

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Lukáš Šedivý

Difúze přirozených defektů a příměsí v CdTe/CdZnTe

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy
Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Eduard Belas, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2012

Poděkování

Děkuji všem pracovníkům Oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky při Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy za podporu a cenné rady.

Především bych chtěl velmi poděkovat vedoucímu mé diplomové práce - Doc. Ing. Eduardovi Belasovi, CSc. - za příkladné vedení při experimentálních měřeních, za pomoc při interpretaci získaných výsledků, jakožto i za cenné rady při konečném zpracování práce.

Musím též poděkovat svému konzultantovi - Doc. RNDr. Romanu Grillovi, CSc. - za pomoc při interpretaci získaných výsledků a za vysvětlení nejasností v teoretických modelech.

Jejich obětavá všestranná podpora nesporně převyšovala běžný standard a výrazně přispěla ke kvalitě této práce.

Poděkování bych rád vyjádřil i Prof. Ing. Janu Francovi, DrSc. nejen za vytvoření skvělých podmínek pro zpracování mé práce, ale i za cenné rady a všestrannou podporu.

Rád bych též poděkoval RNDr. Markovi Bugárovi, Ph.D. za některé obrázky a za výraznou pomoc měření Hallova jevu ve vysokých teplotách, RNDr. Štěpánovi Uxovi za změření detektorových vlastností vybraných vzorků, Mgr. Václavovi Dědičovi za měření fotoproudu a Bc. Jakubovi Zázvorkovi za osvětlení nejasností v měření měrného odporu bezkontaktní metodou Corema.

Dále bych rád poděkoval Doc. RNDr. Stanislavu Danišovi, Ph.D., RNDr. Blance Šedivé, Ph.D. a Mgr. Jakubovi Klenerovi za pomoc při tvorbě programu pro vyhodnocení difúzních koeficientů v prostředí Matlab.

Musím poděkovat i Mgr. Petře Ciprové a Mgr. Petrovi Křišťanovi za stylistické a jazykové korektury.

A především musím poděkovat svým rodičům, sestře a přátelům za poskytování morální podpory a domácího zázemí.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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 6. srpna 2012

Lukáš Šedivý

Název práce: Difúze přirozených defektů a příměsí v $CdTe/CdZnTe$.

Autor: Lukáš Šedivý

e-mail autora: luky.sedivy@seznam.cz

Katedra (ústav): Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Ing. Eduard Belas, CSc.

e-mail vedoucího: belas@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci byl studován vliv defektní struktury na elektrické a detekční vlastnosti materiálu $CdTe$. Byla snaha kompenzovat vliv strukturních defektů v materiálu žíháním v Cd a Te parách při zachování dobrých parametrů pro detekci rentgenového a γ záření. Materiál byl charakterizován pomocí měrného elektrického odporu, koncentrace a pohyblivosti nosičů. Dále byly pomocí infračerveného mikroskopu studovány telurové a kadmiové inkluze v materiálu.

Byly také zkoumány statické i dynamické vlastnosti defektní struktury ve vysokých teplotách a definovaných tlacích Cd . Experimentálně byly stanoveny hodnoty chemických difúzních koeficientů popisujících dynamické vlastnosti těchto defektů.

Klíčová slova: monokrystal $CdTe$, strukturní defekty v polovodičích, žíhání v parách kadmia a teluru, chemický difúzní koeficient, detektory γ -záření.

Title: Diffusion of native defects and impurities in $CdTe/CdZnTe$.

Author: Lukáš Šedivý

Author's e-mail address: luky.sedivy@seznam.cz

Department: Institute of Physics of Charles University

Supervisor: Doc. Ing. Eduard Belas, CSc.

Supervisor's e-mail address: belas@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: In this thesis, the influence of structural defects on the electrical and detection characteristics of $CdTe$ material was investigated. The performed research focused on the reduction of structural defects in the material by annealing in Cd or Te vapor, while preserving acceptable features for X-ray and γ -ray detection. The material was characterized by measurement of the electrical resistivity and concentration and mobility of free carriers. Tellurium and cadmium inclusions were studied using infrared microscope.

The static and dynamic properties of defect structures at high temperatures and defined Cd pressures was investigated, as well, and chemical diffusion coefficients describing the dynamic properties of these defects were experimentally determined.

Keywords: monocrystal $CdTe$, structural defects in semiconductors, annealing in Cd or Te vapor, chemical diffusion coefficient, γ -ray detectors.

Obsah

1	Úvod	1
2	Vlastnosti <i>CdTe</i>	3
2.1	Úvod	3
2.2	Fyzikální vlastnosti	3
2.2.1	Krystalová struktura	3
2.2.2	Další fyzikální vlastnosti	4
2.2.3	Pásová struktura	5
3	Teoretická část	7
3.1	Termodynamika růstu krystalu	7
3.2	Defekty v krystalové struktuře	11
3.2.1	Objemové defekty	11
3.2.2	Čárové a plošné defekty	13
3.2.3	Bodové defekty	14
3.3	Transport nosičů náboje	22
3.3.1	Koncentrace volných nosičů náboje	22
3.3.2	Rychlost nosičů náboje	23
3.3.3	Elektrická vodivost	25
3.3.4	Hallův jev	25
3.3.5	Experimentální určení rozptylového mechanismu	26
3.3.6	Fotovodivost	27
3.4	Difúze atomů	27
3.4.1	Vlastní difúze	28
3.4.2	Chemická difúze	28
4	Experimentální metody	30
4.1	Růst krystalu	30
4.1.1	Bridgmanova metoda	30
4.1.2	THM	32
4.2	Žíhání	32
4.3	Elektrické vlastnosti krystalu	34
4.3.1	Hallův jev za pokojové teploty	34

4.3.2	CoReMa	38
4.3.3	Měření Hallova jevu za vysokých teplot	41
4.3.4	Měření fotoproudu	43
4.4	IČ mikroskop	45
4.5	Detekce záření	45
5	Výsledky měření a diskuse výsledků	47
5.1	Úvod	47
5.2	Vzorky	47
5.3	Charakterizace vzorků za pokojové teploty	49
5.3.1	Inkluze	50
5.3.2	Elektrické vlastnosti krystalu	52
5.3.3	Srovnání bezkontaktního odporu ρ_{Corema} a fotoodporu	56
5.4	Transport nosičů náboje za vysokých teplot	59
5.4.1	Měrná elektrická vodivost σ	61
5.4.2	Koncentrace volných nosičů náboje n/p	64
5.4.3	Pohyblivost volných nosičů náboje μ	70
5.4.4	Chemická difúze	72
6	Shrnutí a závěr	76
	Seznam obrázků	77
	Seznam tabulek	80
	Literatura	80

Kapitola 1

Úvod

Tato práce je zaměřena na studium defektní struktury, vybraných elektrických a detekčních vlastností teluridu kademnatého. Tento materiál nachází v poslední době široké uplatnění při konstrukci detektorů rentgenového a γ záření pracujících za pokojové teploty, pro výrobu solárních článků, elektrooptických modulátorů a jako podložka pro epitaxní růst úzkopásového polovodiče $Hg_{1-x}Cd_xTe$ pro detektory IČ záření [1].

