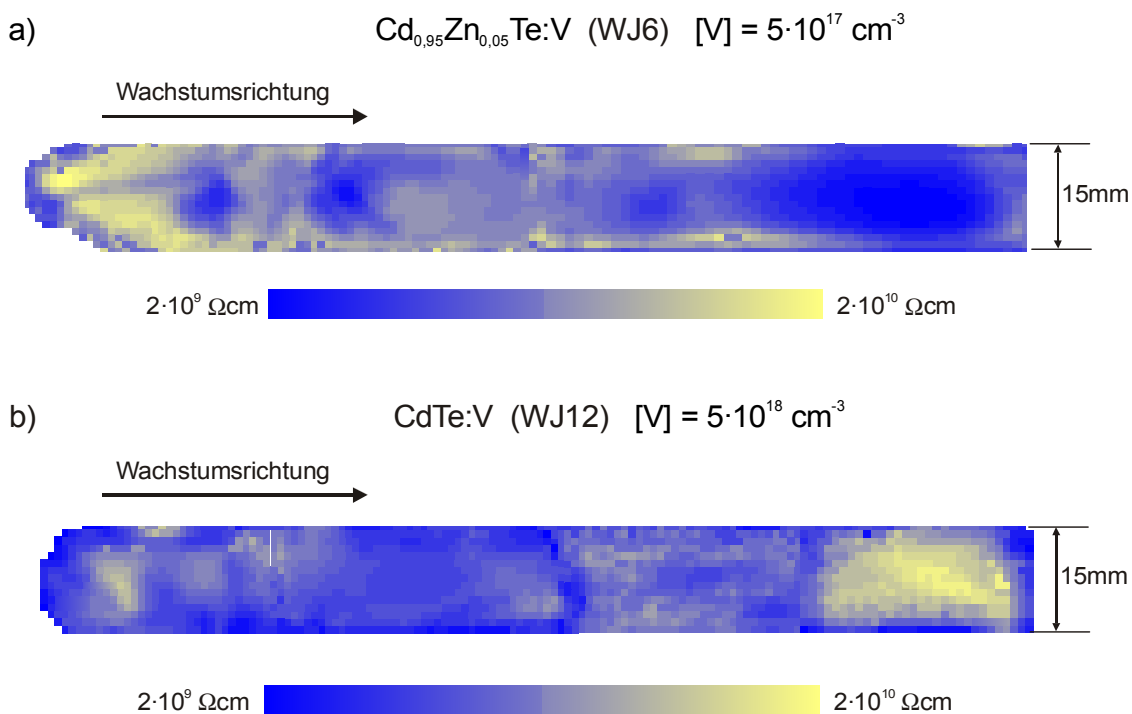


Abb. 7.1 TDCM-Widerstandsmapping

a)  $\text{CdTe}:V$  (WJ12) Vanadiumeinwaage  $[V] = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

b)  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:V$  (WJ6) Vanadiumeinwaage  $[V] = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Beide Kristalle zeigen spezifische Widerstände im Bereich von  $2 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$  bis  $2 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ . Im vorderen Züchtungsbereich der „first to freeze zone“ lässt sich in beiden Fällen ein erhöhter

Widerstand feststellen. Da sich bei Züchtungsbeginn bei stöchiometrischer Einwaage, aufgrund des hohen Cd-Partialdampfdruckes (vgl. Abb. 6.15) in der Schmelze ein leichter Te-Überschuss befindet, könnte dies durch die Ausbildung von Te-Antisitedefekten ( $\text{Te}_{\text{Cd}}$ ), die mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,7 eV im mittleren Bereich der Bandlücke liegen, erklärt werden. Die geringere kristalline Perfektion in diesem Bereich lässt aber auch andere strukturelle Defekte sowie die Anlagerung von Verunreinigungen an Korngrenzen, als mögliche Ursache vermuten.

Nach einem mehr oder weniger homogenen Mittelbereich zeigt sich im letztem Viertel der Züchtung ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Während der (Cd,Zn)Te:V Züchtungskörper WJ6 hier einen relativ geringen spezifischen Widerstand aufweist zeigt die CdTe:V Züchtung WJ12 hier einen deutlichen Widerstandsanstieg. Die EDX- und AAS-Messungen an WJ6 (Abb. 6.17c) zeigen in diesem Bereich eine erhöhte Zn-Konzentration, was aufgrund des damit verbundenen vergrößerten Bandabstandes einen erhöhten Widerstand erwarten ließe. Die deutliche Antikorrelation mit der Zinkkonzentration legt die Vermutung nahe, dass es hier zu einer verstärkten Ausbildung von V-Zn-Komplexen kommt, wodurch die zur Kompensation zu Verfügung stehende  $V_{\text{Cd}}$ -Konzentration vermindert wird.

Die Vanadiumkonzentration steigt in beiden Züchtungen, wie die AAS-Messungen (Abb. 6.18 c,d) zeigen, zum Züchtungsende stark an. Im Fall der CdTe:V-Züchtung WJ12 kann damit der erhöhte Widerstand im Endbereich verstanden werden. Die Segregationskoeffizienten typischer akzeptorbildender Verunreinigungen wie Na, Cu, Ag, Au oder N sind, wie der von Vanadium, deutlich kleiner als eins [Cap94] und reichern sich daher ebenfalls am Züchtungsende an. Da die Vanadiumkonzentration in der Züchtung WJ6 um etwa eine Größenordnung geringer ist als in WJ12 tritt der Einfluss der flachen Akzeptoren hier deutlicher zu Tage. In Abb. 7.2 ist der berechnete spezifische Widerstand für Konzentrationen des tiefen Donators entsprechend der gemessenen V-Konzentrationen im Endbereich ( $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in WJ6 und  $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in WJ12) in Abhängigkeit der Konzentration eines flachen Akzeptors aufgetragen. Für die Konzentration flacher Donatoren wurde ein typischer Wert von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Man erkennt, dass der gemessene spezifische Widerstand von  $1 \cdot 10^9 \Omega \text{ cm}$  in WJ6 bzw.  $1 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$  in WJ12 bei etwa der gleichen Konzentration an flachen Akzeptoren, wie sie aufgrund der identischen Reinheit des Ausgangsmaterials vorliegen sollte, liegt. Der unterschiedliche spezifische Widerstand im Endbereich der beiden Züchtungen lässt sich also auf die unterschiedliche Vanadiumkonzentration zurückführen.

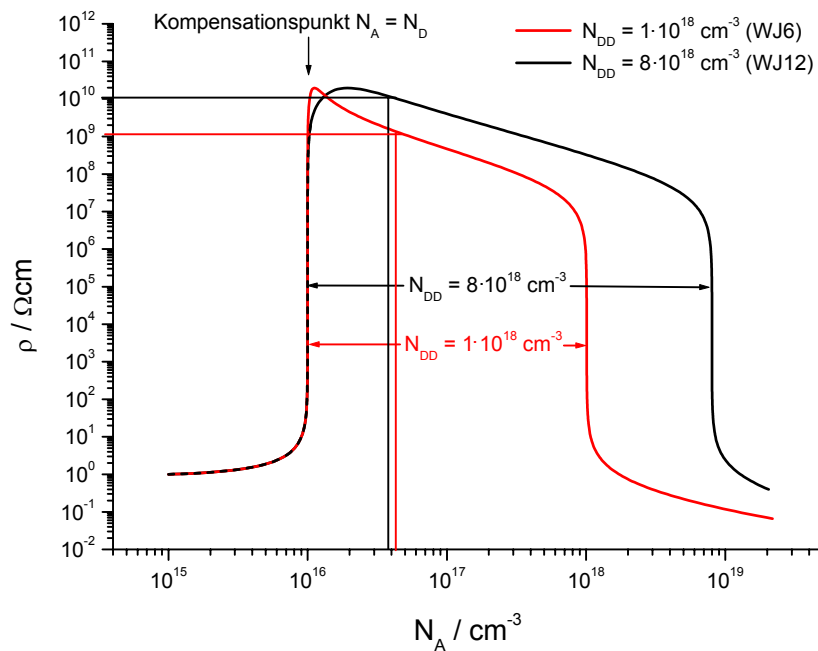


Abb. 7.2 Berechneter spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Konzentration flacher Akzeptoren für Konzentrationen des tiefen Donators ( $E_{DD} = 0,67 \text{ eV}$ ) von  $N_{DD} = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $N_{DD} = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  entsprechend der gemessenen  $V$ -Konzentrationen im Endbereich der Züchtungskörper WJ6 und WJ12.

Der axiale Widerstandsverlauf der Züchtungen mit einer extrem geringen Dotierstoffzugabe von  $[V] = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (WJ7, WJ8, WJ9) ist in Abb. 7.3 dargestellt. Lediglich die nach dem horizontalen Bridgmanverfahren durchgeführte CdTe:V Züchtung WJ8 lässt über die gesamte Länge einen hohen d.h. mittels TDCM messbaren Widerstand erkennen. Der nach dem gleichen Verfahren gezüchtete (Cd,Zn)Te-Mischkristall WJ9 zeigt etwa in der Mitte der Züchtung einen einige Millimeter breiten Bereich in dem der Widerstand sprunghaft auf ca.  $2 \cdot 10^9 \text{ Ωcm}$  ansteigt. Ein Umschlag des Leitungstyps in diesem Bereich lässt sich nicht beobachten, so dass hier eher von einer Konzentrationsfluktuation des Vanadium als von einer systematischen Segregation ausgegangen werden muss. Der nach dem vertikalen Bridgmanverfahren gezüchtete Mischkristall WJ7 zeigt im letzten Viertel einen systematischen Widerstandsanstieg um eine Größenordnung von ca.  $3 \cdot 10^8 \text{ Ωcm}$  auf  $3 \cdot 10^9 \text{ Ωcm}$ , welche durch die Segregation von Vanadium erklärbar ist. Vor diesem Bereich ist eine extrem inhomogene Widerstandsverteilung zu erkennen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Konzentration des kompensierenden V-Donators hier in etwa der gleichen Konzentration vorliegt wie die zu kompensierenden flachen Störstellen und daher, wie aus Abb. 7.2 ersichtlich, keine stabile Kompensation mehr erreicht wird und bereits eine kleinen Konzentrationsschwankung eine sprunghafte Widerstandsänderung um Größenordnungen verursachen kann.



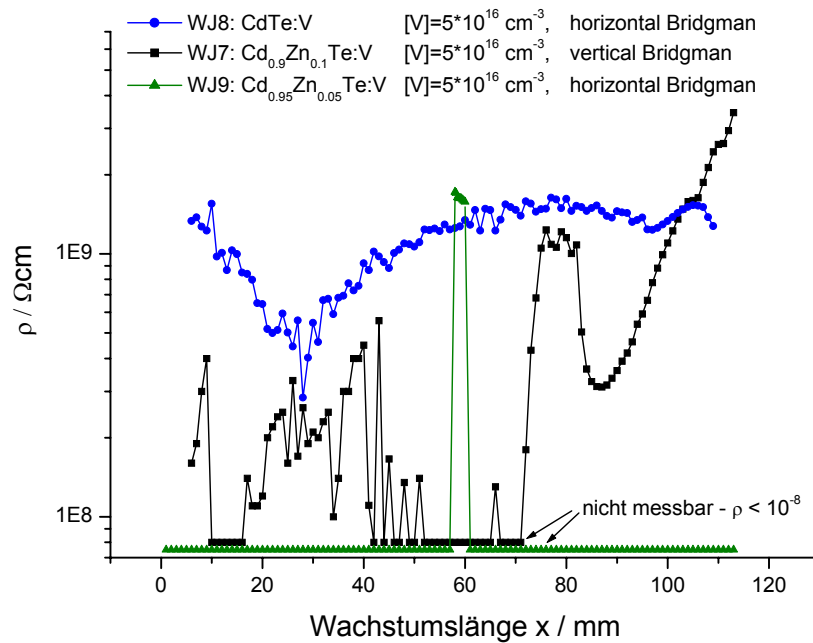


Abb. 7.3 Axialer Widerstandsverlauf der Züchtungen mit einer Vanadiumeinwaage von  $[V] = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Dass die Zugabe von Zink den Widerstand im Vergleich zu reinem CdTe:V nicht erhöht, wie aufgrund der Vergrößerung des Bandabstandes zu erwarten wäre, sondern verringert, unterstützt die bereits oben gemachte Annahme, dass es hier zur Ausbildung von V-Zn-Komplexen, und damit zu einer effektiven Verringerung der Konzentration des V-Donators kommt.

- **CdTe:V:As**

Die mit Vanadium und Arsen kodotierte Züchtung lässt, wie Abb. 7.4 zeigt, zu Beginn der Züchtung einen ca. 4 cm langen hochohmigen Bereich erkennen. Im weiteren Verlauf zeigt sich dann ein mittels TDCM nicht mehr messbarer niederohmiger Verlauf. Das Inset in Abb. 7.4 zeigt die chemische Analyse der Dotierstoffe bzw. Verunreinigungen mittels LIMS sowohl an einer Probe aus dem hochohmigen als auch an einer aus dem niederohmigen Bereich. Während die hochohmige Probe etwa die gleiche Vanadium- wie Arsenkonzentration von 0,35 bzw.  $0,38 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aufweist, ist in der niederohmigen Probe die As-Konzentration mit  $2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  etwa drei mal so hoch wie die V-Konzentration mit  $0,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Es ist hier also gelungen Arsen in ausreichender Konzentration einzubauen um das Fermi-niveau nach

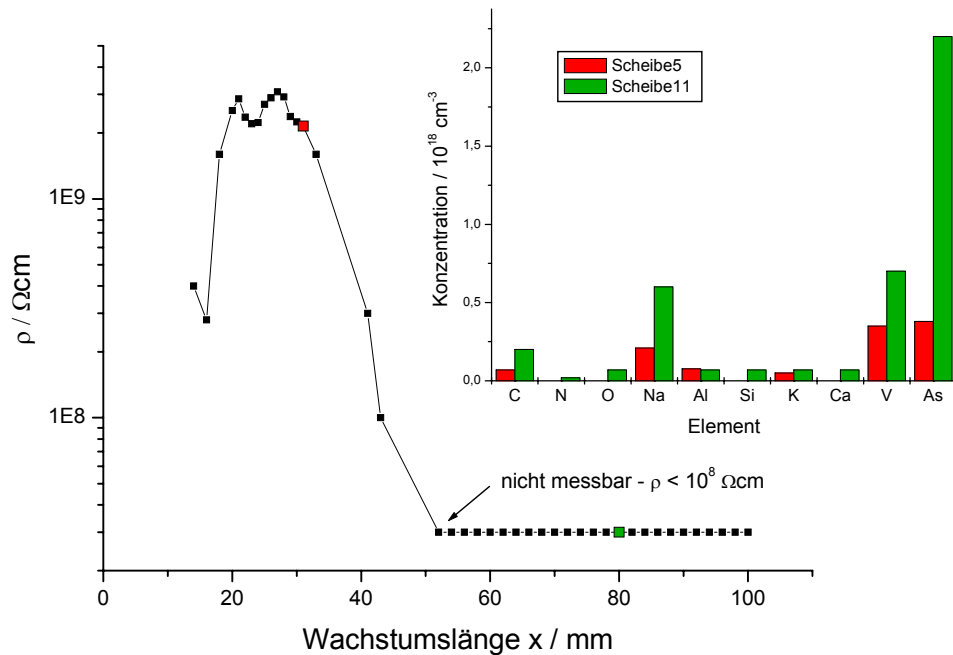


Abb. 7.4 Verlauf des spezifischen Widerstands  $\rho$  in der kodotierten CdTe:V:As Züchtung WJ10. Zusätzlich ist die chemische Analyse mittels LIMS an einer hochohmigen Probe (Scheibe 5, rot) und an einer niederohmigen Probe (Scheibe 11, grün) gezeigt.

unten zu ziehen und trotz Vanadiumdotierung in einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  in der Einwaage niederohmiges Material zu erhalten.

Abgesehen von den Dotierstoffen V und As zeigt die chemische Analyse auch eine erhebliche Verunreinigung insbesondere mit Natrium dessen Konzentration beinahe die des Vanadium erreicht. Bis auf Aluminium, das einen Segregationskoeffizienten von  $k^{\text{Al}} > 1$  [Cap94] hat zeigen alle anderen Verunreinigungen entsprechend ihrem Segregationskoeffizient kleiner eins eine Anreicherung im hinteren Züchtungsbereich. Aber auch bereits im vorderen hochohmigen Züchtungsbereich liegt die Gesamtkonzentration an Akzeptoren bildender Verunreinigungen (As, Na, K, C) höher als die Vanadiumkonzentration. Um die trotzdem in diesem Bereich beobachtete Hochohmigkeit zu erklären muss man entweder davon ausgehen, dass nicht sämtliche Verunreinigungen elektrisch aktiv eingebaut werden, oder dass zusätzlich zu Vanadium ein intrinsischer Defekt wie z. B. der Tellurantisitedefekt  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  oder Cadmium auf Zwischengitterplatz  $\text{Cd}_i$  einen wesentlichen Beitrag an der Kompensation leisten.

## 7.2 Photolumineszenz

Durch die spektrale Emissionsverteilung, die durch eine optische Anregung hervorgerufen wird – die Photolumineszenz – können in erster Linie Informationen über die energetische Lage flacher Störstellen und deren Wechselwirkung mit dem Gitter gewonnen werden. Die Anregung erfolgte hier mit einem Ar-Ionen Laser bei einer Wellenlänge von 488 nm, so dass auch bei hohem Zinkgehalt noch eine Überbandanregung gewährleistet ist. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen bei einer Temperatur von ca. 4K. Von besonderem Interesse ist hier der Einfluss des Zinks auf die Störstellenniveaus.

- *Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:V*

Die PL-Spektren der CdTe:V und (Cd,Zn)Te:V Kristalle (Abb. 7.5-7.8) zeigen im exzitonschen Bereich eine intensive Lumineszenzlinie. Diese weist auf die Rekombination eines an einen neutralen Kupfer- oder Natriumakzeptor gebundenen Exzitons ( $A^0, X$ ) hin [MPS84, Sta91]. Da sich in der chemischen Analyse mittels LSMS<sup>1</sup> lediglich Na und kein Cu nachweisen ließ, wird diese Lumineszenzlinie dem ( $A^0, X$ ),Na zugeordnet.

Die energetische Lage des Na-gebundenen Exzitons in (Cd,Zn)Te Mischkristallen wird von STADLER [Sta95] mit 17 meV unterhalb der Valenzbandkante angegeben. Dieser Peak lässt daher zur Bestimmung des Bandabstandes gemäß

$$E_g = E_{(A^0, X), Na} + 17 \text{ meV} \quad (7.1)$$

verwenden. In CdTe:V (Abb. 7.5) liegt der ( $A^0, X$ ),Na Peak bei 1,589 eV, was einem Bandabstand von 1,606 eV entspricht.

Das PL-Spektrum des nach dem horizontalen Bridgmanverfahren gezüchteten CdTe:V Kristalls (Abb. 7.5) zeigt eine charakteristische PL-Emission bei 1,556 eV mit zwei zugehörigen Phononenrepliken bei 1,535 eV und 1,514 eV, die typisch für die Dotierung mit Vanadium ist. Eine theoretische Anpassung der Linien durch eine Poissonverteilung von Gaußkurven nach STADLER et al. [SHA95] ergibt eine Nullphononlinie (ZPL) bei 1,556 eV, eine Phononenenergie  $dE$  von 21 meV und einen Huang-Rhys-Kopplungsparameter  $S$  von 0,3. Eine genaue Identifikation der Linie ist bisher nicht gelungen. Sie lässt sich aber, da sie nur in vanadiumdotiertem Material beobachtet wird, auf die Dotierung zurückführen [Laa97, JLK97, BIK97]. Im Defektbereich (unterhalb 1,5 eV) lässt sich nur eine extrem intensitätsschwache breite Lumineszenz bei ca. 1,43 eV beobachten. Dies wird allgemein als Hinweis auf eine gute Kristallperfektion und Reinheit angesehen .

---

<sup>1</sup> Laser Scanning Mass Spectroscopy

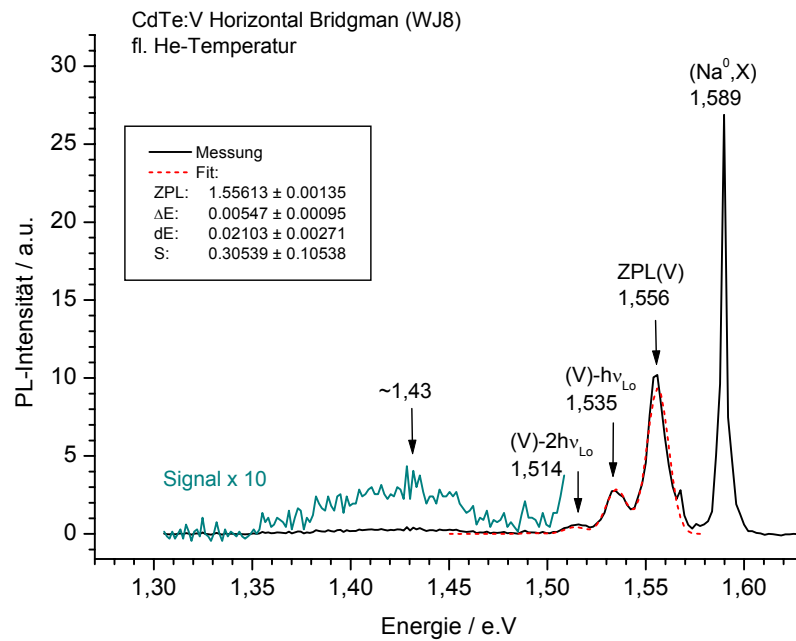


Abb. 7.5 PL-Spektrum von CdTe:V (WJ8, horizontales Bridgmanverfahren mit Dampfdruckkontrolle).

Die Photolumineszenz des  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}:\text{V}$  Kristalls WJ9 (Abb. 7.6) zeigt ein sehr ähnliches Spektrum. Die Lumineszenz des  $(\text{A}^0, \text{X}), \text{Na}$  Peaks ist aufgrund des Zinkgehaltes zu höheren Energien hin verschoben und liegt bei 1,620 eV, entsprechend einem Bandabstand von 1,637 eV. Ein Fit der Phononenrepliken der Vanadiumlumineszenz ergibt eine Nullphononlinie ZPL bei 1,554 eV, eine Phononenenergie  $dE$  von 21,6 meV und einen Huang-Rhys-Parameter  $S$  von 0,37, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert des CdTe:V-Kristalls übereinstimmt. Auffallend ist hier, dass die Vanadiumlumineszenz von der Zinkzugabe unbeeinflusst bleibt. Ein solches Verhalten von PL-Emissionslinien ist von tiefen Störstellen bekannt [SHA95]. Von SALK [Sal94] wird dieses Verhalten dadurch erklärt, dass es sich um Defekte handelt, welche auf einem Cd-Gitterplatz lokalisiert sind, also Te-Atome als nächste Nachbarn haben und daher von der (Cd,Zn)Te-Zusammensetzung unabhängig sind. Da aber die Vanadiumemissionslinie mit einem Abstand von nur ca. 50 meV von der Bandgap-Energie noch im sog. Bandkantenbereich liegt, in dem gewöhnlich Akzeptor- bzw. Donator-Bandübergänge beobachtet werden, ist diese Erklärung hier eher unwahrscheinlich. Auch von inneren Kristallfeldübergängen wäre ein derartiges Verhalten zu erwarten. Aber auch hier sind die gemessenen Energien zu groß.

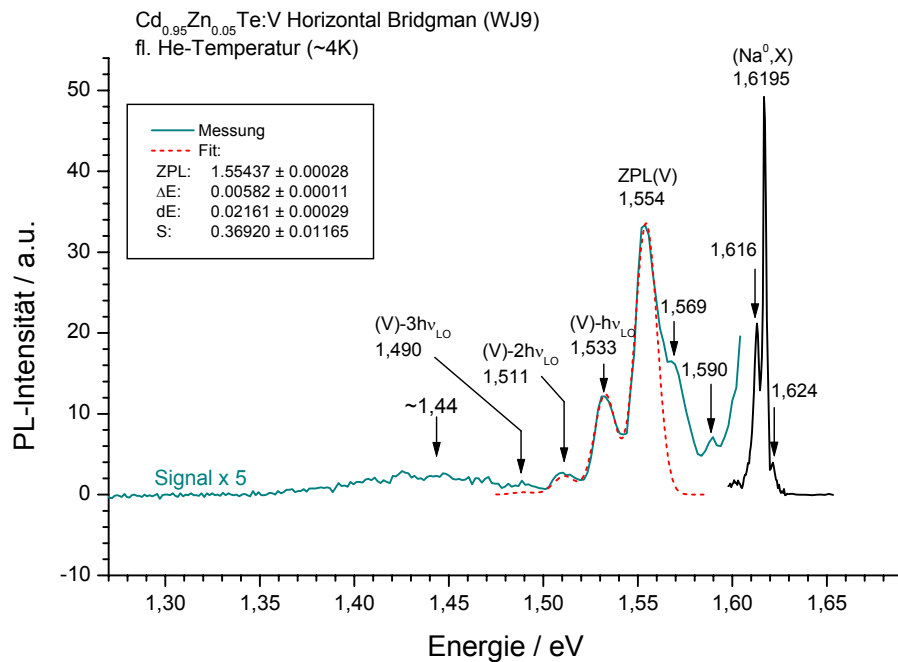


Abb. 7.6 PL-Spektrum von  $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}:\text{V}$  (WJ9, horizontales Bridgmanverfahren mit Dampfdruckkontrolle).

In den Spektren der nach dem vertikalen Bridgmanverfahren gezüchteten Kristallen lassen sich die einzelnen Phononenrepliken meistens nicht auflösen und das Spektrum zeigt stattdessen eine breite Lumineszenzbande.

Abb. 7.7 zeigt PL-Spektren aus drei verschiedenen Bereichen entlang der Wachstumsrichtung des Kristalls WJ7. Deutlich zu erkennen ist die Energieverschiebung der Peaks zu höherer Energie mit zunehmendem Zinkgehalt. Die intensive Lumineszenz im exzitonischen Bereich ist hier deutlich breiter als bei den nach dem horizontalen Bridgmanverfahren gezüchteten Kristallen und setzt sich aus mehreren einzelnen Linien zusammen. Eine der Vanadiumlumineszenz vergleichbare Struktur zeigt sich hier nur mit relativ geringer und mit zunehmendem Zn-Gehalt weiter abnehmender Intensität, aber ähnlicher durch den Huang-Rhys-Parameter  $S$  gegebenen Intensitätsverteilung. Das Verhalten bezüglich der Energieverschiebung bei unterschiedlichem Zn-Gehalt weicht allerdings, indem es dem Bandabstand folgt, von dem oben beschriebenen Verhalten ab. Es muss daher trotz der Ähnlichkeit der Struktur davon ausgegangen werden, dass es sich hier nicht um denselben V-Defekt wie in WJ8 und WJ9 handelt.

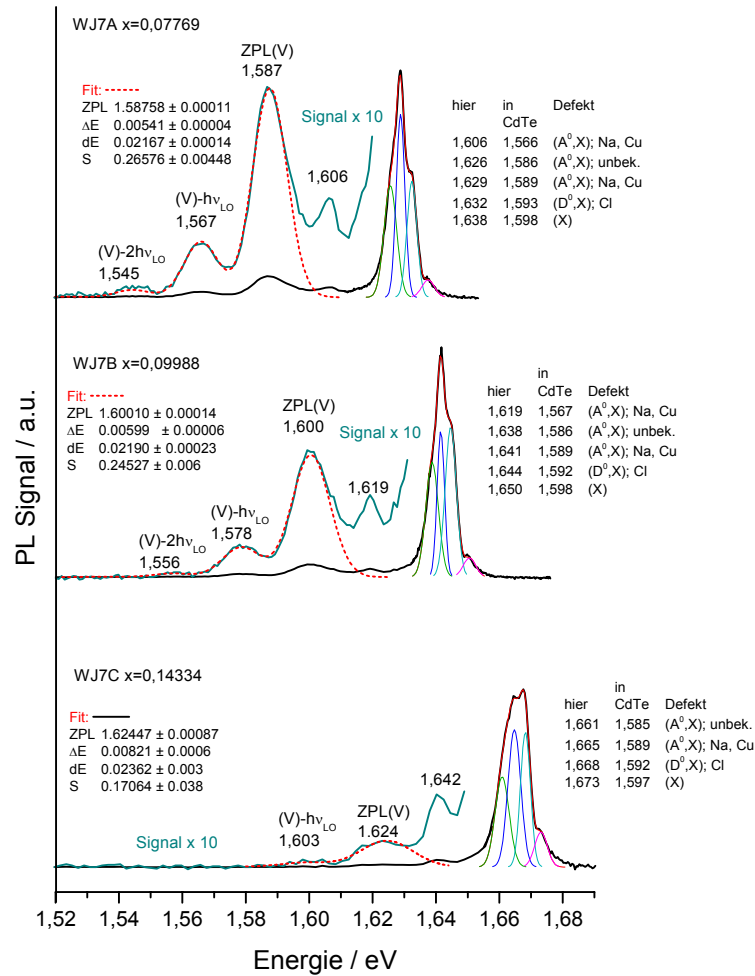


Abb. 7.7 Photolumineszenzspektren von  $Cd_{1-x}Zn_xTe:V$  Kristallen (WJ7) unterschiedlicher Zusammensetzung  $x$ .

Einen weiteren Hinweis auf zwei unterschiedliche Defekte enthält das Spektrum des Kristalls WJ12 in Abb. 7.8. Auch hier lässt sich die für V-Dotierung typische Struktur erkennen. Der Versuch den Peak bei 1,554 eV durch ein einzelnes Phononenspektrum anzufitten ergibt allerdings kein befriedigendes Resultat. Erst durch die Hinzunahme eines zweiten Defektes mit einer ZPL bei 1,540 eV und zugehörigen Phononenrepliken zeigt die theoretische Anpassung eine gute Übereinstimmung mit der Messung. Es überlagern sich in diesem Bereich also unterschiedliche Defekte. Ob beide Defekte mit der V-Dotierung in Zusammenhang stehen lässt sich nicht eindeutig feststellen.

Die sehr scharfe Linie des Akzeptor-gebundenen Exzitons (1,592 eV) sowie die Auflösbarkeit des freien Exzitons (1,602 eV) belegen die hohe Kristallperfektion dieses in sandgestrahlter Ampulle gezüchteten Kristalls.

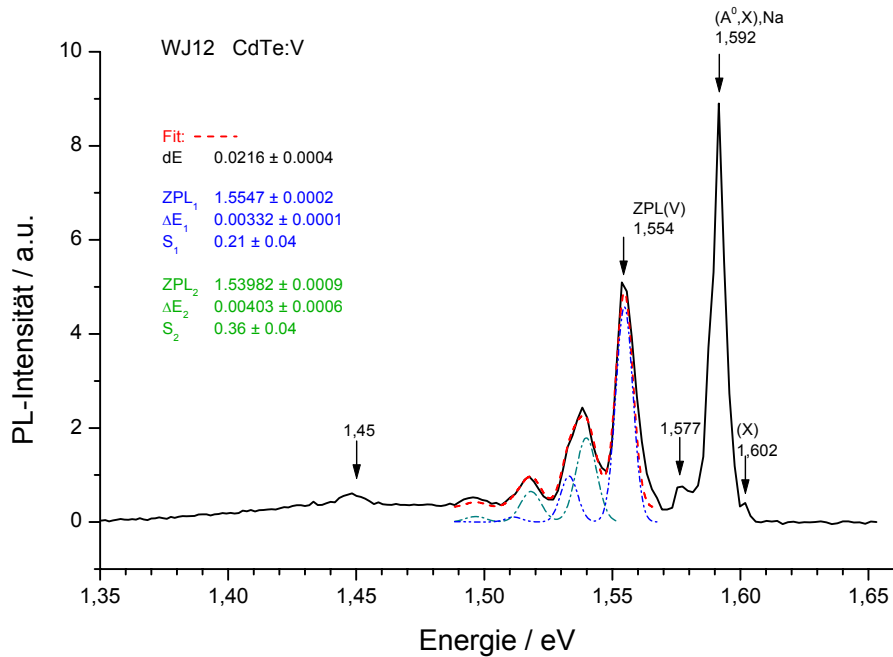


Abb. 7.8 Photolumineszenzspektrum von CdTe:V (WJ12)

Abb. 7.9 zeigt die energetische Lage der wichtigsten gemessenen Emissionslinien in Abhängigkeit des Zinkgehaltes. Der aus der  $(A^0,X),Na$  nach Gl. 7.1 berechnete Bandabstand in Abhängigkeit der Zn-Konzentration ergibt sich zu:

$$E_g = (1,608 + 0,479 \cdot x + 0,304 \cdot x^2) eV \quad (7.2)$$

wobei für den Endpunkt für ZnTe ( $x = 1$ ) der Literaturwert von 2,391 eV [RJo92] festgehalten wurde. Ein Vergleich mit Abb. 2.7 zeigt, dass der hier bestimmte Bowingparameter mit einem Wert von ca. 0,3 im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte liegt.

Für die tiefe Lumineszenz bei ca. 1,45 eV lässt sich aufgrund der geringen Intensität und großen Linienbreite keine eindeutige Zuordnung treffen. Mögliche Defekte sind das Cl-A-Zentrum oder der  $(D^0,A^0),Cu$  Übergang.

Bei den für Vanadium typischen Emissionslinien lassen sich zwei Fälle unterscheiden. In einem Fall folgen die Emissionslinien dem Bandabstand im anderen bleibt die Emissionsenergie von der Zn-Konzentration unabhängig. Es handelt sich daher um zwei unterschiedliche Defekte deren genaue Struktur noch unbekannt ist.

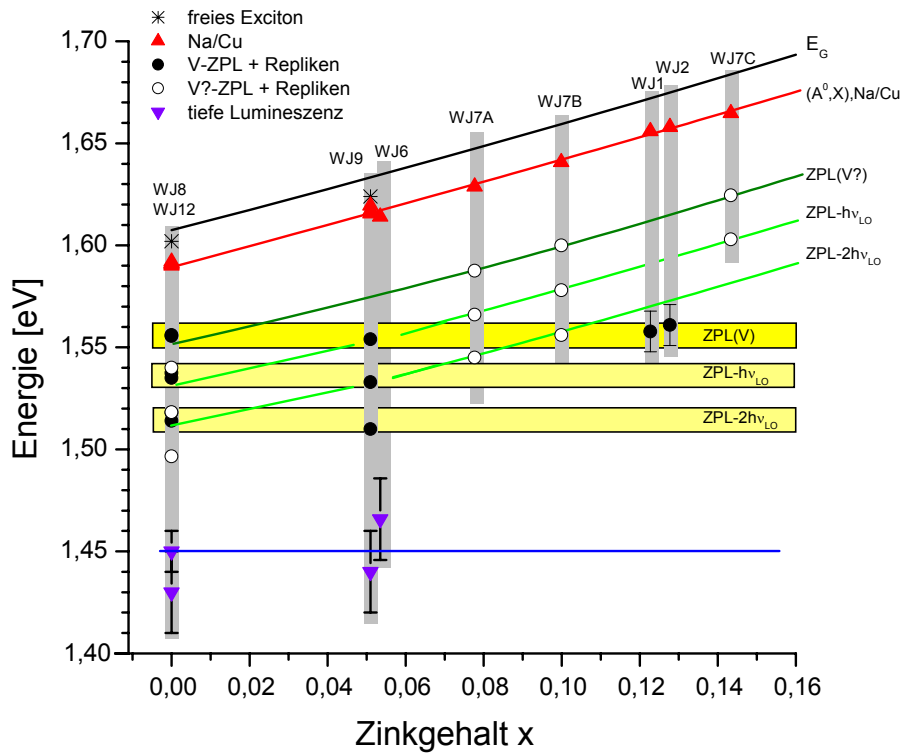


Abb. 7.9 Energetische Lage der Emissionslinien in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:V}$  und Bandabstand bei 4 K in Abhängigkeit des Zinkgehalts  $x$ .

- ***CdTe:V:As***

Die an dem V-As-kodotierten Kristall WJ10 aufgenommenen PL-Spektren sowohl aus dem niederohmigen als auch aus dem hochohmigen Bereich sind in Abb. 7.10 und Abb. 7.11 dargestellt. In beiden Fällen lässt sich die um 1,5 eV liegende sehr breite Lumineszenzbande durch ein Phononenspektrum mit einer Nullphononlinie ZPL bei 1,512 bis 1,513 eV, überlagert von einer breiten Hintergrundlumineszenz, anfitzen. MOLVA et al. [MSP83] beobachtet ein entsprechendes Phononenspektrum in As-implantiertem CdTe und ordnet sie einem Donator-Akzeptor-Paarübergang ( $D^0, A^0$ ),As mit As als Akzeptor und einem unbekanntem Donator zu. STADLER [Sta95] ordnet die Lumineszenz bei 1,512 eV der direkten Elektronenrekombination am As-Akzeptor ( $e, A^0$ ),As zu.

Während in der hochohmigen Probe eine weitere intensive Lumineszenz im exzitonischen Bereich bei 1,5845 eV zu sehen ist, lässt sich diese in der niederohmigen Probe nicht beobachten. Ein Vergleich der Intensität der As-Lumineszenz in beiden Proben zeigt eine deutlich



geringere Intensität in der hochohmigen Probe, was durch die geringere As-Konzentration (vgl. Abb. 7.4) erklärt werden kann. Damit wird bestätigt, dass sich die beobachtete Widerstandsverteilung auf den Einbau von As als flachen Akzeptor zurückführen lässt. Eine auf Vanadium zurückzuführende Lumineszenz lässt sich in beiden Fällen nicht beobachten.

