

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jakub Pekárek

Elektromigrace defektů v polovodičích (CdZn)Te

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy
Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky

doc. Ing. Eduard Belas CSc.

Fyzika

Obecná fyzika

Praha 2011

Poděkování

Děkuji všem pracovníkům oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky při Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy za pomoc při práci a za veškeré praktické rady.

Obzvláště bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Eduardu Belasovi, CSc. za obětavou pomoc při experimentálním měření, za pomoc při interpretaci získaných výsledků, jakožto i za cenné rady při konečném zpracování výsledků.

Dále bych rád poděkoval RNDr. Marku Bugárovi, Mgr. Štěpánu Uxovi a Bc. Lukáši Šedivému za pomoc a trpělivost při vysvětlování různých experimentálních metod a za navození výtečné pracovní morálky nejen v laboratořích FUUK.

RNDr. Marku Bugárovi bych chtěl též poděkovat za celkovou korekturu a za vysvětlení některých nejasností, na které jsem během psaní narazil.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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.

V Praze dne 12.5.2011

Jakub Pekárek

Název práce: Elektromigrace defektů v polovodičích (CdZn)Te

Autor: Jakub Pekárek

Katedra / Ústav: Fyzikální Ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Eduard Belas CSc.

Abstrakt: V předložené práci je studován efekt elektromigrace defektů v materiálu *(CdZn)Te* ve vnějším elektrickém poli, při několika různých teplotách a prouděch. Cílem práce bylo ověřit tento efekt pomocí několika elektrických kontaktů rozmístěných lineárně na vzorku. Tyto kontakty, zastávající funkci potenciálových sond, zaznamenávaly drift lokální modulace odporu. Snažili jsme se určit, za jakých podmínek a proč k němu dochází, a následně rozhodnout, jak je možné tohoto účinku využít k čištění polovodičových vzorků a pro přípravu vysoko odporového materiálu.

Klíčová slova: CdTe, elektromigrace, potenciální sonda, drift

Title: Electromigration of defects in (CdZn)Te single crystals

Author: Jakub Pekárek

Department: Institute of Physics of Charles University

Supervisor: doc. Ing. Eduard Belas CSc

Abstract: In the present work we study effect of electromigration of defects in *CdTe* material in external electric field at various temperatures and biases. The aim was to verify this effect using a set of electric contacts arranged linearly along the sample. These contacts as a potential probes was used for the detection of the drift of the local resistance modulation. We try to determine under what conditions and why it happens and then decide how this effect can be used for purification of semi-conducting samples and for preparation of semi-insulating material.

Keyword: CdTe, electromigration, potential probe, drift

Obsah

Úvod	1
1. Vlastnosti (CdZn)Te	2
1.1. Úvod	2
1.2. Fyzikální vlastnosti	3
2. Teoretická část	4
2.1. Difúze a drift	4
2.1.1. Tok částic	4
2.1.2. Řešení difúzní rovnice s omezeným zdrojem	6
2.1.3. Řešení difúzní rovnice s neomezeným zdrojem	8
2.1.4. Relace mezi driftem a difúzí	9
2.1.5. Charakter hnací síly	10
2.2. Defekty a příměsi v CdTe	11
3. Experimentální metody	12
3.1. Růst krystalů	12
3.2. Příprava vzorků	13
3.2.1. Řezání	13
3.3. Povrchová úprava vzorků	13
3.3.1. Broušení	13
3.3.2. Leptání	13
3.4. Měření elektrické vodivosti a koncentrace nosičů	14
3.4.1. Elektrická vodivost	14
3.4.2. Koncentrace elektronů ve vodivostním pásu	14
3.4.3. Koncentrace děr ve valenčním pásu	15
3.4.4. Pohyblivost nosičů náboje	16

3.4.5. Halova konstanta	17
3.4.6. Měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty v klasickém šestibodovém uspořádání a určení koncentrace nosičů náboje	18
3.4.7. Příprava kontaktů	19
3.4.8. Kontaktování	20
3.4.9. Aparatura	20
3.5. Měření elektromigrace defektů v polovodičích	21
3.5.1. Příprava vzorků	21
3.5.2. Metodika měření	22
3.5.3. Měřicí aparatura	23
4. Výsledky měření a diskuze výsledků	25
4.1. Vzorky	25
4.2. Měření vodivosti a koncentrace klasickou metodou	25
4.3. Vyhodnocení elektromigrace	27
5. Shrnutí a závěr	37
Seznam použité literatury	38
Seznam tabulek	39
Seznam obrázků	39
Seznam použitých zkratk	39
Seznam konstant	39

Úvod

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium elektromigrace defektů v polovodičích ($CdZn$) Te . Tyto defekty značně ovlivňují jak elektrické tak i optické vlastnosti polovodičů, a proto je snaha vypěstovat krystaly s nízkou koncentrací těchto defektů, případně co nejlépe vyčistit již vypěstované krystaly. Existuje několik metod čištění krystalů. Standardní metoda zonální tavby byla užívána k čištění $CdTe$ a k určení rozdělovacího koeficientu různých prvků v $CdTe$ [2], [3]. Žihání v tekutých kovech a solích [4] a [5], či žihání v Cd parách [6] jsou také jedny z možných metod čištění $CdTe$.

Elektromigrace, neboli drift a difúze nabitých defektů ve vnějším elektrickém poli, by též mohla být účinnou metodou pro čištění $CdTe$. Iontová elektromigrace byla studována již v šedesátých letech minulého století [7] a detailně popsána v [8], [9]. Elektromigrace se též často používá ke kontrolovanému dopování polovodičů a pro přípravu p-n přechodu [9], [10]. Nicméně jen několik málo experimentálních dat bylo publikováno o elektromigraci nabitých defektů v $CdTe$.

Struktura bakalářské práce je následující. V první kapitole je charakterizován materiál $CdTe$. V teoretické části obsažené v kapitole 2 jsou definovány základní fyzikální principy aplikované při experimentech a v kapitole 3. jsou uvedeny experimentální metody, kterými byl charakterizován materiál. Byly zkoumány elektrické charakteristiky materiálu a následně proměřena elektromigrace defektů. Získané výsledky měření a následná diskuze je uvedena v kapitole 4. V závěrečné 5. kapitole je shrnutí výsledků a především motivace k dalšímu studiu a rozšiřujícímu směru výzkumu.

1. Vlastnosti (CdZn)Te

1.1. Úvod

V pevných látkách existuje mnoho elektronových pásů, které mohou být obsazeny elektrony. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera, kde se nevyskytuje žádný možný stav. Tato mezera se nazývá zakázaný pás (E_g). Elektrony v látce zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších stavů. Poslední obsazený elektronový pás se nazývá valenční pás (je tvořen valenčními elektrony z jednotlivých atomů krystalu). První neobsazený elektronový pás je nazýván vodivostní pás, protože elektrony v plně zaplněném valenčním pásu nemohou přispívat k elektrické vodivosti.

Pevné látky můžeme rozdělit dle šířky zakázaného pásu E_g do 3. kategorií. Kovy – $E_g \leq 0$ (překryv pásů), polovodiče – $0 < E_g < 3$ eV, izolanty – $E_g > 3$ eV.

Polovodiče lze rozdělit na základní a směsné. Základní polovodiče se nacházejí v periodické tabulce ve *IV* skupině a mezi nejvýznamnější prvky patří *Si* a *Ge*. Směsné polovodiče zpravidla tvoří *III–V* či *II–VI* sloučeniny. Nejužívanější zástupce z *III–V* sloučenin je *GaAs* a z *II–VI* sloučenin *CdTe*.

Telurid kademnatý – *CdTe*, případně telurid zinečnato kademnatý - *CdZnTe* je již mnoho let považován ze slibný materiál na výrobu detektorů rentgenového a γ záření, elektro-optických modulátorů, solárních článků a též je využíván jako kvalitní podložka pro epitaxní růst úzkopásových polovodičů *HgCdTe* z důvodu optimálního přizpůsobení mřížkové konstanty. Nízká koncentrace mobilních nečistot (Li, Na, Ag, K, Cu) v „as grown“ krystalu je jedním z klíčových parametrů k užití *CdTe* ve výrobě moderních technologií.

Velkými výhodami *CdTe* je vysoké průměrné atomové číslo $Z \doteq 50$, velká šířka zakázaného pásu (1,5 eV), nízká energie materiálu potřebná k vytvoření elektron-děrového páru, relativně vysoká hustota materiálu a vysoká elektronová pohyblivost (~ 1100 cm²/Vs) za pokojové teploty.

1.2. Fyzikální vlastnosti

CdTe krystalizuje v kubické krystalové struktuře s prostorovou grupou $F - 43m$. Jeho hustota je $\rho = 5,85 \text{ g/cm}^3$, přičemž hmotnost jedné molekuly je $M = 240,01 \text{ g/mol}$. Jedná se o přímý polovodič s relativně širokým zakázaným pásem (cca 1,56 eV při teplotě 300 K). Efektivní hmotnost elektronů je $0,11m_e$ a děr $0,4m_e$. Další fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1.1 [12], [13], [14].

Tabulka 1.1: Základní fyzikální vlastnosti *CdTe* při teplotě 300 K a tlaku 1 atm

Materiálový parametr	Hodnota
$a \text{ [Å]}$	$6,482 \pm 0,001$
Teplota tání [K]	1092
Teplota varu [K]	1130
ϵ_r	10,2
$\mu_e \text{ [cm/Vs]}$	1050
$\mu_h \text{ [cm/Vs]}$	100
$\chi \text{ [eV]}$	4,5
Tvrдость [Kg/mm ²]	50

Velkou výhodou polovodiče *CdTe/CdZnTe* je možnost přípravy materiálu typu n i typu p, a to jak ve vodivé, tak i vysoko odporové formě. Dopováním lze odpor materiálu a vodivost ovlivňovat. Podrobněji je možnost změny vodivosti rozebrána například v [15].

2. Teoretická část

2.1. Difúze a drift

Z fenomenologického hlediska lze difúze, a obecněji atomové migrace, dosáhnout dvěma cestami: 1) formálním způsobem, např. aplikováním transportních fyzikálních zákonů, nebo 2) fyzikálně hlubšími způsoby, založenými na termodynamice nevratných procesů. Druhý způsob odůvodňuje výrazy, které přirozeně vyplývají ze způsobu prvního. V teoretické části je popsán pouze první způsob difúze, o druhém způsobu více v [8].

2.1.1. Tok částic

Uvažujme tok částic v jednodimenzionálním systému. Částicemi mohou být molekuly, atomy, ionty, bodové defekty, volné elektrony atd. Necht' $c(x, t)$ je jejich koncentrace vyjádřená počtem částic na jednotku objemu. Předpokládejme, že v přítomnosti gradientu koncentrace $\partial c / \partial x$ je stanovený tok částic ve směru poklesu tohoto gradientu a že je mu úměrný. Potom pro tok částic dostaneme dle [8]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.1)$$

kde D je tzv. difúzní koeficient, jenž závisí na teplotě podle Arrheinovy rovnice [8]:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT), \quad (2.2)$$

kde D_0 je konstanta závislá na povaze látky, ale nezávislá na teplotě a koncentraci, nazývá se také frekvenční faktor, či předexponenciální člen, R je plynová konstanta, T je absolutní teplota a Q je aktivační energie difúze [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], která charakterizuje energii na přeskok atomů.

Tok je vyjádřen počtem částic průchozích jednotkovou plochou za jednotku času. Difúzní koeficient má obecně rozměr $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, či v jednotkách SI $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Vzorec (2.1) se nazývá Fickův zákon (Fickova rovnice) a je formálně identický s

Fourierovým zákonem tepelného toku, či s Ohmovým zákonem toku elektrického náboje.

Fickův zákon lze lehce zobecnit do tří dimenzí:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\nabla c, \quad (2.1a)$$

kde \mathbf{D} je tenzor druhého řádu.

Tok částic v daném směru může být však způsoben dvěma příčinami, a to jak gradientem koncentrace, tak působením vnější síly neboli hybnou silou. Částice se pod vlivem této síly pohybují jistou střední rychlostí $\langle v \rangle$, která zvyšuje samotný tok o $\langle v \rangle c$. Tímto rovnice (2.1) přechází na rovnici:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c. \quad (2.3)$$

První část na pravé straně rovnice se nazývá *Fickián* či *difúzní tok* a druhá část *drift*.