V případě detektorů je hlavním důvodem této situace skutečnost, že použití stávajících materiálů (Si, Ge, \dots) jako detektorů přináší některé problémy. Například Si je schopen detekovat pouze nízkoenergetické γ záření (~ 10 keV), protože jeho absorpční schopnost je nízká. Absorpční schopnost Ge je vyhovující, ale šířka jeho zakázaného pásu je malá, a proto musí být chlazen na teplotu kapalného dusíku, aby se snížil šum detektoru. Scintilační detektory kombinované s CCD kamerami většinou nemají potřebné rozlišení [2].

Při využití $CdTe$ k prosté detekci existence záření se jedná hlavně o použití v rámci počítačové tomografie v lékařství a nebo v průmyslu. Příkladem dalšího využití jsou neinvazivní metody charakterizace materiálu, monitoring radioaktivních prvků, at' již v jaderných elektrárnách, úložištích jaderného odpadu či zabezpečení jiných podobných pracovišť. Významné využití lze předpokládat i v rámci boje proti terorismu, kde by tento materiál mohl sloužit k odhalování potenciálních rizik na letištích.

Pro spektroskopické aplikace je možné vyrobit detektory s vysokým spektrálním rozlišením. Zde se výrazně projevuje výhoda použití za pokojové teploty (což umožňuje velkou šířku zakázaného pásu), kterou ostatní materiály postrádají.

Detektory se vyrábějí buď jednotlivě nebo ve formě matic. Velikost jednoho pixelu bývá obvykle $25 \times 25 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$, přičemž čím je menší plocha pixelu, tím výraznější vliv na kvalitu signálu mají vnitřní defekty materiálu [3].

Fotovoltaické články založené na $CdTe$ se postupně prosazují jako vhodná alternativa ke článkům založeným na křemíku. Cena jednoho wattu vyrobeného křemíkovým panelem ($c-Si$) je 2.48 $\$/W$, zatímco při použití $CdTe$ -technologie je to jen 1.76 $\$/W$. V současnosti je 6% všech solárních panelů založeno na $CdTe$ -technologii [4].

Pro efektivní využití $CdTe$ ve všech těchto aplikacích je nesmírně důležité porozumět defektní struktuře monokrystalu $CdTe$.

Proto se tato diplomová práce věnuje studiu přirozených i příměsových defektů v polovodiči $CdTe$. Studuje jejich vlastnosti v termodynamické rovnováze a zároveň se věnuje i dynamice těchto defektů mimo termodynamickou rovnováhu.

Koncentraci těchto defektů určují podmínky během krystalizace a chlazení krystalu [5, 6]. Původní koncentraci strukturních defektů ve vypěstovaném $CdTe$ lze výrazně ovlivnit dodatečnými úpravami již vypěstovaného krystalu. Jedná se především o žíhání v parách Cd a Te [7], metodu zonálního čištění [8, 9], elektromigraci [10] a žíhání v tekutých kovech a solích [11, 12].

Předložená práce se též věnuje vlivu těchto defektů na elektrické a detekční vlastnosti polovodiče $CdTe$ a nachází postupy vedoucí ke zlepšení těchto vlastností.

Práce navazuje na bakalářskou práci [13] a přímo rozvíjí disertační práci [14]. Struktura předkládané práce je následující:

V úvodní kapitole je charakterizován materiál $CdTe$. Teoretická část práce, obsažena v kapitole 3, definuje základní fyzikální principy aplikované při experimentech. Dále jsou v kapitole 4 uvedeny experimentální metody použité k charakterizaci materiálu. Získané výsledky měření jsou shrnuty a následně interpretovány v kapitole 5.

Systematicky byly zkoumány elektrické a detekční charakteristiky materiálu za pokojových teplot, přičemž byl kladen důraz na interpretaci těchto výsledků v souvislosti s vlastnostmi defektní struktury. Většina výsledků byla ověřována vzájemně nezávislými metodami.

Zároveň byla zvláštní pozornost věnována studiu statických i dynamických charakteristik defektní struktury ve vysokých teplotách, přičemž byly stanoveny chemické difúzní koeficienty.

Závěrečná kapitola shrnuje získané výsledky a obsahuje motivaci k dalšímu studiu a možné rozšiřující směry dalšího výzkumu.

Kapitola 2

Vlastnosti $CdTe$

2.1 Úvod

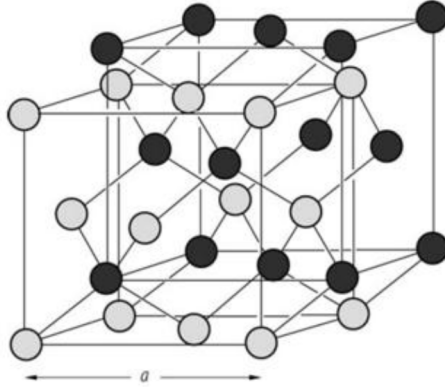
Polovodiče lze v zásadě rozdělit na jednosložkové a vícesložkové. Mezi významné jednosložkové polovodiče patří například Si a Ge . Vícesložkové polovodiče zpravidla tvoří $III - V$ či $II - VI$ sloučeniny, přičemž římské číslo udává atomovou skupinu. Nejběžněji používaný zástupce $III - V$ sloučenin je $GaAs/GaAlAs$ a mezi $II - VI$ sloučeniny patří například $CdTe/CdZnTe$.

K výhodám materiálu $CdTe$ patří velká šířka zakázaného pásu, vysoké střední atomové číslo této sloučeniny $Z \doteq 50$, relativně vysoká hustota materiálu a nízká energie nutná k vytvoření elektron-děrového páru.

2.2 Fyzikální vlastnosti

2.2.1 Krystalová struktura

Krystal $CdTe$ má kubickou plošně centrovanou primitivní buňku a krystalizuje ve sfaleritové krystalové struktuře s prostorovou grupou $F - 43m$. Krystalová struktura je tvořena dvěma kubickými plošně centrovanými podmřížkami (jedna je tvořena pouze atomy Cd a druhá jen atomy Te), které jsou navzájem diagonálně posunuty. Graficky je struktura zachycena na obrázku (2.1). Hustota $CdTe$ je $\rho = 5.85 \text{ g/m}^3$, přičemž hmotnost jedné molekuly je $M = 240.01 \text{ g/mol}$.



Obrázek 2.1: Sfaleritová krystalová struktura [15]

2.2.2 Další fyzikální vlastnosti

V následující tabulce (2.1) jsou shrnuty základní fyzikální vlastnosti studovaného materiálu [3, 4, 16].

