Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Jan Kubát

Fotoelektrický transport ve vysokoodporovém CdTe

Fyzikální Ústav Univerzity Karlovy Vedoucí disertační práce: Doc. Ing. Jan Franc DrSc.

Studijní program: Fyzika Studijní obor: Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2011

Poděkování

Měření fotovodivosti a mapování probíhala v optické laboratoři Fyzikálního ústavu Univerzity Karlovy.

Hlavní poděkování patří mému školiteli Doc. Ing. Janu Francovi, DrSc., za jeho trpělivý přístup a systematické vedení, jež významně přispělo k úspěšnému zakončení této práce. Dále chci poděkovat Doc. RNDr. Pavlu Hlídkovi, CSc. za odborné rady a pomoc při získání nadhledu nad problémy a MSc. Markusu Daumbacherovi za provedení měření alfa spektroskopií v laboratoři FMF v německém Freiburgu. V neposlední řádě bych rád také poděkoval Lýdii Kateřině Braunové za její oporu, bez níž by byla práce mnohem náročnější.

Na závěr bych rád poděkoval mé rodině, za vytrvalou a mnohostrannou podporu.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Praha, 14. srpna 2011

Jan Kubát

PŘEDMLUVA	5
1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY CDTE	6
1.1 ZÁKLADNÍ PARAMETRY MONOKRYSTALICKÉHO CDTE	6
1.2 Klasifikace energetických hladin v CdTe	7
1.3 $CD_XZN_{1-X}TE$	
1.4 PROSTOROVA CHARAKTERIZACE KVALITY MATERIALU	11
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	13
3. TEORIE	14
3.1 INTERAKCE ZÁŘENÍ S LÁTKOU	
3.1.1 Fotorezistor	14
3.2 VOLNE NOSICE V MATERIALU	10 18
3.4 FI EKTRONOVÝ TRANSPORT' DRIET-DIEÚZNÍ A POISSONOVA ROVNICE	
3.5 STÍNĚNÍ ELEKTRICKÉHO POLE	
3.6 TŘÍHLADINOVÝ MODEL KOMPENZACE	
3.7 CHARAKTERIZACE SBĚRU NÁBOJE POMOCÍ SOUČINU μτ	
4. EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDANÍ A METODOLOGIE MĚŘENÍ A VYHODNO	OCENÍ. 26
4 1 PŘÍPRAVA VZORKU	26
4.2 KVALITA KONTAKTŮ - OHMICITA A HOMOGENITA	
4.2.1 Tříbodová metoda	
4.2.2 Kontrola homogenity velkých kontaktů	
4.3 EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA PRO MĚŘENÍ FOTOVODIVOSTI	30
4.3.1 Měření spektrálních závislostí fotovodivosti	32
4.3.2 Měření lux-ampérových charakteristik	
4.3.3 Stanovení součinu $\mu\tau$	
4.4 UPEVNENI VZORKU V KRYOSTATU	
4.5 METODY POUZITE K CHARAKTERIZACI HLADIN	38
4.5.1 Teorencey moder	
4.5.3 Termoelektrická spektroskopie hlubokých hladin (TEES)	
4.6 PŘEHLED MĚŘENÝCH VZORKŮ	
5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	44
5.1 VI IV PROSTOROVÉHO NÁBOJE NA SMĚRNICE I JIX-AMPÉROVÝCH CHARAKTERISTIK	44
5.2 STANOVENÍ KONCENTRACE HLUBOKÝCH HLADIN	
5.2.1 CdTe dopované In	51
5.2.2 CdTe dopované Sn a Ge	54
5.3 VLIV PROSTOROVÉHO NÁBOJE NA SPEKTRÁLNÍ ZÁVISLOST FOTOVODIVOSTI A POSUN MA	XIMA 59
FOIOPROUDU	
5.3.1 Chovani spekier joioproudu za pokojove lepioly	
5.4 STANOVENÍ SOUČINU μτ PRO ELEKTRONY KONTAKTNÍ METODOU	
5.5 MAPOVÁNÍ PROSTOROVÝCH VLASTNOSTÍ VZORKU S OHMICKÝMI KONTAKTY (CDZNTE)	
5.5.1 Charakterizace připravených kontaktů	65
5.5.2 Kontrola dvojdimenzionální homogenity kontaktů E46B	67
5.5.3 Metody mapování fotoproudu	69
5.5.4 Analýza dat měřených na kontaktu K1	
5.5.5 Analýza dat měřených na kontaktu K2	
5.5.0 Porovnani dat fotovodivosti z kontaktni a bezkontaktni metody	84
5.0 MAPOVANI FOTOVODIVOSTI NA VZORKU S BLOKUJICIMI KONTAKTY	
0. SHKNUIIAZAVEK	
8. DODATKY	102
8.1 NOTACE FYZIKÁLNÍCH VELIČIN	102

Název práce: Fotoelektrický transport ve vysokoodporovém CdTe

Autor: Ing. RNDr. Jan Kubát

Institut: Fyzikální Ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí práce: Doc. Ing. Jan Franc, DrSc.

E-mail vedoucího: jan.franc@mff.cuni.cz

Abstrakt: CdTe je jedním z nejperspektivnějších materiálů pro detektory Rentgenova a gama záření. Přestože bylo do jeho vývoje investováno značné úsilí, stále není porozuměno veškerým procesům, které ovlivňují efektivitu sběru generovaného náboje. V této práci se zabýváme studiem polarizace vzorku vlivem prostorového náboje akumulovaným na hlubokých hladinách.

V rámci dizertační práce byla provedena měření spektrální a intenzitní závislosti fotoproudu na vzorcích CdTe dotovaných Cl, Sn, In a Ge. Experimentálně získaná data byla numericky modelována na základě modelu polarizace založeném na tříhladinovém modelu kompenzace, Shockley-Readově modelu a numerickém řešení drift-difúzní a Poissonovy rovnice. Na základě provedených měření a numerických simulací byla stanovena koncentrace hlubokých hladin ve vysokoodporovém CdTe ovlivňujících transport nábojů na 10^{11} - 10^{13} cm⁻³. U vybraných vzorků byla stanovena hodnota součinu $\mu\tau$ na základě měření V-A charakteristik a jejich modelování pomocí Hechtovy relace. Podrobně byla studována plošná charakteristika vzorků CdTe a CdZnTe kontaktním a bezkontaktním měřením fotovodivosti. Korelační analýza map elektrického odporu a fotovodivosti prokázala zásadní vliv rovnovážného obsazení hlubokých hladin ve středu zakázaného pásu na účinnost sběru náboje.

Klíčová slova: RTG a gama detektor, CdTe, Hluboké hladiny, Polarizace, Luxampérová charakteristika, Fotovodivost, Corema Title: Photoelectric transport in high resistivity CdTe
Author: Ing. RNDr. Jan Kubát
Institute: Institute of Physics of Charles University
Supervisor: Doc. Ing. Jan Franc, DrSc.

Supervisor's e-mail address: jan.franc@mff.cuni.cz

Abstract: CdTe is one of the most promising material for fabrication of X-ray and gamma ray detectors. Despite a considerable effort invested in material development there are still problems remain to be solved and influence efficiency of charge collection. We focus on study of polarization of the sample due to space charge accumulated on deep levels in this work. Samples of CdTe doped with Cl, Sn, In and Ge were investigated. Measurements of spectral dependence of photocurrent and lux-ampere characteristics were done. We performed mathematical modeling of measured data using an approach based on a three level compensation model, and solution of drift-diffusion and Poisson equations. Concentration of deep levels 10^{11} - 10^{13} cm⁻³ was revealed in semiinsulating CdTe by modeling. Contact method measurement for determination of $\mu\tau$ product using I-A characteristics and Hecht relation was applied. Mapping of CdTe and CdZnTe samples via contact and contactless method was performed and measurements were compared. Correlation analysis of maps of electric resistivity and photoconductivity has shown significant impact of equilibrium occupation of near midgap levels on charge collection efficiency.

Keywords: X-ray and Gamma, Detector, CdTe, Deep levels, Polarization, Lux-Ampere characteristics, Photoconductivity, Corema

Předmluva

V uplynulých letech bylo věnováno značné úsilí do vývoje detektorů rentgenova a gama záření s plánovaným využitím v sektorech zdravotnictví, dopravy nebo ochrany životního prostředí. Jedná se o detektory s potenciálně vysokou citlivostí a rozlišením, umožňujících funkci i při pokojové teplotě. Vysoká citlivost detektorů by principiálně měla umožnit snížení radiační dávky v radiodiagnostice a výrazně snížit radiační zátěž pacienta. Pro spektroskopické aplikace je důležité, aby materiál poskytoval také vysoké energetické rozlišení.

U kadmium telluridu (CdTe) a příbuzných sloučenin (CdZnTe, CdMnTe) je možno technologicky dosáhnout většiny požadavků které by měl obecný detektorový materiál splňovat [1]:

- 1. Díky vysokému atomovému číslu Z, vysokému absorpčnímu koeficientu $\beta > 5x10^5$ cm⁻¹, přímému zakázanému pásu (E_g=1.44eV při 300K) je CdTe velmi dobrý materiál pro detektory vysokoenergetického záření [2]. Absorpční koeficient pro fotoelektrickou absorpci závisí na atomovém čísle jako Zⁿ, kde n je v rozmezí 4<n<5.
- 2. Relativně velká šířka zakázaného pásu omezující termální generaci nosičů je pro detektory pracující při pokojové teplotě zásadní. CdTe je možné připravit v případě kompenzace nosičů a fixace Fermiho energie u středu zakázaného pásu jako semiizolační (až 10⁹ Ω.cm⁻¹), čímž je možno dosáhnout nižšího temného proudu a lepšího poměru signál/šum.
- 3. Má vysokou intrinsickou hodnotu součinu pohyblivosti a doby života elektronů $\mu\tau$. Driftová délka nosičů $\mu\tau E$ je přitom na něm přímo úměrná. Typické hodnoty elektrického pole v detektoru se v praxi pohybují okolo 1000 V.cm⁻¹ [1]. V ideálním případě je střední driftová délka $\lambda_{e,h}$ delší, než je tloušťka detektoru, reálně tato situace nastává pouze v případě elektronů. Pohyblivost děr je v CdTe přibližně o řád nižší než elektronů (~50 cm².V⁻¹.s⁻¹).
- Materiál je možno připravit v relativně vysoké čistotě, homogenní a minimem nežádoucích defektů, v takovém případě jsou parametry transportu volných nábojů nejlepší. V oblasti materiálového vývoje došlo v posledních letech k velkému pokroku [1, 3, 4].
- 5. Technologicky zvládnutá je příprava ohmických kontaktů na vysokoodporovém CdTe. Je ovšem třeba minimalizovat koncentraci defektů a nečistot na povrchu materiálu, které působí na akumulaci prostorového náboje a snižují efektivitu sběru nosičů náboje. Kontakty s usměrňující charakteristikou mohou být vytvořeny záměrně v případě nutnosti snížení temného proudu procházejícího vzorkem [5], nevýhodou zůstává tvorba prostorového náboje a polarizace vzorku.
- 6. Povrchová vodivost vzorku by měla být nízká, aby nedocházelo ke generaci povrchových proudů způsobujících šum. Toho je možno dosáhnout vhodným ošetřením povrchu, např. pasivací v roztoku H₂O₂ a vytvořením povrchové oxidové vrstvy [6]. Nebezpečím je v tomto případě vytvoření nábojové bariéry a zhoršení ohmických vlastností kontaktů.

1. Úvod do problematiky CdTe

Detektory na bázi CdTe nachází uplatnění v měření, zobrazování, průmyslovém monitoringu, jaderné bezpečnosti, medicíně nebo vědeckých aplikacích. Nezodpovězena zůstává nicméně řada otázek, a to přestože vývoj vysokoodporového CdTe probíhá již více než čtyřicet let [7-9]. Za tu dobu došlo k výraznému zlepšení detektorových vlastností a to díky využití čistších výchozích surovin a lepšímu porozumění elektronickým vlastnostem. Krystaly CdTe jsou standardně pěstovány pomocí "Vertical high pressure Bridgman" [10] nebo "Travelling heater method" metody [3, 11]. Hlavní producenti detektorového materiálu se soustřeďují v USA (eV Products, Saxonburg, PA), Japonsku (Acrorad, Nikko), Francii (LETI, Eurorad) a Kanadě (Redlen). V laboratoři FUUK je k přípravě monokrystalického CdTe používána metoda chlazení ve vertikálním gradientu ("vertical gradient freeze") [12].

1.1 Základní parametry monokrystalického CdTe

Vysoké atomové číslo Z a hustota zajišťují vysokou absorpci a účinnost při detekci Rentgenova a gama záření. Jedna z výhod CdTe v porovnání s ostatními materiály s velkým Z je relativně velká pohyblivost elektronů (800-1300 cm²/V při 300 K) a doba života (~10⁻⁶ s) [13], což umožňuje efektivní transport náboje v detektorech o tloušťce i několik cm. Pohyblivost děr je naopak o více než jeden řád nižší 30-80 cm²/V, což představuje problém zvláště ve spektroskopických aplikacích [14, 15].

Tabulka 1 – Základní parametry materiálu CdTe [16]			
Parametr	Hodnota		
Hustota (295K)	5.85 g.cm ⁻³		
Mřížkový parametr (295K)	6.48 Å		
Specifické teplo (295K)	0.21 J/(g.K)		
Tepelná vodivost (295K)	6 W/(m.K)		
Index lomu (1.44eV, 295K)	2.9479		

Pro přípravu kvalitního detektorového je naprosto zásadní čistota výchozích surovin. I když v tomto směru došlo v poslední době k významnému posunu, zůstává výtěžnost kvalitního monokrystalického materiálu z připravených krystalů stále relativně malá nezávisle na použité technologii růstu. V lepším případě dosahuje hodnoty 20 procent [15] a její zvýšení představuje jednu z hlavních výzev pro budoucnost [17, 18]. Zbytek materiálu je většinou znehodnocen prasklinami, inkluzemi, hranicemi zrn, dvojčaty, dislokacemi atd. Zároveň při výrobě detektorů vznikají na povrchu elektricky aktivní i neaktivní defekty, které do měření vnášejí různé zdroje šumu (výstřelový, 1/f, teplotní). Rychlá předběžná charakterizace vypěstovaného materiálu by proto umožnila identifikovat kvalitní materiál a také snížit náklady na výrobu detektoru.

Jedním ze základních problémů, které nejsou do současnosti vyřešeny a zásadně ovlivňují kvalitu materiálu, je nekontrolovatelná přítomnost přirozených defektů (vakancí, antisite defektů, intersticiálů) a jejich precipitátů, jejichž energetické hladiny leží hluboko v zakázaném pásu. Tyto hladiny se následně mohou projevit jako záchytná nebo rekombinační centra; v obou případech snižují výslednou efektivitu sběru generovaného elektrického náboje [19-22] a způsobují rozšíření nebo doznívání fotopíku při pulzním měření. Dalším problémem zůstává nedosažitelnost vysokého odporu nad >10⁹ Ω.cm v nedopovaném CdTe, který je nutný pro dosažení minimálního temného proudu při přiložení napětí na detektor. Ani příprava CdTe z velmi čistých výchozích surovin nevede k žádoucímu vysokému odporu [23] v důsledku přítomnosti přirozených defektů. Řešením je úmyslné obohacení materiálu o další defekty zajišťujících kompenzaci mělkých a hlubokých hladin pocházejících z přirozených defektů a fixaci Fermiho energie u středu zakázaného pásu. V případě CdTe to mohou být prvky III skupiny jako In nebo Al nahrazující v mříži atomy Cd [1], nebo prvky skupiny IV na nahrazující atomy Te [24]. Zkoumány byly také další dopanty jako Ge, Mg, Cu, Fe nebo V [25-27]. Z prvků skupiny VII obsazujících v atomové mříži polohy Te je nejzajímavější Cl [28], který působí jako mělký donor.

Proces kompenzace a záchytu volných nosičů v CdTe není ovšem dosud plně vysvětlen. Obecně lze předpokládat, že jak přirozené defekty, tak nečistoty mohou působit jako elektricky aktivní pasťová a rekombinační centra. Pokud se hluboká akceptorová/donorová hladina nachází blízko Fermiho energie, pak i malý posun Fermiho energie může významně ovlivnit obsazenost této hladiny a tím ovlivnit proces kompenzace. Vzhledem k tomu, že proces vzájemné kompenzace mělkých příměsí nelze technologicky přesně nastavit, mohou být nadbytečné nosiče vnesené mělkými hladinami neutralizovány pomocí této hluboké hladiny. Výsledkem tohoto procesu je ukotvení Fermiho energie ("pinning") na hluboké hladině. Hluboká hladina samozřejmě může kompenzovat pouze jeden typ mělkých hladin- donorů nebo akceptorů. Aby bylo dosaženo elektrické neutrality, existuje předpoklad, že koncentrace hluboké hladiny by měla být přibližně rovna rozdílu koncentrací mělkých hladin. Při nízké koncentraci hluboké hladiny bude elektrický odpor malý, při velké koncentraci bude naopak velký záchyt volných nosičů náboje na této hladině [1, 29].

Ve fotovoltaice se využívá toho, že CdTe má přímý zakázaný pás a jeho energie je v blízké infračervené oblasti spektra 1.44eV [30] – 1.53eV [31] v závislosti na kvalitě a čistotě krystalů, mechanickému pnutí vrstev apod. Výhodou je také relativně vysoká účinnost konverze záření na energii více než 10% v komerčních systémech a 30% dosažitelná teoreticky. Díky vysokému absorpčnímu koeficientu je přitom potřebná tloušťka fotovoltaické vrstvy pouze několik μ m [32]. Zároveň přes přítomnost Cd nebyla prokázána žádná hrozba pro zdraví nebo životní prostředí při provozu nebo likvidaci fotovoltaických článků na bázi CdTe [33, 34].

1.2 Klasifikace energetických hladin v CdTe

Podrobný přehled energetických hladin v monokrystalickém CdTe pocházejících jak z přirozených defektů, tak úmyslně vnesených dopantů, byl proveden v práci [35]. Zde uvádím proto jen souhrn nejvýznamnějších defektů.

Energetické hladiny v monokrystalickém CdTe můžeme rozdělit do tří hlavních skupin:

- a) Přirozené defekty
- b) Defekty pocházející ze skupin prvků I, III, IV, V a IV
- c) Defekty podcházející z přechodových prvků

Přirozené defekty

Nekompenzované CdTe je nízkoodporové ($\sim 10^3 \Omega$) vlivem přirozených defektů. Předpokládá se, že dominantními defekty jsou Cd vakance zodpovědné za p-typovou vodivost čistého CdTe [36] nebo Te antisite defekty [37].

8 I	~	VI /L
$\mathbf{E}^{1}_{d(a)}$ (eV)	$E_{d(a)}^2$ (eV)	
0	0.17	
0.21	0.36	
0.2	0.47	Akceptor
$0.9 \mathrm{E}_{g}$	E_{g}	Donor
	$ \frac{E_{d(a)}^{1} \text{ (eV)}}{0} $ 0 0.21 0.2 0.9 E _g	$E_{d(a)}^{1}$ (eV) $E_{d(a)}^{2}$ (eV) 0 0.17 0.21 0.36 0.2 0.47 0.9 E_{g} E_{g}

Tabulka 2 - Energie hlavních přirozených defektů CdTe (Ab-initio výpočet) [38]

Energie odpovídají dvěma intersticiálním pozicím Cd v mříži, Cd vakanci a Te antisite defektu. Intersticiální atomy Cd jsou pozorovány při vysokých teplotách. Předpokládá se, že jsou vysoce mobilní a během procesu chlazení migrují k povrchu krystalu, kde interagují s okolní atmosférou.

b) Defekty pocházející ze prvků skupin I, III, IV a IV periodické tabulky

Cizí atomy mohou v CdTe působit jako akceptory nebo donory. Prvky skupin III (Al, In, Ga) a IV (Cl) obsazují pozici po Te a generují mělké donorové hladiny (~14 meV od minima vodivostního pásu). Dotace těmito prvky se používá pro kompenzaci p-typového CdTe. Defekty pocházející od těchto atomů také často na sebe váží vakance Cd a vytvářejí tzv. A-centra. Ta se chovají jako mělké akceptory s jednou hladinou (~1.45 eV od vodivostního pásu).

Dopant	Energie	Záchytný	Donor /	Experimentální	Reference
	[eV]	průřez	Akceptor	metoda	
Δ1	0.014	[cm]	Dopor	DI	[20]
Λι Δε	0,014		Akceptor	PI	[39]
AS Cl	0,092		Dopor	ΓL	[40]
	0,014		Donor	DI	[41]
	0,015		Donor	FL Toorio	[39]
	0,220		Donor	Teorio	[42]
	0,470		Donor	Teorie	[42]
	0,210		Akooptor		[42]
	0,120		Dopor	PL, ODIVIK	[43]
F	0,014		Donor	FL	[29]
Ga	0,014		Donor		[39]
Ge	0,730		Acceptor	Photo-EPR	[44]
Ge	0,950		Donor	Photo-EPR	[45]
In	0,014	0.0.10-13	Donor	PL DI TO	[39]
In	0,220	8.6x10 ⁻¹³	Akceptor	DLIS	[46]
ln	0,230	3-4x10 ⁻¹³	Akceptor		[47]
In	0,280	2x10 ⁻¹³	Akceptor		[47]
In	0,320	2x10 ⁻¹⁴	Akceptor	QTS	[47]
In	0,340	1-5.5x10 ⁻¹³	Akceptor	DLTS	[46]
In	0,340	1x10 ⁻¹³	Akceptor		[47]
In	0,380	4.9x10 ⁻¹⁴	Akceptor		[47]
In	0,470	2 x 10 ⁻¹⁵	Akceptor		[47]
In	0,580	2 x 10 ⁻¹⁵	Akceptor	DLTS	[46]
In	0,680	3 x 10 ⁻¹³	Akceptor	DLTS	[46]
In	0,800	5 x 10 ⁻¹³	Akceptor	QTS	[47]
In, nedopované	0,210	5 x 10 ⁻¹⁴	Akceptor	DLTS	[46]
In, nedopované	0,280	6.5x10 ⁻¹³	Akceptor	DLTS	[46]
In, nedopované	0,380	3x10 ⁻⁹	Akceptor	DLTS	[46]
In, nedopované	0,460	4 x 10 ⁻¹⁴	Akceptor	DLTS	[46]
In, nedopované	0,740	1-6 x 10 ⁻¹⁴	Akceptor		[47]
In, nedopované	0,860	2 x 10 ⁻¹²	Akceptor	DLTS	[46]
Li	0,058		Akceptor	PL	[48]
Ν	0,056		Akceptor	PL	[40]
Na	0,059		Akceptor	PL	[49]
Р	0,068		Akceptor	PL	[40]
Pb	1,280		Donor	Photo-EPR	[45]
Sn	0,380	0.9x10 ⁻¹³	Akceptor	QTS	[50]
Sn	0,430	4 x 10 ⁻¹⁴	Donor	QTS	[50]
Sn	0,510	1 x 10 ⁻¹⁴	Akceptor	QTS	[50]
Sn	0.850	-	Donor	Photo-EPR	[45]
Sn	0.890	5 x 10 ⁻¹²	Donor	QTS	[50]
Sn	0,900		Donor	DLTS	[51]
	0,000				[••]

PL – Photoluminiscence

ODMR - Optically Detected Magnetic Resonance **Teorie** – Vypočteno z prvních principů

QIS - Charge Transient Spectroscopy Photo-EPR - Photo Electron Paramagnetic Resonance

DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy

Obecně lze říci, že komplexní vysvětlení působení a vzniku hlubokých v CdTe není v literatuře dosud publikováno. Málo údajů je také k dispozici o koncentraci hlubokých hladin, publikované hodnoty se pohybují v širokém spektru hodnot 10¹²-10¹⁵ cm⁻³ [41, 52].

d) <u>Defekty podcházející z přechodových kovů</u>

Přechodové prvky jsou typické nečistoty v II-VI polovodičích a silně ovlivňují elektrické a optické vlastnosti materiálu. Defekty pocházející od transitních prvků jako Cu nebo V vnášejí do zakázaného pásu CdTe hluboké hladiny blízko středu zakázaného pásu a tím zvyšují odpor materiálu. Hluboké hladiny pocházející z těchto atomů jsou shrnuty v následující tabulce.

Dopant	Energie	Donor /	Experimentální	Reference
	[eV]	Akceptor	metoda	
Ag	0.108	Akceptor	PL	[53]
Au	0.263	Akceptor	PL	[49]
Co	1.250	Akceptor	EPR, ODMR,PL	[45]
Cr	1.340	Akceptor	EPR, ODMR,PL	[54]
Cu	0.146	Akceptor	PL	[45]
Cu	0.360	Akceptor	PICTS	[55]
Cu	0.370	Akceptor	PICTS	[56]
Fe	0.150	Akceptor	SPS	[57]
Fe	0.200	Akceptor	CPM	[41]
Fe	0.350	Akceptor	EPR, ODMR, PL	[45]
Fe	0.430	Akceptor	TSC	[27]
Fe	1.450	Donor	Photo-EPR	[58]
Mn	0.050	Donor	Hall	[59]
Mn	0.730	Donor	Hall	[58]
Ni	0.760	Donor	CPM	[41]
Ni	0.920	Akceptor	EPR, ODMR,PL	[45]
Sc	0.011	Donor	PL	[44]
Ti	0.730	Donor	PL, TDH	[44]
Ti	0.830	Donor	DLTS	[60]
V	0.510	Akceptor	TSC	[27]
V	0.670	Donor	Photo-EPR	[61]
V	0.740	Akceptor	Teorie	[42]
V	0.950	Donor	DLTS	[62]

Tal	oulka 4	– Ener	getické hlad	liny p	ocházejío	cí z př	echodných 🛛	kovů [35]	

EPR - Electron Paramagnetic Resonance PICTS – Photo Induced Current Transient Spectroscopy TSC - Thermally Stimulated Current Spectroscopy Hall - Hall effect

TDH - Temperature-Dependent Hall-Effect CPM - Constant Photocurrent Method

SPS - Surface Photovoltage Spectroscopy

Přes značné úsilí je identifikace původu hlubokých hladin stále předmětem široké diskuse.

1.3 Cd_xZn_{1-x}Te

Ternární systém CdZnTe byl původně vyvinut jako substrát vhodný pro epitaxi HgCdTe, a to díky velmi podobné mřížkové konstantě, jejíž velikost lze ladit koncentrací Zn, a

chemické kompatibilitě. Nahrazení atomů Cd za atomy Zn v mřížkové struktuře při koncentraci 10% Zn vede k vyšší hodnotě zakázaného pásu ~1.57eV a z toho plynoucímu vyššímu maximálnímu měrnému odporu. Přítomnost Zn zároveň zpevňuje mřížku a vede k menší koncentraci dislokací v krystalu [63]. Dosud nebylo objasněno, zda atomy Zn působí jako elektricky aktivní defekty v mřížce.