Rovnice (2.1) a (2.3), či jejich třidimenzionální ekvivalenty, platí pouze v rovnovážném stavu, neboli, když je tok nezávislý na čase. V časově závislém případě, tj., kdy se tok s časem mění v každém bodě, musíme zkombinovat Fickův zákon s rovnicí materiálové bilance. Potom dle [8] dostáváme rovnici kontinuity:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Kombinací rovnic (2.3) a (2.4) dostaneme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\langle v \rangle c). \quad (2.5)$$

Tato obecná rovnice difúze je parciální diferenciální rovnicí druhého řádu. Analytické řešení této rovnice je nemožné, jestliže D a $\langle v \rangle$ jsou závislé na koncentraci a tím i na x a t . Jestliže D a $\langle v \rangle$ jsou nezávislé na koncentraci, což je případ chemicky homogenního systému, zjednoduší se rovnice (2.5) na tvar:

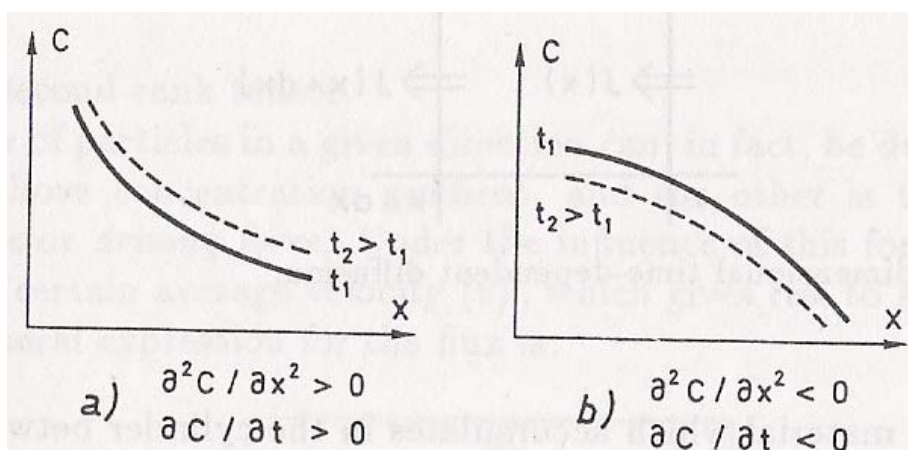
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.6)$$

Jestliže nedochází ani k driftu částic, rovnice (2.6) se zredukuje na tvar:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.7)$$

Pro rovnice (2.6) a (2.7) existují různá analytická řešení související s počátečními a hraničními podmínkami. Tato řešení vyjadřují formu koncentračního profilu $c(x, t)$ a umožňují výpočet difúzního koeficientu D z experimentálně získaných hodnot $c(x, t)$.

Vývoj koncentračního profilu $c(x, t)$ v čase může být kvalitativně určen z rovnice (2.7): koncentrace se zvětšuje jakožto funkce času v oblastech, kde je profil konkávní směrem vzhůru (obr 2.1a) a snižuje se s rostoucím časem v oblastech, kde je profil konvexní (obr. 2.1b). Toto však platí jen pro $D > 0$.



Obr. 2.1: Vývoj koncentračního profilu $c(x, t)$ v nerovnovážném stavu; profil má tendenci k vyhlazení; převzato z [8]

2.1.2. Řešení difúzní rovnice s omezeným zdrojem

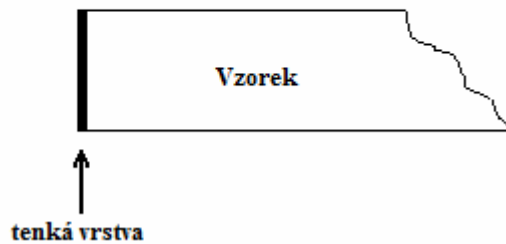
Nechť je na povrchu vzorku omezený zdroj, tj. na povrchu vzorku je nanesena tenká vrstva materiálu, jenž difunduje do vzorku (obr. 2.2). Počáteční podmínky dle [8] jsou:

$$t = 0, c(x, 0) = Q\delta(x),$$

kde δ je Diracova delta funkce a

$$\forall t, \int_0^{+\infty} c \, dx = Q,$$

kde Q je počet atomů ležících na jednotkové ploše.



Obr. 2.2: Schéma vzorku s tenkou vrstvou na povrchu

Analytické řešení takového uskupení je [8]:

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (2.8)$$

Tato rovnice je rovnicí Gaussovy funkce. Klesá s druhou odmocninou času a rozšiřuje se v závislosti na $x/2\sqrt{Dt}$, kde $2\sqrt{Dt}$ udává míru hloubky průniku. Řešení této funkce je platné pouze v případě, že tenká vrstva nanesená na vzorku je malá s ohledem vůči $2\sqrt{Dt}$. Jestliže během difúze dochází zároveň i k driftu, potom je řešením:

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - \langle v \rangle t)^2}{4Dt}\right). \quad (2.9)$$

Řešení (2.9) je podobné Gaussově funkci získané v (2.8), jehož střed se posunuje rychlostí $\langle v \rangle$. Toto zároveň vysvětluje rozdíl v obou členech na pravé straně ve

Fickově rovnici (rce (2.3)); první člen vede k rozšíření rozložení difundujících atomů, zatímco druhý člen vede k posunu celého rozložení.

Fakt, že difúze vede ke Gaussovu rozložení difundujících atomů, ukazuje na náhodný pohyb těchto atomů, narušil od migrace řízené vnější silou.

2.1.3. Řešení difúzní rovnice s neomezeným zdrojem

Podmínky při difúzi z neomezeného zdroje, neboli při konstantní povrchové koncentraci jsou dle [8]:

Počáteční podmínky: $t = 0, x > 0, c(x, 0) = c_0$.

Okrajové podmínky: $\forall t > 0, x = 0, c(0, t) = c_s$.

Řešením dle [8] je:

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (2.10)$$

kde „erf“ značí chybovou funkci, či Gaussův chybový integrál:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du. \quad (2.11)$$

Jestliže $c_0 = 0$, poté dostaneme řešení ve tvaru:

$$\frac{c}{c_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (2.12)$$

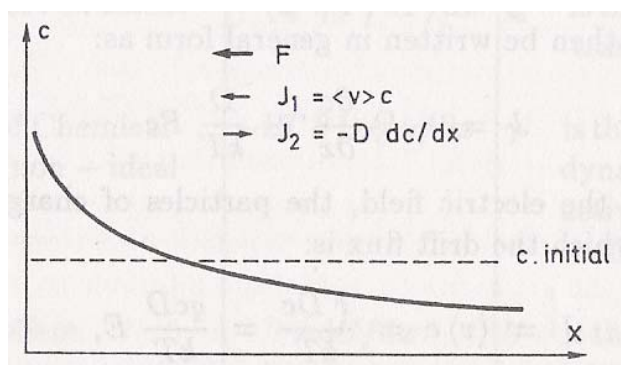
kde „erfc“ je doplňková funkce k chybové funkci, neboli $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$.

Množství materiálu, jenž difunduje do vzorku skrz jednotkovou plochu je [8]:

$$M(t) = 2c_s \sqrt{Dt/\pi} \quad (2.13)$$

2.1.4. Relace mezi driftem a difúzí

Kombinací účinku gradientu koncentrace a hnací síly můžeme dospět do rovnovážného stavu, jestliže si jsou příslušné toky rovny velikostí a mají opačné znaménko (obr 2.3):



Obr 2.3: Koncentrační profil při působení hnací síly; převzato z [8]

$$J = 0 \rightarrow D \frac{dc}{dx} = \langle v \rangle c. \quad (2.9)$$

Předpokládejme, že aplikovaná síla je derivací potenciálu, tj. $F = -d\Phi/dx$, a že v termodynamické rovnováze se rozložení jednotlivých částic řídí dle Boltzmannova rozdělení:

$$c(x) = konst. \exp[-\Phi(x)/k_b T]. \quad (2.10)$$

Výraz (2.10) by tedy měl být řešením rovnice (2.9) v rovnovážném stavu. Derivací podle x dostaneme:

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c}{k_b T} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{cF}{k_b T}$$

a substitucí v rovnici (2.9) získáme:

$$\frac{\langle v \rangle}{D} = \frac{F}{k_b T} \quad (2.11)$$

Rovnice (2.11) se nazývá *Nernstova-Einsteinova rovnice*. Jestliže hnací síla vzniká působením elektrického pole, potom pro částice o velikosti náboje q platí

$$F = qE.$$

Jestliže vezmeme v potaz hybnost částic μ , potom dle [8] ji lze definovat jako:

$$\langle v \rangle = \mu E.$$

Fickovu rovnici lze poté psát v obecném tvaru jako:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{D}{k_b T} F c. \quad (2.12)$$

Pod vlivem elektrického pole se částice o náboji q pohybují rychlostí $\langle v \rangle$, z čehož plyne, že tok driftu je:

$$J = \langle v \rangle c = \frac{FDc}{k_b T} = \frac{qcD}{k_b T} E, \quad (2.13)$$

a proudová hustota

$$j = qJ = \frac{cq^2 D}{k_B T} E.$$

Což je vlastně *Ohmův zákon* s měrnou elektrickou vodivostí danou jako:

$$\sigma = \frac{cq^2 D}{k_B T}. \quad (2.14)$$

2.1.5. Charakter hnací síly

Jestliže máme nabitě částice, ať už jsou to atomy či ionty, pohybující se v elektrickém poli, potom se pohybu takovýchto částic říká *elektromigrace* či *elektrotransport*. Náboj q je příslušný těmto iontům či bodovým defektům v iontových krystalech, na něž lze aplikovat doposud odvozené rovnice. Stejně rovnice platí i pro elektrony a díry v polovodičích a izolátorech, kde elektrické pole vzniká v *pn* přechodu či v Schottkyho bariéře.

2.2. Defekty a příměsi v *CdTe*

A. Vlastní defekty

Dominantními vlastními bodovými defekty v *CdTe* dle [14] jsou

1. *Vakance po kadmiu* (v krystalové mřížce chybí *Cd* atom), které se chovají jako divalentní akceptory. Koncentrace vakancí v „as grown“ krystalu je obvykle $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [12].
2. *Intersticiální atom Cd* (atom se nachází v mezimřížkové pozici). Tento defekt se chová jako divalentní donor. Při pokojové teplotě se nevyskytují vlivem jejich precipitace.
3. *Antiside defekt* (*Te* leží ve vakanci po *Cd*). Defekt se chová též jako donor.

V *CdTe* se často objevují objemové defekty - dle způsobu vzniku se rozdělují na *inkluze* a *precipitáty*.

1. *Inkluze* vznikají vlivem nestejného složení taveniny na krystalizačním rozhraní během krystalizace materiálu. Při růstu krystalu tavenina *CdTe* není dokonale homogenní a *Cd* v *Te* utuhne lokálně v jiné koncentraci.
2. *Precipitáty* vznikají při chlazení krystalu vlivem zmenšující se rozpustnosti defektů.

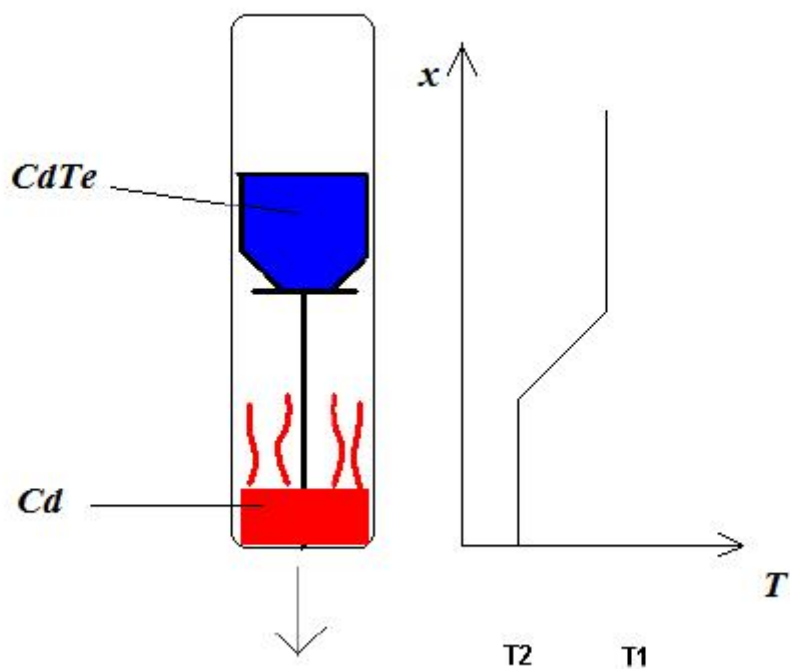
B. Cizí příměsi

Cizí příměsi většinou zaplňují vakance po *Cd* či *Te* a vytvářejí substituční akceptory či donory nebo vytvářejí komplexy s vlastními defekty (nejčastěji A-centrum: substituční donor rekombinuje s vakancí po *Cd* a vznikne jednou nabitý akceptor). Nejběžnějšími příměsemi v „as grown“ krystalu jsou *Li*, *Na*, *Ag*, *K*, *Cu*.