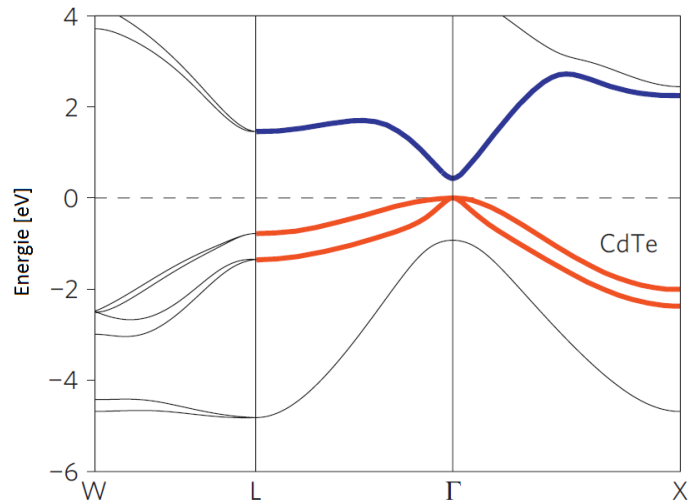
Tabulka 2.1: Přehled základních fyzikálních vlastností $CdTe$ při teplotě 300 K a tlaku 1 atm

Materiálový parametr	Hodnoty
Mřížková konstanta a [Å]	6.482
Teplota tání [°C]	1092
Teplota varu [°C]	1130
Relativní permitivita ϵ_r	10.2
Pohyblivost elektronů μ_e [cm ² /Vs]	1050
Pohyblivost děr μ_h [cm ² /Vs]	100
Magnetická susceptibilita χ [eV]	4.5
Tvrдость [kg/mm ²]	50

2.2.3 Pásová struktura

Krystal $CdTe$ je přímý polovodič se širokým pásem zakázaných energií (zhruba 1,56 eV při teplotě 300 K).

Reálná pásová struktura byla určena na základě numerických simulací a byla ověřena řadou experimentálních metod [15, 17]. Graficky je reálná pásová struktura $CdTe$ zachycena na obrázku (2.2). Z numerických simulací byla též určena efektivní hmotnost elektronů $0,11 m_0$ a děr $0,4 m_0$ v $CdTe$.



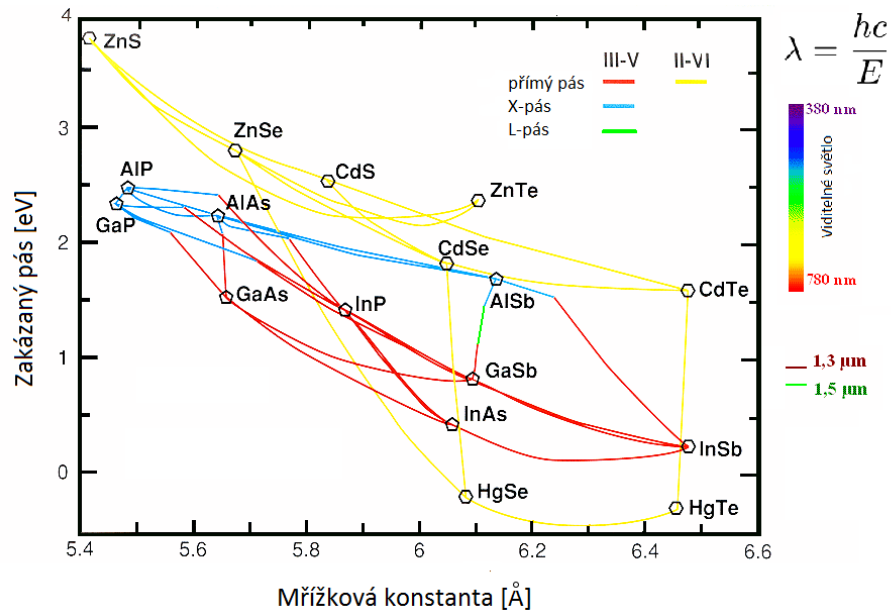
Obrázek 2.2: Pásová struktura $CdTe$ [18]

Závislost velikosti zakázaného pásu na teplotě [19] byla určena (v rozsahu 300 – 1000 K) jako

$$E_g(T) = 1.622 - 3.5 \cdot 10^{-4}T - 1.1 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ (eV)}. \quad (2.1)$$

Výhodou materiálu $CdTe$ je možnost jeho výroby s oběma typy vodivostí (n,p), jak ve vysokoodporové, tak vodivé formě. Navíc dopováním lze tyto vlastnosti materiálu takřka libovolně měnit. Mezi nejběžnější dopanty patří In , Sn , Cl , Al . Podrobněji je možnost změny vodivosti rozebrána například v pracích [20, 21].

Šířku zakázaného pásu lze modulovat v rozsahu $E_g = 0 - 2.5$ eV (při 300 K) záměnou části atomů Cd v jeho podmřížce za atomy jiného prvku (obvykle Hg , Zn). Takto vzniklý materiál lze popsat jako $Hg_xCd_{1-x}Te$ respektive $Cd_xZn_{1-x}Te$, kde index $1 - x$ odpovídá podílu zaměněných Cd atomů. Na obrázku (2.3) je zobrazena závislost šířky zakázaného pásu na mřížkové konstantě pro různé materiály. Je vidět, že mřížková konstanta $HgTe$ a $CdTe$ se příliš neliší, a proto je možné úspěšně vytvářet heterostrukтуры z těchto materiálů. $CdZnTe$ se složením 4% Zn je ideálně přizpůsobenou podložkou pro epitaxní polovodiče $HgCdTe$ se složením 20 – 30% Cd , který se používá k výrobě IČ detektorů.



Obrázek 2.3: Zakázaný pás $CdTe$ v závislosti na mřížkové konstantě [22]

Kapitola 3

Teoretická část

3.1 Termodynamika růstu krystalu

$CdTe$ je dvousložkový systém, pro jehož rovnováhu platí *Gibbsův zákon fází*: Nachází-li se termodynamický systém v φ fázích a obsahuje-li c component, pak lze počet stupňů volnosti Φ určit jako

$$\Phi = c - \varphi + 2. \quad (3.1)$$

Během krystalizace $CdTe$ se systém nachází ve dvou skupenstvích (kapalné a pevné), a tedy $\varphi = 2$. Termodynamický systém obsahuje dvě komponenty Te a Cd ($c = 2$). Stupeň volnosti termodynamického systému je tedy 2. Relativní zastoupení Cd ku Te ve sloučenině $Cd_{1-x}Te_x$ je charakterizováno dvěma parametry - teplotou (T) a tlakem jedné z komponent (P). Hodnota parametru $x = 0.5$ odpovídá situaci, kdy krystal $CdTe$ obsahuje 50% atomů kadmia a 50% atomů teluru. Vzájemný vztah těchto parametrů je znázorněn ve fázovém diagramu (3.1). Mimo oblast, která je vymezena touto křivkou, se systém nachází v kapalném, případně plynném skupenství.