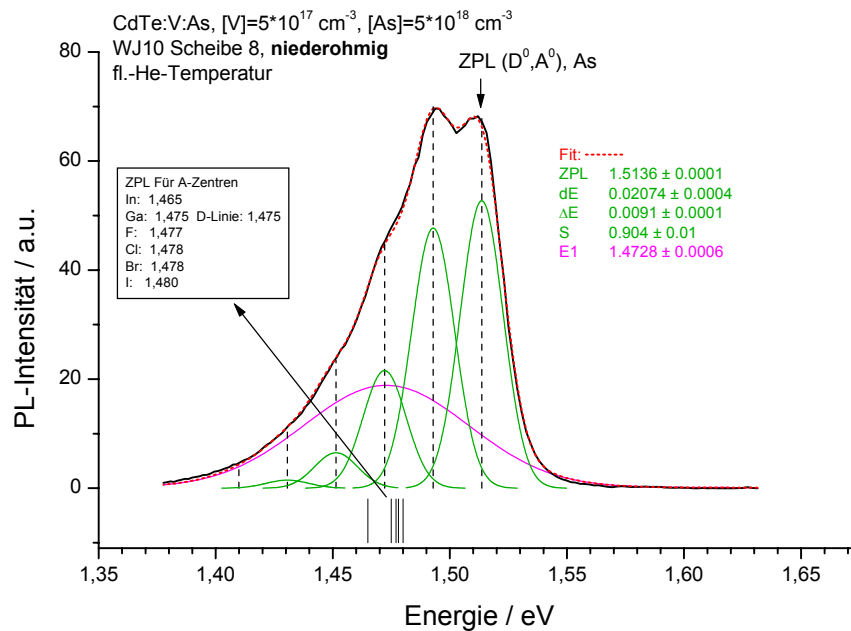


Abb. 7.10: Photolumineszenzspektrum von CdTe:V:As (WJ10, Scheibe 8), niederohmig

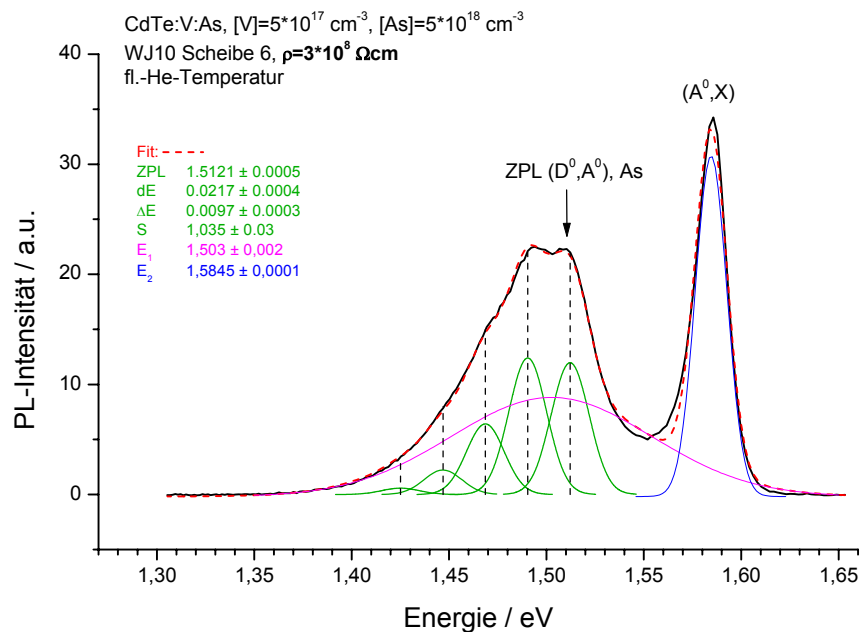


Abb. 7.11 Photolumineszenzspektrum von CdTe:V:As (WJ10, Scheibe 6), hochohmig

### 7.3 PICTS

Die Analyse tiefer Störstellen wurde mit Hilfe von PICTS durchgeführt. Hierbei wird das Abklingen des Stromflusses durch die Probe bei einer angelegten Vorspannung nach einer optischen Anregung der Ladungsträger gemessen. Aus den gemessenen Stromtransienten lassen sich als Störstellenparameter die Aktivierungsenergie  $dE$  und der thermische Wirkungsquerschnitt  $\sigma^{th}$  identifizieren. Eine ausführliche Darstellung der Theorie und der Auswertungsverfahren findet sich in [Joe94].

Der Zusammenhang zwischen den Störstellenparametern und den Relaxationszeiten  $\tau_{n/p}$  bzw. den thermischen Emissionsraten  $e_{n/p}^{th}$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$e_{n/p}^{th} = \tau_{n/p}^{-1} = FT^2 \cdot e^{-dE/kT}. \quad (7.3)$$

Aus dem Parameter  $F$  und den effektiven Massen  $m^*$  der entsprechenden Ladungsträger lässt sich der Wirkungsquerschnitt  $\sigma^{th}$  berechnen:

$$\sigma_{n/p} = \left[ \frac{m_{n/p}^*}{3k_B} \right]^{1/2} \cdot 4 \left[ \frac{\pi \hbar^2}{2m_{n/p}^* k_B} \right]^{3/2} \cdot F. \quad (7.4)$$

Abb. 7.12 zeigt das Arrheniusdiagramm der in den verschiedenen Kristallproben nachgewiesenen Störstellen, wobei das Diagramm der besseren Übersichtlichkeit halber in zwei Bereiche ( $1000 \text{ K/T} < 6$  a) und  $1000 \text{ K/T} > 6$  b) ) unterteilt ist. Die Datenpunkte im Arrheniusdiagramm sollten entsprechend Gl.(7.3) auf Geraden liegen, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie und aus dem y-Achsenabschnitt der Wirkungsquerschnitt ergibt. Häufig wird aber eine deutliche Abweichung von der Linearität besonders zu kleinen  $\tau T^2$ -Werten hin beobachtet. Zur Berechnung der Störstellenparameter wird dann nur der linear verlaufende Bereich herangezogen, was allerdings eine gewisse Subjektivität einschließt. Auch der Einfluss benachbarter bzw. überlagerter Peaks im PICTS-Spektrum kann zu einer deutlichen Abweichung der Störstellenparameter führen. Für die Aktivierungsenergien  $dE$  ergibt sich daher ein Fehler von ca.  $\pm 10\%$ . Für die thermischen Wirkungsquerschnitte  $\sigma^{th}$  lässt sich aufgrund der exponentiellen Bestimmungsgleichung bestenfalls eine Abschätzung der Größenordnung angeben. Wirkungsquerschnitten deutlich größer als  $10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ , wie sie häufig besonders bei sehr tiefen Störstellen beobachtet werden, kann dabei keine direkte physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Häufig wird dies auf eine thermische Aktivierung des Wirkungsquerschnittes der Form

$$\sigma^{th} = \sigma_{\infty}^{th} e^{-E_B/kT}, \quad (7.5)$$

zurückgeführt [KSc91, HLa77] wobei  $\sigma_\infty^{th}$  der begrenzende Wert von  $\sigma^{th}$  für  $T \rightarrow \infty$  und  $E_B$  die zugehörige Aktivierungsenergie bezeichnet.

Aufgrund der relativ großen Fehlerwerte scheint die charakteristische Lage im Arrheniusdiagramm besser geeignet als die Parameterwerte, um die einzelnen Störstellen zu vergleichen. In Tabelle 7.1 sind die Störstellenparameter der mittels PICTS nachgewiesenen Störstellen zusammengefasst und in Tabelle 7.2 zur besseren Vergleichbarkeit nochmals gegenüber gestellt. Es lassen sich hierbei mehrere Gruppen von Störstellen unterscheiden. Eine genaue Zuordnung der gemessenen Werte zu einer speziellen Defektstruktur ist mittels PICTS nicht möglich. Es soll aber dennoch versucht werden anhand von Literaturdaten (vgl. auch Abb. 2.8) einige Anhaltspunkte zur Zuordnung zu geben. Auch die in Tabelle 7.1 getroffenen Zuordnungen sind nur als Anhaltspunkte und nicht als gesicherte Ergebnisse zu betrachten.

Die Störstellengruppe A lässt sich ausschließlich in den beiden mittels des horizontalen Bridgmanverfahren unter Dampfdruckkontrolle gezüchteten Kristallen nachweisen. Ein Zusammenhang mit einem Cd-Überschuss bzw. -Mangel aufgrund eines nicht ganz optimalen Cd-Dampfdruckes scheint daher plausibel. Ein Energieniveau im Bereich 0,8 - 0,9 eV wird zwar häufig beobachtet [KS91], eine eindeutige Identifizierung ist bisher aber nicht gelungen. Als eine mögliche Defektstruktur gilt der Tellur Antisite Defekt  $\text{Te}_{\text{Cd}}$  [MHS93b].

Die Störstelle B besitzt mit 0,94 eV eine Aktivierungsenergie, die gewöhnlich dem Vanadium auf Cadmiumplatz  $\text{V}_{\text{Cd}}$  zugeordnet wird. Erstaunlicherweise konnte diese Störstelle allerdings ausschließlich in der Züchtung WJ9 nachgewiesen werden, was es fraglich erscheinen lässt ob sie wirklich auf Vanadium, das ja in allen Züchtungen enthalten ist, zurückzuführen ist.

Die Gruppe C besteht vermutlich aus zwei unterschiedlichen Störstellen C1 und C2, was auch durch das Vorhandensein beider Störstellen in den Züchtungen WJ6 und WJ8 nahegelegt wird. Bei WJ9 liegt die Störstelle im Arrheniusdiagramm zwischen den Gruppen C1 und C2 so dass eine genaue Zuordnung schwierig ist. Die Energie der Störstelle C1 von ca. 0,67 eV, ergänzt sich mit Störstelle B in etwa zum Bandabstand. Dies legt nahe, dass es sich hierbei um den jeweils entgegengesetzten Umladungsprozess der  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{2+}$  Zustände handelt. Bei welcher der Störstellen es sich um die Ionisierung, also  $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ , und bei welcher um die Deionisierung  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$  handelt, lässt sich aus den PICTS-Messungen nicht ablesen. Da die Probe WJ9 als Einzige niederohmig ist, ist es zumindest plausibel, dass das Fermi-niveau hier näher am Valenz- oder Leitungsband (der Leitungstyp ließ sich nicht eindeutig bestimmen) liegt und damit ein anderer Ladungszustand der V-Ionen vorliegt. Der Kristall WJ12 zeigt im Bereich der Störstellen A - C eine Reihe kleiner Peaks in den PICTS-Spektren, die sich aufgrund relativ starken Rauschens nicht exakt auswerten lassen. Es lässt sich daher nicht mit Sicherheit ausschließen, dass eine der Störstellen A, B oder C auch hier vorhanden ist.

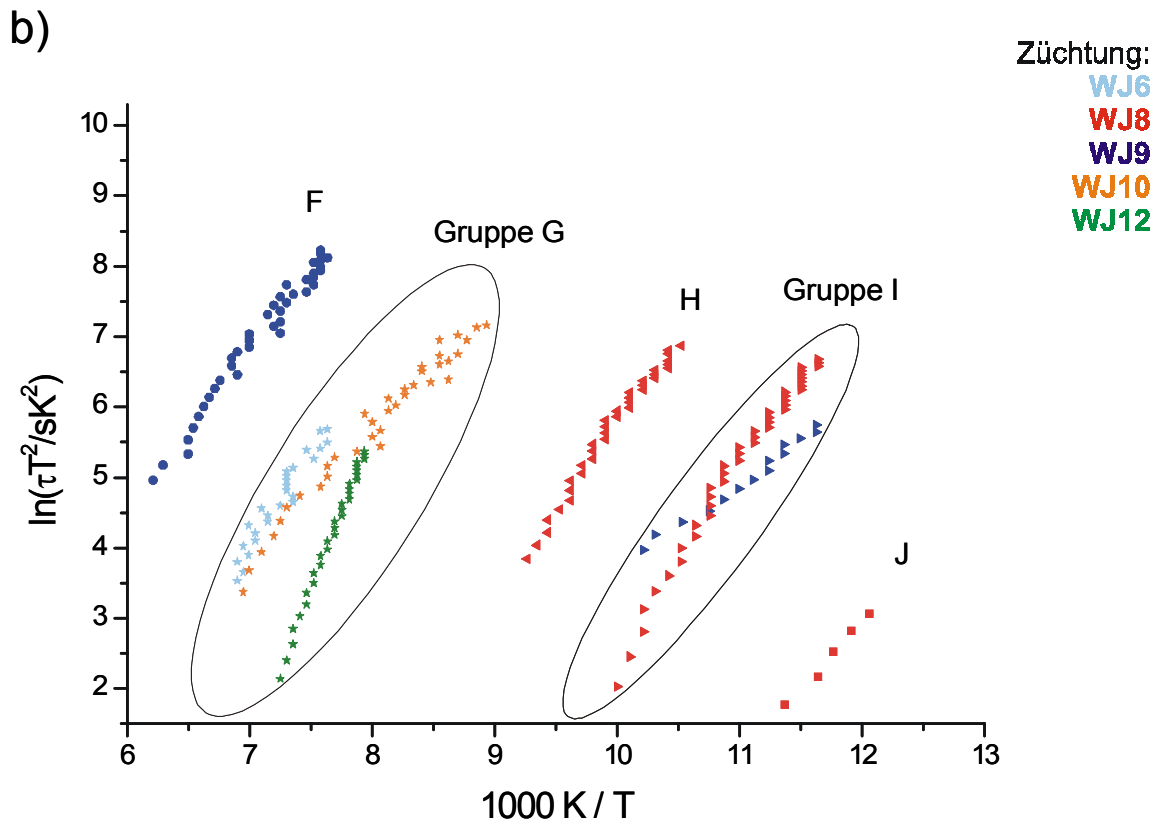
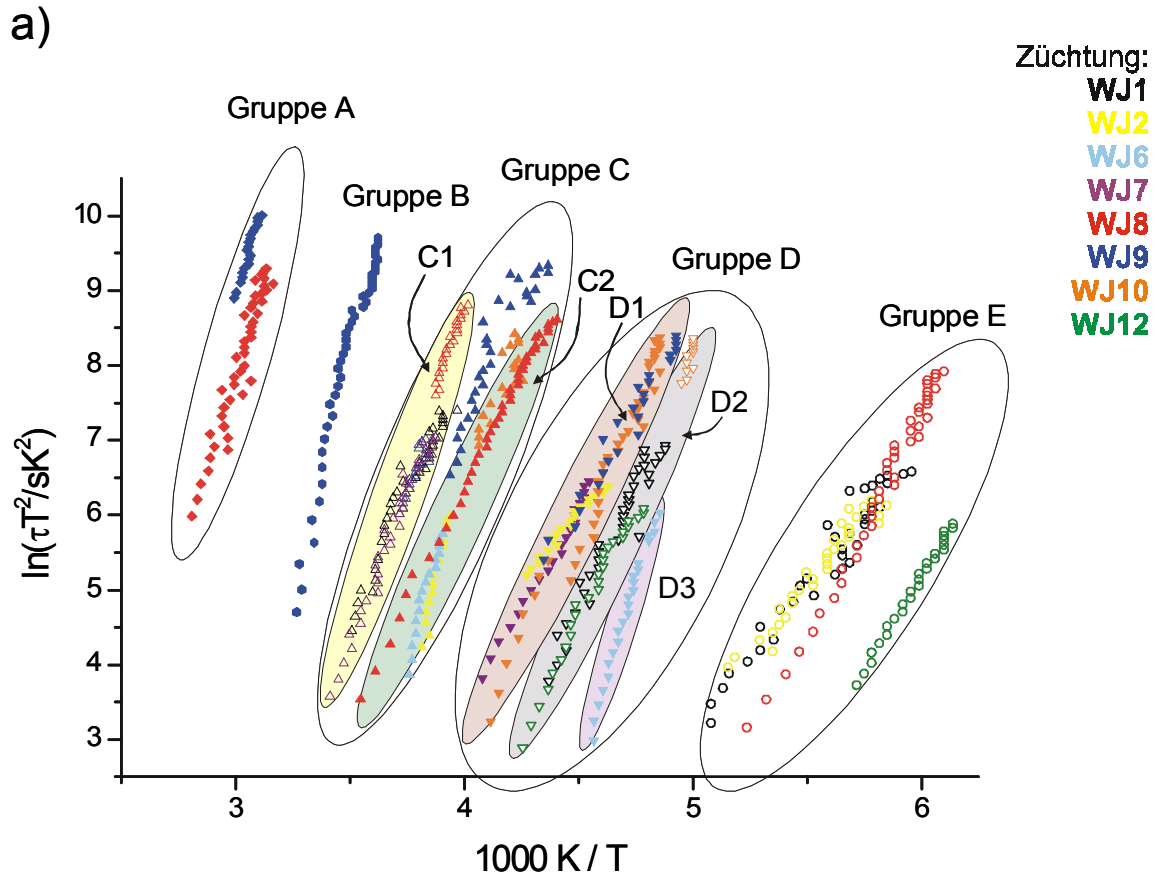


Abb. 7.12 Arrheniusdiagramm der mittels PICTS nachgewiesenen Störstellen.  
a) für den Bereich  $1000K/T < 6$ , b) für den Bereich  $1000K/T > 6$   
gleiche Symbole geben Störstellen vermutlich gleichen Ursprungs an,  
die Farben stehen für die unterschiedlichen Züchtungen

Tabelle 7.1 Mit PICTS ermittelte Störstellenparameter

Kristall	Material	Bezeichnung	dE/eV	log $\sigma/cm^2$	mögliche Zuordnung
WJ1	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	C1	0,67	-12	E <sub>VB</sub> +V <sup>2+/3+</sup> [5]
		D2	0,47	-12	V-(Me-)Komplex [6]
		E	0,33	-14	$\bar{v}_{Cd}^{2-}$ [7], [11]
WJ2	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	C2	1,15	-2	Cd <sub>i</sub> <sup>2+</sup> [8]
		D1	0,30	-15	V-(Me-)Komplex [6]
		E	0,36	-13	$\bar{v}_{Cd}^{2-}$ [7], [11]
WJ6	Cd <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	C1	0,60	-12	E <sub>VB</sub> +V <sup>2+/3+</sup> [5]
		C2	0,98	-4	Cd <sub>i</sub> <sup>2+</sup> [8]
		D3	0,86 – 0,95	-2 - -1	V-(Me-)Komplex [6]
		G	0,23	-15	Ag, Au, Cu [9,11]
WJ7	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	C1	0,67	-11	E <sub>VB</sub> +V <sup>2+/3+</sup> [5]
		D1	0,46	-13	V-(Me-)Komplex [6]
WJ8	CdTe:V [V]=5·10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	A	0,86	-11	Te <sub>Cd</sub> [3,4]
		C1	0,74	-10	E <sub>VB</sub> +V <sup>2+/3+</sup> [5]
		C2	0,52-0,62	-12 - -13	Cd <sub>i</sub> <sup>2+</sup> [8]
		E	0,50	-9	$\bar{v}_{Cd}^{2-}$ [7], [11]
		H	0,22	-12	Ag, Au, Cu [9,11]
		I	0,25	-9	Ag, Au, Cu [9,11]
		J	0,19	-11	Ag, Au, Cu [9,11]
WJ9	Cd <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	A	0,875	-12	Te <sub>Cd</sub>
		B	0,94 (0,87-1,14)	-8	E <sub>LB</sub> -V <sup>2+/3+</sup> [1,2]
		C	0,54(-13)-0,76	-13 - -9	E <sub>VB</sub> +V <sup>2+/3+</sup> [5]
		D1	0,45	-14	V-(Me-)Komplex [6]
		F	0,22	-16	Ag, Au, Cu [9,11]
		I	0,12	-16	Ag, Au, Cu [9,11]
WJ10	CdTe:V:As [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> [As]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> $\rho=10^9 \Omega cm$ :	C2	0,5 - 0,7	-14	Cd <sub>i</sub> <sup>2+</sup> [8]
		D1	0,65	-9	V-(Me-)Komplex [6]
		D2	0,79	-5	V-(Me-)Komplex [6]
		G	0,16	-15	As?[10] Ag, Au, Cu [9,11]
WJ12	CdTe:V [V]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	D2	0,55	-11	V-(Me-)Komplex [6]
		E	0,43-0,49	-10	$\bar{v}_{Cd}^{2-}$ [7], [11]
		G	0,396	-7	Ag, Au, Cu, Fe [9,11]

Literaturquellen:  
 [1]=[BZM95], [2]=[ZDM99], [3]=[MHS93b], [4]=[KSc91], [5]=[RAC94], [6]=[MHC93], [7]=[MHS93],  
 [8]=[HSi92], [9]=[MHK92], [10]=[MSP83], [11]=[Cap94]

Tabelle 7.2 Übersicht über die nachgewiesenen Störstellen

Probe	Störstellen												
	A	B	C1	C2	D1	D2	D3	E	F	G	H	I	J
WJ1	-	-	0,67	-	-	0,47	-	0,33	-	-	-	-	-
WJ2	-	-	-	1,15	0,30	-	-	0,36	-	-	-	-	-
WJ6	-	-	0,60	0,98	-	-	0,86 – 0,95	-	-	0,23	-	-	-
WJ7	-	-	0,67	-	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-
WJ8	0,86	-	0,74	0,52- 0,62	-	-	-	0,50	-	-	0,22	0,25	0,19
WJ9	0,875	0,94	0,54-0,76		0,45	-	-	-	0,22	-	-	0,12	-
WJ10	-	-	-	0,5-0,7	0,65	0,79	-	-	-	0,15	-	-	-
WJ12	?	?	?	?	-	0,55	-	0,43- 0,49	-	0,396	-	-	-

In Gruppe C2 zeigen die beiden (Cd,Zn)Te Proben WJ2 und WJ6 einen für diesen Bereich des Arrheniusdiagrammes ungewöhnlich hohen Energiewert um ca. 1eV, was sich auch in einem extrem großen Wirkungsquerschnitt äußert. Bei den CdTe Proben WJ8 und WJ10 liegt die Störstelle C2 zwischen 0,5 und 0,6 eV. In diesem Bereich wird das als Akzeptor wirkende zweifach ionisierte Cd-Zwischengitteratom  $\text{Cd}_i^{2+}$  diskutiert [STY01, CCF98, FEE95]. Die Zinkzugabe zeigt hier also einen deutlichen Einfluss auf diese Störstelle. Ob es sich bei den (Cd,Zn)Te-Proben ebenfalls um  $\text{Cd}_i^{2+}$ , möglicherweise als Komplex mit Zn, lässt sich nicht entscheiden.

Die Störstellen der Gruppe D lassen sich nur sehr schwer einem bestimmten Defekt zuordnen. MORAVEC et al. [MHC93] sieht ein Defektband im Bereich 0,48-0,55 eV im Zusammenhang mit einer Komplexbildung durch Vanadiumdotierung und im Bereich 0,41-0,46 durch Eisen-dotierung. Die Bildung von  $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-X}_{\text{Cd}}$ -Komplexen wird auch durch ESR-Messungen [BMM96], (siehe auch Kap 7.4) bestätigt. Da sich eine Störstelle der Gruppe D in allen Züchtungen beobachten lässt, liegt ein Zusammenhang mit der Vanadiumdotierung nahe. Als Partner zur Komplexbildung mit den positiv geladenen V-Ionen  $\text{V}^{2(3)+}$  bieten sich hier die ein- oder zweifach negativ geladene Cadmiumvakanz  $\text{V}_{\text{Cd}}^{(2)-}$  oder in (Cd,Zn)Te auch die Zinkionen  $\text{Zn}_{\text{Cd}}$  [BMM96] an. Über den Ladungszustand der Störstelle, und damit ob sie als Akzeptor oder Donator wirkt, geben die Messungen keinen Aufschluss. Die Störstelle D3 in WJ6 zeigt eine Aktivierungsenergie von 0,86 - 0,95 eV, die dem isolierten  $\text{V}_{\text{Cd}}$ -Defekt entspricht. Die Lage im Arrheniusdiagramm und der damit verbundene große Wirkungsquerschnitt machen diese Zuordnung allerdings eher unwahrscheinlich.

Mittels Photo-ESR Messungen konnte von MEYER et al. [MHS93] das Akzeptorniveau der zweifach negativ geladenen Cadmiumvakanz  $\text{V}_{\text{Cd}}^{(2)-}$  unterhalb von 0,47 eV über dem Valenzband lokalisiert werden. Dieses Niveau bietet sich damit als mögliche Ursache für die Störstellengruppe E an.

Die Störstellen F bis J in Abb. 7.12 b) weisen typische Energien für akzeptorbildende Verunreinigungen wie Cu, Ag, Au auf [Cap94] und sind vermutlich hierauf zurückzuführen. Ein Nachweis des Arsenakzeptors, der eine Aktivierungsenergie von 92 meV besitzt, ist in der hochohmigen Probe der Züchtung WJ10 mittels PICTS nicht gelungen. An niederohmigen Proben ließen sich keine PICTS-Messungen durchführen.

## 7.4 ESR-Messungen

Wie die Kompensationsberechnungen in Kapitel 3 (Abb. 3.6) zeigen liegt das Fermi-niveau bei einer Konzentration des V-Donators, die nur knapp oberhalb der Konzentration des Akzeptor-überschusses liegt, noch unterhalb des V-Donatorniveaus. Es sollte daher der größte Teil des Vanadiums als  $V^{3+}$  vorliegen. Eine Bestimmung der  $V^{3+}$ -Konzentration mittels ESR könnte damit Aufschluss darüber geben welcher Anteil des Vanadiums als elektrisch aktiver Donator auf Cd-Platz eingebaut wird. Wie die ESR-Messung an einer Probe des CdTe:V Kristalls WJ8 in Abb. 7.13 zeigt, ist hier allerdings die Vanadiumkonzentration, obwohl der Kristall noch ein hochomiges Verhalten zeigt, bereits zu gering um mit ESR nachgewiesen zu werden. Im Spektrum lässt sich lediglich ein schwaches Signal, das auf eine Verunreinigung mit Eisen hinweist, beobachten. Es wurde daher versucht durch die Kodotierung mit As das Fermi-niveau auch bei erhöhter Vanadiumkonzentration unterhalb des Vanadiumniveaus festzuhalten.

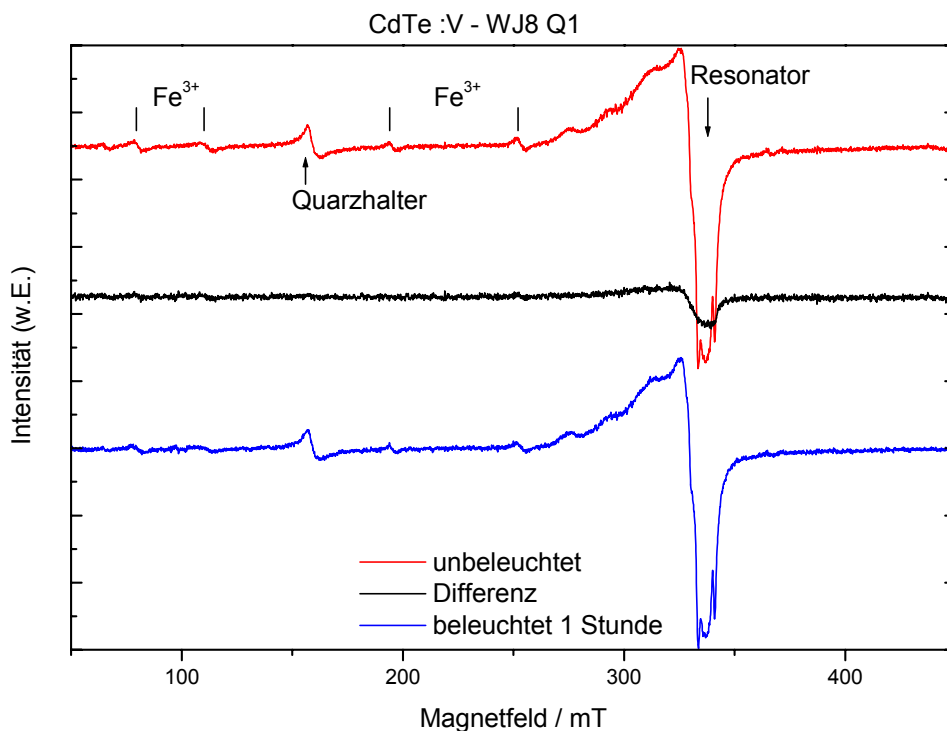


Abb. 7.13 ESR-Spektren an CdTe:V (WJ8) mit einer Vanadiumeinwaage von  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Während die PL-Messungen an CdTe:V:As kein V-Signal zeigen lässt sich der Einbau des Vanadiums mittels ESR-Messungen hier eindeutig nachweisen. Abb. 7.14 zeigt die ESR-Spektren einer hochohmigen (a)) und einer niederohmigen Probe (b)) aus dem Kristall WJ10.

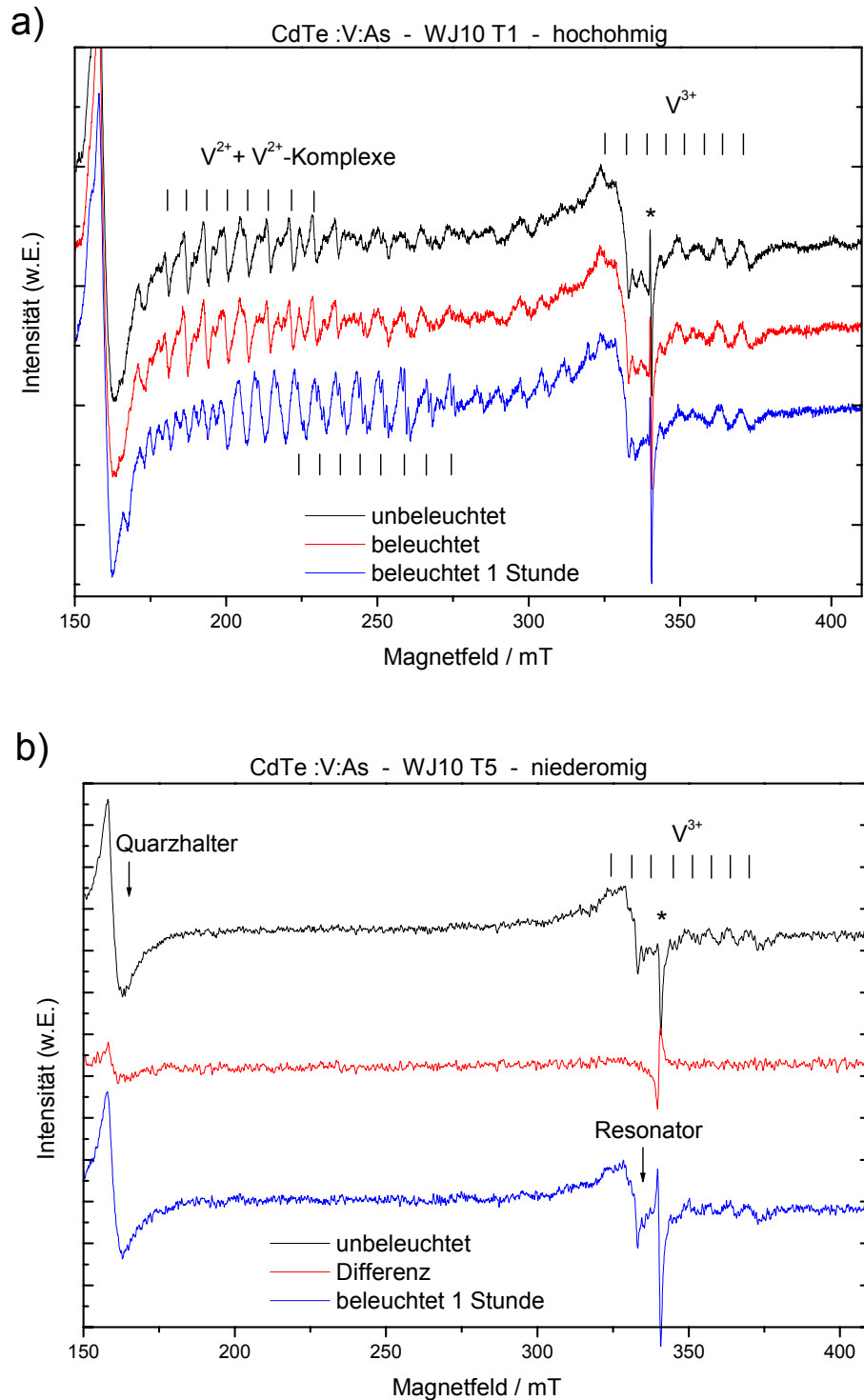


Abb. 7.14 ESR-Spektren von CdTe:V:As (WJ10) a) an einer hochohmigen Probe T1 und b) an einer niederohmigen Probe T5



In der hochohmigen Probe WJ10 T1 lässt sich klar die Oktettstruktur (Multiplizität:  $2I+1$ ), die ihre Ursache in der Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin  $I = 7/2$  des Isotops  $^{51}\text{V}$ , das eine natürliche Abundanz von 99,75 % besitzt, identifizieren. Es wird dabei sowohl das Signal des  $\text{V}^{3+}$ -Zustandes als auch das des  $\text{V}^{2+}$ -Zustandes in vergleichbarer Konzentration beobachtet [Hof99]. Das Fermienergielevel ist also nahe der  $\text{V}^{2+/3+}$ -Umladungsstufe lokalisiert. Durch Beleuchtung mit weißem Licht (Halogenlampe) zeigt sich keine signifikante Veränderung des  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Verhältnisses. Bei einigen der ESR-Linien der  $\text{V}^{2+}$  Gruppe ist nach längerer Beleuchtung von einer Stunde eine Verstärkung, bei anderen eher eine Abschwächung zu beobachten. Die verstärkten Linien lassen eine Ligandenhyperfeinstruktur, hervorgerufen durch die Nachbaratome des Vanadiumions, erkennen, die nicht mit der eines reinen  $\text{V}^{2+}$ -Ions auf Cd-Platz übereinstimmt [Chr96]. Dies lässt vermuten, dass es sich dabei um  $\text{V}^{2+}$ -Komplexzentren handelt [Hof99]. Eine genaue Analyse ist aufgrund der Linienüberlagerung sehr schwierig.

Die ESR-Linien der  $\text{V}^{3+}$ -Gruppe werden von einem starkem Signal, das mit \* gekennzeichnet ist, überlagert. Dieses Signal hat seinen Ursprung in gebrochenen Bindungen auf der Kristalloberfläche und kann durch Ätzen mit Brommethanol verringert werden [Chr97].

Im Spektrum der niederohmigen Probe WJ10 T5 ist lediglich der  $\text{V}^{3+}$ -Zustand beobachtbar. Auch unter Beleuchtung lässt sich der  $\text{V}^{2+}$ -Zustand nicht beobachten. Das Fermienergielevel wird demnach hier, wie erwartet aufgrund des As-Akzeptors nach unten gezogen und liegt weit unterhalb der  $\text{V}^{2+/3+}$ -Umladungsstufe. Die etwas geringere Intensität der ESR-Linien im Gegensatz zu Probe T1 ist auf eine geringere, bei der Messung verwendete Leistung zurückzuführen, so dass sich für beide Proben eine ähnliche  $\text{V}^{3+}$ -Konzentration von  $1\text{-}5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  abschätzen lässt [Hof99]. Ein Vergleich mit der chemischen Analyse aus Abb. 7.4 ergibt damit, eine um etwa den Faktor 10 geringere Konzentration an  $\text{V}^{3+}$ -Ionen als es der gesamte V-Konzentration entspricht. Da in der niederohmigen Probe Vanadium nicht als  $\text{V}^{2+}$  vorliegen kann, ist davon auszugehen, dass sich ein erheblicher Anteil des Vanadiums auf eine andere Art als der als tiefer Donator auf Cadmiumplatz  $\text{V}_{\text{Cd}}$  einbaut, worauf auch bereits die in der hochohmigen Probe beobachtete Komplexbildung hinweist.

## 7.5 Infrarotabsorption

Das bei der Temperatur von flüssigem Helium an  $(\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Te}:\text{V}$  (WJ1) gemessene Absorptionsspektrum ist in Abb. 7.15 dargestellt und mit einem an  $\text{CdTe}:\text{V}$  von CHRISTMANN [Chr96] gemessenen Spektrum verglichen. CHRISTMANN ordnet sämtliche beobachteten Übergänge durch Berechnung der in Abb. 7.16 gezeigten Tanabe-Sugano-Diagramme internen Kristallfeldübergängen zu. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt für Übergang 1 in  $(\text{Cd},\text{Zn})\text{Te}$  mit der höchsten Energie (1,276 eV) eine deutliche Verschiebung in Bezug auf den entsprechenden Peak in  $\text{CdTe}$  von 0,038 eV. Dies entspricht genau der erwarteten Energieverschiebung aufgrund der Erhöhung des Bandabstandes durch die Zinkzugabe für einen Zinkanteil  $x_{\text{Zn}} = 0,1$  für einen Übergang der dem Leitungsband folgt. Der als Schulter im Spektrum erkennbare Übergang 2 lässt keine Verschiebung gegenüber  $\text{CdTe}$  erkennen. CHRISTMANN ordnet die drei energetisch höchsten Übergänge in  $\text{CdTe}$  dem Kristallfeldübergang  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  mit 1,1 eV, der durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt in mehrere Komponenten aufspaltet, zu. Die Beobachtung, dass nur einer der Übergänge durch das Zink beeinflusst wird, steht im Widerspruch zu dieser Zuordnung.