 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ je možné ho připravit v detektorové kvalitě a jako nedotovaný i vysokoodporový s měrným odporem až $10^{11} \Omega.cm^{-1}$. To vede k nižšímu temnému proudu a lepšímu poměru signál/šum. Na CdZnTe je navíc možné připravit ohmické kontakty s rovnoměrným rozložením elektrického pole [3].

V následující tabulce jsou porovnány hlavní detektorové parametry CdTe a Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te. Hlavní rozdíl je přitom v elektrickém odporu materiálů.

	CdTe	Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te
Zakázaný pás E_G	1.51 eV	1.572 eV
Dopant	Chlór, Indium	Nedopovaný
Pohyblivost elektronů μ_e	1150 cm ² /(V. s)	1000 cm ² /(V. s)
Pohyblivost děr μ_h	110 cm ² /(V. s)	50 cm ² /(V. s)
Doba života elektronů $ au_e$	2.0 µs	1.0 µs
Doba života děr $ au_h$	2.0 µs	1.0 µs
Součin μ_e x τ_e	2.3 x 10 ⁻³ cm ² /V	1.0 x 10 ⁻³ cm ² /V
Součin $\mu_h \mathbf{x} \tau_h$	2.2 x 10 ⁻⁴ cm ² /V	5 x 10 ⁻⁵ cm ² /V
Měrný odpor	3x10 ⁹ Ω.cm	5 x 10 ¹⁰ Ω.cm

Tabulka 5 – Porovnání elektrických vlastností materiálů CdTe a CdZnTe [1, 3, 64]

1.4 Prostorová charakterizace kvality materiálu

Pro přípravu detektorů s vysokým prostorovým rozlišením je zásadní homogenita objemového materiálu. Mapování kvality CdZnTe jako substrátu pro HgCdTe pomocí rentgenové difrakce byla provedena již v roce 1998, kdy byl navržen model pro volbu materiálu s vhodnou mřížkovou konstantou na základě koncentrace Zn [65]. A Hossain v [66] charakterizoval hustotu defektů a dislokací na povrchu pomocí leptových důlků. Mapování rozložení koncentrace Zn, měrného odporu (~10⁹ Ω .cm) a fotovodivosti v ingotu Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te byla publikováno také v [67]. Zároveň bylo provedeno porovnání mezi fotoodezvou materiálu a koncentrací Zn. Nejvyšší hodnota fotoodezvy přitom byla pozorována v místech s nejnižší koncentrací Zn.

K charakterizaci kvality materiálu bylo vyvinuto několik dalších metod. Velmi dobrou informaci o kvalitě materiálu poskytuje měření fotoluminiscence za nízkých teplot [1]. Měření fotoluminiscence za pokojové teploty poskytuje informaci jen z malé tloušťky materiálu, je ovšem schopna odhalit materiálové nehomogenity [68, 69]. Stanovení krystalové kvality pomocí mapování fotoluminiscence za nízké a pokojové teploty prezentoval jako vhodnou metodu také Greaves v [70].

Mapování transportních vlastností CdZnTe s prostorovým rozlišením 2mm, jako odezvy materiálu na excitaci α záření, a mapování fotoproudu při excitaci He-Ne laserem provedli J. Toney a kol. [71, 72]. Experimentální data zároveň analyzovali

pomocí drift-difúzní rovnice a Hechtovy rovnice. Data součinu $\mu\tau$ získaná z mapování fotoproudu úspěšně porovnali s hodnotami $\mu\tau$ měřenými alfa spektroskopií. Rozložení elektrického pole v CdTe a CdZnTe je možné studovat pomocí Pockelsova jevu, jak ukázal Zumbiehl [73].

Van Scyoc a kol. v práci [74] prezentoval výsledky prostorového mapování nehomogenit v CdZnTe pomocí alfa částic s rozlišením <1mm, gama záření (stopa ~100µm) a optických pulsů (~10µm). Ukázal také, že měření pomocí polarizovaného podgapového infračerveného záření může poskytnout informace o zbytkovém pnutí v materiálu a o nečistotách, na nichž dochází k rozptylu záření. Zároveň prezentoval korelaci prostorové charakterizace součinu $\mu a \tau$ na objemovém materiálu pomocí alfa spektroskopie a měření fotoproudu a fitování pomocí Hechtovy relace. Následně, v roce 2001 publikovali také mapování pomocí gama záření a prostorovým rozlišením 400µm a při vysokém napětí 1700V [75]. Mapování Te inkluzí v CdTe pomocí Rentgenova záření s rozlišením až 3µm bylo provedeno v Brookhaven National Laboratory v roce 2007 [76]. Bylo prokázáno, že materiál s minimem Te inkluzí dosahuje energetického rozlišení až 1%. Také bylo prokázáno, že Te inkluze mají zásadní vliv na hodnotu součinu $\mu\tau$, v místech jejich výskytu je hodnota $\mu\tau$ až 100x nižší než v kvalitní oblasti krystalu. Studium krystalových defektů v nedopovaném CdTe připraveném ze 7N surovin pomocí katodoluminiscence studoval Armani [77]. Na nízko а vysokoodporových vzorcích ukázal, že přirozené defekty působí jak mělké, tak hluboké hladiny.

Značné úsilí je věnováno také o prostorové charakterizaci tenkých vrstev CdTe používaných ve fotovoltaice [78-81]; ve všech případech se jedná o charakterizaci oblastí <1 mm². Charakterizace mikrodefektů pomocí transmisní elektronové mikroskopie prezentoval Terheggen v [81]. Katodo-luminiscenční mapování slunečních článku CdTe/CdS byla publikována Edwardsem v [78].

Mapovací techniky, které byly dosud vyvinuty k charakterizaci prostorových vlastností materiálu, se ukázaly jako velmi přínosné při identifikaci materiálu s vysokou kvalitou a optimalizaci růstových podmínek. Mapování fotovodivosti a odporu bylo provedeno již v několika pracích, převážně na CdZnTe. Souhrnná analýza více mapovacích metod a analýza jejich korelace však zatím nebyla provedena.

Pro optimální funkci detektoru na bázi CdTe jsou podstatné nejenom vlastnosti objemového materiálu, ale je nutno optimalizovat také vlastnosti deponovaných kontaktů a kvalitu mezivrstvy mezi kontaktem a objemovým materiálem, aby byla dosažena dostatečná efektivita sběru generovaných nosičů a maximalizace poměru signál/šum. To bylo ukázáno mapováním fotoproudu v oblastech vzorku s různou pasivací materiálu pod kontaktem pomocí H_2O_2 a KOH [6].

2. Cíle disertační práce

Jednou z nejvhodnějších metod použitelných k předběžné charakterizaci CdTe je měření fotovodivosti. Jedná se o metodu, jež umožňuje studium vzorků v podmínkách blízkých reálné činnosti detektoru tj. za pokojové teploty a v přiloženém elektrickém poli. Z měření spektrální závislosti fotovodivosti je možno určit energii některých hladin a jejich fotoionizační záchytné koeficienty. Při měření závislosti fotovodivosti na intenzitě osvětlení je možno stanovit efektivitu sběru náboje a její snížení vlivem akumulovaného elektrického náboje.

Cílem disertační práce bylo studium fotoelektrického transportu nábojů ve vysokoodporových krystalech CdTe a CdZnTe s důrazem jak na základní výzkum, tak na vývoj možné metodiky pro charakterizaci a výběr vhodného materiálu pro přípravu detektoru Rentgenova a gama záření. Pro měření byla zcela nově postavena aparatura a ovládací software s cílem dosáhnout maximální přesnosti měření, plné automatizace a částečné kybernetizace experimentu.

Jedním z cílů práce bylo ověření klasických metod pro studium materiálu. Důkladně měly být studovány spektrální závislosti fotovodivosti pro různá přiložená napětí a intenzity osvětlení, při pokojové teplotě 295K a teplotě 10K. Podrobně měl být také analyzován sublineární charakter lux-ampérových závislostí, tedy závislosti generovaného signálu na intenzitě osvětlení, již dříve studovaný v práci [35]. Cílem bylo provést měření na různě dotovaných vzorcích (Cl, Ge, Sn) a v širokém rozsahu intenzity dopadajícího záření. Nově měly být intenzity budícího záření přesně kvantifikovány a zajištěna maximální reprodukovatelnost měření.

V další části práce bylo cílem provést matematický popis měřených fotoelektrických vlastností vzorku na základě teoretického popisu drift-difúzní a Poissonovy rovnice. Podpůrné informace pro fyzikální model transportu nosičů náboje měly být získány pomocí spektroskopie energetických hladin TEES. Cílem bylo také ověřit publikované informace o koncentraci hlubokých hladin zajišťující samokompenzaci vysokoodporového CdTe. Cílem bylo také vyvinout metodiku, na jejímž základě je možno stanovit kvalitu materiálu a její závislost na koncentraci hlubokých hladin.

Finálním cílem byla prostorová charakterizace materiálu za použití kontaktní a bezkontaktní metody s cílem ověřit jejich použitelnost na vzorcích o větších rozměrech a stanovit meze při identifikaci kvalitních oblastí materiálu. Na závěr měly být porovnány výsledky z jednotlivých typů měření mezi sebou.

3. Teorie

3.1 Interakce záření s látkou

Při dopadu záření na materiál dochází k poklesu jeho intenzity v souladu s Lambert-Beerovým zákonem

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\beta x}$$
 {1}

Zde Φ_0 je intenzita dopadajícího záření, β je absorpční koeficient (převrácená hodnota střední volné dráhy fotonu v materiálu), x je souřadnice v materiálu. Absorpční koeficient (někdy nazývaný také lineárním absorpčním koeficientem) tedy popisuje míru s jakou je redukována intenzita procházejícího záření.

Při interakci materiálu detektoru s dopadajícím zářením přitom lze pozorovat čtyři klasické typy interakcí [82]. Jsou to elastický Rayleighův rozptyl, Comptonův rozptyl, fotoelektrická absorpce a generace párů. Z pohledu detekce záření do 100keV je nejvýznamnější fotoelektrický jev.

Fotoelektrický jev

Je ideálním mechanismem pro detekci záření. Energie interagujících fotonů je absorbována jedním z atomových orbitalů atomů v materiálu. Tento fotogenerovaný elektron následně ztrácí kinetickou energii skrze Coulombickou interakci s mřížkou krystalu za současné tvorby mnoha elektron-děrových párů. Děj může probíhat pouze na vázaných elektronech podle rovnice.

$$E_{kin} = hv - \phi \tag{2}$$

Kde E_{kin} je kinetická energie excitovaného elektronu, hv je energie dopadajícího fotonu a ϕ je energie potřebná k excitaci elektronu.

Při ozáření materiálu tedy dochází k excitaci volných elektronů do vodivostního pásu a stejného počtu děr do pásu valenčního. Kinetická energie generovaných fotoelektronů se následně ztrácí Coulombickou interakcí s krystalovou mříží za současné generace dalších elektron-děrových párů. Jeden nebo oba typy nosičů přitom mohou být pohyblivé, čímž roste fotoelektrická vodivost. Elektrická neutralita materiálu zůstává při tomto ději zachována. Fotogenerované nosiče náboje je možné následně detektovat jako napěťové změny pomocí externího elektrického obvodu [83].

3.1.1 Fotorezistor

Standardní zapojení detektoru jako fotorezistoru je zobrazeno na následujícím obrázku. Principem funkce je změna vodivosti materiálu detektoru při dopadu záření o energii vyšší než je velikost jeho zakázaného pásu E_{G} . Interagující fotony generují v materiálu volné elektron-děrové páry, které zvyšují celkovou vodivost. Při přiložení vnějšího elektrického pole dochází k separaci kladných a záporných nábojů a jejich driftu v elektrickém poli směrem ke kontaktům s opačným pólem. Celkový generovaný náboj je možno stanovit buď měřením napětím na sériově zapojeném zatěžovacím odporu, nebo přímým měřením změny proudu na fotorezistoru (změny fotovodivosti) [84].



Obr. 3.1-1 *Model fotoodporu se sériově zapojeným odporem*

Proud protékající obvodem je možno získat pomocí Ohmova zákona jak pro případ bez osvětlení detektoru- I_0 , tak při ozáření fotorezistoru - I pomocí vzorců (5,6). Zde R_c je odpor sériově zapojeného rezistoru, R_0 je odpor fotorezistoru za tmy a ΔR je jeho změna při osvětlení.

$$I_0 = \frac{U_0}{R_c + R_0}$$
 (3)

$$I = \frac{U_0}{R_c + R_0 - \Delta R} \tag{4}$$

Následkem ozáření vzniká na sériovém odporu R_C napětí U_{RC} dané vztahem

$$U_{RC} = (I - I_0)R_L = U_0 R_C \frac{\Delta R}{(R_L + R_0 - \Delta R)(R_L + R_0)}$$
⁽⁵⁾

Fotovodivost při osvětlení fotorezistoru získáme jako rozdíl vodivosti při osvětlení σ_s a za tmy σ_o .

$$\Delta \sigma = \sigma_s - \sigma_0 = \frac{1}{R_0 - \Delta R} - \frac{1}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0 (R_0 - \Delta R)}$$
⁽⁶⁾

Fotonapětí generované na fotorezistoru můžeme poté vyjádřit pomocí předchozích vzorců jako

$$U_{PC} = \frac{U_0 R_C R_0 \Delta \sigma}{(R_C + R_0)(R_C + R)}$$
⁽⁷⁾

Při vhodné volbě vlnové délky a intenzity světla je možno dosáhnout excitačních podmínek blízkým situaci, kdy na vzorek dopadají α částice nebo fotony Rentgenova a gama záření.

Měření fotovodivosti je metoda, která je velice vhodná pro charakterizaci transportu náboje v semi-odporovém CdTe a CdZnTe. Měření může probíhat při podmínkách a v konfiguraci velmi podobné provozním podmínkám reálného detektoru. Hlavním rozdílem je, že namísto generace náboje interakcí alfa, Rentgenova nebo gama záření s materiálem je materiál excitován optickým zářením s energiemi v rozsahu UV až IR vlnových délek. Fotovodivost byla použita k charakterizaci kvality materiálu CdTe a CdZnTe již dříve [85-87].

Toney a kol. [71] užil mapování fotoproudu k sondování transportu náboje a rozložením elektrického pole v objemovém materiálu. Fotoproud aproximovali pomocí Hechtovy relace s cílem ověřit souvislost mezi rozložením fotoproudu, elektrickým polem a součinem $\mu\tau$. Cui a kol. [88] použil přímá fotovodivostní měření ke studiu rychlosti povrchové rekombinace, s využitím Shockley-Readova modelu, v závislosti na úpravě povrchu. Přitom povrch ošetřený chemicky pomocí Br a metanolem vykazoval výrazně menší rychlost povrchové rekombinace než povrch leštěný. V práci [89] byla prokázána rovnocennost výsledků efektivity sběru náboje měřené pomocí fotovodivosti za nízké teploty (V-A charakteristiky) a odezvou na dopad α částice. Dále v práci [90] byl studován vztah mezi výsledky mapování elektrického pole pomocí Pockelsova jevu, fotovodivosti a výkonu detektoru. Zároveň zde byla prokázána závislost povrchové rekombinace a chování detektoru na technice ošetření povrchu a přípravy kontaktu.

3.2 Volné nosiče v materiálu

Monokrystalický CdTe má kubickou strukturu, kterou je možno popsat jako dva páry prolínajících se centrovaně kubických podmřížek (fcc), posunuté od sebe diagonálně o jednu čtvrtinu elementární buňky s atomy Cd odpovídající jedná a atomy Te odpovídající druhé podmřížce [36].

Záchyt na hladinách blízko středu zakázaného pásu silně závisí na faktoru plnění hladin. I malý posun Fermiho energie může vést ke změně typu zachytávaného náboje. To bylo ukázáno v případě CdTe:Sn pomocí spektroskopie hladin (TEES) [91]. Hluboké hladiny rozmístěné několik kT od Fermiho energie jsou většinou neobsazené. Chovají se tedy jako elektronová nebo děrová záchytná centra zhoršující efektivitu sběru odpovídajících nábojů [92].

V případě semiizolačního materiálu, kdy Fermiho energie leží u středu zakázaného pásu, se elektrony ve vodivostním pásu chovají jako nedegenerovaný elektronový plyn a Fermiho rozdělení se redukuje na Boltzmannovo rozdělení [93].

$$f_0(E_K) = \exp\left(\frac{E_F - E(\vec{k})}{k_B T}\right)$$
⁽⁸⁾

Kde f_0 je rozdělovací funkce, E_F je Fermiho energie, $E(\vec{k})$ je energie elektronu. Pro nedegenerovaný polovodič lze koncentraci elektronů ve vodivostním pásu vyjádřit jako

$$n = N_C e^{\eta} = N_C e^{\frac{E_F}{k_B T}}$$
⁽⁹⁾

Zde N_C je efektivní hustota stavů ve vodivostním pásu.

Podle klasické teorie je pro efektivní sběr nábojů třeba, aby driftová doba detektorem t_D detektorem byla výrazně menší než doba života nosičů τ .

$$t_{D} = \frac{d}{v_{d}} = \frac{d}{\mu E} = \frac{d^{2}}{\mu U_{0}} << \tau$$
^{10}

Kde *d* je délka detektoru, v_d je driftová rychlost nosičů, μ je pohyblivost volných nosičů, *E* je elektrické pole ve vzorku a U_0 je přiložené napětí. Tento požadavek lze, jak plyne ze vzorce (12), splnit zvýšením přiloženého napětí U_0 .

Nevýhodou ovšem zůstává adekvátní zvýšení temného proudu a tím horší poměr signál/šum. Velké elektrické pole lze v praxi dosáhnout přípravou blokujících kontaktů, na nich ovšem dochází k akumulaci prostorového náboje a následné deformaci elektrického pole. V důsledku toho se zmenší aktivní oblast detektoru o oblasti pod kontakty. Proto jak plyne z předchozí podmínky, je optimálním řešením zvýšení doby života nosičů, která je převážně ovlivněna elektricky aktivními defekty působícími jako hluboké pasti nebo rekombinační centra. Doba života je přitom nepřímo úměrná koncentraci těchto hladin podle následujícího vzorce

$$\tau = \frac{1}{\sigma v_n N_T}$$
⁽¹¹⁾

Zde σ je záchytný koeficient nosičů náboje, ν_n je střední termální rychlost elektronů daná vzorcem (24) a $N_{\rm T}$ je koncentrace defektů působících jako záchytná centra. V praxi můžeme pozorovat nejvyšší doby života nosičů náboje v jednosložkových polovodičích (3x10⁻³s u Si, 10⁻³s u Ge), z vícesložkových polovodičů vykazuje nejvyšší doby života právě CdTe (~10⁻⁶s) [23].

3.3 Shockley-Read-Hall model

Generace a rekombinace nosičů náboje jsou hlavní procesy ovlivňující charakteristiku a kvalitu detektoru. V ideálním nekonečném krystalu je možná pouze přímá rekombinace nosičů z vodivostního do valenčního pásu. V reálném krystalu se vždy vyskytují mřížkové defekty a příměsi, které působí jako diskrétní energetické hladiny v zakázaném pásu. Každý takový defekt je tedy reprezentován hladinou o energii E_{T} a koncentraci N_{T} .

Shockley-Read-Hallův (SRH) model je založený na kvazistacionární aproximaci [94]. Popisuje dynamiku nosičů mezi vodivostním a valenčním pásem. Excitace elektron-děrových nábojů může probíhat pouze přes zakázaný pás, volné nosiče však mohou rekombinovat zpět do základního stavu buď přímo, nebo přes hlubokou hladinu. Nosiče zachycené na této hladině mohou být ovšem s určitou pravděpodobností termálně emitovány zpět do vodivostního pásu.

Pro platnost SRH modelu je nutná platnost následujících předpokladů [94]:

- 1) Volné nosiče mohou být popsány pouze koncentrací n a jejich střední energií
- 2) Všechny přechody jsou okamžité procesy
- 3) Parametry záchytných center nezávisí na stavu okolního systému a odpovídají rovnovážnému stavu

Elementární procesy SRH modelu, které popisují excitaci a rekombinaci volných nosičů, jsou zobrazeny na následujícím obrázku [93].



Model zakázaného pásu s jednou hlubokou hladinou a se šesti základními procesy SRH modelu (1. Generace elektron-děrového páru, 2. Záchyt elektronu na pasti, 3. Záchyt díry na pasti, 4. Excitace elektronu z pasti, 5. Uvolnění díry z pasti, 6.Mezipásová rekombinace)

Pro popis modelu je třeba definovat následující parametry

- σ_n záchytný průřez pro elektrony
- $\sigma_{_{p}}$ záchytný průřez pro díry
- E_t energie hluboké hladiny
- N, koncentrace hluboké hladiny
- n_r koncentrace elektronů na hluboké hladině

Doba života volného nosiče před záchytem na rekombinačním nebo pasťovém centru přitom může být definován pomocí Matthiesenova pravidla vycházejícího ze Shockley-Readova modelu.

$$\frac{1}{\tau_t^+} = \sum_i \frac{1}{\tau_{T_i}^+}$$
 {12}

Pro jednotlivé hladiny přitom platí

$$\tau_{T_i} = \frac{1}{\sigma_i . v_n . N_{T_i} . (1 - f)}$$
⁽¹³⁾

Zde σ_i je záchytný průřez pro elektrony na i-té hluboké hladině, $N_{\tau\tau}$ je její koncentrace, v_{th} je termální rychlost elektronů a f je pravděpodobnost obsazení hladiny.

Pro většinu záchytných center platí, že pravděpodobnost uvolnění elektronů a děr je zásadně rozdílná. Jednu z nich je tedy možno zanedbat, zatímco druhá dominuje. Pro centra s hladinami nad Fermiho energií je pravděpodobnost emise elektronu zpravidla podstatně větší než emise díry; opak platí pro centra pod Fermiho energií. Koncentrace generačně rekombinačních center obsazených elektrony n_T a dírami p_T přitom musí být rovna celkové koncentraci center N_T .

$$n_T + p_T = N_T$$
^{14}

V závislosti na velikosti záchytných průřezů se tedy mohou hladiny chovat jako

- $\sigma_n \approx \sigma_p$ rekombinační centrum
- $\sigma_n > \sigma_p$ past pro elektrony
- $\sigma_n < \sigma_p$ past pro díry

Relaxační doba volných elektronů do rovnovážného stavu na pasti je definována jako

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_n (N_t - n_t)}$$
⁽¹⁵⁾

kde v_{nr} (v_p) je termální rychlost elektronů a děr. Změna koncentrace elektronů ve vodivostním pásu a děr v pásu valenčním je zcela popsána pomocí následujících rovnic.

$$\frac{dn}{dt} = G + \sigma_n v_n n_t n_1 - \sigma_n v_n n(N_t - n_t)$$
⁽¹⁶⁾

$$\frac{dp}{dt} = G + \sigma_p v_p (N_t - n_t) p_1 - \sigma_p v_p p n_t$$
⁽¹⁷⁾

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_n v_n (N_t - n_t) - \sigma_n v_n n_t n_1 + \sigma_p v_p (N_t - n_t) p_1 - \sigma_p v_p p n_t$$
⁽¹⁸⁾

$$\Delta n + \Delta n_t = \Delta p \tag{19}$$

V případě že nosiče náboje nejsou v rovnováze, je možné relaxační dobu vypočítat z Shockley-Readovy rovnice.

$$\tau = \tau_{p_0} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} + \tau_{n_0} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$
⁽²⁰⁾

kde τ_{n0} a τ_{p0} odpovídají době života elektronů a děr zcela nezaplněných (zaplněných) elektrony.

3.4 Elektronový transport: drift-difúzní a Poissonova rovnice

Transport volných nosičů ve vodivostním a valenčním pásu závisí na vlastnostech krystalové mřížky a přítomnosti rozptylujících a elektricky aktivních defektů, ale také na vnějších polích na materiál působících. Podle standardního modelu lze všechny procesy v materiálu popsat pomocí drift-difúzní rovnice popisující transport nosičů pod vlivem vnějšího pole, a Poissonovy rovnice popisující vliv elektrostatického pole prostorového náboje [93, 95].

Drift-difúzní rovnice

Pokud je systém v termodynamické rovnováze, tedy pokud náboje jsou ve vodivostním pásu rovnoměrně rozloženy, je jejich pohyb dán pouze Braunovým pohybem a chovají se jako téměř volné částice, jejichž střední kinetická energie je dána termodynamickou teplotou.

$$\left\langle T_{kin}\right\rangle = \frac{3}{2}k_{B}T$$
^{21}

Střední termální rychlost v_n je tedy rovna

$$v_n = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$$
 {22}

kde T je termodynamická teplota, k je Boltzmannova konstanta a m^* je efektivní hmotnost nosičů náboje.

Pokud je systém z termodynamické rovnováhy vychýlen, například po generaci nábojů v určité oblasti vzorku, je střední rychlost nábojů ovlivněna také rozdílem koncentrací. Dochází k difúzi nábojů z místa s vyšší koncentrací do míst s koncentrací nižší. Hustotu takto generovaného proudu $J_{e,h}$ je možné popsat pomocí prvního Fickova zákona pro elektrony a pro díry.

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{\nabla} n \tag{23}$$

$$\overrightarrow{J_p} = -D_p \overrightarrow{\nabla} n \tag{24}$$

kde $D_{e,h}$ je difúzní koeficient a $\vec{\nabla}n$ je gradient koncentrace. Matematicky lze tedy pohyb nábojů vyjádřit derivací koncentrace nábojů *n* na prostorové souřadnici. Jiná situace nastává, pokud je na materiál přiloženo vnější elektrické pole \vec{E} . V takovém případě vzniká v materiálu elektrický proud v souladu s Ohmovým zákonem.

Pro náboje v elektrickém poli je možné definovat driftovou pohyblivost elektronů, při zavedení efektivní hmotnosti m_e^*

$$\mu_n = \frac{\sigma_0}{en} = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau \rangle$$
^{25}

Driftová rychlost elektronů a děr $\overrightarrow{v_{n,p}}$ je dána součinem pohyblivosti nábojů $\mu_{n(p)}$ a působícího elektrického pole na náboje působící.

$$\vec{v_n} = \mu_n \vec{E}$$
⁽²⁶⁾

{27}

Celkový proud vzniklý příspěvkem driftu i difúze za konstantní teploty je možné popsat pomocí drift-difúzní rovnice odvozené z předchozích vztahů [93]. Zavedena je zde teplota nosičů T_c

$$\vec{J} = q\mu_n n\vec{E} + \mu_n k_0 T_C \vec{\nabla} n$$
⁽²⁸⁾

Vztah mezi difúzním koeficientem a pohyblivostí je popsán Einsteinovou rovnicí

$$D_{n,p} = \frac{k_0 T_C}{q} \mu_{n,p}$$
 {29}

Elektrická vodivost vzorku je dána příspěvkem elektronů a děr, a závisí jak na jejich koncentraci (*n*, *p*), tak na driftové pohyblivosti (μ_{er} μ_h).

