

Kapitel 5

Das Material $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ und Charakterisierung der Proben

5.1 Eigenschaften

Die vollständige Bezeichnung $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ deutet bereits an, dass dieses Material aus den beiden Halbleitern CdTe und HgTe zusammengesetzt ist. In einigen Eigenschaften sind sich die beiden Ausgangsmaterialien sehr ähnlich. Zum Beispiel sind die Gitterkonstanten nur etwa 7 Promille voneinander entfernt (6,488 bzw 6,445 Å, siehe Abbildung 5.2). Eine andere fundamentale Eigenschaft eines Halbleiters ist die Breite seiner Energielücke. In diesem charakteristischen Merkmal unterscheiden sich die beiden Materialien grundlegend.

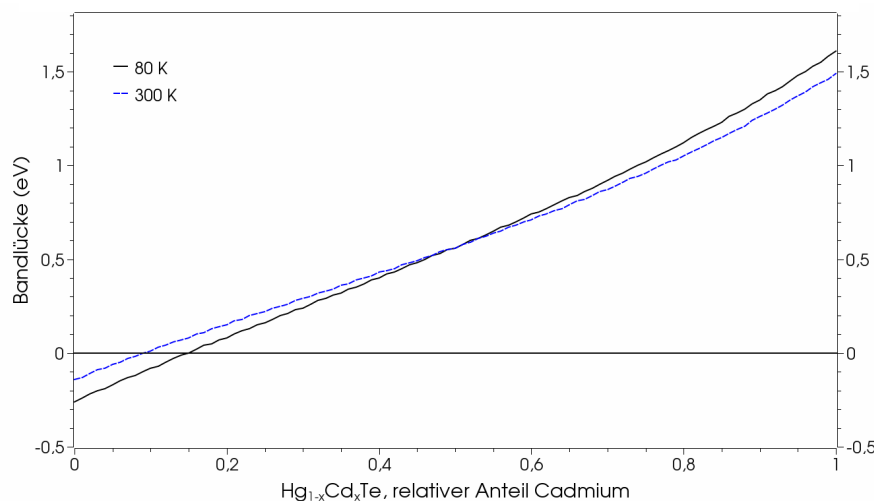


Abbildung 5.1: Breite der Energielücke von $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ in Abhängigkeit der Komposition x nach Formel (5.3). Der Einfluss der Temperatur auf den Kurvenverlauf ist für 80K und 300K demonstriert.

Bei CdTe handelt es sich um einen konventionellen II-VI-Halbleiter [11]. Er besitzt eine direkte Bandlücke von 1,56 eV (300 K).

Im allgemeinen besitzt das Valenzbandmaximum in Halbleitern der Zinkblende-Struktur eine Γ_8 -Symmetrie, während das Leitungsbandminimum eine Γ_6 -Symmetrie aufweist. Daher

ist die fundamentale Energielücke E_0 für II-VI-Halbleiter wie folgt definiert:

$$E_0 = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8) . \quad (5.1)$$

Im Falle von HgTe fällt jedoch das Leitungsbandminimum mit dem Valenzbandmaximum zusammen, sie weisen eine Γ_8 -Symmetrie auf. Das Γ_6 ist unter das Valenzbandmaximum geklappt und die Bandlücke daher nach Definition (5.1) negativ. Man spricht von einer invertierten Bandstruktur. Bei einer Temperatur von 80 Kelvin beträgt die Energielücke von HgTe $E_G = -0.283\text{eV}$ [34]. Mit der invertierten Bandstruktur lassen sich die Ergebnisse erklären, die in magnetooptischen Transportmessungen sowie Experimenten zum Hall-Effekt gefunden wurden. Die negative Bandlücke sowie das umgeklappte Γ_6 -Band konnten in unserer Arbeitsgruppe experimentell mittels winkelaufgelöster Photoemission bestätigt werden [34].