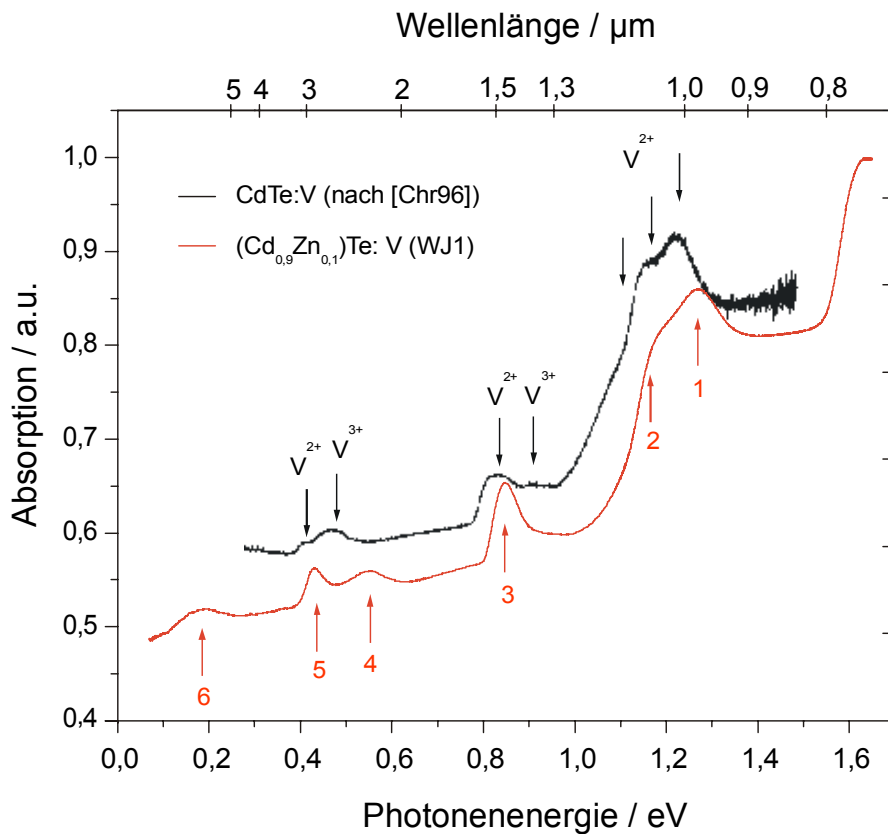


Abb. 7.15 Infrarotabsorptionsmessung bei 4K an  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}:\text{V}$  (WJ1) rot und Vergleich mit  $\text{CdTe}:\text{V}$  nach CHRISTMANN [Chr96] schwarz

Die Übergänge 3 und 5 in (Cd,Zn)Te lassen sich in guter Übereinstimmung mit CdTe internen Übergängen im  $V^{2+}$ -System zuordnen, wie auch im Tanabe-Suganodiagramm in Abb. 7.16 zu erkennen ist. Übergang 3 bei 0,848 eV entspricht  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  und Übergang 5 bei 0,43 eV entspricht  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ .

Übergang 4 zeigt zum nächstgelegenen Peak im CdTe Spektrum, der einem  $V^{3+}$  Übergang zugeordnet wird eine deutliche Verschiebung, die sich nicht durch die Zinkzugabe erklären lässt. Vergleicht man allerdings die energetische Lagen im Tanabe-Sugano-Diagramm so lässt sich hier für (Cd,Zn)Te eine noch deutlich bessere Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert feststellen, so dass dieselbe Zuordnung zu dem Übergang  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$ , wie in CdTe gerechtfertigt erscheint. Der zweite in CdTe beobachtete Übergang bei ca. 0,9 eV im  $V^{3+}$ -System lässt sich in (Cd,Zn)Te nicht erkennen. Ein Vergleich der relativen Intensitäten lässt eine deutliche Zunahme der Übergänge im  $V^{2+}$ -System gegenüber dem  $V^{3+}$ -System durch die Zugabe von Zink erkennen.

Eine Zuordnung des Übergangs 6 bei 0,19 eV innerhalb des Vanadiumsystems kann nicht gegeben werden. Möglicherweise handelt es sich um eine durch eine Fremdverunreinigung induzierten Übergang.

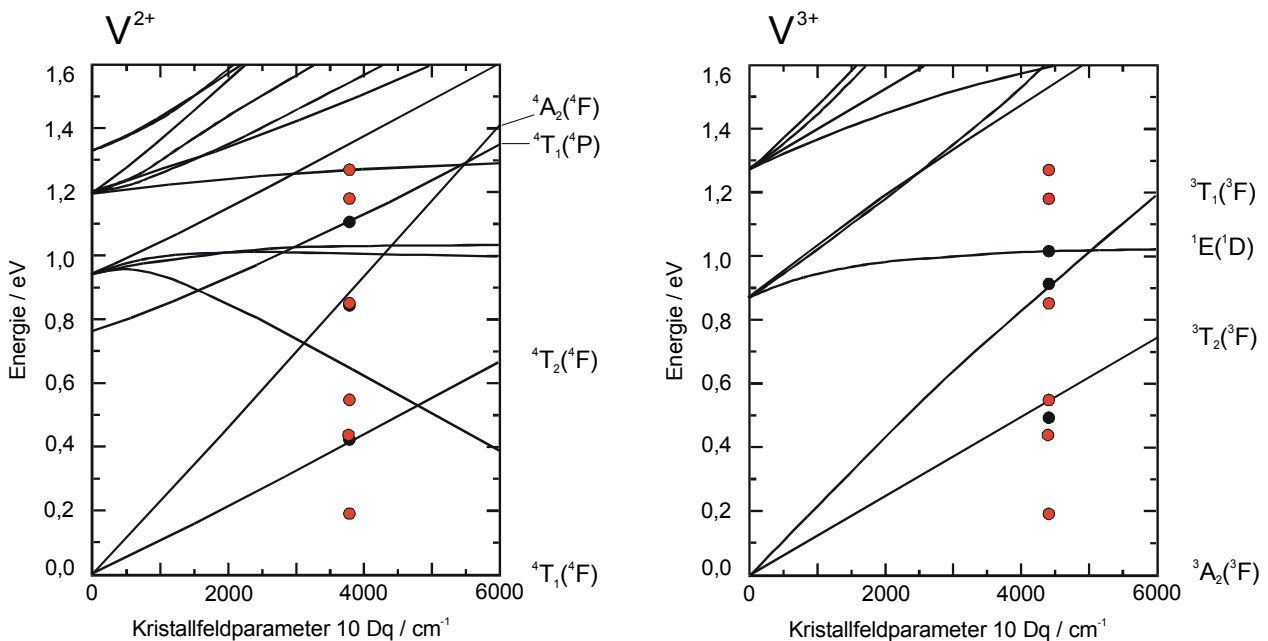


Abb. 7.16 Tanabe-Sugano-Diagramme; links für  $V^{2+}(3d^3)$  und rechts für  $V^{3+}(3d^2)$  nach [Chr96]. Die von CRISTMANN für CdTe:V getroffenen Zuordnungen sind schwarz eingezeichnet und die in (Cd,Zn)Te:V (WJ1) beobachteten Übergänge sind in jeweils beide Diagramme rot eingezeichnet.

Abb. 7.17 zeigt einen Vergleich der bei 4K aufgenommenen Absorptionskurve mit einem bei Raumtemperatur aufgenommenen Absorptionsspektrum sowie dem ebenfalls bei Raumtemperatur gemessenen Photostrom. In allen drei Kurven lässt sich der Übergang 1, wenn auch nur als sehr breiter und flacher Peak bei den Raumtemperaturmessungen, erkennen. Sowohl die Energieverschiebung von Peak 1 aufgrund der Zinkzugabe als auch die Tatsache, dass sich der Übergang in einem erhöhten Photostrom abzeichnet, kann als Beleg dafür angesehen werden, dass es sich hierbei nicht um einen internen Kristallfeldübergang sondern um einen elektronischen Übergang handelt.

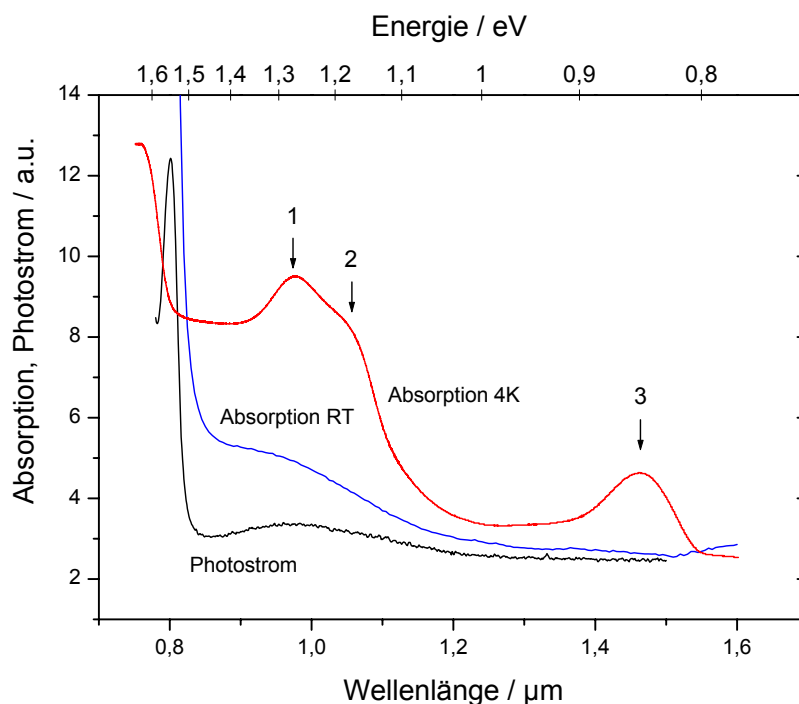


Abb. 7.17 Vergleich von Infrarotabsorption bei 4K und bei Raumtemperatur mit dem Photostrom bei Raumtemperatur.

Abgesehen vom spektroskopischen Interesse ist bei der Zweiwellenmischung ein möglichst kleiner Absorptionskoeffizient wünschenswert um eine möglichst hohe effektive Verstärkung erzielen zu können. Die bei Raumtemperatur gemessenen Absorptionskoeffizienten für die bei der Zweiwellenmischung verwendeten Wellenlängen  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  sind daher für alle Kristallproben in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Den höchsten Absorptionskoeffizienten zeigt der Kristall WJ2, den geringsten WJ12. Dies liegt in der sehr hohen Einschlussdichte in WJ2, und dem weitgehenden Fehlen von Einschlüssen und hoher Kristallqualität in WJ12 begründet.

Tabelle 7.3 Absorptionskoeffizient  $\alpha$  bei den zur Zweiwellenmischung verwendeten Wellenlängen  $\lambda$  bei Raumtemperatur.

Probe	$\alpha / \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$	$\alpha / \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$
WJ1	1,37	1,22
WJ2	2,28	2,4
WJ6	1,96	1,88
WJ7	2,05	1,93
Wj8	1,48	1,44
WJ10	2,14	1,86
WJ12	0,84	0,81

## 7.6 Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der elektrischen und optischen Charakterisierung sind hier nochmals zusammengefasst.

### TDCM

- Es wird keine Widerstandserhöhung durch Zugabe von Zink beobachtet, was auf eine V-Zn-Komplexbildung hinweist.
- Die untere Grenze der Vanadium-Konzentration um hochohmiges Material zu erhalten liegt etwa bei  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für 7N Ausgangsmaterial.
- Strukturelle Defekte spielen eine zusätzliche Rolle bei der Kompensation der flachen Akzeptoren.

### Photolumineszenz

- Vanadium zeigt in CdTe eine charakteristische Emission mit einer Nullphononlinie (ZPL) bei 1,555 eV und zugehörigen Phononenrepliken mit einem Huang-Rhys-Parameter von ca. 0,3.
- In  $(\text{Cd}_{1-x}, \text{Zn}_x)\text{Te}$  wird dieselbe charakteristische Emission **ohne** eine Energieverschiebung aufgrund des vergrößerten Bandabstandes beobachtet.

- Eine zweite, der Vanadiumemission sehr ähnliche Emissionsstruktur, die dem Verlauf des Bandabstandes folgt lässt sich ebenfalls beobachten.
- Für den Bowingparameter wurde ein Wert von 0,3 ermittelt.
- Der Einbau von As als flacher Akzeptor lässt sich durch eine Emissionsstruktur mit einer ZPL bei 1,513 eV und einem Huang-Rhys-Parameter von ca. 1 nachweisen.

### PICTS

- In den hochohmigen Proben wird die dem isoliertem Vanadium auf Cadmiumplatz  $V_{Cd}$  zugeordnete Störstelle (C1) meist bei ca. 0,67 eV beobachtet.
- Die niederohmige Probe WJ9 zeigt eine Störstelle mit Aktivierungsenergie  $dE = 0,94$  eV, die dem Vanadium im entsprechend anderen Ladungszustand als in hochohmigen Proben, zugeordnet wird.
- Ein energetisch sehr breites Band um  $(0,5 \pm 0,2)$  eV (Gruppe D) ist vermutlich auf die Bildung von Vanadiumkomplexen zurückzuführen.

### ESR

- In CdTe:V:As lassen sich im hochohmigen Bereich sowohl die Oxidationszustände  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$  des isolierten V-Ions auf Cd-Platz  $V_{Cd}$  als auch  $V^{2+}$ -Komplexe simultan in vergleichbarer Konzentration ( $1 \cdot 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) beobachten.
- Im niederohmigen Bereich ist lediglich der  $V^{3+}$ -Oxidationszustand beobachtbar.
- Nur ca. 10 % der Gesamtvanadiumkonzentration baut sich als tiefer Donator auf Cadmiumplatz  $V_{Cd}$  ein.

### Infrarotabsorption

- Die IR-Absorptionslinie bei 1,276 eV in  $(\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Te}$  (1,238 eV in CdTe) wird aufgrund der Energieverschiebung durch Zn-Zugabe und der Beobachtbarkeit im Photostrom einem elektronischen Übergang zugeordnet.
- Die übrigen Absorptionslinien lassen sich inneren Kristallfeldübergängen sowohl im  $V^{2+}$ - als auch im  $V^{3+}$ -System zuordnen.
- Durch die Zinkzugabe werden die relativen Intensitäten der Übergänge im  $V^{2+}$ -System verstärkt und im  $V^{3+}$ -System abgeschwächt.

## 8 Zweiwellenmischungsexperimente

Im folgenden Kapitel sollen die Zweiwellenmischungsexperimente zur Untersuchung des photorefraktiven Effektes dargestellt werden. Dabei wird zunächst in Abschnitt 8.1 die Abhängigkeit der photorefraktiven Verstärkung von der Probenorientierung untersucht.

Aus der Abhängigkeit der photorefraktiven Verstärkung von der Gitterperiode, die in Abschnitt 8.2 untersucht wird, lassen wichtige photorefraktive Parameter wie die effektive Störstellenkonzentration  $N_{eff}$  und der Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor  $\xi$  gewinnen, aus denen Rückschlüsse über die beteiligten Störstellen gezogen werden können.

Der Einfluss eines von außen an die Probe angelegten elektrischen Feldes zur Erhöhung der photorefraktiven Verstärkung wird in Abschnitt 8.3 untersucht. Dabei werden unterschiedliche experimentelle Methoden wie bewegtes Gitter (8.3.1) Intensitäts-Temperaturresonanz (8.3.2) und der Einfluss einer zusätzlichen inkohärenten Beleuchtung (8.3.3) der Probe verglichen.

Ein möglichst schnelles Ansprechen des photorefraktiven Effektes, also eine geringe Gitteraufbau- und -abklingzeit ist für die technische Anwendbarkeit z.B. in optischen Schaltern von entscheidender Bedeutung. Das zeitliche Verhalten wird daher in Abschnitt 8.4 untersucht.

## 8.1 Orientierungsabhängigkeit

Der durch Gleichung (5.19) gegebene photorefraktive Verstärkungskoeffizient  $\Gamma$

$$\Gamma = \frac{2\pi n_0^3 r_{eff}}{\lambda \cos \vartheta} \operatorname{Im} \left( \frac{E_1}{m} \right),$$

weist aufgrund der Proportionalität zum effektiven elektrooptischen Koeffizienten  $r_{eff}$  dieselbe Orientierungsabhängigkeit wie dieser auf.

Aus der allgemeinen Form des effektiven elektrooptischen Koeffizienten  $r_{eff}$  (4.25) [FM89]

$$r_{eff} = \hat{e}_1 \cdot \left\{ \underline{\varepsilon} \cdot \left[ \underline{r} \cdot \hat{E} \right] \cdot \underline{\varepsilon} \right\} \cdot \hat{e}_2 / n_0^4,$$

mit:  $\hat{e}_1, \hat{e}_2$ : Polarisationsrichtungen der beiden Laserstrahlen

$\hat{E}$ : Richtung des Raumladungsfeldes bzw. des Gittervektors des Brechungsindexgitters

$\underline{r}$ : linearer elektrooptischer Tensor

$\underline{\varepsilon}$ : relativer dielektrischer Tensor

ergeben sich, in der hier verwendeten Geometrie, d.h. Einstrahlung beider Teilstrahlen auf die selbe Probenoberfläche (Transmissionsanordnung), Polarisation beider Teilstrahlen jeweils senkrecht oder parallel zur Einfallsebene, für die kristallographischen Hauptrichtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  eines Kristalls der Symmetriegruppe  $\bar{4}3m$  die in Tabelle 8.1 angegebenen Gleichungen für die Rotation des Kristalls um die Flächennormale der Einstrahlfläche  $\hat{z}$  um den Winkel  $\psi$ . Eine ausführliche Herleitung und Diskussion der Winkelabhängigkeiten von  $r_{eff}$  ist bei DING [Din92, EDS95] zu finden. In Abb. 8.1 ist die experimentelle Anordnung skizziert.

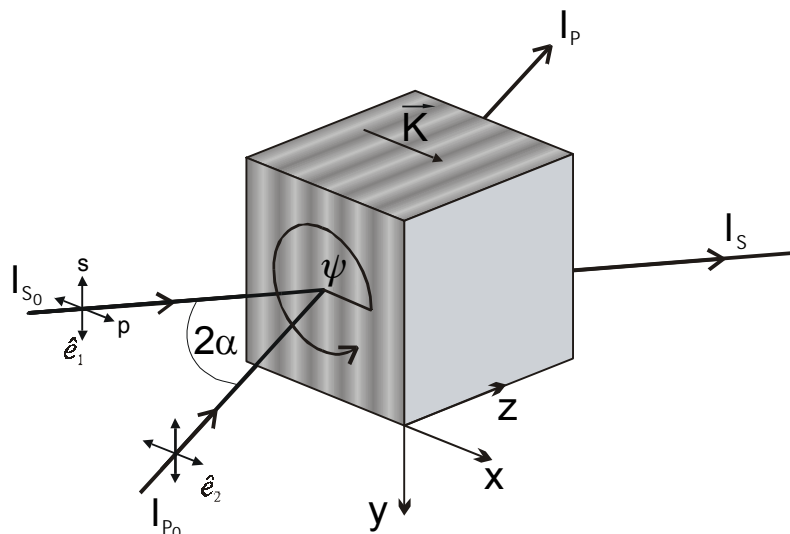


Abb. 8.1 Experimentelle Anordnung zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit von  $r_{eff}(\psi)$ .



Tabelle 8.1: Orientierungsabhängigkeit von  $r_{eff}$  für  $\bar{4}3m$ -Symmetrie

Probenoberfläche	$r_{eff}(\psi)$	$r_{eff}^{max}$	E-Feldrichtung bei $r_{eff}^{max}$
(100)	$r_{eff}^p = 0$ $r_{eff}^s = 0$	0 0	— —
(110)	$r_{eff}^s = -r_{41} \cdot \frac{1}{4} (\sin \psi + 3 \sin 3\psi)$ $r_{eff}^p = -r_{41} \cdot 3 \sin \psi + \sin 3\psi$	$ r_{41} $ $\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot  r_{41} $	[001] [ $\bar{1}$ 11], [ $1\bar{1}$ 1]
(111)	$r_{eff}^s = -r_{41} \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} \sin 3\psi$ $r_{eff}^p = r_{41} \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} \sin 3\psi$	$\frac{\sqrt{6}}{3} \cdot  r_{41} $ $\frac{\sqrt{6}}{3} \cdot  r_{41} $	[ $\bar{2}$ 11], [ $1\bar{2}$ 1], [ $11\bar{2}$ ] [ $2\bar{1}\bar{1}$ ], [ $\bar{1}2\bar{1}$ ], [ $\bar{1}\bar{1}2$ ]

$r_{eff}$  ist jeweils für senkrechte  $r_{eff}^s$  und parallele  $r_{eff}^p$  Polarisation zur Einfallsebene angegeben. Die Oberflächennormale der Probe liegt in einer Ebene mit den einfallenden Strahlen.  $\psi$  beschreibt die Drehung des Kristalls um die Oberflächennormale.

Die Winkelabhängigkeit des effektiven elektrooptischen Koeffizienten  $r_{eff}$ , die direkt die Kristallsymmetrie widerspiegelt, lässt sich aufgrund der Proportionalität von  $r_{eff}$  und  $\Gamma$  mit Hilfe des photorefraktiven Effektes direkt beobachten.

In Abb. 8.2 sind die Winkelabhängigkeiten der photorefraktiven Verstärkung  $\Gamma$  bzw. des elektrooptischen Koeffizienten  $r_{eff}$  entsprechend Tabelle 8.1 für Einstrahlung auf die (110) und (111) Probenoberfläche für parallele und senkrechte Polarisation in Polardiagrammen zusammen mit den gemessenen  $\Gamma$ -Werten aufgetragen und mit den Lauebeugungsbildern der entsprechenden Oberflächen verglichen.

Die Laue-Beugungsaufnahme der (110) Fläche an CdTe:V in Abb. 8.2 a) lässt deutlich eine 2-zählige Drehachse bzw. zwei senkrecht aufeinander stehende Spiegelebenen erkennen. Der theoretische Verlauf von  $r_{eff}$  für die (110) Probenoberfläche ist in Abb. 8.2 für parallele b) und senkrechte c) Polarisation zusammen mit den experimentell an CdTe:V (WJ12) gemessenen  $\Gamma$ -Werten aufgetragen. Im Gegensatz zum Lauediagramm lässt sich hier lediglich die vertikale Spiegelebene erkennen. Eine Spiegelung an der horizontalen Ebene, bzw. eine Drehung um die Flächennormale um  $180^\circ$  bewirkt eine Umkehr des Vorzeichens von  $r_{eff}$ , d.h.  $r_{eff}(\psi) = -r_{eff}(\psi + \pi)$ , es handelt sich also um eine Inversionsspiegelebene bzw. Inversions-

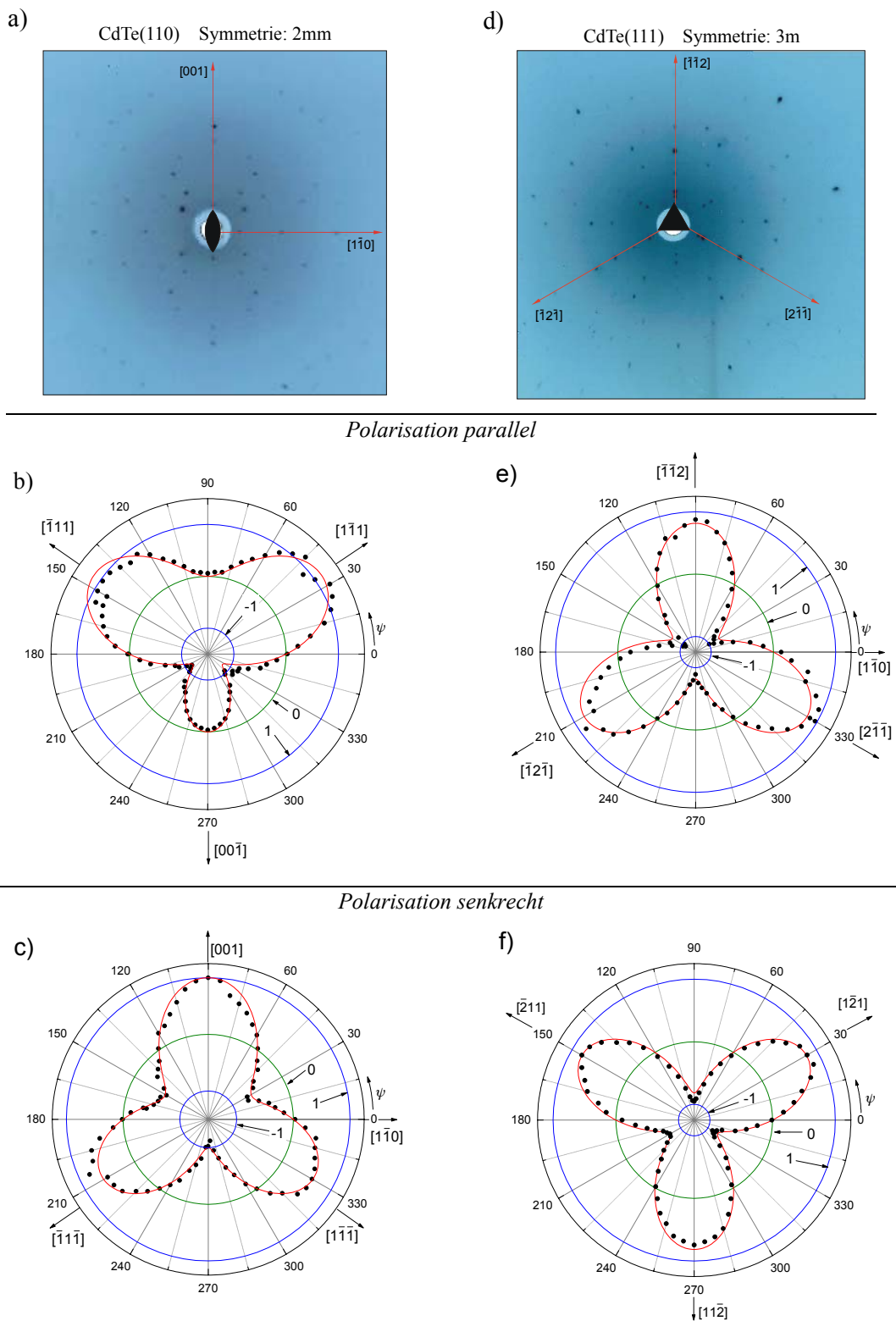


Abb. 8.2 Winkelabhängigkeit des photorefraktiven Effektes  
 a) und d) Laue-Beugungsaufnahmen einer (110) bzw. (111)Fläche an CdTe:V (WJ12), b), c) Polardiagramme für eine (110) Oberfläche für parallele bzw. senkrechte Polarisation, e), f) Polardiagramme für eine (111) Oberfläche für parallele bzw. senkrechte Polarisation.

Die schwarzen Symbole • geben die an CdTe:V (WJ12) gemessenen normierten  $\Gamma$ -Werte an, die rote Kurve zeigt den theoretischen Verlauf entsprechend Tabelle 8.1.

drehung. Die Laueaufnahme kann diese Unterscheidung nicht aufzeigen, da hier nur Intensitäten gemessen werden, was entsprechend dem *Friedel'schen Gesetz* ein Symmetriezentrum vortäuscht. Bei s-Polarisation erhält man einen maximalen Wert für ein E-Feld in  $[001]$  Richtung. Ein um ca. 15% größer Wert lässt sich für p-Polarisation mit einem E-Feld in  $[\bar{1}11]$ - bzw.  $[1\bar{1}1]$ -Richtung erzielen.

Für eine (111) Probenoberfläche sind in Abb. 8.2 das Lauediagramm d) und die Polardigramme für parallele e) und senkrechte f) Polarisationsrichtung dargestellt. In allen drei Abbildungen lässt sich die 3-zählige Symmetrie der (111) Fläche erkennen. Die Polardigramme zeigen zusätzlich eine horizontale Inversionsspiegelebene bzw. 2-zählige Inversionsdrehachse, so dass auch hier wie im Fall der (110) Oberfläche gilt  $r_{eff}(\psi) = -r_{eff}(\psi + \pi)$ . Beide Polarisationsrichtungen zeigen hier dieselbe Winkelabhängigkeit mit umgekehrtem Vorzeichen. Maximale positive oder negative Werte erhält man hier für ein E-Feld in  $\langle 11\bar{2} \rangle$  oder äquivalenter Richtung. Der maximale Wert von  $r_{eff}$  erreicht dabei einen um ca. 30% geringeren Wert als bei einer (110) Probenoberfläche.

Die sehr gute Übereinstimmung der Winkelabhängigkeit der gemessenen  $\Gamma$ -Werte mit dem theoretischen Verlauf von  $r_{eff}$  kann als Beleg dafür angesehen werden, dass der photorefraktive Effekt in CdTe im Wesentlichen durch den linearen elektrooptischen Effekt bestimmt wird. Effekte, die eine andere Richtungsabhängigkeit aufweisen, wie z.B. der quadratische elektrooptische Effekt oder der elastooptische Effekt, bei dem die Spannung im Kristall durch das Raumladungsfeld über die Elektrostriktion erzeugt wird, können hier also vernachlässigt werden.

Die sich aus der Winkelabhängigkeit für die Zweiwellenmischung als besonders geeignet ergebenden Kristallorientierungen sind in Abb. 8.3 dargestellt.

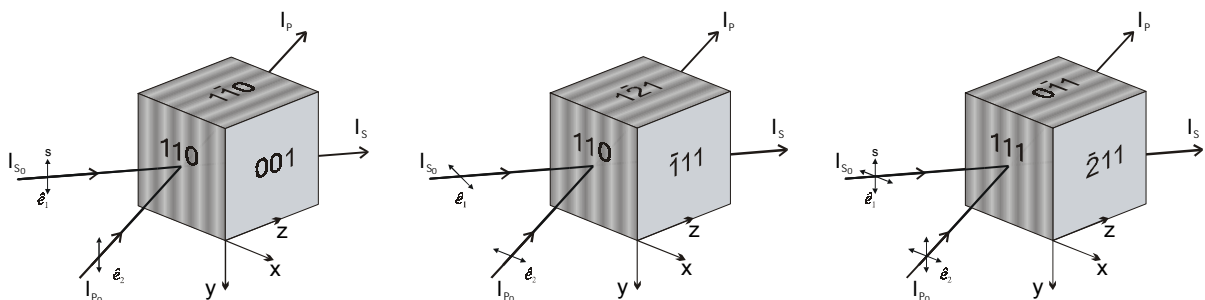


Abb. 8.3 Für die Zweiwellenmischung besonders geeignete Kristallorientierungen und zugehörige Polarisationsrichtungen.

## 8.2 Abhängigkeit von der Gitterperiode

In Kapitel 4 wurde die Abhängigkeit des Raumladungsfeldes  $E_1(\Lambda)$  von der Gitterperiode für den intrinsischen Effekt diskutiert und in Abb. 4.3 dargestellt. Da der photorefraktive Verstärkungskoeffizient  $\Gamma$  entsprechend (5.19) proportional zu  $E_1$  ist, weist dieser dieselbe Abhängigkeit von der Gitterperiode auf. Die explizite  $\Lambda$ -Abhängigkeit von  $\Gamma(\Lambda)$  ergibt sich durch Einsetzen des Feldes  $E_1(\Lambda)$  für den intrinsischen Effekt aus (4.21)

$$E_1 = im\xi(I_0) \frac{1}{1/E_q + 1/E_D} \quad \text{mit } E_D = K(k_B T/e), \quad E_q = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r K} N_{eff} \quad \text{und } K = 2\pi/\Lambda$$

in den Ausdruck für  $\Gamma$  aus (5.19)

$$\Gamma = \frac{2\pi n_0^3 r_{eff}}{\lambda \cos \vartheta} \operatorname{Im} \left( \frac{E_1}{m} \right).$$

Damit erhält  $\Gamma(\Lambda)$  folgende Form

$$\Gamma(\Lambda) = \frac{4\pi^2 n_0^3 r_{eff}}{\lambda \cos \vartheta} \cdot \frac{k_B T}{e} \cdot \frac{\xi \Lambda}{(2\pi L_D)^2 + \Lambda^2} = \frac{A}{\cos \vartheta} \cdot \frac{\xi \Lambda}{\bar{L}_D^2 + \Lambda^2} \quad (8.1)$$

mit

$$A = \frac{4\pi^2 n_0^3 r_{eff}}{\lambda} \cdot \frac{k_B T}{e}, \quad L_D = \frac{\bar{L}_D}{2\pi} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{e^2 N_{eff}}}, \quad N_{eff} = n_{T0} p_{T0} / (n_{T0} + p_{T0}), \quad \text{und } \xi = \frac{\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}}{\sigma_p p_{T0} + \sigma_n n_{T0}}$$

Durch Anfitzen des Ausdrucks (8.1) für  $\Gamma(\Lambda)$  an die gemessenen Daten können somit die Werte für die Debyelänge  $L_D$ , die effektive Störstellenkonzentration  $N_{eff}$  und den Elektronen-Löcherkonkurrenzfaktor  $\xi$  gewonnen werden.

Experimentell wird die Gitterperiode  $\Lambda$ , die gemäß (5.1) gegeben ist durch

$$\Lambda = \frac{2\pi}{K} = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha},$$

durch Variation des Einstrahlwinkels  $\alpha$  auf die Probe verändert.

Gemessen wird jeweils die Intensität des Signalstrahls ohne Pumpstrahl  $I_S(\text{ohne } I_P)$  sowie die Signalerhöhung durch den Pumpstrahl, also  $I_S(\text{mit } I_P) - I_S(\text{ohne } I_P)$ . Der Zusammenhang der sich daraus ergebenden Messgröße, der effektiven Zweiwellenverstärkung  $\gamma$  (5.2)

$$\gamma = I_S(\text{mit } I_P) / I_S(\text{ohne } I_P)$$

mit dem photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$  ist nach (5.18) gegeben durch

$$\Gamma = \frac{1}{d} \ln \gamma, \quad \text{mit der Probendicke } d.$$

- **Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te:V (WJ1)**

Für den Kristall WJ1 Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te:V ergibt sich das in Abb.8.4 zeigte Verhalten.

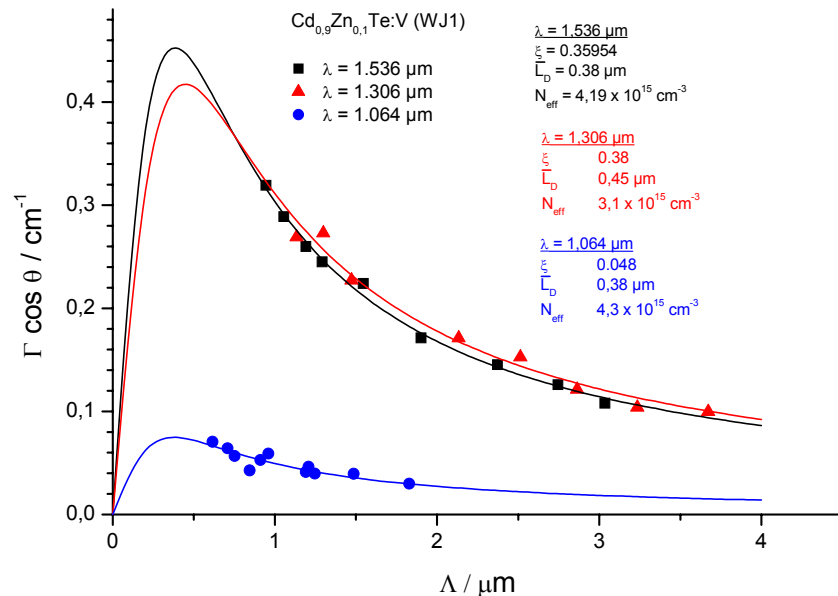


Abb. 8.4 Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der Gitterkonstanten für Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te:V (WJ1) bei unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda=1,52 \mu\text{m}$  und  $\lambda=1,3 \mu\text{m}$  und  $1,064 \mu\text{m}$ .

**Die Richtung der Energieübertragung** ist für alle drei untersuchten Wellenlängen  $1,536 \mu\text{m}$ ,  $1,306 \mu\text{m}$  und  $1,064 \mu\text{m}$  die Gleiche. Es ist also jeweils derselbe Ladungsträgertyp für den photorefraktiven Effekt verantwortlich. Kristalle mit diesem Verhalten werden in Anlehnung an [MML96] als Typ I Kristalle bezeichnet. Um welchen Ladungsträgertyp es sich dabei handelt lässt sich aus der Gitterperiodenabhängigkeit nicht bestimmen. Es sei aber hier schon vorweg genommen, dass sich hier aus den Messungen mit angelegtem E-Feld und bewegtem Gitter in Kap.8.3.1 die Löcher als die für den photorefraktiven Effekt dominanten Ladungsträger ergeben.

**Die effektive Störstellenkonzentration  $N_{\text{eff}}$**  liegt unabhängig von der Wellenlänge im Bereich von  $3 - 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Aus der effektiven Störstellenkonzentration lässt sich ein Minimalwert für die Gesamtkonzentration der tiefen Störstelle  $N_T$  abschätzen. In Abb. 8.5 ist hierzu  $N_{\text{eff}}$  als Funktion der Störstellenbesetzung  $p_{T0} = (N_A - N_D)/2$  für zwei unterschiedliche Störstellenkonzentrationen  $N_T = n_{T0} + p_{T0}$  aufgetragen. Ist die tiefe Störstelle vollständig mit Lö-

chern ( $p_{T0} = N_T$ ) oder mit Elektronen ( $p_{T0} = 0$ ) besetzt, so ist  $N_{eff} = 0$  und es kann keine Umverteilung von Ladungsträgern stattfinden. Bei 50 prozentiger Störstellenbesetzung ( $p_{T0} = n_{T0} = N_T/2$ ) wird  $N_{eff}$  maximal und erreicht hier den Wert  $N_T/4$ . Die Gesamtkonzentration  $N_T$  beträgt also mindestens  $4 \cdot N_{eff}$  kann aber bei unausgewogener Ausgangsbesetzung auch deutlich darüber liegen.

Hier ergibt sich damit für  $N_T$  ein Minimalwert von etwa  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  was einem 1/20 der mittels AAS nachgewiesenen Gesamtkonzentration an Vanadium entspricht. Die Unabhängigkeit der gemessenen Werte von  $N_{eff}$  von der Wellenlänge legt nahe, dass bei allen drei Wellenlängen jeweils die gleiche Störstelle angeregt wird und für den photorefraktiven Effekt verantwortlich ist.

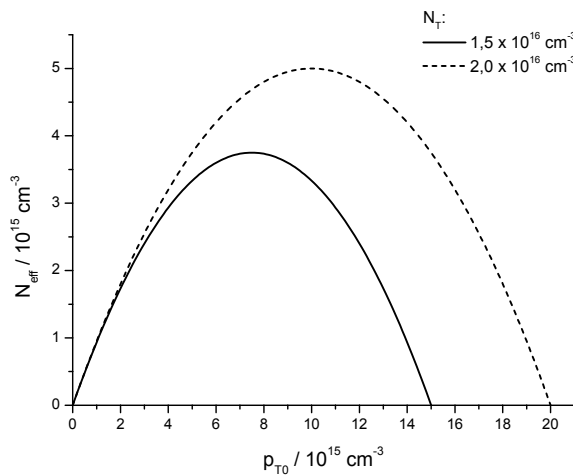


Abb. 8.5

Abhängigkeit der effektiven Störstellenkonzentration  $N_{eff}$  von der Störstellenbesetzung  $p_{T0}$  für zwei tiefe Donnator-Störstellenkonzentrationen  $N_T = 1,5$  und  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Der Maximalwert  $N_{eff}^{max}$  liegt bei  $p_{T0} = n_{T0} = N_T/2$  und beträgt  $N_T/4$ .