Tlak P_{Tot} v uzavřeném systému je dle *Daltonova zákona parciálních tlaků* roven součtu parciálních tlaků (pro dvousložkový systém).

$$P_{Tot} = P_{Te_2} + P_{Cd}. \quad (3.2)$$

Ve směsi dvou plynů v dynamické rovnováze je ze *zákona působících hmot*, za předpokladu dostatečně nízké koncentrace plynů, pro danou teplotu možné určit *pravou termodynamickou rovnovážnou konstantu* K_{CdTe} , a tím i provázat oba parciální tlaky

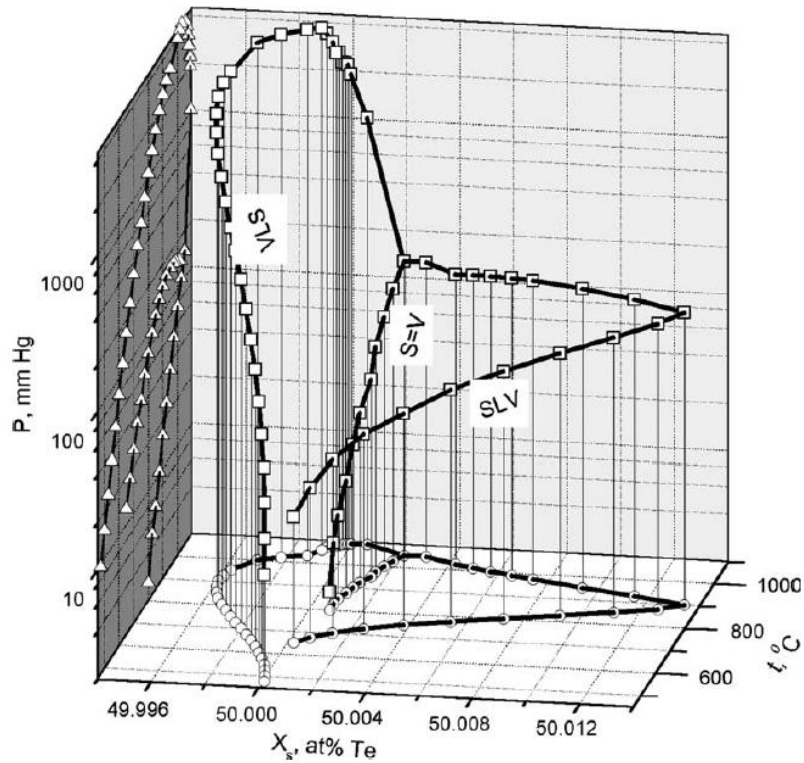
$$P_{Cd}P_{Te_2}^{\frac{1}{2}} = K_{CdTe}(T), \quad (3.3)$$

kde T je absolutní teplota.

Průběh chemické reakce je určen *Gibbovým potenciálem*. *Pravá termodynamická rovnovážná konstanta* je pak závislá pouze na teplotě plynu a odpovídá Bolzmanovu statistickému rozdělení Gibbsova potenciálu, tedy

$$K(T)_{CdTe} = \exp\left(\frac{\Delta G(T)^0}{R \cdot T}\right), \quad (3.4)$$

kde R je molární plynová konstanta $R = 8.3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [23] a $\Delta G(T)^0$ je změna standardní Gibbsovy energie. Experimentální závislost změny standardní Gibbsovy energie $\Delta G(T)^0 = (-287190 + 188.029 \cdot T) \text{ J mol}^{-1}$ byla stanovena v [24].

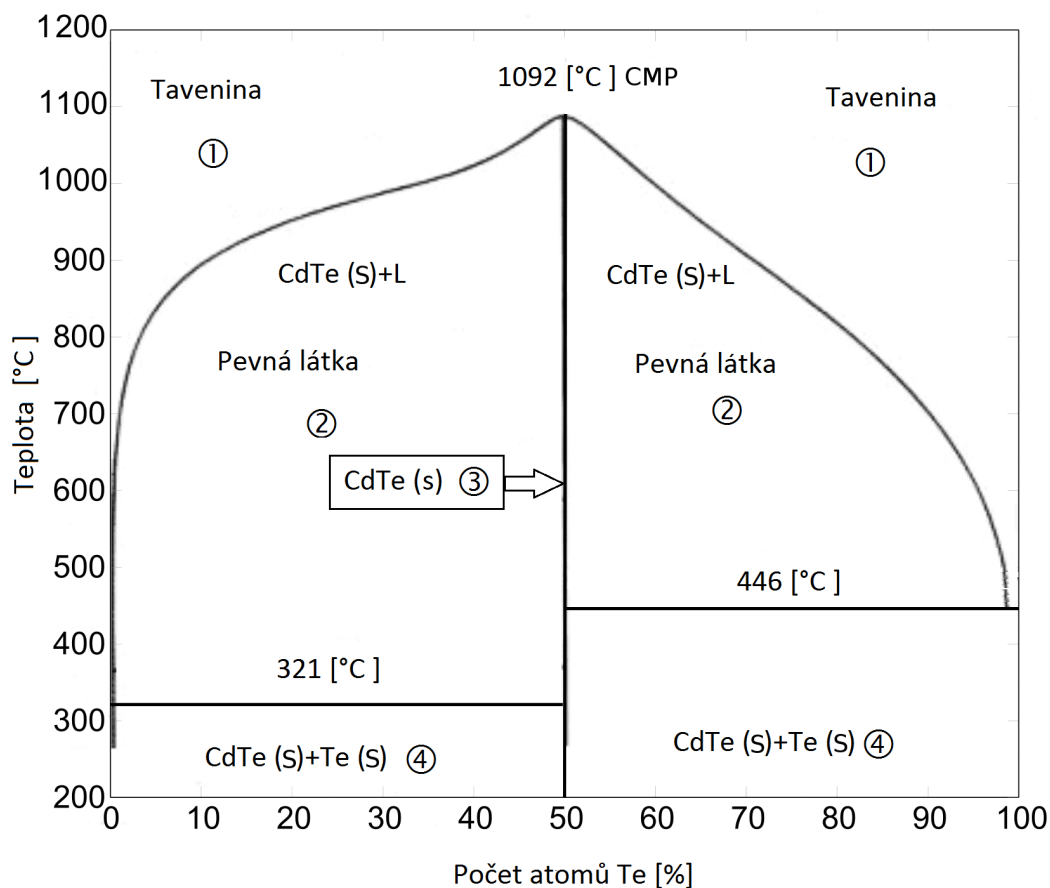


Obrázek 3.1: Třífázový rovnovážný diagram $P-T-x$ v $CdTe$ [25]. VLS křivka odpovídá krystalu, který je saturován kadmíem a křivka SLV krystalu, jež je saturován telurem. Křivce $S=V$ se říká sublimační linie.

Jak již bylo uvedeno, obrázek (3.1) zachycuje vzájemný vztah teploty, parciálního tlaku jedné z komponent a koncentrace atomů jedné z komponent. Pro větší názornost je na obrázku (3.2) vynesena průměť tohoto třífázového diagramu do $T - x$ os.