Die beiden Halbleiter CdTe und HgTe lassen sich nun in beliebigem Verhältnis miteinander mischen. Bei der Angabe der vollständigen Summenformel hat sich die Notation $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ etabliert. Daher findet man oft nur die Bezeichnung HgCdTe und den zugehörigen Wert von x . Eine Reihe von Eigenschaften dieses neuen ternären Kristalls folgt weitgehend einer Interpolation der Daten seiner Ausgangsmaterialien, ihren Anteilen entsprechend. Dies trifft zum Beispiel auf die Gitterkonstante (Kapitel 2.1) oder auf die Dichte zu [35]:

$$\rho = 8,076 - 2,23x(\pm 0,02)\text{gcm}^{-3} \quad (5.2)$$

Auch die Bandlücke der Legierung folgt in erster Näherung einem solchen linearen Zusammenhang. Zudem hat jedoch die Temperatur einen großen Einfluss auf den Betrag der Bandlücke. In einer Auswertung von 22 Arbeiten erstellte Hansen et al [36] eine empirische Gleichung, die heute am häufigsten genutzt wird:

$$E_G = -0.302 + 1.93x - 0.81x^2 + 0.832x^3 + 5.35(1 - 2x)10^{-4}T \quad (5.3)$$

Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs und der Temperaturabhängigkeit dient Abbildung 5.1. So beträgt die Bandlücke für $x = 0,2$ bei 80 Kelvin nur die Hälfte des Wertes bei Raumtemperatur (80 meV statt 155 meV). Dies ist insbesondere von Bedeutung, da Infrarotdetektoren oftmals gekühlt werden, um das thermische Rauschen minimal zu halten. In den letzten Jahren sind jedoch große Fortschritte gemacht worden, um einerseits das Eigenrauschen zu minimieren und andererseits den Kühlaufwand zu verringern. Da HgCdTe ein intrinsischer Halbleiter ist, besitzt er seine hohe Quanteneffizienz nicht erst bei extrem geringen Temperaturen, wie dies bei Quantenwells der Fall ist. Deshalb wird dieses Material auch in Zukunft für Infrarotdetektoren unverzichtbar bleiben.

Übliche Zusammensetzungen für den mittleren bis langwelligen Spektralbereich (3 - 14 μm) besitzen x -Werte zwischen 0,2 und 0,4. Mit größeren x -Werten kann die Grenzwellenlänge auf bis zu 0,7 μm verringert werden, entsprechend der Bandlücke von CdTe. Da die Bandlücke von HgTe negativ ist, können theoretisch beliebig kleine Bandlücken erreicht werden. In der Praxis wurde HgCdTe nicht nennenswert über 25 μm Wellenlänge hinaus verwendet [37].

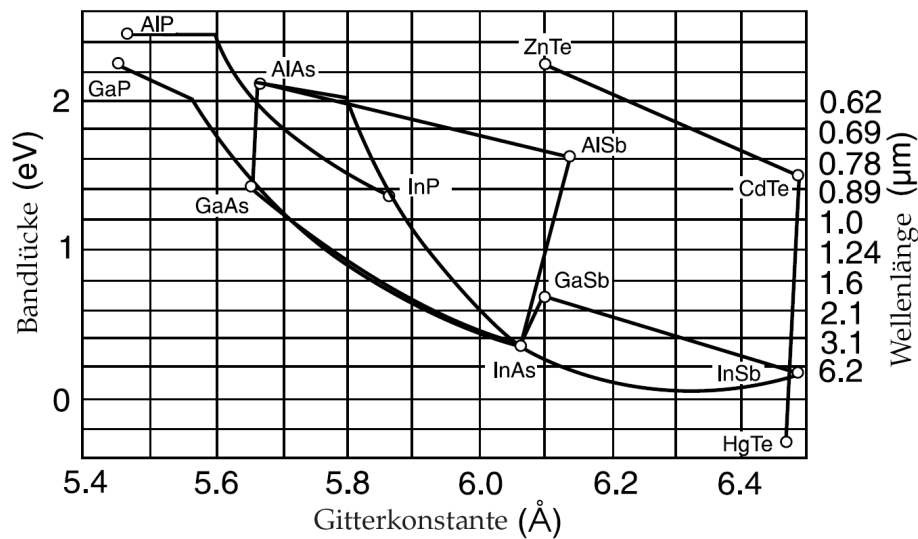


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Bandlücke und Gitterkonstante von der Zusammensetzung für HgCdTe und CdZnTe Substrate. Zum Vergleich sind einige III-V-Verbindungen angegeben [37].