**Der Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor**  $\xi$  ist für die Wellenlängen  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  annähernd gleich groß und liegt bei ca. 0,36 bis 0,38. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  ist die photorefraktive Kopplung deutlich reduziert und  $\xi$  beträgt nur noch ca. 0,05, was auf eine starke Elektronen-Löcher-Konkurrenz hinweist. Für das Verhältnis der Absorption aufgrund von Löcheranregung  $\alpha_p$  zu Elektronenanregung  $\alpha_n$  folgt aus der Definition von  $\xi$ :

$$\alpha_p = \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \alpha_n \quad \text{mit} \quad \alpha_p = \sigma_p p_{T0} \quad \text{und} \quad \alpha_n = \sigma_n n_{T0} \quad (8.2)$$

Während für die beiden Wellenlängen  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  damit die Absorption aufgrund von Löcheranregung noch über doppelt so groß ist wie die Absorption durch Elektronenanregung, sind bei  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  die beiden Absorptionsmechanismen mit  $\alpha_p = 1,1 \alpha_n$

beinahe gleichwertig. Da die Ausgangsbesetzungen  $p_{T0}$  und  $n_{T0}$  unabhängig von der Beleuchtung sind, ist dies auf einen Anstieg des Verhältnisses der optischen Ionisationsquerschnitte für Elektronen und Löcher  $\sigma_n / \sigma_p$  um etwa den Faktor zwei zurückzuführen. Der im Infrarotabsorptionsspektrum (Kap. 7.5) bei ca. 1  $\mu\text{m}$  beobachtete Absorptionspeak steht hiermit in Einklang und weist daher auf eine Elektronenanregung hin. Für die Wellenlängen 1,536  $\mu\text{m}$  und 1,306  $\mu\text{m}$  hingegen ergibt sich aus der Konstanz von  $\xi$  auch ein konstantes Verhältnis  $\sigma_n / \sigma_p$  der Photoionisationsquerschnitte bei diesen beiden Wellenlängen.

Bei der Interpretation von  $\xi$  muss allerdings auch bedacht werden, dass in den Reduktionsfaktor auch sämtliche experimentellen Unzulänglichkeiten einfließen, die den photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten reduzieren, wie z.B. Vibrationen, Inkohärenz der beiden Laserstrahlen, Deformation der Wellenfront an einer nicht perfekten Probenoberfläche, nicht komplette Ausleuchtung der Probe im Überlappungsbereich beider Strahlen oder Streulicht. Der gemessene Reduktionsfaktor wird daher immer geringer sein als der „wirkliche physikalische“ Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor, und nie die Werte  $\pm 1$  erreichen.

Ein qualitativ gleiches Verhalten für die beiden Wellenlängen  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  wird sowohl bei den übrigen (Cd,Zn)Te Mischkristallen (WJ2, 6, 7) als auch bei dem mit Dampfdruckkontrolle gezüchtetem CdTe Kristall WJ8 beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Lediglich für den nach dem vertikalen Bridgmanverfahren gezüchteten CdTe:V Kristall WJ12 wird für unterschiedliche Wellenlängen ein deutlich unterschiedliches Verhalten festgestellt.

- **CdTe:V (WJ12)**

Abb. 8.6 zeigt die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der Gitterkonstanten für den CdTe:V Kristall WJ12.

**Die Richtung der Energieübertragung** ist bei den Wellenlängen  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  unterschiedlich. Die photorefraktive Kopplung wechselt also zwischen  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und  $1,306 \mu\text{m}$  das Vorzeichen, was auf einen Wechsel des Ladungsträgertyps zurückzuführen ist. Während bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  die Löcher wie im obigen Fall des (Cd,Zn)Te Mischkristalls WJ1 für den photorefraktiven Effekt ausschlaggebend sind, ist bei  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  die Elektronenanregung der dominante Prozess. Kristalle mit diesem Verhalten werden als Typ II Kristalle bezeichnet. Die Entscheidung in welchem Fall die Elektronen und in welchem die Löcher die entscheidenden Ladungsträger sind ergibt sich aus den Messungen mit bewegtem Gitter (Kap. 8.3.1).

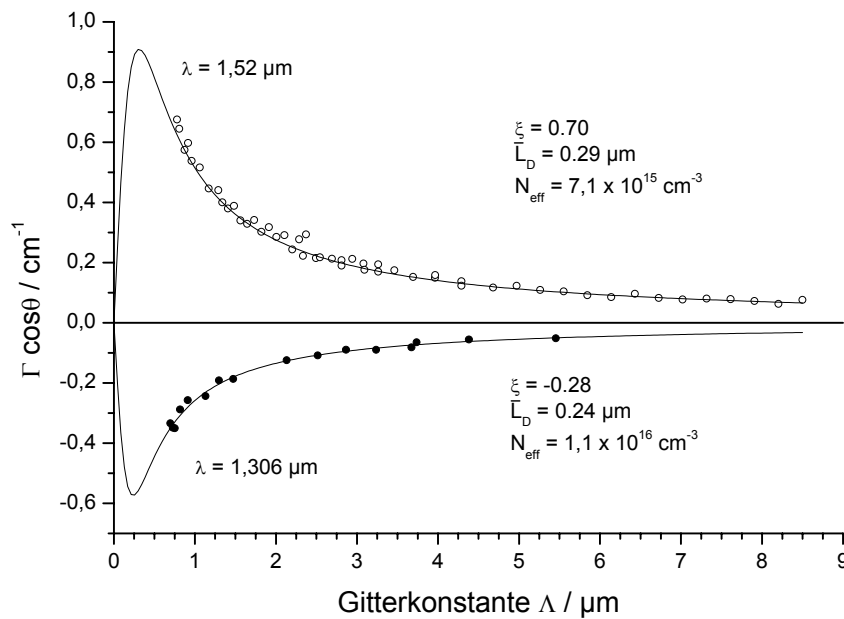


Abb. 8.6 Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von der Gitterkonstanten für CdTe:V (WJ12) bei unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ .

**Die effektive Störstellenkonzentration**  $N_{\text{eff}}$  zeigt bei  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  mit  $N_{\text{eff}} = 1,1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  einen leicht höheren Wert als bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  mit  $N_{\text{eff}} = 7,1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Wie Abb. 8.5 zeigt ist mit einem höherem  $N_{\text{eff}}$  bei konstanter Ausgangsbesetzung  $n_{T0} = N_A - N_D$  auch immer eine höhere Gesamtkonzentration der tiefen Störstelle  $N_T$  verbunden. Da die Gesamtkonzentration  $N_T$  einer Störstelle eine durch den Kristall, unabhängig von der benutzten Wellenlänge, vorgegebene Größe ist, muss  $N_T$  hier als die, bei einer bestimmten Wellenlänge wirksame, d.h. anregbare Konzentration an tiefen Störstellen interpretiert werden. Qualitativ kann die erhöhte Konzentration dann dadurch erklärt werden, dass bei  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  die Photonenenergie ausreicht um ein weiteres Störstellenniveau  $T_3^{PR}$  anzuregen, das bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  noch nicht wirksam ist. Das genaue Konzentrationsverhältnis lässt sich allerdings alleine aus dem Verhältnis der effektiven Konzentrationen nicht bestimmen wenn die Ausgangsbesetzungen  $n_{T0}$ ,  $p_{T0}$  nicht bekannt sind.

**Der Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor**  $\xi$  beträgt 0,70 für  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und  $-0,28$  für  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$ . Abgesehen von der Richtungsumkehr ist er damit bei  $1,306 \mu\text{m}$  betragsmäßig weniger als halb so groß wie bei  $1,52 \mu\text{m}$ . Für die Absorptionsmechanismen folgt daraus  $\alpha_p = 5,6 \alpha_n$  bei  $1,52 \mu\text{m}$  und  $\alpha_p = 0,56 \alpha_n$  bei  $1,306 \mu\text{m}$ . Beachtet man die experimentellen Unzulänglichkeiten zeigt der sehr hohe Wert von  $\xi = 0,7$ , dass hier praktisch keine Elektronen-



Löcher-Konkurrenz stattfindet. Dies spiegelt sich auch in dem extrem hohen Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$  wider, dessen maximaler gemessener Wert mit  $\Gamma = 0,68 \text{ cm}^{-1}$  nur knapp unter dem Absorptionskoeffizienten von  $\alpha = 0,81 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Bei  $\lambda = 1,306 \text{ }\mu\text{m}$  ist die photoreffaktive Kopplung aufgrund einer erhöhten Elektronen-Löcher-Konkurrenz deutlich geringer.

- **Weitere Kristallproben**

Bis auf den Kristall WJ12 zeigen alle übrigen Proben qualitativ das gleiche Verhalten wie der Kristall WJ1, d.h. Löcherdominanz sowohl bei  $\lambda = 1,52 \text{ }\mu\text{m}$  als auch bei  $\lambda = 1,306 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Messergebnisse sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tabelle 8.2 Ergebnisse der photorefraktiven Messungen der Gitterperiodenabhängigkeit

Probe	Material	$\lambda / \mu\text{m}$	$\Gamma_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$\xi$	$N_{\text{eff}} / \text{cm}^{-3}$	$\bar{L}_D / \mu\text{m}$
WJ1	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	1,536	0,33	0,36	4,2·10 <sup>15</sup>	0,38
		1,306	0,28	0,38	3,1·10 <sup>15</sup>	0,45
		1,064	0,08	0,048	4,3·10 <sup>15</sup>	0,38
WJ2	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52	0,13	0,19	1,1·10 <sup>15</sup>	0,56
		1,306	0,09	0,13	1,0·10 <sup>15</sup>	0,8
WJ6	Cd <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> Te:V, [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52	0,37	0,39	5·10 <sup>15</sup>	0,35
		1,306	—	> 0	—	—
WJ7	Cd <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> Te:V [V]=5·10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52	0,106	0,32	2,1·10 <sup>14</sup>	1,72
		1,306	0,085	0,34	1,4·10 <sup>14</sup>	2,13
WJ8	CdTe:V [V]=5·10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52	0,12	0,11	2,8·10 <sup>15</sup>	0,47
		1,306	—	> 0	—	—
WJ12	CdTe:V [V]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52	0,68	0,73	7,1·10 <sup>15</sup>	0,29
		1,306	- 0,35	- 0,28	1,1·10 <sup>16</sup>	0,24
WJ10	CdTe:V:As, [V]=5·10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> , [As]=5·10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	1,52 1,306	kein photorefraktiver Effekt messbar			

Der Kristall WJ2 zeigt nur einen sehr schwachen Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$ , was wohl in erster Linie auf die bei diesem Kristall sehr hohe Einschlussdichte (vgl. Kap. 6.4.2.) und damit verbundene Lichtstreuung zurückzuführen ist. Die im Vergleich zum Kristall WJ1 um ca. den Faktor 4 geringere effektive Störstellendichte  $N_{\text{eff}}$  trotz einer 10-fachen V-Einwaagekon-

zentration kann zum einen natürlich auf die Bindung von Vanadium in den Einschlüssen zurückgeführt werden. Zum anderen zeigt aber die Abhängigkeit der effektiven Störstellendichte  $N_{eff}$  vom Überschuss an flachen Störstellen  $|N_D - N_A|$  in Abb. 8.5, dass bei einer hohen Überschusskonzentration auch eine starke Abhängigkeit von  $N_{eff}$  von der Gesamtkonzentration  $N_T$  zu erwarten ist. Bei geringer Überschusskonzentration ist hingegen nur eine schwache Abhängigkeit von  $N_T$  zu erwarten. Der Kristall WJ2 dürfte daher mit einer Vanadiumeinwaage von  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  schon deutlich überkompensiert sein, und befindet sich in Abb. 8.5 weit links des Maximums. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass im Fall des Kristalls WJ7 bereits eine V-Einwaagekonzentration von  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ausreicht um hochohmiges Material zu erhalten. Die effektive Störstellendichte  $N_{eff}$  in WJ7 beträgt mit  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  noch ein fünftel des Wertes in WJ1, bei einer um den Faktor 10 geringeren Einwaage, d.h. man kann davon ausgehen, dass sich der Ausgangszustand hier näher bei 50%iger Störstellenbesetzung und  $N_{eff}$  daher näher am Maximalwert liegt.

Bei Erhöhung der zugegebenen Dotierstoffkonzentration  $[T]$  und konstanter Überschusskonzentration an flachen Störstellen  $|N_A - N_D|$  verringert sich der Störstellenbesetzungsgrad, d.h.  $p_{T0} / N_T$  im Falle eines Donators bzw.  $n_{T0} / N_T$  im Falle eines Akzeptors, solange eine Erhöhung der Dotierstoffkonzentration  $[T]$  auch eine Erhöhung der Störstellenkonzentration  $N_T$  bewirkt, d.h. solange keine Einbausättigung erreicht wird oder das Einbauverhalten sich in Abhängigkeit der Konzentration  $[T]$  ändert. Die (Cd,Zn)Te-Mischkristalle zeigen alle unabhängig von der Vanadiumkonzentration  $[V]$  einen durch Löcheranregung dominierten photorefraktiven Effekt bei beiden Wellenlängen. Es gelingt hier also nicht die Ausgangsbesetzung durch Variation von  $N_T$  soweit zu verschieben, dass ein Umschlag des Effektes ins Negative wie im Fall des CdTe Kristalls WJ12 beobachtet werden kann.

Der sehr niedrig dotierte CdTe:V Kristall WJ8 zeigt, wie die Mischkristalle einen löcherdominierten photorefraktiven Effekt bei beiden Wellenlängen. Ein Vergleich mit dem hochdotiertem Kristall WJ12 legt daher nahe, dass die Vanadiumkonzentration hier ein entscheidender Parameter für das photorefraktive Verhalten ist.

Die genaue Wirkungsweise des Zinks in den (Cd,Zn)Te Proben lässt sich nicht angeben. Es zeigt sich aber, dass die Löcherkonzentration in der photorefraktiv dominanten Störstelle durch die Zinkzugabe auf einem relativ hohen Niveau festgehalten wird. Die Begünstigung der Ausbildung einer Akzeptorstörstelle wie z.B. der Cadmiumvakanz  $v_{Cd}$  stellt eine mögliche Erklärung dar.

Bei den meisten Proben ist die Debyelänge  $\bar{L}_D$ , deutlich kleiner als die minimal erreichbare Gitterperiode  $\Lambda^{\min} = \lambda/2$ . Man bewegt sich also bei den Messungen immer im diffusionsbegrenzten Bereich des Raumladungsfeldes (vgl. Abb. 4.3). Durch das Anlegen eines äußeren

elektrischen Feldes ist daher eine deutliche Verstärkung des photorefraktiven Effektes zu erwarten. Dies wird im folgenden Abschnitt untersucht.

### 8.3 Einfluss eines externen E-Feldes auf den photorefraktiven Effekt in CdTe:V

Bei großen Gitterkonstanten  $\Lambda$  wird das Raumladungsfeld durch die Diffusion der Ladungsträger begrenzt (vgl. Abb. 4.3). Die Ladungsträger rekombinieren bereits bevor sie eine Gitterperiode zurückgelegt haben noch in den hellen Gebieten. Durch Anlegen eines externen E-Feldes in Richtung des Raumladungsgitters  $x$ , also senkrecht zur optischen Achse  $z$ , wie in

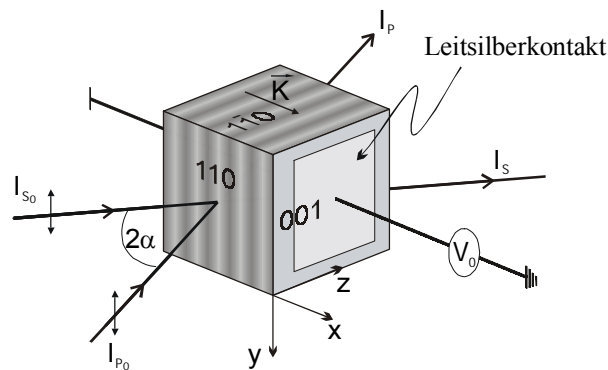


Abb. 8.7  
Kristallographische Orientierung für Messungen mit elektrischem Feld

Abb. 8.7 gezeigt, können die Ladungsträger über größere Strecken driften und die dunklen Gebiete erreichen, wo sie dann rekombinieren. Für kleine Gitterkonstanten, wenn die Raumladungskonzentration der begrenzende Faktor für das Raumladungsfeld ist, hat ein äußeres Feld nur einen sehr geringen Einfluss. Für die Energieübertragung bei der Zweiwellenmischung ist aber, wie in Kapitel 5 gezeigt, nicht das gesamte Raumladungsfeld

ausschlaggebend, sondern nur der um  $\pi/2$  gegenüber dem Lichtintensitätsmuster verschobene Anteil. Wie der Ausdruck (4.17) für die fundamentale Fourierkomponente des Raumladungsfelds  $E_1$

$$E_1 = imI_0 \frac{\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}}{e_{n0} n_{T0} \left\{ \frac{1}{E_q} + \frac{1}{E_D - iE_0} \right\} + e_{p0} p_{T0} \left\{ \frac{1}{E_q} + \frac{1}{E_D + iE_0} \right\}}$$

zeigt, geht die im intrinsischen Fall vorhandene Phasenverschiebung  $\Phi$  von  $\pi/2$  durch das Anlegen eines Feldes  $E_0$  verloren. Um eine effektive Energieübertragung bei der Zweiwellenmischung zu gewährleisten, muss daher die Phasenverschiebung von  $\pi/2$  wieder hergestellt werden. Hierzu wird meist ein elektrisches Rechteck-Wechselfeld angewandt [ZSR92, MGM95], das eine Periodendauer  $T_{AC}$  deutlich größer als die Lebensdauer  $\tau_{n,p}$  der freien Ladungsträger aber deutlich kleiner als die Gitteraufbauzeit  $\tau_R$  besitzt. Ein einzelner Ladungs-

träger bewegt sich dann in einem konstanten E-Feld. Im zeitlichen Mittel wird aber aufgrund der Änderung der Driftrichtung ein symmetrisches Feld, wie im intrinsischen Fall aufgebaut. Dies erfordert allerdings eine aufwendige und kritische Technik zum schnellen Schalten von Hochspannungen. Es wird daher hier ein konstantes E-Feld angewandt, das über Leitsilberkontakte mit Hilfe eines DC-Hochspannungsgenerators (max. 3000 V) in den Kristall eingekoppelt wird.

Alternative Methoden zur Wiederherstellung der  $\pi/2$  Phasenverschiebung, wie bewegtes Gitter, Intensitäts-Temperaturresonanz, Zusatzbeleuchtung sollen in den folgenden Abschnitten dargestellt und untersucht werden. Während die Methode des bewegten Gitters insbesondere zur Materialcharakterisierung von Bedeutung ist, sind die mechanisch weniger empfindlichen Methoden der Intensitäts-Temperaturresonanz und der Zusatzbeleuchtung auch besonders im Hinblick auf eine technische Anwendung von Interesse.

### 8.3.1 Bewegtes Gitter

Bewegt sich das Intensitätsgitter relativ zum Kristall mit einer konstanten Geschwindigkeit, so kann das Raumladungsfeld bzw. das Brechungsindexgitter aufgrund der endlichen Gitteraufbauzeit (vgl. Kap 8.4) dem Intensitätsgitter nicht instantan folgen, sondern hinkt diesem mit einer Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_v$  hinterher. Dies bewirkt bei einer Gitterbewegung in positiver  $x$ -Richtung eine positive Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_v$ , unabhängig vom Vorzeichen der angeregten Ladungsträger. Die Richtung der durch das elektrische Feld  $E_0$  induzierten Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_E$  hängt aber davon ab ob Elektronen oder Löcher angeregt werden. Das Zustandekommen sowie die Richtung der Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_E$  sind in Abb.8.8 veranschaulicht.

Bei einem  $E$ -Feld in positiver  $x$ -Richtung erhält man für Löcheranregung eine positive Phasenverschiebung ( $\Delta\Phi_E > 0$ ) und für Elektronenanregung eine negative Phasenverschiebung ( $\Delta\Phi_E < 0$ ). Zur Kompensation der Phasenverschiebungen müssen also die E-Feld- und Gitterbewegungsrichtung so aufeinander abgestimmt sein, dass gilt  $\Delta\Phi_E + \Delta\Phi_v = 0$ , d.h. bei Elektronenanregung muss die Gittergeschwindigkeit  $\vec{v}$  parallel und bei Löcheranregung antiparallel zu  $\vec{E}_0$  sein. Dies bietet daher die Möglichkeit durch Vergleich des Energieübertrags bei unterschiedlicher E-Feld- bzw. Gitterbewegungsrichtung feststellen zu können, ob die Elektronen oder die Löcher die für den photorefraktiven Effekt dominanten Ladungsträger darstellen. Eine ausführliche Darstellung der Theorie zur Zweiwellenmischung mittels bewegtem Gitter wird von REFREGIER et al. [RSR85] gegeben.

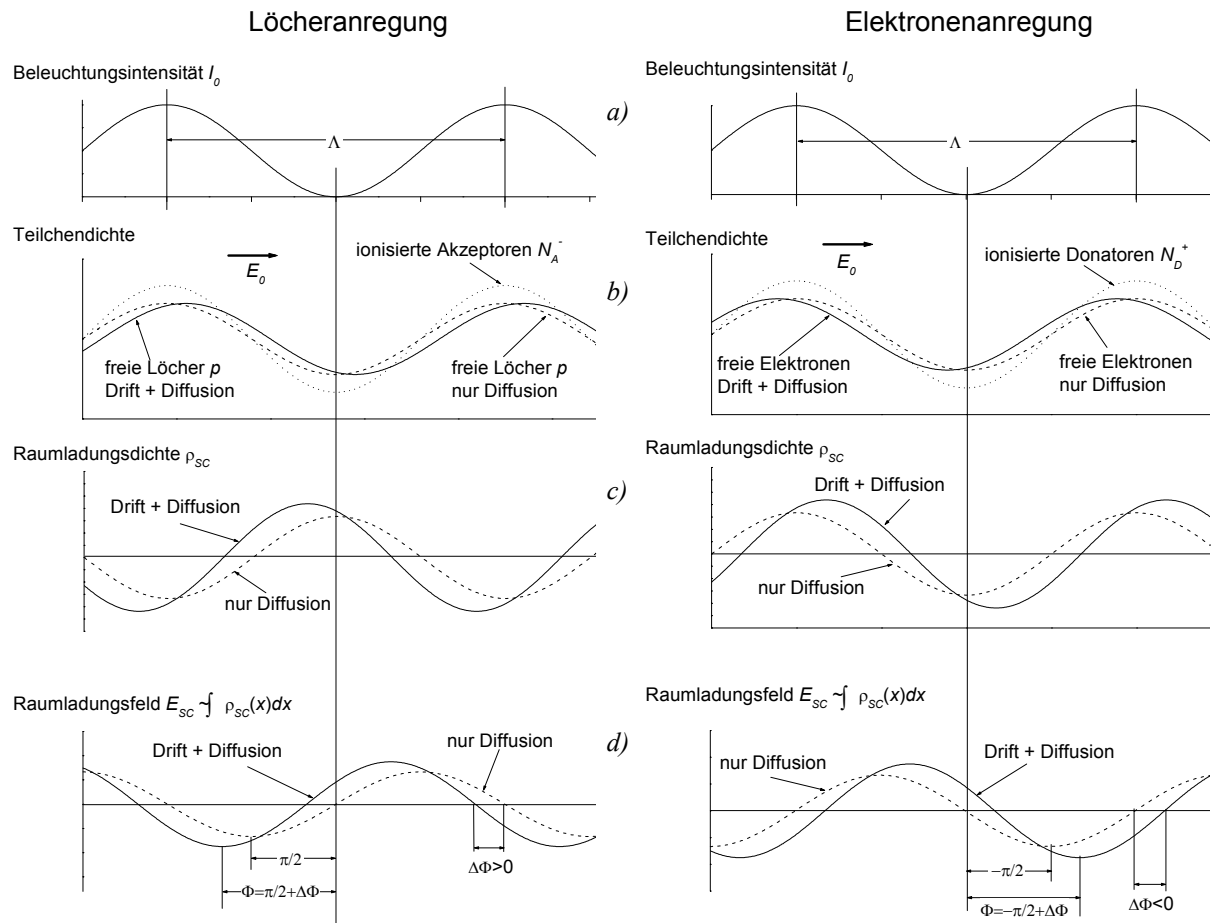


Abb. 8.8 Zustandekommen und Richtung der Phasenverschiebung des Raumladungsfeldes  $E_{sc}$  gegenüber dem Beleuchtungsmuster, durch ein äußeres Feld  $E_0$ ; links für Löcheranregung und rechts für Elektronenanregung.

a) Beleuchtungsintensität  $I_0$  durch Interferenz der Laserstrahlen

b) Teilchendichte angeregter Ladungsträger; die Verteilung der freien Ladungsträger wird durch Diffusion abgeflacht und durch Drift verschoben.

c) Raumladungsdichte  $\rho_{sc}$  aus der Differenz positiver und negativer Ladungsträger.

d) Raumladungsfeld  $E_{sc} \sim \int \rho_{sc}(x) dx$ . Für Löcheranregung ist  $\Delta\Phi_E > 0$  und für Elektronenanregung ist  $\Delta\Phi_E < 0$ .

Experimentell wird die Gitterbewegung durch eine Dopplerverschiebung  $\delta f$  des Pumpstrahls erzielt. Der Pumpstrahl wird hierzu, wie in Abb.8.9 gezeigt, über einen auf einem Piezokristall befestigten Spiegel auf die Probe gelenkt. Der Piezokristall wird mit Hilfe eines Frequenzgenerators mit einer Sägezahnspannung angesteuert. Die Dopplerverschiebung  $\delta f$  ist dann gegeben durch:

$$\delta f = \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta a}{t_1} \cos \alpha_0, \quad (8.3)$$

wobei  $\Delta a$  die maximale Auslenkung des Piezokristalls bei einer Spannung  $U_M$ ,  $\alpha_0$  der Einfallswinkel auf den Piezospiegel und  $t_1$  die Anstiegszeit der Sägezahnspannung ist. Daraus ergibt sich für das Gitter der Periode  $\Lambda$  eine Gitterbewegung mit einer Geschwindigkeit  $v = \delta f \cdot \Lambda$ . Die Rückstellzeit  $t_2$  des Piezokristalls muss klein im Vergleich zur Gitteraufbauzeit  $\tau_R$  sein ( $t_2 \ll \tau_R$ ), so dass der Kristall während des Rückstellens kein gegenläufiges Gitter aufbauen kann. Außerdem muss die maximale Auslenkung des Piezokristalls  $\Delta a$  bei der Messung über die Spannung  $U_M$  so gewählt werden, dass sie einem Vielfachem der Gitterperiode  $\Lambda$  entspricht. Dann „sieht“ der Kristall ein sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegendes Beleuchtungsgitter.

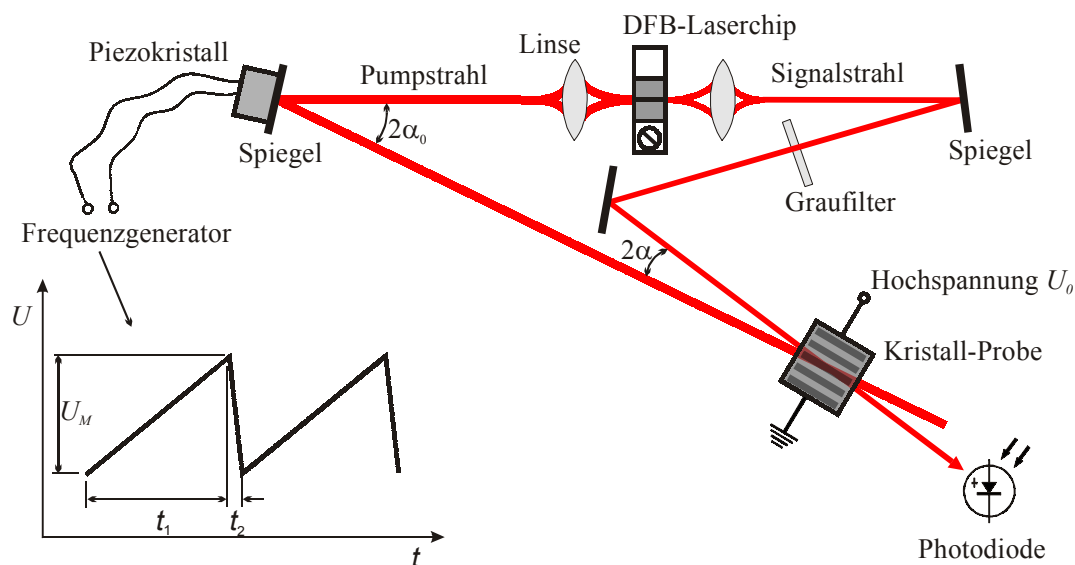


Abb. 8.9 Experimenteller Aufbau zur Zweiwellenmischung mit bewegtem Gitter.

### Unterscheidung zwischen Elektronen- und Löcherdominanz

Abb. 8.10 zeigt den Verlauf der Signalstrahlintensität bei einer Messung mit bewegtem Gitter für CdTe:V (WJ12), bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  und bei  $\lambda = 1,305 \mu\text{m}$ . Deutlich zu erkennen sind die kurzen Signaleinbrüche beim Zurückschnellen des Piezospiegels. Der langsame Signalanstieg nach dem Zurückschnellen bis zur vollen Signalthöhe zeigt, dass hier die optimalen Sägezahnparameter nicht exakt gefunden wurden. Bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  muss die Gitterbewegung dem E-Feld entgegengesetzt sein um eine Erhöhung der Verstärkung des Signalstrahls (schwarze Kurve) zu erzielen. Eine Bewegung in Richtung des E-Feldes (rote Kurve) vergrößert die

Phasenverschiebung weiter, was zu einer Reduktion der Verstärkung führt. Die blaue Kurve zeigt das Signal bei stehendem Gitter.

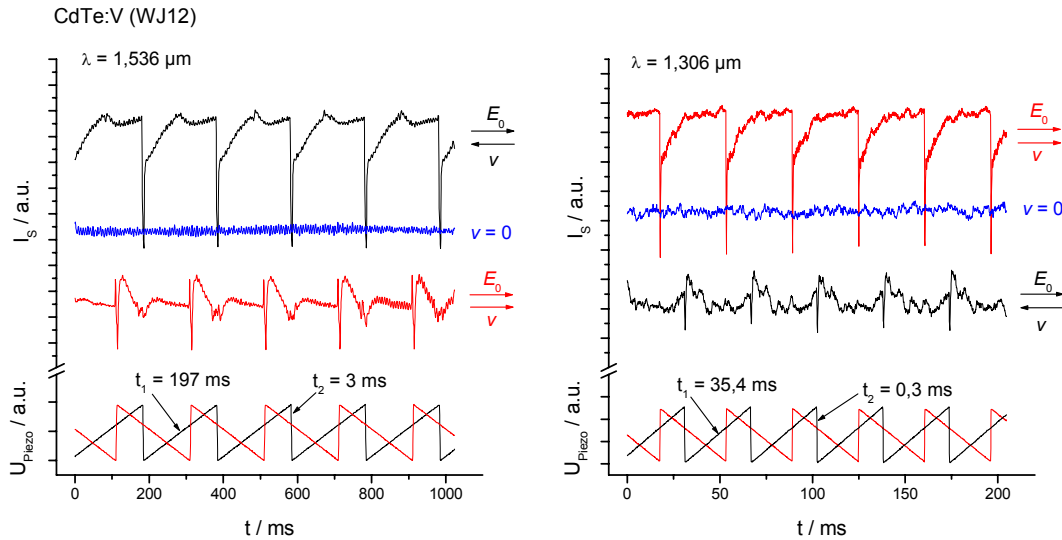


Abb. 8.10 oben: Signalstrahlintensität  $I_S$  für CdTe:V (WJ12) mit einem äußerem E-Feld  $\vec{E}_0$  und einer Gitterbewegung  $\vec{v}$ , links bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  rechts bei  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$ .  
 unten: am Piezokristall angelegte Spannung  $U_{\text{Piezo}}$   
 Bei den roten Kurven ist  $\vec{E}_0$  parallel zu  $\vec{v}$  bei den schwarzen antiparallel. Die blaue Kurve zeigt die Signalstrahlintensität ohne Gitterbewegung. Die Farben der Kurven für  $U_{\text{Piezo}}$  entsprechen denen der zugehörigen Messkurven für  $I_S$ .

Bei  $\lambda = 1,305 \mu\text{m}$  ist der umgekehrte Fall zu beobachten. Hier muss  $\vec{v}$  parallel zu  $\vec{E}_0$  sein um den Energieübertrag zu erhöhen, während eine Bewegung antiparallel zum E-Feld eine Abschwächung bewirkt. Es sind hier also bei  $\lambda = 1,305 \mu\text{m}$  die Elektronen und bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  die Löcher die für den photorefraktiven Effekt ausschlaggebenden Ladungsträger. Dieses Verhalten konnte lediglich bei dem CdTe:V Kristall WJ12 festgestellt werden. Sowohl bei den (Cd,Zn)Te Mischkristallen als auch bei dem CdTe:V Kristall WJ8 aus horizontaler Bridgmanzüchtung ergeben sich als dominante Ladungsträger die Löcher sowohl bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  als auch bei  $\lambda = 1,305 \mu\text{m}$ . Abb. 8.11 zeigt das Verhalten einer  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  Probe. Für  $\lambda = 1,305 \mu\text{m}$  konnten hier die Sägezahnparameter sehr gut optimiert werden, was sich in einem sehr stabilen Signal, das nur durch die kurzen Einbrüche beim Zurückschnellen des Piezospiegels unterbrochen wird, zeigt.

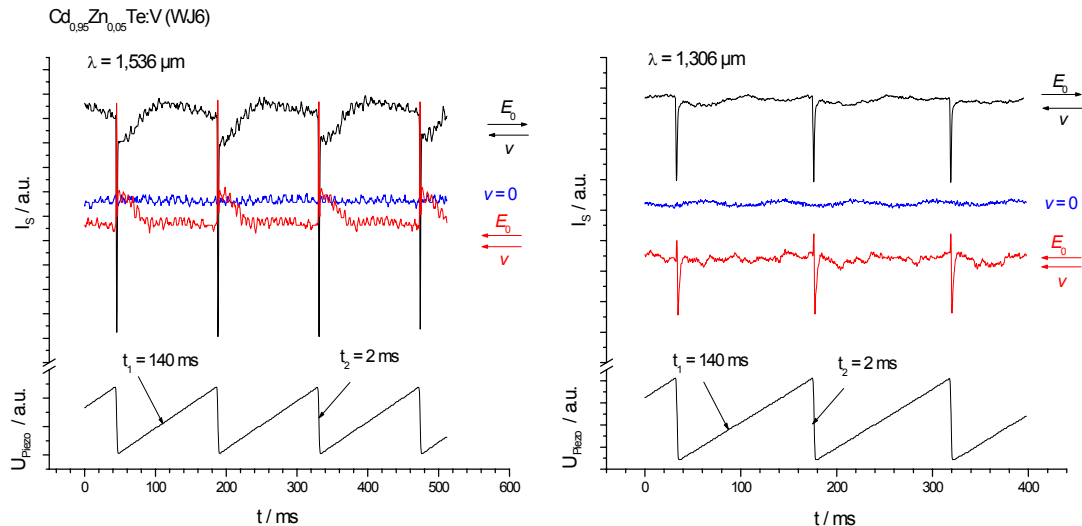


Abb. 8.11 oben: Signalstrahlintensität  $I_s$  für  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}:\text{V}$  (WJ6) mit einem externen  $E$ -Feld  $\vec{E}_0$  und einer Gitterbewegung  $\vec{v}$ , links bei  $\lambda=1,536 \mu\text{m}$  rechts bei  $\lambda=1,306 \mu\text{m}$ .  
 unten: am Piezokristall angelegte Spannung  $U_{\text{Piezo}}$   
 Bei den roten Kurven ist  $\vec{E}_0$  parallel zu  $\vec{v}$  bei den schwarzen antiparallel. Die blaue Kurve zeigt die Signalstrahlintensität ohne Gitterbewegung.  
 (Im Ggs. zu Abb. 8.10 wird hier die Richtung des  $E$ -Feldes umgekehrt und die Gitterbewegungsrichtung beibehalten.)

Von REFREGIER et al. [RSR 85] wird für die optimale Gittergeschwindigkeit  $v^{opt}$  der Ausdruck

$$v^{opt} = -\frac{eN_{T0}\sigma I_0}{\varepsilon KE_0} \quad (8.4)$$

angegeben. Experimentell zeigte sich aber eine recht unscharfe Abhängigkeit von der Geschwindigkeit mit sehr breiten schwer erkennbaren Maxima, so dass hier auf eine quantitative Untersuchung verzichtet wird.

#### Abhängigkeit von der $E$ -Feldstärke

Die Abhängigkeit der photorefraktiven Kopplung von der Stärke des äußeren  $E$ -Feldes ist in Abb. 8.12 für Proben mit unterschiedlichem Zinkgehalt und bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge dargestellt. Bei allen Proben ist eine Steigerung des Verstärkungskoeffizienten mit steigendem  $E$ -Feld zu beobachten. Der höchste Verstärkungskoeffizient konnte mit  $\Gamma = 5,03 \text{ cm}^{-1}$  bei einem  $E$ -Feld von  $E_0 = 9,8 \text{ kV/cm}$  und einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  in  $\text{CdTe}:\text{V}$  (WJ12) erzielt werden. Dies stellt bei einem Absorptionskoeffizient  $\alpha = 0,81 \text{ cm}^{-1}$  und einer Probendicke  $d = 3,6 \text{ mm}$  bereits eine sehr hohe effektive Verstärkung  $\gamma = e^{(\Gamma-\alpha)d} = 4,59$  dar.