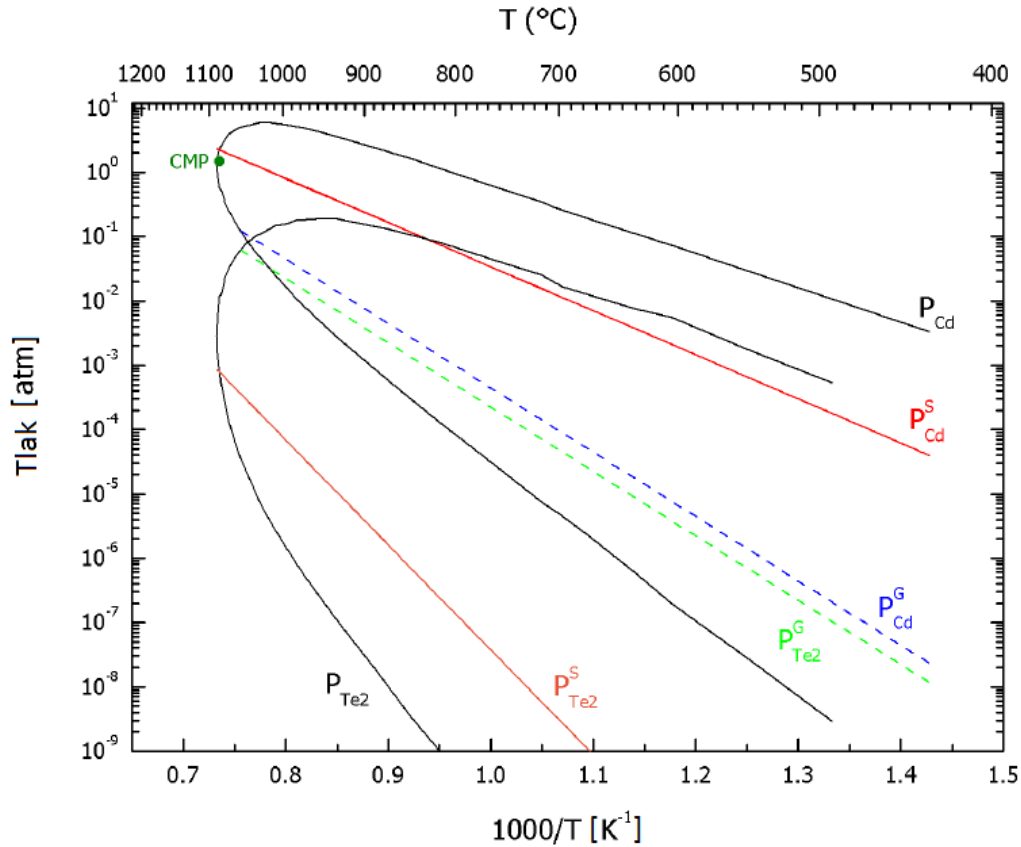
Pro růst ideálního monokrystalu by krystalizace měla probíhat podél rovnovážné stechiometrické linie. Tato linie je znázorněna jako $CdTe(S)$ ③ na obrázku (3.2).

Bod označený v tomto diagramu jako $1092\text{ }^{\circ}\text{C}$ by měl být počátečním bodem krystalizace, neboli bodem tuhnutí. Tento bod je také označován jako CMP (Congruent melting point) a je bodem, kde je obsah atomů Cd a Te v tavenině a pevné fázi totožný.



Obrázek 3.2: Průměť rovnovážného diagramu (3.1) do $T - x$ os. V oblasti ① se systém nachází v kapalném skupenství. Oblast ② odpovídá směsi taveniny a pevné látky. Přímka $CdTe(S)$ ③ popisuje ideální rovnovážné tuhnutí taveniny. V oblastech ④ se již systém nachází v pevném skupenství. Bod $1092\text{ }^{\circ}\text{C}$ je označován jako CMP [14, 26]

Průřez třífázového rovnovážného fázového diagramu (Obrázek (3.1)) do $P - T$ os je zobrazen na obrázku (3.3). Křivky P_{Cd} a P_{Te_2} představují rozhraní mezi taveninou, plynem a pevnou látkou. Index Cd respektive Te_2 označuje závislosti, které byly vyjádřeny vzhledem k tlaku par kadmia respektive teluru. Plocha vymezená „parabolou“ P_{Cd} či P_{Te_2} odpovídá pevné fázi. Přímka P_{Cd}^S , $P_{Te_2}^S$ se nazývá *stechiometrická linie* a popisuje situaci, kdy je v krystalu stejný počet atomů kadmia jako teluru (a tedy koeficient $x = 0.5$) vzhledem k tlaku příslušných par. Přímce P_{Cd}^G , $P_{Te_2}^G$ se říká *sublimační linie* a odpovídá situaci, kdy se oba parciální tlaky vzájemně vyrovnávají.



Obrázek 3.3: Křivky P_{Cd} a P_{Te_2} představují rozhraní mezi taveninou, plynem a pevnou látkou. Linie P_{Cd}^S , $P_{Te_2}^S$ je *stechiometrická linie* (koeficient $x = 0.5$). Přímka P_{Cd}^G , $P_{Te_2}^G$ znázorňuje *sublimační linii* vzhledem k tlaku příslušných (Cd , Te_2) par. [27]

3.2 Defekty v krystalové struktuře

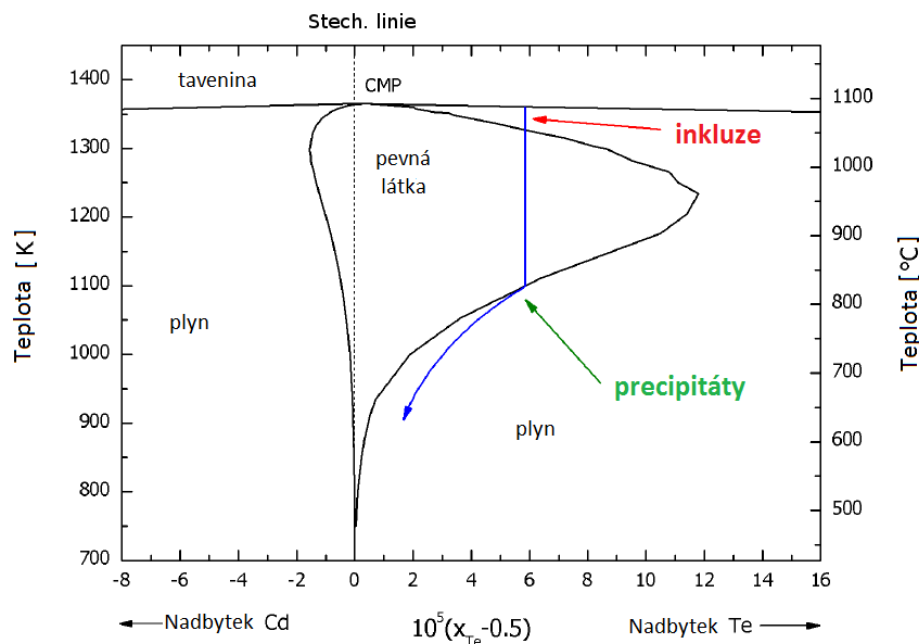
Přesné splnění všech uvedených podmínek by vedlo k růstu ideálního krystalu. Bohužel během procesu krystalizace vznikají vlivem nestability systému odchylky od ideální krystalové struktury. Odchylky mají významný vliv na elektrické a detekční vlastnosti polovodiče. Těmto odchylkám se říká defekty a lze je rozdělit do následujících skupin: objemové defekty, čárové a plošné defekty a bodové defekty.

3.2.1 Objemové defekty

Při krystalizaci a následném chladnutí krystalu na pokojovou teplotu vznikají v krystalu velké objemové poruchy [28, 29]. V ideálním případě by měl krystal začít tuhnout v *CMP* bodě. V takovém případě by koncentrace Te a Cd v tavenině a pevné látce byla stejná. Zároveň by těsně pod teplotou tání měl ideální krystal přejít na stechiometrickou linii, na které je poměr atomů $Cd : Te = 1 : 1$. Chladnutí by mělo probíhat podél této linie.

Udržet podmínky nutné k růstu ideálního krystalu v reálných dvousložkových systémech je značně komplikované.