5.2 Herstellungsverfahren

Die Verfahren zur Herstellung von HgCdTe haben sich wie bei jedem anderen Halbleiter weiterentwickelt. In den letzten 50 Jahren [1] wurden vor allem die folgenden Kristallzüchtungsmethoden verwendet:

- Blockwachstum (bulk growth)
 - Festkörper-Rekristallisation (SSR - solid state recrystallisation, auch CRA - Cast Recrystallise Anneal [38] oder QA - quench anneal [39])
 - Hochdruckverfahren nach Bridgman [40]
 - Zonenschmelzverfahren (traveling heater method [41], traveling solvent)
- Flüssigphasenepitaxie (LPE - liquid phase epitaxy [42])
- Chemische Gasphasenepitaxie (CVD - chemical vapour deposition; auch VPE - vapour phase epitaxy)
 - Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE - metal-organic VPE)
 - Molekularstrahlepitaxie (MBE - molecular beam epitaxy)
 - Isotherme Gasphasenepitaxie (ISOVPE - isothermal-VPE [43])

Die zeitliche Entwicklung der einzelnen Methoden zeigt Abbildung 5.3. Die Kristallzucht mit dem modifizierten Bridgman-Verfahren gehört keineswegs der Vergangenheit an, sondern ist immer noch Bestandteil der aktuellen Forschung [44]. Im Folgenden möchten wir uns nur mit Blockwachstum beschäftigen, da die untersuchten Proben auf diese Weise hergestellt wurden [45].

Eine große Schwierigkeit bei der Herstellung von Blockkristallen (als Ingot bezeichnet, englisch auch *boule*) ist der hohe Dampfdruck des Quecksilbers bei der Schmelztemperatur von

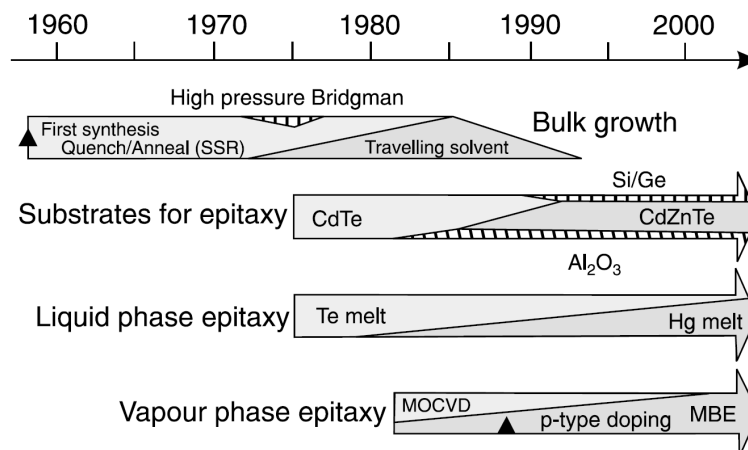


Abbildung 5.3: Übersicht der unterschiedlichen Züchtungsmethoden für HgCdTe und ihre zeitliche Entwicklung von 1958 bis heute. Die überwiegend angewandte Produktionsmethode ist die Flüssigphasenepitaxie (LPE, nach [37]).

HgCdTe ($T \approx 950^\circ\text{C}$). Die in der Schmelze stöchiometrisch vorliegenden Ausgangsmaterialien werden sehr schnell verdichtet, damit es beim Erstarren nicht zu einer Entmischung oder Abscheidung von HgTe kommt. Ursache einer solchen Trennung sind die unterschiedlichen Schmelztemperaturen von CdTe und HgTe. Dennoch ist die Konzentration von HgTe im Kern dieser Blöcke etwas höher. Zudem sind diese Ingots hoch polykristallin. Daher werden sie nach dem Erstarren nochmals wärmebehandelt (anneal), also bis unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt. Auf diese Weise wächst die Korngröße bedeutend an. Bei dem Bridgman-Verfahren entstehen ebenfalls polykristalline Ingots. Diese weisen in Erstarrungsrichtung eine Variation der Komposition auf. Doch wird dies genutzt, um in einem einzigen Wachstumsprozess Ausgangsmaterialien für beide interessanten Wellenlängenbereiche (3 - 5 und 8 - 12 μm) herzustellen [46]. Die Korngrößen liegen bei beiden Verfahren im Bereich von 50 - 500 μm [47].