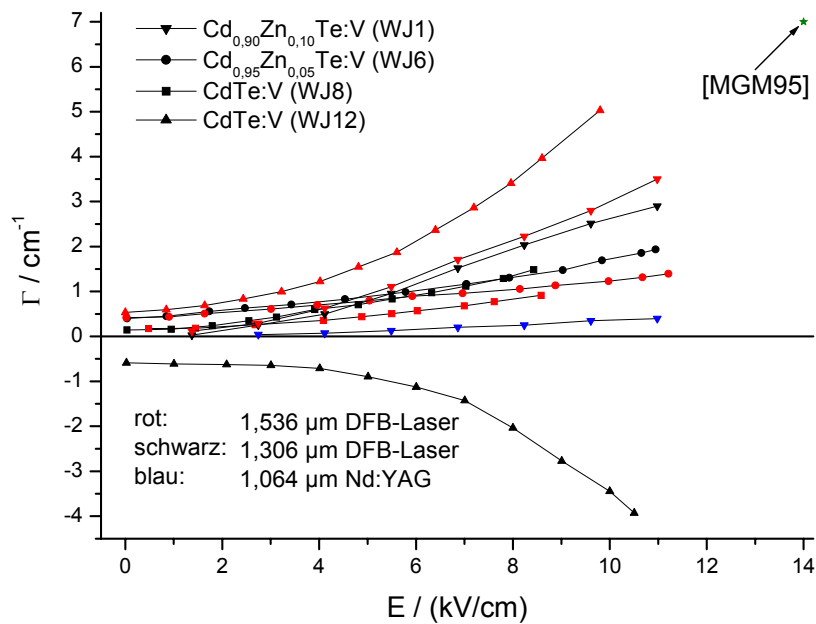


Abb. 8.12 Abhängigkeit der photorefraktiven Verstärkung  $\Gamma$  von einem äußerem E-Feld.

Die höchsten bisher veröffentlichten Werte für den Verstärkungskoeffizient  $\Gamma$  in Cd(Zn)Te liegen bei Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes für  $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$  bei  $E_0 = 14 \text{ kV/cm}$  in CdZnTe:V bei  $7 \text{ cm}^{-1}$  [MGM95] und für  $\lambda = 1,32 \mu\text{m}$  und  $E_0 = 15 \text{ kV/cm}$  in CdTe:V bei  $11,0 \text{ cm}^{-1}$  [RAC94].

Die  $\Gamma$ -Werte für  $\lambda = 1,5$  und  $1,3 \mu\text{m}$  liegen, abgesehen vom Vorzeichenwechsel bei WJ12, relativ nahe beisammen. Bei einer Anregungswellenlänge von  $1,064 \mu\text{m}$  ist im Kristall WJ1 auch mit angelegtem E-Feld nur eine recht geringe photorefraktive Verstärkung feststellbar, was sich durch die starke Elektronen-Löcher-Konkurrenz (vgl. Kap.8.2) erklären lässt.

Für sehr hohe äußere Felder  $E_0$  ist eine Sättigung des Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$  zu erwarten, da dann das Raumladungsfeld  $E_1^{SC}$  durch das Raumladungsgrenzfeld  $E_q$  begrenzt wird. Der Sättigungsbereich konnte allerdings bei den Messungen bei keiner Probe erreicht werden. Bei der Probe WJ1 ( $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te:V}$ ) ist bereits ein leichtes Abflachen der Verstärkung bei hohem E-Feld zu erkennen. Der Kristall WJ12 ( $\text{CdTe:V}$ ) zeigt dagegen auch bei einem Feld von  $10 \text{ kV/cm}$  noch keinerlei Sättigung. Es ist daher noch eine deutliche Steigerung der Verstärkung mit steigendem E-Feld absehbar. Für die Wellenlänge von  $1,5 \mu\text{m}$  liegt der Verstärkungskoeffizient  $\Gamma$  des Kristalls WJ12 damit im Bereich der höchsten an CdTe bisher gemessenen Werte.

### 8.3.2 Intensitäts-Temperaturresonanz

Wenn durch optische und thermische Anregung unterschiedliche Ladungsträgertypen angeregt werden, kann durch das Wechselspiel von optischer Anregung der einen Ladungsträgersorte und thermischer Anregung der anderen, die durch das Anlegen eines E-Feldes verlorengangene  $\pi/2$ -Phasenverschiebung wiederhergestellt werden. Dieser Effekt der Intensitäts-Temperaturresonanz wurde erstmals von PICOLI et al. [PGO 89] an InP:Fe beobachtet und in einem theoretischen Modell beschrieben. In Erweiterung des älteren Standard-Kuhktarev-Modells, das nur die Wechselwirkung eines Ladungsträgertyps mit nur einem Band berücksichtigt, werden hier die Wechselwirkungen von sowohl Elektronen als auch Löchern mit dem Leitungsband und dem Valenzband betrachtet und auch die thermische Anregung berücksichtigt. Die in Kapitel 4 dargestellte Theorie basiert auf dem Modell von PICOLI et al. Der Resonanzmechanismus wird deutlich, wenn man den Imaginärteil des Raumladungsfeldes  $E_1$  betrachtet:

$$\text{Im } E_1 = m \xi(I_0) \frac{A(E_0, K)}{A^2(E_0, K) + \left[ (e_{n0} n_{T0} - e_{p0} p_{T0}) / (e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}) \right]^2 B^2(E_0, K)} \quad (8.5)$$

mit dem Reduktionsfaktor (4.11)  $\xi(I_0) = \frac{(\sigma_p p_{T0} - \sigma_n n_{T0}) I_0}{e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}}$ ,

und den Feldtermen,

$$A(E_0, K) = \frac{1}{E_q} + \frac{E_D}{E_0^2 + E_D^2} \quad \text{und} \quad B(E_0, K) = \frac{E_0}{E_0^2 + E_D^2}. \quad (8.6)$$

Die räumlich homogenen Teile der totalen Emissionsraten  $e_{n0}, p_{n0}$  beinhalten sowohl die optische als auch die thermische Anregung:  $e_{n0} = e_n^{th} + \sigma_n I_0$ ,  $e_{p0} = e_p^{th} + \sigma_p I_0$  (4.6 c,d). Ohne äußeres E-Feld ist  $B(E_0, K) = 0$  und die gesamte Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit ist in  $\xi$  enthalten. Mit steigender Temperatur steigen die thermischen Emissionsraten wodurch sich  $\xi$  und damit  $E_1$  verringert. Ist aber  $E_0 \neq 0$ , und vernachlässigt man zunächst die schwache  $I$ - $T$ -Abhängigkeit von  $\xi$ , so erkennt man aus (8.5), dass  $\text{Im } E_1$  maximal wird wenn die Bedingung

$$e_{n0} n_{T0} = e_{p0} p_{T0} \quad (8.7)$$

erfüllt ist, d.h. wenn die totale Elektronenanregung der totalen Löcheranregung entspricht.

Während bei den Messungen ohne äußeres elektrisches Feld im Intensitätssättigungsregime gearbeitet wird, muss hier also u.U. bei geringerer Intensität gemessen werden, um die thermische Anregung wirksam werden zu lassen. Wenn die Resonanzbedingung (8.7) erfüllt ist verschwindet der Realteil des Raumladungsfeldes  $E_1$ ,

$$\operatorname{Re} E_1 = m \xi(I_0) \frac{B(E_0, K) \left[ (e_{n0} n_{T0} - e_{p0} p_{T0}) / (e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}) \right]^2}{A^2(E_0, K) + \left[ (e_{n0} n_{T0} - e_{p0} p_{T0}) / (e_{n0} n_{T0} + e_{p0} p_{T0}) \right]^2 B^2(E_0, K)} \quad (8.8)$$

d.h.  $E_1$  wird rein imaginär und die  $\pi/2$  Phasenverschiebung zwischen Beleuchtungsmuster und E-Feld ist damit wieder hergestellt.

Für den Reduktionsfaktor  $\xi$  erhält man im Resonanzfall:

$$\xi(I_0) = \frac{\sigma_p - \sigma_n (n_{T0} / p_{T0})}{2(\sigma_p + e_p^{th} / I_0)}. \quad (8.9)$$

Wird der photorefraktive Effekt durch Löcher dominiert ( $\sigma_p p_{T0} > \sigma_n n_{T0}$ ), so wird  $\xi$  mit  $\xi = 1/2$  maximal wenn gilt:

$$\sigma_n = 0 \text{ und } e_p^{th} = 0, \quad (8.10a)$$

während im elektronendominierten Fall optimalerweise gelten muss:

$$\sigma_p = 0 \text{ und } e_n^{th} = 0. \quad (8.10b)$$

Der photorefraktive Effekt wird also maximiert, wenn Intensität und Temperatur so gewählt werden, dass die optische Emission des einen Ladungsträgertyps gerade der thermischen Emission des anderen Typs entspricht.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des photorefraktiven Effektes wurden die Proben auf einen, mit einem Peltierelement versehenen Probenstisch montiert und die Temperatur langsam kontinuierlich verändert. Die an CdTe:V (WJ12) gemessene Temperaturabhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$  ist in Abb. 8.13 dargestellt. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  ist keinerlei Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Alle anderen untersuchten CdTe:V und (Cd,Zn)Te:V Proben zeigen weder bei  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  noch bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  eine Temperaturabhängigkeit. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass hier sowohl optisch als auch thermisch immer der gleiche Ladungsträgertyp angeregt wird und es daher nicht zu einer Resonanzverstärkung kommt. Wie zuvor gezeigt sind hier die Löcher die maßgeblichen Ladungsträger. Werden optisch die Elektronen angeregt, wie das bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  im CdTe:V Kristall WJ12 der Fall ist, lässt sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit in Abb. 8.13 erkennen. Es lässt sich allerdings im experimentell erreichbaren Temperaturbereich die maximale Resonanzverstärkung nicht erreichen. Die thermische Anregung von Löchern ist demnach noch zu gering um eine effektive Resonanzverstärkung zu bewirken.

Die Intensitäts-Temperaturresonanz ist also bei den untersuchten CdTe und (Cd,Zn)Te Proben keine geeignete Methode zur Wiederherstellung der  $\pi/2$ -Phasenverschiebung.

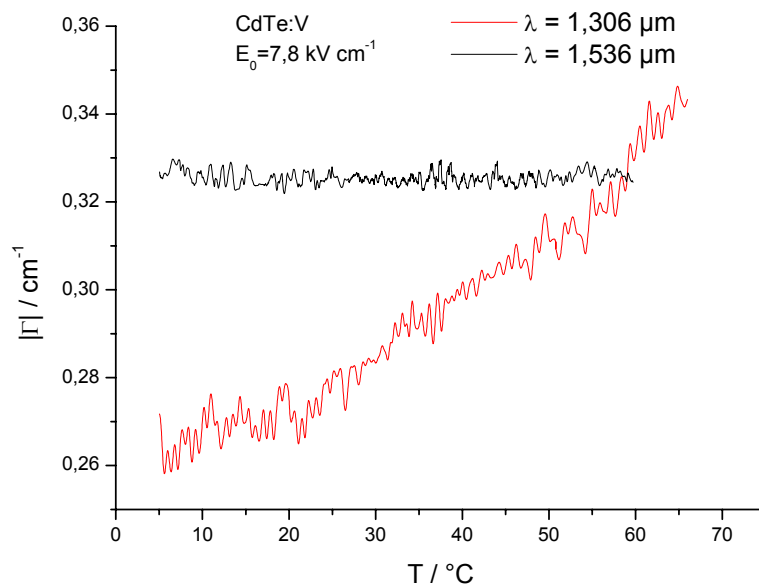


Abb. 8.13 Temperaturabhängigkeit der Zweiwellenmischungsverstärkung für CdTe:V (WJ12) bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge  $\lambda$ .

### 8.3.3 Zusatzbeleuchtung

Analog zur Intensitäts-Temperaturresonanz kann versucht werden die Resonanzbedingung (8.7), durch optische Anregung der Ladungsträger, welche nicht den photorefraktiven Effekt dominieren, mit Hilfe eines zusätzlichen Lasers geeigneter Wellenlänge, zu erfüllen. Dieser Effekt wurde erstmals von POGANI et al. [PEH 98] an (Cd,Zn)Te:V beobachtet. Der experimentelle Aufbau hierzu ist in Abb. 8.14 skizziert.

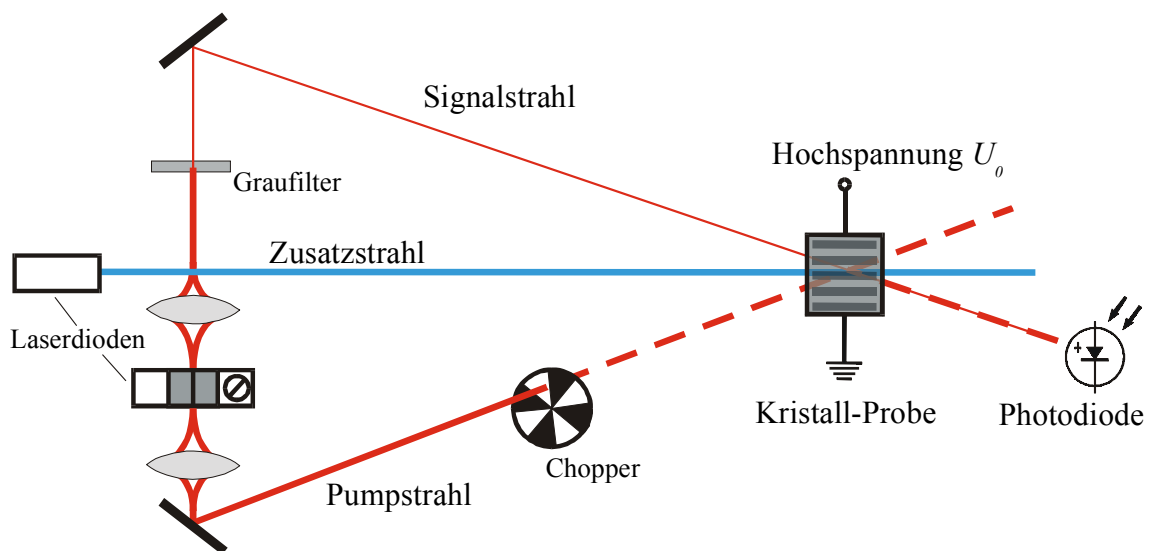


Abb. 8.14 Experimenteller Aufbau zur Zweiwellenmischung mit zusätzlichem inkohärenten Laserstrahl.

Bei den Messungen muss hier besonders auf eine möglichst exakte Überlagerung des Zusatzstrahls mit den beiden TWM-Strahlen geachtet werden. Wie Abb. 8.15 zeigt, kann eine Erhöhung des TWM-Signals bereits durch eine Beleuchtung der Randbereiche der Probe, also ohne Überlagerung der Strahlen hervorgerufen werden. Hierbei wurde zur Zweiwellenmischung ein  $1,5\ \mu\text{m}$  Laser verwendet und ein  $1,3\ \mu\text{m}$  Laserstrahl über die Probe bewegt. Bei einer Überlagerung der Strahlen in der Probenmitte ist eine Abschwächung des Signals zu beobachten. Dieser Effekt lässt sich folgendermaßen erklären. Durch die Beleuchtung im Randbereich werden hier Ladungsträger angeregt und der Widerstand der Probe sinkt in diesem Bereich. Dadurch muss im Bereich der Zweiwellenmischung ein größerer Anteil der angelegten Spannung abfallen, d. h. das E-Feld wird hier verstärkt und das TWM-Signal steigt. Die Signalabschwächung bei Überlagerung der Strahlen lässt sich analog durch eine Abschwächung des E-Feldes erklären. Auch wenn aufgrund des kleinen Einfallswinkels  $\alpha$  (ca.  $20^\circ$ ) und des hohen Brechungsindex  $n_0 = 2,82$  ( $\Rightarrow \vartheta = 7^\circ$ ) eine exakte Überlagerung der Strahlen weitgehend möglich ist, lässt sich dieser Effekt nie vollkommen ausschließen.

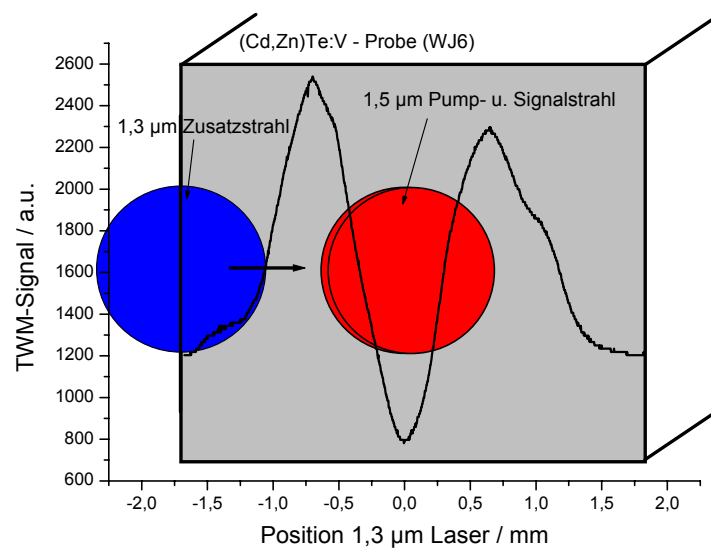


Abb. 8.15 Abhängigkeit der TWM-Verstärkung von der Position des  $1,3\ \mu\text{m}$  Zusatzstrahles an  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  (WJ6).

Auch bei Variation der Intensität des Zusatzstrahles, wie in Abb. 8.16 dargestellt, lässt sich keine Verstärkung des photorefraktiven Gains  $\Gamma$  feststellen wenn der Zusatzstrahl exakt mit den Zweiwellenmischungsstrahlen überlagert wird. Verwendet man den  $1,3\ \mu\text{m}$  Laser zur Erzeugung der photorefraktiven Effektes und den  $1,5\ \mu\text{m}$  Laser als Zusatzbeleuchtung, ergibt

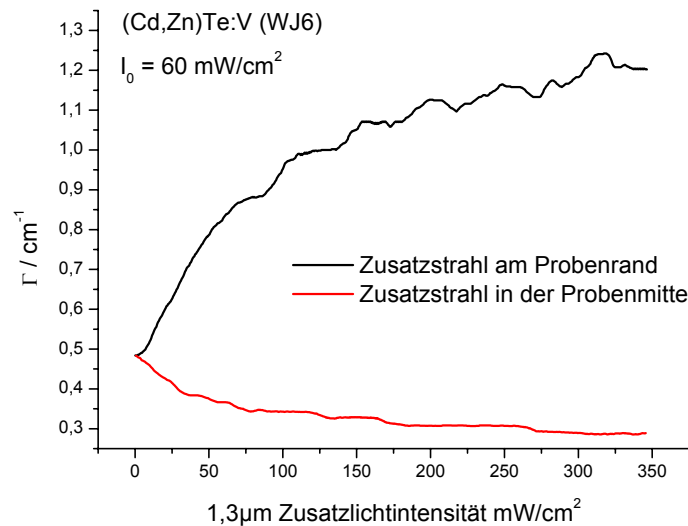


Abb. 8.16 Abhängigkeit der photorefraktiven Verstärkung von der Intensität der inkohärenten Zusatzbeleuchtung an  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  (WJ6).

sich ebenfalls lediglich eine Abschwächung des Signals. Bei dieser Probe ( $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$  (WJ6)) lässt sich also kein Hinweis auf eine Elektronenanregung und damit verbundene Wiederherstellung der  $\pi/2$ -Phasenverschiebung feststellen.

Ein anderes Bild ergibt sich hier für die CdTe Kristallproben. Wie Abb. 8.17 zeigt, lässt sich bei dem Kristall WJ12 die maximale Verstärkung sehr gut über die Intensität der  $1,3 \mu\text{m}$ -Zusatzbeleuchtung in Abhängigkeit der  $1,5 \mu\text{m}$  TWM-Intensität einstellen. Wie zu erwarten steigt die für maximale Verstärkung benötigte Zusatzlichtintensität mit der für die Zweiwellenmischung verwendeten Intensität  $I_0$  an.

Auch im umgekehrten Fall, also bei Zweiwellenmischung mit  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  und Zusatzbeleuchtung  $1,5 \mu\text{m}$  lässt sich die optimale Verstärkung über das Intensitätsverhältnis einstellen, wie Abb. 8.18 zeigt. Hier lässt sich zudem eine deutliche Abhängigkeit der Größe des Verstärkungskoeffizienten von der zur Zweiwellenmischung verwendeten Intensität  $I_0$  beobachten.

Während bei der TWM-Anregung mit  $1,5 \mu\text{m}$  die Zusatzbeleuchtung sehr effektiv wirkt und etwa der gleiche Verstärkungskoeffizient wie mit bewegtem Gitter (vgl. Abb. 8.12) erreicht werden kann, werden bei der  $1,3 \mu\text{m}$  Anregung keine ganz so hohen Werte des Verstärkungskoeffizienten erreicht.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der CdTe:V Kristall WJ8 bei einer TWM-Anregung mit  $1,5 \mu\text{m}$  (Abb. 8.19). Es wird hier allerdings eine sehr hohe Intensität der  $1,3 \mu\text{m}$ -Zusatzbeleuchtung benötigt um die optimale Verstärkung einzustellen. Bei hohen Intensitäten der Zweiwellenmischung reicht die Zusatzbeleuchtung nicht mehr aus, um die Resonanzbedingung zu erfüllen und damit die optimale Verstärkung einzustellen.

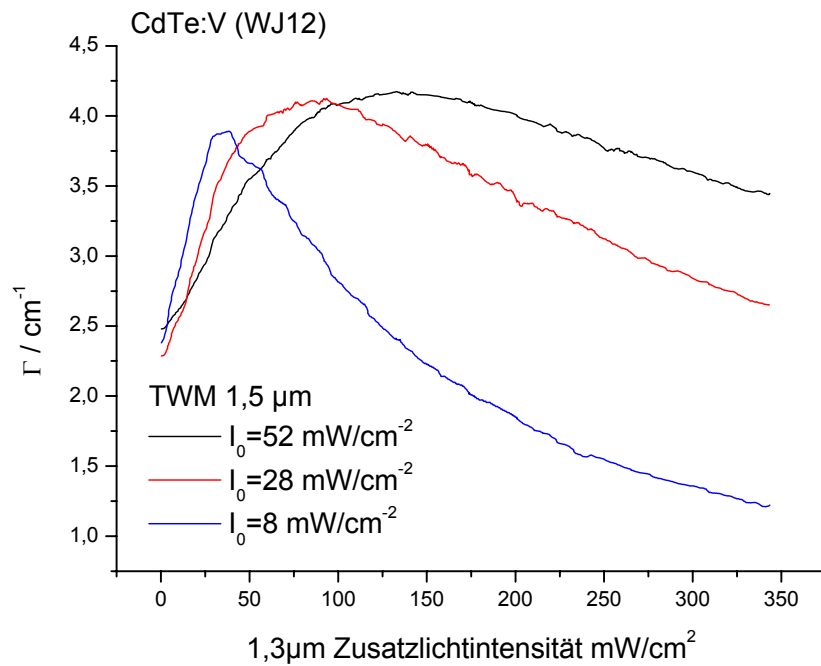


Abb. 8.17 *Abhängigkeit des photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten von der Zusatzlichtintensität für unterschiedliche Anregungsintensitäten an CdTe:V (WJ12). TWM-Anregung 1,5  $\mu\text{m}$ , Zusatzbeleuchtung 1,3  $\mu\text{m}$ .*

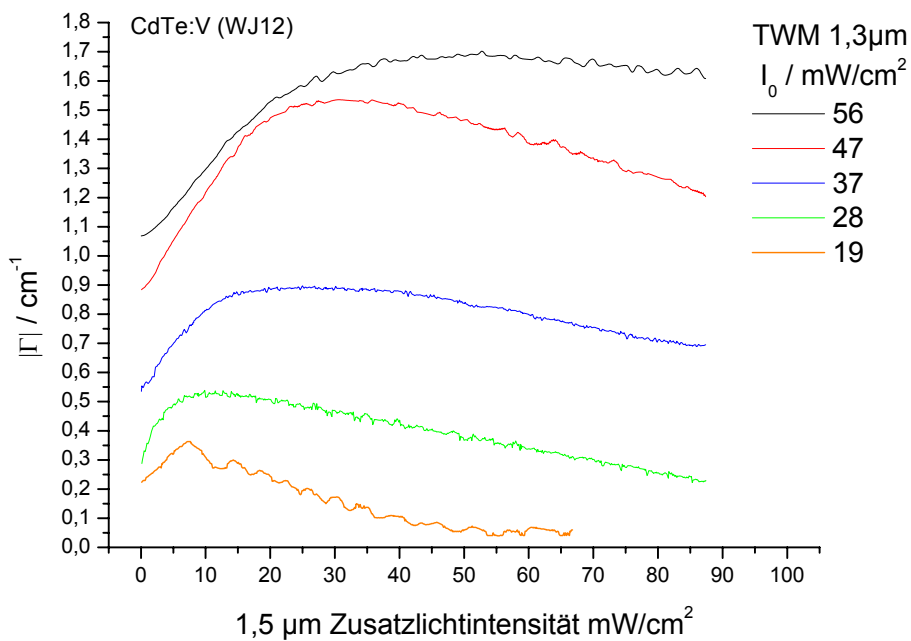


Abb. 8.18 *Abhängigkeit des photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten von der Zusatzlichtintensität für unterschiedliche Anregungsintensitäten an CdTe:V (WJ12). TWM-Anregung 1,3  $\mu\text{m}$ , Zusatzbeleuchtung 1,5  $\mu\text{m}$ .*

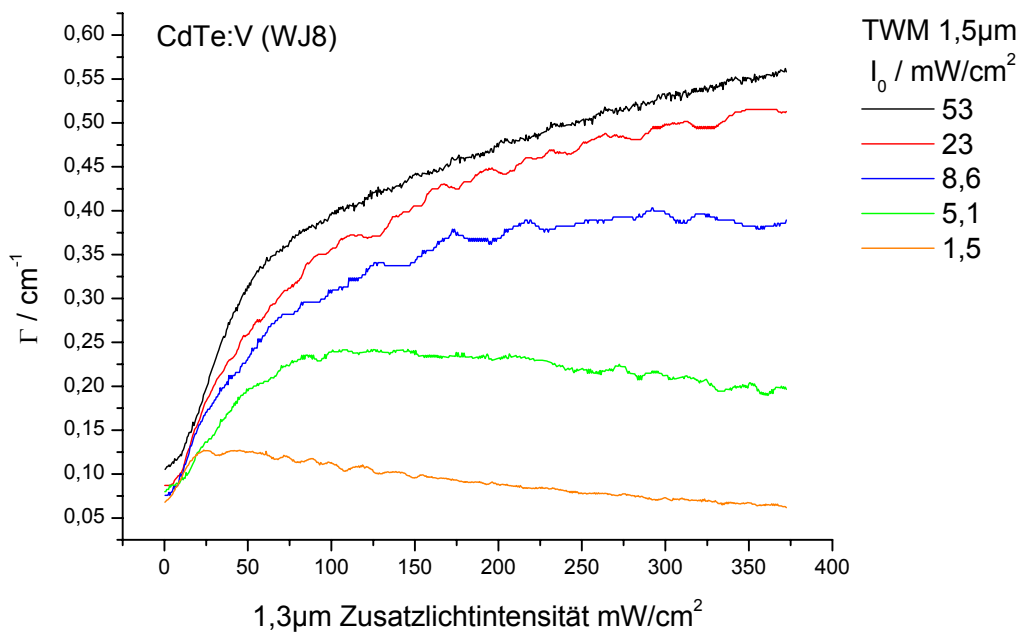


Abb. 8.19 *Abhängigkeit des photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten von der Zusatzlichtintensität für unterschiedliche Anregungsintensitäten an CdTe:V (WJ8). TWM-Anregung 1,3 μm, Zusatzbeleuchtung 1,5 μm.*

Die Anregung mit 1,3 μm und Zusatzbeleuchtung mit 1,5 μm zeigt keine eindeutige Erhöhung der photorefraktiven Verstärkung und ist wohl lediglich auf den Effekt der Widerstandsänderung zurückzuführen.

Trägt man die zur Erfüllung der Resonanzbedingung führenden Intensitäten, also die Punkte maximaler Verstärkung in den Abb. 8.17 – 8.19, gegen die zugehörige TWM-Intensitäten auf (Abb. 8.20) so erkennt man einen weitgehend linearen Zusammenhang zwischen den Intensitäten. Vergleicht man die Geraden für die 1,5 μm TWM-Anregung der beiden Proben, so fällt die sehr große Steigung von ca. 30 (d.h. die Intensität der Zusatzbeleuchtung muss das 30-fache der TWM-Anregung betragen) für den Kristall WJ8 gegenüber der Steigung von 2,4 bei WJ12, auf. Geht man davon aus, dass in beiden Kristallen die selben Störstellen wirksam sind, lässt sich hieraus schließen, dass das Konzentrationsverhältnis von Elektronenstörstellen – angeregt durch 1,3 μm Beleuchtung – zu Löcherstörstellen – angeregt durch 1,5 μm Beleuchtung – im Kristall WJ12 um über eine Größenordnung (12,5-fach) höher ist als im Kristall WJ8. Um das Konzentrationsverhältnis absolut angeben zu können müssten die optischen Wirkungsquerschnitte bestimmt werden.



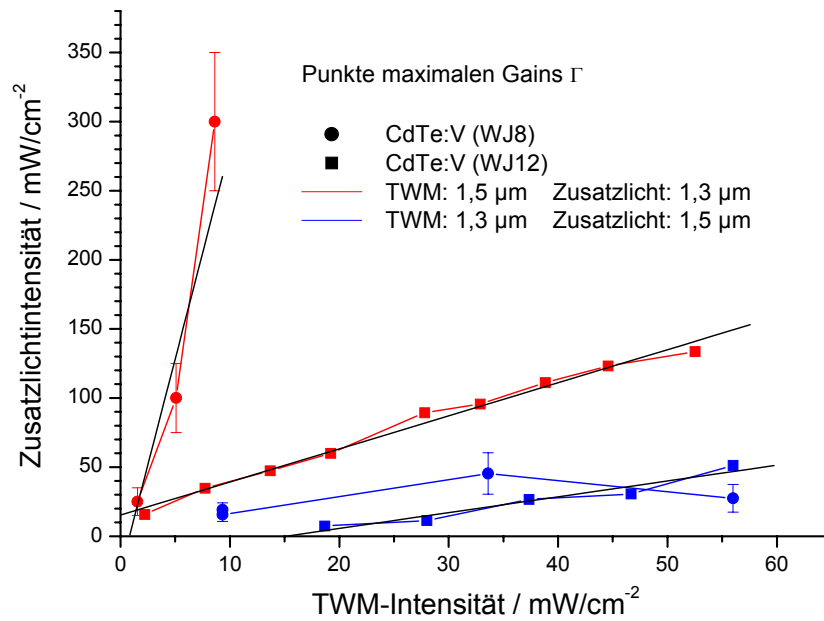


Abb. 8.20 Zusammenhang zwischen TWM-Anregungs- und Zusatzbeleuchtungsintensität für die beiden CdTe:V Kristalle WJ8 und WJ12.

Ein Vergleich der beiden Geraden für den Kristall WJ12 bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zeigt zunächst, dass beide Geraden einen Offset von etwa gleichem Betrag (ca.15) aber unterschiedlichem Vorzeichen haben. Dies ist einmal als Elektronenmangel (pos. Offset, 1,3  $\mu\text{m}$  Zusatzlicht) und im anderen Fall (neg. Offset, 1,5  $\mu\text{m}$  Zusatzlicht) als Löcherüberschuss zu lesen. D.h. in beiden Fällen lässt sich der Offset durch die thermische Anregung von Löchern verstehen. Die Steigung bei 1,3  $\mu\text{m}$  TWM-Anregung ist mit 1,1 nur etwa halb so groß wie bei 1,5  $\mu\text{m}$  Anregung. Zur Löcheranregung durch die Zusatzbeleuchtung ist also eine geringere Intensität notwendig, was auf eine höhere Konzentration bzw. größeren Wirkungsquerschnitt der beteiligten Störstellen hinweist.

### Infrarotspektroskopie mittels des photorefraktiven Effektes

Um den Einfluss der Zusatzbeleuchtung bei unterschiedlichen Wellenlängen auf die photorefraktive Verstärkung genauer zu untersuchen, sind wellenlängenabhängige Messungen nötig. Hierzu wird der Zusatzlaser durch eine Quarzglaslampe ersetzt, und deren Spektrum mit Hilfe eines Monochromators zerlegt und auf die Probe fokussiert. Eine exakte Überlagerung der Beleuchtung ausschließlich mit den Laserstrahlen zur Zweiwellenmischung ist hier allerdings nur mit größerem Aufwand möglich. Es wird daher die gesamte Probe mit der Zusatzbeleuchtung ausgeleuchtet. Bei der Interpretation der so durchgeführten Messungen muss also berücksichtigt werden, dass der oben beschriebene Verstärkungseffekt aufgrund einer Widerstandsverminderung in den Randbereichen der Probe, hier ebenfalls einen – möglicherweise dominanten – Einfluss hat.

Abb. 8.21 zeigt die Abhängigkeit der photorefraktiven Verstärkung von der Wellenlänge der Zusatzbeleuchtung gemessen an CdTe:V (WJ12), wobei zur Zweiwellenmischung ein HeNe-Laser der Wellenlänge  $1,52 \mu\text{m}$  benutzt wird. Ein Vergleich mit der Photostrommessung zeigt ein recht ähnliches Spektrum. Beide Kurven zeigen einen intensiven schmalen Peak im Bereich der Bandkante. Während der Zweiwellenmischungspeak unmittelbar hinter der Absorptionskante mit Zentrum bei  $0,85 \mu\text{m}$  liegt, fällt das Zentrum des Photostrompeaks, der eine noch wesentlich höhere relative Intensität und eine geringere Halbwertsbreite aufweist, bei  $0,844 \mu\text{m}$  mit der Absorptionskante zusammen. Die unterschiedliche Lage der beiden Peaks lässt sich dadurch erklären, dass der Photostrompeak in erster Linie durch Band-Bandanregung auf der Probenoberfläche zustande kommt. Auf die Zweiwellenmischung, die ja auf einem Volumen-Effekt beruht, hat die Band-Bandanregung keinen oder nur geringen Einfluss. Die Anregung flacher Störstellen kann dagegen, aufgrund der scharfen Absorptionskante, im gesamten Kristallvolumen stattfinden. Der TWM-Peak lässt sich daher auf die Anregung flacher Störstellen und die damit verbundene Widerstandsverminderung bzw. E-Feldverstärkung zurückführen.

Ein zweiter sehr breiter "Peak" ist bei ca.  $1 \mu\text{m}$  zu erkennen. Im Gegensatz zur Zweiwellenmischung ist dieser "Peak" in der Photostromkurve nur als Schulter mit sehr geringer Intensität vorhanden. Die Lage dieses Peaks ist typisch für Vanadium in Absorptionsspektren; der genaue Ursprung ist allerdings noch nicht aufgeklärt (vgl. Kap 7.5). In der Absorptionskurve lässt sich hier dieses Niveau allerdings nur erahnen.

Da ja für die Zweiwellenmischung bei  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  die Löcher die dominanten Ladungsträger darstellen, lässt sich der Peak im TWM-Spektrum durch die Freisetzung von Elektronen, vermutlich durch die Ionisierung des  $V^{2+}/V^{3+}$  Niveaus, und damit verbundene (teilweisen) Wiederherstellung der  $2\pi$ -Phasenverschiebung, erklären. Dies erklärt die deutliche Ausprä-

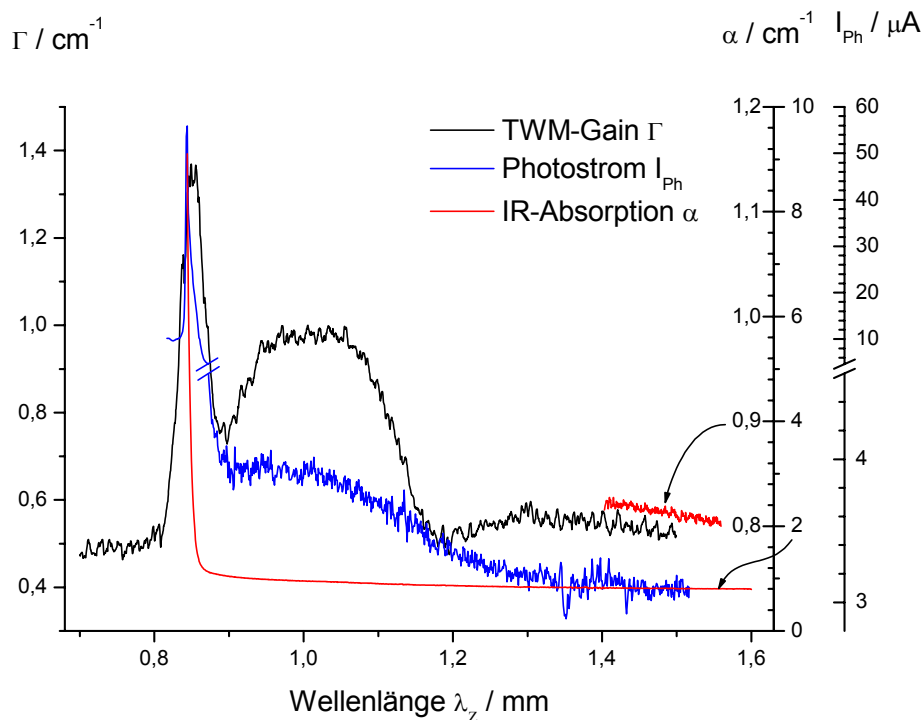


Abb. 8.21 Vergleich der Abhängigkeit des TWM-Gains  $\Gamma$  von der Wellenlänge  $\lambda_z$  der Zusatzbeleuchtung mit IR-Absorption und Photostrom an CdTe:V (WJ12). Zur Zweiwellenmischung wurde ein HeNe-Laser mit  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$ ,  $I_0 = 75 \text{ mW/cm}^2$  und ein Strahlintensitätsverhältnis  $I_P/I_S = 10$  benutzt, so wie eine Spannung  $U_0 = 2000 \text{ V}$  ( $E_0 = 7,7 \text{ kV/cm}$ ) angelegt.

gung des Peaks in der Zweiwellenmischung obwohl der Photostrom hier nur ein relativ schwaches Signal zeigt.

Eine dritte leichte Verstärkung der Zweiwellenmischung ist im Bereich von  $\lambda = 1,3 - 1,4 \mu\text{m}$  zu erkennen. Weder in der Photostrommessung noch in der Absorption ist hier eine Signal-erhöhung zu erkennen. Eine genaue Zuordnung zu einem Störstellenniveau ist hier nicht möglich, es ist aber anzunehmen, dass es sich hier ebenfalls um eine Freisetzung von Elektronen handelt, die sich auf die Phasenverschiebung auswirkt, da das Signal nur in der Zweiwellenmischung beobachtet werden kann.