3. Experimentální metody

3.1. Růst krystalu

Jednotlivé krystaly $CdTe$ použité v této práci byly vypěstovány metodou *VGFM* (vertical gradient freeze method – metoda tuhnutí v gradientu teploty). Jedná se o modifikaci vertikální Bridgmanovy metody, při které je polykrystal $CdTe$ uzavřen v evakuované křemenné (tzv. růstové) ampuli a pod krystalem je umístěno kadmium. Celá ampule je umístěna ve vícezonové peci tak, aby bylo $CdTe$ roztaveno na taveninu o teplotě T_1 a kadmium na taveninu o teplotě T_2 . Přičemž platí $T_1 > T_2$. Teplota T_2 řídí tlak Cd nad taveninou, kterým lze kontrolovat poměr $Cd : Te$ v tavenině i ve vypěstovaném krystalu (viz obr. 3.1). Jestliže se roztavené $CdTe$ umístí do gradientu teploty (posunem ampule s taveninou nebo posunem pece), začne tavenina krystalizovat. U *VGFM* se liší pouze způsob průchodu ampule teplotním gradientem. Pec je rozdělena na několik částí, které jsou tvořeny topnými spirálami. Regulací elektrického proudu v jednotlivých spirálách lze měnit průběh teplotního gradientu v peci a docílit tak stejného výsledku jako u Bridgmanovy metody, aniž by se pohybovalo s ampulí či pecí.



Obr. 3.1: Ilustrační schéma růstu krystalu vertikální Bridgmanovou metodou

3.2. Příprava vzorků

3.2.1. Řezání

Vypěstovaný ingot ve formě válce o průměru cca 5 cm byl pilou s diamantovým drátem (šířka průřezu 600 μm) rozřezán na planparalelní desky o šířce cca 3 mm. K přítlaku pily bylo použito závaží, které gravitací určuje tlak na pile.

Jednotlivé destičky byly obroušeny hrubým brusivem SiC s hrubostí 600, aby se zvýraznily hranice jednotlivých zrn krystalu. Číslo hrubosti udává počet zrn na čtvereční stopu (čím větší číslo, tím jemnější brusivo). Z těchto zrn byly následně vyřezány výsledné monokrystalické vzorky tvaru kvádru (dále jen trámečky) tak, aby byla výtěžnost z jednoho řezu maximální. K tomuto účelu byla použita drátová pila (nerezový drát + řezivo, šířka průřezu 100 μm) s mikrometrickým šroubem, kterým bylo možné přesně nastavit rozměry vzorku. K přítlaku bylo opět použito závaží.

3.3. Povrchová úprava vzorku

3.3.1. Broušení

Vyříznuté trámečky byly obroušeny ze všech stran v jemném brusivu rozmíchaném ve vodě. Brousilo se jen s lehkým přítlakem na vzorek, aby nedošlo k jeho odštípnutí a aby byly jednotlivé strany kolmé. Nejprve byly vzorky obroušeny v SiC 1000 a následně jemně dobroušeny v SiC 1200. Po obroušení byl vzorek opláchnut v destilované vodě a acetonu a následně vysušen proudem čistého stlačeného vzduchu.

3.3.2. Leptání

Jelikož se při mechanickém broušení vytváří na povrchu vzorku porušená vrstva, je třeba povrch vzorku chemicky oleptat a případně chemicko-mechanicky vyleštit.

Leptání bylo provedeno v 3% roztoku *brom-methanolu* (cca 20 ml *methanolu* + 6 ml *bromu*). Jednotlivé vzorky byly leptány po dobu 2 minut a následně opláchnuty dvakrát v *methanolu* a jednou v *isopropanolu* a vysušeny proudem čistého stlačeného vzduchu.

Chemicko-mechanické leštění bylo provedeno ve standardní lešticí soupravě na hedvábné látce v 3% roztoku *brom-ethylenglykolu*. Leštění bylo provedeno po dobu 1 minuty, kdy byl vzorek vyleštěn rovnoměrně ze všech stran. Následně byl po dobu cca 30 sekund oleptán v 3% roztoku *brom-methanolu* a očištěn (viz odstavec výše)

3.4. Měření elektrické vodivosti a koncentrace nosičů náboje

3.4.1. Elektrická vodivost

Měrná elektrická vodivost σ je definována jako koeficient úměrnosti v *Ohmově zákoně*

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

kde \mathbf{j} je elektrický proud a \mathbf{E} intenzita elektrického pole.

Hodnota měrné vodivosti závisí na pohyblivosti nosičů náboje a jejich koncentraci [11]

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p = \sigma_n + \sigma_p, \quad (3.2)$$

kde e je náboj elektronu, n resp. p je počet volných elektronů resp. děr a μ_n resp. μ_p je příslušná pohyblivost těchto částic.

3.4.2. Koncentrace elektronů ve vodivostním pásu

Koncentraci elektronů ve vodivostním pásu a koncentraci děr ve valenčním pásu lze vypočítat pomocí Fermi-Diracovy statistiky. Střední počet elektronů, nalézající se ve stavu s energií E je určen Fermiho rozdělovací funkcí f_0 [11]:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}, \quad (3.3)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. E_F je Fermiho energie, což je energetická hladina, pro kterou je pravděpodobnost obsazení $\frac{1}{2}$ ($f_0(E_F) = 0,5$).

Celková koncentrace volných elektronů ve vodivostním pásu polovodiče je obecně určena vztahem [11]

$$n \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_C F_{1/2}(\eta), \quad (3.4)$$

kde

$$N_C \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.5)$$

je hustota stavů při isotropní efektivní hmotě elektronů, h je Planckova konstanta a m_n je skalární efektivní hmotu elektronů. $F_{1/2}(\eta)$ je Fermi-Diracův integrál definován vztahem [11]

$$F_k \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^k}{1 + e^{x-\eta}} dx, \quad (3.6)$$

kde $x = \frac{E}{k_B T}$ a $\eta = \frac{E_F}{k_B T}$ je redukovaná Fermiho energie.

3.4.3. Koncentrace děr ve valenčním pásu

Pro koncentraci děr p ve valenčním pásu polovodiče typu P platí podobné vztahy. V rovnicích (3.2-3.4) nahradíme pouze koncentraci elektronů n na koncentraci děr p , ve faktoru N_C dosadíme za efektivní hmotu elektronů m_n efektivní hmotu děr m_p (faktor označíme N_V) a označíme redukovanou Fermiho energii děr η'

$$(\eta' = \frac{E'_F}{k_B T} = -\frac{E_g + E_F}{k_B T}).$$

3.4.4. Pohyblivost nosičů náboje

Pohyblivost nosičů náboje μ je závislá na druhu jejich rozptylu v látce a je charakterizována střední dobou (relaxační doba τ) mezi dvěma srážkami elektronů, nebo střední volnou dráhou $\langle l \rangle = v\langle \tau \rangle$, kde v je střední tepelná rychlost. Pro pohyblivost tedy platí

$$\mu_{n,p} = \frac{e}{m_{n,p}} \langle \tau_{n,p} \rangle, \quad (3.7)$$

kde pro střední hodnotu relaxační doby platí [11]

$$\langle \tau \rangle = \frac{2}{3F_{1/2}(\eta)} \int_0^{\infty} \frac{\tau_n x^{3/2} e^{x-\eta}}{(1+e^{x-\eta})^2} dx. \quad (3.8)$$

Rozptyl nosičů proudu je způsoben jednak tepelnými kmity atomů nebo iontů, jednak cizími atomy nebo poruchami v krystalové mřížce. Pro výslednou relaxační dobu platí vztah [11]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_I}, \quad (3.9)$$

kde τ_L je relaxační doba zapříčiněná rozptylem nosičů na akustických kmitech mřížce, τ_0 rozptylem na podélných optických fotonech a τ_I rozptylem na ionizovaných příměsích (tedy donorech a akceptorech).

Pro všechny druhy rozptylu platí [11]

$$\tau_k = C_k(T)x^s, \quad (3.10)$$

kde $C_k(T)$ je konstanta závislá na teplotě, x je redukováná kinetická energie nosiče a s je exponent závislý na typu rozptylu následovně:

- $s = -1/2$ pro rozptyl na akustických kmitech mřížce
- $s = 3/2$ pro rozptyl na ionizovaných příměsích

- $s(T) \in (0;1/2)$ jakožto funkce teploty pro rozptyl na optických kmitech mříže

U $(CdZn)Te$ převažuje rozptyl na optických kmitech mříže. Pro pohyblivost μ_0 ovlivněnou pouze rozptylem na optických kmitech mříže platí [11]

$$\mu_0 = DT^{\frac{1}{2}} \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right), \quad (3.11)$$

kde D je faktor mírně závislý na teplotě a Θ je tzv. charakteristická teplota, která je rovna $h\omega_0/2\pi k_B$ ($h\omega_0/2\pi$ je energie optického fotonu).

3.4.5. Hallova konstanta

Umístíme-li vzorek krystalu, kterým protéká ve směru osy x hustota elektrického proudu J_x , do magnetického pole o indukci B_z kolmého k tomuto proudu, budou se nositelé proudu pod vlivem Lorenzovy síly odklánět ve směru y . Přitom se v tomto směru vytvoří elektrické pole E_y , pro něž platí [11]

$$E_y = R_H B_z J_x, \quad (3.12)$$

kde R_H je tzv. Hallova konstanta.

Pro úhel odchýlení \mathcal{G} výsledného elektrického pole od osy x (Hallův úhel) platí [11]

$$\tan \mathcal{G} = \frac{E_y}{E_x} = \mu_H B_z, \quad (3.13)$$

kde konstanta úměrnosti μ_H , se nazývá Hallova pohyblivost.

Při slabém magnetickém poli ($(\mu_H B)^2 \ll 1$) pro Hallovu konstantu platí vztah [11]

$$R_H = -r_H \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{e(n\mu_n - p\mu_p)^2}, \quad (3.14)$$

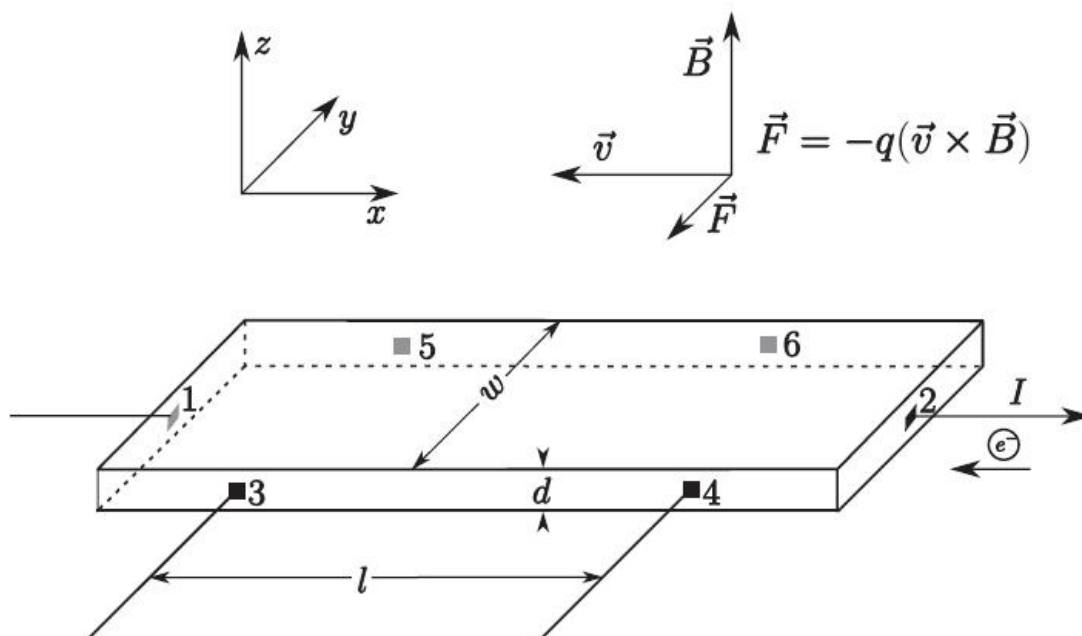
kde r_H je rozptylový faktor definován jako

$$r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (3.15)$$

Ze znalosti znaménka Hallovy konstanty můžeme určit typ vodivosti a kombinací měření teplotní závislosti Hallovy konstanty a elektrické vodivosti je možno určit rozptylový mechanismus nosičů proudu.

3.4.6. Měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty v klasickém šestibodovém uspořádání a určení koncentrace nosičů náboje

Hallova konstanta a elektrická vodivost byla měřena klasickou šestibodovou metodou. Na vzorku je připraveno 6 zlatých kontaktních ploch (2 na bocích a 4 na povrchu blízko hrany) jak je vidět na obr. 3.2. Definují se 3 základní parametry: průměrná vzdálenost l mezi napěťovými kontakty 3,4 a 5,6, průměrná šířka w mezi napěťovými kontakty 3,5 a 4,6 a tloušťka vzorku d .



