

## Kapitel 2

# Eigenschaften von II-VI Halbleitern

### 2.1 Kristallstruktur

Die Struktur von kristallinen Festkörpern wird durch das Gitter und die Basis beschrieben. Das Gitter ist eine dreidimensionale Anordnung von Punkten, deren kleinste Einheit die Elementarzelle ist. Es wird durch die entsprechenden Gitterkonstanten sowie primitive Vektoren beschrieben. Die Basis definiert die Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Zu jeder Struktur gibt es ein entsprechendes reziprokes Gitter im reziproken Raum. In diesem wird die elektronische Struktur beschrieben. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters heißt erste Brillouin-Zone.

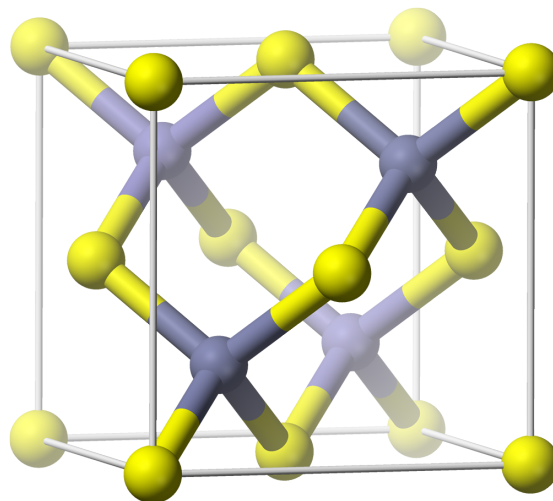


Abbildung 2.1: Zinkblendestruktur von HgCdTe. Die gelben Punkte repräsentieren das Tellur. An den grauen Plätzen befindet sich Cadmium mit einem Anteil von „ $x$ “ oder Quecksilber mit einem Anteil „ $1-x$ “.

Die räumliche Struktur von HgCdTe wird als „Zinkblende-Struktur“ bezeichnet (Abbildung 2.1). Diese Struktur wird durch zwei kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzellen gebildet, die um ein Viertel ihrer Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Hier bildet ein Tellur-Atom die Basis des ersten Gitters. Die Basis des zweiten Gitters wird zu  $x$  aus Cadmiumatomen gebildet und zu  $1 - x$  aus Atomen von Quecksilber.

Tabelle 2.1: Entfernungen der hochsymmetrischen Punkte vom Zentrum der Volumen-Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Die formalen Werte für  $d_f$  sind angegeben, um aus einer beliebigen Gitterkonstante  $a$  die Entfernungen berechnen zu können.

d	$d_f$ $\pi/a$	d(HgTe) $\text{\AA}^{-1}$	d(Hg <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> Te) $\text{\AA}^{-1}$	d(CdTe) $\text{\AA}^{-1}$
$ \Gamma\Delta L $	$\sqrt{3}$	0.844	0.843	0.839
$ \Gamma\Delta X $	2	0.974	0.973	0.968
$ \Gamma\Sigma K $	$3/\sqrt{2}$	1.034	1.033	1.027
$ \Gamma W $	$\sqrt{5}$	1.090	1.088	1.083
$ \Gamma U $	$3/\sqrt{2}$	1.034	1.033	1.027
$ \Gamma K X $	$2\sqrt{2}$	1.379	1.377	1.370

In dieser Kristallstruktur ist jedes Atom tetraedrisch von vier nächsten Nachbarn der anderen Atomsorte umgeben. Die Ursache ist die Hybridisierung der s- und p-Orbitale der Valenzelektronen zu  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Sie schließen einen Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  ein.

Die Gitterkonstanten von HgTe und CdTe unterscheiden sich um weniger als 0.7% voneinander. Für die ternäre Verbindung  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  folgt sie entsprechend dem Kompositionsparameter  $x$  der empirischen Formel  $a = 6,4614 + 0,00084x + 0,0168x^2 - 0,0057x^3$  [8].

Substanz	$a/\text{\AA}$
HgTe	6,445 [9]
Hg <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> Te	6,464 [10]
CdTe	6,488 [9]

Das Kristallgitter wird durch folgende primitive Vektoren beschrieben:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 0) \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad , \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1). \quad (2.1)$$

Gemäß Definition ergeben sich daraus die zugehörigen reziproken Gittervektoren:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad , \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1). \quad (2.2)$$

## 2.2 Volumen-Brillouin-Zone

Aus diesen reziproken Gittervektoren resultiert ein reziprokes Gitter, das kubisch raumzentriert (bcc, body centered cubic) ist. Die erste Brillouin-Zone ist das in Abbildung 2.2 dargestellte abgestumpfte Oktaeder. Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch die Volumen-Brillouin-Zone sowie die Oberflächen-Brillouin-Zonen, die den Flächen (110) und (001) entsprechen.