Reálné dvousložkové systémy obvykle netuhnou přímo v *CMP* a ani nechladnou přesně podél stechiometrické linie, která je zachycena na obrázku (3.2). Příklad detailního $T - x$ diagramu je znázorněn na obrázku (3.4), kde modrá křivka odpovídá nestechiometrickému tuhnutí taveniny.



Obrázek 3.4: Detailní $T - x$ schéma procesu tuhnutí reálného krystalu [27]. Křivka označená jako „stech. linie“ odpovídá ideální stechiometrické linii.

Inkluze

Pozice CMP , kdy se vyrovná koncentrace Cd a Te v pevné látce a tavenině, byla určena pro teplotu $1092\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlak přibližně 1.2 atm [30]. Přesnější hodnota tlaku, odpovídající tomuto bodu, však doposud nebyla stanovena. Navíc je vzhledem k lokálním nehomogenitám v tavenině a na růstovém rozhraní značně komplikované udržet podmínky systému tak, aby krystalizace započala přímo v CMP . V situacích, kdy krystalizace nezačne v CMP bodě, systém tuhne například podél modré křivky uvedené na obrázku (3.4). Výsledkem tohoto jevu je rozdílná teplotní závislost koncentrace nasyceného roztoku v tavenině a pevné látce pro Cd a Te . V těchto případech je tedy v tuhnoucí směsi více atomů teluru/kadmia, než by odpovídalo pevné fázi za dané teploty. Pro část přebytečného teluru/kadmia je během tuhnutí energeticky výhodnější vytvořit kapalně shluky obohacené o jednu z komponent. S klesající teplotou povrch defektu tuhne, zmenšuje svůj objem a přebytečná komponenta je v kapalně fázi vylučována do středu defektu a vytváří zde koncentrované „kapky“ přebytečné komponenty. Oblast, kde k tomuto jevu dochází, je na obrázku (3.4) označena červenou šipkou. Tyto Te/Cd „kapky“ zůstávají v kapalně fázi i v již utuhlém krystalu a samy tuhnou až při $449.51/321.07\text{ }^{\circ}\text{C}$. Defekt vzniklý tímto mechanismem je označován jako *inkluz*e.

Precipitáty

Druhým typem objemových defektů jsou *precipitáty*. Oblast vzniku těchto defektů je na obrázku (3.4) označena zelenou šipkou. Systém nechladne podél stechiometrické linie, a koncentrace atomů Te je tedy v dané teplotě a parciálním tlaku jedné z komponent, jiná než koncentrace atomů Cd . Rovnovážná koncentrace atomů Te při chlazení klesá a přebytečné atomy Te/Cd difundují k povrchu krystalu a unikají do plynné fáze. Povrch krystalu však tvoří jistou energetickou bariéru. S klesající teplotou klesá i difuzní rychlost Te/Cd atomů a tím i schopnost přebytečných atomů uniknout do plynné fáze. V místě označeném zelenou šipkou na obrázku (3.4) není část těchto atomů schopna dosáhnout ani povrchu krystalu, nemůže tedy přejít zpět do plynné fáze a zůstává „uvězněna“ v krystalu $CdTe$.

Z výše zmíněných principů je jasné, že tyto defekty vznikají v celém krystalu, nicméně jejich zvýšená koncentrace je těsně pod povrchem krystalu. Pro tyto atomy je energeticky výhodnější vytvářet shluky. Místa s takto koncentrovanými přebytečnými atomy jsou označována jako *precipitáty*.

3.2.2 Čárové a plošné defekty

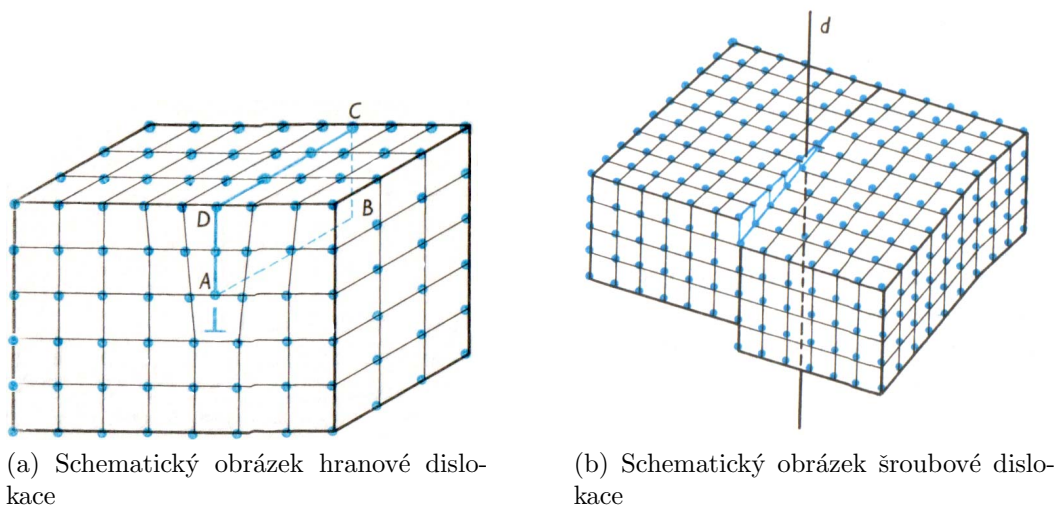
Do skupiny čárových a plošných defektů jsou řazeny defekty, které mají dvoudimenzionální respektive jednodimenzionální strukturu.

Dislokace

Při přípravě krystalu Bridgmanovou metodou, která bude podrobněji popsána v kapitole (4.1.1), je vznikající krystal uzavřen v růstovém kelímku a ten tak nemůže růst do volného prostoru. Kelímek vytváří na rostoucí krystal tlak a to vyvolává v krystalu napětí, které je příčinou vzniku *dislokací*. Dle způsobu deformace krystalové mříže lze rozlišit *hranové a šroubové dislokace*

Vnější napětí může být uvolňováno vynecháním části atomové roviny. Tím dochází k deformaci krystalové mříže v okolí této poruchy a takováto porucha se nazývá *hranová dislokace*. Schematické znázornění této poruchy je zobrazeno na obrázku (3.5a).

Díky vnějšímu tlaku mohou být v různých místech krystalu preferovány různé krystalizační směry, což vyvolává vzájemné posunutí krystalizačních rovin. Takovéto poruše se říká *šroubová dislokace* a její schematický náčrtek je znázorněn na obrázku (3.5b).