Obr. 3.2: Měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty v klasickém uspořádání. Převzato z [11]

Předpokládejme, že na kontaktech nevzniká Schottkyho bariéra [1]. Tedy že se jedná o ohmické kontakty. Poté lze elektrickou vodivost určit jako [11]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{d \cdot w} \frac{I_{1,2}}{U_{3,4}} \text{ nebo } \frac{I_{1,2}}{U_{5,6}} \quad (3.16)$$

a Hallovu konstantu jako [11]

$$R_H = r_H \frac{d}{B} \frac{U_{5,3}^0 - U_{5,3}^H}{I_{1,2}} \text{ nebo } \frac{U_{6,4}^0 - U_{6,4}^H}{I_{1,2}}, \quad (3.17)$$

kde $I_{1,2}$ je proud procházející vzorkem mezi kontakty 1,2, $U_{k,l}^0$ je napětí mezi kontakty k,l bez sepnutého magnetického pole, $U_{k,l}^H$ je napětí mezi kontakty k,l se sepnutým polem a B je magnetická indukce kolmá k rovině vzorku.

Koncentraci volných nosičů proudu lze pak určit ze vztahu [11]

$$n, p = \frac{1}{eR_H}, \quad (3.18)$$

kde e je elementární náboj elektronu.

Vynásobíme-li Hallovu konstantu R_H měrnou vodivostí σ , dostaneme Hallovu pohyblivost μ_H , která je vázána např. s pohyblivostí elektronů μ_n , vztahem

$$\mu_H = |R_H \sigma_n| = \frac{1}{en\rho_n} = r_H \mu_n. \quad (3.19)$$

3.4.7. Příprava kontaktů

Všechny vzorky byly oleptány (viz kap. 3.3.2.) a následně pokryty fotorezistem všude mimo míst, kde jsou uchyceny kontakty (viz obr. 3.3). Spodní strana byla přilepena na křemíkovou podložku pro lepší manipulaci se vzorkem.

Po vytvrzení fotorezistu v peci (zhruba 15 minut při 80 °C) byl vzorek i s podložkou namočen do 10% roztoku $AuCl_3$ na 1 minutu. Zlato se vysráží na nechráněném povrchu, čímž se vytvoří zlaté kontakty na vzorku. Poté byl vzorek od $AuCl_3$ očištěn třikrát v destilované vodě a fotorezist odstraněn v acetonu. Nakonec byl vzorek omyt v isopropanolu a osušen proudem čistého stlačeného vzduchu.



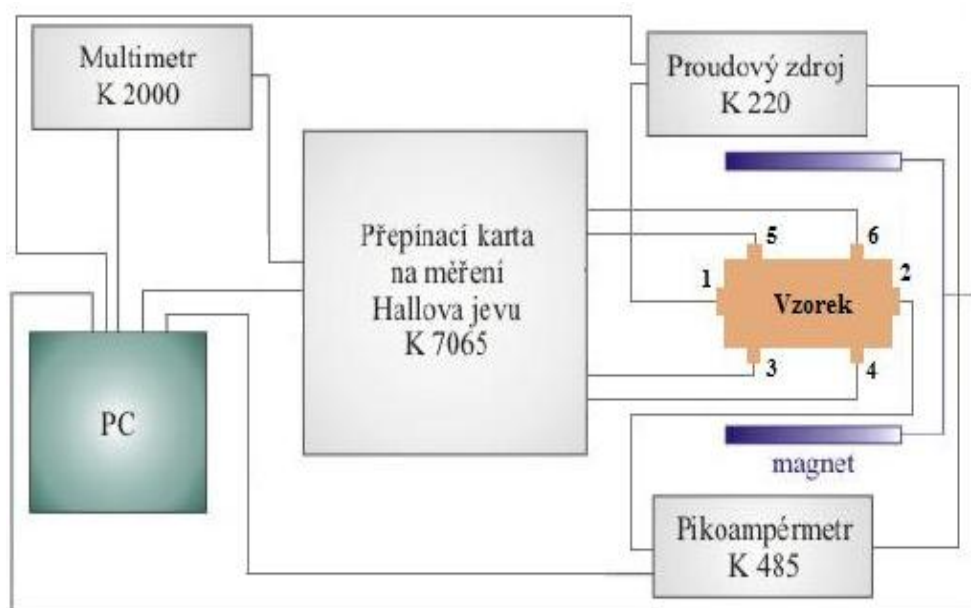
Obr. 3.3: Pokrytí vzorku fotorezistem, bílá barva znázorňuje nepokrytá místa

3.4.8. Kontaktování

Pozlacený vzorek byl přilepen tepelně vodivou silikonovou pastou na podložku s vyvedenými zlatými kontakty pro snadné spojení s experimentální aparaturou. Pod bifokálním mikroskopem byly zlaté kontakty na vzorku potřené kyselinou mléčnou, jenž funguje jakožto aktivátor pro následné napájení stříbrných drátků indiem na zlaté plošky. Na kontakty na podložce byly drátky přilepeny stříbrnou pastou a následně vytvrzeny v peci.

3.4.9. Aparatura

Měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty bylo provedeno na aparatuře, jejíž schéma je uvedeno na obr. 3.4. Pomocí automatické přepínací karty **Keithley 7065** bylo možné nechat počítač přepínat mezi jednotlivými kombinacemi vstupního proudu a měření napětí na kontaktech vzorku. Protože na přepínací obvody na kartě je možné přiložit napětí maximální hodnoty 10 V, je velikost procházejícího proudu, který se měří pikoampermetrem **Keithley 485**, omezena tímto napěťovým limitem. K měření výstupního napětí byl použit multimetr **Keithley 2000** a jako zdroj proudu byl použit **Keithley 220**.

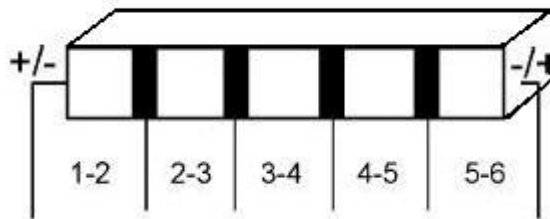


Obr. 3.4: Schéma zapojení aparatury pro měření Hallovy konstanty R_H a měrného elektrického odporu ρ

3.5. Měření elektromigrace defektů v polovodičích

3.5.1. Příprava vzorků

Před měřením elektromigrace byl na všech vzorcích změřen měrný odpor a koncentrace nosičů proudu (viz předchozí kapitola). Po této charakterizaci byly ze vzorků odstraněny kontakty a vzorky byly znovu obroušeny a oleptány v 3% roztoku Br-Mathanolu (viz kap. 3.3). Následně je na vzorku připraveno 6 kontaktů, 2 proudové kontakty (č. 1,6) na bocích a 4 kontakty na povrchu (č. 2-5), které rozdělují vzorek na 5 zón (1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6). Schéma je znázorněno na obr. 3.5. Kladný resp. záporný proud odpovídá kladnému resp. zápornému proudu na proudovém kontaktu č. 1.



Obr. 3.5: Schéma zapojení vzorku pro měření elektromigrace

Příprava kontaktů byla různá. Jednak byl použit 10% roztok AgCl_3 (příprava obdobně jako v Kap. 3.4.6.-3.4.7.), kde byly následně na zlaté plošky indiem připájeny stříbrné či platinové drátky, a jednak se využilo přímého spojení stříbrných či platinových drátků se vzorkem přilepených grafitovou pastou (graphite conductive adhesive, aqueous based). Vzorek je následně přilepen tepelně vodivou silikonovou pastou na podložku se zlatými kontakty pro snadné spojení s měřicí aparaturou. Stříbrné či platinové drátky vedoucí ze vzorku jsou na zlaté kontakty na podložce též připájeny indiem. Pod touto podložkou se nachází platinové teplotní čidlo, které měří aktuální teplotu v okolí vzorku.

Samotné měření probíhá v argonu z důvodu zabránění oxidace vzorku při vyšších teplotách a vzorek je světelně izolován v odporové peci, aby nedocházelo k fotovodivosti.

3.5.2. Metodika měření

Dle [1] jsou po dlouhém působení proudu v jednom směru (jedné polaritě) pohyblivé nabitě bodové defekty nahromaděny u příslušného proudového kontaktu. Po přepólování zdroje tento balík defektů (*dále jen balík*) driftuje na opačný konec vzorku a lokálně ovlivňuje odpor podél vzorku. Pozice balíku lze určit z modulace napětí či odporu mezi jednotlivými potenciálovými sondami (kontakty č. 2-5).

Po zapnutí proudu kladně nabitě defekty migrují v elektrickém poli k zápornému kontaktu a jejich driftovou pohyblivost μ lze určit jako [1]

$$\mu = \frac{(\Delta l)^2}{\Delta \tau U_{eff}}. \quad (3.20)$$

Následně, užitím Nernstovy-Einsteinovy vztahy (2.11), kde $F = e \cdot E$ a $\langle v \rangle = \mu E$, lze určit difúzní koeficient D jako

$$D = \frac{k_b T (\Delta l)^2}{e \Delta \tau U_{eff}}. \quad (3.21)$$

V rovnici (3.20) a (3.21) představuje Δl vzdálenost mezi potenciálovými sondami, U_{eff} je efektivní napětí balíku určené jako extrémní (maximum nebo minimum) napětí na příslušné zóně během průchodu balíku skrz vzorek, které definuje přibližné elektrické pole balíku

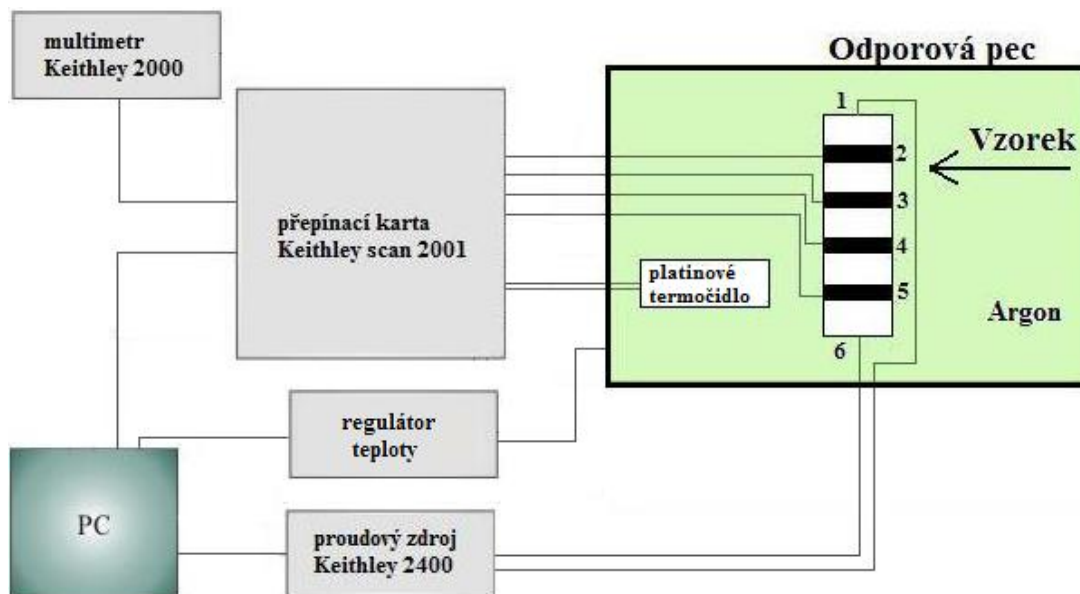
$$E = \frac{U_{eff}}{\Delta l}. \quad (3.22)$$

Čas definující vstup balíku do jedné zóny je dán pozicí předního inflexního bodu v grafu časové závislosti napětí (či odporu). Doba driftu balíku v této zóně $\Delta \tau$ je dána časovým rozdílem dvou inflexních bodů v příslušné zóně.

K určení difúzního koeficientu D a driftové rychlosti μ se nejlépe hodí hodnoty získané mezi sondami 4-5 resp. 2-3 v případě kladného resp. záporného proudu. Poslední zónu nelze vůbec užít, jelikož čas vstupu balíku defektů na koncový kontakt (6 resp. 1) není možné určit a tudíž se nedá stanovit hodnot $\Delta \tau$.

3.5.3. Měřicí aparatura

Měření elektromigrace defektů bylo provedeno na aparatuře zobrazené na obr. 3.6. Jako zdroj proudu byl užit **Keithley 2400**, jenž měřil i celkové napětí na vzorku. K měření výstupního napětí na jednotlivých zónách byl použit multimetr **Keithley 2000**. Vzorek se nacházel v evakuované měřící cele naplněné argonem. Celá aparatura byla spoje s počítačem. Pomocí automaticky přepínané karty **Keithley scan 2001** bylo možné měřit časovou závislost napětí na jednotlivých zónách, teplotu na platinovém čidle a procházející proud.