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \tag{30}$$

Střední volná dráha elektronů λ_e a děr λ_h v konstantním elektrickém poli je dána následujícími vztahy

$$\lambda_n = \frac{\mu \tau_n V}{L} \quad \text{a} \quad \lambda_p = \frac{\mu \tau_p V}{L}$$
(31)

Zde V je přiložené napětí a L je tloušťka detektoru.

Poissonova rovnice

V případě kdy jsou elektrony a díry v nerovnovážném stavu je třeba vždy uvažovat vliv Poissonovy rovnice. Pokud jsou do materiálu injektovány nadbytečné nosiče nebo existuje oblast s prostorovým nábojem, ovlivňují tyto náboje efektivní elektrické pole [93].

$$\Delta \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$$
⁽³²⁾

Kde φ je elektrostatický potenciál, ρ je hustota prostorového náboje a $\varepsilon_{0,r}$ je permitivita vakua a materiálu.

3.5 Stínění elektrického pole

Při osvětlení fotoodporu je množství foto-generovaných nábojů v materiálu přímo úměrné intenzitě dopadajícího záření a energii dopadajících fotonů. V ideálním případě všechny generované nosiče přispívají ke generovanému signálu a ten je intenzitě dopadajícího záření přímo úměrný. Pozorovaná experimentální závislost fotoproudu nabývá ovšem tvaru dle níže uvedeného vzorce

$$I_{PC} = A.\Phi_0^{\ \alpha}$$
⁽³³⁾

Kde I_{PC} je generovaný fotoproud, A je konstanta nezávislá na měření, Φ_0 je intenzita dopadajícího záření a α je směrnice této závislosti.

V ideálním případě, kdy je účinnost sběru náboje rovna 100%, tedy směrnice α nabývá hodnoty 1, v reálném případě můžeme pozorovat situaci kdy α <1. To znamená, že ne všechny náboje přispívají ke generovanému fotoproudu. Původ tohoto sublineárního chování lux-ampérových charakteristik je v polarizaci vzorku prostorovým nábojem akumulovaným na hlubokých hladinách. Tento náboj působí skrze Coulombickou interakci na efektivní elektrické pole ve vzorku a způsobuje jeho deformaci. Fotogenerované nosiče poté namísto driftu ke kontaktům mohou v souladu se Shockley-Readovým modelem v oblasti zeslabení elektrického pole ve zvýšené míře rekombinovat.

3.6 Tříhladinový model kompenzace

Tříhladinový model [85] je obecně přijímaná představa k vysvětlení vysokého odporu v CdTe a CdZnTe. Během růstu v materiálu vznikají elektricky aktivní přirozené defekty, jako Cd vakance a Te intersticiální poruchy. Ty se chovají jako mělké donory a akceptory a zvyšují tak vlastní vodivost detektoru. Koncentrace mělkých donorů se předpokládána v rozmezí 10¹⁴-10¹⁵cm⁻³ a to i ve velmi čistých krystalech připravených z materiálů o čistotě 7N.

V případě kompenzovaného CdTe je Fermiho energie vázána na hlubokou hladinu blízko středu zakázaného pásu, která vyrovnává nábojový rozdíl mezi mělkými donory (N_D) a akceptory (N_A). Koncentrace hluboké hladiny přitom musí být větší než je rozdíl koncentrací mělkých hladin N_D - N_A , aby došlo k lokalizaci Fermiho energie na této hladině. Minimální koncentrace hluboké hladiny by tedy teoreticky měla být v rozmezí 10^{15} - 10^{16} cm⁻³.

Hluboké hladiny bohužel zároveň působí jako velmi efektivní pasťová a rekombinační centra, čímž značně snižují dobu života volných nosičů. Doba života volných nosičů by přitom měla být výrazně delší než driftová doba detektorem dle podmínky rovnice (10). V praxi přitom požadujeme aby $\tau > 10^{-6}$ s, což je limit nutný k efektivnímu sběru generovaného náboje při standardních provozních podmínkách detektoru. Záchytné koeficienty hladin se pohybují mezi 10^{-13} - 10^{-14} cm⁻³ [96] a odhadované koncentrace hlubokých hladin mezi 10^{11} - 10^{12} cm⁻³. Takové koncentrace jsou přitom podle klasického modelu zcela nedostatečné k lokalizaci Fermiho energie na hluboké hladině.

Další možnost dosažení vysokého odporu při koncentraci hlubokých hladin <10¹³ cm⁻³ byla prezentována v [12]. Model je založen na procesu samokompenzace a precipitace Cd vakancí v CdTe dopovaného mělkými donory (In, Cl) během chladnutí na pokojovou teplotu. Jedním z hlavní problémů při snaze pochopit proces kompenzace je ovšem velmi omezená informace o koncentraci hlubokých hladin ve vysokoodporovém CdTe. V literatuře se publikované koncentrace hlubokých hladin v nízkoodporovém CdTe pohybují v intervalu $8.5 \times 10^{12} - 6 \times 10^{14}$ cm⁻³ [19, 97-99]. Tuto informaci ovšem není možno přímo přenést na vysokoodporový materiál, neboť tvorba defektů vlivem dopantů může být odlišná a jejich celkovou koncentraci může zásadně ovlivnit. Stanovení koncentrace defektů s hlubokými hladinami z fotovodivostních měření bylo proto jedním z cílů této dizertační práce.

Model, který je v této dizertační práci použit k simulacím závislostí hustoty fotoproudu na napětí, osvětlení a absorpčním koeficientu předpokládá existenci jedné nebo dvou hlubokých hladin charakterizovaných ionizační energií a zachytnými koeficienty pro elektrony a pro díry. Rekombinace z vodivostního do valenčního pásu přes hluboké hladiny je popsána pomocí Shockley-Readova modelu. Transport nosičů je postaven na kvazistacionárním řešení drift-difúzní rovnice pro elektrony a pro díry. Efekt prostorového náboje na rozložení elektrického pole a transport nosičů je zohledněn řešením Poissonovy rovnice. Rovnováha elektronů a děr v kvazistacionárním systému je popsána pomocí následujících rovnic.

$$0 = \Phi \beta e^{-\beta x} + \mu_n \left[\frac{k_b T}{e} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} (En) \right] - R$$
⁽³⁴⁾

$$0 = \Phi \beta e^{-\beta x} + \mu_p \left[\frac{k_b T}{e} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (Ep) \right] - R$$
⁽³⁵⁾

Zde Φ je tok fotonů, β je absorpční koeficient a $\mu_{n(p)}$ je driftová pohyblivost elektronů a děr. Pohyblivost μ přitom můžeme vyjádřit pomocí Einsteinovy rovnice (29).

Rekombinace nosičů je popsána pomocí Shockley-Read-Hallova modelu

$$R = \frac{c_{n}c_{p}N_{T}(np - n_{0}p_{0})}{c_{n}(n + n_{1}) + c_{p}(p + p_{1})}$$

$$\{36\}$$

Záchytné koeficienty pro elektrony a díry $c_{n(p)}$ můžeme definovat jako $c_{n(p)} = \sigma_{n(p)}v_{n(p)}$. Kde $v_{n(p)}$ je termální rychlost elektronů a děr a n_1 , p_1 jsou koncentrace elektronů a děr v případě, kdy Fermiho energie leží na hladině E_7 .

Elektrické pole je dáno gradientem elektrostatického potenciálu

$$E = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$
 (37)

Elektrostatický potenciál φ v souřadnicích *x* získáme řešením Poissonovy rovnice (32), při uvážení hraničních podmínek $\varphi(0)=0$ a $\varphi(L)=U$.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$$
⁽³⁸⁾

Nábojová hustota ρ je dána změnou v obsazení valenčního a vodivostního pásu a hladiny

$$\rho = e \left(p - p_0 - n + n_0 - n_t + n_{t0} \right)$$
⁽³⁹⁾

Kde n_t a n_{to} definuje obsazenost hluboké hladiny, změny v obsazení mělkých hladin jsou zanedbány

$$n_{t} = \frac{N_{T} \left(c_{n} n + c_{p} p_{1} \right)}{c_{n} \left(n + n_{1} \right) + c_{p} \left(p + p_{1} \right)}$$

$$\{40\}$$

$$n_{t0} = \frac{N_T}{1 + e^{\left(E_{deep} - E_F\right)/k_b T}}$$
^{41}

Rovnováha hustoty nosičů náboje $n(0)=n(L)=n_0$ a $p(0)=p(L)=p_0$ je použita jako hraniční podmínky a rovnice (34-35) jsou numericky řešení pomocí iterační metody. Předpokládáme, že jak hustota temného proudu J(0), tak fotoproudu J_{PC} jsou konstantní v objemu vzorku a fotoproud můžeme vyjádřit jako

$$J_{PC} = eL \Big[\mu_n n(x) + \mu_p p(x) \Big] E(x) - e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) U$$
^{{42}

Autorem numerického software použitého k simulacím je Doc. RNDr. Roman Grill, CSc.

3.7 Charakterizace sběru náboje pomocí součinu $\mu\tau$

Efektivita sběru fotogenerovaného náboje je přímo závislá na době driftu nosičů detektorem t_{Dr} definované podmínkou v rovnici (12). Je žádoucí, aby jak doba života τ , tak driftová rychlost nosičů v_d byla maximální. Driftová rychlost je přitom přímo závislá na pohyblivosti μ a přiloženém poli *E*.

$$v_d = \mu E \tag{43}$$

Celková efektivita sběru náboje je tedy přímo střední volné délce driftu elektronů a děr, kterou v konstantním elektrickém poli můžeme vyjádřit jako součin pohyblivosti a doby života volných nosičů a přiloženého elektrického pole.

$$\lambda_{n(p)} = \mu \tau E \tag{44}$$

Součin doby života a pohyblivosti $\mu \tau$ tedy přímo charakterizuje transportní vlastnosti detektoru.

Existuje několik metod určení součinu $\mu\tau$, principem je vždy generace volných nosičů vnějším podnětem a následné sledování elektrické odezvy na transport elektronů a děr materiálu. K excitaci může být užito buď alfa částic [100], nebo záření o energii vyšší než je energie zakázaného pásu.

Závislost generovaného fotoproudu protékajícího vzorkem na přiloženém napětí je možno popsat pomocí upravené Hechtovy relace [101-103].

$$I_{PC}(V) = \frac{I_0 \mu \tau V}{L^2} \cdot \left[1 - e^{\frac{L^2}{\mu \tau V}} \right] \cdot \left(1 + \frac{L}{V} \frac{s}{\mu} \right)^{-1}$$
⁽⁴⁵⁾

Zde I_{PC} je absolutní hodnota generovaného fotoproudu, μ je pohyblivost volných nosičů, τ je doba života, L je tloušťka vzorku, s je rychlost povrchové rekombinace a V je přiložené napětí.

4. Experimentální uspořádaní a metodologie měření a vyhodnocení

4.1 Příprava vzorku

Vysokoodporové krystaly CdTe a CdZnTe ($\rho=5\times10^8-5\times10^9 \Omega$.cm) byly připraveny v laboratoři růstu krystalů FÚUK metodou vertikálního růstu z taveniny mírně obohacené Te. Aby byl dosažen vysoký odpor připravených krystalů, byly krystaly legovány různými dopanty (In, Cl, Ge, Sn, Bi). Krystaly nebyly orientovány před přípravou vzorků. Monokrystalické oblasti krystalů byly vyřezány drátěnou pilou a následně vyleštěny. Seznam měřených vzorků a diskutovaných v této práci je uveden v tabulce 9 na straně 43.

Před přípravou kontaktů byla odstraněna povrchová oxidovaná vrstva chemickomechanickým leptáním v 1% roztoku Br-ethylenglykolu nebo Br-methanolu. Ohmické kontakty do 1cm² zakrývající celý zadní a přední povrch byly následně připraveny chemickou depozicí z 0.1% roztoku AuCl₃, homogenní kontakty o ploše větší než 1cm² byly připraveny napařením zlaté vrstvy ve vakuové napařovačce.

4.2 Kvalita kontaktů - ohmicita a homogenita

Kvalita a vlastnosti kontaktů jsou zásadní pro funkci detektorů a studium detektorového materiálu kontaktními metodami (fotovodivost, TEES). V praxi se často používají kontakty s blokující charakteristikou. Výhodou je nižší temný proud tekoucí vzorkem a z toho plynoucí lepší poměr signál/šum. Pro studium vlastností vzorků jsou ovšem vhodnější kontakty ohmické, které výrazně neovlivňují rozložení prostorového náboje a umožňuji charakterizovat transportní a fotoelektrické jevy za předpokladu konstantního průběhu elektrického pole ve vzorku.

V případě CdTe je elektronová afinita přibližně 4.5 eV. Výstupní práce používaných kovů pro kontakty na CdTe jsou uvedeny v tabulce 1. Technologicky je možné ohmické kontakty připravit z materiálů s nízkou výstupní prací, jako In nebo Al v případě, že je polovodič typu N. V případě p-typového CdTe je příprava ohmických kontaktů problematičtější a experimentálně bylo ověřeno, že nezávisí na výstupní práci kovu [5-6]. Bariéra je v tomto případě pravděpodobně způsobena spíše defekty na rozhraní než velikostí výstupní práce [104].

í práce
5
1

Tabulka 6: Výstupní práce kovů použitých pro přípravu kontaktů [104-106]

V případě kompenzovaného semiizolačního CdTe, kdy je Fermiho energie přibližně uprostřed zakázaného pásu, je výstupní práce ~5.2-5.5 eV. To přibližně odpovídá výstupní práci Au. Proto je Au vhodným materiálem pro přípravu přibližně ohmických kontaktů na semiizolačním CdTe. Energetické schéma Au a CdTe před vytvořením kontaktu je zobrazeno na dalším obrázku.



Obr. 4.2-1

Schéma výstupní práce Au a elektronové afinity CdTe před vytvořením kontaktu [107]

4.2.1 Tříbodová metoda

Ohmicitu kontaktů Au/CdTe je možno ověřit pomocí několika metod. Dají se přitom rozdělit do tří skupin - dvoubodové, tříbodové a čtyřbodové Kelvinovy metody sloužící k určení absolutní hodnoty odporu rozhraní kontaktu kov/polovodič [108].

Pro stanovení voltampérové charakteristiky jednotlivého kontaktu se jako nejvhodnější jeví tříbodová metoda, která v podstatě odpovídá dvěma paralelně zapojeným dvoubodovým metodám. V tomto případě se měří volt-ampérová závislost mezi proudem procházejícím mezi kontakty a napětím U2 mezi anodou a třetím kontaktem umístěným v trojúhelníkovém uspořádání s anodou a katodou.

Napětí přiložené mezi katodou a anodou dosahovalo hodnot od 1 do 210 V. Schéma zapojení metody je znázorněno na obrázku 4.2-2.



Obr. 4.2-2 Schéma tříbodové metody

Napětí U2 poté můžeme vyjádřit jako

$$U2 = R_{k1}I_{Vz} + R_{v1}I_{Vz} + R_{k3}I_{RK3}$$
⁽⁴⁶⁾

Předpokládejme, že voltmetr měřící napětí U2 má mnohem větší odpor než měřený vzorek. Proud I_{RK3} jím protékající je výrazně menší než proud protékající vzorkem. Pokud zanedbáme člen s proudem I_{RK3} dostáváme vztah

$$U2 = I_{V_z}(R_{k1} + R_{v1})$$
^{{47}}

Zde odpor $R_{K1}+R_{v1}$ je odpor části vzorku CdTe s kontaktem.

Chování V-A charakteristik na ohmickém kontaktu připraveném chemickou depozicí z roztoku AuCl₃ na vzorku CdTe je vidět na grafu 4.2.3.



Obr. 4.2-3 V-A charakteristika ohmického kontaktu na vzorku S04-B39N3B

Pokud je tato závislost lineární, je možno považovat kontakt kov-polovodič za ohmický. Toto se podařilo opakovaně ověřit u kontaktů připravených depozicí z roztoku AuCl₃. V případě kontaktů připravených napařováním jsme lineární závislost pozorovali pouze v případě nižšího odporu vlastního vzorku CdTe a nízké intenzity osvětlení. S rostoucím fotonovým tokem se kontakt kov-polovodič choval jako výrazně usměrňující. V případě mapování nebyly měřeny oblasti vzorku s výrazně blokující charakteristikou.

4.2.2 Kontrola homogenity velkých kontaktů

Pro získání relevantních map generovaného fotoproudu je nutnou podmínkou vysoká prostorová homogenita kontaktů. Té se nám opakovaně podařilo dosáhnout v případě depozice Au kontaktu napařováním za vysokého vakua. Velmi dobré homogenity se opakovaně podařilo dosáhnout na kontaktech o rozměrech do 4 cm².

Měření transmitance předních kontaktů bylo provedeno pomocí Fourierovského spektrometru HR4000 firmy Ocean Optics, při energiích nižších než energie zakázaného pásu CdTe 860-1040 nm. Mimo tuto oblast byla transmitance dopočtena na základě reálné a imaginární části indexu lomu napařeného kovu Au [109, 110]. Rozlišení spektrometru bylo 0.02 nm. Sondovací svazek měl ve standardním uspořádání průměr 2 mm, s užitím duralové clonky až 1 mm. Příklad měření propustnosti vzorku bez a se zlatým kontaktem je uveden na následujícím obrázku.



Transmise vzorkem bez kontaktu a se deponovaným kontaktem měřená pomocí spektrometru HR4000

4.3 Experimentální aparatura pro měření fotovodivosti

Experimentální aparatura pro měření fotovodivosti je umístěna v optické laboratoři fyzikálního ústavu Univerzity Karlovy v Praze. Většina měření byla prováděna při pokojové teplotě 295 K, část spektrálních měření fotoproudu proběhla při teplotách 10 K, 100 K a 200 K v kryostatu s uzavřeným cyklem.

Jako zdrojů záření bylo užito výbojové lampy s monochromátorem GDM1000 pro měření spektrálních závislostí a součinu $\mu\tau$, pevnolátkového laseru na energii 1.96eV a laditelného pevnolátkového laseru Spektra Physics 3900S. Schéma uspořádání experimentu je zobrazeno na obrázku 4.3-1.



Obr. 4.3-1 Schéma experimentálního upořádání měřicí aparatury

Svazek z Ti-safírového laseru byl veden pomocí optického vlákna a zrcadel, svazek z CUBE laseru pouze pomocí zrcadel. Při měření za velmi nízkých intenzit záření bylo k oddělení signálu od temného proudu použito lock-in zesilovače s optickým chopperem.

Zdroj záření	Energie fotonů [eV]	Max. výstupní výkon [mW]
GDM1000	0.95 - 2	1.2
Coherent CUBE	1.96	25
Spectra Physics P3900S	1.2 - 1.7	900

Tabulka 7: Základní parametry zdrojů záření použitých při experimentech

V rámci disertační práce jsem provedl komplexní přestavbu experimentu s důrazem na maximální přesnost, reprodukovatelnost a porovnatelnost jednotlivých měření. Na základě tohoto požadavku byl zcela nově vyvinut software postavený na jazyku Visual Basic 6.0 sloužící k ovládání většiny experimentálních prvků i vyhodnocení měření. Výsledkem je plná automatizace standardní části experimentálních měření. Ukázka GUI vyvinutého ovládacího prostředí pro měření map je na následujícím obrázku.



Obr. 4.3-2 *Grafické rozhraní ovládacího software měřící aparatury*

Jednotlivé měřicí přístroje (lock-in, zdroj napětí, elektrometr a multimetr od firmy Keithley) byly připojeny a řízeny pomocí standardizovaného GPIB rozhraní. Pevnolátkový laser CUBE byl ovládán pomocí USB rozhraní a motorek ovládající pevnolátkový laditelný laser Spektra Physics P3900S pomocí sériového portu. Jednosměrný krokový motor monochromátoru využíval paralelní LPT port, počátek měření na monochromátoru proto musel být vždy ručně nastaven. Pro ovládání rotačního intenzitního filtru s rozsahem propustnosti 3 řádů intenzit byl použit krokový motorek společnosti Nanotec v kombinaci s nezávislou programovatelnou kartou se zesilovačem firmy Microcon. Transmitance rotačního intenzitního filtru Melles Griot, zobrazená na následujícím obrázku, byla kalibrována a výsledek využit pro nastavení přesně definovaného výkonu dopadajícího na vzorek.



Kalibrovaná transmitance kruhového semitransparentního filtru

Důležitou součástí aparatury je výkonová měrka OPHIR VEGA s křemíkovou fotodiodou. Ta umožnila měření dopadajícího výkonu na vzorek v reálném čase s relativní chybou menší než 1%. Přímé připojení k řídícímu počítači bylo zajištěno pomocí USB portu. Hodnoty odporu vzorku, fotovodivost, hustota fotoproudu, a generovaný fotoproud byly vypočteny na základě vzorců uvedených v kapitole 3.1.1.

4.3.1 Měření spektrálních závislostí fotovodivosti

Měření spektrálních závislostí fotovodivosti představuje standardní nástroj při studium optických a elektrických vlastností polovodičového materiálu. Schéma aparatury je zobrazeno na obrázku 4.3-1. Jako zdroje záření bylo použito výbojové lampy s monochromátorem GDM1000. Záření z výbojové lampy bylo přes kruhové zrcadlo fokusováno do štěrbiny monochromátoru. Záření vycházející z monochromátoru bylo chopované frekvencí 5-20 Hz. Za monochromátorem byl dále umístěn filtr druhého řádu. Dále byl svazek monochromatického záření fokusován pomocí objektivu a pomocí zrcadel veden do kryostatu s uzavřeným heliovým cyklem. Stopa sondovacího svazku se pohybovala mezi 1-2 mm² dle míry fokusace. Teplotu měření bylo možno plynule regulovat a udržovat v rozmezí 10-295 K. Při nejnižších teplotách může být vzorek ohříván dopadajícím svazkem až o několik Kelvinů. Intenzitu záření dopadající na vzorek bylo možno regulovat pomocí šířky štěrbiny do intenzity 1x10¹⁴ fotonů.cm⁻².s⁻¹. Transmitance předním deponovaným kontaktem byla měřena spektroskopicky pomocí spektrometru HR4000. Přiložené napětí na vzorku bylo možno měnit v intervalu 0-150 V, což představuje u vzorku tloušťky 1 mm elektrické pole až 1500 V.cm⁻¹. Maximální přiložené napětí na vzorku je v tomto případě dáno omezením maximálního napětí na lock-in zesilovači.



Spektrum záření vycházející z monochromátoru bez filtru druhého harmonické

Měření spektrální závislosti bylo plně automatizované, monochromátor byl ovládán pomocí krokového motoru. Doba relaxace vzorku před každým odečtením hodnoty napětí na kontaktech se pohybovala v závislosti na parametrech vzorku mezi 30-60s.

4.3.2 Měření lux-ampérových charakteristik

Měření lux-ampérových závislostí spočívá v měření generovaného fotoproudu pro různé intenzity dopadajícího záření za konstantní vlnové délky. Chování fotoproudu v závislosti na intenzitě dopadajícího záření je poté dáno vztahem (35).

Schéma aparatury pro měření lux-ampérových charakteristik při pokojové teplotě je zobrazeno na obrázku 4.3-1. Napětí přiložené na vzorek bylo omezeno při použití elektrometru na 210 V a při použití lock-inu na 150 V. Jako zdroje osvětlení bylo užíváno laseru CUBE (λ =633 nm, 25 mW) nebo laditelného laseru s výstupním výkonem až 1 W. V případě potřeby definované stopy byl svazek omezen pomocí duralové clonky s definovanými otvory až do minimální velikosti 0.8 mm². Při použití laseru na 633 nm bylo možno provést měření až v rozsahu 6 řádů dopadající intenzity (10¹³-10¹⁸ fotonů.cm⁻²s⁻¹). Fotony odpovídající 633 nm jsou v materiálu velmi silně absorbovány a elektron-děrové páry se proto generují velmi těsně pod povrchem vzorku. Pro charakterizaci hlubokých hladin je ohmický kontakt bez prostorového náboje proto v tomto případě velmi důležitý.

Výpočet hustoty fotoproudu byl proveden na základě následujícího vzorce, platného pro případ kdy je odpor vzorku za tmy velký a elektrické pole na vzorku při osvětlení zůstává konstantní.

$$I_{PC}(V) = U_{PC} \frac{(R_C + R_T) \cdot (R_C + R_T - \Delta R)}{S \cdot R_C \cdot R_T \cdot (R_T - \Delta R)}$$
⁽⁴⁸⁾

Zde U_{PC} je fotonapětí generované na vzorku, R_C je sériově zapojený odpor, R_T je odpor vzorku za tmy a ΔR je změna odporu vzorku za tmy a osvětlení.

Ke změně sklonu směrnic dochází pro vysoké toky fotonů, kdy se zásadně zvýší vodivost vzorků, v důsledku čehož dojde ke změně průběhu efektivního elektrického pole. Na grafu 4.3-5 jsou zobrazeny závislosti hustoty fotoproudu na dopadajícím osvětlení na vzorku AC33 měřené lock in zesilovačem pro frekvence chopperu 13-20 Hz. Odečet hodnot nastal až po ustálení vzorku do rovnovážného stavu, obvykle se tato doba pohybovala mezi 40-250 s.



Lux-Ampérová charakteristika na vzorku S02-AC33 pro různé frekvence chopperu a doby relaxace vzorku pro -1000V.cm⁻¹

Pro všechny zvolené parametry má charakteristika velmi podobný průběh a hodnota směrnice se mezi nimi podstatně neliší. Zároveň je u všech závislostí patrné sycení fotoproudu pro nejvyšší hustoty dopadajících fotonů. Pro některé vzorky bylo ovšem k dosažení rovnovážného stavu zapotřebí stabilizace v řádu hodin.

4.3.3 Stanovení součinu $\mu\tau$

Při charakterizaci kvality materiálu polovodičového detektoru je významné stanovení velikosti součinu pohyblivosti a doby života volných nosičů $\mu\tau$. Jednou z možností je stanovit jejich hodnoty na základě Hechtovy relace [101, 102]. reprezentované vztahem (45).