Für die weitere Verwendung werden die Blockkristalle oder Ingots in Scheiben von ca. 500 μm Dicke gesägt. Neben normalen Fadensägen kommen auch elektropyrolytische Trennungsverfahren zur Anwendung. Danach werden sie poliert und auf die gewünschte Dicke (oft 10 μm) gebracht. Diese Schritte sind jedoch sehr arbeitsintensiv und waren eine starke Motivation, nach anderen Verfahren zu suchen. Die stark toxische Wirkung von Quecksilberdämpfen hat außerdem in einer Vielzahl von Ländern zu gesetzlichen Einschränkungen geführt, die ebenso die Kristallzüchtung betreffen.

Ein Wachstum auf einem Trägermaterial stellt hohe Anforderungen an das Substrat, da die Qualität der aufgewachsenen Schichten stark mit diesem korreliert ist. Die große Bedeutung der Gitterfehlانpassung auf die Kristallqualität und Oberflächenmorphologie der epitaktischen Schichten wurde vor 20 Jahren entdeckt. Ein gutes Substrat für die meisten interessanten HgCdTe-Verbindungen war mit $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ gefunden (siehe Abbildung 5.2). Dieses Material wird noch immer in sehr guter kristalliner Qualität mittels „bulk growth“-Verfahren hergestellt. Der störende hohe Dampfdruck des Quecksilbers tritt hier nicht auf.

5.3 Übersicht der untersuchten Proben

Grundlage dieser Diplomarbeit, deren Thema 2004 ausgeschrieben wurde, waren drei Kristalle von $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ mit x -Werten zwischen 0,07 und 0,4. Sie sind in Abbildung 5.4 mit I bis III gekennzeichnet. Diese Proben wurden vom Institut für Tieftemperaturphysik an der Staatlichen Moskauer Lomonossow-Universität zur Verfügung gestellt. Insbesondere besteht eine enge Zusammenarbeit mit Dr. Nikiforov, er hatte die Beschaffung dieser Proben organisiert. Im Dezember 2006 wurden uns drei weitere Proben zur Verfügung gestellt. Sie sind mit IV bis VI bezeichnet.

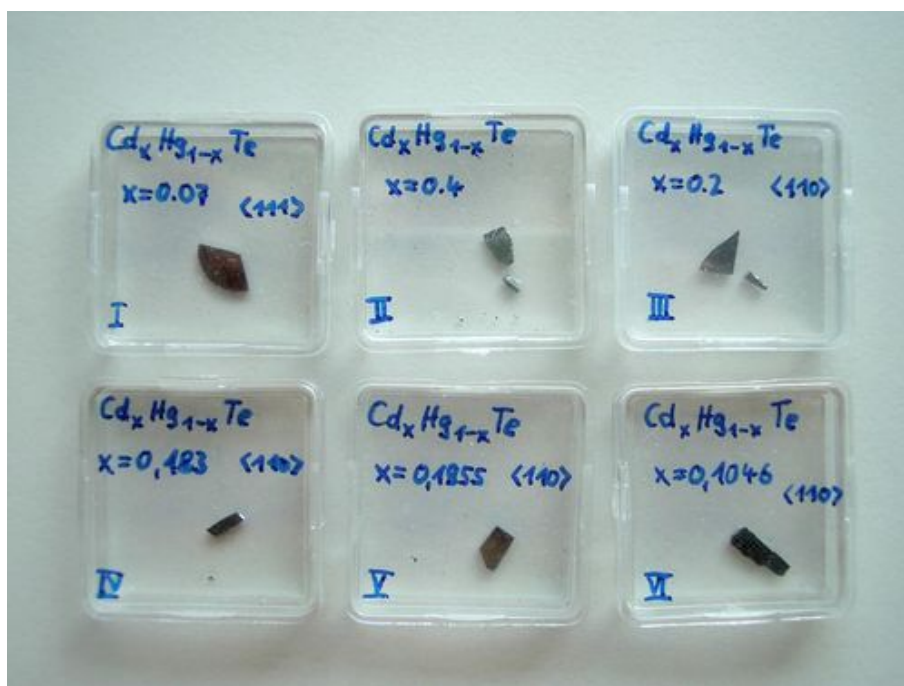


Abbildung 5.4: Übersicht der sechs untersuchten Proben

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	I	II	III	IV	V	VI
Wert für x	0.07	0.4	0.2	0.183	0.1955	0.105
Gewicht	186.3 mg	130.3 mg	158.5 mg	129.2 mg	248.5 mg	108.9 mg
Orientierung	[111]		[110]	[110]	[110]	[110]