Obr. 3.6: Schéma zapojení aparatury pro měření elektromigrace

4. Výsledky měření a diskuze výsledků

4.1. Vzorky

Během experimentu bylo zkoumáno několik vzorků “as grown“ *CdTe*. Pro experiment byly použity vzorky **E35C**, **E35A2** a **S49E2**, kde první písmeno označuje typ růstové pece, první dvojčíslí udává číslo vypěstovaného krystalu, druhé písmeno značí pořadí uříznuté desky od počátku krystalu a je-li i poslední číslo, pak to udává, z kterého zrna byl vzorek vyříznut.

Z jednotlivých desek byly vyřezány monokrystalické trámečky obdélníkového průřezu, v kterých byla změřena hodnota elektrické vodivosti a koncentrace nosičů proudu. Velikosti trámeček před měřením Hallova jevu jsou uvedeny v Tabulce 4.1, kde a značí celkovou délku vzorku, d výšku vzorku, w šířku vzorku a l vzdálenost kontaktů na vzorku dle obr. 3.2.

Tabulka 4.1: Rozměry vzorků před měřením Hallova jevu

Vzorek	délka a [mm]	výška d [mm]	šířka w [mm]	vzdálenost kontaktů l [mm]
E35A2A	17,75	2,73	2,76	10,04
E35A2B	11,44	2,63	2,74	5,10
E35A2C	9,48	2,65	2,63	4,09
E35A2D	14,45	2,57	2,59	7,64
E35C1	12,67	1,72	2,21	8,50
E35C2	10,68	1,80	1,50	6,69
S49E1A	12,06	3,14	2,65	5,16
S49E1B	13,63	3,21	2,60	7,31
S49E2A	16,12	2,67	3,05	9,55
S49E2B	16,35	2,80	2,59	10,22

4.2. Měření vodivosti a koncentrace klasickou metodou

V článku [1] bylo zjištěno, že za pokojové teploty nedochází k elektromigraci v n-typových *CdTe*, tudíž byla snaha vybrat p-typové vzorky.

V následující tabulce (Tabulka 4.2) jsou uvedeny hodnoty měrného odporu ρ_1 resp. ρ_2 , typ vodivosti včetně příslušné koncentrace nosičů a pohyblivost těchto

nosičů naměřené pro jednotlivé kombinace (viz obr. 3.2.). ρ_1 resp. ρ_2 odpovídá měření na kontaktech 3-4 resp. 5-6. p_1 resp. p_2 odpovídá měření na kontaktech 3-5 resp. 4-6. Pohyblivost nosičů μ_i je dle kap. 3.4. dopočtena ze vztahu

$$\mu_i = \frac{1}{ep_i\rho_i}. \quad (4.1)$$

V Tabulce 4.3 jsou následně uvedeny průměrné hodnoty ρ , p a μ pro homogenní vzorky. Vzorky jenž nejsou homogenní nebyly k dalšímu měření použity.

Tabulka 4.2: Měrný elektrický odpor ρ , koncentrace p_i a pohyblivost nosičů μ_i

Vzorek	ρ_1 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ_2 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$[10^{14} p_1 \text{ cm}^{-3}]$	$[10^{14} p_2 \text{ cm}^{-3}]$	μ_1 [cm^2/Vs]	μ_2 [cm^2/Vs]
E35A2A	501	518	1,65	1,60	74,5	76,6
E35A2B	416	396	1,67	2,25	92,3	68,4
E35A2C	350	379	1,74	2,20	99,9	77,5
E35A2D	533	557	1,50	1,53	76,6	74,8
E35C1	43	41	19,14	19,97	77,6	74,3
E35C2	velice nehomogenní (zkreslená data)					
S49E1A	velice nehomogenní (zkreslená data)					
S49E1B	258	250	2,75	2,91	89,5	420,1
S49E2A	138	132	7,42	5,55	67,7	91,1
S49E2B	279	291	2,55	3,15	86,0	69,6

Tabulka 4.3: Průměrná hodnota měrného elektrického odporu ρ , koncentrace děr p a pohyblivosti děr μ homogenních vzorků

Vzorek	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	p [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
E35A2A	510	$1,63 \cdot 10^{14}$	75,6
E35A2B	406	$1,96 \cdot 10^{14}$	80,4
E35A2C	365	$1,97 \cdot 10^{14}$	88,7
E35A2D	545	$1,52 \cdot 10^{14}$	75,7
E35C1	42	$1,96 \cdot 10^{15}$	76,0
S49E2A	135	$6,49 \cdot 10^{14}$	79,4

4.3. Vyhodnocení elektromigrace

K měření elektromigrace (viz Kap. 3.5.) byly vybrány homogenní vzorky z Tabulky 4.3. Rozměry před měřením elektromigrace udává Tabulka 4.4, kde a značí celkovou délku vzorku, d výšku vzorku, w šířku vzorku a Δl vzdálenost kontaktů na vzorku ohraničujících jednotlivé zóny dle obr. 3.5.

Tabulka 4.4: Rozměry vzorků před měřením elektromigrace

Vzorek	délka a [mm]	výška d [mm]	šířka w [mm]	vzdálenosti kontaktů Δl [mm]				
				1-2	2-3	3-4	4-5	5-6
E35A2A	17,44	2,69	2,73	3,16	4,21	2,35	4,37	3,39
E35A2B	11,33	2,58	2,68	2,57	2,01	1,81	2,09	2,69
E35A2C	9,35	2,61	2,59	1,95	1,86	1,53	1,64	2,16
E35A2D	14,20	2,48	2,48	2,38	3,14	2,95	3,25	2,48
E35C1	12,60	1,71	2,12	2,55	2,38	2,88	2,60	2,28
S49E2A	15,81	2,55	2,90	2,95	3,34	3,94	3,07	2,58

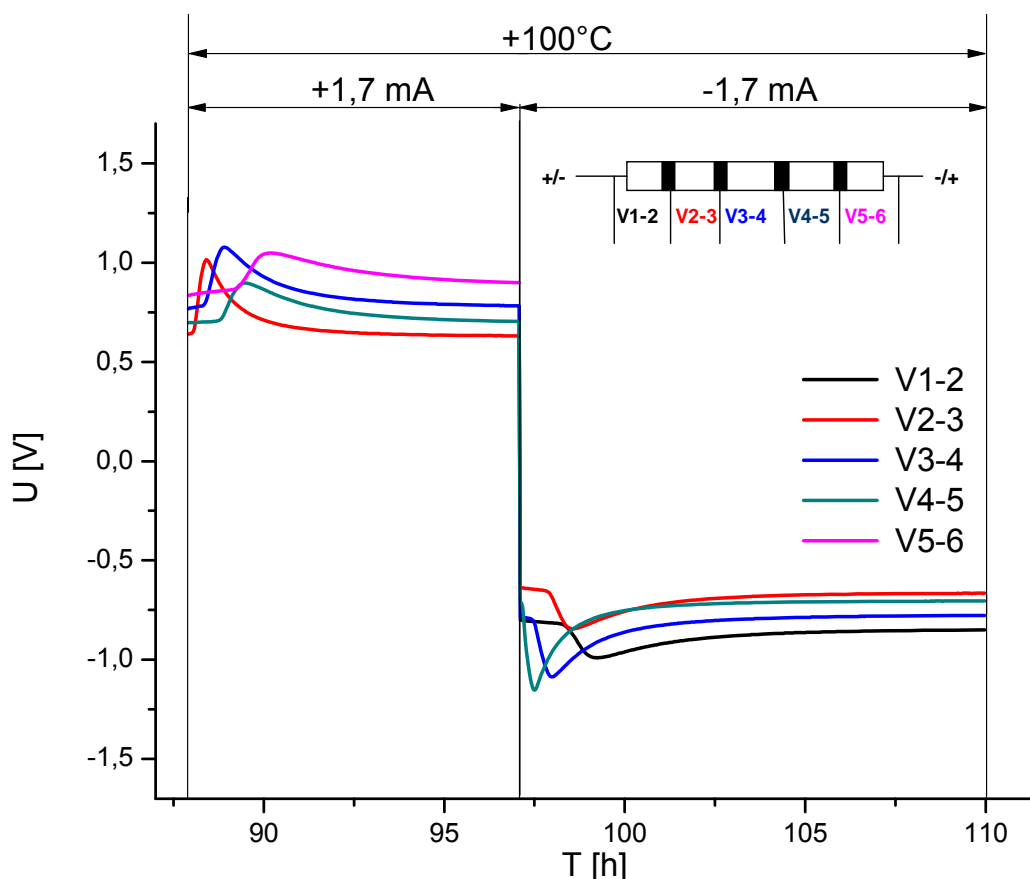
Bylo vyzkoušeno několik metod nakontaktování vzorků z důvodu zkoumání vlivu kontaktů na efekt elektromigrace (podrobněji dále). Vzorek **E35C1** byl pozlacen a na zlaté plošky byly indiem připájeny stříbrné drátky. Vzorky **E35A2A** a **E35A2C** byly též pozlaceny, ale stříbrný drátek byl na zlaté plošky přilepen grafitovou pastou. U vzorků **E35A2B** a **S49E2A** byl přední proudový kontakt (kontakt č. 1 na obr. 3.5) vytvořen napařením mědi, zbylé kontakty byly zlaté. Na takto vytvořené plošky byly přilepeny platinové drátky grafitovou pastou. Poslední vzorek **E35A2D** byl jen standardně obroušen a oleptán a na takto připravený trámeček byly přilepeny platinové drátky grafitovou pastou. Typy kontaktů na jednotlivých zónách dle obr. 3.5 jsou pro přehlednost uvedeny v Tabulce 4.5.

Tabulka 4.5: Typy kontaktů

Vzorek	typy kontaktů (čísla dle Obr 3.5)						typy drátků a způsob přidělení na kontakty
	1	2	3	4	5	6	
E35A2A	Au	Au	Au	Au	Au	Au	grafitovou pastou přilepeny stříbrné drátky
E35A2B	Cu	Au	Au	Au	Au	Au	grafitovou pastou přilepeny platinové drátky
E35A2C	Au	Au	Au	Au	Au	Au	grafitovou pastou přilepeny stříbrné drátky
E35A2D	čistý vzorek						grafitovou pastou přilepeny platinové drátky
E35C1	Au	Au	Au	Au	Au	Au	indiem připájené stříbrné drátky
S49E2A	Cu	Au	Au	Au	Au	Au	grafitovou pastou přilepeny platinové drátky

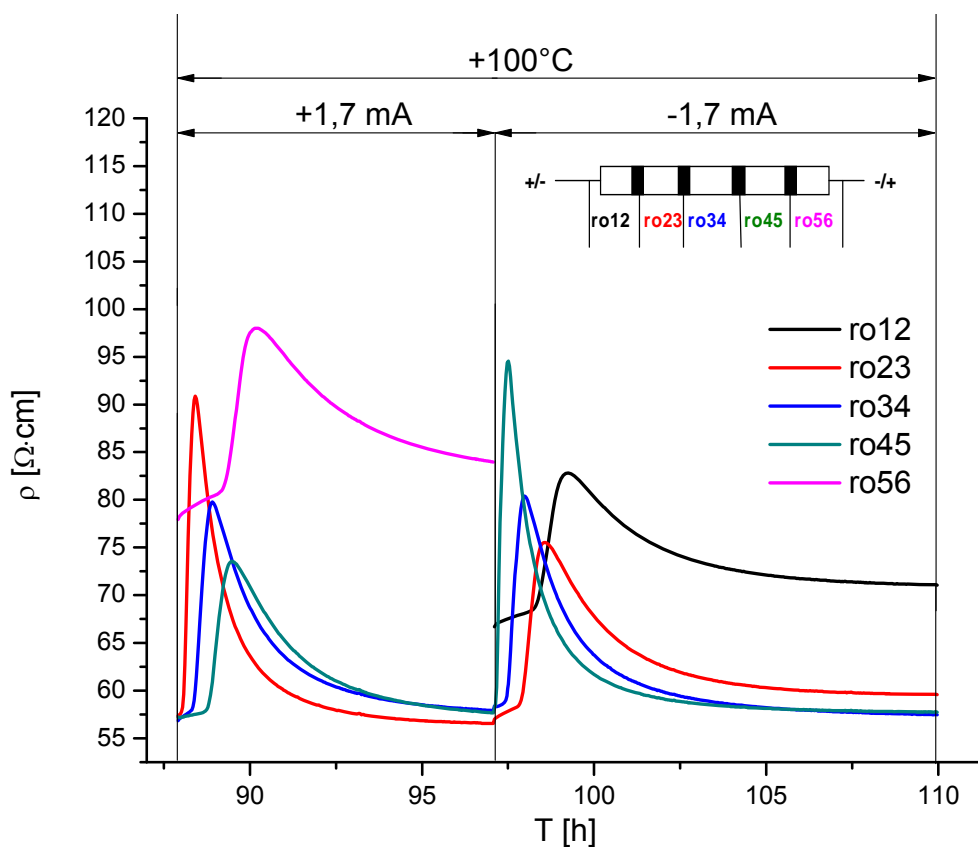
Měření probíhala při různých teplotách a velikostech protékajícího proudu. Vždy po změně teploty nebo proudu byla měřena časová relaxace napětí na jednotlivých zónách. Měření časové relaxace probíhalo vždy za konstantního proudu, abychom měli na všech zónách alespoň jednu veličinu konstantní.