(a) Schematický obrázek hranové dislokace

(b) Schematický obrázek šroubové dislokace

Obrázek 3.5: Hranová a šroubová dislokace [31]

Hranice zrn

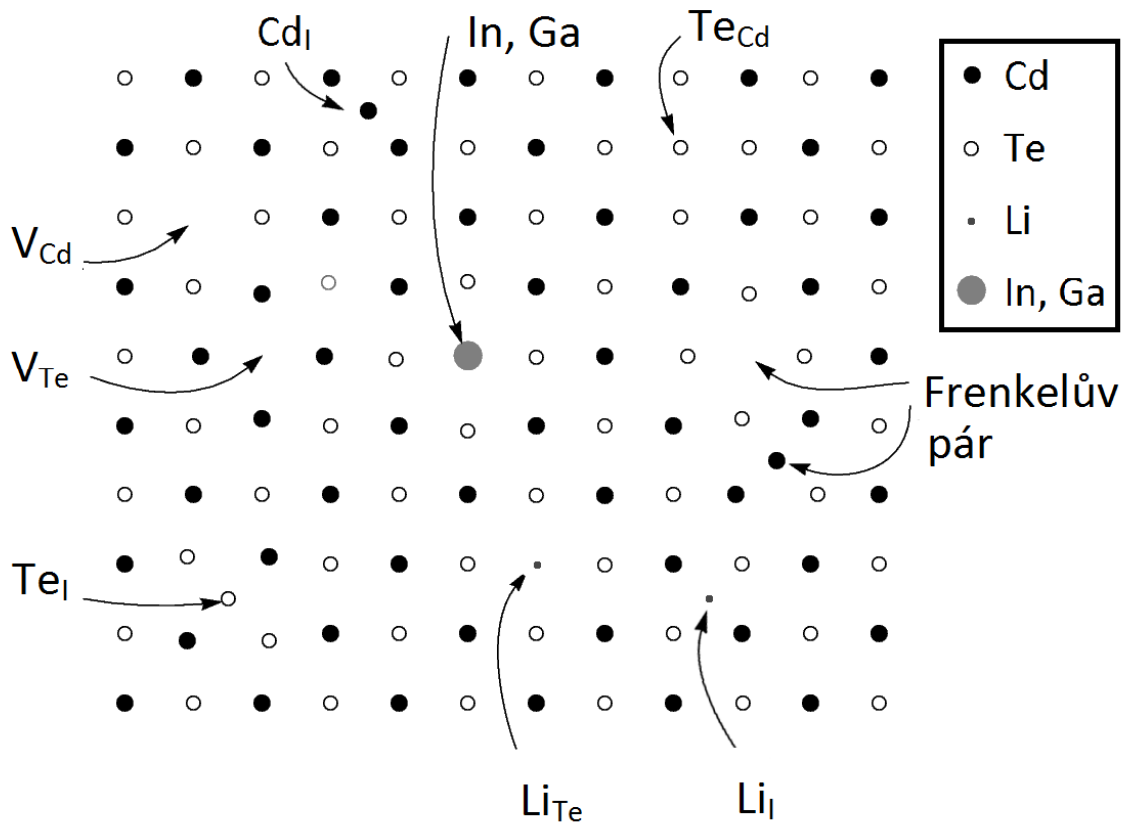
Krystalizace obvykle začíná v několika krystalizačních centrech a výsledný krystal obsahuje několik vzájemně nezávislých *monokrystalických zrn*. Krystalické roviny pocházející ze dvou různých krystalických center jsou vůči sobě posunuty, případně pootočený. Takto vypěstovaný krystal se nazývá *polykrystalický*.

Krystaly vypěstované Bridgmanovou metodou bývají obvykle polykrystalické, nicméně jak je uvedeno v práci [14], velikost monokrystalického zrna je dostatečně velká pro výrobu kvalitních detektorů.

3.2.3 Bodové defekty

Posledním významným typem defektů jsou malé defekty na atomové úrovni.

Ideální krystalová mřížka je teoreticky dosažitelná pouze za teploty $T = 0$ K. V reálném krystalu se vyskytují odchylky od ideální krystalové mříže, které se odehrávají v rámci několika atomů. Tyto defekty bývají nazývány *bodovými defekty*. Různé typy bodových defektů jsou uvedeny na obrázku (3.6).



Obrázek 3.6: Různé typy bodových defektů. Přičemž V značí vakanci. Dolní index odpovídá pozici v krystalové mříži: I – intersticiální pozice, Cd – kadmiová podmřížka, Te – telurová podmřížka. Mimo Cd a Te se ve schématu nalézají i atomy jiných prvků, které odpovídají nejběžnějším příměsím.

Bodové defekty se chovají jako mělké akceptory (V_{Cd} , Li_{Cd} , Ag_{Cd}) nebo donory (In_{Cd} , Cl_{Te} , Al_{Cd} , Cd_I), případně jejich energetická hladina leží hlouběji v zakázaném pásu a jedná se o hluboké defekty.

Koncentrace bodových defektů výrazně ovlivňuje elektrické a detekční vlastnosti krystalu. Může docházet k difúzi bodových defektů, neboli k přemístování defektů v mřížce, a to až na povrch. Vznik a migrace bodových defektů úzce souvisí s teplotou a je možné ji charakterizovat Boltzmannovou statistikou.

Vlastní bodové defekty

V dvousložkových sloučeninách AB se nejčastěji vyskytují bodové defekty typu *vakance* V_A, V_B , *intersticiály* A_I, B_I , *antisite defekty* B_A, A_B a komplexy defektů jako například *Frenkelův pár*. Teoretické vztahy uvedené v této kapitole byly převzaty z [27, 19].

1. **Vakanci** se nazývá neobsazený uzel mřížky, který vzniká přechodem částice z tohoto uzlu např. do intersticiální polohy.

Vakance V_A atomu A v $II - VI$ polovodiči AB se z energetického hlediska vyskytuje v zásadě ve třech stavech. Může být elektricky neutrální V_A^0 . Zachytí-li vakance jeden elektron, říká se jí *jednou ionizovaná* V_A^- . V souladu se standardní teorií polovodičů se projeví v zakázaném pásu jako akceptorová hladina E_{A_1} . Zachytí-li vakance elektrony dva, nazýváme ji *dvakrát ionizovanou* V_A^{2-} a projeví se jako akceptorová hladina s energií E_{A_2} ($E_{A_1} < E_{A_2}$).

Termodynamická rovnováha mezi nestechiometrickou pevnou látkou AB s vnější fází A v parách komponenty A (A_g) je popsána vztahem



S využitím zákona působících hmot lze koncentraci elektricky neutrálních vakancí určit jako

$$[V_A^0] = \frac{K_{V_A^0}}{P_A}, \quad (3.6)$$

kde P_A je parciální tlak komponenty A a $K_{V_A^0}$ je rovnovážná konstanta vyjádřená jako

$$K_{V_A^0} = n_0 (k_b T)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{m_A}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{S_{V_A^0}}{k_b}\right) \exp\left(-\frac{H_{V_A^0}}{k_b T}\right), \quad (3.7)$$

kde m_A je hmotnost komponenty A , $n_0 = 1.48 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ je *redukovaná Planckova konstanta*, k_b *Boltzmanova konstanta*, $H_{V_A^0}$ enthalpie a $S_{V_A^0}$ entropie systému.

Koncentrace jednou $[V_A^-]$ a dvakrát ionizovaných vakancí $[V_A^{2-}]$ je dána vztahy

$$[V_A^-] = \frac{g_{V_A^-}}{g_{V_A^0}} \exp\left(\frac{E_F - E_{A_1}}{k_b T}\right) [V_A^0], \quad (3.8)$$

$$[V_A^{2-}] = \frac{g_{V_A^{2-}}}{g_{V_A^-}} \exp\left(\frac{E_F - E_{A_2}}{k_b T}\right) [V_A^-], \quad (3.9)$$

kde g je degenerační faktor příslušných ionizovaných hladin. E_F je *Fermiho mez*, jejíž poloha závisí na teplotě a rovnovážné koncentraci volných nosičů náboje, akceptorů a donorů vyjádřené rovnicí elektrické neutrality.