Tabelle 5.1: Einige Kenndaten der untersuchten Kristalle

Zu den Proben wurden nur wenige Daten mitgeliefert. Eine Übersicht mit einigen Kenndaten ist in Tabelle 5.1 zu finden. Eine mitgelieferte Angabe ist der charakteristische Wert für x in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Allerdings schwankt die Genauigkeit dieses Wertes von einer bis vier Nachkommastellen, ein relativer Fehler ist nicht angegeben. Es lässt sich leider nicht mehr rekonstruieren, auf welche Weise die Proben charakterisiert wurden. Es ist weder der Zeitpunkt noch die Methode bekannt, daher kann keine Aussage über die Genauigkeit dieser Angabe gemacht werden.

Die zweite Angabe betrifft die Orientierung, die zu fünf Kristallen angegeben war. Jedoch fehlt auch hier ein Hinweis, auf welche Fläche der Kristalle sich diese Angabe bezieht und ist daher wertlos. Somit bestand eine der ersten Aufgaben darin, die Kristalle neu zu charakterisie-

ren. Die angegebenen Massen wurden mit einer genauen Waage des Chemielabors bestimmt. In Summe basiert diese Diplomarbeit demnach auf weniger als einem Gramm Ausgangsmaterial. Die einzelnen Proben besitzen eine Dicke von 600 bis 900 μm .

Ende 2007 wurden noch einmal in Moskau die Kerndaten der Kristalle gesucht. Doch leider war auch ihr Herkunftsort nicht mehr zu bestimmen. Mit großer Sicherheit wurden diese Kristalle nicht in einem Institut gezüchtet, sondern in einer Fabrik, die sich auf diese Materialien konzentriert hatte. Die Ergebnisse der eigenen Züchtungsversuche im Moskauer Institut waren nicht zufriedenstellend. Als Kristallzuchtverfahren wurde ein Blockwachstum verwendet (siehe 5.2), wahrscheinlich das Bridgman-Verfahren (siehe [44], nach [45]).

5.4 Laue-Aufnahmen zur Kristallqualität

Ausgehend von den Besonderheiten des Herstellungsverfahrens der HgCdTe-Proben ist es notwendig, die Kristallqualität zu prüfen. Insbesondere kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich um Einkristalle handelt. Vielmehr sollten polykristalline Proben mit Korngrößen von einigen Mikrometern erwartet werden [47].

Die Röntgenbeugung nach Laue ist gut geeignet, um die Kristallinität und Orientierung eines ganzen Volumens zu bestimmen. Dazu wird ein Lauegramm aufgenommen, also eine Transmissionsaufnahme erstellt. Damit jedoch auf dem Film hinter der Probe eine ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung detektiert werden kann, müssen die Proben hinreichend dünn sein. Mit der verwendeten Anlage (Kapitel 4.5) konnte noch eine Probendicke von 600 μm untersucht werden.