Eine Eliminierung des Effektes der Widerstandsverminderung, und damit noch präzisere Aussagen, ließen sich durch eine Aufweitung der Laserstrahlen, um die Kristallprobe komplett auszuleuchten, erreichen. Hierzu wäre aber sowohl ein leistungsstärkerer Laser erforderlich, als auch eine Entspiegelung der Proben, um eine Reflexion des Pumpstrahls auf den Signalstrahl an den Probeninnenseiten zu verhindern.

## 8.4 Zeitliches Verhalten des photorefraktiven Effektes

Die im Vergleich zu anderen Effekten der nichtlinearen Optik sehr geringe Lichtintensität, die für den photorefraktiven Effekt benötigt wird, wird durch eine relativ lange Ansprech- und Abklingzeit erkauft. Die Lichtintensität wird hierbei gewissermaßen über einen längeren Zeitraum aufintegriert, bis eine Sättigung des Effektes beobachtet wird. Die Ansprechzeit ist neben der photorefraktiven Verstärkung ein wesentlicher Parameter für viele Anwendungen. Die Zeit, die benötigt wird um ein photorefraktives Gitter aufzubauen bzw. auszulöschen hängt sowohl von experimentellen Größen wie Lichtintensität und der erzeugten Gitterperiode – also dem Winkel zwischen Pump- und Signalstrahl –, als auch von Materialparametern, die Erzeugung, Rekombination und Transport von Ladungsträgern bestimmen, ab.

Für eine mathematische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Gitterausbildung muss das Differentialgleichungssystem (4.8-15) im Kurzzeitlimit<sup>1</sup> gelöst werden. Dies führt für den Verlauf des Raumladungsfeldes auf eine einfache Exponentialfunktion. Für den Gitteraufbau gilt [GH88]

$$E^{SC} = E_{\max}^{SC} \left[ 1 - e^{-t/\tau_R} \right], \quad (8.11)$$

und für das Abklingen bzw. Löschen des Gitters

$$E^{SC} = E_{\max}^{SC} \cdot e^{-t/\tau_R}, \quad (8.12)$$

mit der photorefraktiven Antwortzeit  $\tau_R$ .

Für eine, im Vergleich zu den Transportlängen  $\ell_i$  ( $\ell_D$  Diffusions- bzw.  $\ell_E$  Driftlänge), große Gitterperiode  $\Lambda$  entspricht die photorefraktive Antwortzeit erwartungsgemäß der dielektrischen Relaxationszeit  $\tau_d$ ,

$$\tau_R = \tau_d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\sigma_d + \sigma_p}, \quad \text{für } \ell_i \ll \Lambda \quad (8.13)$$

mit der Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  und der Photoleitfähigkeit

$$\sigma_p = \alpha \eta I_0 e \mu \tau / h \nu, \quad (8.14)$$

wobei  $\mu$  die Beweglichkeit und  $\tau$  die Lebensdauer der beteiligten Ladungsträger,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient bei der Lichtfrequenz  $\nu$  und  $\eta$  die Quantenausbeute ist.

Ist die Gitterperiode  $\Lambda$  in der Größenordnung von oder kleiner als die Transportlängen, gilt für die photorefraktive Antwortzeit der allgemeinere Ausdruck [Gün82]

---

<sup>1</sup> Keine Änderung der Ladungsträgerkonzentration:  $\partial n / \partial t = 0$  und keine Rückwirkung des erzeugten Raumladungsfeldes auf die Stromdichte:  $E_{SC} = 0$  in den Stromdichtegleichungen.

$$\tau_R = \tau_d \left[ 1 + K^2 \ell_D^2 + \frac{K^2 \ell_E^2}{(1 + K^2 \ell_D^2)} \right], \quad (8.15)$$

mit der Gitterkonstanten  $K = 2\pi / \Lambda$ , der Diffusionslänge

$$\ell_D = \sqrt{\frac{\mu\tau k_B T}{e}}, \quad (8.16)$$

und der Driftlänge

$$\ell_E = \mu\tau E_0. \quad (8.17)$$

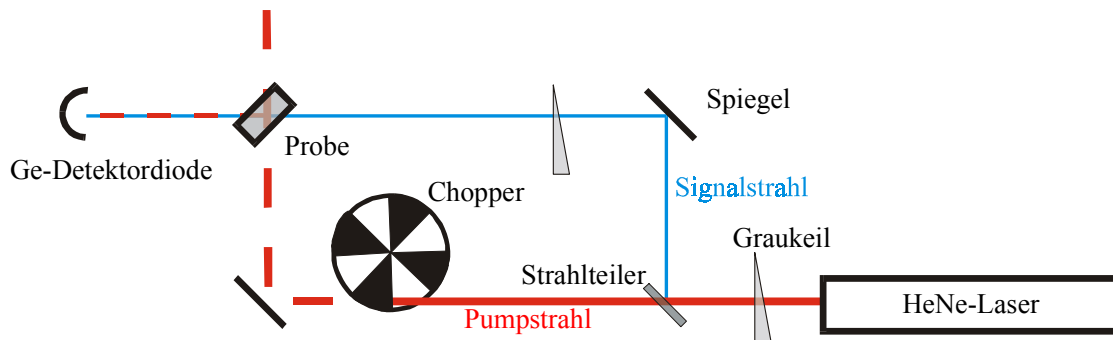
Wird kein äußeres E-Feld an den Kristall angelegt und lässt sich die Dunkelleitfähigkeit gegenüber der Photoleitfähigkeit vernachlässigen, ergibt sich daraus für die photorefraktive Antwortzeit

$$\tau_R = \tau_d(I_0) \cdot [1 + K^2 \ell_D^2] = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h\nu}{\alpha \eta I_0 e} \cdot \left[ \frac{1}{\mu\tau} + \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \frac{k_B T}{e} \right]. \quad (8.18)$$

Dies zeigt die antiproportionale Abhängigkeit der Antwortzeit von der Lichtintensität und - mit einem Offset - vom Quadrat der Gitterperiode und dem  $\mu\tau$ -Produkt.

Bei der Messung der Gitteraufbauzeit muss sichergestellt sein, dass das Gitter zwischen den Lichtpulsen vollständig abgeklungen ist. Daher muss auch die Gitterabklingzeit bestimmt werden. Während zur Messung der Gitteraufbauzeit der gewöhnliche Zweiwellenmischungsaufbau verwendet werden kann, ist für die Beobachtung der Abklingzeit eine Modifikation des Aufbaus notwendig. Gewöhnlich wird die Abklingzeit durch sog. Pump-Probe Experimente bestimmt, indem das Gitter mit einem Probe-Laserpuls mit definierter Verzögerung ausgelesen wird. Da ein gepulster Laser nicht zur Verfügung stand wurde der Messaufbau wie in Abb. 8.22 gezeigt modifiziert. Im konventionellen Aufbau zur Messung des Gitteraufbaus steht der Chopper im Pumpstrahl und es wird das Signal bei geöffnetem Chopper gemessen. Beim Schließen des Choppers klingt das Gitter zwar langsam ab, das Signal fällt aber schlagartig ab, da natürlich von abgeschatteten Pumpstrahl keine Energie mehr übertragen werden kann. Ein Messen des ebenfalls gebeugten Signalstrahls (Detektor im Pumpstrahl) würde die Dynamik des Verstärkers und Oszilloskops überfordern. Der Chopper wird daher nun im Signalstrahl positioniert, und dieser wird über einen Spiegel ein zweites Mal durch den Chopper auf den Detektor gelenkt. Dabei wird der Strahlengang derart justiert, dass der Signalstrahl entweder auf dem Hinweg oder auf dem Rückweg vom Chopper ausgeblendet wird. Wegen des endlichen Strahldurchmessers muss dabei die Dunkelphase des Choppers durch ein zweites, leicht gegen das erste verdrehtes Chopperblatt, etwas vergrößert werden. Der Detektor sieht jetzt nur noch den gebeugten Anteil des Pumpstrahls während der Abklingphase des Beugungsgitters.

**a) Messung der Gitteraufbauzeit**



**b) Messung der Gitterabklingzeit**

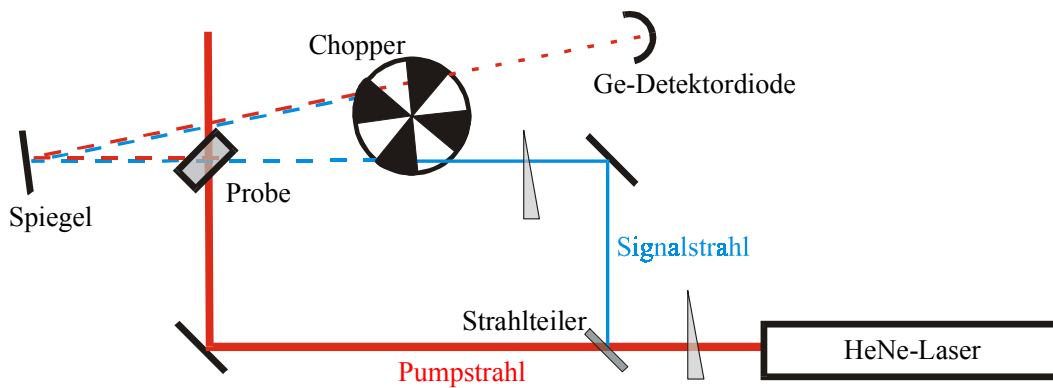


Abb. 8.22 Messaufbau zur Bestimmung der photorefraktiven Antwortzeit.  
 a) zur Messung der Gitteraufbauzeit  
 b) zur Messung der Abkling- bzw. Löschezit

Ein Vorteil dieser Methode im Vergleich zu Pump-Probe Experimenten besteht darin, dass die gesamte Abklingkurve in einer Messung aufgenommen werden kann und nicht punktweise durch Variation der Verzögerung des Probepulses abgetastet werden muss. Ein Nachteil besteht darin, dass nicht das Abklingen des Gitters in Dunkelheit beobachtet werden kann. Exakterweise müsste man hier also von Gitterauslöschzeit anstatt von -abklingzeit sprechen.

Ein typischer Gitter-Schreibe-Löschzyklus für CdTe:V ist in Abb. 8.23 dargestellt. Auffällig ist dabei die deutlich längere Zeitkonstante  $\tau_R$  beim Löschen des Gitters als beim Gitteraufbau, obwohl hierbei nur eine geringfügig kleinere Beleuchtungsintensität verwendet wird.

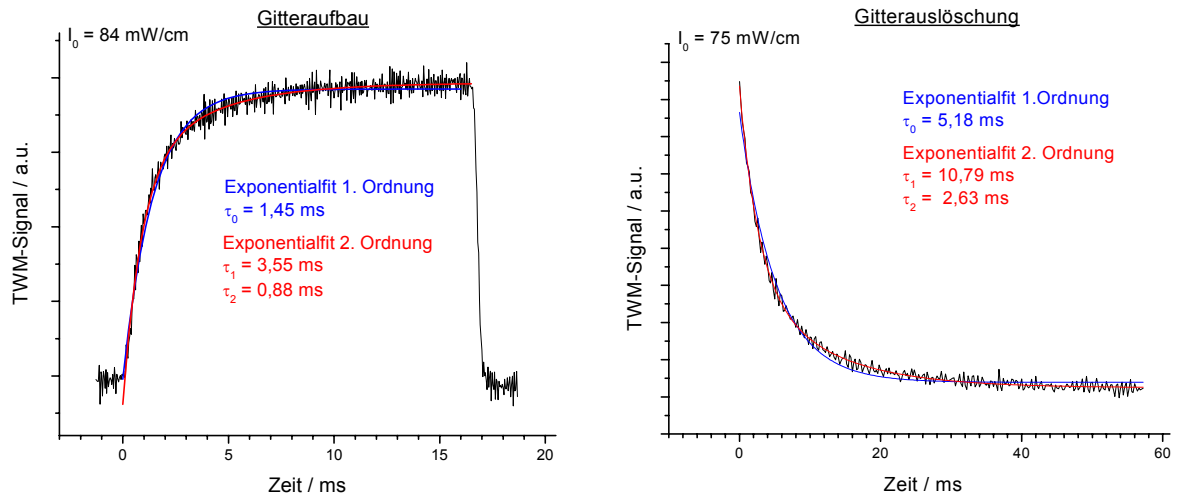


Abb. 8.23 TWM-Gitter-Aufbau-Löschzyklus für CdTe:V (WJ12)

Die blaue Kurve zeigt einen monoexponentiellen Fit, die rote Kurve einen Exponentialfit 2. Ordnung.

Sowohl beim Gitteraufbau als auch noch deutlicher in der Gitterlöschkurve ist bei dieser Probe eine leichte Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf gemäß (8.11) bzw. (8.12) zu erkennen. Dies kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass hier nicht nur eine Störstelle angeregt wird, wie es der Theorie zugrunde liegt, sondern zwei unterschiedliche Störstellen an dem Prozess beteiligt sind.

### 8.4.1 Intensitätsabhängigkeit

Die Abhängigkeit der photorefraktiven Antwortzeit von der Laserintensität ist in Abb. 8.24 dargestellt. Für die Gitteraufbauzeit ist ein Verhalten entsprechend der intensitätsabhängigen dielektrischen Relaxationszeit  $\tau_d$  (8.13) zu beobachten. Die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls von  $10^{-10} / \Omega\text{cm}$  ist zu gering um einen Einfluss auf die berechnete Kurve zu zeigen und lässt sich daher aus dem Fit nicht extrahieren. Dies rechtfertigt die Vernachlässigung des Dunkelwiderstandes in (8.18). Aus der Anpassung nach (8.14) lässt sich lediglich das Produkt  $\alpha\eta\mu\tau$  bestimmen. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha = 0,8 \text{ cm}^{-1}$  ist aus den Infrarotabsorptionsspektren (Kap. 7.5) bekannt. Für  $\eta\mu\tau$  ergibt sich damit ein Wert von  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ .

Die Gitterauslöschung zeigt für geringe Intensitäten ein zeitliches Verhalten, das dem des Gitteraufbaus entspricht. Für Laserintensitäten über ca.  $15 \text{ mW/cm}^2$  ist allerdings eine deutliche Abweichung vom theoretischen Verhalten zu beobachten, die sich in längeren Löscheziten äußert.

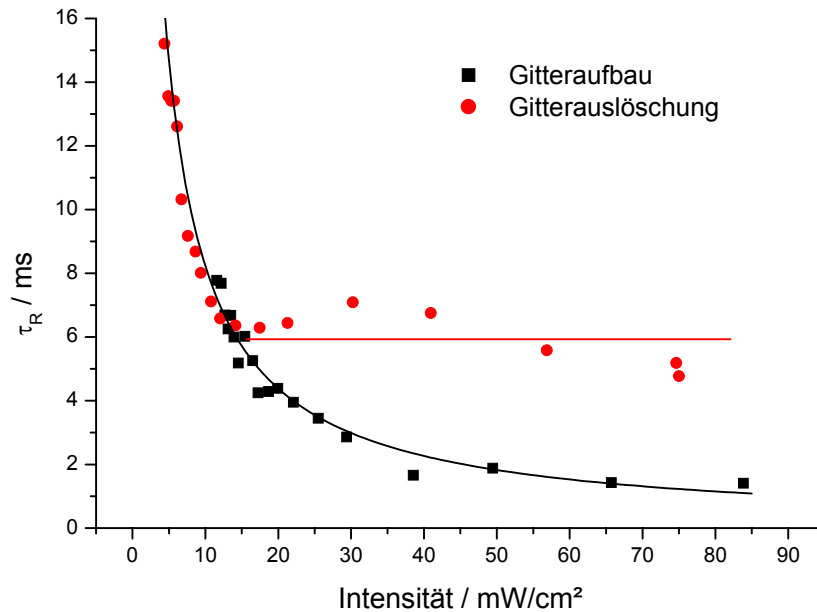


Abb. 8.24 Intensitätsabhängigkeit der Gitteraufbau- und -löschzeit für CdTe:V bei einer Gitterperiode von  $\Lambda = 4,5 \mu\text{m}$ . Die  $\tau_R$ -Werte wurden durch einen Monoexponentialfit aus den Aufbau- und Löschkurven bestimmt. Die schwarze Kurve zeigt eine Anpassung nach Gl. (8.13)(8.14) mit den Parametern  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_d = 10^{-10}/\Omega \text{ cm}$ ,  $\alpha = 0.8/\text{cm}$ ,  $\eta\mu\tau = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$

Die Auftragung der beiden getrennten Zeitkonstanten, die sich aus den Gitterauslöschungskurven ergeben in Abb. 8.25 (für den Gitteraufbau lassen sich die beiden Zeiten nicht über den gesamten Intensitätsbereich unterscheiden) zeigt deutlich, dass beide Zeitkonstanten für

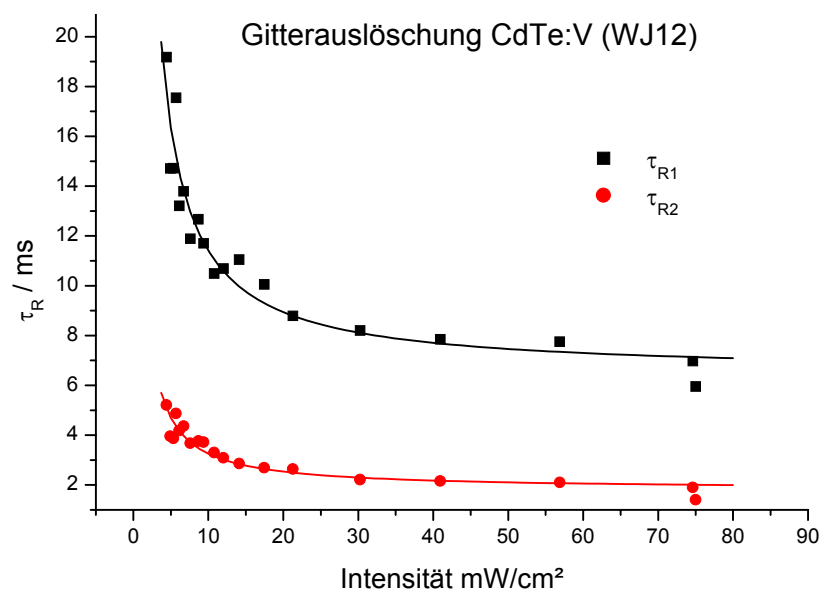


Abb. 8.25 Intensitätsabhängigkeit der beiden Zeitkonstanten für Gitterauslöschung in CdTe:V



hohe Laserintensitäten gegen einen Grenzwert tendieren. Die Anpassung an den theoretischen Verlauf gelingt nur durch Hinzunahme einer intensitätsunabhängigen Zeitkonstanten  $\tau_0$ , die für  $\tau_{R1}$  6,5ms und für  $\tau_{R2}$  1,8ms beträgt. Dieses Verhalten wurde auch von DING [Din92] für den Gitteraufbau an GaAs:Cr beobachtet.

### 8.4.2 Abhängigkeit von der Gitterperiode

In Abb. 8.26 ist der Verlauf der Gitteraufbauzeit bei Variation der Gitterperiode aufgetragen. Ein der Theorie entsprechender Verlauf kann hier beobachtet werden. Ein deutlicher Anstieg der Gitteraufbauzeit wird erst für Gitterperioden kleiner als  $\Lambda = 4 \mu\text{m}$  beobachtet. Dies bestätigt auch, dass der intensitätsabhängige Verlauf bei  $\Lambda = 4,5 \mu\text{m}$  aus Abb. 8.24, durch die reine dielektrische Relaxationszeit  $\tau_d$  (8.13) gegeben ist, und der Zusatzterm aus (8.15) hier vernachlässigt werden kann.

Die Anpassung von (8.15) an die experimentellen Daten ergibt eine Diffusionslänge von  $\ell_D = 1,17 \mu\text{m}$ , und damit ein  $\mu\tau$ -Produkt von  $5,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ . Dieser Wert liegt im typischen Bereich für Löcher in vanadiumdotiertem CdTe, und weist auf das Vorhandensein von Rekombinationszentren in großer Konzentration hin. Dies kann daher, in Übereinstimmung mit den Messungen mit bewegtem Gitter als Bestätigung dafür angesehen werden, dass hier die Löcher die für den photorefraktiven Effekt verantwortlichen Ladungsträger sind.

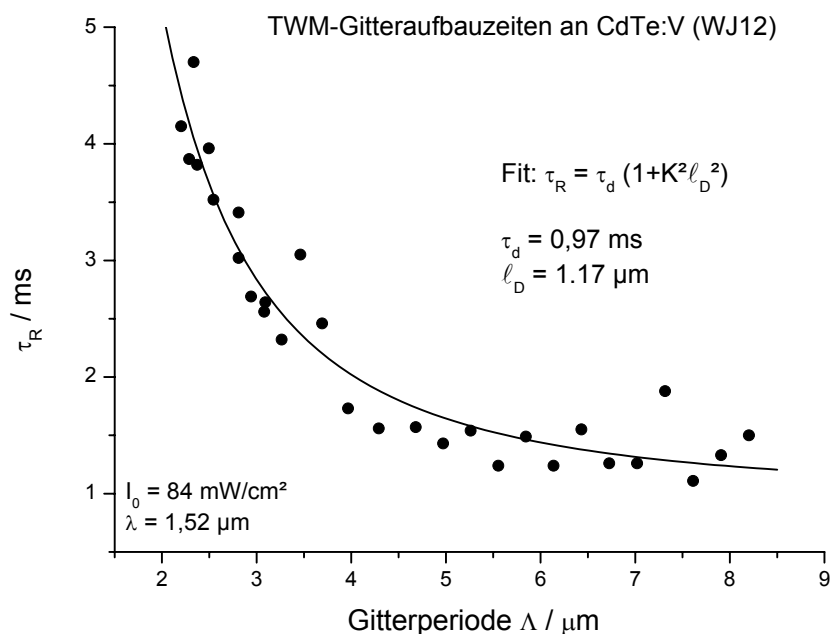


Abb. 8.26 Gitteraufbauzeit in Abhängigkeit der Gitterperiode an CdTe:V (WJ12)

Aus der Intensitätsabhängigkeit zusammen mit der Gitterperiodenabhängigkeit, lässt sich der Quantenwirkungsgrad zu  $\eta = 0.02$  bestimmen. Dieser relativ geringe Wert zeigt deutlich, dass nur ein geringer Teil der absorbierten Photonen zur Anregung von Ladungsträgern führt, die am photorefraktiven Prozess beteiligt sind.

Die Gitteraufbauzeiten in Abhängigkeit der Gitterperiode für unterschiedliche Kristallproben sind in Abb.8.27 gezeigt, und die aus der Anpassung an (8.18) erhaltenen Parameter sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

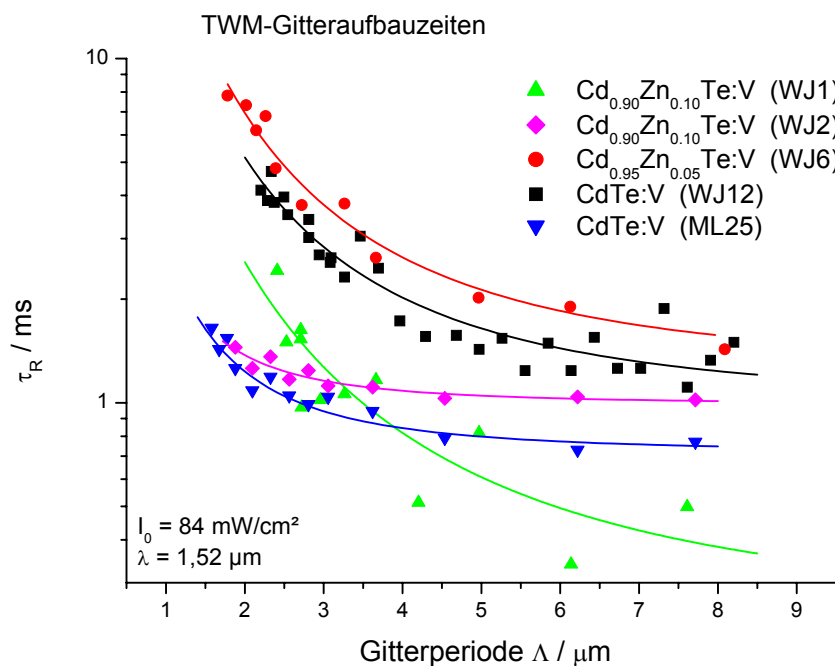


Abb. 8.27 Gitteraufbauzeiten für unterschiedliche Kristallproben in Abhängigkeit der Gitterperiode  $\Lambda$

Tabelle 8.3: Aus der  $\Lambda$ -Abhängigkeit der Gitteraufbauzeiten erhaltene Materialparameter

	$[V] / \text{cm}^{-3}$	$\ell_D / \mu\text{m}$	$\mu\tau / 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$	$\tau_d / \text{ms}$	$\sigma_p / 10^{-7} / \Omega \text{cm}$
WJ1 $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te:V}$	$5 \cdot 10^{17}$	0,99	3,79	0,24	3,69
WJ2 $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te:V}$	$5 \cdot 10^{18}$	0,2	0,15	0,99	0,91
WJ6 $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te:V}$	$5 \cdot 10^{17}$	1,23	5,85	1,21	0,73
WJ12 $\text{CdTe:V}$	$5 \cdot 10^{18}$	1,17	5,30	0,97	0,91
ML25 $\text{CdTe:V}$ Gasphasenzüchtung [Laa97]	$2 \cdot 10^{16}$	0,29	0,32	0,72	1,23

Für alle untersuchten vanadiumdotierten Proben liegt das Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt der freien Ladungsträger für eine Anregungswellenlänge  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  im Bereich von  $1\text{-}5\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ . Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei allen Proben, unabhängig von der Zink- oder Vanadiumkonzentration die Löcher die für den photorefraktiven Effekt bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  verantwortlichen Ladungsträger sind. Der aus der Gasphase gezüchtete Kristall ML25 weist eine Löcherbeweglichkeit von  $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und eine hohe Kristallperfektion auf [Laa97]. Dass dieser Kristall dennoch eines der geringsten  $\mu\tau$ -Produkte der hier untersuchten Proben aufweist, belegt, dass nicht die durch die Kristallqualität beeinflusste Ladungsträgerbeweglichkeit, sondern die Ladungsträgerlebensdauer aufgrund des Vorhandenseins von Rekombinationszentren, der limitierende Faktor für das  $\mu\tau$ -Produkt ist.

Aus der dielektrischen Relaxationszeit ergibt sich unter den experimentellen Bedingungen ( $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$ ,  $I_0 \approx 80 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) eine Photoleitfähigkeit von im Bereich um  $10^{-7} / \Omega\text{cm}$  für alle untersuchten Proben. Dies liegt um zwei bis drei Größenordnungen über der jeweiligen Dunkelleitfähigkeit.

### 8.4.3 Abhängigkeit von einem äußeren E-Feld

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe lässt sich zwar der photorefraktive Verstärkungskoeffizient erhöhen, dies wird aber aufgrund einer erhöhten Driftlänge gemäß (8.15) wiederum durch eine erhöhte Ansprechzeit erkauft, so dass je nach Anwendung hier ein geeigneter Kompromiss gefunden werden muss. Abb. 8.28 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Gitteraufbauzeit vom angelegten E-Feld für zwei unterschiedliche Gitterperioden. Bei einer großen Gitterperiode von  $\Lambda = 4,5 \mu\text{m}$  ist erwartungsgemäß nur eine sehr geringe Zunahme von  $\tau_R$  mit einer nur linearen Abhängigkeit vom angelegten E-Feld  $E_0$  zu beobachten. Für kleine Gitterperioden  $\Lambda = 1,9 \mu\text{m}$  lässt sich die erwartete quadratische E-Feldabhängigkeit gemäß (8.17) erkennen. Die Anpassung an die gemessenen Daten ergibt hier ein  $\mu\tau$ -Produkt von  $1\cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ . Der etwas kleinere Wert des  $\mu\tau$ -Produkts im Vergleich zu dem aus der Gitterperiodenabhängigkeit erhaltenen Wertes lässt sich durch eine unvollkommene Einkopplung des E-Feldes aufgrund der nicht perfekten Kontaktgeometrie der Leitsilberkontakte erklären.

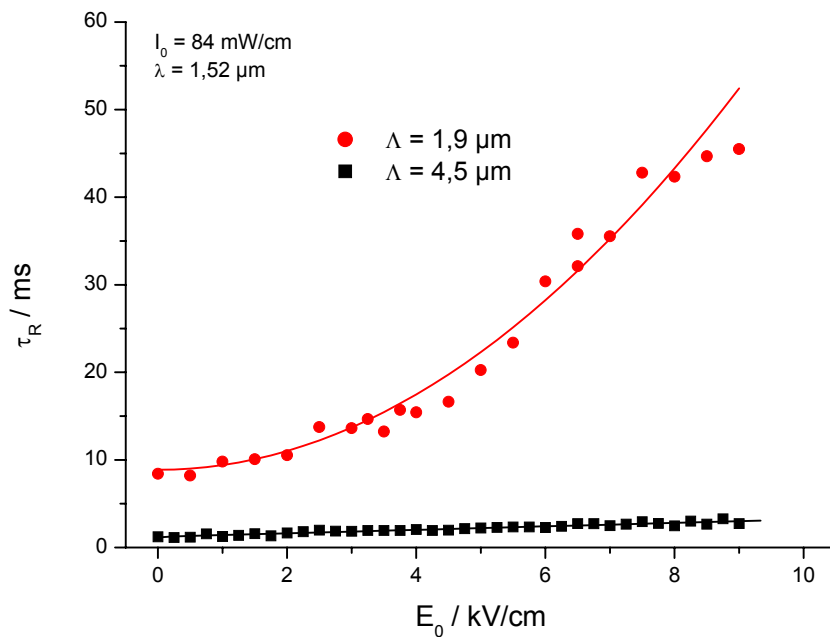


Abb. 8.28 Gitteraufbauzeit  $\tau_R$  in Abhängigkeit eines äußeren E-Feldes  $E_0$  in CdTe:V (WJ12).

## 8.5 Diskussion der Ergebnisse

Hinsichtlich ihres photorefraktiven Verhaltens lassen sich die Cd(Zn)Te:V Kristalle in zwei Typen einteilen. Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$  zeigen beide Kristalltypen, wie anhand der Messungen mit bewegtem Gitter gezeigt wurde, einen durch Löcher dominierten Effekt. Die Richtung der Energieübertragung bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  ist bei Kristallen vom Typ I die gleiche wie bei  $\lambda = 1,5$  wohingegen Kristalle vom Typ II einen Vorzeichenwechsel der photorefraktiven Verstärkung zwischen  $1,5$  und  $1,3 \mu\text{m}$  aufweisen, was durch einen von Elektronen dominierten Effekt bei  $1,3 \mu\text{m}$  erklärt werden kann. Während sämtliche untersuchten  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te:V}$  Mischkristalle mit einem Zinkanteil  $x \geq 0,05$  dem Typ I angehören, können bei den binären CdTe:V Kristallen sowohl Kristalle des Typs I (WJ8) als auch des Typs II (WJ12) beobachtet werden. Die Einteilung nach MARTEL et al. [MML96] nach der Kristalle mit einem Zinkanteil größer oder gleich 4 % zum Typ I und Kristalle mit geringer oder keiner Zinkkonzentration zum Typ II gehören, kann also nur zum Teil bestätigt werden.

Im Folgenden sollen Störstellenmodelle zur Erklärung des photorefraktiven Effektes in den beiden Kristalltypen aufgestellt und diskutiert werden.

### Kristall-Typ I:

Geht man davon aus, dass der photorefraktive Effekt hier bei unterschiedlichen Wellenlängen jeweils durch dieselbe tiefe Störstelle  $T_1^{\text{PR}}$  dominiert wird, wie es die konstante effektive Störstellenkonzentration  $N_{\text{eff}}$  in WJ1 nahe legt, so muss das zugehörige Energieniveau  $E_{T_1^{\text{PR}}}$  unterhalb von  $E_{VB} + 0,81 \text{ eV}$  liegen, da bei  $\lambda = 1,536 \mu\text{m}$  Löcheranregung stattfindet und oberhalb  $E_{LB} - 1,165 \text{ eV}$  da bei  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  bereits eine deutliche Elektronenanregung zu beobachten ist. Dieser Bereich ist in dem, in Abb. 8.29 dargestellten Energieniveaudiagramm, grün markiert. In diesem Bereich lassen sich in den PICTS-Messungen zwei Energieniveaus C1 und D beobachten, wenn jeweils von einer Wechselwirkung mit dem Valenzband ausgegangen wird. Die Störstelle C1 mit einer Aktivierungsenergie von  $dE = 0,67 \text{ eV}$  kann dem substitutionell auf Cd-Platz eingebauten Vanadium zugeordnet werden, während die Störstellengruppe D mit  $dE \approx 0,5 \text{ eV}$  tendenziell einem V-X-Komplex zugeordnet wird.

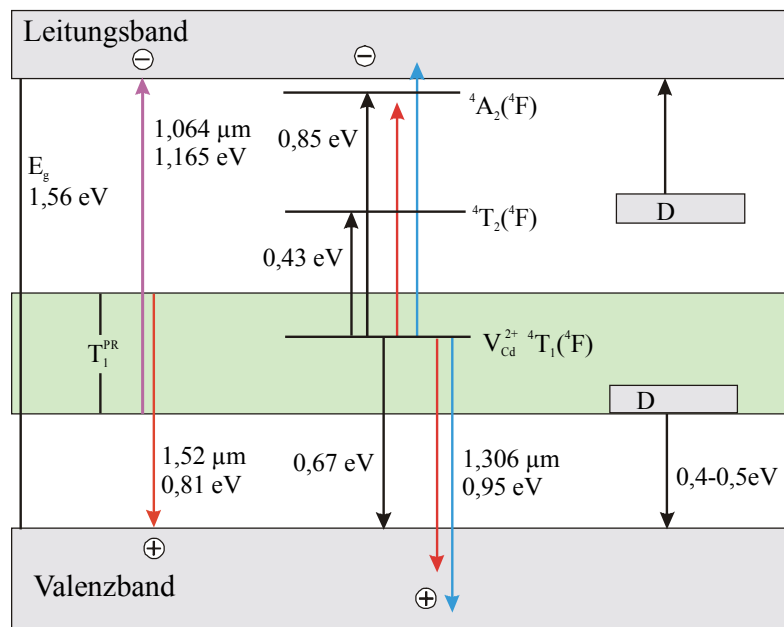


Abb. 8.29 Energieniveauschema für Typ-I-Kristalle.

Der Bandabstand  $E_G = 1,56 \text{ eV}$  entspricht einem Zn-Anteil von  $x = 0,1$  bei 300 K.

Die Energien der verwendeten Laser sind farblich markiert eingezeichnet:

rot:  $\lambda = 1,52 \mu\text{m} \hat{=} 0,81 \text{ eV}$ , blau:  $\lambda = 1,306 \mu\text{m} \hat{=} 0,95 \text{ eV}$ , violett:  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$

$\hat{=} 0,95 \text{ eV}$ . Die für den photorefraktiven Effekt dominante Störstelle  $T_1^{\text{PR}}$  muss im grün markierten Bereich liegen. Die eingezeichneten Intradbandübergänge entsprechen den Absorptionslinien bei 4 K.

Um abzuschätzen durch welche der beiden Störstellen der photorefraktive Effekt erzeugt wird, ist in Abb. 8.30 der Löcherbesetzungsgrad  $p_{T0} / N_T$  der Störstellen sowie der spezifische Widerstand gegen die Fermienergie aufgetragen.

Die untersuchten Kristallproben zeigen alle einen spezifischen Widerstand  $\rho$  im Bereich von  $10^9$  bis  $10^{10} \Omega\text{cm}$ . Dieser hochohmige Widerstandsbereich ist in Abb. 8.30 grau markiert und entspricht einer Fermienergie von 0,65 bis 0,84 eV. Die Störstelle D ist, bei einer energetischen Lage von  $E_{VB} + 0,5$  eV, unabhängig davon ob es sich um einen Donator oder einen Akzeptor handelt im hochohmigen Bereich nahezu vollständig mit Elektronen besetzt; der Löcherbesetzungsgrad ist nahezu null. Ein durch Löcher dominierter Effekt ist mit dieser Störstelle also nicht erklärbar.

Der Löcherbesetzungsgrad des  $V_{Cd}^{2+/3+}$ -Umladungsniveaus hat zu Beginn des hochohmigen Bereichs bei  $E_F = 0,65$  eV, was dem an WJ1 gemessenen spezifischen Widerstand von  $1 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}$  entspricht, einen optimalen Wert von 0,5, d.h. die Zustände  $V_{Cd}^{2+}$  und  $V_{Cd}^{3+}$  liegen in gleicher Konzentration vor, was eine effektive Umverteilung der Ladungsträger gewährleistet. Mit steigender Fermienergie wird die Störstelle zunehmend mit Elektronen aufgefüllt, der Löcherbesetzungsgrad sinkt ab und das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des  $V_{Cd}^{2+}$ -Zustandes.