Podstatou je měření V-A závislosti, tedy generovaného fotoproudu I_{PC} v závislosti na napětí na vzorku U_{VZ} , nadgapovým osvětlením s velmi nízkou intenzitou. Nízká intenzita osvětlení je nutná k zamezení deformace elektrického pole v důsledku záchytu fotogenerovaných nosičů na hladinách a s tím spojenou tvorbou prostorového náboje. Hodnota fotoproudu I_{PC} byla dopočítána na základě hodnot fotonapětí odečtených z lock-in zesilovače pomocí vzorce odvozeného z Ohmova zákona.

$$I_{PC}(V) = \frac{U_{VZ}}{R} - \frac{U_0}{R_0}$$
⁽⁴⁹⁾

Kde U_{VZ} a R je napětí a odpor na vzorku za osvětlení a U_0 a R_0 jsou napětí a odpor vzorku za tmy. Odpor vzorku za osvětlení i za tmy byl stanoven na základě znalosti odporu sériově zapojeného odporu a rozložení přiloženého napětí na nich.

$$R_{vzorku} = R_C \cdot \left(\frac{U_0 - U_{VZ}}{U_{VZ}}\right)$$
⁽⁵⁰⁾

Kde R_c je hodnota sériově zapojeného odporu, U_0 je napětí na zdroji a U_{VZ} napětí na vzorku.

Vzhledem k požadavku nízké intenzity dopadajícího záření a s tím spojené nízké hodnotě měřeného fotonapětí bylo k měření užito lock-in zesilovače, přiložené napětí na vzorku proto bylo omezeno 150V. Frekvence chopperu byla maximálně 6Hz, aby se minimalizovala ztráta signálu vlivem nedosažení rovnováhy ve vzorku.

Získaná nelineární V-A charakteristika byla následně fitována Hechtovou relací za pomoci Levenberg-Marquantova algoritmu (metody nejmenších čtverců). Fitovanými parametry byly rychlost povrchové rekombinace (*s*), pohyblivost volných nosičů (μ), doba života volných nosičů (τ) a saturační hodnota fotoproudu pro vysoké napětí (I_0). Parametry μ a τ byly omezeny pevně stanovenými mezemi [$\mu \in (100,2000)$ cm².V⁻¹.s⁻¹, $\tau \in (1x10^{-9},1x10^{-2})$ s], eliminující divergenci fitovacího algoritmu. Tloušťka měřených vzorků se pohybovala v rozmezí 1-3 mm. Rychlost povrchové rekombinace (*s*) byla zvolena v rozmezí 1x10³-1x10⁵ cm.s⁻¹. Tento interval odpovídá publikovaným hodnotám v případě, kdy byl povrch vzorku chemicko-mechanicky oleptán v roztoku Br-metanolu a bezprostředně poté byl deponován přední semitransparentní kontakt [88].


V-A závislost fotoproudu na přiloženém napětí na vzorku S04-B39N3B

Na grafu 4.3-6 je zobrazena V-A závislost fotoproudu při excitaci zářením o vlnové délce 750nm, vhodné pro měření součinu $\mu \tau$. Při použití vlnových délek menších než 700nm je většina fotonů absorbována těsně pod povrchem a vliv povrchových stavů na chování nosičů náboje je významný. Proto jsme jako optimální zvolili vlnové délky mezi 750 a 775nm (1.65-1.6eV), přičemž nutnou podmínkou měření je konstantní hodnota generovaného fotoproudu pro energie v okolí zvolené vlnové délky. Důležité je také, aby nedocházelo k polarizaci vzorku, proto musí být intenzita dopadajícího záření velmi nízká, řadově ~10¹³ fotonů.cm⁻².s⁻¹.

Na grafu 4.3-7 jsou vykreslena dvě spektra fotoproudu s vyznačením oblasti energií vhodných k měření $\mu \tau_{e}$.



Spektrum fotoproudu s vyznačením vhodné oblasti energií pro měření μτ na vzorku S04-B39N3B a BNE3

Spektrum pro vzorek B39N3B má v oblasti energií 1.6-1.65eV konstantní hodnotu fotoproudu což je nutný předpoklad použitelnosti metody pro měření $\mu\tau$. Naopak signál ze vzorku BN-E3 je viditelně zatížen šumem a dalšími fluktuacemi, které se mohou vlivem rostoucího elektrického pole projevit u různých energií záření. To vede k deformaci V-A charakteristiky generovaného fotoproudu a tudíž ke znemožnění spolehlivého fitování Hechtovou relací. Před započetím experimentálního měření $\mu\tau$ na základě V-A charakteristik kontaktní metodou bylo proto nutné ověřit průběh spektrální závislosti.

4.4 Upevnění vzorku v kryostatu

Vzorek CdTe se semi-transparentním kontaktem na přední a zadní straně byl upevněn na berylliovou podložku za pomocí vakuové pasty s vysokou tepelnou vodivostí pro nízké teploty a následně pomocí vakuového tuku upevněn na měděný držák kryostatu. Stříbrné drátky o průměru 0.5 µm propojující povrchové kontakty a externí elektrický obvod byly připájeny pomocí In. Tato konfigurace umožňuje měření vzorků do průměru 10 mm při nízkých teplotách. Sestava je zobrazena na následujícím obrázku.



Umístění vzorku v kryostatu Cryovac

Při standardním uspořádání je přední semitransparentní kontakt zapojený jako katoda. Uspořádání experimentu tedy odpovídá zapojení reálného detektoru v praxi. Transmitance kontaktu se pohybovala v rozsahu 1-20 % v závislosti na postupu jeho depozice. Fotonový tok se v závislosti na použitém zdroji a typu experimentu měnil od $\sim 10^{13}$ do 10^{18} fotonů.cm⁻²s⁻¹. Osvětlená plocha byla vymezena pomocí duralové kruhové clonky v rozmezí 0.8 až 4 mm². Elektrické pole na vzorku bylo možno měnit v rozmezí 20-2000 V.cm⁻¹ pro vzorek o tloušťce 1 mm.

4.5 Metody použité k charakterizaci hladin

4.5.1 Teoretický model

Experimentálně získaná data lux-ampérových charakteristik a spektrálních závislostí byla teoreticky aproximována na základě modelu polarizace vzorku popsaného v kapitole 3.6, který je založen na řešení drift-difúzní a Poissonovy rovnice, kdy záchyt a rekombinace na hladinách v zakázaném pásu jsou popsány Shockley-Readovým modelem.

Simulace fotovodivosti v homogenním planárním detektoru je založena na několika předpokladech. Vzorek je charakterizován tloušťkou *L*, přiloženým napětím *U* a charakterizovaný Fermiho energií E_{F} . Předpokládejme rovnováhu elektronů n_0 a p_0 děr ve vzorku před osvětlením. Hluboká hladina je charakterizována svojí koncentrací N_T a ionizační energií E_T a záchytnými koeficienty pro elektrony σ_e a pro díry σ_h . Typ hluboké hladiny (donor / akceptor) není přímo zohledněn v teoretických rovnicích.

Všechny vstupní parametry užité při fitování experimentálních dat na základě lineárního modelu jsou uvedeny v tabulce 8. Pro zjednodušení byla rychlost povrchové rekombinace považována za nekonečnou. Každý nosič náboje, který doputuje k povrchu, tedy dále nepřispívá k transportu náboje.

Volitelný parametr	Rozměr
Tloušťka vzorku L	cm
Teplota T	К
Parametry gapu	eV
Napětí na kontaktech	V
Absorpční konstanta β	cm⁻¹
Intenzita dopadajícího záření Φ	cm ⁻² s ⁻¹
Rychlost povrchové rekombinace s	cm [·] s ⁻²
Mezipásová rekombinace R	cm ³ .s ⁻¹
Poloha Fermiho energie vůči E _c	eV
Pohyblivost elektronů (e ⁻) a děr (h ⁺)	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Energie hlubokých hladin (Deep Level 1) E_{T1}	eV
Koncentrace pasti DL1	cm⁻³
Záchytný průřez DL1 e ⁻	cm ²
Záchytný průřez DL1 h ⁺	cm ²
Energie hlubokých hladin (Deep Level 2) E _{T2}	eV
Koncentrace pasti DL2	cm⁻³
Záchytný průřez DL2 e ⁻	cm ²
Záchytný průřez DL2 h⁺	cm ²

Tabulka 8 – Volitelné parametry při fitování lineárním modelem

Fermiho energie byla vypočtena na základě znalosti elektrického odporu materiálu. Ionizační energie a některé záchytné koeficienty hlubokých hladin jsou přibližně známy z měření TEES. Jediný zcela neznámý parametr tedy zůstává koncentrace a 1-2 záchytné koeficienty hlubokých hladin [111].

4.5.2 Kapacitní metoda stanovení odporu (COREMA-WT)

Metoda bezkontaktního mapování měrného odporu (COntactless REsistivity MApping) založená na principu měření akumulovaného náboje mezi elektrodami [112] je realizována v komerčním zařízení společnosti Semimap

Předpokládejme, že máme vzorek jako desku o ploše A a tloušť ce d charakterizovaný permitivitou ε a měrným odporem ρ ., jak je zobrazeno na obrázku 4.5-1.



Obr. 4.5-1 Nákres vzorku pro kapacitní měření odporu COREMA

U takto zvoleného vzorku můžeme jeho odpor a kapacitu definovat na základě vzorců

$$R_{s} = \rho \frac{d}{A} \qquad \{51\} \qquad C_{s} = \varepsilon \varepsilon_{0} \frac{A}{d} \qquad \{52\}$$

Časovou konstantu τ této desky poté můžeme na základě předchozích vztahů vyjádřit jako

$$\tau = R_s C_s = \rho \varepsilon \varepsilon_0 \tag{53}$$

Experimentální uspořádání je zobrazené na obrázku 4.5-2. Vzorek o tloušť ce *d* je umístěn na podložce s vakuovým držákem. Měřicí sonda o průměru 1mm v ochranné elektrodě rastruje vzorek nad povrchem povrchu vzorku, přiložené napětí bylo 0.7 mm a vzdálenost mezi vzorkem a sondou se nastavovala automaticky. Povrch vzorku přitom musí být téměř planparalelní s deviací maximálně 10 µm.



Uspořádání experimentu při měření COREMA nad měřeným vzorkem [113]

Tuto situaci lze vyjádřit pomocí ekvivalentního obvodu na obrázku 4.5-3.



Ekvivalentní obvod a křivka nabíjení [113]

Celková kapacita ekvivalentního obvodu na výše uvedeném schéma je dána jako

$$C = \frac{C_{air}C_s}{C_{air} + C_s}$$
⁽⁵⁴⁾

Zde C_S je kapacita vzorku a C_{air} kapacita vzduchové mezery. Měření je založeno na předpokladu, že před přiložením napěťového pulsu mezi sondou a podložkou je náboj vzduchové mezery mezi vzorkem a sondou nulový. Po přiložení napětí v čase t=0 dojde k lokalizaci celkového náboje $Q_0 = CU$ v desce a vzduchové mezeře. Vzhledem k tomu, že náboj v desce se v přiloženém poli pohybuje a lokalizuje se ve vzduchové mezeře na hodnotě C_{air} . Po uplynutí doby t se tedy kapacitní náboj ustálí na hodnotě $Q_{sat} = C_{air}U$.

Celkový náboj na kapacitách Q(t) je tedy dán exponenciální charakteristikou danou Kde časovou konstantu τ je možno určit vyjádřit vztahem

$$\tau' = R_{S}(C_{S} + C_{a}) \tag{55}$$

Z výše uvedených vztahů pro Q (0), Q_{sat} a τ je následně možné odvodit vzorec pro výpočet měrného odporu

$$R = \frac{C_s \tau'}{(C_s + C_{air})\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{Q_0 \tau'}{(Q_{sat}\varepsilon\varepsilon_0)}$$
⁽⁵⁶⁾

Měření měrného odporu vzorku touto metodou je velmi jednoduché, bez nutnosti přípravy kontaktů nebo měření kapacit vzorku C_s a vzduchové mezery C_{air} . Prostorové rozlišení měření je dáno průměrem kapacitní sondy, v našem případě tedy 1mm. Měření měrného odporu uváděné výrobcem se pohybuje v rozsahu 1x10⁵-1x10¹¹ Ω.cm.

4.5.3 Termoelektrická spektroskopie hlubokých hladin (TEES)

Metoda TEES je používána pro analýzu hlubokých hladin v semi-izolačním materiálu. Umožňuje měřit nejen energie hladin a jejich relativní koncentrace, ale také znaménko pastí. Je tedy možno odlišit elektronové a děrové pasti.

Aparatura pro měření spektroskopie hlubokých hladin je zobrazena na dalším obrázku. Skládá z kryostatu, pracujícího při teplotách v rozmezí 80 – 350 K, kontroloru teploty a elektrometru Keithley. Vzorek je na jedné straně pod kontaktem připevněn na měděný chladič a k topení pod kontaktem druhým. Vzorek byl kontaktován pomocí stříbrných drátků a koloidního stříbra ke vnějšímu obvodu.



Obr. 4.5-4 Uspořádání experimentu TEES měření v kryostatu [114]

Principem metody je excitace nosičů a zaplnění pastí pomocí nadgapového osvětlení (633 nm, 25 mW) po dobu několika minut pří nízké teplotě. V praxi je užíváno chlazení na teplotu kapalného dusíku nebo He. Při následném ohřevu konstantní rychlostí dojde v teplotním gradientu k uvolnění zachycených nosičů z těchto pastí. Následně volné nosiče náboje driftují v důsledku teplotního gradientu směrem ke chladnějšímu konci vzorku. V závislosti na typu volných nosičů se mění znaménko takto vzniklého proudu. Ze závislosti termoelektrického proudu na teplotě lze získat spektra TEES [114]. Generovaný termoelektrický proud je velmi malý, zvláště při malých koncentracích záchytných pastí, proto bylo k měření užito elektrometru.

Rozdílné znaménko maxim v TEES spektru odpovídá dvěma typům volných nosičů, které termoelektrický proud indukují, tedy odlišným typům záchytných center. Teplotní poloha maxima odpovídá energii pasti, hluboké pasti se vyprazdňují při vyšších teplotách. Spektrum TEES na obrázku 5.2-5 měřené pro tři různé rychlosti ohřevu obsahuje celkově čtyři pasti označená maxima 1-4. Dvě z nich odpovídající maximům 1-2 jsou mělké děrové pasti, a jedna mělká a jedna hluboká elektronová past odpovídající maximům 3-4. Energie těchto hladin je možno odvodit na základě následujícího vzorce.

$$E_t = KT_M \ln(\sigma_n v_n N_C T_M^2 / PE_t)$$
⁽⁵⁷⁾

Zde *K* je konstanta, T_M je teplotní poloha maxima, N_C je efektivní hustota stavů ve vodivostním pásu, σ_n je záchytný průřez pro elektrony, v_n je termální rychlost nosičů a *P* je rychlost ohřevu.

4.6 Přehled měřených vzorků

Všechny měřené vzorky CdTe i CdZnTe byly vysokoodporové a dopované různými dopanty ze skupiny prvků (Cl, In, Bi, Sn a Ge) chovající se jako donory i akceptory. S výjimkou dvou vzorků měly všechny zlaté ohmické kontakty připravené depozicí z roztoku AuCl₃ nebo napařené s mírně blokující charakteristikou. Vzorky AC11, AC22 a AC33 byly zakoupeny od společnosti Acrorad a měly kontakty s blokující charakteristikou (In na přední a Au na zadní neosvětlené straně). Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí 1-3 mm.

Přehled všech měřených vzorků (S01-S11) a kombinace měření na nich provedených je uvedena v následující tabulce 9.

rabuka / - Sezham a parametry merenyen vzorku									
ID	Νάτον	Dopování	Tloušťka		Metoda měření *				
	Nazev	Dopovani	[mm]	Α	В	С	D	Е	F
S01	AC22	CI	1	х	Х		Х		
S02	AC33	CI	1	х			Х	Х	
S03	B39N3A	In	1.5					Х	
S04	B39N3B	In	1.5	х	Х			Х	
S05	CZ-27	In	1	х	Х				
S06	E46B	CdZnTe	3	х	Х		Х	Х	Х
S07	F3426B3	Cl	1.8	х	Х	Х			
S08	F35K1	Sn	1.3	х	х				
S09	F35K2	Sn	1.3	х	Х				
S10	SR21E3	In	1	х	Х		Х		
S11	VGH2003	Ge	1.2	х	Х				
Lux-A	mpérové	C: V-A c	harakteristik	tiky E: Součin μτ					

D: Mapování

F: 3 bodová metoda

Tabulka 9 - Sezn	am a parametry	měřených vzorků
------------------	----------------	-----------------

*A: Lux-Ampérové charakteristiky B: Spektrální závisl.

5. Výsledky měření

Cílem měření je studovat závislost mezi generovaným signálem fotoproudu a parametry hlubokých hladin, které mají na transport náboje podstatný vliv. Fotovodivostní data jsme komplexně analyzovali pomocí řešení drift-difúzní a Poissonovy rovnice a Hechtovy relace s využitím dat získaných z bezkontaktního měření elektrického odporu a fotovodivosti Corema a kontaktního mapování fotoproudu jsme studovali prostorové rozložení náboje, efektivitu sběru náboje a s cílem hlouběji porozumět fyzikálním procesům ovlivňujícím transport náboje.

5.1 Vliv prostorového náboje na směrnice lux-ampérových charakteristik

V této kapitole se zabývám chováním fotovodivosti v závislosti na intenzitě dopadajícího záření. Jako zdroje monochromatického záření bylo standardně užíváno pevnolátkového laseru o vlnové délce 633 nm; v takovém případě dochází k absorpci záření a generaci elektron-děrových párů těsně pod osvětleným kontaktem. Dopadající svazek mohl být prostorově omezen pomocí duralové masky až do průměru 0.5 mm.

Seznam vzorků charakterizovaných pomocí směrnic lux-ampérových charakteristik je uveden v tabulce 10. Napětí přiložené na vzorcích se pohybovalo v rozmezí 2 až 210 V. Standardní konfigurace měření byla taková, kdy záporný pól byl přiložen na přední kontakt. Elektrony generované pod předním kontaktem (katodou) v takovém případě driftují vlivem elektrického pole objemem vzorku k zadnímu kontaktu (anodě). Díry prakticky okamžitě rekombinují na katodě a jejich příspěvek k fotoelektrickému transportu je zanedbatelný.

Výsledky měření lux-ampérových charakteristik na vzorku S04-B39N3B jsou uvedeny na grafu 5.1-1. Je patrné, že charakteristiky jsou v širokém rozsahu měřených intenzit dopadajícího záření sublineární a lze je popsat rovnicí (33)



Lux-ampérové charakteristiky na vzorku (S04-B39N3B)

V následující tabulce je uveden přehled vzorků studovaných pomocí měření luxampérových charakteristik. Studované vzorky byly dopovány indiem nebo chlórem. Měrný odpor všech vzorků byl více než $1 \times 10^9 \Omega$.cm. Hodnoty součinu $\mu \tau_e$ pro elektrony byly měřeny pomocí alfa spektroskopie.

Vzorek	Dopant	Měrný odpor [Ω.cm]	$\frac{\mu\tau_n}{[cm^2/(V.s)]}$
S01 AC22	Cl	$3x10^{9}$	$2x10^{-3}$
S04 B39N3	In	$2x10^{9}$	5×10^{-4}
S05 CZ27	In	$3x10^{9}$	1×10^{-4}
S07 F3426B3	Cl	$4x10^{9}$	10-6
S10 SR21E3	In	$2x10^{9}$	1×10^{-4}

Tabulka 10 - Seznam vzorků s měřenými lux-Ampérovými charakteristikami

Závislost sklonu směrnice lux-ampérových charakteristik na přiloženém napětí je zobrazena na grafu 5.1-2. Je zřejmé, že u všech vzorků se směrnice zvětšuje se zvyšujícím se přiloženým napětím a saturuje se na hodnotě menší než 1.



Obr. 5.1-2 Závislost sklonu směrnice lux-ampérových charakteristik pro různé vzorky na přiloženém napětí

Model vysvětlující sublineární závislosti fotoproudu na dopadající intenzitě, který byl navržen Rosem [115], je založen na předpokladu exponenciálního rozložení pastí od středu zakázaného pásu směrem k vodivostnímu a valenčnímu pásu. Vzhledem k tomu, že řada měření hlubokých hladin v CdTe a CdZnTe ukazuje na přítomnost jen několika dominujících hladin v zakázaném pásu [91, 116], jeví se Roseho model jako nereálný. Proto jsme hledali alternativní vysvětlení sublineárního charakteru lux-ampérových charakteristik. Tento model založený na stínění přiloženého vnějšího elektrického pole vlivem prostorového náboje akumulovaného na hlubokých hladinách byl publikován v [85] a je diskutován níže.

Předpokládejme, že Rentgenovo nebo gama záření dopadá na detektor a každý foton generuje skrze fotoelektrický jev v materiálu volné nosiče náboje. V ideálním případě všechny takové volné nosiče doputují v elektrickém poli až ke kontaktům. V reálném případě je transport nosičů ovlivněn materiálovými defekty působícími jako záchytná a rekombinační centra. Obdobná situace nastává, pokud dopadající světelné záření má energii jen o málo větší, než je energie zakázaného pásu. V takovém případě pod osvětlenou katodou dochází ke generaci jednoho elektron-děrového páru na každý absorbovaný foton.



Obr. 5.1-3 Schéma procesu polarizace vzorku vlivem akumulace náboje na hluboké hladině v případě negativního přiloženého napětí

Krátce po osvícení vzorku dochází vlivem elektrického pole k driftu fotogenerovaných elektronů směrem ke katodě. Elektrony jsou v závislosti na parametrech hlubokých hladin zachytávány na těchto hladinách a výsledkem je tvorba oblasti prostorového náboje mezi místem generace a zadním kontaktem (anodou). Tento prostorový náboj ovlivňuje průběh vnitřního elektrického pole, kdy namísto homogenního pole ve všech místech vzorku dochází k jeho modifikaci. Typický průběh elektrického pole, pro případ záporného stínícího náboje (záchyt driftujících elektronů na hlubokých hladinách), je uveden v grafu 5.1-4. Jedná se o simulaci pro model s jednou hlubokou hladinou uprostřed zakázaného pásu (N_7 =1-3x10¹¹ cm⁻³, σ_n =5x10⁻¹³ cm², σ_p =3x10⁻¹⁴ cm², E_7 =0.5 E_g) pro fotonový tok Φ =1x10¹⁴ cm⁻²s⁻¹. Je zřejmé, že s narůstajícím fotonovým tokem dochází ke zvýšení akumulace zachycených

driftujících fotoelektronů na hluboké hladině. To se projeví postupným poklesem absolutní hodnoty elektrického pole pod katodou.



Průběh elektrického pole ve vzorku v případě záporného stínícího náboje

Průběh simulovaných lux-ampérových charakteristik v závislosti na koncentraci hluboké hladiny s výše uvedenými parametry je uveden na grafu 5.1-5. Patrné je, že s rostoucí koncentrací hluboké hladiny dochází při konstantním osvětlení rovněž ke zvýšení akumulace záporného elektrického náboje a stínění. To se projeví v experimentu pozorovaným snížení směrnice α .



Obr. 5.1-5 *Průběh simulovaných lux-ampérových charakteristik v závislosti na koncentraci hluboké hladiny*

Jak je vidět z grafu 5.1-4, tak pro vyšší intenzity osvětlení platí, že těsně pod katodou se vlivem stínění formuje oblast s výrazně slabším efektivním elektrickým polem. Vliv elektrického pole na drift nábojů tu tedy slábne a v extrémním případě může být dominantním mechanizmem pohybu difuze. Vzhledem k tomu, že se při generaci nosičů nadgapovým zářením v této oblasti nachází vysoká koncentrace fotogenerovaných elektronů a děr dochází následně ke značné ztrátě těchto nosičů náboje rekombinací. To se pak projeví poklesem celkového fotoproudu v porovnání s případem bez prostorového náboje. Naopak na nosiče, které se z této oblasti přesunou blíže k anodě, začíná působit vliv přiloženého napětí. Elektrony jsou urychlovány, a pokud nejsou zachyceny na hladině nebo nerekombinují s děrami ve valenčním pásu, doputují až k anodě. Následně je v rámci zachování elektrické neutrality z přední katody emitován další elektron. Jak bylo zmíněno, tvorba prostorového náboje se projevuje výrazněji u dopadajícího záření o energii vyšší než E_g , pro záření o energii menší než E_g dochází k homogennímu osvětlení celého vzorku a tedy homogenní generaci nábojů. Vliv polarizace je v takovém případě výrazně slabší.

Uvedený rozbor chování nábojů ve vzorku může být podrobněji osvětlen pomocí námi získaných experimentálních výsledků z grafu 5.1-2. Na vzorku č. S01-AC22, kvalitativně odpovídající detektoru, byla změřena směrnice lux-ampérových charakteristik až 0.8, což odpovídá případu s malým prostorovým nábojem. Přiložené elektrické pole je tedy minimálně stíněné. Naopak vzorky S05-CZ27 a S10-SR21E3 mají velice podobné lux-ampérové charakteristiky a směrnici výrazně nižší než 0.6 i při přiloženém napětí 100 V. Chlórem dopovaný vzorek S07-F3426B3 vykazuje směrnice dokonce nižší než 0.3. Takový výsledek je možno vysvětlit na základě výrazně kratší doby záchytu τ_t nosičů na pasťových a rekombinačních centrech v těchto vzorcích. Aby mohlo být množství náboje na hlubokých hladinách kvantifikováno je nutno mít spektroskopické informace o jednotlivých hladinách získaných např. z experimentů TEES nebo PICTS. Tato problematika je diskutována podrobněji v kapitole 5.2.

Na základě numerické modelování postaveného na znalosti energií a záchytných koeficientech hlubokých hladin, a řešení Poissonovy (32) a drift-difúzní (28) rovnice je možno konstatovat, že prostorový náboj akumulovaný na hlubokých hladinách způsobuje polarizaci vzorku a zhoršuje provozní vlastnosti polovodičového detektoru. Růst hodnoty směrnice lux-ampérových charakteristik, při rostoucím přiloženém napětí na kontaktech, může být vysvětlen zlepšením sběru nosičů náboje v důsledku poklesu pravděpodobnosti záchytu a následné akumulace nábojů na těchto hladinách.

Uvedený model byl také zkoumán z pohledu čistoty výchozích surovin určených k růstu krystalů (Cd, Te). Dva krystaly CdTe:In (vzorky S10-SR21E3 a S05-CZ27) byly připraveny ze surovin o čistotě 6N pocházejících z Ústavu kovů (Panenské Břežany, ČR), zatímco krystal č. S04-B39N3 byl připraven z materiálu čistoty 6N původem od společnosti Acrorad (Japonsko). Výsledek GDMS analýzy je prezentován v tabulce 11 na straně 49. Nižší obsah cizích příměsí působících jako akceptory (Na, Mg, Fe) je možno pozorovat v krystalu připraveném ze surovin společnosti Acrorad. Výrazně nižší hodnota koncentrace In v tomto případě odpovídala hodnotě nutné ke kompenzaci mělkých pastí z těchto příměsí. Koncentrace hlubokých hladin zajišťující lokalizaci Fermiho energie ve středu zakázaného pásu proto může být také menší. Směrnice α jasně ukazuje tento rozdíl (α ~0.65 u krystalu č. 1,2 a α ~0.75 u krystalu č. 3).