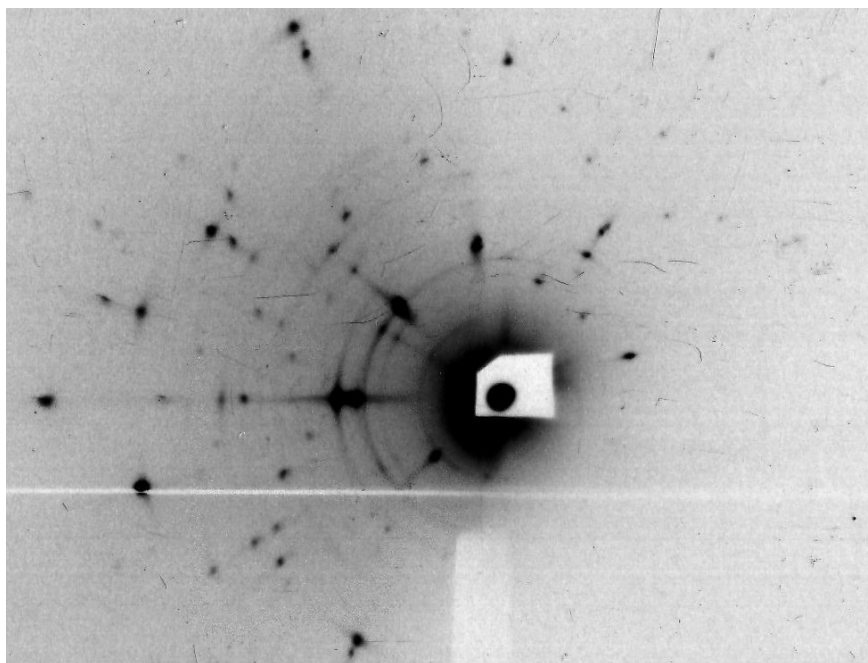


Abbildung 5.5: Transmissionsaufnahme der Röntgenbeugung nach Laue von Probe I ($x=0,07$). Die scharfen Beugungsmaxima in diesem Lauegramm deuten auf eine homogene Orientierung der Kristalle hin. Die sichtbaren Ringe hingegen erinnern an die Pulvermethode von Debye-Scherrer und zeigen deutlich, dass kein Einkristall vorliegt. Diese Ringe werden an den Gitterebenen der Korngrenzen in dieser polykristallinen Probe erzeugt.

Das Ergebnis der Transmissionmessung zeigt Abbildung 5.5. Wie zu erwarten enthält die Aufnahme ringförmige Schwärzungen von den polykristallinen Anteilen der Probe. Es handelt sich demnach bei den zur Verfügung gestellten Kristallen nicht um Einkristalle, wie es im Thema der Diplomarbeit angegeben wurde. Allerdings besitzen die Körner eine einheitliche Orientierung, wie aus den punktförmigen und relativ scharfen Reflexen hervorgeht. Die weniger scharfen Punkte der intensiven Reflexe ergeben sich aus der Dimension und Intensitätsverteilung des kollimierten Röntgenstrahls.

Die Reflexionsaufnahmen hingegen zeigen eine sehr klare Struktur und weder Ringe von polykristallinen Anteilen noch Punkte anderer Kristallorientierungen. Bei der Herstellung der Proben wurden diese aus den Blockkristallen herausgesägt und die Oberfläche poliert. So konnte der Röntgenstrahl der Röntgenapparatur mit einem speziellen Mikroskop (Abbildung 4.5) exakt senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet werden. Die Orientierung der Kristallstruktur ist nicht immer parallel zur Probenoberfläche, sondern auch gedreht (Abbildung 5.6) oder um einen gewissen Winkel (Abbildung 5.7) verkippt.

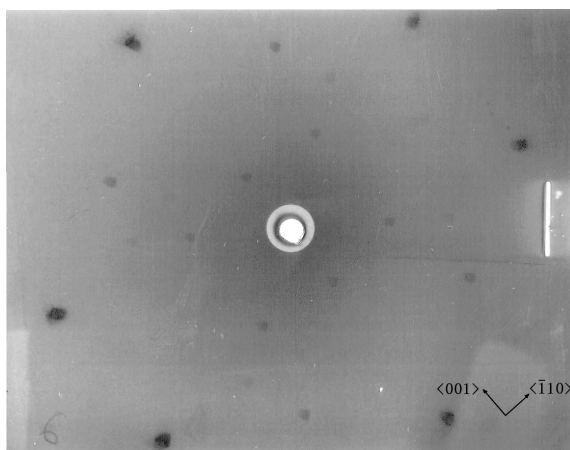


Abbildung 5.6: Epigramm von Probe II ($x=0,4$). Deutlich ist die gedrehte, doch gut zentrierte $\{110\}$ -Orientierung zu erkennen.

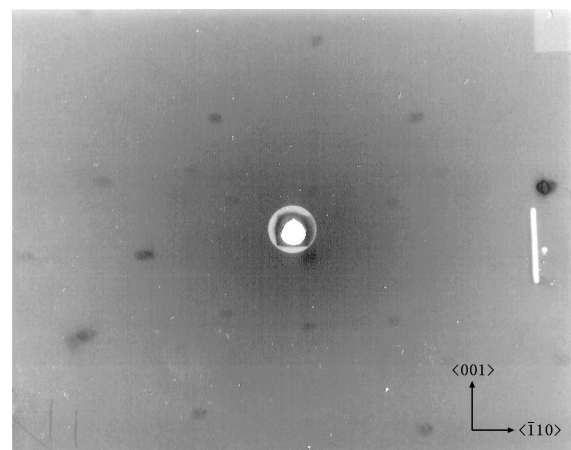


Abbildung 5.7: Die Kristallstruktur von Probe V ($x=0,1855$) ist um 4 Grad zur Oberflächennormalen verkippt (Orientierung $\{110\}$).