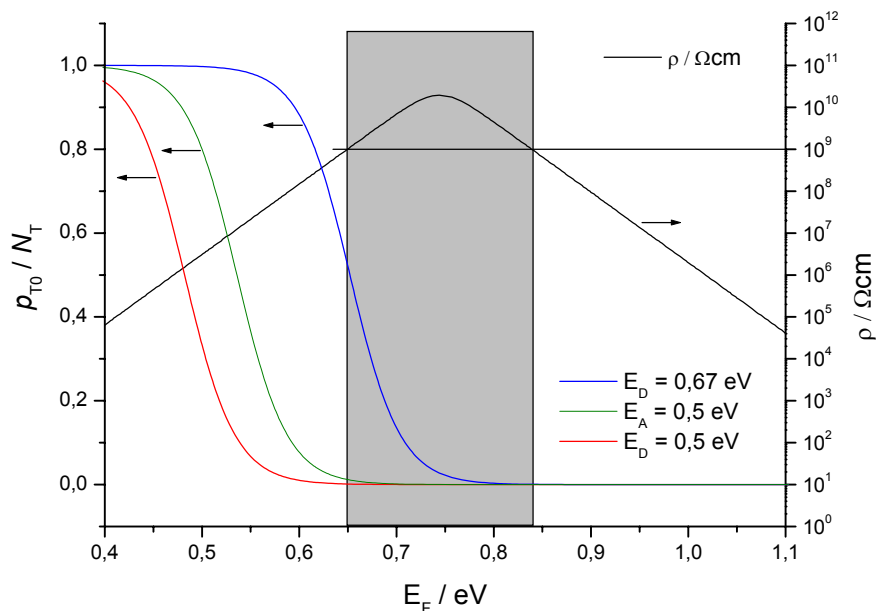


Abb. 8.30 Berechneter Löcherbesetzungsgrad  $p_{T0} / N_T$  tiefer Störstellen und spezifischer Widerstand  $\rho$  in Abhängigkeit der Fermienergie.  
blau: Donator bei  $E_{VB} + 0,67$  eV ( $V_{Cd}^{2+/3+}$ ), grün: Akzeptor und rot: Donator bei  $E_{VB} + 0,5$  eV

Bei einer angenommenen energetischen Lage des  $V_{Cd}^{2+/3+}$  - Umladungsniveaus 0,67 eV unterhalb des Leitungsbandes wäre die Energie bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  zur Löcheranregung ins Valenzband zu gering; es bliebe also keine Störstelle zur Erklärung des löcherdominierten photorefraktiven Effektes übrig. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei dem mittels PICTS beobachteten, zur Störstelle C1 führenden Prozess, um den Übergang  $V^{3+} \rightarrow V^{2+} + h_{VB}^+$ , also die Löcheremission an das Valenzband handeln muss, und das zugehörige, für den photorefraktiven Effekt verantwortliche Energieniveau bei  $E_{VB} + 0,67 \text{ eV}$  liegen muss.

Der an WJ1 gemessene Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor  $\xi$  hat bei den beiden Anregungswellenlängen  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  einen annähernd gleichen Wert von ca. 0,37, d.h. es findet bei beiden Wellenlängen bereits auch eine deutliche Elektronenanregung statt. Bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  ist die Anregungsenergie ausreichend um Elektronen aus dem  $V_{Cd}^{2+/3+}$  ins Leitungsband anzuregen. Bei 50 prozentiger Störstellenbesetzung entspricht dies wie in Abb. 8.31, in der  $\xi$  für unterschiedliche  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnisse gegen  $n_{T0} / N_T$  aufgetragen ist, gezeigt, einem Verhältnis  $\sigma_p / \sigma_n$  von etwas über zwei. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den von BREMOND et al. [BZM95] mittels DLOS<sup>2</sup> für ein Niveau bei  $E_{LB} - 0,95 \text{ eV}$  bestimmten Ionisationsquerschnitten von  $\sigma_n = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $\sigma_p = 7,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bei  $\lambda = 1,32 \mu\text{m}$ .

Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  ist die optische Energie zu gering um Elektronen aus dem  $V_{Cd}^{2+/3+}$ -Niveau direkt ins Leitungsband anzuregen, d.h.  $\sigma_n$  ist hier null und es ist keine Elektronen-Löcherkonkurrenz also  $\xi = 1$  zu erwarten. Eine Erklärung der dennoch beobachteten Elektronen-Löcherkonkurrenz über die Störstelle D ist nicht möglich da diese bei einer energetischen Lage von  $E_{LB} - 0,5 \text{ eV}$  praktisch unbesetzt ist und daher keine Elektronen zur Verfügung stellen kann, und bei  $E_{VB} + 0,5 \text{ eV}$  keine Elektronenanregung ins Valenzband stattfinden kann. Die in der Infrarotabsorption bei 4 K beobachteten und in Abb. 8.29 eingezeichneten Intrabandübergänge sind bei Raumtemperatur stark verbreitert. Die Elektronenanregung lässt sich damit über eine optische Anregung des  $V^{2+}$ -Zustandes  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  und anschließender thermischer Elektronenemission an das Leitungsband erklären.

Die bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$  beobachtete starke Elektronen-Löcher-Konkurrenz ( $\xi = 0,05$ ) kann auf einen erhöhten Elektronenionisationsquerschnitt  $\sigma_n$ , also geringeres  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnis in Abb. 8.31 zurückgeführt werden.

---

<sup>2</sup> Deep Level Optical Spectroscopy

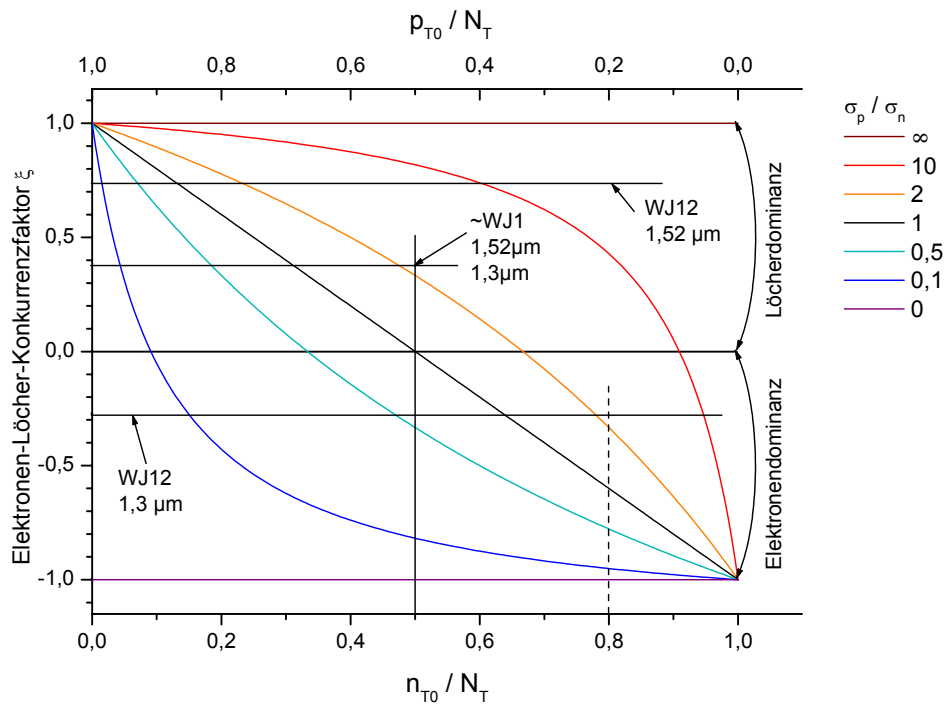


Abb. 8.31 Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor  $\xi$  für unterschiedliche Verhältnisse von Löcher- zu Elektronenphotoionisationsquerschnitten  $\sigma_p / \sigma_n$  in Abhängigkeit des Ausgangesbesetzungsgrades  $n_{T0} / N_T$ .

Mit steigender Konzentration des  $V_{Cd}$ -Donators  $N_{V_{Cd}}$  steigt, wie die Kompensationsberechnungen in Kapitel 3.3. zeigen, das Fermi-niveau, und damit der Elektronenbesetzungsgrad, an. Es ergibt sich dabei (vgl. Abb. 3.6) im hochohmigen Bereich ein, über logarithmischer Konzentrationsachse linearer Anstieg des Fermi-niveaus mit einer Steigung von 0,06 eV pro Konzentrationsgrößenordnung. Ausgehend von 50 prozentiger Störstellenbesetzung zu Beginn des hochohmigen Bereichs bei  $E_F = 0,65$  eV in Abb. 8.30 ergibt sich daraus ein Löcherbesetzungsgrad von 0,1 bei  $E_F = 0,71$  eV bzw. 0,01 bei  $E_F = 0,77$  eV bei einer Erhöhung der Konzentration  $N_{V_{Cd}}$  um eine bzw. zwei Größenordnungen. Für den Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor  $\xi$  bei  $\lambda = 1,3$   $\mu\text{m}$  wäre damit entsprechend Abb. 8.31 eine deutliche Abnahme und Übergang in den negativen Bereich, also ein elektronendominierter photorefraktiver Effekt zu erwarten. Dieses Verhalten lässt sich experimentell durch eine Erhöhung der Vanadiumkonzentration nicht beobachten. Die Kristalle WJ1 und WJ7 mit einer Vanadiumkonzentration von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (mittels AAS bestimmt, Kap. 6.4.1) bzw.  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (in der Einwaage) zeigen etwa den gleichen Wert für  $\xi$  von 0,38 bzw. 0,34 bei  $\lambda = 1,3$   $\mu\text{m}$ . Der Kristall WJ2 zeigt bei einer Vanadiumkonzentration von  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (AAS) einen reduzierten aber immer noch



deutlich positiven  $\xi$ -Wert von 0,13 bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ . Dass hier auch bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  ein deutlich reduzierter  $\xi$ -Wert von 0,19 beobachtet wird kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass für die Reduktion hier zumindest teilweise die Lichtstreuung und Absorption aufgrund der in diesem Kristall sehr hohen Einschlussdichte (vgl. Kap. 6.4.2) verantwortlich ist.

Dieses Verhalten zeigt, dass Vanadium in (Cd,Zn)Te zu einem erheblichen Teil in einer anderen Form als der des tiefen Donators  $V_{\text{Cd}}$  eingebaut wird, und die Konzentration  $N_{V_{\text{Cd}}}$  weitgehend unabhängig von der zugegebenen Vanadiumkonzentration ist. Bei hohen Vanadiumkonzentrationen ist hierfür sicherlich die im Kristall WJ2 beobachtete Ausbildung von  $V_2\text{Te}_3$ -Nadeln in hohem Maße verantwortlich. Aber auch die Bildung eines Defektkomplexes, der als Ursprung für die Störstelle D diskutiert wird muss in Betracht gezogen werden. Die genaue Struktur dieses Defektes ist bisher nicht bekannt. Da aber die (Cd,Zn)Te-Kristalle, zumindest ab einem Zinkanteil von  $x = 0,04$ , immer das photorefraktive Verhalten des Typ I zeigen, ist die Bildung eines V-Zn-Komplexes naheliegend.

Die Natur der Störstelle D, d.h. ob sie ein Donator- oder Akzeptorniveau ausbildet und ob die gemessene Aktivierungsenergie von 0,5 eV die Wechselwirkung mit dem Valenz- oder den Leitungsband darstellt, kann anhand der PICTS-Messungen nicht entschieden werden. Der unterschiedliche Einfluss, den diese Möglichkeiten auf das Kompensationsverhalten, also auf das Fermi-niveau und den spezifischen Widerstand bei einer konstanten Konzentration des  $V_{\text{Cd}}$ -Donators haben ist in Abb. 8.32 dargestellt. Die Ausbildung eines Donatorniveaus bei  $E_{\text{LB}} - 0,5 \text{ eV}$  (grün) hätte mit steigender Konzentration eine starke Erhöhung des Fermi-niveaus zur Folge und kann daher aufgrund des konstanten  $\xi$ -Wertes ausgeschlossen werden. Auch der Abfall des spezifischen Widerstandes um mehrere Größenordnungen mit steigender Vanadiumkonzentration entspricht nicht der Beobachtung.

Die Ausbildung eines Akzeptorniveaus bei  $E_{\text{LB}} - 0,5 \text{ eV}$  (blau) zeigt hier nahezu keinen Einfluss und die Ausbildung eines Donatorniveaus bei  $E_{\text{VB}} + 0,5 \text{ eV}$  erst bei sehr hohen Konzentrationen einen schwachen Einfluss auf das Fermi-niveau. Der Einbau „überschüssigen“ Vanadiums in Form einer dieser beiden Störstellen kann also das beobachtete photorefraktive Verhalten, d.h. die Verhinderung des Überganges in den elektronendominierten Bereich, erklären. Aber auch die Ausbildung eines Akzeptorniveaus bei  $E_{\text{VB}} + 0,5 \text{ eV}$  (rot), die bei konstanter Konzentration  $N_{V_{\text{Cd}}}$  zwar eine nicht beobachtete Absenkung des Fermi-niveaus zur Folge hätte, kann unter der Annahme eines Selbstkompensationseffektes, durch eine entsprechende Erhöhung des Vanadiumdonators  $V_{\text{Cd}}$  kompensiert werden und lässt sich daher nicht vollkommen ausschließen.

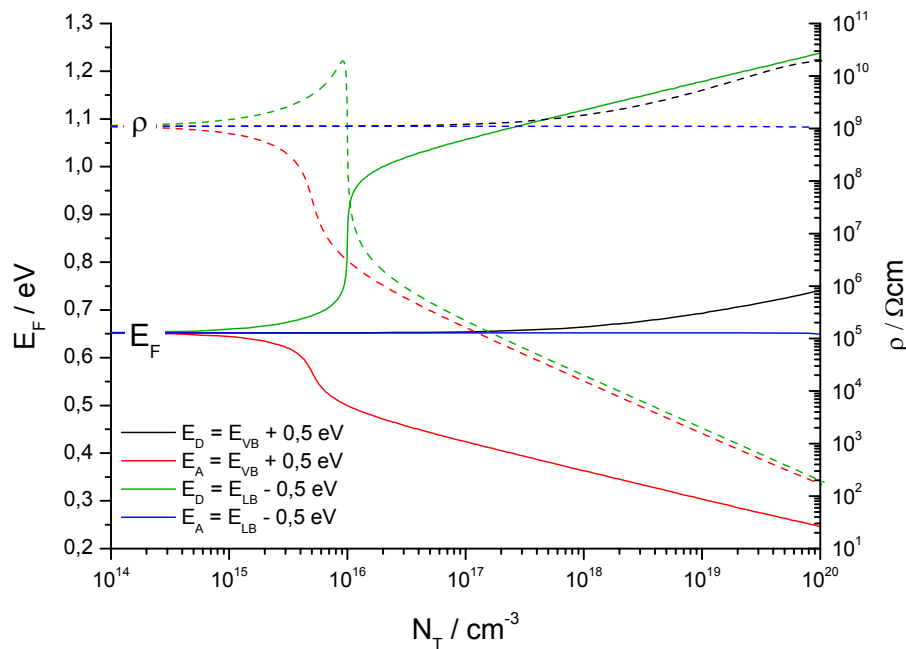


Abb. 8.32 Einfluss der Konzentration  $N_T$  einer Störstelle (D) mit  $dE = 0,5 \text{ eV}$  auf das Fermi-niveau  $E_F$  (durchgezogene Linie) und den spezifischen Widerstand  $\rho$  (gestrichelt) bei einer konstanten Konzentration  $N_{V_{Cd}}$  des  $V_{Cd}$ -Donators.

schwarz: Donator, rot Akzeptor jeweils bei  $E_{VB} + 0,5 \text{ eV}$ , grün Donator, blau Akzeptor jeweils bei  $E_{LB} - 0,5 \text{ eV}$ . Weitere Parameter sind: flacher Akzeptorüberschuss  $N_A - N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{V_{Cd}} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_G = 1,5 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

Zusammenfassend lässt sich also der photorefraktive Effekt in Typ I-Kristallen durch die Umverteilung von Ladungsträgern des  $V_{Cd}^{2+/3+}$ -Niveaus erklären. Die Störstelle D, die möglicherweise auf einen V-Zn-Komplex zurückzuführen ist, ist nicht aktiv am photorefraktiven Effekt beteiligt, hat aber einen entscheidenden Einfluss darauf das Kompensationsniveau bei unterschiedlicher Vanadiumkonzentration konstant zu halten. .

### **Kristall-Typ II:**

Kristalle vom Typ II (WJ12) zeigen einen Vorzeichenwechsel der photorefraktiven Verstärkung zwischen  $1,52 \mu\text{m}$  und  $1,3 \mu\text{m}$ . Es muss also aufgrund der Löcheranregung bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  eine Störstelle mit einem Energieniveau unterhalb  $E_{VB} + 0,82 \text{ eV}$  liegen, und aufgrund der Elektronenanregung bei  $\lambda = 1,306 \mu\text{m}$  muss eine Störstelle mit einem Energieniveau oberhalb  $E_{LB} - 0,95 \text{ eV} = E_{VB} + 0,55 \text{ eV}$  existieren. Ob es sich dabei nur um eine oder um zwei unterschiedliche Störstellen handelt, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Es soll zunächst versucht werden das photorefraktive Verhalten der Typ-II-Kristalle durch die selbe Störstelle wie in Typ-I-Kristallen, also den  $V_{Cd}$ -Donator, der im geforderten Energieintervall liegt, zu erklären.

Die für den photorefraktiven Effekt ausschlaggebenden Größen  $N_{eff}$  und  $\xi$  werden durch die Ausgangsbesetzung  $n_{T0}$  bzw.  $p_{T0}$  und durch die optischen Ionisationsquerschnitte  $\sigma_n$  bzw.  $\sigma_p$  der Störstelle(n) bestimmt. Das  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnis ist eine für einen bestimmten Defekt charakteristische wellenlängenabhängige Größe, wohingegen die Ausgangsbesetzungen  $n_{T0}$ ,  $p_{T0}$  der entsprechenden Störstelle einen für eine bestimmte Kristallprobe konstanten durch den Kompensationsgrad bestimmten Wert annimmt. Wenn es sich in beiden Kristalltypen um den gleichen Defekt handelt, ist also das unterschiedliche Verhalten zunächst in einer unterschiedlichen Ausgangsbesetzung der Störstelle zu suchen. Wie Abb. 8.31 zeigt, ist prinzipiell der Vorzeichenwechsel von  $\xi$  bei unterschiedlichen Wellenlängen durch unterschiedliche  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnisse bei konstanter Ausgangsbesetzung einer einzelnen Störstelle erklärbar. Der an WJ12 bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  gemessene negative  $\xi$ -Wert von  $-0,28$  entspräche bei einem  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnis wie es für den Kristall WJ1 bestimmt wurde einem erhöhten Elektronenbesetzungsgrad von etwa  $n_{T0} / N_T = 0,8$ .

Dies steht allerdings nicht in Einklang mit der bei Absorptionsmessungen (Kap7.5) beobachteten relativen Erhöhung der  $V^{2+}$ -Übergänge bei der Zugabe von Zink. Im Gegensatz zu  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  entspricht der bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  gemessene, im Vergleich zu WJ1 deutlich höhere  $\xi$ -Wert von  $0,73$  in WJ12, einem erhöhten Löcherbesetzungsgrad. Alleine durch eine unterschiedliche Störstellenbesetzung bei gleichem  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnis lässt sich also der Unterschied zwischen den beiden Kristalltypen nicht erklären.

Durch die Legierung von CdTe mit Zink steigt der Bandabstand wie die PL-Messungen [Kap7.2] zeigen um ca.  $6 \text{ meV} / \% \text{Zn}$  an. Die genaue Auswirkung des Bandabstandes auf die Ionisationsquerschnitte ist nicht bekannt. Es ist aber zu erwarten, dass zumindest für einen der beiden Werte  $\sigma_n$  bzw.  $\sigma_p$  der Schwellenwert und der weitere Verlauf eine Energieverschiebung entsprechend des Bandabstandes erfährt. Im Bereich einer Anregungsenergie von  $0,82 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$ ) besitzt der Löcherionisationsquerschnitt  $\sigma_p$  nach BREMOND et al. [BZM95] eine sehr hohe Steigung mit zunehmender Anregungsenergie während  $\sigma_n$  noch nahezu Null ist. Der in CdTe (WJ12) geringere Bandabstand im Vergleich zu (Cd,Zn)Te (WJ1) könnte daher ein erhöhtes  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnis zur Folge haben. Im Gegensatz dazu ist bei einer Anregungswellenlänge im Bereich um  $0,95 \text{ eV}$  ( $1,3 \mu\text{m}$ ), der Löcherionisationsquerschnitt  $\sigma_p$  bereits im Maximum, während der Elektronenionisationsquerschnitt  $\sigma_n$  mit zunehmender Energie deutlich weiter zunimmt. Einem geringeren Bandabstand würde hier also eine Erhöhung von  $\sigma_n$

und damit eine Verringerung des  $\sigma_p / \sigma_n$ -Verhältnisses entsprechen. In der Tendenz erklärt damit die Veränderung der Ionisationsquerschnitte aufgrund eines geringeren Bandabstandes den erhöhten  $\xi$ -Wert bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  und einen geringeren bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ . Ob dieser Effekt zur Erklärung der gemessenen Werte ausreicht lässt sich, ohne die genaue Bestimmung der Ionisationsquerschnitte in Abhängigkeit des Zinkgehaltes, nur schwer abschätzen.

Die erhöhte effektive Störstellenkonzentration  $N_{eff}$  bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  deutet darauf hin, dass hier bei einer erhöhten Anregungsenergie eine weitere Störstelle einen Beitrag zum photorefraktiven Effekt liefert. In den PICTS-Messungen ließ sich die  $V_{Cd}$ -Störstelle im Kristall WJ12 nicht nachweisen. Eine Erklärung des löcherdominierten Effektes bei  $\lambda = 1,52 \mu\text{m}$  kann aber alleine durch die nachgewiesenen Störstellen mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,5 eV oder geringer wie oben gezeigt nicht erfolgen, so dass angenommen werden muss, dass der im allgemeinen auch in CdTe beobachtete  $V_{Cd}$ -Donator auch hier vorhanden und für den löcherdominierten Effekt verantwortlich ist, während bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  eine weitere Störstelle in den anregbaren Bereich rückt.

Bei den TWM-Messungen mit E-Feld und Zusatzbeleuchtung zeigt sich für die TWM-Anregung mit  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  eine deutliche Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten  $\Gamma$  von der Anregungsintensität  $I_0$  während im Fall der  $1,5 \mu\text{m}$  Anregung bereits bei geringen Intensitäten eine Intensitätssättigung auftritt. Dies kann in Übereinstimmung mit der erhöhten effektiven Störstellenkonzentration  $N_{eff}$  durch eine hohe Konzentration an Störstellen, die zur Elektronenanregung beitragen, interpretiert werden. Gleichzeitig zeigt die sehr hohe, zur Kompensation der Phasenverschiebung benötigte Intensität der  $1,3 \mu\text{m}$ -Zusatzbeleuchtung bei  $1,5 \mu\text{m}$ -TWM Anregung, dass die entsprechende Störstelle schwer anzuregen ist also über einen relativ kleinen Elektronenionisationsquerschnitt verfügt. Von den mittels PICTS nachgewiesenen Störstellen kann die Störstelle D2 die geforderten Bedingungen erfüllen. Bei der aus den PICTS-Messungen erhaltenen Aktivierungsenergie von  $dE = 0,55 \text{ eV}$  reicht die  $1,3 \mu\text{m}$  Anregungsenergie bei einer Lage der Störstelle bei  $E_{VB} + 0,55 \text{ eV}$  gerade zur Elektronenanregung ins Leitungsband aus. Die  $1,3 \mu\text{m}$  Anregung liegt damit in der Nähe des Schwellenwertes zur Elektronenanregung, was den oben geforderten sehr kleinen Elektronenionisationsquerschnitt erklärt. Die Störstellenlage deutlich unterhalb des Fermi-niveaus garantiert eine hohe Elektronenbesetzung der Störstelle was die hohe Sättigungsintensität erklärt.

Die Defektstruktur der Störstelle D2 ist nicht bekannt. Sie liegt allerdings in der selben PICTS-Gruppe die bei den (Cd,Zn)Te Kristallen des Typ I als V-Zn-Komplex interpretiert wird. Das unterschiedliche photorefraktive Verhalten deutet darauf hin, dass es sich trotz der

ähnlichen Lage im Arrheniusdiagramm um unterschiedliche Defekte handelt. Die unterschiedliche mit PICTS bestimmte Aktivierungsenergie von  $dE = 0,55$  eV im Kristall WJ12 und von  $dE = 0,47$  eV in WJ1 oder auch eine energetische Lage bei  $E_{LB} - 0,47$  eV in den (Cd,Zn)Te-Kristallen kann das unterschiedliche photorefraktive Verhalten erklären. Mit Sicherheit ausschließen lässt es sich allerdings auch nicht, dass es sich in beiden Fällen um denselben Defekt, also einen V-Zn-Komplex handelt. Eine Verunreinigung mit Zink im Bereich von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  konnte im Kristall WJ12 mittels AAS nachgewiesen werden, was die V-Zn-Komplexbildung ermöglichen würde. Da die Aktivierungsenergie bei  $1,3 \mu\text{m}$  Anregung in CdTe gerade an der Schwelle zur Elektronenanregung liegt, ist es denkbar, dass eine leichte Erhöhung des Bandabstandes durch die Zinklegierung gerade den entscheidenden Beitrag liefert, um die Störstelle nicht mehr anregen zu können.

Im Gegensatz zu den (Cd,Zn)Te Kristallen bei denen die Vanadiumkonzentration keinen Einfluss auf das photorefraktive Verhalten zeigt, lässt sich dieser Einfluss bei den CdTe Kristallen beobachten. Der sehr niedrig dotierte Kristall WJ8 mit  $[\text{V}] = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  zeigt – anders als der hochdotierte Kristall WJ12 mit  $[\text{V}] = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  – das Verhalten der Typ I Kristalle, also eine Löcherdominanz bei beiden Wellenlängen. Mit einer geringeren V-Konzentration ist ein geringerer Kompensationsgrad, d.h. niedrigeres Fermi-niveau und damit höherer Löcherbesetzungsgrad des  $V_{\text{Cd}}$ -Donators verbunden. In Abb. 8.31 liegt der Kristall WJ8 daher weiter links als WJ12, womit die Löcherdominanz bei  $1,3 \mu\text{m}$  verbunden ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der photorefraktive Effekt in beiden Kristalltypen I und II durch den Vanadiumdonator  $V_{\text{Cd}}$  mit einer energetischen Lage bei  $E_{\text{VB}} + 0,67$  eV wesentlich verursacht wird. Die Zugabe von Zink hat einen stabilisierenden Einfluss auf das photorefraktive Verhalten, der mit einer Löcherdominanz auch bei kleineren Wellenlängen einhergeht, und vermutlich auf die Ausbildung von V-Zn-Komplexdefekten zurückzuführen ist. In CdTe ist das photorefraktive Verhalten empfindlich von der Vanadiumkonzentration und der Konzentration an Restverunreinigungen abhängig, worin die große Variation zwischen unterschiedlichen Kristallen und die schwierige Reproduzierbarkeit begründet liegt. Bei hoher Vanadiumkonzentration kann CdTe bei  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  einen durch Elektronen dominierten Effekt aufweisen. Die Ursache hierfür kann einerseits in einem geringeren Bandabstand und andererseits in einer Elektronenanregung einer zusätzlichen Störstelle liegen.

Auch wenn mit  $\Gamma = 0,68 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\lambda = 1,52 \text{ }\mu\text{m}$  im Kristall WJ12 einer der höchsten bisher in CdTe ohne die Anwendung eines elektrischen Feldes beobachteten Verstärkungskoeffizienten [Mar99] gemessen werden konnte, liegt dieser Wert noch immer leicht unterhalb des Absorptionskoeffizienten von  $\alpha = 0,81 \text{ cm}^{-1}$ , so dass sich eine Nettoverstärkung durch den intrinsischen photorefraktiven Effekt nicht erzielt werden kann. Durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes  $E_0$  lässt sich die photorefraktive Kopplung um ein vielfaches erhöhen und die für technische Anwendung erforderliche Strahlverstärkung erreichen. Hierbei ist es notwendig die durch die Drift der Ladungsträger im Feld  $E_0$  verlorengegangene optimale Phasenverschiebung zwischen dem Interferenz- und dem Brechungsindexmuster von  $\pi/2$  des intrinsischen Effektes durch Verfahren wie z.B. bewegtes Gitter, Intensitäts-Temperaturresonanz oder durch eine optisch stimulierte Elektronen-Löcherresonanz mittels einer zusätzlichen inkohärenten Beleuchtung wiederherzustellen. Die Intensitäts-Temperaturresonanz erweist sich dabei speziell bei  $\lambda = 1,52 \text{ }\mu\text{m}$  als ungeeignet, da hier sowohl optisch als auch thermisch dieselben Ladungsträger – die Löcher – angeregt werden. Bei der, mit einem zusätzlichen Laserstrahl erzeugten, optisch stimulierten Elektronen-Löcherresonanz lässt sich hingegen, durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge und die Abstimmung der Intensitäten, die Resonanzbedingung durch die Anregung unterschiedlicher Ladungsträger erfüllen.

Diese Methode zur Erhöhung der photorefraktiv Verstärkung zeigt auch neue mögliche Anwendungen von photorefraktivem CdTe auf. Das optische Schalten des durch zwei kohärente Strahlen bei einer Wellenlänge aufgebauten Indexgitters durch einen inkohärenten Strahl anderer Wellenlänge bietet z.B. die Möglichkeit eines Wellenlängenkonverters bei der optischen Datenübertragung.

Ein Vergleich der in CdTe erzielten Verstärkungskoeffizienten mit in den III-V-Halbleitern InP und GaAs gemessenen Werten [PGO89, DHR90, WGC95, Mar99], zeigt trotz des deutlich größeren elektrooptischen Koeffizienten  $r_{41}$  und damit verbundenen höheren Gütefaktors  $n_0^3 r_{41}$  (vgl. Tab.4.1) keine deutlich höheren Werte für CdTe. Dies zeigt, dass das photorefraktive Potential von CdTe noch nicht vollständig ausgenutzt wird. Einer der Gründe hierfür liegt sicherlich, neben einem nicht optimierten Störstellenbesetzungsgrad, in dem, aus der Messung der Zeitabhängigkeit erhaltenen, sehr geringen Quantenwirkungsgrad  $\eta$  von nur etwa 2 %. Die Ursachen hierfür können in einer noch nicht optimalen Kristallperfektion, die mit Lichtstreuung an Versetzungen, Kleinwinkelkorngrenzen oder Einschlüssen verbunden ist, im Verlust von optischer Energie durch Anregung nicht-elektronischer Prozesse wie von Intra-bandübergängen in Vanadium sowie der Rekombination von Ladungsträgern an Rekombinationszentren, gesehen werden.

Zur Verbesserung der photorefraktiven Eigenschaften von CdTe:V und (Cd,Zn)Te:V sind daher neben der weiteren Aufklärung der durch Vanadium induzierten Störstellen und möglichen Komplexbildung mit Zink, weitere Verbesserungen bei der Kristallzucht, um die Kristallperfektion zu erhöhen, die Restverunreinigungskonzentration zu verringern und damit eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, notwendig. Ein Ansatz hierzu konnte durch die Verwendung aufgerauter Zuchtungsampullen und dem damit verbundenen verringerten Wandkontakt bei der Zuchtung aufgezeigt werden.





## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Vanadiumdotierung auf den photorefraktiven Effekt sowohl in CdTe also auch in (Cd,Zn)Te untersucht. Schwerpunkte liegen hierbei sowohl auf der Kristallzüchtung als auch in besonderem Maße auf der photorefraktiven Materialcharakterisierung mittels Zweiwellenmischung.

CdTe- und  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te}$ -Kristalle mit unterschiedlichem Zinkgehalt bis zu  $x = 0,1$  und unterschiedlicher Konzentration der Vanadiumdotierung wurden nach dem Bridgmanverfahren gezüchtet. Eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität konnte hierbei durch die Verwendung von aufgerauten Quarzglaszüchtungsampullen erzielt werden. Mittels Sessile-Drop-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich der Kontaktwinkel zwischen einer CdTe-Schmelze und einem Quarzglassubstrat durch das Aufrauen deutlich erhöhen lässt. Hierdurch wird der Wandkontakt während der Kristallzüchtung reduziert und dadurch die mechanische Belastung des Kristalle verringert.

Zur Untersuchung des photorefraktiven Effektes wurden ein Messplatz zur photorefraktiven Zweiwellenmischung im infraroten Wellenlängenbereich aufgebaut.

Die sehr gute Übereinstimmung der Abhängigkeit des photorefraktiven Verstärkungskoeffizienten von der Kristallorientierung mit den, auf dem linearen elektrooptischen Effekt beruhenden theoretischen Vorhersagen zeigt, dass Effekte wie der quadratische elektrooptische Effekt oder der elastooptische Effekt in CdTe keinen wesentlichen Beitrag zum photorefraktiven Effekt liefern.

Durch die Vanadiumdotierung werden unterschiedliche Störstellen in CdTe induziert, die mittels PL, PICTS, Absorptions- und ESR-Messungen untersucht wurden. Die für den photorefraktiven Effekt entscheidende Störstelle ist der tiefe Donator  $V_{\text{Cd}}$ , der durch substitutionell auf Cd-Platz eingebautes Vanadium gebildet wird.

Die Methode des bewegten Gitters bei einem externen E-Feld ermöglicht die sonst bei hochohmigen schwierige Unterscheidung der Ladungsträgersorte. Während bei  $1,5 \mu\text{m}$  sowohl in CdTe als auch in (Cd,Zn)Te immer die Löcher als die für den photorefraktiven Effekt dominanten Ladungsträger identifiziert werden konnten, müssen bei kürzeren Wellenlängen zwei unterschiedliche Kristall Typen unterschieden werden. Kristalle des Typs I zeigen auch bei  $1,3 \mu\text{m}$  noch einen durch Löcher dominierten Effekt, wohingegen Typ II Kristalle ein Vorzeichenwechsel der photorefraktiven Verstärkung aufweisen und bei  $1,3 \mu\text{m}$  durch die Elektronenanregung dominiert werden. Die ternären (Cd,Zn)Te Kristalle zeigen alle das Verhalten des Typs I. Bei CdTe lassen sich sowohl Kristalle des Typs I als auch des Typs II beobachten.

Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens konnte ein Störstellenmodell entwickelt werden. Danach übt die Zugabe von Zink eine stabilisierende Wirkung auf den photorefraktiven Effekt aus, die durch die Aufnahme von überschüssigem Vanadium durch Bildung von V-Zn Komplexen erklärt werden kann. In CdTe hängt das photorefraktive Verhalten hingegen empfindlich von der Vanadiumkonzentration ab. Der Vorzeichenwechsel in CdTe-Kristallen des Typs II lässt sich jedoch nicht alleine durch einen erhöhten Kompensationsgrad erklären. Sowohl der, im Vergleich zu (Cd,Zn)Te geringere Bandabstand als auch die Anregung einer weiteren Störstelle sind hier als Ursachen zu sehen.

Durch das Anlegen eines externen E-Feldes an die Kristallprobe kann der im intrinsischen Fall durch das Diffusionsfeld begrenzte Verstärkungskoeffizient um ein Vielfaches erhöht werden. Mit einem Verstärkungskoeffizienten von über  $5 \text{ cm}^{-1}$  bei  $1,5 \mu\text{m}$  und einem E-Feld von  $10 \text{ kV/cm}$  konnte mit der Methode des bewegten Gitters einer der höchsten bislang für CdTe veröffentlichten Werte erzielt werden.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des photorefraktiven Effektes zeigt, dass bei  $1,5 \mu\text{m}$  und bei Typ I Kristallen auch bei  $1,3 \mu\text{m}$  keine Temperatur-Intensitätsresonanz zu beobachten ist, da sowohl optisch wie auch thermisch die Löcher die angeregten Ladungsträger darstellen. Eine sehr effiziente Erhöhung des Verstärkungskoeffizienten konnte durch die Anwendung einer zusätzlichen inkohärenten Beleuchtung geeigneter Wellenlänge erhalten werden. Auf Grundlage dieses Verfahrens konnte eine neuartige Methode zur Infrarotspektroskopie demonstriert werden, die sich durch eine extrem hohe Empfindlichkeit auszeichnet. Ein im Infrarotabsorptionsspektrum beobachteter und bisher auf eine Intradbandanregung zurückgeführter Übergang konnte hiermit auf eine Elektronenanregung ins Valenzband zurückgeführt werden.