Krystal č. 4, dopovaný Cl, který byl rychle zchlazen na pokojovou teplotu ihned po ztuhnutí, vykazuje výrazně nižší hodnotu směrnice $\alpha \sim 0.3$ při 100 V oproti ostatním vzorkům. Možným vysvětlením je, že během procesu rychlého zchlazení se bodové defekty nestačí navázat do elektricky neutrálních komplexů nebo precipitátů a působí poté jako hluboká pasťová centra akumulující elektrický náboj. To se projeví v poklesu směrnic lux-ampérových charakteristik v důsledku zvýšené míry stínění elektrického pole.

Tabulka 11 - GDMS analýza zkoumaných krystalů [111]							
	S10-	S04-		S10-	S04-		
	SR21E3	B39N3		SR21E3	B39N3		
	In	In		In	In		
	dopované	dopované		dopované	dopované		
Li	<2	<1.1	Ni	2	7		
В	50	<5	Cu	13	8		
Na	200	<1	Zn	170	450		
Mg	90	1.3	Ge	<8	<8		
Al	22	12	As	<300	<140		
Si	13	<5	Se	<6	<6		
Р	4	2	Br	<6	<7		
S	160	80	Ag	<12	<15		
Κ	<4	<5	In	1600	20		
Ca	<10	<10	Sn	<17	<20		
V	< 0.2	<2	Sb	<16	<15		
Cr	2	<15	Hg	<2	<5		
Mn	<15	<25	T1	< 0.2	<1		
Fe	30	< 0.2	Pb	< 0.3	< 0.2		
Со	< 0.2	<0.3	Bi	< 0.3	<0.4		

Na několika vzorcích byly hodnoty směrnic lux-ampérových charakteristik porovnány s hodnotami součinu $\mu \tau_n$ pro elektrony měřeného alfa spektroskopií. Výsledky porovnání jsou zobrazeny v grafu 5.1.6. Zde je potvrzení, že hodnoty směrnic rostou s rostoucí hodnotou součinu $\mu \tau_n$, tedy vzorky s dobrým sběrem náboje jsou ty, jež vykazují vysoké hodnoty směrnic a nejmenší polarizaci.

Tato shoda není překvapující vzhledem k podobným podmínkám obou experimentů. Jak alfa částice, tak fotony vlnové délce 633 nm z He-Ne laseru jsou absorbovány v malé hloubce pod povrchem, tedy velmi blízko katodě. Generované náboje poté vzorkem driftují přibližně stejnou vzdálenost, než jsou zachyceny na hlubokých hladinách a formují prostorový náboj. Korelace těchto hodnot je proto předvídatelná.



Vzájemná relace mezi směrnicemi lux-ampérové charakteristiky a součinu μτpro elektrony. Součin μτbyl získán modelováním V-A charakteristik Hechtovou relací.

Měření směrnic lux-ampérových při pokojové teplotě tedy může posloužit jako jednoduchá kvalitativní metoda pro určení míry polarizace vzorku (prostorového náboje ležícího na hlubokých hladinách) a jednoduchému stanovení kvality jednotlivých vzorků. Hodnota této směrnice je přitom konstantní v širokém pásu intenzit dopadajícího záření což umožňuje spolehlivé porovnání jednotlivých vzorků s různou propustností kontaktů. K určité saturaci dochází teprve u vysokých toků fotonů.

Platnost tohoto závěru učiněného v první fázi výzkumu bude v části 5.6 na základě podrobného rozboru výsledků mapování vymezena na třídu vzorků, v nichž mají hluboké hladiny převážně pasťový charakter a nedochází k intenzivní rekombinaci nosičů.

5.2 Stanovení koncentrace hlubokých hladin

Na základě předchozích měření lux-ampérových charakteristik a spektroskopické charakterizace hlubokých hladin metodou TEES, jsme vyvinuli metodiku pro odhad koncentrace hlubokých hladin v semiizolačním CdTe. Výsledky byly publikovány a detailně diskutovány v [117]. Tato metoda je založena na numerické aproximaci série lux-ampérových charakteristik měřených pro různá přiložená napětí na základě dvouhladinového modelu, kdy jako vstupní data jsou použity údaje z měření spektroskopie hlubokých hladin metodou TEES.

Přehled hladin v II-VI polovodičích s širokým zakázaným pásem byl proveden např. Neumarkem [118], nebo skupinou A.Cavallini [19]. Chování hluboké hladiny uprostřed zakázaného pásu velmi závisí na obsazenosti hladin dané Fermi-Diracovou statistikou. Pokud se hluboká hladina nachází v blízkosti Fermiho energie, tak i malý posun Fermiho energie může způsobit změnu znaménka zachytávaných nábojů. To

bylo ukázáno na případu CdTe:Sn pomocí metody TEES [92]. Hluboké hladiny vzdálené několik *kT* od Fermiho hladiny jsou buďto téměř nezaplněné elektrony, nebo naopak téměř zcela zaplněné a chovají se jako elektronové nebo děrové pasti.

Analyzovány byly krystaly dopované In (chovající se jako mělký donor), a dále krystaly dopované Sn a Ge s hlubokými hladinami v blízkosti středu zakázaného pásu. Krystaly byly připraveny v laboratoři FÚUK metodou chlazení ve vertikálním gradientu (vertical gradient freezing method - VGF). Přibližná koncentrace dopantů byla měřena pomocí hmotnostní spektroskopie (GDMS). Koncentrace In v CdTe:In byla 5x10¹⁶ cm⁻³, koncentrace Sn a Cl v CdTe:Sn a CdTe:Cl byla přibližně 10¹⁶ cm⁻³.

Numerické modelování bylo provedeno na základě popisu pomocí drift-difúzní a Poissonovy rovnice a dvouhodinového modelu s pastmi pro elektrony a díry.

5.2.1 CdTe dopované In

Vzorky, ze dvou různých krystalů byly charakterizovány metodou TEES a měřením směrnic lux-ampérových charakteristik při pokojové teplotě. Elektrický odpor byl měřen bezkontaktní metodou Corema. Přehled energií hladin a jejich záchytných průřezů pro tyto a další vzorky, získaných metodou TEES, je uveden v tabulce 12.

Vzorek	Dopant	Měrný odpor (Ω.cm) 300K	Energie (eV), typ záchytný- průřez. (cm ²)			
S05-	In	3x10 ⁹	0.26, e	0.40, e	0.63, e	0.87,h
CZ27			$9x10^{-15}$	$3x10^{-13}$	$9x10^{-12}$	7×10^{-14}
S04-	In	$2x10^{9}$		0.38,e		
B39N3				$3x10^{-13}$		
S08-	Sn	5x10 ⁸	0.27, h	0.36, e		0.73,e
F35K1			5×10^{-15}	$3x10^{-15}$		$2x10^{-14}$
S11-	Ge	$2x10^{9}$				0.77,e
VGH03						$3x10^{-13}$

Tabulka 12: Parametry hladin vzorků studovaných modelování a charakterizovaných metodou TEES [117]

e – elektronová past h – děrová past

Lux-ampérové charakteristiky změřené na vzorku CdTe:In (S05-CZ27) jsou zobrazeny na grafu 5.2.1. Měřená data vykazují sublineární charakteristiku se směrnicí mezi 0.6-0.65. Pomocí metody TEES bylo na vzorku nalezeno několik hlubokých hladin uvedených výše (Tabulka 12). Tři z nich se chovají jako pasti pro elektrony (E=0.25-0.63eV) a jedna z nich ve středu zakázaného pásu jako děrová past. Vzhledem k tomu, že největší vliv na akumulaci náboje mají hluboké hladiny v okolí středu zakázaného pásu, z nichž je termální reemise málo pravděpodobná, byly jako pasti pro fitování pomocí dvouhladinového modelu vybrány nejhlubší elektronová pas E_c =0.63 eV mající zároveň nejvyšší záchytný koeficient (~9x10⁻¹²cm²) a děrová pas blízko středu zakázaného pásu.



Obr. 5.2-1 *Směrnice lux-ampérových charakteristik na vzorku CdTe:In (S05-CZ27)*

Na grafu 5.2.-1 jsou plnými čarami zobrazena teoreticky modelovaná data na základě dvouhodinového modelu. V tomto případě je patrný velmi dobrý souhlas experimentálních a teoretických průběhů. Zároveň byla testována také citlivost teoretického modelu na vstupní fitovací parametr, hodnotu koncentrace hluboké hladiny. Na následujících grafech 5.2-2 a 5.2-3 jsou zobrazena experimentální data a teoretická data pro různé hodnoty koncentrace hlubokých hladin.



Citlivost fitu na koncentraci hluboké hladiny (E_c -0.4 E_G) je demonstrována na grafu 5.2-2. Koncentrace hluboké hladiny se v tomto případě měnila v rozmezí 3-6x10¹¹ cm⁻³, ostatní parametry hlubokých hladin a parametry vzorku zůstávají konstantní. Pro koncentraci 3.5x10¹¹ cm⁻³ je dosaženo nejlepšího souhlasu mezi experimentem a teorií. Již s malou změnou koncentrace lze pozorovat významnou změnu v hodnotě fotoproudu a změnu sklonu směrnice lux-ampérové charakteristiky.

Na grafu 5.2-3 je zobrazena závislost lux-ampérové charakteristiky na koncentraci druhé hluboké hladiny blízko středu zakázaného pásu (E_c -0.55 E_g). Koncentrace se měnila v rozmezí 1-5x10¹¹ cm⁻³, přičemž optimální hodnota koncentrace byla blízko 3x10¹¹ cm⁻³. Je zřejmé, že citlivost fitu na změnu koncentrace je přitom vysoká. Pokles koncentrace hluboké hladiny na 1x10¹¹ cm⁻³ vede k výraznému růstu fotoproudu, zatímco směrnice α zůstává vysoká. Zvýšení koncentrace na 3x10¹¹ cm⁻³ vede k poklesu fotoproudu i k poklesu směrnice.

Z obou grafů tedy plyne, že změna sklonu směrnice odpovídá situaci, kdy hluboká hladina začíná akumulovat takové množství prostorového náboje, které je dostatečné ke změně průběhu efektivního elektrického pole ve vzorku. Sublineární charakter lux-ampérových charakteristik je tedy primárně dán stíněním prostorového náboje lokalizovaným na hlubokých hladinách.

Lux-ampérové charakteristiky na vzorku CdTe (S04-B39N3) dopovaném také In, ovšem z jiného krystalu, jsou vidět na grafu 5.2-4. Všechny charakteristiky jsou sublineární se směrnicí od 0.55 pro 100-200 V.cm⁻¹ do 0.61 při 1000 V.cm⁻¹. To jsou přibližně stejné hodnoty jako u předchozího vzorku, hodnoty fotoproudu jsou ovšem asi 2x větší. Pomocí TEES se podařilo identifikovat pouze jednu hladinu o energii ~0.4 eV, nebyla identifikována žádná hluboká hladina odpovědná za lokalizaci Fermiho energie. Její přítomnost ovšem nelze vyloučit, protože emise z hladin ležících poblíž středu zakázaného pásu nemusí být v důsledku tepelné aktivace vlastních nosičů v metodě TEES pozorovatelná.



Obr. 5.2-4 Směrnice lux-ampérových charakteristik na vzorku CdTe:In (S04-B39N3)

Experimentální data na tomto vzorku nebylo možno na základě pouze jedné hladiny úspěšně aproximovat. Proto jsme přidali předpoklad další hluboké hladiny uprostřed zakázaného pásu, v takovém případě bylo dosaženo dobrého souladu experimentu a teoretické aproximace. Parametry fitu jsou uvedeny v tabulce 12. Koncentrace hlubokých hladin jsou přitom velmi malé (N_1 =5x10¹¹ cm⁻³, N_2 =4x10¹¹ cm⁻³) a řádově shodné s případem na vzorku CdTe:In (S05-CZ27).

5.2.2 CdTe dopované Sn a Ge

Vzorky s hlubokými hladinami vnášenými dopanty Sn a Ge jsou diskutovány v této kapitole. Vzorky byly opět komplexně zkoumány pomocí několika metod: spektroskopické TEES, měření fotovodivosti a lux-ampérových charakteristik. Data byla následně modelována [117]. Na grafu 5.2.5 je zobrazeno spektrum TEES vzorku CdTe dopovaného Sn pro tři různé rychlosti ohřevu. Byly identifikovány dvě mělké děrové pasti (1-2) a jedna mělká (3) a jedna hluboká elektronová past (4). Výpočet parametrů pastí byl proveden pomocí metody variace rychlosti ohřevu (Variable heating rate method) [119]. Detail spektra pro nízké teploty je uveden v grafu 5.2.6.

Nejintenzivnější maximum odpovídá emisi elektronů z elektronové pasti s velkým záchytným průřezem pro elektrony ($\sigma_n \sim 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$) v blízkosti středu zakázaného pásu. U této hladiny bylo na základě posunu Fermiho energie v krystalu také zjištěno, že se chová také jako past pro díry se záchytným průřezem $\sigma_p \sim 1 \times 10^{-13}$. Pro tuto hladinu, jež je dominantní TEES spektru jsou tedy známy oba záchytné průřezy.



Výsledky fotovodivostního měření lux-ampérových charakteristik a různá přiložená napětí na vzorku dopovaného Sn jsou zobrazeny v grafu 5.2-7. Všechny charakteristiky jsou sublineární s velmi malými směrnicemi 0.21-0.24, plné čary jsou přitom výsledky numerických simulací s parametry hlubokých hladin uvedenými v tabulce 12. Pro stejné vstupní parametry simulace se přitom podařilo velmi dobře modelovat lux-ampérové závislosti pro všechna tři napětí. Z modelování poté vyplývá, že koncentrace dvou identifikovaných hlubokých hladin je 1.4×10^{11} cm⁻³ pro hladinu uprostřed zakázaného pásu a $\sim 1 \times 10^{12}$ cm⁻³ pro elektronovou past $\sim 0.28 E_G$ od vodivostního pásu.



Obr. 5.2-7 *Směrnice lux-ampérových charakteristik na vzorku CdTe:Sn (S08-F35K1)*

Výsledky měření a odpovídající numerické fity na vzorku dopovaném Ge jsou zobrazeny na grafu 5.2.8. Vstupní parametry pro numerické modelování jsou uvedeny v tabulce 13. Také na tomto vzorku se numericky modelovaná data velmi dobře shodují s experimentem. Koncentrace hlubokých hladin použitých ve fitu je 3.5×10^{11} cm⁻³ pro hladinu 0.41 E_G a 4×10^{11} cm⁻³ pro hlubokou hladinu 0.55 E_G.



Obr. 5.2-8 *Směrnice lux-ampérových charakteristik na vzorku CdTe:Ge (S11-VGH2003)*

Souhrnné informace pro všechny matematicky modelované vzorky při přiloženém elektrickém napětí 50V jsou diskutovány níže a zobrazeny na obr. 5.2.9. Hodnota směrnic lux-ampérových charakteristik se pohybovala v rozmezí 0.2-0.7, přičemž hodnota fotoproudu mezi jednotlivými vzorky se měnila v rozmezí dvou řádů.

U vzorku s nejvyšší hodnotou fotoproudu se přitom hodnota směrnice α pohybovala nejníže. To, že není žádná jednoduchá souvislost mezi velikostí fotoproudu a hodnotou α není tolik překvapivé. Ve vzorcích s hlubokými hladinami převážně rekombinačního charakteru nedochází k akumulaci prostorového náboje. Směrnice α tedy může být blízká jedné, ale fotoproud je v důsledku rekombinace malý. Ve vzorcích s hladinami pasťového charakteru se náboj akumuluje, dochází ke stínění elektrického pole s rostoucím osvětlením (malé α). Celková rekombinace přes hluboké hladiny je ale menší než ve vzorcích s rekombinačními hladinami. Proto může být fotoproud relativně velký a směrnice α malá.



Obr. 5.2-9

Souhrn experimentálních a teoretických výsledků měření Lux-Ampérových charakteristik na studovaných vzorcích pro přiložené elektrické pole 500V.cm⁻¹

Experimentálně získaná data se tedy podařilo numericky simulovat na všech čtyřech studovaných vzorcích. Koncentrace hlubokých hladin se přitom pohybovala na velmi podobných hodnotách (~10¹¹-1x10¹² cm⁻³). To je vzhledem k různému charakteru dopantů Sn, Ge (hluboké hladiny) a In (mělké donory) poměrně zajímavé. Ukazuje se, že většina atomů dopantů Sn a Ge není zřejmě elektricky aktivní. Zatímco koncentrace zjištěné metodou GDMS jsou řádově 10¹⁶ cm⁻³, hluboké hladiny jim příslušející mají koncentrace o čtyři řády nižší.

I malá změna v parametrech hladin a polohy Fermiho energie v oblasti středu zakázaného pásu může způsobit silnou změnu v poměru záchytu a rekombinace. Ve výsledku poté můžeme pozorovat velký rozsah hodnot absolutních hodnot generovaného fotoproudu i směrnic lux-ampérových charakteristik. Například u vzorku dopovaného In (S05-CZ27) je celkový fotoproud o jeden řád vyšší oproti vzorku dopovaném Ge (S11-VGH2003), zatímco jediným rozdílem ve fitovacích parametrech je jednořádová změna ve velikosti záchytného koeficientu pro díry u hluboké hladiny 0.48 E_g od vodivostního pásu. Pozorovaná koncentrace hlubokých hladin je ve velmi dobré shodě s daty publikovanými Jahnkem (1999) v [120], kde z časové závislosti vybíjecího proudu po pulzním ozáření Rentgenovým zářením byly identifikovány hladiny o energii 0.6-0.7 eV (0.4 Eg) a koncentracích 10^{11} - 10^{13} cm⁻³.

Tyto výsledky jsou v souladu s vysvětlením akumulace prostorového náboje v případě CdZnTe detektorů vystavených vysokému toku fotonů, kde se koncentrace hluboký hladin při numerickém modelování pohybovala v rozmezí 10¹¹-10¹² cm⁻³ [121].

Tabulka 13 shrnuje vstupní parametry energií a záchytných průřezů hladin získaným metodou TEES a koncentrace hlubokých hladin získané na základě numerického modelování experimentálních dat získaných fotovodivostní metodou, tedy fitování lux-ampérových charakteristik.

Vzorek	E_1	σ_{1n} [cm ²]	σ_{1p} [cm ²]	N ₁ [cm ⁻³]	E_2	σ_{2n} [cm ²]	σ_{2p} [cm ²]	N ₂ [cm ⁻³]	E_{F}
S05-	$0.4E_g$	3×10 ⁻¹²	1×10^{-16}	3×10^{11}	0.55Eg	1×10 ⁻¹⁶	2×10^{-14}	4×10^{11}	$0.47E_g$
CZ27	_				_				-
S04-	0.25Eg	2×10 ⁻¹³	1×10 ⁻¹⁵	5×10^{11}	$0.47E_g$	6×10 ⁻¹⁷	1×10^{-14}	4×10^{11}	$0.47E_g$
B39N3	U				U				U
S08-	$0.28E_g$	2×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻¹⁶	1×10^{12}	$0.58E_g$	2×10 ⁻¹⁴	1×10^{-13}	1.4×10^{11}	$0.58E_g$
F35K1	Ū				Ū				Ū.
S11-	$0.41E_g$	3×10 ⁻¹²	1×10 ⁻¹⁶	3.5×10^{11}	0.55Eg	1×10 ⁻¹⁶	4×10 ⁻¹³	4×10^{11}	$0.48E_g$
VGH03	0				U)

Tabulka 13: Parametry fitů pro dvouhladinový model [117]

5.3 Vliv prostorového náboje na spektrální závislost fotovodivosti a posun maxima fotoproudu

Vliv polarizace a stínění elektrického pole prostorovým nábojem akumulovaným na hlubokých hladinách na spektrální závislost fotoproudu byl shrnut v našich publikacích [85, 122] a částečně v [35]. K vysvětlení byl opět použit model polarizace vzorku vlivem prostorového náboje lokalizovaného na hlubokých elektronových pastech.

5.3.1 Chování spekter fotoproudu za pokojové teploty

Maximum fotoproudu vzniká vlivem rekombinace volných nosičů na povrchu, což se více projeví u vyšších energií záření, kdy jsou nosiče generovány blíže povrchu. Od určité energie záření tedy absolutní hodnota fotoproudu klesá. U spektrálních závislostí fotoproudu měřených při pokojové teplotě jsme pozorovali posun maximální hodnoty fotoproudu k vyšším energiím záření s rostoucím přiloženým napětím a to v obou polaritách přiloženého napětí (obr. 5.3-1). Tento jev je výraznější v případě, kdy je na zadním kontaktu kladný pól. Jev posunu maxima fotoproudu s přiloženým elektrickým napětím nebyl dříve v literatuře diskutován. Pokusili jsme se tento jev vysvětlit na základě modelu popisujícího polarizaci vzorku, tedy stejným efektem, který způsobuje již diskutovanou sublineární závislost lux-ampérových charakteristik.

Zjednodušeně lze popsat toto chování popsat tak, že při zvyšování přiloženého napětí dochází k postupnému slábnutí vlivu lokalizovaného prostorového náboje, až do stavu kdy spektrální závislost nabývá tvaru jako v případě úplné absence polarizace.



Obr. 5.3-1 Fotovodivostní spektra s posunem maxima fotoproudu s přiloženým napětím na vzorku S05-CZ27

Modelování získaných spektrálních závislostí na vzorku (S05-CZ27) pomocí driftdifúzní a Poissonovy rovnice jsme provedli na základě jednoduchého jednohladinového modelu. Hladina o koncentraci $N_T \sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ a záchytnými průřezy $\sigma_n = 10^{-15} \text{ cm}^2$ a $\sigma_\rho = 10^{-14} \text{ cm}^2$ byla situována uprostřed zakázaného pásu E=E_G/2. Tyto hodnoty vycházejí z článku publikovaného Takebem [97] v roce 1982, a jsou pouze mírně upraveny, aby byla dosažena lepší shoda mezi experimentální a teoretickou hodnotou posunu maxima fotoproudu. Výsledky modelování pro výše uvedené parametry jsou zobrazeny na následujícím grafu 5.3-2. Obdobně jako na experimentálních datech (obr. 5.3-1) je posun maxima fotoproudu k vyšším energiím s rostoucím přiloženým napětím jasně zřetelný.

Podrobná numerická simulace průběhu efektivního elektrického pole ve vzorku pro absorpční koeficient α =100 cm⁻¹ (E=1.467eV) a přiložené napětí U₀=3-60V (elektrické pole 30-600 V.cm⁻¹) je zobrazena na grafu 5.3-3. Je zjevné, že se snižujícím se přiloženým napětím se elektrické pole v části vzorku výrazně zeslabuje, což vede k pozorovanému poklesu hustoty fotoproudu.

Kvalitativně lze tedy posun maxima vysvětlit relativním snížením vlivu stínění s rostoucím přiloženým elektrickým napětím Za vysokého napětí je doba driftu nosičů náboje krátká, pravděpodobnost záchytu nosičů na pastech daná dobou záchytu je malá. V ideálním případě dochází k úplnému sběru náboje a stínění je nulové. S poklesem přiloženého napětí dochází k postupné akumulaci náboje na pastech vedoucí k deformaci vnitřního elektrického pole. V důsledku zeslabení elektrického pole v části vzorku dochází v tomto případě ke zvýšené rekombinaci nosičů v oblasti zeslabení elektrického pole. S klesajícím přiloženým napětím se v důsledku narůstající deformace elektrického pole pod katodou (obr. 5.3-1) zvyšuje ztráta nábojů rekombinací. To vede k posunu maxima k nižším energiím. Jedná se o podobný posun, který by bylo možno pozorovat na vzorcích s různou povrchovou rekombinací (při stejném přiloženém napětí). Rozdíl mezi polohou fotovodivostního maxima v obou polaritách může být vysvětlen velkým rozdílem v hodnotách záchytných průřezů pro elektrony a díry. V případě děrového transportu (negativní pól na zadním kontaktu), tedy dochází k výraznější polarizaci vzorku z důvodu vyšších záchytných průřezů pro díry než pro elektrony.



Obr. 5.3-2

Teoretická simulace spektrální závislosti fotoproudu na modelu s jednou hlubokou hladinou $(N_T \sim 2x10^{11} \text{ cm}^{-3}, \sigma_n = 10^{-15} \text{ cm}^2, \sigma_p = 10^{-14} \text{ cm}^2, E_t = 0.5Eg, E_F = 0.5Eg, T = 300K)$ [87]



Obr. 5.3-3 Teoretická simulace průběhu efektivního elektrického pole v příčném rozměru vzorku pro energii 1.467eV – kladná napětí

Obě simulace ukazují na zeslabení efektivního elektrického pole vlivem stínění prostorovým nábojem akumulovaným na hlubokých hladinách a na to, že vliv stínění je výraznější v případě kladného elektrického pole.



Obr. 5.3-4 Teoretická simulace průběhu efektivního elektrického pole v příčném rozměru vzorku pro energii 1.467eV – záporná napětí

Další typ spekter fotovodivosti je zobrazen na grafech 5.3-5 a 5.3-6. Snadno odlišitelné jsou dvě oddělená maxima. První maximum může přímo identifikovat hlubokou hladinu o energii 1.46 eV (resp. 1.44 eV) od vodivostního nebo valenčního pásu, druhé maximum odpovídá mezipásovému přechodu diskutovanému výše. Původ minima mezi oběmi maximy můžeme přisoudit absorpci záření na lokální fluktuaci potenciálu pod zakázaným pásem, což bude diskutováno níže.



5.3.2 Průběh spekter fotoproudu za nízké teploty 10K

Spektra fotoproudu pro shodné vzorky byla měřena také při teplotě 10K a to při obou polaritách elektrického pole. Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázcích 5.3-7 a 5.3-8. Je zde patrný posuv maxima fotoproudu k nižším energiím s rostoucím elektrickým polem. Toto chování je přitom opačné oproti chování při pokojové teplotě.

Navržený model stínění elektrického pole prostorovým nábojem uplatnitelný za pokojové teploty nemůže toto chování vysvětlit. Akumulace prostorového náboje by měla být při nízké teplotě výrazně intenzivnější vlivem poklesu termální reexcitace nosičů zpět do vodivostního a valenčního pásu. Proto musí existovat jiný jev, který převáží nad stíněním elektrického pole, který je zodpovědný za posuv maxima fotoproudu k nižším energiím.