Nejprve byl proměřen vzorek **E35C1**, kde byla snaha docílit efektu elektromigrace. Jak je vidět v Grafu 1, kde je vynesena časová závislost napětí na jednotlivých zónách na vzorku při teplotě 100°C pod aplikovaným proudem $I_a = \pm 1,7$ mA, ve vzorku k elektromigraci defektů dochází. Kolmice v Grafu 1 vedené na časovou osu v hodnotách 88, 97 a 110 znázorňují změnu polarity elektrického proudu. Vzhledem k velkému odporu na kladném proudovém kontaktu, není v grafu vynesena příslušná časová závislost napětí na první zóně (V1-2 v kladné polaritě resp. V5-6 v záporné polaritě).



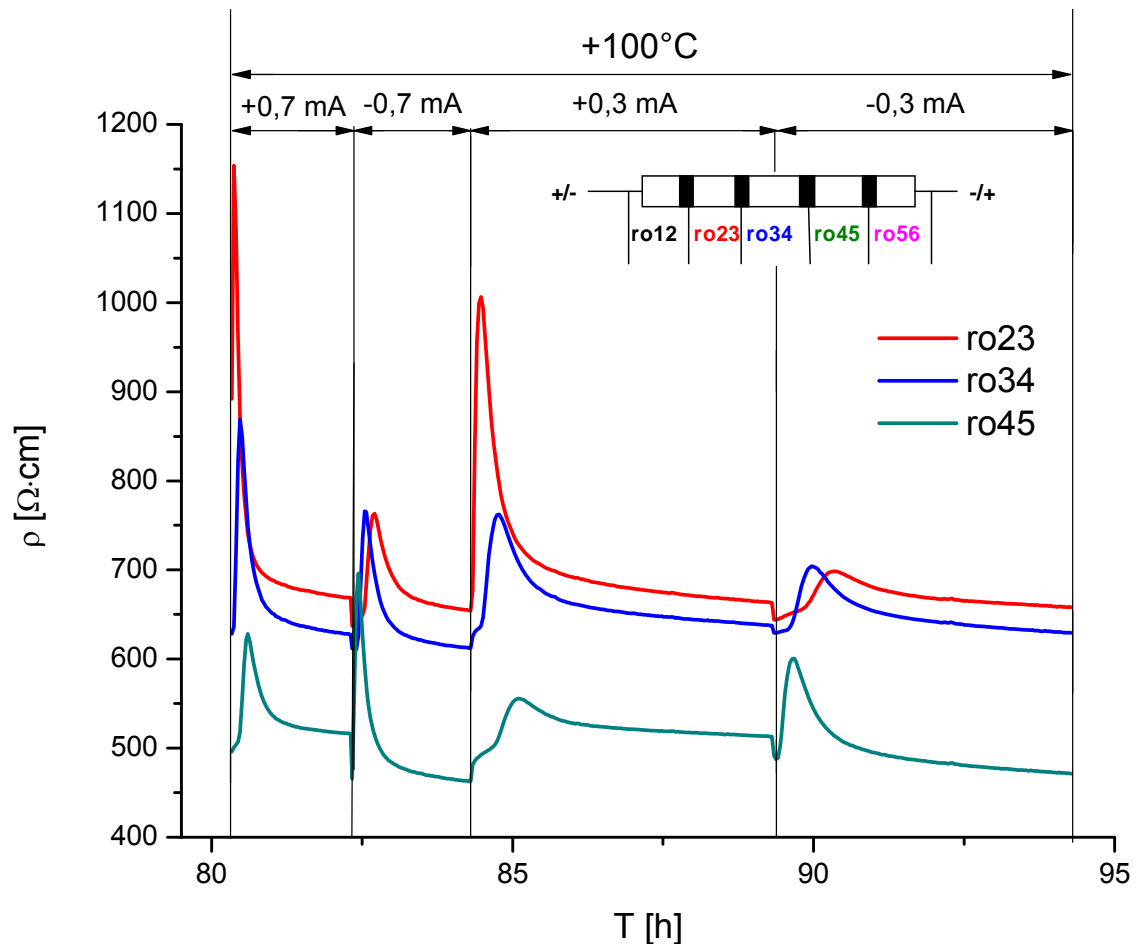
Graf 1: Časová závislost napětí na jednotlivých zónách při teplotě 100°C a aplikovaném proudu $I_a = \pm 1,7$ mA na vzorku E35C1 (kolmice vedené na časovou osu v bodech 88, 97 a 110 znázorňují změnu znaménka proudu)

Časový posun lokálního extrému (maxima či minima) napětí na jednotlivých zónách byl po změně polarity proudu vždy pozorován ve směru od kladného k zápornému proudovému kontaktu a ukazuje tak migraci kladně nabitých donorů směrem k zápornému kontaktu. Driftující donory kompenzují nepohyblivé pozadí akceptorů a v důsledku toho se během driftu balíku donorů zvyšuje odpor u p-typových vzorků v místě balíku. Jednotlivé časy měření při jedné polaritě proudu byly zvoleny tak, aby došlo k segregaci většiny pohyblivých nečistot blízko záporného kontaktu před přehozením této polarity. Jelikož byl vzorek lokálně měřen v režimu stabilního proudu, velikost celkového napětí se neustále měnila s každou změnou polarity proudu v důsledku změny usměrňovacích vlastností kladného napěťového kontaktu. Abychom se vyhnuli vzájemnému ovlivňování napětí na zónách, bude v grafech nadále prezentována místo napětí časová závislost měrného odporu jednotlivých zón (jenž nezávisí ani na přiloženém napětí ani na geometrických vlastnostech vzorku). Příslušná časová závislost měrného odporu na jednotlivých zónách spočtená z napětí z Grafu 1 je uvedena v Grafu 2, kde kolmice vedené na časovou osu opět znázorňují změnu polarity proudu.



Graf 2: Časová závislost měrného odporu na jednotlivých zónách při teplotě 100°C a aplikovaném proudu $I_a = \pm 1,7 \text{ mA}$ na vzorku E35C1 (kolmice vedené na časovou osu v bodech 88, 97 a 110 znázorňují změnu znaménka proudu)

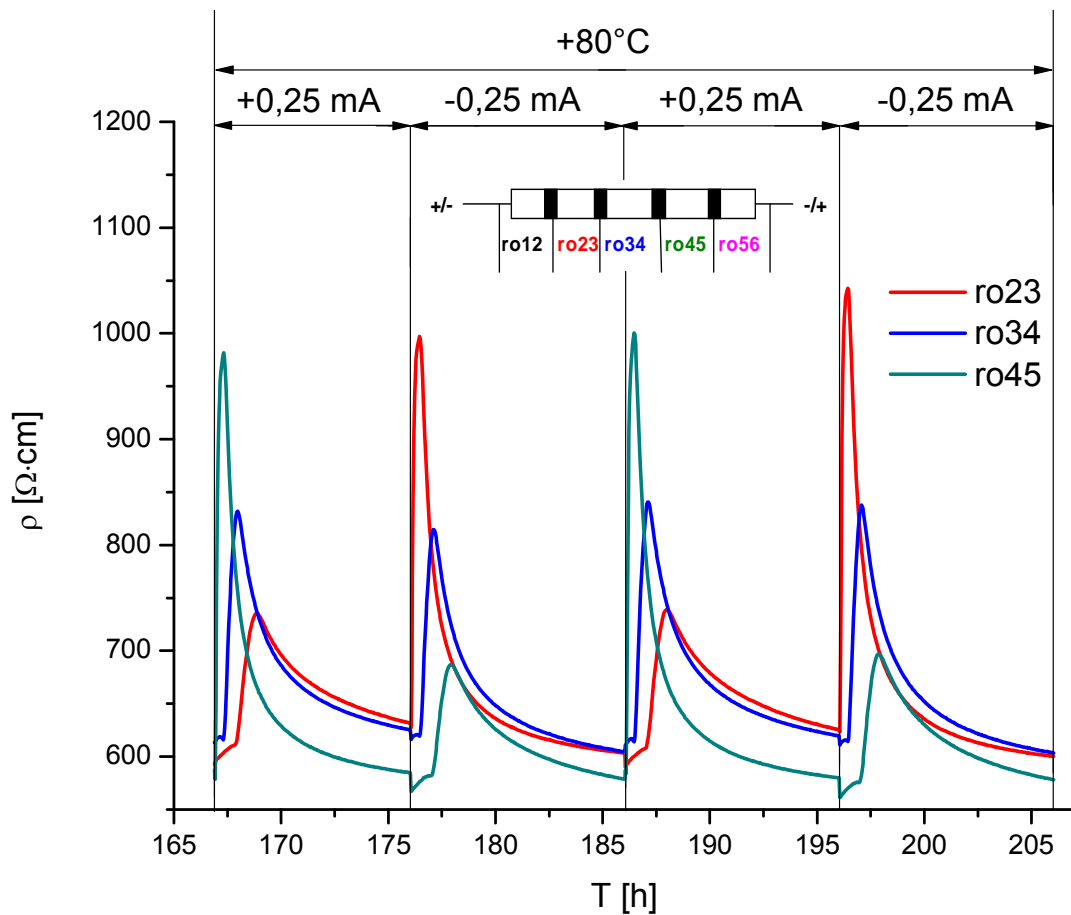
V Grafu 3 je vynesena časová závislost odporu na zónách 2-5 vzorku **E35A2C** při konstantní teplotě 100°C pro $I_a = +/-0,7$ mA a $I_a = +/-0,3$ mA. Z grafu je jasně patrné, že drift balíku je vratný a opakovatelný po změně polaroty proudu. Též je vidět, že při větší hodnotě aplikovaného proudu je rychlost migrace nabitých defektů větší. Pro lepší detail nejsou zóny 1-2 ani 5-6 v grafu vyneseny, jelikož zde byl měrný odpor o několik řádů větší (*i nadále tyto zóny z těchto důvodů v dalších grafech nejsou zobrazeny*).



Graf 3: Časová závislost měrného odporu na zónách 2-5 za konstantní teploty 100°C a při aplikovaném proudu $I_a = +/- 0,7$ mA resp. $I_a = +/- 0,3$ mA na vzorku **E35A2C** (kolmice vedené na časovou osu v bodech 80,3, 82,3, 84,3, 89,3 a 94,3 znázorňují změnu proudu)

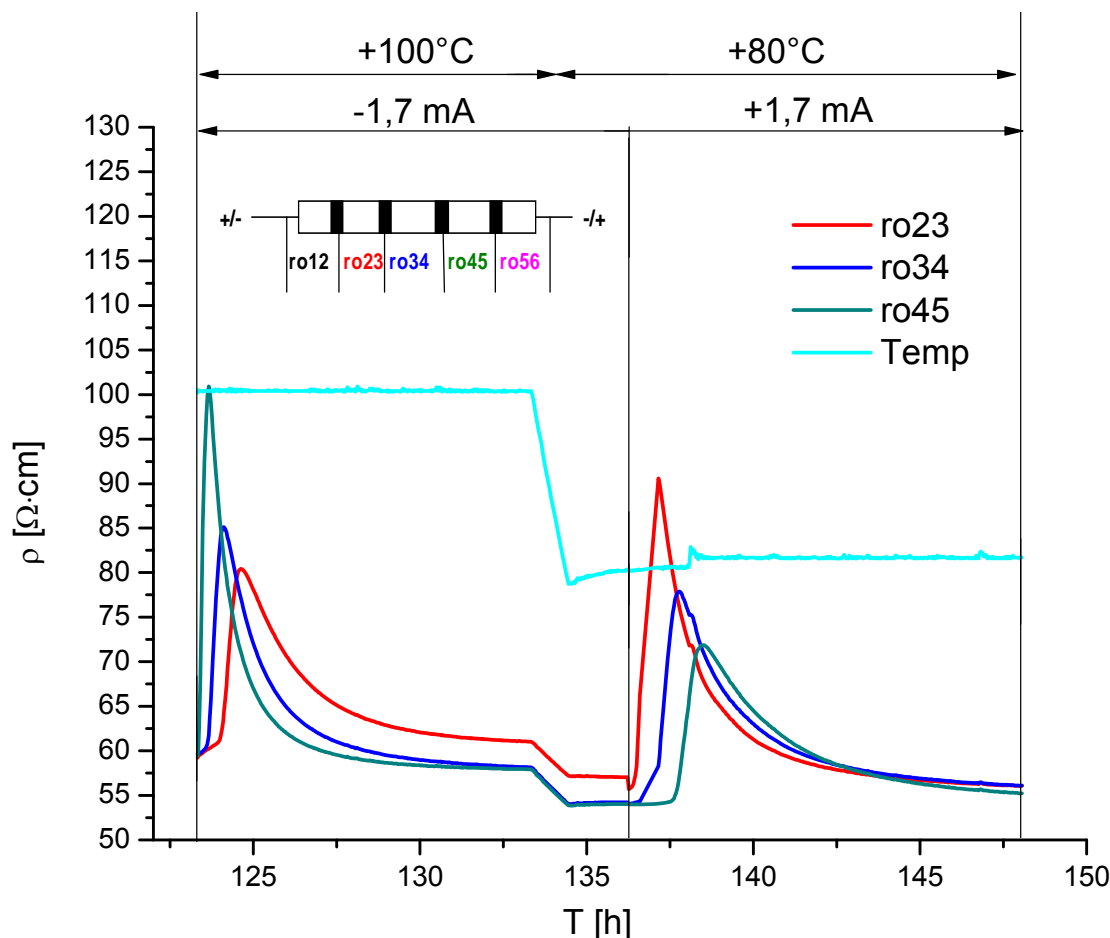
Během celého měření byl zkoumán vliv kontaktů na elektromigraci defektů. Nejprve jsme předpokládali, že do vzorku difunduje indium, jímž jsou připájené drátky na zlaté plošky na vzorku **E35C1**. Zkusili jsme proto na další vzorky **E35A2A** a **E35A2C** přilepit stříbrné drátky grafitovou pastou. Jelikož k migraci docházelo