Mit den Laueaufnahmen wurde die Orientierung aller sechs Proben überprüft. Auch diese Messungen wurden mit der Anlage in Moskau durchgeführt. Die Aufnahmen wurden in 40mm Abstand mit 32 kV bei 30mA in 10 Minuten Belichtungszeit aufgenommen. Exemplarisch dienen die Aufnahmen 5.6 und 5.7.

Aus den entwickelten Photos konnte abgelesen werden, dass die ursprünglichen Blockkristalle in Längsrichtung $[111]$ -orientiert waren. Senkrecht dazu wurden sie in Scheiben geschnitten. Die Oberflächen dieser Scheiben sind demnach (111) -Flächen. Sie wurden poliert und bilden jeweils die Flächen unserer Proben mit den größten Abmaßen. Bei unseren Proben handelt es sich somit um Bruchstücke oder Restmaterial dieser Scheiben. Die Seitenflächen schließen einen Winkel von 90° zur Oberfläche ein und sind (110) -orientiert. Da dies auch die natürliche Spaltfläche von ZnS-Kristallen ist, lassen sich die Proben parallel zu den Seitenflächen sehr gut spalten.

5.5 Bestimmung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Jeweils nach den Photoemissionsmessungen im März und August 2007 wurde die Zusammensetzung der gemessenen Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie oder EDX¹ untersucht. Diese Messungen wurden von Dr. Schäfer in unserem Institut durchgeführt.

Das Ergebnis von 15 untersuchten Proben, die an jeweils drei Punkten der Probenoberfläche spektroskopiert wurden, finden sich im Anhang A in den Tabellen A.1 und A.2. Aus der Vielzahl der verfügbaren Daten wurde das statistische Mittel gebildet und in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Probe III wurde weder per Photoemission noch per EDX untersucht, daher liegen hierzu keine Daten vor.

Probe	Referenzwert x	Anteil Cd	Anteil Hg	Anteil Te	Messungen
I	0.07	$0,063 \pm 0,003$	$1,031 \pm 0,007$	$0,907 \pm 0,005$	15
II	0.4	$0,390 \pm 0,005$	$0,650 \pm 0,005$	$0,957 \pm 0,007$	6
III	0.2				0
IV	0.183	$0,163 \pm 0,015$	$0,92 \pm 0,01$	$0,920 \pm 0,005$	3
V	0.1955	$0,160 \pm 0,006$	$0,92 \pm 0,01$	$0,920 \pm 0,005$	12
VI	0.105	$0,110 \pm 0,007$	$0,978 \pm 0,009$	$0,910 \pm 0,006$	9

Tabelle 5.2: Ergebnisse der EDX-Messungen an fünf der verfügbaren Proben. Die gemessenen relativen Intensitäten wurden auf 2 Atome pro Einheitszelle renormiert.

Zunächst fällt der Tellur-Anteil in der Einheitszelle ins Auge. Ausgehend von der Summenformel $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ sollte dieser stets 1 betragen. Jedoch wird er in EDX wiederholt und reproduzierbar zu gering gemessen. Der statistische Mittelwert des Telluranteils aus 45 Messungen beträgt $0,9176 \pm 0,0005$. Die Genauigkeit jeder Einzelmessung beträgt 8 % relativen Fehlers für Tellur (siehe Anhang A) und genügt nicht, um die Abweichung zu erklären.

Offensichtlich liegt ein systematischer Fehler vor. Mangels Vergleichsmessung kann nicht gesagt werden, ob dieser Fehler durch die EDX-Anlage hervorgerufen wird oder die Proben tatsächlich einen geringen Tellur-Anteil aufweisen. Allerdings geben eine Vielzahl anderer Messungen mit der EDX-Anlage keinen Anlass zur Beanstandung. Mit großer Wahrscheinlichkeit weisen daher die Kristalle einen Mangel an Tellur auf.

Die anderen Messwerte bestätigen recht gut die angegebenen Daten der Zusammensetzung. Aufgrund der Normierung kann der relative Anteil Cadmium direkt mit dem Referenzwert für x verglichen werden. Doch wie bereits erwähnt wurde, ist die Methode, mit der die Referenzwerte bestimmt wurden, unbekannt. Ein weiterer Vergleich mit den Messwerten ist daher nicht sinnvoll. Zudem liegen keine Angaben zur Genauigkeit der Referenzwerte vor.