Pozorovaný posun maxima spekter fotoproudu k nižším energiím při teplotě 10K je možné vysvětlit na základě naklápění zakázaného pásu v elektrickém poli. V takovém případě dochází ke zvýšení pravděpodobnosti uvolnění nosiče z potenciálového minima, vznikajících v materiálu vlivem různých fluktuací pásů.

Tento efekt je přitom silnější, pokud je osvětlený celý objem vzorku, tedy pro nižší absorpční koeficienty. Ve výsledku můžeme pozorovat posun maxima fotoproudu k nižším absorpčním koeficientům. Model uvolňování volných nosičů v přiloženém elektrickém poli je zobrazen na obrázcích 5.3-9 a 5.3-10 (osa-x zde reprezentuje prostorovou souřadnici), vysvětlení tohoto modelu bylo také publikováno v [87].



Na vzorku S05-CZ27 (obr. 5.3-7) při přiloženém napětí U=0.1 V a energii fotonů 1.585eV můžeme pozorovat lokální minimum v hodnotě fotoproudu. Toto minimum může být vysvětleno absorpcí záření na volných excitonech. Energie volných excitonů totiž při 4.2 K odpovídá 1.596 eV. Měření přitom byla provedena při teplotě 10K, reálná teplota vzorku proto při ozáření laserem mohla být mezi 20-30 K. Tím může být vysvětlen posun v energii volných excitonů k 1.585 eV vlivem teplotní závislosti zakázaného pásu CdTe [63].

Přítomnost charakteristického minima odpovídající volnému excitonu ukazuje na dobrou krystalografickou kvalitu studovaných vzorků. Minimum ve spektrální závislosti fotoproudu u 1.585 eV (obr. 5.3-7), zmizí ve chvíli kdy, je přiloženo vyšší elektrické pole. To odpovídá zániku elektron-děrového páru pod vlivem elektrického pole.

Další minimum fotoproudu (dip) je možno vidět u energie 1.558 eV na vzorku S05-CZ27 (obr. 5.3-7) a u 1.549 eV na vzorku S10-SR21E3 (obr. 5.3-8). Jejich tvar se nemění se změnou elektrického pole a prakticky se nemění ani jejich pozice. Toto minimum může být vytvořeno absorpcí záření na lokalizovaných stavech 30-40 meV od energie zakázaného pásu. Přiložené elektrické pole je ovšem stále příliš malé na to aby mohlo způsobit uvolnění nosičů z potenciálového minima. Zvyšování teploty způsobí, že energie lokalizovaných stavů začíná být srovnatelná s kT. Minimum je méně výrazné a posunuje se k nižším energiím vlivem teplotní závislosti zakázaného pásu. Výsledky a teoretické vysvětlení byly publikovány v [87].

5.4 Stanovení součinu $\mu\tau$ pro elektrony kontaktní metodou

Stanovení součinu $\mu \tau_n$ na základě měření fotovodivosti a popisu tohoto chování pomocí Hechtovy relace bylo třeba nejdříve porovnat s jinou standardní metodou. K běžně používaným patří např. stanovení $\mu \tau_n$ pomocí alfa spektroskopie. Výsledky měření součinu $\mu \tau_n$ získaným alfa spektroskopií v laboratoři FMF na univerzitě ve Freiburgu jsou uvedeny v následující tabulce.

Popis parametru	Hodnota $\mu \tau_n$ [cm ² .V ⁻¹]
Součin - $\mu \tau_n$	$1.1 \times 10^{-3} + -2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$
Pohyblivost μ_n	$9.2x10^2 + 6x10^1 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$
Součin - $\mu \tau_p$	$7.4x10^{-6}$ +/- $4x10^{-7}$ cm ² /V
Pohyblivost μ_p	$2.2x10^{1}$ +/- $1x10^{0}$ cm ² /(V.s)

Tabulka 14: Výsledky měření součinu $\mu \tau_n$ pomocí alfa spektroskopie na vzorku S03-B39N3A

Na dalším vzorku S03-B39N3B ze stejné části krystalu vzorku bylo provedeno měření V-A charakteristik pro různé parametry dopadajícího záření. Metoda principiálně vyžaduje nízké intenzity osvětlení a generaci nosičů dostatečně daleko od předního kontaktu, kde transport nosičů není výrazně ovlivněn stavy na povrchu vzorku. V následujícím grafu 5.4-1 jsou zobrazeny V-A charakteristiky pro intenzitu $5x10^{12}$ fotonů.s⁻¹.cm⁻² (0.4 µW) a dvě vlnové délky dopadajícího záření a rychlost povrchové rekombinace s=1x10⁴ cm.s⁻¹.



Obr. 5.4-1 Normalizovaný průběh V-A charakteristik pro různé parametry osvětlení a odpovídající hodnoty $\mu \tau_n$ na vzorku S04-B39N3B

Graf ukazuje možný rozptyl hodnot součinu $\mu \tau_n$ v závislosti na parametrech měření, přičemž řádová shoda jednotlivých měření je velmi dobrá. Absolutní přesnost měření součinu $\mu \tau_n$ metodou měření fotoproudu je ovšem nižší oproti měření alfa spektroskopií. Aby byly získané hodnoty spolehlivé je zároveň žádoucí ohmicita deponovaných kontaktů.

5.5 Mapování prostorových vlastností vzorku s ohmickými kontakty (CdZnTe)

CdZnTe představuje jeden z nejperspektivnějších materiálů pro pixelové detektory s užitím ve zdravotnictví, bezpečnosti a nedestruktivním zobrazování. Výroba detektorů o velké aktivní ploše je nyní ovšem omezena fluktuací kvality materiálu v připravených krystalech. Proto je velmi žádoucí vyvinout nedestruktivní metodu umožňující prostorovou charakterizaci desek s cílem výběru vhodných částí krystalu použitelných pro přípravu detektoru. Jako jednou z nejvhodnějších metod se jeví fotovodivost, neboť hustota generovaného fotoproudu závisí na součinu pohyblivosti a doby života volných nosičů $\mu \tau$, charakterizující efektivitu sběru generovaného náboje v detektoru. Mapování fotovodivostních vlastností zároveň umožňuje hlouběji studovat vliv defektů na efektivitu sběru náboje.

Mapování hustoty fotoproudu bude diskutováno na dvou vzorcích, a to na komerčně zakoupeném CdTe s blokujícími kontakty od firmy Acrorad (S02-AC33), a dále na vzorku monokrystalického CdZnTe (E46B) vypěstovaném v naší laboratoři FÚUK.

Postup přípravy vzorků pro mapování byl obdobný jako v případě měření ostatních fotovodivostních technik. Krystal vzorku E46B měl průměr 10cm a výšku 5cm. K mapování byl připraven vzorek (obr. 5.5-4) vyříznutý podél osy směru růstu krystalu. Krystal byl rozřezán drátěnou pilou a následně mechanicky vyleštěny a chemicky-mechanicky v 1% roztoku Br-ethylenglykol. Zbylé nečistoty byly omyty v metanolu.

5.5.1 Charakterizace připravených kontaktů

V přípravné fázi jsme pomocí tříbodové metody testovali ohmicitu kontaktu kovpolovodič v závislosti na poloze kontaktu a v místech s různým odporem na vzorku E46B. Tříbodová metoda byla testována na kontaktech připravených napařením, u nichž se předpokládala více blokující charakteristika. Z důvodu požadavku vysoké prostorové homogenity kontaktů velikosti nad 1 cm² jsme přesto dali přednost této technice před přípravou z roztoku. Pozice kontaktů pro zapojení do tříbodové metody (obr. 4.2-4) jsou zobrazeny na mapě 5.5-1. Podkladem je profil elektrického odporu vzorku za tmy, měřený bezkontaktní metodou Corema (kapitola 4.5.2).



Rozložení kontaktů při měření tříbodovou metodou na vzorku E46B zobrazené na mapě odporu

Volt-ampérové charakteristiky za tmy pro vybrané testované kontakty 3B-K3, K4, K5 a K8, z oblastí s různým odporem, jsou vykresleny na grafu 5.5-2. Je zde vidět určitá změna sklonu V-A charakteristiky s rostoucím odporem vzorku. Výsledky testování V-A charakteristiky na kontaktu 3B-K3 pro různé intenzity osvětlení pro vlnovou délku 633 nm jsou poté zobrazeny na grafu 5.5-3. Relativně ohmický průběh V-A charakteristiky kontaktu Au-CdZnTe zde pozorujeme pro všechny intenzity dopadajícího záření. Měření voltampérových charakteristik tedy ukázala, že oblasti vzorku s vysokým odporem vykazovaly výrazně více blokující charakteristiku. Na vzorku E46B jsme proto v oblasti s nižším měrným odporem 2x10⁸ až 1x10⁹ Ω .cm⁻¹ připravili dva kontakty K1 a K2 kde V-A charakteristika vykazovala téměř ohmický charakter. Jejich vlastnosti jsou diskutovány v následující kapitole.



V-A charakteristika za tmy pro různé polohy napařeného kontaktu při teplotě 300K



Obr. 5.5-3 V-A charakteristiky na kontaktu 3BK3 pro různé intenzity osvětlení 1.96eV

Přesto je z V-A charakteristik za tmy (obr. 5.5-2) vidět, že kontakt kovpolovodič připravený napařováním nemá nikde na vzorku E46B absolutně ohmický průběh. Ke vzniku nábojové bariéry dochází i v oblasti kde hodnota odporu dosahuje řádově $10^8 \Omega$.cm⁻¹. Protože se zde usměrňující chování projevuje relativně slabě, zvolili jsme oblast testovanou kontakty 3B-K1 až 3B-K6 jako vhodnou k depozici napařeného kontaktu. Jako výrazně blokující se kontakty chovají v oblasti s měrným odporem nad $10^9 \Omega$.cm⁻¹, tedy oblast zahrnující kontakty 3B-K7 a 3B-K8. Tuto oblast jsme proto během depozice kontaktů zamaskovali, neboť vliv prostorového náboje na kontaktu kov-polovodič na transport volných nosičů by mohl převážit nad vlivem náboje akumulovaného na hlubokých hladinách v materiálu detektoru.

5.5.2 Kontrola dvojdimenzionální homogenity kontaktů E46B

Geometrie kontaktů na vzorku je vidět na fotografii měřeného vzorku (obr. 5.5-4). Pravý kontakt K1 ve tvaru písmene L zahrnoval jak oblast s nižším odporem 3 - $7x10^8 \Omega$.cm⁻¹, tak nehomogenitu s odporem až $2x10^9 \Omega$.cm⁻¹. Levý kontakt K2 byl situován v oblasti s odporem 4 - $9x10^8 \Omega$.cm⁻¹ a vysokou homogenitou elektrického odporu.



Obr. 5.5-4 *Rozložení kontaktů na vzorku E46B*

Optická transmitance deponovaných předních zlatých kontaktů byla zjištěna na základě měření rozdílu transmitance vzorku bez kontaktů a s deponovaným předním kontaktem. Zadní zlatý kontakt shodného tvaru a velikosti jako kontakt přední byl na vzorek deponován až po ukončení měření transmitance. Všechny kroky přípravy kontaktů, počínaje chemickým vyleštěním a konče depozicí zadního kontaktu z roztoku AuCl, byly provedeny během jednoho dne, aby došlo k minimalizaci možnosti vzniku povrchové pasivované vrstvy ovlivňující transport nosičů na povrchu. Vzorek E46B byl tedy kontakty rozdělen na dvě oblasti, nacházející se v části krystalu s nižším odporem a vykazující kvazi-lineární elektrické chování s odchylkou do 10 procent od ideálního průběhu.



Obr. 5.5-5 *Pozice sondy při měření transmitance kontaktů K1 a K2 na vzorku E46B*

Relativně dobrá prostorová homogenita zlatých kontaktů byla potvrzena na základě porovnání propustnosti kontaktů v různých místech zobrazených na mapě 5.5-5. Na následujících obrázcích je vidět dobrá shoda průběhu transmitance pro pozice P1 až P5 na obou kontaktech. Přesto je u velkých napařených kontaktů možno pozorovat mírný gradient rostoucí propustnosti kontaktu od místa, které bylo nad napařovací lodičkou. Na okrajích vzorku dosahuje propustnost kontaktu téměř 1.5 násobek hodnoty ve středu vzorku. Ve výsledcích mapovacích experimentů ovšem žádná závislost hodnoty fotoproudu korespondující s transmitancí kontaktu nebyla pozorována a viditelné efekty je proto možno přisuzovat vlastnostem vzorku.



Obr. 5.5-6 Transmitance kontaktu K1 v různých místech pro vlnové délky 860-1040 nm

Transmitance kontaktu K2 v různých místech pro vlnové délky 860-1040 nm

Transmitanci pro vlnovou délku 633 nm (1.96 eV) užívanou při měření luxampérových charakteristik a pro vlnovou délku 750 nm (1.653 eV) užívanou při měření součinu $\mu\tau_e$ je možno z výše uvedených měření určit na základě optických konstant [16].

Energie [eV]	Měřená Trans. K1	Teoretická Trans. K1 [t=26nm]	Měřená Trans. K2	Teoretická Trans. K2 [t=22nm]	Absorpční koeficient Au [µm ⁻¹]
1.96 (633nm)	-	0.20287	-	0.25930	61.35
1.65 (750nm)	-	0.13590	-	0.18474	76.76
1.55 (800nm)	-	0.12369	-	0.17060	80.38
1.44 (860nm)	0.13 ± 0.1	0.11612	0.19 ± 0.2	0.16172	82.81
1.41 (880nm)	0.12 ± 0.1	0.11465	0.17 ± 0.2	0.15999	83.30
1.38 (900nm)	0.11 ± 0.1	0.11305	0.16 ± 0.2	0.15810	83.84
1.31 (950nm)	0.10 ± 0.1	0.10925	0.15 ± 0.2	0.15358	85.16
1.24 (1.0µm)	0.8 ± 0.2	0.10770	0.13 ± 0.2	0.15175	85.70
1.19 (1.04µm)	0.7 ± 0.3	0.10633	0.10 ± 0.3	0.15010	86.20

Tabulka 15: Transmitance předních zlatých kontaktů na E46B

Průběh transmitance je ve velmi dobré shodě s teoretickou závislostí získanou na základě optických konstant [16]. Na základě dat transmitance kontaktu z grafů 5.5-6 a 5.5-7 je možno odhadnout tloušťku zlaté vrstvy na zhruba 26 nm na kontaktu K1 a 22 nm na kontaktu K2 [109].

5.5.3 Metody mapování fotoproudu

Mapováním fotoproudu a rozložení elektrického pole v CdZnTe na základě různých technik bylo provedeno v [71, 123]. Porovnání výsledků jednotlivých technik bylo však relativně omezené.

Cílem této práce bylo posouzení možnosti předběžné charakterizace a následného výběru vhodného materiálu pro výrobu detektorů Rentgenova a gama záření. K dispozici jsme měli dvě mapovací techniky, bezkontaktní kapacitní měření odporu COREMA a kontaktní měření fotoproudu.

Ke generaci fotoproudu jsme standardně používali záření s energií větší než E_{Gr} kdy jsou nosiče generovány blízko ozářeného povrchu a vliv polarizace vzorku se může lépe projevit. Jako zdroje záření jsme používali pevnolátkového laseru s energií 1.96 eV (633nm) s maximálním výkonem 25 mW. Po průchodu optickou cestou a skrze semitransparentní zlatý kontakt byl maximální dopadající výkon omezen přibližně na 3 mW.

Vzhledem ke kalibraci optické trasy a proměření transmitance předního kontaktu bylo možno určit tok dopadajících fotonů s chybou menší než 20 procent, sestávající se převážně z chyby určení transmitance kontaktu a jeho nehomogenity. Tato chyba je ovšem zcela systematická a nemá významný vliv na vyhodnocení výsledků. Chybu kalibrace optické cesty a hodnot odečtu výkonu z výkonové měrky VEGA OPHIR je možno naopak zcela zanedbat.

Mapy fotovodivosti byly proměřeny technikou sondování. Svazek záření byl fokusován na vzorek se stopou menší než 1 mm². V závislosti na rychlosti odezvy vzorku na změnu osvětlení se doba relaxace vzorku po přiložení napětí a počátku měření pohybovala mezi 5-15 minutami. Posun vzorku byl zajištěn jeho připevněním na měděný držák v kryostatu se servomotory a automaticky ovládaný pomocí řídícího

software. Vzhledem k velikosti stopy fokusovaného svazku jsme jako minimální velikost kroku zvolili 0.5 mm.

Signál fotoproudu na vzorku E46B byl pro napětí vyšší než 5 V dostatečně silný a proto snímán pomocí elektrometru, pro napětí nižší poté pomocí lock-in zesilovače. Vzhledem k tomu, že lock-in zesilovač pracuje na principu odečtu hodnoty fotoproudu za osvětlení a za tmy, je třeba k určení správné hodnoty volba vhodné frekvence chopperu, v našem případě 5-20 Hz, a vzorek s dostatečně rychlou dobou odezvy. Jinak nedochází k ustanovení rovnováhy ve vzorku.

Aby bylo možno porovnat měření získaná pomocí lock-in zesilovače a elektrometru, byla provedena měření mapy fotoproudu za shodných experimentálních podmínek na vzorku S02-AC33 s blokujícími kontakty. Na vzorek bylo přiloženo napětí 100V a byly měřeny mapy hustoty fotoproudu pro různé intenzity osvětlení. Na základě korelační analýzy získaných dat na 6 mapách je možno konstatovat, že signál odečítaný pomocí lock-in zesilovače je oproti signálu z elektrometru o cca 50 procent nižší. Tato hodnota není ovšem pro světelné toky od $3x10^{15}$ fotonů.cm⁻².s⁻¹ závislá na intenzitě osvětlení, ani na velikosti generovaného signálu. Odchýlení nízkých intenzit je pravděpodobně důsledek blokujícího kontaktu na vzorku AC33. Relativní prostorové rozložení hustot fotoproudu se pro obě použité metody liší jen nevýznamně.



Obr. 5.5-8

Korelace map fotoproudu měřených za pomocí Lock-Inu a elektrometru na vzorku AC33 kontaktu K1 pro napětí -100V

Sklon směrnic lux-ampérových charakteristik odpovídající rozložení prostorového náboje je v obou konfiguracích měření stejný a při výběru vhodného rozsahu intenzity záření je tedy možno jednotlivá měření přímo porovnávat.

5.5.4 Analýza dat měřených na kontaktu K1

Oba kontakty na vzorku E46B jsme analyzovali samostatně, neboť mezi měřením kontaktu K1 a K2 byla časová prodleva několika týdnů a parametry měření se od sebe mírně lišily.

5.5.4.1 Mapování kontaktní metodou pro různé intenzity osvětlení a jejich korelace

Na mapě 5.5-9 je kontakt K1 rozdělen na dvě oblasti s odlišným chováním. Část je A charakterizovaná vyšší homogenitou a hodnotou fotoproudu, část B je charakterizovaná vyšším měrným odporem vzorku, velmi malou hodnotou fotoproudu a vyššími směrnicemi. Nekontaktovaná část je retušována šedě.



Mapa hustoty fotoproudu [A.cm⁻²], $(U_0=-5V)$ na kontaktu K1 při osvětlení 1.1x10¹⁵ fotonů.cm⁻².s⁻¹

Vývoj hustoty fotoproudu v závislosti na intenzitě dopadajícího záření, pro napětí -5V, je možno vidět na sadě map 5.5-10. Intenzita osvětlení se měnila v rozsahu od 2.2x10¹³ do 1.1x10¹⁶ fotonů.cm⁻².s⁻¹. V pravé dolní části je vždy možno pozorovat vliv okraje kontaktu, v místech kde kontakt nebyl je signál téměř všude roven nule, v oblasti okraje kontaktu je naopak nejvyšší, a to vlivem rozptylu a většího množství fotonů dopadajícího až na vzorek.


Mapy hustoty fotoproudu [A.cm⁻²] pro napětí -5V a různé intenzity dopadajícího záření na kontaktu K1 vzorku S5-E46B



Mapy hustoty fotoproudu [A.cm⁻²] pro napětí -100V a různé intenzity dopadajícího záření na kontaktu K1 vzorku S5-E46B

Rozložení prostorového náboje je charakterizováno mapou sklonů směrnic luxampérových charakteristik zobrazené na mapě 5.5-12. Nižší hodnota směrnice luxampérové charakteristiky kvalitativně odpovídá, jak bylo diskutováno v kapitole 5.1, vyšší koncentraci prostorového náboje. I zde můžeme na první pohled rozdělit kontakt na dvě části s nezávislým chováním. Část A charakterizovanou homogennějším rozložením směrnic v rozsahu 0.5-0.6, a část B s viditelnou strukturou a vyznačující se výraznějším rozsahem hodnot od 0.4 do 0.75.



Obr. 5.5-12 Mapa sklonů směrnic lux-ampérových charakteristik (U_0 =-5V) a intenzity 1x10¹³ to 7x10¹⁵ fotonů.cm⁻².s⁻¹ na kontaktu K1

Srovnání směrnic pro -5V a -100V je zobrazeno na grafu 5.5-13. Porovnávané směrnice byly měřeny v podobném rozsahu dopadajících intenzit 1.0x10¹⁴ až 1.1x10¹⁶ fotonů.cm⁻²s⁻¹. Systematický růst hodnoty směrnice s růstem přiloženého napětí se projevuje ve většině měřených bodů. Korelace obou map je zřetelná.



Obr. 5.5-13 Porovnání map směrnic na kontaktu K1 pro napětí -5 a -100V

Při porovnání map směrnic a fotoproudu můžeme odlišit dva různé typy chování. V části A korespondují vyšší směrnice na mapě 5.5-12 s vyšší hodnotou fotovodivosti na mapách (obr. 5.5-10). Interpretace je zde jednoduchá. Nižší koncentrace hlubokých hladin vede ke snížení polarizace vzorku v důsledku menšího záchytu fotogenerovaných elektronů a k vyšším hodnotám fotoproudu. To potvrzuje korelace těchto map pro různé intenzity s mapou směrnic na mapě 5.5-12. Zatímco u nejnižší měřené intenzity není mezi hodnotami fotoproudu a směrnic žádná viditelná korelace (obr. 5.5-14), pro vyšší intenzity dopadajícího záření je korelace zřejmá (obr. 5.5-15). Vyšší směrnice (absence prostorového náboje) koresponduje na části A s vyšším generovaným fotoproudem (vyšší efektivita sběru náboje).



Opačná situace nastává v části B, zde nejvyšší hodnoty směrnic odpovídají místům s absolutně nejnižší hodnotou fotovodivosti, a to jak v případě nízké (obr. 5.5-16), tak vysoké intenzity dopadajícího záření (obr. 5.5-17). To lze vysvětlit převažujícím rekombinačním charakterem hlubokých hladin v této části vzorku. Po záchytu elektronu na hlubokou hladinu dojde rychle k jeho rekombinaci do valenčního pásu (záchyt díry). Prostorový náboj se nevytváří, směrnice α je vysoká ale hustota fotoproudu je kvůli intenzivní rekombinaci malá. Korelační analýza dat je zobrazena na následujících grafech.



Nízké hodnoty fotoproudu v této oblasti zůstávají i při přiložení vyššího elektrického napětí odpovídajícímu průměrnému elektrickému poli 350V.cm⁻¹. Korelačních grafy na obrázcích 5.5-14 až 5.5-17 je možné lépe pochopit na základě následujícího obrázku, kde jsou zobrazeny čtyři lux-ampérové charakteristiky pro modelové situace nastávající v různých místech kontaktu K1. V části A souřadnice s vyšším fotoproudem odpovídají také vyšším směrnicím, směrnice se v žádném bodě neprotínají. V této části převažuje vliv pasťových hladin umožňující akumulaci prostorového náboje. V části B body s vyšší směrnicí mohou odpovídat bodům s nižším fotoproudem. Směrnice se při určité intenzitě kříží a dochází k přeskupení obsazení hladin. V této části pro měřené intenzity převažuje vliv rekombinace volných nosičů do valenčního pásu.



Obr. 5.5-18 *Průběh lux-ampérových charakteristik pro modelové situace na kontaktu K1*

5.5.4.2 Korelace fotovodivostní mapy se součinem $\mu \tau_e$

Prostorová charakterizace součinu $\mu \tau_e$ na CdZnTe byla již dříve studována například v [124], korelační porovnání ale prozatím nebylo publikováno. Pro získání součinu $\mu \tau_e$ kontaktní metodou bylo užito techniky analýzy standardních volt-ampérových charakteristik měřených v mapovacím módu. Mapa byla měřena s rozlišením pouze 1 mm vzhledem k časové náročnosti stabilizace fotoproudu při změně napětí.



Mapa součinu $\mu \tau_n$ produktu měřená na kontaktu K1 na vzorku E46B

Korelace mezi hodnotami generovaného fotoproudu pro nejnižší a nejvyšší intenzity dopadajícího záření na kontaktu K1 a mapou součinu $\mu \tau_e$ získanou kontaktní metodou, je zobrazena na grafech 5.5-20.



Korelace map hustoty generovaného fotoproudu pro 1.5×10^{13} a 6.9×10^{15} fotonů.cm⁻².s⁻¹ (5V) a mezi součinem $\mu \tau_e$

Zajímavý výsledek poskytuje také prostorová analýza vývoje pohyblivosti μ_e a doby života nadbytečných nosičů τ_e . V následujícím grafu 5.5-20-B je vidět souvislost mezi μ_n a τ_n na kontaktu K1 v jednotlivých měřených pozicích. Hodnoty μ_n a τ_n pro každý bod byly získány při fitování Hechtovy relace, jejich součinem získáme mapu $(\mu\tau)_n$ na obrázku 5.5-19. Vyšší hodnoty součinu $(\mu\tau)_n$ odpovídají vyšším hodnotám μ_n i

 τ_n . K výraznému zlepšení ovšem dochází pouze v případě doby života. Rozdíl τ_n mezi jednotlivými místy kontaktu je až trojnásobný, u μ_e naproti tomu dochází jen k asi 20% zvýšení. Zvýšení doby života fyzikálně odpovídá nižšímu vlivu rekombinačních a pasťových hladin na transport nosičů náboje. Analýza byla provedena za předpokladu stálého parametru rychlosti povrchové rekombinace $s = 1 \times 10^4$ cm.s⁻¹.



Teoretické hodnoty $\mu_n a \tau_n z$ ískané z Hechtovy relace na kontaktu K1 na vzorku E46B

Metoda kontaktního měření součinu $\mu \tau_e$ v prostorových mapách je tedy ve shodě s ostatními testovanými metodami na vzorku E46B.