Ebenfalls eingezeichnet sind die hochsymmetrischen Punkte  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $K$ ,  $W$  und  $U$ . Es finden sich auch die drei hochsymmetrischen Richtungen  $\Delta$ ,  $\Sigma$  und  $\Lambda$ . Sie entsprechen den Richtungen  $[001]$ ,  $[110]$  und  $[111]$ . Die jeweiligen Abstände können in Tabelle 2.1 abgelesen werden.

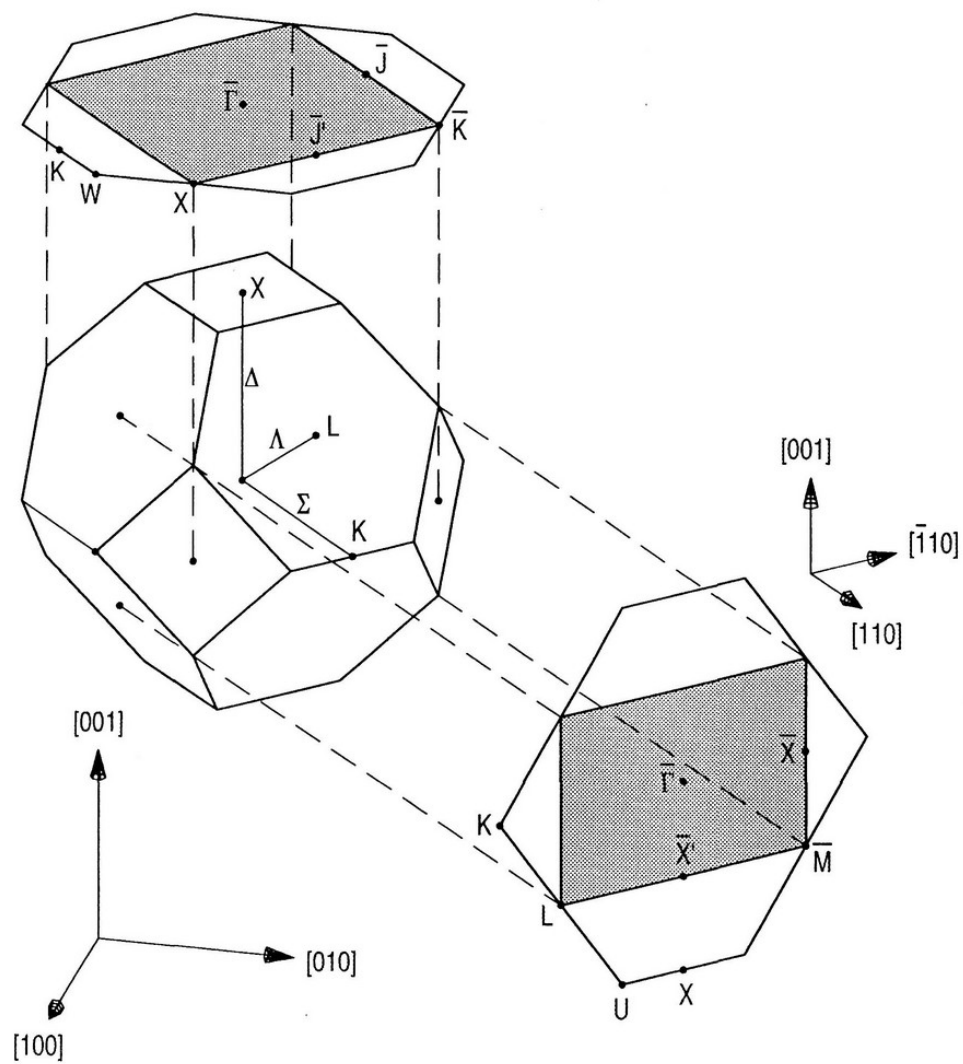


Abbildung 2.2: Volumen-Brillouin-Zone des fcc-Gitters sowie Oberflächen-Brillouin-Zonen der idealen (001) und (110) Oberflächen. Einige hochsymmetrische Punkte sind eingezeichnet. Die Richtungen  $\Delta$ ,  $\Sigma$  und  $\Lambda$  entsprechen jeweils der Richtung  $[001]$ ,  $[110]$  und  $[111]$ .