5.6 Überprüfung der Kristalle mit dem Atomkraftmikroskop

Im Moskauer Institut ABMR (Advanced BioMedical Research) stand uns ein Atomkraftmikroskop oder AFM² zur Verfügung. So wurde die Oberfläche aller sechs Proben auch mit dieser

¹EDX - Energy Dispersive X-ray spectroscopy

²AFM - Atomic Force Microscope

Methode untersucht. Die Messungen erfolgten an den (111)-Flächen, die beim Zertrennen der Blockkristalle durch Sägen und Polieren präpariert worden waren (siehe Kap. 5.4).

In Abbildung 5.8 sieht man die parallelen Strukturen, die beim Trennen der Kristalle mittels Elektroerosion entstehen. Man erkennt in der linken Bildhälfte einen „Kanal“ von 3 μm Breite und 50 nm Tiefe. Die verbliebenen Spuren erscheinen nur aufgrund der starken Vergrößerung bzw. des kleinen Ausschnittes parallel, relativ zum Blockkristall sind sie natürlich rund.

Wenn wir nun einen Ausschnitt von $3 \times 3 \mu\text{m}$ näher betrachten, so erkennt man noch weitere feine parallele Strukturen innerhalb des Kanals, die eindeutig mit der Säge erzeugt wurden (Abbildung 5.9). Sie besitzen eine Höhe von 5-10 nm. Jedoch sind zwischen diesen parallelen Strukturen deutlich kleine Erhebungen oder „bumps“ zu sehen. Ihre Höhe beträgt 10-20 nm und ihr Durchmesser ca. 150 nm.

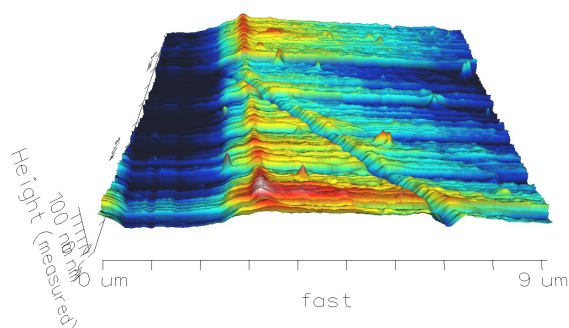


Abbildung 5.8: AFM-Bild der (111)-Oberfläche von HgCdTe. Sie wurde durch Elektroerosion gesägt (parallele Strukturen).

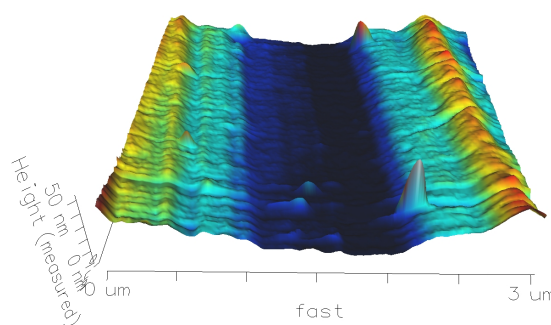


Abbildung 5.9: Ausschnitt von $3 \times 3 \mu\text{m}$ aus der linken Aufnahme. Deutlich sind die Fehlstellen im „Graben“ zu erkennen.

Diese kleinen Erhebungen weisen auf Fehlstellen des Gitters hin. Anhand der Fragmente der Oberflächenpräparation (parallele Strukturen von der Säge) wird deutlich, dass diese Fehlstellen erst nach dem Zertrennen der Blockkristalle an diese Stelle gelangt sind. Die Beweglichkeit von Fehlstellen wurde von Spicer et. al.[48] berichtet. Er erwähnt, dass sich diese Gitterfehler bereits bei Raumtemperatur im Kristall bewegen können. Sie gelangen so aus dem Volumen bis an die Oberfläche. Die Ursache dieser Beweglichkeit liegt in der schwachen Hg-Bindung innerhalb des Volumenkristalls.

Ebenso schreibt er die hohe Oberflächenempfindlichkeit gegenüber mechanischen Einflüssen dieser schwachen Bindung zu. Auch dieser Aspekt wird mit einem Atomkraftmikroskop deutlich. Bei vielen Messungen konnten wir kleine Kratzer auf der Oberfläche entdecken. Als Beispiel diene hier Abbildung 5.8.