5.5.5 Analýza dat měřených na kontaktu K2

Kontakt K2 je charakteristický vyšší homogenitou měrného odporu než kontakt K1 (obr. 5.5-5), nicméně s mírným gradientem v ose Y. Na kontaktu K2 jsme provedli obdobná měření jako na kontaktu K1. Transmitance kontaktu na 633nm se pohybovala okolo $26\pm2\%$.

Výsledky měření map fotoproudu, pro intenzity 1.5×10^{14} - 9.3×10^{16} fotonů.cm⁻².s⁻¹, jsou zobrazeny v sadě map 5.5-21. V oblasti (x=0-1 mm, y=1.5-2.5 mm) byl na kontakt pomocí In připájen stříbrný drátek, to se ve všech mapách projevilo výraznou nehomogenitou, způsobenou rozptýleným světlem. Tuto oblast proto již nebudu dále diskutovat.

S rostoucí intenzitou dopadajícího záření je možno v mapách pro napětí -10V na pozorovat výrazné změny relativního rozložení hustoty fotoproudu. Zatímco při intenzitě dopadajícího záření 1.1×10^{15} fotonů.cm⁻²s⁻¹ je dolní část (y<3) charakteristická velmi nízkou hustotou fotoproudu ve srovnání s horní částí, v případě dopadající intenzity 9.3×10^{16} fotonů.cm⁻²s⁻¹ se poměr intenzity hustot fotoproudu obou částí obrací. Lze předpokládat, že změna relativního rozložení hustoty fotoproudu s rostoucím osvětlením je způsobena změnou nerovnovážného obsazení hlubokých hladin, a tím způsobenou změnou rekombinační kinetiky fotogenerovaných nosičů náboje.



Obr. 5.5-21 Příklady map hustoty fotoproudu [A.cm⁻²] na kontaktu K2 pro napětí -10V a intenzity 1.5x10¹⁴-9.3x10¹⁶ fotonů.cm⁻².s⁻¹na vzorku S5-E46B

Rozložení prostorového náboje je opět možno studovat na mapách směrnic lux-ampérových charakteristik pro napětí -10 V (obr. 5.5-24) získaných ze skupiny map fotoproudu pro různé intenzity osvětlení (obr. 5.5-21). K výpočtu byly použity jen intenzity 4x10¹⁴-7x10¹⁵ fotonů.cm⁻².s⁻¹ v nichž byla fitovaná závislost lineární, jak je vidět z indexů determinace na mapě 5.5-25. Pro vyšší intenzity se v některých místech začala závislost již nasycovat vlivem polarizace vzorku a její sklon se v takovém případě výrazně snížil.

Obdobné měření bylo provedeno také pro napětí -100V. Získaná mapa směrnic pro intenzity 1×10^{15} - 4×10^{16} fotonů.cm⁻².s⁻¹ je zobrazena na mapě 5.5-26 a odpovídající parametry fitu jsou na mapě 5.5-27. Hodnoty intenzit byly vybrány tak aby se neprojevil vliv saturace fotoproudu pro vysoké toky záření. S růstem hodnoty přiloženého napětí opět vzrostly hodnoty směrnic napříč celým vzorkem. V centrální části vzorku zůstává oblast s relativně nízkými směrnicemi oproti spodní části vzorku s nižším měrným odporem jak je vidět na mapě odporu (obr. 5.5-5).





Mapa směrnic pro napětí -10V a intenzity 1x10¹⁴-2x10¹⁶ fotonů.cm⁻².s⁻¹

10.0

7.5

5.0

2.5

Osa Y [mm]



0.0 12 14 16 10 8 ċ 6 Osa X [mm] Obr. 5.5-24

Mapa směrnic pro napětí -10V a intenzity

1x10¹⁵-9x10¹⁶ fotonů.cm⁻².s⁻¹

Mapa indexů determinace pro směrnice Lux-A charakteristik na kontaktu K2 (-10V)



Obr. 5.5-25 Mapa indexů determinace pro směrnice Lux-A charakteristik na kontaktu K2 (-10V)



Obr. 5.5-26 Mapa směrnic pro napětí -100V a intenzity $1x10^{15}-4x10^{16}$ fotonů.cm⁻².s⁻¹

0.98 10 0.98 Dsa Y [mm] 0.99 4 0.99

1.00

16 18

14

12

Obr. 5.5-27 Mapa indexů determinace pro směrnice Lux-A charakteristik na kontaktu K2 (-100V)

8 10 1 Osa X [mm]

V následujících grafech jsou zobrazeny korelace map fotoproudu a směrnic luxampérových charakteristik pro napětí -10 V. Pro nízké intenzity je patrná výrazná antikorelace, tedy body s malou směrnicí vykazují vysoké hodnoty fotoproudu oproti bodům se směrnicemi vyššími. U vysokých intenzit se situace obrací, u části mapy dochází k saturaci fotoproudu a body s nejvyšší intenzitou fotoproudu odpovídají bodům s nejvyšší hodnotou směrnice.

0

Na kontaktu K2 tedy nastává situace obdobná jako na části B kontaktu K1, kdy převládá rekombinační charakter hlubokých hladin v části vzorku s vyššími směrnicemi. Vliv stínění a polarizace je naopak patrný pro malé hodnoty směrnic.



Také na kontaktu K2 bylo kontaktní metodou na základě analýzy V-A charakteristik a jejich fitování Hechtovou relací provedeno měření součinu $\mu \tau_{er}$ zobrazené na mapě 5.5-30. Měření probíhalo při nízké intenzitě dopadajícího záření 5x10¹³ fotonů.cm⁻².s⁻¹ o vlnové délce 750 nm.



Mapa součinu μτ_e na kontaktu K2 vzorku E46B měřená kontaktní metodou pro napětí 2-200V

Spolehlivost dat v mapě součinu $(\mu \tau)_n$ je možno ověřit na základě indexu determinace při fitování Hechtovou relací. Index determinace je zobrazen na následující mapě (obr. 5.5-31). Nižší hodnoty odpovídají větší chybě fitování. Hodnoty 0.99 a vyšší odpovídají velmi kvalitnímu fitu v případě nelineárního fitování.



Mapa indexu determinace R2 pro získané hodnoty $\mu \tau_n$ na kontaktu K2

Mapa součinu $\mu \tau_e$ koresponduje s mapami intenzit jen pro nízké intenzity ozáření (vlnové délky 633 a 750 nm). To odpovídá teoretickým předpokladům, kdy se pro vyšší intenzity osvětlení projevuje polarizace vzorku.



Do analýzy nyní zavedeme další metodu, a to měření odporu a fotovodivosti vzorku bezkontaktní metodou COREMA [124]. S vysokým rozlišením 0.25 mm byl studován axiální profil fotovodivosti na kontaktu K2 ve směru osy Y (x=10 mm, $y \in \{0-11 \text{ mm}\}$).

V této oblasti je patrné, že také v tomto případě profil měření fotoproudu bezkontaktní a kontaktní metodou při intenzitě 3.2×10^{13} fotonů.cm⁻².s⁻¹ (815 nm) koreluje se součinem $\mu \tau_n$.



Obr. 5.5-34

Profil hustoty fotoproudu a součinu $\mu \tau_n v$ *souřadnicích* (10,0-11)

Závislost profilu fotoproudu měřeného kontaktní metodou pro tři různé vlnové délky je vidět na následujícím grafu (obr. 5.5-35). Také zde je vidět velmi dobrá korelace profilu fotoproudu v axiální souřadnici. Nestandardně se chovají okrajové body, blízko konce kontaktu kde se více projevuje rozptyl a nemožnost kontroly fokusace svazku u IČ vlnových délek.



Obr. 5.5-35 Profil hustoty fotoproudu měřených kontaktní metodou v souřadnicích (10,0-11) pro různé vlnové délky

5.5.6 Porovnání dat fotovodivosti z kontaktní a bezkontaktní metody

V této kapitole je diskutováno porovnání výsledků z bezkontaktní a kontaktní metody měření fotoelektrických vlastností. Na obrázku 5.5-36 je zobrazena mapa odporu vzorku E46B měřená bezkontaktní metodou COREMA v oblasti kontaktu K1, odpor se zde pohybuje v rozmezí od $3x10^8$ do $1.3x10^9$ Ω .cm. Tloušťka vzorku byla 3mm.



Obr. 5.5-36 Mapa měrného elektrického odporu [Ω.cm] vzorku E46B pod kontaktem K1 měřená bezkontaktní metodou na vzorku S06-E46B

V rámci bakalářské práce Bc. Jakuba Zázvorky [125] bylo do aparatury pro měření bezkontaktní metodou Corema implementováno osvětlení vzorku za pomoci diod. Následně na základě rozdílu odporu vzorku s osvětlením a bez něj, je možno určit hodnotu fotovodivosti. Korelační výsledky bezkontaktně měřeného odporu a fotovodivosti na vzorku E46B pro kontakt K1 část A jsou zobrazeny na obrázku 5.5-37. Zřetelná je výrazná antikorelace mezi elektrickým odporem vzorku a fotovodivostí, kdy místa s vyšším odporem vzorku projevují výrazně nižší hodnotu generovaného fotoproudu.



Obr. 5.5-37 Antikorelace měrného elektrického odporu a fotovodivosti na části A kontaktu K1 vzorku E46B

Obdobné porovnání jsme provedli mezi kontaktně měřenou fotovodivostí (fotoproudem) generovanou střední intenzitou záření 7.3x10¹⁴ fotonů.cm⁻².s⁻¹ a odporem měřeným bezkontaktní kapacitní metodou zobrazené na grafu 5.5-38. V korelačním grafu jsou zřetelně vidět dvě závislosti s protichůdnými tendencemi. Při analýze bylo zjištěno, že se jedná o dvě různé oblasti vzorku odpovídající zhruba částem A a B.



Korelace bezkontaktně měřeného odporu a hustoty fotoproudu při napětí -5V na vzorku E46B kontaktu K1

Vzájemnou souvislost elektrického odporu a fotovodivosti lze popsat na základě změny vzájemné polohy Fermiho energie a hluboké hladiny. To vede ke změně jejího obsazení a tím i kinetiky záchytu fotoelektronu a jeho rekombinace. Polohu Fermiho energie v zakázaném pásu je možno definovat pomocí následující rovnice.

$$F_{i} = \frac{E_{g}}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_{v}}{N_{c}}$$
⁽⁵⁸⁾

Kde F_i je poloha Fermiho hladiny, k je Boltzmanova konstanta, T je teplota, N_V je hustota stavů ve valenčním pásu a N_C je hustota stavů ve vodivostním pásu.

Na následujícím obrázku 5.5-39 je řešení rovnice zobrazeno graficky. Červená linie vyjadřuje průběh elektrického odporu a polohy Fermiho energie. Předpokládejme typický případ, kdy se v zakázaném pásu nachází hluboká hladina E_{DD} . Pokud se Fermiho energie přibližuje ke středu zakázaného pásu, hodnota elektrického odporu roste, až nabude maxima. Horní část této křivky, zobrazené plnou čarou, kdy je Fermiho energie blíže vodivostnímu pásu, odpovídá případu, kdy se materiál chová jako n-typ s přebytkem volných elektronů. S rostoucím elektrickým odporem klesá koncentrace elektronů na hladině E_{DD} a zvyšuje se pravděpodobnost záchytu fotogenerovaných elektronů. Fotovodivost v takovém případě s rostoucím elektrickým odporem klesá.

Opačná situace nastává v případě vyznačeném čárkovanou čárou, kdy je Fermiho energie blíže valenčnímu pásu a materiál tedy p-typ. S rostoucím odporem roste obsazenost hladiny E_{DD} a klesá pravděpodobnost záchytu elektronů na hladině. Fotovodivost a elektrický odpor v takovém případě vykazují korelaci.



Energetické schéma závislosti polohy Fermiho energie v zakázaném pásu a elektrického odporu materiálu

Na základě těchto informací můžeme analyzovat korelační graf (obr. 5.5-38) elektrického odporu a fotovodivosti. Část A na kontaktu K1, vykazující výraznou antikorelaci, je možno interpretovat jako n-typovou část vzorku. Část B, vykazující korelaci, je pravděpodobně p-typová část vzorku.

5.6 Mapování fotovodivosti na vzorku s blokujícími kontakty

Vzorek AC33 byl komerčně zakoupený CdTe detektor od firmy Acrorad. Kontakty na povrchu vykazovaly silně usměrňující charakteristiku. Na vrchní osvětlené straně byl indiový kontakt a titanový na straně zadní. Cílem mapování na tomto vzorku bylo ověření použitelnosti a možností kontaktního mapování na vzorku s komerčně zajímavými detekčními vlastnostmi. Vzorek byl navíc vybaven ochranným prstencem pro snížení svodového proudu při měření.

Kontakt uvnitř ochranného prstence měl tvar čtverce o stranách 5mm. Sondovací svazek byl fokusován a jeho stopa byla omezena pomocí kruhové clony na průměr 0.5mm. Měření fotovodivostních map probíhalo s rozlišením 0.25 mm a po posunutí vzorku byla nastavena časová prodleva 60 s před odečtením aktuální hodnoty signálu.

Při standardním zapojení byly proměřeny mapy fotoproudu pro napětí -2 V, - 20V a -100V, dopadající intenzity pro vlnovou délku 633 nm se pohybovaly v rozmezí 8x10¹²-1x10¹⁷ fotonů.cm⁻².s⁻¹ při uvážení transmitance předním kontaktem 1%. Cílem mapování bylo kvalitativně charakterizovat prostorové rozložení efektivity sběru náboje.

Mapy hustoty fotoproudu pro napětí -2, -20 a -100V a pro intenzity 9x10¹², 1.6x10¹⁴ a 1.4x10¹⁷ fotonů.cm⁻².s⁻¹ jsou zobrazeny na následujících obrázcích 5.6-1 až 5.6-7. Kromě případu nízké intenzity a zároveň nízkého napětí, tedy v případě, že koncentrace generovaných nosičů řádově odpovídá koncentraci hlubokých hladin je možno na všech mapách pozorovat 3 oblasti lokálního minima generovaného fotoproudu.



Mapy fotoproudu pro nízké intenzity dopadajícího záření





Mapy fotoproudu pro vysoké intenzity dopadajícího záření

Poměrně veliká homogenita vzorku plyne z nejmenších a největších hodnot fotoproudu v každé mapě. Mezi mapami fotoproudu pro nízké intenzity (obr. 5.6-1 a 5.6-2) není na první pohled viditelná žádná přímá korelace. Pro vyšší intenzitu 1.6x10¹⁴

fotonů.cm⁻².s⁻¹ je korelace již zřejmá, se třemi výraznými lokálními minimy. Při růstu napětí ze 2V na 100V došlo přitom k růstu signálu fotoproudu přibližně o 1 řád.

Na korelačním grafu (obr. 5.6-8) je vidět velmi dobrá shoda map pro obě měřená napětí a různé intenzity dopadajícího záření. To indikuje, že vliv polarizace vzorku v důsledku záchytu nosičů náboje na pastech na transport náboje je relativně nízký. Výraznější rozdíl je vidět pouze u map měřených při nejnižší hodnotě absolutního osvětlení.



Korelace map fotoproudu na vzorku AC33 mezi -2V a -100V pro různé intenzity záření

Rozložení prostorového náboje pro napětí 2V a 100V je ukázáno na následujících obrázcích s vykreslením směrnic lux-ampérových charakteristik. Pro nízké napětí 2V lze v centrální části pozorovat velmi dobrou korelaci absolutní hodnoty signálu a hodnoty směrnice. V krajní části vzorku je situace odlišná, výrazně nižší hodnoty signálu projevují relativně nejvyšší růst fotoproudu s dopadající intenzitou záření. Pro vysoké napětí 100V se jakákoliv korelace zcela vytrácí, což je překvapivé. Vyšší napětí pravděpodobně výrazně ovlivňuje rozložení prostorového náboje a tím i deformuje průběh elektrického pole ve vzorku s usměrňujícími kontakty.



Spolehlivost získaných hodnot směrnic je přitom relativně vysoká. Obě měření byla kalibrovaná a kvalita fitu byla vysoká, jak je vidět na mapách indexu determinace na následujících obrázcích 5.6-12 a 5.6-13. Hodnoty indexu determinace blížící se 1 reprezentují velmi dobrou lineární závislost. Diskutabilní jsou, ovšem body kde se hodnota indexu determinace pohybovala pod 0.95, v takových bodech se vyskytovala nelinearita.



Obr. 5.6-12 Mapa indexu determinace pro napětí -2V a intenzity 1x10¹²-6x10¹⁴ fotonů.cm⁻².s⁻¹

Obr. 5.6-13 Mapa indexu determinace pro napětí -100V a intenzity 1x10¹²-6x10¹⁴ fotonů.cm⁻².s⁻¹

Korelace hodnot směrnic lux-ampérových charakteristik pro přiložená napětí -2V a -100V je relativně dobrá (obr. 5.6-14), přestože se některé body této závislosti vymykají. Pro napětí -100V je třeba uvažovat s chybou určení směrnice pro některé body, jak plyne z grafu (obr. 5.6-13). Je přesto zřejmé, že při nízkém napětí je vliv hlubokých hladin na transport nosičů větší, než při napětí 100V.



pro nízké intenzity $1x10^{12}-6x10^{14}$ fotonů.cm⁻².s⁻¹

Korelace získaných směrnic s fotoproudem normalizovaným na maximální hodnotu při sběru všech nábojů je studována dále (obr. 5.6-15 a 5.6-16). Interpretace

zde vyžaduje hlubší analýzu. Jednak pro napětí -2V i -100V je pozorovatelný pokles normalizovaného fotoproudu s intenzitou dopadajícího záření, což odpovídá případu kdy je lux-ampérová závislost sublineární a přírůstku dopadajícího záření neodpovídá adekvátní zvýšení hodnoty fotoproudu. V případě směrnice rovné 1, by byl normalizovaný fotoproud pro všechny intenzity konstantní. Dále je ovšem mezi napětí - 2 a -100V znatelný rozdíl. Vyšší napětí -100V zcela logicky vede k vyšším hodnotám normalizovaného fotoproudu.

U napětí -2V (obr. 5.6-15) je zcela zřejmé, že body odpovídající nižším směrnicím odpovídají bodům, u nichž s rostoucí intenzitou dopadajícího záření dochází ke znatelnému poklesu efektivity sběru generovaných nábojů. Volné náboje v těchto místech jsou tedy zachytávány na hlubokých hladinách, vzniklý prostorový náboj deformuje elektrické pole, což způsobuje zvýšenou rekombinaci nosičů a pokles fotoproudu.

V případě přiloženého napětí -100V (obr. 5.6-16) se hodnoty fotoproudu v rámci dané mapy podstatně více shodují a to ve všech případech měřených intenzit. Pro nejnižší měřenou intenzitu 1x10¹² fotonů.cm⁻².s⁻¹ je dokonce možné pozorovat, že body s nejvyššími směrnicemi vykazují nejnižší hodnoty fotoproudu v rámci dané mapy. V tomto případě tedy spíše převládá vliv kontaktů nad vlivem stínění elektrického pole prostorovým nábojem.

Vysoké směrnice a malý fotoproud odpovídají místům, v nichž převládá rekombinační charakter hlubokých hladin. Absence prostorového náboje se projeví vyšší hodnotou směrnic. Generované nosiče přesto nepřispívají k celkovému signálu, neboť dochází k jejich rekombinaci dříve, než mohou přispět k celkovému fotoproudu.





Obr. 5.6-15 Korelace normalizované hustoty fotoproudu na počet fotonů s hodnotami směrnic pro napětí -2V

Obr. 5.6-16 Korelace normalizované hustoty fotoproudu na počet fotonů s hodnotami směrnic pro napětí -100V

Závěrem lze konstatovat, že provedená mapovací měření ukázala, že v případě použití slabého osvětlení existuje korelace mezi prostorovým rozložením hustoty fotoproudu a účinností sběru náboje charakterizovanou součinem $\mu \tau_n$ (cm²/V). Přitom při použití ohmických kontaktů korelují bezkontaktní i kontaktní metoda měření fotoproudu. Bezkontaktní metoda měření fotovodivosti se jeví jako velmi slibná z hlediska možnosti předběžné charakterizace desek CdTe a CdZnTe pro využití jako detektor Rentgenova a gama záření.

6. Shrnutí a závěr

V rámci práce proběhla rozsáhlá modernizace a automatizace aparatury pro měření fotovodivosti s cílem maximálního zvýšení přesnosti a spolehlivosti měřených dat.

Byly studovány lux-ampérové charakteristiky semiizolačního CdTe a CdZnTe pro široký rozsah dopadajících intenzit záření 10¹²-12¹⁷ fotonů.cm⁻².s⁻¹. Pozorované závislosti byly úspěšně popsány pomocí modelu polarizace vzorku vlivem akumulovaného náboje na jedné nebo dvou hlubokých hladinách. Parametry hladin, jako jejich aktivační energie a záchytné koeficienty, byly stanoveny pomocí spektroskopické metody TEES. Koncentrace hlubokých hladin získaná numerickým modelováním lux-ampérových charakteristik byla stanovena v rozmezí 10¹¹-10¹² cm⁻³, což je v souladu s hodnotami publikovanými v literatuře.

Dále se podařilo vysvětlit posun maxima spektrální závislosti generovaného fotoproudu při změně přiloženého elektrického pole jako důsledek akumulace prostorového náboje a stínění efektivního elektrického pole. S rostoucím přiloženým napětím vliv akumulovaného náboje klesá, což se podařilo numericky simulovat pomocí modelu s jednou hlubokou hladinou. Posun maxima fotoproudu při 10K k nižším energiím byl vysvětlen na základě naklánění zakázaného pásu v elektrickém poli a uvolňování nosičů vlivem fluktuací potenciálu.

Byla vyvinuta metodiky pro stanovení součinu $\mu \tau_n$ při použití standardního experimentálního vybavení měření V-A závislostí do přiloženého napětí 200V a modelování Hechtovou relací. Získané výsledky byly úspěšně porovnány s výsledky měření součinu $\mu \tau_n$ získané metodou alfa spektroskopie.

Bylo provedeno prostorové mapování fotoproudu na vzorcích s kontakty o rozměrech větších než 4 cm². Zde byla prokázána antikorelační i korelační závislost mezi odporem měřeným bezkontaktním mapováním Corema a fotovodivostním mapováním, v závislosti na typu polovodiče n-typ respektive p-typ. Dále bylo prokázáno, že rozložení náboje akumulovaného na hlubokých hladinách je možno studovat mapováním lux-ampérových závislostí. Bylo také prokázáno, že bezkontaktní metoda mapování fotoproudu Corema poskytuje dostatečné informace ke stanovení kvality studovaného materiálu a je vhodná k výběru vhodného materiálu k výrobě detektorů pracujících v reálných podmínkách. Kontaktní metoda měření fotoproudu poskytuje v principu stejné informace o kvalitě materiálu, jako bez kontaktní metoda.

Z výsledků práce též vyplývá, že ke zvýšení výtěžnosti detektorového materiálu z jednotlivých krystalů je nutná maximální čistota vstupních surovin a procesu růstu krystalů.

7. Literatura

- 1. Schlesinger, T.E., Toney, J.E., Yoon, H., Lee, E.Y., Brunett, B.A., Franks, L., and James, R.B., *Cadmium Zinc Telluride and its use as a nuclear radiation detector material*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2001. **32**(4-5): p. 103-189.
- 2. Vigil-Galan, O., Marin, E., Hernandez, J.S., Saucedo, E., Ruiz, C.M., Contreras-Puente, G., and Calderon, A., *A study of the optical absorption in CdTe by photoacoustic spectroscopy*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(17): p. 7176-7179.
- 3. Fiederle, M., Feltgen, T., Meinhardt, J., Rogalla, M., and Benz, K.W., *State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector*. Journal of Crystal Growth, 1999. **197**(3): p. 635-640.
- 4. Szeles, C., Shan, Y.Y., Lynn, K.G., and Moodenbaugh, A.R., *Trapping properties of cadmium vacancies in Cd*_{1-x}*Zn*_x*Te*. Physical Review B, 1997. **55**(11): p. 6945-6949.
- 5. Friedman, D.J., Lindau, I., and Spicer, W.E., *Noble-Metal CdTe Interface Formation*. Physical Review B, 1988. **37**(2): p. 731-739.
- Burger, A., Chen, H., Chattopadhyay, K., Shi, D., Morgan, S.H., Collins, W.E., and James, R.B., *Characterization of metal contacts on and surfaces of Cadmium Zinc Telluride*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A, 1999. 428(1): p. 8-13.
- 7. Siffert, P., Cadmium Telluride and Related Materials as X-Ray and Gamma-Ray Detectors a Review of Recent Progress. Gamma-Ray Detector Physics and Applications, 1994. 2305: p. 98-109.
- Cuzin, M., CdTe in Photoconductive Applications Fast Detector for Metrology and X-Ray-Imaging. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 1992. 322(3): p. 341-351.
- 9. Manfredotti, C., Fizzotti, F., Ongaro, C., Vittone, E., and Nastasi, U., *Recent Progress in the CdTe Gamma-Rays Detector Simulation.* Semiconductors for Room-Temperature Radiation Detector Applications, 1993. **302**: p. 183-188.
- 10. Glass, H.L., Binary and Multinary II-VI Compounds (CdTe, CdZnTe, CdMnTe) Grown from the Melt, in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Buschow, K.H.J., et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 515-523.
- 11. Mochizuki, K. and Masumoto, K., *Growth of CdTe single crystals by THM* (*travelling heater method*) and its repetition effect. Materials Letters, 1986. 4(5-7): p. 298-300.
- 12. Grill, R., Franc, J., Turkevych, I., Hoschl, P., Belas, E., and Moravec, P., *Semi-insulating CdTe with a minimized deep-level doping.* Journal of Electronic Materials, 2005. **34**(6): p. 939-943.
- 13. Jung, M., Morel, J., Fougeres, P., Hage-Ali, M., and Siffert, P., *A new method for evaluation of transport properties in CdTe and CZT detectors.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A, 1999. **428**(1): p. 45-57.
- Suzuki, K., Akita, N., Dairaku, S., Seto, S., Sawada, T., and Imai, K., *Drift mobilities in chlorine doped Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te.* Journal of Crystal Growth, 1996. **159**(1-4): p. 406-409.
- 15. Szeles, C., CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications. Physica Status Solidi B-Basic Research, 2004. 241(3): p. 783-790.