## 2.3 Oberflächeneigenschaften

An der Oberfläche kommt es zu einem Bruch der Translationssymmetrie des Volumenkristalls. Man kann daher die Oberfläche als eine Störung auffassen; das Kristall nimmt einen Zustand minimaler Energie an. In der idealen Oberfläche besetzen die Oberflächenatome eine wohldefinierte Gitterebene des Volumenkristalls, ihre Periodizität wäre somit festgelegt. Dieser Zustand ist jedoch äußerst selten der Fall.

Die einfachste Abweichung von der idealen Oberfläche wird als *Relaxation* bezeichnet. Hierbei treten einheitliche Verschiebung der obersten oder der oberen Lagen gegenüber dem Volumen auf. Von einer *Rekonstruktion* spricht man, wenn die Atome der obersten Lage periodisch gegeneinander verschoben sind und eine Überstruktur bilden [11].

Die natürliche Spaltfläche der II-VI-Halbleiter (wie auch HgCdTe) ist die (110)-Fläche. Durch ein Spalten der Probe im Vakuum lässt sich diese Oberfläche am einfachsten generieren. Alle Messungen dieser Arbeit wurden daher an dieser Oberfläche durchgeführt. Andere Oberflächen sind weitaus schwieriger herzustellen, wie zum Beispiel die (001)-Oberfläche [7].

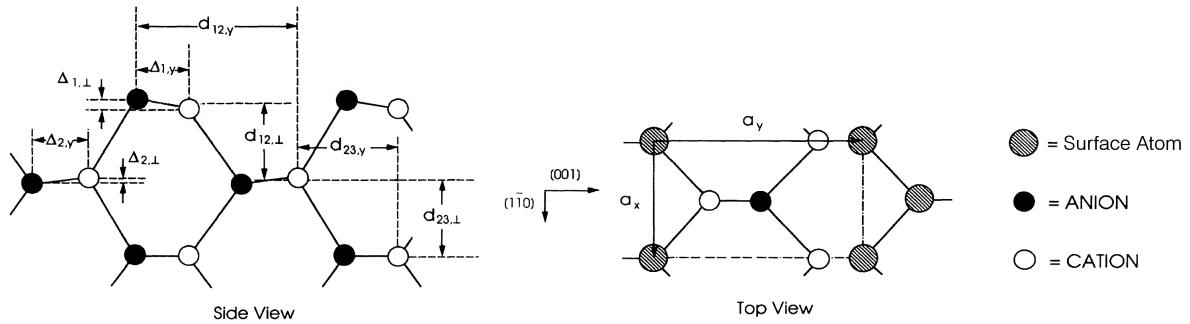


Abbildung 2.3: Geometrie der (110)-Oberfläche der Zinkblende-Struktur [12] im Querschnitt und in der Draufsicht. Die Parameter der Oberfläche sind  $a_x = a/\sqrt{2}$  und  $a_y = a$ .

Die (110)-Oberfläche enthält ebenso viele Anionen wie Kationen und ist daher energetisch begünstigt. Es handelt sich um eine unpolare Oberfläche. Bei der Spaltung relaxiert die (110)-Oberfläche. Die Anionen entfernen sich von der Oberfläche, während sich die Kationen auf das Kristall zu bewegen. Für diese Oberfläche wurde ein universales Modell entwickelt, das unabhängig von der Substanz gültig ist [13]. Hierbei bleiben die Bindungslängen nahezu erhalten, die Symmetrie parallel zur Oberfläche wird nicht geändert.

An der Oberfläche wird die Anion-Kation-Bindung aufgebrochen. Bei der Relaxation kommt es zu einem Ladungstransfer vom Kation-‘dangling bond’ zum Anion-‘dangling-bond’. Das ‘dangling-bond’ am Kation wird vollständig geleert und am Anion entsprechend vollständig besetzt. Jedes Oberflächenatom besitzt nur noch drei der ursprünglich vier Nachbarn. So hat jedes Anion (Kation) der Oberfläche zwei Bindungen zu einem Oberflächen-Kation (Anion), eine zu einem Kation (Anion) im Volumen gerichtete Bindung sowie eine ins Vakuum gerichtete freie Valenz (‘dangling bond’). Es kommt daher zu einer Dehybridisierung der  $sp^3$ -Orbitale. Die Anionen nehmen eine  $s^2p^3$  Koordination an, die Kationen erhalten eine planare  $sp^2$  Koordination. Das vom Anion-‘dangling-bond’-abgeleitete Band senkt sich energetisch ab. Es verschiebt sich zum oberen Rand des Volumen-Valenzbandes.