stejně, předpokládali jsme, že do vzorku difunduje stříbro z kontaktních drátků. Proto jsme zkusili u vzorku **E35A2D** vyrobit kontakty jen z platinových drátků přilepených grafitovou pastou přímo na vzorek. Předpokládali jsme, že u takto připraveného vzorku nebudou viditelné píky migrujících defektů, jelikož platina do *CdTe* nedifunduje. Jak je patrné z Grafu 4 i zde k tomuto jevu dochází, tudíž není rozhodující, jaké kontakty se používají. K driftu dochází stále a to vlivem donorů jež se nacházejí uvnitř vzorku.



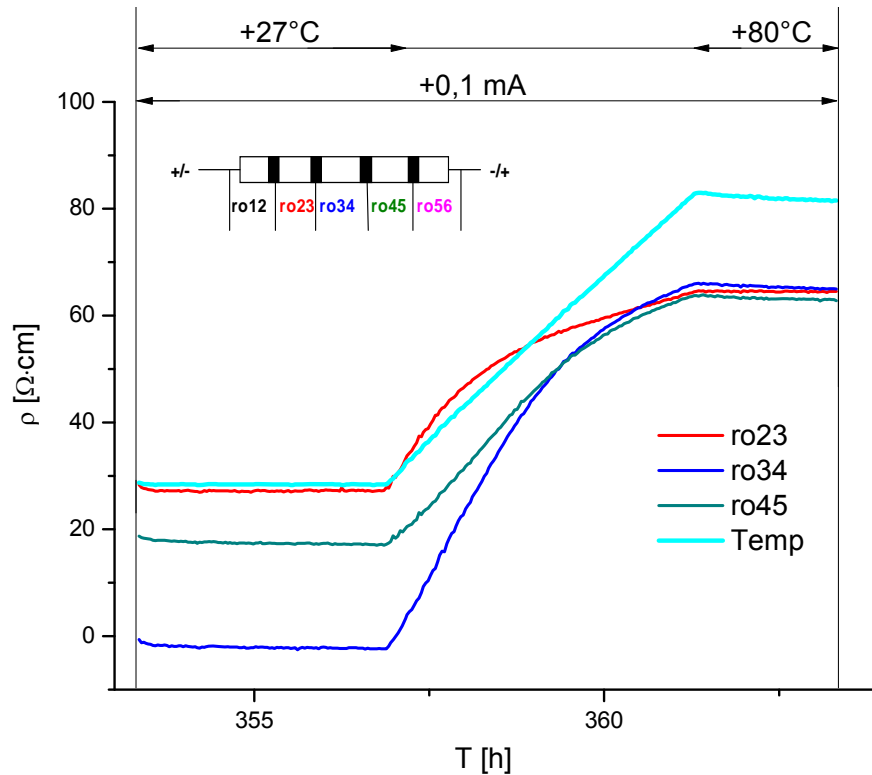
Graf 4: Časová závislost měrného odporu na zónách 2-5 za konstantní teploty 80°C a při aplikovaném proudu $I_a = \pm 0,25 \text{ mA}$ vzorku E35A2D (kolmice vedené na časovou osu v bodech 167, 176, 186, 196 a 206 znázorňují změnu proudu)

Časová závislost měrného odporu na jednotlivých zónách při teplotě 100°C a 80°C pro $I_a = \pm 1,7 \text{ mA}$ vzorku **E35C1** je zobrazena v Grafu 5. Je vidět, že při poklesu teploty dojde ke snížení odporu na zónách 2-4. Na zónách 1-2 a 5-6 k tomuto jevu nedochází, jelikož jsou ovlivněny zvyšujícím se kontaktním napětím na proudových kontaktech.

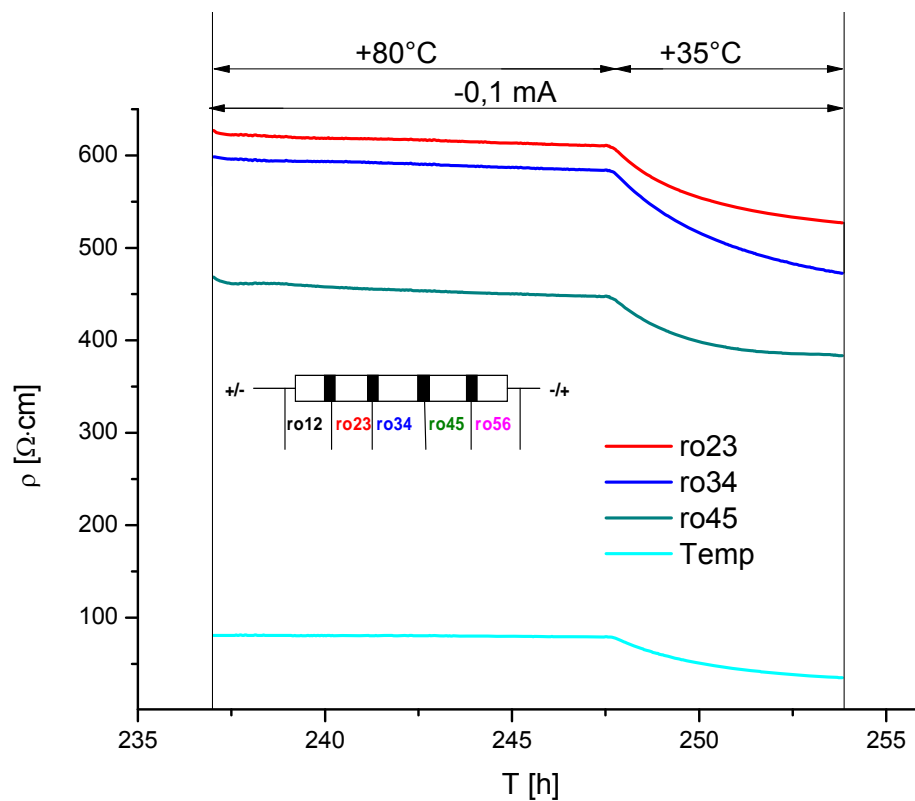


Graf 5: : Časová závislost měrného odporu na příslušných zónách při teplotě 100°C a 80°C a aplikovaném proudu $I_a = \pm 1,7$ mA na vzorku E35C1 (kolmice vedené na časovou osu v bodech 123, 136 a 148 znázorňují změnu znaménka proudu)

Časová závislost měrného odporu na zónách 2-5 při nárůstu teploty z 27°C na 80°C pro konstantní hodnotu proudu $I_a = + 0,1$ mA vzorku **E35C1** je vynesena v Grafu 6. I na dalších vzorcích bylo zjištěno, že při konstantním proudu se vzrůstající teplotou měrný odpor na všech vnitřních zónách vzorku roste a naopak při ochlazování měrný odpor klesá, jak je například znázorněno v Grafu 7 vzorku **E35A2C**, kde je vynesena časová závislost měrného odporu při změně teploty z 80°C na 35°C a konstantním proudu $I_a = - 0,1$ mA. Toto je značně atypické chování pro polovodiče, jedná se spíše o charakter kovů. Tuto anomálii můžeme vysvětlit v daném teplotním intervalu změnou pohyblivosti nosičů proudu vlivem jejich rozptylu na kmitech mříže při jejich konstantní koncentraci podle vztahu (4.1). Z tohoto vztahu je zřejmé, že jestliže se vzrůstající teplotou klesá pohyblivost, měrný odpor roste a naopak.



Graf 6: Časová závislost měrného odporu na zónách 2-5 při nárůstu teploty z 27°C na 80°C a konstantním proudu $I_a = + 0,1$ mA na vzorku E35C1 (kolmice vedené na časovou osu v bodech 353,4 a 363,3 znázorňují změnu znaménka proudu)



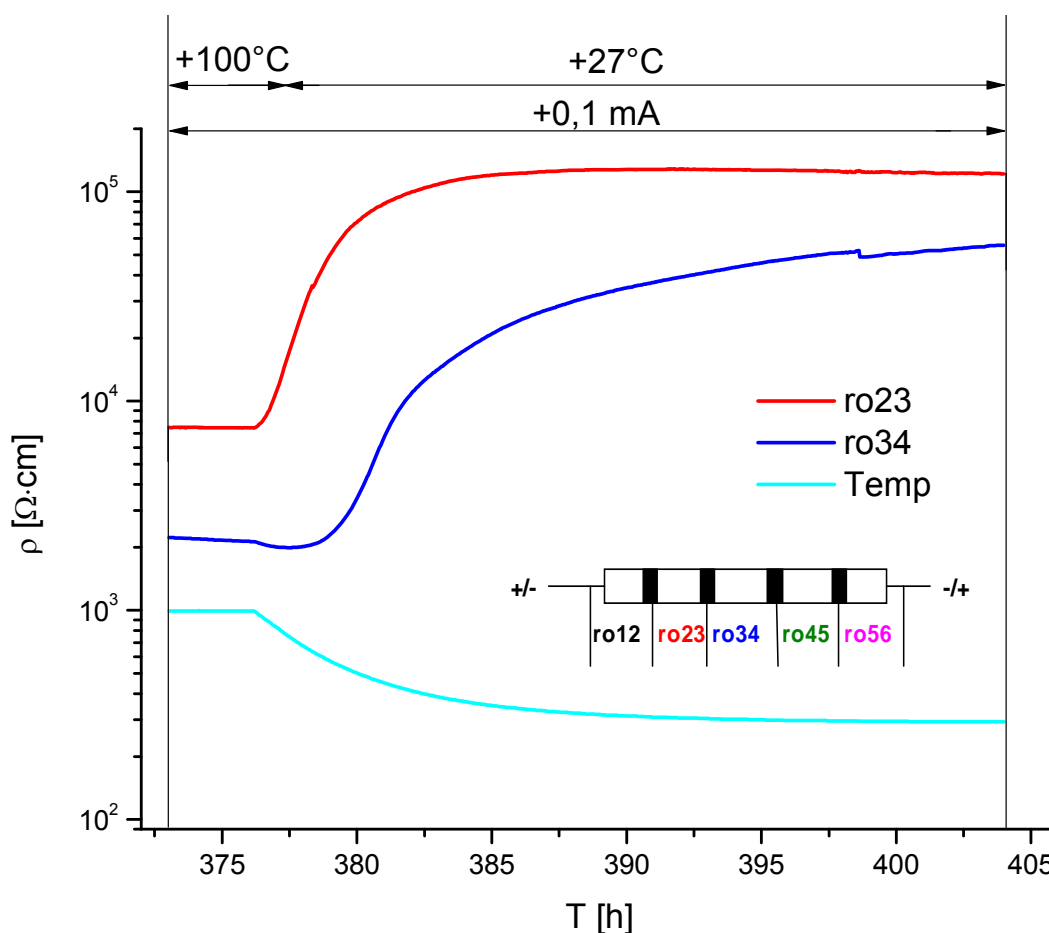
Graf 7: Časová závislost měrného odporu na zónách 2-5 při změně teploty z 80°C na 35°C a konstantním proudu $I_a = - 0,1$ mA na vzorku E35A2C (kolmice vedené na časovou osu v bodech 237 a 254 znázorňují změnu znaménka proudu)

Z uvedených časových závislostí při různých teplotách je možno s pomocí vztahu (3.21) určit difúzní koeficient při dané teplotě. V Tabulce 4.6 jsou uvedeny některé hodnoty difúzního koeficientu různých vzorků pro různé teploty a různé proudy. I_a zde značí aplikovaný proud, D difúzní koeficient a 2-3, 3-4 a 4-5 jednotlivé zóny dle obr. 3.5, na kterých byl difúzní koeficient určen. Jak vidno nižší hodnoty difúzního koeficientu D byly určeny pro nižší aplikovaný vnější proud. Předpokládáme, že právě tyto hodnoty parametrů jsou blíže ke skutečným hodnotám, což je v souladu s modelem, jenž doporučuje dlouhotrvající migraci pro přesnější určení μ a D , díky lepšímu určení U_{eff} na šíři balíku. Nižší proud je též preferován s ohledem zahřátí vzorku Joulovým teplem, které může vést ke zvýšení driftovacích parametrů u vyšších proudů. V Tab. 4.6 je také vidět, že hodnota D na jednotlivých zónách klesá resp. roste při kladném resp. záporném aplikovaném proudě, což je způsobeno postupným rozpínáním balíku nečistot, čímž se zmenšuje efektivní hodnota napětí U_{eff} a dle vzorce (3.21) roste hodnota difúzního koeficientu. Z hodnot D uvedených v tabulce je také vidět, že nezávisí na typu kontaktů na vzorku, jelikož pro dva různé vzorky s různými kontakty vycházejí podobné hodnoty difúzního koeficientu.