# Anhang

## A: Literaturverzeichnis

- [ABD66] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, K. Nassau  
*Optically induced refractive index inhomogeneties in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*  
Appl. Phys. Lett. **9** (1966) 72
- [AMe81] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin  
*Solid State Pysics*  
Holt-Saunders International Editions Tokio 1981
- [APr67] M. Aven, J. S. Prener (Hrsg.)  
*Physics and Chemistry of II-VI Compounds*  
North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967
- [ARL95] A. Aoudia, E. Rzepka, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Schneider, Y. Marfaing, R. Tribulet  
*Crystal growth and characterization of CdTe doped with transition metal elements*  
Opt. Mat. **4** (1995) 241
- [Arn99] T. Arnoux  
*Materiaux Photorefractifs pour la Bande 1,06-1,55  $\mu\text{m}$ : Cristallogenese, Caracterisations Spectroscopiques et Optiques de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (0  $\Omega$ x  $\Omega$ 0,1) Dope ou Codope.*  
Dissertation, Universite Bordeaux I, 1999
- [ATG98] Kh. Allachen, M. Tapiero, Z. Guellil, J. P. Zielinger, J. C. Launay  
*Photoconductivity studies in vanadium-doped CdTe and CdZnTe*  
Journal of Crystal Growth **184/185** (1998) 1142
- [BBO87] R. B. Bylsma, P. M. Bridenbaugh, D. H. Olson, A. M. Glass  
*Photorefractive properties of doped cadmium telluride*  
Appl. Phys. Lett. **51** (12), 889-891 (1987)
- [BIK97] A. E. Belyaev, V. Yu. Ivanov, S. M. Komirenko, S. V. Kavertsev, L. A. Mischenko  
*Peculiarities of radiative recombination in vanadium-doped CdTe crystals*  
Proceedings of the SPIE **3182** (1997) 273
- [BLM93] H. J. von Bardeleben, J. C. Launay, V. Mazoyer  
*Defects in photorefractive CdTe:V: An electron paramagnetic resonance study*  
Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 1140

- [BML95] H. J. von Bardeleben, V. Mazoyer, X. Launay, J. C. Launay  
*A comparative electron paramagnetic resonance study of vanadium in n-type, semi-insulating and p-type CdTe*  
Semicond. Sci. Technol. **10** (1995) 163
- [BMM96] H. J. von Bardeleben, C. Miesner, J. Monge, B. Briat, J. C. Launay, X. Launay  
*An electron paramagnetic resonance and magneto-optical study of vanadium in  $Zn_xCd_{1-x}Te:V$*   
Semicond. Sci. Technol. **11** (1996) 58
- [BMZ01] E. Bocchi, A. Milani, A. Zappettini, M. Pietralunga, M. Martinelli  
*Determination of ionic and pure electronic contributions to the electro-optic coefficient of cadmium telluride and gallium arsenide single crystals*  
Synthetic Metals **124** (2001) 257
- [BPB98] S. Bhunia, D. Pal, D. N. Bose  
*Photoluminescence and photoconductivity in hydrogen-passivated ZnTe*  
Semicond. Sci. Technol. **13** (1998) 1434–1438
- [BR93] K. Buse, K. H. Ringhofer  
*Pyroelectric drive for light-induced charge transport in the photorefractive process*  
Applied Physics A **57** (1993) 161
- [BRH95] B. Briat, F. Ramaz, A. Hamri, H. J. von Bardeleben, J. C. Launay, V. Mazoyer  
*Monitoring of  $V^{2+}$  and  $V^{3+}$  in vanadium-doped CdTe: a combined magnetic circular dichroism and electron paramagnetic resonance approach*  
Semicond. Sci. Technol. **10** (1995) 1629
- [Bri87] J. C. Brice  
in: *Properties of Mercury Cadmium Telluride*  
EMIS Datareviews No.3, INSPEC, IEE (1987) 4
- [BWC74] R. O. Bell, F. Wald, C. Canali, F. Nava, G. Ottaviani  
*Characterization of the transport properties of halogen-doped CdTe used for gamma-ray detectors*  
IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-21** (1974) 331
- [Bye85] L. Ben-Dor, N. Yellin  
*Vertical Unseeded Vapor Growth and Characterization of  $Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te$  Crystals*  
J. Crystal Growth **71** (1985) 519
- [BZM95] G. Bremond, A. Zerrai, G. Marrakchi, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Tribulet, M. C. Busch, J. M. Koebbel, M. Hage-Ali, P. Siffert, J. Y. Moisan  
*Charakterization and identification of deep levels in V doped CdTe and their relationship with photorefractive properties*  
Opt. Mat. **4** (1995) 246

- [CAH95] P. Christmann, H. C. Alt, D. M. Hofmann, B. K. Mayer, J. Kreisel, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Optically detected magnetic resonance investigations on titanium and vanadium ions in CdTe*  
Opt. Mat. **4** (1995) 210
- [Cap94] P. Capper Editor  
*Properties of Narrow Gap Cadmiumbased Compounds*  
Emis Data Reviews Series Vol. 10 (1994)
- [CCF98] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni P. Fernandez, J. Piqueras  
*Deep energy levels in CdTe and CdZnTe*  
J. Appl. Phys. **83** (1998) 2121
- [CES90] P. Cheuvart, U. El-Hanini, D. Schneider, R. Tribulet  
*CdTe and CdZnTe Crystal Growth by Horizontal Bridgman-Technique*  
J. Crystal Growth **101** (1990) 270
- [Cha65] B. Chalmers  
*Principles of Solidification*  
Wiley, New York (1965)
- [Chr96] P. Christmann  
*3d-Übergangsmetalle in CdTe*  
Dissertation, Technische Universität München, 1996
- [CKH96] P. Christmann, J. Kreissl, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, R. Schwarz, K.W. Benz  
*Vanadium in CdTe*  
J. Crystal Growth **161** (1996) 259
- [CMK96] P. Christmann, B.K. Meyer, J. Kreissl, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Vanadium in CdTe: an electron-paramagnetic-resonance study*  
Phys. Rev. **B 53** (1996) 3634
- [CS65] C. F. Cline, D. R. Stephens  
*Volume compressibility of BeO and other II-VI compounds*  
J. Appl. Phys. **36** (1965) 2869
- [CXi89] L. Chi, H. Xingliang  
*The Theoretical Calculations of the Phase Diagram of Infrared Detector Materials (Hg,Cd)Te and (Cd,Zn)Te*  
Infrared Phys. **29** (1989) 261
- [DBD97] T. Duffar, P. Boiton, P. Dusserre, and J. Abadie  
*Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity, Part two: Smooth crucibles*  
J. Crystal Growth **179** (1997) 397

- [DBR94] Ph. Delaye, H. J. von Bardeleben, G. Rosen  
*Bulk Photorefractive Semiconductors*  
MRS Bulletin **19** (1994) 39
- [DHR90] P. Delaye, P. U. Halter, G. Roosen  
*Continuous-wave two-beam coupling in InP:Fe and GaAs: evidence for thermal hole-electron competition in InP:Fe*  
J. Opt. Soc. Am. B **7** (1990) 2268
- [Din92] Y. Ding  
*Photorefraktiver Effekt in III-V und II-VI Halbleitern*  
Dissertation, Technische Universität Berlin, 1992
- [DPD90] T. Duffar, I. Paret-Harter, P. Dusserre  
*Crucible de-wetting during Bridgman growth of semiconductors in microgravity*  
J. Crystal Growth **100** (1990) 171
- [DVA01] M. Dammak, D. Verstraeten, S. Alaya, A. Selmi, H. Maaref, J. C. Launay  
*A photoluminescence study of vanadium-related defects in n-type, semi-insulating and p-type Cd(Zn)Te*  
Optical Materials **15** (2001) 261
- [EDS95] H. J. Eichler, Y. Ding, and B. Smandek  
*Photorefractive two-wave mixing in semiconductors of the  $\bar{4}3m$  space group in general spatial orientation*  
Phys. Rev. A **52** (1995) 2411
- [Eic96] C. Eiche  
*Kontaktfreie und orts aufgelöste Messungen elektrischer Materialeigenschaften von dotierten CdTe Kristallen*  
Dissertation Albert-Ludwigs-Universität Freiburg 1996
- [EJF95] C. Eiche, W. Joerger, M. Fiederle, D. Ebling, R. Schwarz, K.W. Benz  
*Characterization of Ti and V doped CdTe by time dependent charge measurement (TDCM) and photoinduced current transient spectroscopy (PICTS)*  
Opt. Mat. **4** (1995) 214
- [END99] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet  
*Wettability at high temperatures*  
Pergamon Materials Series, vol. 3, Elsevier Science Oxford 1999
- [Eng96] A. Engel  
Humboldt-Universität Berlin, persönliche Mitteilung
- [Fau00] A. Fauler  
*CdTe Volumenkristalle für die Anwendung als Röntgendetektoren*  
Diplomarbeit, Universität Freiburg, 2000

- [FBr96] R. Fang, R. F. Brebick  
*CdTe I: Solidus Curve and Composition-Temperature-Tellurium Partial Pressure Data for Te-Rich CdTe(s) from Optical Density Measurements*  
J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 443
- [FEE95] M. Fiederle, D. Ebling, C. Eiche, P. Hug, W. Joerger, M. Laasch, R. Schwarz, M. Salk, K. W. Benz  
*Studies of the compensation mechanism in CdTe grown from the vapour phase*  
J. Crystal Growth **146** (1995) 142
- [FES98] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Modified compensation model of CdTe*  
J. Appl. Phys. **84** (1998) 6689
- [Fie96] M. Fiederle  
CdTe Röntgendektoren Materialeigenschaften und Charakterisierung  
Dissertation, Universität Freiburg 1996
- [FM89] J. Feinberg K. R. MacDonald  
*Phase-Conjugate Mirrors and Resonators with Photorefractive Materials*  
in: Photorefractive Materials and Their Applications II.  
edt. by P. Günter, J.-P. Huignard  
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1989
- [GGL92] J. H.Greenberg, V. N.Guskov, V. B.Lazarev, O. V. Shebershneva  
*Vapor Pressure Scanning of Non-stoichiometry in Cadmium Telluride*  
Mat. Res. Bull. **27** (1992) 847
- [GGL92b] J. H.Greenberg, V. N.Guskov, V. B.Lazarev  
*p-T-x Phase Diagram Cadmium-Tellurium*  
Mat. Res. Bull. **27** (1992) 997
- [GH91] P. Günter, J.-P. Huignard  
*Photorefractive Materials and Their Applications I, II.*  
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988, 1991
- [GJO84] A. M. Glass, A. M. Johnson, D. H. Olson, W. Simpson, A. A. Ballman  
*Four-wave mixing in semi-insulating InP and GaAs using the photorefractive effect*  
Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 948
- [GKn00] Glenn, F. Knoll  
*Radiation detection and measurement 3. ed.*  
New York; Weinheim : Wiley 2000
- [GLN74] A. M. Glass, D. van der Linde, T. J. Negran  
*High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO<sub>3</sub>*  
Appl. Phys. Lett. **25** (1974) 233

- [GRC96] J. P. Gaspard, J. Y. Raty, R. Céolin, R. Belissent  
*Local orders in II-VI liquid compounds*  
J. Non-Cryst. Solids 205 – 207 (1996) 75
- [Gro96] K. Grobe  
*Hochratige Langstrecken-Übertragung in Glasfasern*  
Institut für Allgemeine Nachrichtentechnik Düsseldorf, Februar 1996  
[www.studienseminare-duesseldorf.nrw.de/berufskollegs/nachricht/doku/dokupdf/internet/lwl.pdf](http://www.studienseminare-duesseldorf.nrw.de/berufskollegs/nachricht/doku/dokupdf/internet/lwl.pdf)
- [GTT88] K. Guergouri, R. Tribulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing  
*Solution Hardening and Dislocation Density in CdTe Crystals by Zn Addition*  
J. Cryst. Growth **86** (1988) 61
- [Gün82] P. Günter  
*Holography, Coherent Light Amplification and Optical Phase Conjugation with Photorefractive Materials*  
Phys. Reports **93** (1982) 199
- [Hau83] S. Hausühl  
*Kristallphysik*  
Physik Verlag, Weinheim 1983
- [HBF01] P. Hlídek, J. Bok, J. Franc, and R. Grill  
*Refractive index of CdTe: Spectral and temperature dependence*  
J. Appl. Phys. **90** (2001) 1672
- [HBM78] Ch. Hurtes, M. Boulou, A. Mitonneua, D. Bois  
*Deep-Level Spektroskopie in High Resistivity Materials*  
Appl. Phys. Lett. **32** (1987) 821
- [HFL97] A. Haloui, Y. Feutelais, B. Legendre,  
*Experimental study of the ternary system Cd-Te-Zn*  
J. Alloys & Compounds **260** (1997) 179
- [HH85] J.-P. Huignard, J. P. Herriau.  
*Frequency shifters for photorefractive crystals*  
Applied Optics **24** (1985) 4285
- [HLa77] C. H. Henry, D. V. Lang  
*Nonradiative Capture and Recombination by Multiphonon Emission in GaAs and GaP*  
Phys. Rev. B **15** (1977) 989
- [Hof99] D. M. Hofmann  
Justus-Liebig-Universität Giessen, persönliche Mitteilung
- [HPP77] Höschl, R. Gill, J. Franc, P. Moravec, E. Belas  
*Native defect equilibrium in semi-insulating CdTe:Cl*  
Mat. Sci. Eng. B **16** (1993) 215



- [HSi92] M. Hage-Ali, P. Siffert  
*Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors*  
Nuc. Instr. and Meth. A **322** (1992) 313
- [Hug94] S. Huggle  
*Herstellung von massiven CdTe-Einkristallen mit definiertem Cd-Gegendruck*  
Diplomarbeit, Universität Freiburg 1994
- [JBL99] K. Jarašiūnas, L. Bastienė, J. C. Launay, P. Delaye, G. Roosen  
*Role of the charge state of deep vanadium impurities and associations of defects in photoelectric and optical properties of semi-insulating CdTe crystals.*  
Semicond. Sci. Technol. **14** (1999) 48
- [JKD82] E. J. Johnson, J. A. Kafalas, R.W. Davies  
*The role of deep-level centers and compensation in producing semi-insulating GaAs*  
J. Appl. Phys. **54** (1982) 204
- [JLK97] W. Joerger, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, J. Meinhardt, K. W. Benz, K. Scholz, W. Wendel, G. Müller-Vogt  
*Compensation Mechanism in Vanadium and Gallium Doped CdTe and (Cd,Zn)Te*  
Cryst. Res. Technol. **32** (1997) 1103
- [Joe94] W. Joerger  
*Defektuntersuchungen an undotiertem und dotiertem Cadmium-Tellurid*  
Diplomarbeit Universität Freiburg 1994
- [JSK91] S. M. Johnson, S. Sen, W. H. Konkel, M. H. Kalisher  
*Optical techniques for composition measurement of bulk and thin-film Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te*  
J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 1897
- [JSW95] Y. Jianrong, N. J. Silk, A. Watson, A. W. Bryant, B. B. Argent  
*Thermodynamic and Phase Diagram Assessment of the Cd-Te and Hg-Te Systems*  
Calphad Vol. 19, No. 3 (1995) 399
- [Kle84] M. B. Klein  
*Beam coupling in undoped GaAs at 1.06 μm using the photorefractive effect*  
Optics Letters **9** (1984) 350
- [KMO79] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii  
*Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state*  
Ferroelectrics **22** (1979) 949
- [KMS68] W. Kleber, K. Meyer, W. Schoenborn  
*Einführung in die Kristallphysik*  
Akademie-Verlag, Berlin 1968

- [Krö64] F. A. Kröger  
*The chemistry of imperfect crystals*  
John Wiley Sons, New York 1964
- [KSa01] V. Kumar, B. S. R. Sastry  
*Thermal Expansion Coefficient of Binary Semiconductors*  
Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 565
- [KSc91] G. M. Khattak C. G. Scott  
*Characteristics of deep levels in n-type CdTe*  
J. Phys. Condens. Matter. **3** (1991) 8619
- [Kun99] Th. Kunz  
*Wandfreie CdTe-Einkristallzüchtung im halboffenen Gastransportsystem und deren Modellierung*  
Dissertation Universität Freiburg 1999
- [Laa97] M. Laasch  
*Gasphasenzüchtung von CdTe-Einkristallen im halboffenen System.*  
Dissertation, Universität Freiburg, 1997
- [LAB97] J. C. Launay, T. Arnoux, H. J. von Bardeleben  
*An electron paramagnetic resonance study of vanadium-related defects in CdTe:V:Zn*  
Semicond. Sci. Technol. **12** (1997) 47
- [Lan74] D. V. Lang  
*Deep-Level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*  
J. Appl. Phys **45** (1974) 3012
- [LGG95] B. Lambert, M. Gauneau, G. Grandpierre, M. Schoisswohl, H. J. von Bardeleben, J.C. Launay, M. Mazoyer, A. Aoudia, E. Rzepka, Y. Marfaing  
*Effective trap concentration in photorefractive CdTe:V and ZnCdTe:V crystals*  
Optical Materials **4** (1995) 267
- [LMT92] J. C. Launay, V. Mazoyer, M. Tapiero, J. P. Zielinger, Z. Guellil, Ph. Delay, G. Rosen  
*Growth, Spectroscopic and Photorefractive Investigation of Vanadium-Doped Cadmium Telluride*  
Appl. Phys. A **55** (1992) 33
- [LSS57] S. Larach, R. E. Shrader, C. F. Stocker  
*Anomalous Variation of Band Gap with Composition in Zinc Sulfo- and Seleno-Tellurides*  
Phys. Rev. **108** (1957) 587
- [MaM01] C. Martínez-Tomás, V. Muñoz  
*CdTe crystal growth process by the Bridgman method: numerical simulation*  
J. Crystal Growth **222** (2001) 435

- [Mar77a] Y. Marfaing  
*Models of Donor Impurity Compensation in Cadmium Telluride*  
Rev. Phys. Appl. **12** (1977) 211
- [Mar77b] G. Marcus  
*Introduction to Liquid State Chemistry*  
Wiley, Chichester (1977)
- [Mar99] Y. Marfaing  
*State of the art and prospects of photorefractive CdTe*  
J. Crystal Growth **197** (1999) 707
- [MDL95] L. A. de Montmorillon, Ph. Delaye, J. C. Launay, G. Roosen  
*Comparative study of CdTe and GaAs photorefractive performance from 1  $\mu\text{m}$  to 1.55  $\mu\text{m}$*   
Opt. Mat. **4** (1995) 233
- [MDT92] A. Marbeuf, R. Druilhe, R. Triboulet  
*Thermodynamic analysis of Zn-Cd-Te, Zn-Hg-Te and Cd-Hg-Te: phase separation in  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  and  $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$*   
J. Crystal Growth **117** (1992) 10
- [Mey97] B. K. Mayer  
Universität Giessen, persönliche Mitteilung
- [MGM95] J. Y. Moisan, P. Gravey, G. Martel, N. Wolffer, A. Aoudia Y. Marfaing  
R. Triboulet, M. C. Busch, M. Hage-Ali, J. M. Koebel, P. Siffert  
*Behaviour of hole and electron dominated photorefractive CdTe:V crystals under external continuous or periodic electric field.*  
Optical Materials **4** (1995) 219
- [MHC93] P. Moravec, M. Hage-Ali, L. Chibani, P. Siffert  
*Deep levels in semi-insulating CdTe*  
Mat. Sci. Eng. B **16** (1993) 223
- [MHK92] S. Mergui, M. Hage-Ali, J. M. Koebel, P. Siffert  
*Thermal Annealing of Gold Contacts on High Resistivity p-Type CdTe Nuclear Detectors*  
Nuc. Inst. Meth. in Phys. Res. A **322** (1992) 375
- [MHS93] B. K. Mayer, D. M. Hofmann, W. Stadler, M. Salk, C. Eiche, K. W. Benz  
*CdTe:Cl and CdTeSe:Cl Single Crystals - Application for Radiation Detectors*  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **302** (1993) 433
- [MHS93b] B. K. Mayer, D. M. Hofmann, W. Stadler, P. Emmanuelsen, P. Omling,  
E. Weigel, G. Müller-Vogt, F. Wienecke, M. Schenk  
*Quality of Bulk CdTe Substrates and its Relation to Intrinsic Defects*  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **302** (1993) 189

- [MML96] G. Martel, J. Y. Moisan, B. Lambert, M. Gauneau, S. Stephan, N. Wolffer, P. Gravey, A. Aoudia, E. Rzepka, Y. Marfaing  
*Influence of zinc on the photorefractive behaviour of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te:V*  
J. Crystal Growth **161** (1996) 250
- [MMT99] C. Martinez-Tomas, V. Munoz, R. Tribulet  
*Heat transfer simulation in a vertical Bridgman CdTe growth configuration*  
J. Crystal Growth **194** (1999) 309
- [MPS84] E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea  
*Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends*  
Phys. Rev. B **30** (1984) 3344
- [MRL93] M. Mühlberg, P. Rudolph, M. Laasch, E. Treser  
*The Correlation between Superheating and Supercooling in CdTe Melts during Unseeded Bridgman Growth*  
J. Crystal Growth **128** (1993) 571
- [MSD85] P. Maheswaranathan, R. J. Sladek, U. Debska  
*Elastic constants and their pressure dependences in Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te with 0 <math>\Omega</math> <math>\Omega</math>0.52 and in Cd<sub>0.52</sub>Zn<sub>0.48</sub>Te*  
Phys. Rev. B **31** (1985) 5212
- [MSP83] E. Molva, K. Saminadayar, J. L. Pautrat, E. Ligeon  
*Photoluminescence Studies in N, P, As Implanted Cadmium Telluride*  
Solid State Commun. **48** (1983) 955
- [Nob59] D. deNobel  
*Phase equilibria and semiconductin properties of cadmium telluride*  
Philips Res. Rep. **14** (1959) 361
- [OFS85] D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan, P. M. Raccah  
*Optoelectronic properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates*  
Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1172
- [Pal02] D. W. Palmer  
*Properties of II-VI Semiconductors*  
[www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), 2002.06
- [PED99] P. Pogany, H. J. Eichler, J. Dziambor, V. Hagemann, B. Smandek  
*Measuring the Coherence Function of Continuous-Wave Lasers by a Photorefractive Grating Method*  
Applied Optics **38** (1999) 516
- [PEH98] P. Pogany, H. T. Eichler, M. Hage-Ali  
*Two-wave mixing gain enhancement in photorefractive CdZnTe:V by optically stimulated electron-hole resonance*  
J. Opt. Soc. Am. B **15**, (1998) 2716

- [PGO89] G. Picoli, P. Gravey, C. Ozkul, V. Vieux  
*Theory of two-wave mixing gain enhancement in photorefractive InP:Fe: a new mechanism of resonance*  
J. Appl. Phys. **66** (1989) 3798
- [PGr03] D. Pedone, B. Grolik  
*Optische Glasfaser: Herstellung und physikalische Eigenschaften*  
TU\_München 2003, [www1.physik.tu-muenchen.de/~aleitens/Homepage/lehre/ss03/vortrag\\_grolik.pdf](http://www1.physik.tu-muenchen.de/~aleitens/Homepage/lehre/ss03/vortrag_grolik.pdf)
- [PH94] A. K. Powell, T. J. Hall  
*Models of the photorefractive Effect*  
in: M. Gower, D. Proch (Editors), *Optical Phase Conjugation*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994
- [PLS94] P. Peka, M. U. Lehr, H.-J. Schulz, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Energy Levels of Vanadium Ions in CdTe*  
Appl. Phys. A **58** (1994) 447
- [PMG90] A. Partovi, J. Millerd, E. M. Garmire, M. Ziari, W. H. Steier, S. B. Trivedi, M. B. Klein  
*Photorefractivity at 1,5  $\mu\text{m}$  in CdTe:V*  
Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 846
- [Pro89] U. Probst  
*Kristallzüchtung von CdTe und CdSe aus der Schmelze, Gasphase und Lösung*  
Dissertation Universität Freiburg 1989
- [PSK91] M. P. Petrov, S. I. Stepanov, A.V. Khomenko  
*Photorefractive Crystals in Coherent Optical Systems*  
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1991
- [RAC94] E. Rzepka, A. Aoudia, M. Cuniot, A. Lussou, Y. Marfaing, R. Triboulet, G. Brémond, G. Marrakchi, K. Cherkaoui, M. C. Busch, M. Koebel, M. Hage-Ali, P. Siffert, J. Y. Moisan, P. Gravey, N. Wolffer, O. Moine  
*Optical and thermal spectroscopy of vanadium-doped CdTe and related photorefractive effect*  
J. Crystal Growth **138** (1994) 244
- [RES95] P. Rudolf, A. Engel, I. Schentke, A. Grochocki  
*Distribution and Genesis of Inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te Single Crystals Grown by the Bridgman Method and by the Traveling Heater Method*  
J. Crystal Growth **147** (1995) 297
- [ReW98] L. L. Regel and W. R. Wilcox  
*Detached Solidification in Microgravity - a Review*  
Microgravity sci. technol. **XI/4** (1998) 152

- [RGH64] E. Röst, L. Gjertsen, H. Haraldsen  
*Über die Vanadintelluride und ihre magnetischen Eigenschaften*  
Z. Anorg. Allg. Chem. **333** (1964) 301
- [RJo92] J. L. Reno, E. D. Jones  
*Determination of the dependence of the band gap energy on composition for  $Cd_{1-x}Zn_xTe$*   
Phys. Rev. B **45** (1992) 1440
- [RKT94] M. O. Ruault, O. Kaitasov, R. Triboulet, J. Creton, M. Gasgnier  
*Electron microscopy observation of phase separation in bulk  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$*   
J. Crystal Growth **143** (1994) 40
- [RLR96] E. Rzepka, A. Lusson, A. Riviere, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Tribulet  
*Defects study by photoluminescence and catodoluminescence in vanadium doped CdZnTe*  
J. Crystal Growth **161** (1996) 286
- [RMC93] E. Rzepka, Y. Marfaing, M. Cuniot, R. Tribulet  
*Deep Centers for optical processing in CdTe*  
Mat. Sci. Eng. B **16** (1993) 262
- [RSR85] P. Refregier, L. Solymar, H. Rajbenbach, J.-P. Huignard  
*Two-beam coupling in photorefractive  $Bi_{12}SiO_{20}$  crystals with moving grating: theory and experiments.*  
J. Appl. Phys. **58** (1985) 45
- [Rud94] P. Rudolph  
*Fundamental Studies on Bridgman Growth of CdTe*  
In: J. B. Mullin (Hrsg.), Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials, Pergamon Press 1994
- [Rud98] P. Rudolph  
*Melt growth of II-VI compound single crystals*  
In: Recent development of Bulk Crystal Growth  
Trivandrum 1998
- [SAd93] K. Sato and S. Adachi  
*Optical properties of ZnTe*  
J. Appl. Phys. **73** (1993) 926
- [SAJ03] M. Sūdžius, R. Aleksiejūnas, K. Jarašiūnas, D. Verstraeten and J. C. Launay  
*Investigation of nonequilibrium carrier transport in vanadium-doped CdTe and CdZnTe crystals using the time-resolved four-wave mixing technique.*  
Semicond. Sci. Technol **18** (2003) 367
- [Sal02] N. Salk  
*Basics of detached Bridgman growth of  $Ge_{1-x}Si_x$  crystals*  
Dissertation, Universität Freiburg 2002

- [Sal94] M. Salk  
*Züchtung unter verschiedenen Wachstumsbedingungen von CdTe, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te und CdTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> – Kristallen und deren Charakterisierung*  
Dissertation, Universität Freiburg, 1994.
- [SB72] P. A. Slodowy, J. M. Baranowski  
*Absorption spectra of Ti(d<sup>2</sup>), V(d<sup>3</sup>), and Cr(d<sup>4</sup>) ions in CdTe*  
Physica Status Solidi **49** (1972) 499
- [ScB94] R. Schwarz, K. W. Benz  
*Thermal field influence on formation of Te inclusions in CdTe grown by the traveling heater method*  
J. Crystal Growth **144** (1994) 150
- [Sch95] R.-J. Schwarz  
*Dotierte, massive CdTe – Einkristalle aus der Gasphase*  
Dissertation, Universität Freiburg 95
- [Sch99] K. Scholz  
*Untersuchungen an hochohmigem p-CdTe*  
Dissertation, Universität Karlsruhe 1999
- [SHA95] W. Stadler, D. M. Hofmann, H. C. Alt, T. Muschik, and B. K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K. W. Benz  
*Optical investigations of defects in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te*  
Phys. Rev. B **51** (1995) 10619
- [SMa63] P. L. Smith, J. E. Martin  
*The high-pressure structures of cadmium sulphide and cadmium telluride*  
Phys. Lett **6** (1963) 42
- [SP85] S. I. Stepanov, M.P. Petrov  
*Efficient unstationary holographic recording in photorefractive crystals under an external alternating electric field*  
Optics Commun. **53** (1985) 292
- [SPB99] H. R. Selber, P. Peka, S. W. Biernacki, H.-J. Schulz, R. Schwarz, K. W. Benz  
*Analysis of charge-transfer and charge-conserving optical transitions at vanadium ions in CdTe*  
Semicond. Sci. Technol. **14** (1999) 521
- [SSB70] J. Steininger, A. J. Strauss, R. F. Brebrick  
*Phase Diagram of the Zn-Cd-Te System*  
J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1309
- [SSS91] W. A. Schroeder, Th. S. Stark, A. L. Smirl, G. C. Valley  
*Picosecond enhancement of photorefractive beam coupling in CdTe:V at 960 nm*  
Optics Commun. **84** (1991) 369

- [Sta91] W. Stadler  
*Photolumineszenzuntersuchungen an CdTe-Volumenkristallen.*  
Diplomarbeit, Technische Universität München, 1991
- [Sta95] W. Stadler  
*Defekte und Kompensation in II-VI-Halbleitern*  
Dissertation, Technische Universität München, 1995
- [STY01] T. E. Schlesinger, J. E. Toney, H. Yoon, E. Y. Lee, B. A. Brunett, L. Franks,  
R. B. James  
*Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material*  
Mat. Sci. Eng. **32** (2001) 103
- [SWJ91] R. Stibal, J. Windscheif, W. Jantz  
*Contactless evaluation of semi-insulating GaAs wafer resistivity using the time  
dependent charge measurement*  
Semicond. Sci. Technol. **6** (1991) 995
- [Sze81] M. Sze  
*Physics of Semiconductor Devices*  
Wiley, New York, 1981
- [Teg95] A. Tegetmeier  
*Oberflächenspannung und Wachstumswinkel: zwei wichtige Parameter der  
Schmelzzonenzüchtung*  
Dissertation, Universität Freiburg (1995)
- [Tri88] R. Tribulet  
*(Hg,Zn)Te: A New Material for IR Detection*  
J. Cryst. Growth **86** (1988) 79-86
- [Ubb78] A. R. Ubbelohde  
*The Molten State of Matter*  
Wiley, London (1978)
- [Vah75] D. W. Vahey  
*A nonlinear coupled-wave theory of holographic storage in ferroelectric  
materials*  
J. Appl. Phys. **46** (1975) 3510
- [Val86] G. C. Valley,  
*Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials*  
J. Appl. Phys. **59** (1986) 3363
- [Web83] E. R. Weber  
*Transition metals in silicon*  
Appl. Phys. A **30** (1983) 1



- [Wei93] R. Weigel  
*Züchtung und Charakterisierung von undotierten und dotierten CdTe-Einkristallen aus Te-reichen Schmelzen*  
Dissertation, Universität Karlsruhe 1993
- [Wei98] S. Weise  
Universität Freiburg, persönliche Mitteilung
- [WGC95] N. Wolffer, P. Gravey, R. Coquillé  
*Numerical analysis of photorefractive InP:Fe at large fringe contrast*  
J. Appl. Phys. **78** (1995) 6375
- [WiB88] K.-Th. Wilke, J. Bohm  
*Kristallzüchtung*  
Verlag Harri Deutsch, Thun · Frankfurt/Main 1988
- [WTH69] M. G. Williams, R. D. Tomlinson, M. J. Hamshire  
*X-ray determination of the lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in the temperature range 20–420°C*  
Solid State Commun. **7** (1969) 1831
- [Yeh89] P. Yeh  
*Two-wave mixing in nonlinear media*  
IEEE J. Quantum Electronics **25** (1989) 484
- [YGB99] H. Yoon, M. S. Goorsky, B. A. Bunett, J. M. Scyoc, J. C. Lund, R. B. James  
*Resistivity Variation of Semi-Insulating Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te in Relationship to Alloy Composition*  
J. Electr. Mater. **28** (1999) 838
- [Zan78] K. Zanio  
*Cadmium Telluride*  
in: R. K. Willardson & A. C. Beer (Hrsg.), *Semiconductors and Semimetals*, Vol 13, Academic Press, New York 1978
- [ZDM99] A. Zerrai, M. Dammak, G. Marrakchi, G. Bremond, R. Tribulet, Y. Marfaing  
*Investigation of deep levels in vanadium-doped CdTe and CdZnTe*  
J. Crystal Growth **197** (1999) 729
- [ZSR92] M. Ziari, W. H. Steier, P. M. Ranon, M. B. Klein, S. Trivedi  
*Enhancement of the photorefractive gain at 1.3 - 1.5 μm in CdTe using alternating electric fields*  
J. Opt. Soc. Am. B **9** (1992) 1461
- [Zun86] A. Zunger  
*Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in Semiconductors*  
Solid State Physics **39** (1986) 275

## B: Häufig benutzte Symbole und Abkürzungen

$C_0$	Ausgangskonzentration
$C_S$	Konzentration im Festkörper
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$D_n, D_p$	Diffusionskonstanten für Elektronen bzw. Löcher
$d$	Probendicke
$dE$	Aktivierungsenergie einer Störstelle
$\mathcal{E}$	elektrischer Feldvektor
$E_0$	externes E-Feld
$E_{A,D,DD,T}$	Energieniveau eines Akzeptors, Donators, tiefen Donators, tiefer Störstelle
$E_D$	Diffusionsfeld
$E_F$	Fermienergie
$E_g$	Bandlückenenergie
$E_{LB}$	Leitungsbandkantenenergie
$E_q$	Raumladungsgrenzfeld
$E^{SC}$	Raumladungsfeld
$E_{VB}$	Valenzbandkantenenergie
$e$	Betrag der Elementarladung
$e_{LB}^-$	freies Elektron im Leitungsband
$e_n^{th}, e_p^{th}$	thermische Emissionsraten für Elektronen bzw. Löcher
$e_n, e_p$	Gesamtemissionsraten für Elektronen bzw. Löcher (thermisch und optisch)
$e_{n0}, e_{p0}$	räumliche homogene Gesamtemissionsraten (thermisch und optisch)
$g$	erstarrter Anteil der Schmelze
$g$	Entartungsfaktor von Valenz- bzw. Leitungsband
$h$	Plank'sches Wirkungsquantum
$h_{VB}^-$	freies Loch im Valenzband
$I_{(0,P,S)}$	Lichtintensität (gesamt, Pumpstrahl, Signalstrahl)
$j_n, j_p$	Stromdichten für Elektronen bzw. Löcher
$K$	Gittervektor (Ortsfrequenz) des Interferenzmusters
$k$	Segregationskoeffizient
$k_B$	Boltzmannkonstante
$\mathbf{k}_P, \mathbf{k}_S$	Pump-, Signalstrahlwellenvektor
$L_D$	Debyesche Abschirmlänge
$\ell_E$	Driftlänge

$\ell_D$	Diffusionslänge
$m$	Modulationsindex
$n$	Dichte freier Elektronen
$n_0$	Brechungsindex ohne Beleuchtung
$\Delta n$	Brechzahländerung
$p$	Dichte freier Löcher
$N_{A,D,DD,T}$	Störstellenkonzentration von Akzeptor, Donator, tiefer Donator, tiefe Störstelle
$N_{C,V}$	Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband
$N_{eff}$	effektive Störstellenkonzentration
$n_T$	Elektronendichte in einer tiefen Störstelle
$p_T$	Löcherdichte in einer tiefen Störstelle
$R$	Krümmungsradius des Schmelzmeniskus
$\langle R_{ijkl} \rangle$	quadratischer elektrooptischer Tensor
$\langle r_{ijk} \rangle; \langle r_{mk} \rangle$	linearer elektrooptischer Tensor; in reduzierter Darstellung
$r_{eff}$	effektiver elektrooptischer Koeffizient
$s_r$	Rauhigkeitsquotient
$T$	Temperatur
$T_{cmp,st}$	kongruente bzw. stöchiometrische Schmelztemperatur
[V]	Vanadiumeinwaagekonzentration
$V_{Cd}$	Vanadium auf Cadmiumplatz
$v_{Cd}$	Cadmiumvakanz
$\alpha_{(n,p)}$	Absorptionskoeffizient (aufgrund von Elektronen- bzw. Löcheranregung)
$\alpha$	Wachstumswinkel
$\alpha$	Strahlwinkel außerhalb des Kristalls
$\beta$	Intensitätsverhältnis von Pump- zu Signalstrahl
$\beta$	Rauhigkeitswinkel
$\delta f$	Dopplerverschiebung
$\theta_{a,r}$	vorlaufender, rücklaufender Kontaktwinkel
$\theta_{(Y,W)}$	Benetzungswinkel (Young-Winkel, Wenzel-Winkel)
$\vartheta$	Strahlwinkel innerhalb des Kristalls
$\Lambda$	Gitterperiode des Interferenzmusters
$\lambda$	Lichtwellenlänge
$\eta$	Quantenwirkungsgrad
$\epsilon_r, \epsilon_0$	relative bzw. Vakuum Dielektrizitätskonstante

$\Gamma$	photorefraktiver Verstärkungskoeffizient
$\gamma$	effektive photorefraktive Verstärkung
$\mu_n, \mu_p$	Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeiten
$\sigma_n, \sigma_p$	Photoionisationsquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher
$\sigma^{th}$	thermischer Wirkungsquerschnitt einer Störstelle
$\sigma_{sv,sl,lv}$	Grenzflächenenergie fest-gas, fest-flüssig, flüssig-gas
$\tau_d$	dielektrische Relaxationszeit
$\tau_e, \tau_h$	Elektronen-, Löcherlebensdauer
$\tau_R$	photorefraktive Antwortzeit
$\phi$	Phasenverschiebung
$\xi$	Reduktionsfaktor (Elektronen-Löcher-Konkurrenzfaktor)

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
DLTS	Deep-Level Transient Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
ESR	Electron-Spin-Resonance
HB	Horizontales Bridgmanverfahren
LSMS	Laser Scan Mass Spectroscopy
ODMR	Optically Detected Magnetic Resonance
PICTS	Photoinduced Current Transient Spectroscopy
PL	Photolumineszenz
TDCM	Time Dependent Charge Measurement
TSC	Thermostimulated Current
TWM	Two Wave Mixing
VB	Vertikales Bridgmanverfahren
ZPL	Zero Phonon Line

## Danksagung

Im Laufe dieser Arbeit erhielt ich Unterstützung und Hilfe von vielen Seiten. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. K. W. Benz für die Vergabe des interessanten Themas, den sehr großen Gestaltungsspielraum sowie sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. A. Cröll für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- Herrn Prof. Dr.-Ing. H. J. Eichler für die Möglichkeit einige der Zweiwellenmischungsexperimente am Optischen Institut der TU-Berlin durchführen zu können, sowie Herrn Dr. P. Pogany und Herrn Dipl. Phys. J. Dziambor für die Unterstützung bei den Messungen und die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen.
- Herrn Dr. M. Fiederle für die Leitung der Arbeitsgruppe II-VI-Halbleiter.
- Herrn Dr. Th. Kunz und Herrn Dipl. Phys. A. Fauler für die unzähligen fruchtbaren Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und die Durchsicht des Manuskripts.
- Herrn Dr. J. Meinhardt und Dr. V. Babentsov für die Durchführung der Photolumineszenzmessungen und die Hilfe bei deren Interpretation.
- Herrn B. K. Meyer und D.M. Hofmann (Justus-Liebig-Universität Giessen) für die ESR-Messungen.
- Den Herren Dr. G. Müller-Vogt, Dr. W. Wendel und Dr. K. Scholz (Universität Karlsruhe) für die chemische Spurenanalyse mittels AAS und LSMS.
- Herrn PD Dr. J. Franc (Karls Universität Prag), Frau C. Scharfenorth (TU-Berlin) und Dipl. Phys. M. Battke für die Infrarotabsorptionsmessungen.
- Frau I. Sigwart, Frau cand. min. S. Stoll, Frau cand. min. V. Deghdegh für die Unterstützung bei der Probenpräparation.
- Herrn M. Kranz-Probst für den Bau der Züchtungsampullen.
- Frau L. Rees-Isele für fotografische Arbeiten.
- Herren PD Dr. P. Dold für die Zurverfügungstellung der sandgestrahlten Ampullen, sowie die Unterstützung bei den Sessile-Drop Messungen.
- Herrn W. Drayer und seinen Mitarbeitern für feinmechanische Arbeiten.
- Sowie allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Kristallographischen Institutes und des FMF für die stete Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projektes „Tiefe Störstellen in CdTe“ unterstützt.