- Palik, E.D., Ghosh, G., and Knovel (Firm). *Handbook of optical constants of solids*. 1998; Available from: http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=1669
- James, R.B., Brunett, B., Heffelfinger, J., Van Scyoc, J., Lund, J., Doty, F.P., Lingren, C.L., Olsen, R., Cross, E., Hermon, H., Yoon, H., Hilton, N., Schieber, M., Lee, E.Y., Toney, J., Schlesinger, T.E., Goorsky, M., Yao, W., Chen, H., and Burger, A., *Material properties of large-volume cadmium zinc telluride crystals and their relationship to nuclear detector performance*. Journal of Electronic Materials, 1998. 27(6): p. 788-799.
- 18. Heffelfinger, J.R., Medlin, D.L., Yoon, H., Hermon, H., and James, R.B., *Analysis of Cd1-xZnxTe microstructure*. Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics, Optics, and Applications, 1997. **3115**: p. 40-50.
- 19. Castaldini, A., Cavallini, A., Fraboni, B., Fernandez, P., and Piqueras, J., *Deep energy levels in CdTe and CdZnTe*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(4): p. 2121-2126.
- Chirco, P., Caroli, E., Cavallini, A., Dusi, W., Fraboni, B., Hage-Ali, M., Morigi, M.P., Siffert, P., and Zanarini, M., *CdTe detectors' response to irradiation with high-energy gamma-rays*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2000. 47(6): p. 2078-2083.
- Cavallini, A., Fraboni, B., Chirco, P., Morigi, M.P., Zanarini, M., Auricchio, N., Caroli, E., Dusi, W., Fougeres, P., Hage-Ali, M., and Siffert, P., *Electronic properties of traps induced by gamma-irradiation in CdTe and CdZnTe detectors*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2000. 448(3): p. 558-566.
- 22. Kim, M.D., Kang, T.W., and Kim, T.W., *Hydrogenation and annealing behaviors* of deep levels in strained CdTe(111)/GaAs(100) heterostructures. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(1): p. 349-352.
- 23. Schlesinger, T.E. and James, R.B., *Semiconductors for room temperature nuclear detector applications*. 1995, San Diego: Academic Press. XVII, p.606.
- 24. Siffert, P., Cornet, A., Stuck, R., Triboulet, R., and Marfaing, Y., *Cadmium Telluride Nuclear Radiation Detectors*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1975. **Ns22**(1): p. 211-225.
- Scharager, C., Muller, J.C., Stuck, R., and Siffert, P., Determination of Deep Levels in Semi-Insulating Cadmium Telluride by Thermally Stimulated Current Measurements. Physica Status Solidi a-Applied Research, 1975. 31(1): p. 247-253.
- Biglari, B., Samimi, M., Hageali, M., Koebel, J.M., and Siffert, P., *Effects of Copper in High-Resistivity Cadmium Telluride*. Journal of Crystal Growth, 1988. 89(4): p. 428-434.
- 27. Moravec, P., Hageali, M., Chibani, L., and Siffert, P., *Deep Levels in Semiinsulating CdTe*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1993. **16**(1-3): p. 223-227.
- 28. Korbutyak, D.V., Krylyuk, S.G., Tkachuk, P.M., Tkachuk, V.I., Korbutjak, N.D., and Raransky, M.D., *Growth and characterization of high-resistivity CdTe*<*Cl*>. Journal of Crystal Growth, 1999. **197**(3): p. 659-662.
- Fiederle, M., Ebling, D., Eiche, C., Hug, P., Joerger, W., Laasch, M., Schwarz, R., Salk, M., and Benz, K.W., *Studies of the Compensation Mechanism in CdTe Grown from the Vapor-Phase*. Journal of Crystal Growth, 1995. 146(1-4): p. 142-147.

- 30. Bube, R.H., *Temperature Dependence of the Width of the Band Gap in Several Photoconductors.* Physical Review, 1955. **98**(2): p. 431-433.
- Uzan, C., Legros, R., and Marfaing, Y., A Comparative-Study of Laser and Furnace Annealing of P⁺ Implanted Cdte. Journal of Crystal Growth, 1985. 72(1-2): p. 252-257.
- Tyan, Y.S., *Topics on Thin-Film CdS/CdTe Solar-Cells*. Solar Cells, 1988. 23(1-2): p. 19-29.
- 33. Fthenakis, V.M., *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2004. **8**(4): p. 303-334.
- 34. Brookhaven National Laboratory and U.S. Department of Energy. *Nomination of Cadmium Telluride to the National Toxicology Program*. 2003; Available from: http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/CdTe.pdf.
- 35. Kubát, J., Photoelectric spectroscopy of deep electronic levels in high-resistivity *CdTe*, *Diplomová práce*, in *Fyzikální Ústav Univerzity Karlovy*. 2006, Univerzita Karlova v Praze: Prague.
- 36. Zanio, K., Semiconductors and Semimetals vol. 13, , Kenneth, Z., Editor, Academic Press New York, 1978.
- 37. Grill, R., Franc, J., Hoschl, P., Turkevych, I., Belas, E., Moravec, P., Fiederle, M., and Benz, K.W., *High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2002. **49**(3): p. 1270-1274.
- 38. Grill, R. and Zappettini, A., *Point defects and diffusion in cadmium telluride*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2004. **48-49**: p. 209-244.
- 39. Francou, J.M., Saminadayar, K., and Pautrat, J.L., *Shallow Donors in CdTe*. Physical Review B, 1990. **41**(17): p. 12035-12046.
- 40. Molva, E., Saminadayar, K., Pautrat, J.L., and Ligeon, E., *Photo-Luminescence Studies in N, P, Arsenic Implanted Cadmium Telluride*. Solid State Communications, 1983. **48**(11): p. 955-960.
- 41. Stadler, W., Hofmann, D.M., Meyer, B.K., Krauserehberg, R., Polity, A., Abgarjan, T., Salk, M., Benz, K.W., and Azoulay, M., *Compensation Models in Chlorine Doped Cdte Based on Position Annihilation and Photoluminescence Spectroscopy*. Acta Physica Polonica A, 1995. **88**(5): p. 921-924.
- 42. Park, C.H. and Chadi, D.J., *First-Principles Study of DX-Centers in CdTe, ZnTe, and Cd_xZn_{1-x}Te Alloys.* Physical Review B, 1995. **52**(16): p. 11884-11890.
- 43. Hofmann, D.M., Omling, P., Grimmeiss, H.G., Meyer, B.K., Benz, K.W., and Sinerius, D., *Identification of the Chlorine-A Center in CdTe*. Physical Review B, 1992. **45**(11): p. 6247-6250.
- 44. Babii, P.I., Slynko, V.V., Gnatenko, Y.P., Bukivskii, P.N., Ilashchuk, M.I., and Parfenyuk, O.A., *Isoelectronic Substitutional Sc and Ti Impurities in CdTe*. Soviet Physics Semiconductors-USSR, 1990. **24**(8): p. 904-906.
- 45. Hendorfer, G., Brunthaler, G., Jantsch, W., Reisinger, J., and Sitter, H., *Photo-EPR and DLTS of CdTe-Co.* Journal of Crystal Growth, 1988. **86**(1-4): p. 497-501.
- 46. Isett, L.C. and Raychaudhuri, P.K., *Deep Levels in N-CdTe*. Journal of Applied Physics, 1984. **55**(10): p. 3605-3612.
- 47. Ido, T., Heurtel, A., Triboulet, R., and Marfaing, Y., *Deep Level Structure and Compensation Mechanism in in-Doped CdTe Crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. **48**(9): p. 781-790.

- 48. Molva, E., Francou, J.M., Pautrat, J.L., Saminadayar, K., and Dang, L.S., *Electrical and Optical-Properties of Au in Cadmium Telluride*. Journal of Applied Physics, 1984. **56**(8): p. 2241-2249.
- 49. Molva, E., Pautrat, J.L., Saminadayar, K., Milchberg, G., and Magnea, N., *Acceptor States in CdTe and Comparison with ZnTe General Trends*. Physical Review B, 1984. **30**(6): p. 3344-3354.
- 50. Toušek, J., *Fotoelektrické jevy v polovodičích*. 1977, Praha: Univerzita Karlova v Praze SPN.
- 51. Kremer, R.E. and Leigh, W.B., *Deep Levels in CdTe*. Journal of Crystal Growth, 1988. **86**(1-4): p. 490-496.
- Corbel, C., Baroux, L., Kiessling, F.M., Gelysykes, C., and Triboulet, R., *Positron Trapping at Native Vacancies in CdTe Crystals in Doping Effect*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1993. 16(1-3): p. 134-138.
- 53. Molva, E., Chamonal, J.P., and Pautrat, J.L., *Shallow Acceptors in Cadmium Telluride*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 1982. **109**(2): p. 635-644.
- 54. Godlewski, M. and Baranowski, J.M., *Electron-Paramagnetic-Res Measurements* of Chromium Impurity Photo-Ionization Transitions in CdTe. Physica Status Solidi B-Basic Research, 1980. **97**(1): p. 281-287.
- 55. Toney, J.E., Brunett, B.A., Schlesinger, T.E., Cross, E., Doty, F.P., and James, R.B., *Optical and electrical characterization of copper- and chlorine-doped cadmium zinc telluride*. Semiconductors for Room-Temperature Radiation Detector Applications II, 1997. **487**: p. 59-64.
- Fiederle, M., Ebling, D., Eiche, C., Hofmann, D.M., Salk, M., Stadler, W., Benz, K.W., and Meyer, B.K., *Comparison of CdTe*, Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te and CdTe_{0.9}Se_{0.1} Crystals - Application for Gamma-Ray and X-Ray-Detectors. Journal of Crystal Growth, 1994. 138(1-4): p. 529-533.
- 57. Sarem, A., Orlowski, B.A., and Kuzminski, S., *Surface Photovoltage Spectroscopy of Cd*_{0.97}*Fe*_{0.03}*Se and Cd*_{0.97}*Fe*_{0.03}*Te Crystals*. Acta Physica Polonica A, 1991. **79**(2-3): p. 183-186.
- 58. Lischka, K., Brunthaler, G., and Jantsch, W., *Deep donor levels due to isolated Fe in CdTe*. Journal of Crystal Growth, 1985. **72**(1-2): p. 355-359.
- 59. Deybuk V.G, Izv. Vuzov Fizika 4. 1982: p. 24.
- 60. Zerrai, A. and Bremond, G., *Properties of the titanium related level in* $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te\ crystals$. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(10): p. 5554-5559.
- Christmann, P., Meyer, B.K., Kreissl, J., Schwarz, R., and Benz, K.W., Vanadium in CdTe: An electron-paramagnetic-resonance study. Physical Review B, 1996. 53(7): p. 3634-3637.
- 62. Kasherninov, P.G., Matyukhin, D.G., and Sladkova, V.A., Sov Phys Semicond., 1980. **14**(7): p. 763-766.
- 63. Capper, P., *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*. 1994, London: Institution of Engineering and Technology p. 420-432.
- 64. Olego, D.J., Faurie, J.P., Sivananthan, S., and Raccah, P.M., *Optoelectronic Properties of Cd*_{1-X}*Zn*_x*Te Films Grown by Molecular-Beam Epitaxy on GaAs Substrates.* Applied Physics Letters, 1985. **47**(11): p. 1172-1174.
- Skauli, T., Colin, T., and Løvold, S., *Mapping of CdZnTe substrates and CdHgTe epitaxial layers by X-ray diffraction*. Journal of Crystal Growth, 1997. **172**(1-2): p. 97-105.

- Hossain, A., Bolotnikov, A.E., Camarda, G.S., Cui, Y., Yang, G., and James, R.B., *Defects in cadmium zinc telluride crystals revealed by etch-pit distributions*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(21): p. 4493-4498.
- 67. Babentsov, V., Franc, J., Fauler, A., Fiederle, M., and James, R.B., *Distribution of zinc, resistivity, and photosensitivity in a vertical Bridgman grown Cd*_{1-x}*Zn*_x*Te ingot.* Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(15): p. 3482-3487.
- 68. Jain, S., Photoluminiscence Study Of Cadmium Zinc Telluride, Diplomová práce, in Eberly College of Arts and Sciences. 2001, West Virginia University.
- 69. Horodysky, P., Optical Properties of CdZnTe, Dizertační práce, in Fyzikální Ústav 2006, Univerzita Karlova: Praha.
- Greaves, C.M., Brunett, B.A., Van Scyoc, J.M., Schlesinger, T.E., and James, R.B., *Material uniformity of CdZnTe grown by low-pressure Bridgman*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A, 2001. 458(1-2): p. 96-103.
- Toney, J.E., Brunett, B.A., Schlesinger, T.E., and James, R.B., *Photocurrent mapping as a probe of transport properties and electric field distributions in cadmium zinc telluride detectors*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1997. 44(4): p. 1684-1691.
- 72. Toney, J., Uniformity and defects in cadmium zinc telluride X-ray / gamma-ray spectrometers, Dizertační práce. 1998, Carnegie Mellon University.
- Zumbiehl, A., Hage-Ali, M., Fougeres, P., Koebel, J.M., Regal, R., and Siffert, P., *Electric field distribution in CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe nuclear detectors*. Journal of Crystal Growth, 1999. **197**(3): p. 650-654.
- 74. Van Scyoc, J.M., Brunett, B.A., Yoon, H., Gilbert, T.S., Hilton, N.R., Lund, J.C., and James, R.B., *Spatial mapping of cadmium zinc telluride materials properties and electrical response to improve device yield and performance*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1999. **428**(1): p. 1-7.
- 75. Brunett, B.A., Van Scyoc, J.M., Schlesinger, T.E., and James, R.B., *The spatial response of CdZnTe gamma-ray detectors as measured by gamma-ray mapping*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2001. **458**(1-2): p. 76-84.
- Carini, G.A., Bolotnikov, A.E., Camarda, G.S., and James, R.B., *High-resolution X-ray mapping of CdZnTe detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2007. 579(1): p. 120-124.
- 77. Armani, N., Ferrari, C., Salviati, G., Bissoli, F., Zha, M., and Zanotti, L., *Crystal defects and optical transitions in high purity, high resistivity CdTe for device applications.* Materials Science and Engineering B, 2002. **91-92**: p. 353-357.
- 78. Edwards, P.R., Galloway, S.A., and Durose, K., *EBIC and luminescence mapping* of CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films, 2000. **361-362**: p. 364-370.
- 79. Ferekides, C.S., Balasubramanian, U., Mamazza, R., Viswanathan, V., Zhao, H., and Morel, D.L., *CdTe thin film solar cells: device and technology issues*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 823-830.
- 80. Romeo, N., Bosio, A., Canevari, V., and Podestà, A., *Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 795-801.
- Terheggen, M., Heinrich, H., Kostorz, G., Romeo, A., Baetzner, D., Tiwari, A.N., Bosio, A., and Romeo, N., *Structural and chemical interface characterization of CdTe solar cells by transmission electron microscopy*. Thin Solid Films, 2003. 431-432: p. 262-266.

- 82. Burcham, W.E., Nuclear Physics, an Introduction. 1963, New York,: McGraw-Hill. xiv, p. 739.
- 83. Frank, H., Fyzika a technika polovodičů. Vol. 1. 1990, Praha: SNTL. p.283.
- 84. Moravec, P. and Belas, E. *Polovodičové detektory záření III*. 2010; Available from: <u>http://alma.karlov.mff.cuni.cz/polovodice/detekce.pdf</u>.
- 85. Franc, J., Grill, R., Kubat, J., Hlidek, P., Belas, E., Moravec, P., and Hoschl, P., *Influence of space charge on Lux-Ampere characteristics of high-resistivity CdTe*. Journal of Electronic Materials, 2006. **35**(5): p. 988-992.
- Franc, J., Grill, R., Belas, E., Hlidek, P., Kubat, J., and Hoschl, P., *Characterization of transport and charge collection in high resistive CdTe by photoelectric measurements.* IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, 2004. 1-7: p. 4473-4477 (4698).
- 87. Franc, J., Kubat, J., Grill, R., and Hoschl, P., *Influence of space charge and potential fluctuations on photoconductivity spectra of semiinsulating CdTe.* IEEE Transactions on Nuclear Science, 2007. **54**(4): p. 1416-1420.
- 88. Cui, Y., Groza, M., Hillman, D., Burger, A., and James, R.B., *Study of surface recombination velocity of Cd*_{1-x}*Zn*_x*Te radiation detectors by direct current photoconductivity*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(5): p. 2556-2560.
- Cui, Y., Groza, M., Wright, G.W., Roy, U.N., Burger, A., Li, L., Lu, F., Black, M.A., and James, R.B., *Characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals grown from a modified vertical Bridgman technique*. Journal of Electronic Materials, 2006. 35(6): p. 1267-1274.
- Burger, A., Groza, M., Cui, Y., Hillman, D., Brewer, E., Bilikiss, A., Wright, G.W., Li, L., Fu, F., and James, R.B., *Characterization of large single-crystal* gamma-ray detectors of cadmium zinc telluride. Journal of Electronic Materials, 2003. 32(7): p. 756-760.
- 91. Elhadidy, H., Franc, J., Moravec, P., Hoschl, P., and Fiederle, M., *Deep level* defects in CdTe materials studied by thermoelectric effect spectroscopy and photo-induced current transient spectroscopy. Semiconductor Science and Technology, 2007. 22(5): p. 537-542.
- 92. Babentsov, V., Franc, J., Elhadidy, H., Fauler, A., Fiederle, M., and James, R.B., Dependence of the Sn^{0/2+} charge state on the Fermi level in semi-insulating CdTe. Journal of Materials Research, 2007. 22(11): p. 3249-3254.
- 93. Franc, J. and Hoschl, P., Fyzika polovodičů pro optoelektroniku I. 2007: Praha.
- 94. Shockley, W. and Read, W.T., *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*. Physical Review, 1952. **87**(5): p. 835-842.
- 95. Doležal, Z. *Polovodičové detektory v jaderné a subjaderné fyzice*. 2007; Available from:

http://www-ucjf.troja.mff.cuni.cz/~dolezal/teach/semicon/semi_p.pdf.

- 96. Fiederle, M., Eiche, C., Salk, M., Schwarz, R., Benz, K.W., Stadler, W., Hofmann, D.M., and Meyer, B.K., *Modified compensation model of CdTe*. Journal of Applied Physics, 1998. 84(12): p. 6689-6692.
- 97. Takebe, T., Saraie, J., and Matsunami, H., *Detailed Characterization of Deep Centers in CdTe Photo-Ionization and Thermal Ionization Properties.* Journal of Applied Physics, 1982. **53**(1): p. 457-469.
- 98. Khattak, G.M. and Scott, C.G., *Characteristics of Deep Levels in N-Type CdTe*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1991. **3**(44): p. 8619-8634.
- 99. Ye, C.P. and Chen, J.H., *Studies of Defects in N-Type CdTe by Charge Transient Spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(5): p. 2475-2481.

- 100. Sellin, P.J., Davies, A.W., Lohstroh, M.E., O., and Parkin, J., Drift mobility and mobility-lifetime products in CdTe:Cl grown by the travelling heater method IEEE Transactions on Nuclear Science, 2005. 52(6): p. 3074 - 3078
- 101. Many, A., *High-Field Effects in Photoconducting Cadmium Sulphide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1965. **26**(3): p. 575-&.
- 102. Zanichelli, M., Pavesi, M., Zappettini, A., Marchini, L., Auricchio, N., Caroli, E., and Manfredi, M., *Characterization of Bulk and Surface Transport Mechanisms* by Means of the Photocurrent Technique. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2009. 56(6): p. 3591-3596.
- 103. Hecht, K., Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen Zeitschrift für Physik, 1932. **77**(3-4): p. 235-245.
- 104. Mason, W., Almeida, L.A., Kaleczyc, A.W., and Dinan, J.H., *Electrical characterization of Cd/CdTe Schottky barrier diodes*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(10): p. 1730-1732.
- 105. Ghosh, B., Work function engineering and its applications in ohmic contact fabrication to II-VI semiconductors. Applied Surface Science, 2008. **254**(15): p. 4908-4911.
- 106. Sachtler, W.M., Dorgelo, G.J.H., and Holscher, A.A., *Work Function of Gold.* Surface Science, 1966. **5**(2): p. 221-229.
- 107. Franc, J., Grill, R., Kubát, J., Belas, E., Hoschl, P., Moravec, P., and Praus, P., Simulation of charge transport in semi-insulating Au/CdTe/Au detector under flux. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010. Vol. 633: p. 100-102.
- 108. Cohen, S.S., Contact Resistance and Methods for Its Determination. Thin Solid Films, 1983. **104**(3-4): p. 361-379.
- 109. Polyanskiy, M. *Refractive Index Database*. 2010; Available from: <u>http://refractiveindex.info</u>.
- 110. Johnson, P.B. and Christy, R.W., *Optical-Constants of Noble-Metals*. Physical Review B, 1972. **6**(12): p. 4370-4379.
- 111. Franc, J., Hoschl, P., Kubat, J., Grill, R., Hlidek, P., and Belas, E., Evaluation of concentration of deep levels from photoelectric measurements in wide gap high-resistivity semiconductors. Physics of Semiconductors, Pts A and B, 2007. 893: p. 299-300.
- 112. Stibal, R., Windscheif, J., and Jantz, W., Contactless Evaluation of Semiinsulating GaAs Wafer Resistivity Using the Time-Dependent Charge Measurement. Semiconductor Science and Technology, 1991. 6(10): p. 995-1001.
- 113. Stibal, R., Müller, S., Jantz, W., Pozina, G., Magnusson, B., and Ellison, A., *Nondestructive topographic resistivity evaluation of semi-insulating SiC substrates.* Phys. Stat. Sol. (c), 2003. **3**: p. 1013–1018.
- 114. Santic, B. and Desnica, U.V., *Thermoelectric Effect Spectroscopy of Deep Levels* Application to Semi-Insulating Gaas. Applied Physics Letters, 1990. 56(26): p. 2636-2638.
- 115. Rose, A., *Concepts in photoconductivity ans allied problems*. 1978, New York: Robert. E.Krieger publishing. p.34.
- 116. Babentsov, V., Franc, J., and James, R.B., Compensation and carrier trapping in indium-doped CdTe: Contributions from an important near-mid-gap donor. Applied Physics Letters, 2009. 94(5): p. 052102 - 052102-3
- 117. Kubat, J., Elhadidy, H., Franc, J., Grill, R., Belas, E., Hoschl, P., and Praus, P., *Evaluation of the Concentration of Deep Levels in Semi-Insulating CdTe by*

Photoconductivity and TEES. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2009. **56**(4): p. 1706-1711.

- 118. Neumark, G.F., *Defects in wide band gap II-VI crystals*. Materials Science & Engineering R-Reports, 1997. **21**(1): p. 1-46.
- 119. Booth, A.H., Calculation Of Electron Trap Depths From Thermoluminiscence Maxima. Canadian Journal of Chemistry, 1954: p. 214–215.
- 120. Jahnke, A. and Matz, R., Signal formation and decay in CdTe X-ray detectors under intense irradiation. Medical Physics, 1999. **26**(1): p. 38-48.
- Bale, D.S. and Szeles, C., Nature of polarization in wide-bandgap semiconductor detectors under high-flux irradiation: Application to semi-insulating Cd1-xZnxTe. Physical Review B, 2008. 77(3): p. 035205-1-035205-16.
- 122. Kubat, J., Franc, J., Grill, R., Horodysky, P., Hlidek, P., and Belas, E., *Screening effects in high resistivity CdTe for X-ray and gamma ray detectors.* Journal of Electronic Materials, 2007. **36**(8): p. 871-876.
- 123. Brunett, B.A., Van Scyoc, J.M., Yoon, H., Gilbert, T.S., Schlesinger, T.E., Lund, J.C., and James, R.B., *Mapping of large area Cadmium Zinc Telluride (CZT) wafers: Apparatus and methods*. Infrared Applications of Semiconductors II, 1998. 484: p. 253-258 (692).
- 124. Lohstroh, Sellin, and Simon, *High-resolution mapping of the mobility–lifetime product in CdZnTe using a nuclear microprobe*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(2): p. 67-71.
- 125. Zázvorka, Mapování elektrického odporu a fotovodivosti semiizolačního CdTe bezkontaktní metodou, Bakalářská práce. 2010, MFF UK: Praha. p. 35.

8. Dodatky

8.1 Notace fyzikálních veličin

Tabulka 16 - Seznam fyzikálních parametrů použitých v této práci			
Symbol	Popis	Jednotka	
α	Sklon lux-ampérové charakteristiky	-	
β	Absorpční koeficient	m ⁻¹	
\mathbf{C}	Kapacita	F	
$D_{n,p}$	Difúzní koeficient	cm ² /s	
е	Elementární náboj	С	
E	Elektrické pole	V.cm ⁻¹	
E_F	Fermiho energie	eV	
E_i	Intrinsická energie	eV	
${\Phi}$	Hustota dopadajících fotonů	cm ⁻² .s ⁻¹	
f_o	Rozdělovací funkce elektronů a děr	-	
$F_{n,p}$	quasi-Fermi energie pro elektrony, díry	eV	
G	Generované nosiče náboje	cm ⁻³ .s ⁻¹	
I_{PC}	Hustota fotoproudu	A.cm ⁻²	
arphi	Elektrostatický otenciál	V	
J_n	Hustota elektronového proudu	s ⁻¹ .cm ⁻²	
J_p	Hustota děrového proudu	s ⁻¹ .cm ⁻²	
k_B	Boltzmannova konstanta	$J.K^{-1}$	
L	Tloušťka detektoru	cm	
$\lambda_{n,p}$	Střední volná dráha elektronů (děr)	cm	
μ	Pohyblivost nosičů	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	
$\mu \tau$	Součin mi-tau	$cm^2.V^{-1}$	
n,(p)	Koncentrace elektronů (děr)	cm ⁻³	
N_{C}	Efektivní hustota stavů ve valenčním pásu	cm ⁻³	
N_V	Efektivní hustota stavů ve vodivostním pásu	cm ⁻³	
N_T	Efektivní hustota hlubokých hladin	cm ⁻³	
Q	Náboj na kapacitě	mC	
R	Koeficient rekombinace nosičů náboje	cm ⁻³ .s ⁻¹	
ρ	Hustota prostorového náboje	cm ⁻³	
R	Elektrický odpor	Ω	
σ	Elektrická vodivost	Ω ⁻¹	

	<u>u</u> /
Popis	Jednotka
Rychlost povrchové rekombinace	cm.s ⁻¹
Záchytný průřez pro elektrony	cm ²
Záchytný průřez pro díry	cm ²
Čas	s
Doba života	s
Termodynamická teplota	К
Driftová doba	s
Napětí	V
Driftová rychlost nosičů	cm.s ⁻¹
Termální rychlost elektronů	cm.s⁻¹
	Popis Rychlost povrchové rekombinace Záchytný průřez pro elektrony Záchytný průřez pro díry Čas Doba života Termodynamická teplota Driftová doba Napětí Driftová rychlost nosičů Termální rychlost elektronů

Tabulka 176 - Seznam fyzikálních parametrů použitých v této práci (pokračování)