Tabulka 4.6: Hodnoty difúzního koeficientu různých vzorků při různých teplotách a hodnotách aplikovaného proudu na zónách 2-5 dle obr. 3.5

Vzorek	Teplota [°C]	I_a [mA]	D [cm ² /s]		
			2-3	3-4	4-5
E35A2C	100	0,3	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$
	100	-0,3	$8,47 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
	80	-0,3	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$7,68 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
	80	-0,5	$8,39 \cdot 10^{-7}$	$9,22 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$
	80	0,5	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$9,59 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
	27	0,3	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$5,85 \cdot 10^{-8}$
	E35A2D	80	0,25	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
80		-0,25	$6,57 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$
80		0,5	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
80		-0,5	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
80		-0,12	$2,44 \cdot 10^{-7}$	$6,81 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$
27		-0,12	$2,34 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-7}$

Pro jednoznačnou identifikaci driftujících donorů byl první proudový kontakt u vzorků **E35A2B** a **S49E2A** napařen mědí. U vzorku **E35A2B** docházelo k difúzi *Cu* do vzorku a následně k její migraci k zápornému kontaktu. Naopak po přehození polarity proudu na sondách nebyla naměřena téměř žádná viditelná změna měrného odporu. K tomuto jevu docházelo již za pokojové teploty. Po prodifundování a migraci mědi do vzorku byl vzorek ochlazen ze 100°C na 27°C při konstantním proudu $I_a = +0,1$ mA, přičemž se měrný odpor na zónách 2-3 a 3-4 zvýšil o řád jak je patrné v Grafu 8 (pro lepší detail zde není uvedena ani zóna 4-5, kde měrný odpor klesal v důsledku anomálie popsané výše).



Graf 8: Časová závislost měrného odporu na zónách 2-4 při změně teploty ze 100°C na 27°C a konstantním proudu $I_a = +0,1$ mA na vzorku E35A2B (kolmice vedené na časovou osu v bodech 373 a 404 znázorňují změnu znaménka proudu)

K nárůstu měrného odporu došlo na všech vnitřních zónách i při finálním zchlazení vzorku, načež byla přeměřena hodnota měrného odporu ρ tohoto vzorku v několika konfiguracích. Ze vzorku byly sundány kontakty a vzorek byl chemicko mechanicky oleštěn a oleptán v 3% roztoku Br-Methanolu dle kap. 3.3.2. Podle návodu v kap. 3.4.7. byly na vzorku vyrobeny zlaté kontakty v konfiguraci dle obr. 3.5 čímž opět vznikly dva proudové kontakty na bocích vzorku (1, 6) a čtyři kontakty na povrchu vzorku (2-5) a další dva zlaté kontakty (7 resp. 8) byly vytvořeny naproti kontaktu č. 2 resp. č. 5, čímž vzniklo uspořádání kontaktů podobné jako je na obr. 3.2. Výsledná konfigurace je znázorněna na obrázku 4.1, kde černé plochy znázorňují zlaté kontakty. Na zlaté plošky byly grafitovou pastou přilepeny stříbrné drátky a samotné měření probíhalo na aparatuře popsané v kap. 3.5.3.



Obr. 4.1: Schéma nakontaktování vzorku E35A2B pro změření měrného odporu po elektromigraci

Hodnoty ρ změřené v klasickém hallovském uspořádání (mezi kontakty 2-5 a 7-8 dle obr. 4.1) před a po provedení měření elektromigrace a hodnoty ρ změřené na kontaktech 2-3, 3-4 a 4-5 (zapojení dle obr. 4.1) po provedení měření elektromigrace jsou uvedeny v Tabulce 4.7. Zde je patrné, že průměrné hodnoty měrného odporu jednotlivých zón (2-3, 3-4 a 4-5) klesají ve směru od měděného kontaktu (č. 1) ke zlatému proudovému kontaktu (č. 6). Též je z tabulky patrné, že se měrný odpor mezi kontakty 2-5 a 7-8 po difúzi Cu do vzorku a její následné migraci ve vzorku zvedl o řád.

Tabulka 4.7: Hodnoty měrného odporu ρ vzorku E35A2B před a po provedení měření elektromigrace v zapojení dle obr. 4.1

E35A2B	před elmig		po elektromigraci				
kontakty	2-5	7-8	2-5	7-8	2-3	3-4	4-5
ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	416	396	3582	3338	8710	2890	885

5. Shrnutí a závěr

Cílem práce bylo ověřit efekt elektromigrace defektů v polovodičích *CdTe* a *CdZnTe*, který by bylo možné využít k čištění polovodičů a k přípravě vysoko odporového materiálu. Během celé práce bylo vyzkoumáno pět homogenních vzorků *CdTe*.

Na všech vzorcích byl tento efekt ověřen a tudíž je možné za pomoci elektromigrace zvýšit čistotu polovodičů. Na vzorku tvaru kvádrů stačí vyrobit dva proudové kontakty a dlouhodobě nechat na vzorek působit proud v jednom směru (jedné polaritě), čímž dojde k nahromadění defektů u záporného proudového kontaktu. Ten stačí následně odříznout a tím vznikne čistší polovodič. Během výzkumu bylo ověřeno, že elektromigrace nezávisí na typu kontaktů na vzorku, ale že k ní dochází vždy vlivem donorů, jež jsou uvnitř vzorku.

U vzorku E35A2B, jenž měl první proudový kontakt napařen mědí, došlo během elektromigrace k zvýšení měrného odporu na vnitřních zónách vzorku o několik řádů (viz Tab. 4.7) vlivem difúze *Cu* do vzorku. Ke zvýšení měrného odporu došlo i u vzorku S49E2A, jenž byl vyroben stejným postupem. Touto metodou by se tedy daly vyrábět vysoko odporové materiály. Domníváme se však, že měď nadifundovaná do vzorku zaujímá pouze nestabilní polohu. K větší stabilitě by bylo vhodné užít např. polovodič *CdTe* dopovaný *In*. Indium v *CdTe* vytváří tzv. A-centra (donorem zkompenzované vakance po kadmiu), což je na rozdíl od vakance jen jednou nabitý akceptor. Měď, která by následně nadifundovala a prodriftovala vzorkem, by se s takovými A-centry v důsledku Coulombovských sil dostala do stabilnější polohy ve vzorku.

Toto by mohlo být dobrým námětem k dalšímu studiu, stejně jako by bylo zajímavé zkusit vyrobit první proudový kontakt z jiného materiálu než *Cu*, např. *Li*.

Seznam použité literatury

- [1] E. Belas, R. Grill, M. Bugár, J. Procházka, P. Hlídaek, P. Praus, J. Franc, and P. Höschl, "Electromigration of Mobile Defects in CdTe," *IEEE transactions on nuclear science*, vol. 56, no. 4, 2009
- [2] D. de Nobel, "Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride," *Philips Res. Rep.*, vol. 14, pp. 361–399, 1959.
- [3] L. Kuchař, J. Drápala, a J. Luňáček, "Purification method of Cd, Te, CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures," *J. Cryst. Growth*, vol. 161, pp. 94–103, 1996.
- [4] J. L. Pautrat, N. Magnea, and J. P. Faurie, "The segregation of impurities and the self-compensation problem in II-VI compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 12, pp. 8668–8677, 1982.
- [5] S. Sen, D. R. Rhiger, C. R. Curtis, and P. R. Norton, "Extraction of mobile impurities from CdZnTe," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 775–780, 2000.
- [6] E. Belas, J. Franc, R. Grill, A. L. Toth, P. Horodysky, P. Moravec, and P. Höschl, "Regular and anomalous type conversion of p-CdTe during Cd-rich annealing," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 6, pp. 957–962, 2005.
- [7] R. E. Howard and A. B. Lidiard, "Matter transport in solids," *Rep. Progr. Phys.*, vol. 27, pp. 161–240, 1964.
- [8] J. Philibert, "Atom movements, diffusion and mass transport in solids," *Les Éditions de Physique*, 1991.
- [9] D. Cahen and L. Chernyak, "Dopant electromigration in semiconductors," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 861–876, 1997.
- [10] L. Chernyak, J. Vedel, and D. Cahen, "Voltage-driven doping of mixed ionic electronic semiconductors," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 29–33, 1996.
- [11] URL <http://alma.karlov.mff.cuni.cz/polovodice/Polovodice.pdf>
- [12] M. Bugár, "Vliv žíhání na koncentraci přirozených defektů v polovodičích (CdZn)Te," *Diplomová práce*, MFF UK, 2007.
- [13] URL http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride
- [14] L. Votoček, "Příprava a vlastnosti kontaktů na polovodičích typu CdTe/CdZnTe," *Diplomová práce*, MFF UK, 2003.
- [15] Berding, "Annealing conditions for intrinsic CdTe," *Applied Physics Letters*, ročník 74, 1999: str. 552.

Seznam tabulek

Tabulka 1.1: Základní fyzikální vlastnosti <i>CdTe</i>	3
Tabulka 4.1: Rozměry vzorků před měřením Hallova jevu	25
Tabulka 4.2: Měrný elektrický odpor ρ_i , koncentrace p_i a pohyblivost nosičů μ_i	26
Tabulka 4.3: Průměrná hodnota měrného elektrického odporu ρ , koncentrace p a pohyblivost nosičů μ homogenních vzorků	26
Tabulka 4.4: Rozměry vzorků před měřením elektromigrace	27
Tabulka 4.5: Typy kontaktů	27
Tabulka 4.6: Hodnoty difúzního koeficientu různých vzorků při různých teplotách a hodnotách aplikovaného proudu	34
Tabulka 4.7: Hodnoty měrného odporu ρ před a po provedení měření elektromigrace.	36

Seznam obrázků

Obrázek 2.1: Vývoj koncentračního profilu v nerovnovážném stavu	6
Obrázek 2.2: Schéma vzorku s tenkou vrstvou na povrchu	7
Obrázek 2.3: Koncentrační profil při působení hnací síly	9
Obrázek 3.1: Ilustrační schéma růstu krystalu vertikální Bridgmanovou metodou	12
Obrázek 3.2: Měření elektrické vodivosti a Hallovy konstanty	18
Obrázek 3.3: Pokrytí vzorku fotorezistem	20
Obrázek 3.4: Schéma zapojení aparatury pro Hallovo měření	21
Obrázek 3.5: Schéma zapojení vzorku pro měření elektromigrace	22
Obrázek 3.6: Schéma zapojení aparatury pro měření elektromigrace	24
Obrázek 4.1: Schéma nekontaktování vzorku E35A2B pro přeměření ρ	36

Seznam zkratk

atm	atmosféra (1 atm = 9,806 65 · 10 ⁴ Pa)
erf	error funkce
erfc	doplňk k error funkci
rce	rovnice
elmig.	elektromigrace
eV	elektronvolt (1eV = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J)
<i>VGFM</i>	vertical gradient freeze method – metoda tuhnutí v gradientu teploty

Seznam konstant

elementární náboj	e	1,60219 · 10 ⁻¹⁹ C
Boltzmannova konstanta	k_B	1,38062 · 10 ⁻¹⁹ J · K ⁻¹
plynová konstanta	R	8,314 J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
klidová hmotnost elektronu	m_e	9,109 · 10 ⁻³¹ kg