2. **Intersticiálem** (A_I) nazýváme atom, který se nachází v mezimřížkové poloze. Pro popis vlastností intersticiálu lze využít stejného formalismu jako pro vakance.

$$A_g \rightleftharpoons A_I \quad (3.10)$$

$$[A_I^0] = K_{A_I^0} P_A, \quad (3.11)$$

$$K_{A_I^0} = n_0 (k_b T)^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{m_A}{2\pi\hbar^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{S_{A_I^0}}{k_b}\right) \exp\left(-\frac{H_{A_I^0}}{k_b T}\right), \quad (3.12)$$

$$[A_I^+] = \frac{g_{A_I^+}}{g_{A_I^0}} \exp\left(-\frac{E_F - E_{A_1}}{k_b T}\right) [A_I^0], \quad (3.13)$$

$$[A_I^{2+}] = \frac{g_{A_I^{2+}}}{g_{A_I^+}} \exp\left(-\frac{E_F - E_{A_2}}{k_b T}\right) [A_I^+], \quad (3.14)$$

kde m_A je hmotnost komponenty A , $n_0 = 1.48 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ je *redukováná Planckova konstanta*, k_b *Boltzmanova konstanta*, $H_{A_I^0}$ enthalpie, $S_{A_I^0}$ entropie. Písmenem g jsou označovány příslušné degenerační faktory, E_F je *Fermiho mez* a E_{A_1} , E_{A_2} ($E_{A_2} < E_{A_1}$) jsou energetickými hladinami daného defektu.

3. **Frenkelův pár** je kombinací vakance a intersticiálu. Ze své krystalické podmřížky se uvolní atom do mezimřížkového prostoru, čímž vytvoří vakanci i intersticiál.
4. Zaplní-li vakanci po atomu jedné komponenty atom druhé komponenty, pak vytvoří **antisite defekt** (B_A).

$$2AB \rightleftharpoons B_A B + 2A_g \quad (3.15)$$

$$[B_A^0] = \frac{K_{B_A^0}}{P_A^2}, \quad (3.16)$$

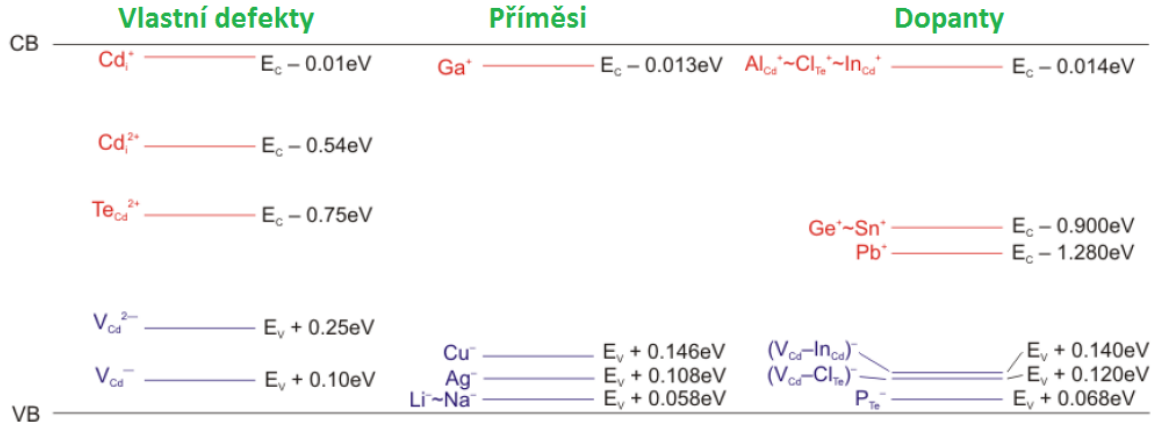
$$K_{B_A^0} = n_0 (k_b T)^5 \left(\frac{m_A}{2\pi \hbar^2} \right)^3 \exp \left(\frac{S_{B_A^0}}{k_b} \right) \exp \left(-\frac{H_{B_A^0}}{k_b T} \right), \quad (3.17)$$

$$[B_A^+] = \frac{g_{B_A^+}}{g_{B_A^0}} \exp \left(-\frac{E_F - E_{A_1}}{k_b T} \right) [B_A^0], \quad (3.18)$$

$$[B_A^{2+}] = \frac{g_{B_A^{2+}}}{g_{B_A^+}} \exp \left(-\frac{E_F - E_{A_2}}{k_b T} \right) [B_A^+], \quad (3.19)$$

kde m_A je hmotnost komponenty A , $n_0 = 1.48 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ je redukovaná Planckova konstanta, k_b Boltzmanova konstanta, $H_{B_A^0}$, enthalpie $S_{B_A^0}$ entropie. Písmenem g jsou označovány příslušné degenerační faktory, E_F je Fermiho mez a E_{A_1} , E_{A_2} ($E_{A_2} < E_{A_1}$) jsou energetickými hladinami daného defektu.

Na obrázku (3.7) jsou pro různé bodové defekty uvedeny jejich energetické hladiny v zakázaném pásu. Dominantními vlastními donory jsou jednou a dvakrát ionizovaný intersticiál Cd_I^+ , Cd_I^{2+} . Dominantními vlastními akceptory jsou jednou a dvakrát ionizované vakance V_{Cd}^- , V_{Cd}^{2-} [15].



Obrázek 3.7: Spektrum bodových defektů v zakázaném pásu [14]. Písmeny **CB** je značen vodivostní pás a **VB** valenční pás.

Příměsové bodové defekty

Ačkoliv se pro výrobu $CdTe$ používají vysoce čisté vstupní materiály 6N kvality (tj. čistota 99.9999%), stále není možné připravit monokrystal zcela bez cizích příměsí, které významně ovlivňují elektrické a detekční vlastnosti vzniklého krystalu. Tyto cizí příměsi lze v zásadě rozdělit do dvou hlavních skupin:

1. **Řízené dopanty**, které jsou do krystalu přidávány úmyslně za účelem optimalizace fyzikálních (hlavně elektrických, optických a detekčních) vlastností krystalu.

Mezi nejvýznamnější dopanty $CdTe$ patří indium In a chlór Cl , které zaujímají substituční polohy (Cl_{Te}^+ , In_{Cd}^+) a jsou mělkými donory, tj. jejich energetické hladiny se nalézají těsně pod hranou vodivostního pásu. Nachází-li se v jejich blízkém okolí vhodná dvakrát ionizovaná vakance, mohou spolu tvořit komplex $(V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te}^+)^-$ respektive $(V_{Cd}^{2-} + In_{Cd}^+)^-$. Tento komplex má charakter akceptoru, a proto je označován jako *A-centrum* (A_C). Dalšími obvyklými dopanty jsou cín Sn nebo germanium Ge , které vytváří takzvanou hlubokou hladinu, což znamená, že její energetické hladiny se nachází blízko středu zakázaného pásu. Tento defekt fixuje polohu Fermiho meze a výrazně ovlivňuje optické i elektrické vlastnosti polovodiče.

2. **Nekontrolované příměsi** jsou v materiálu zpravidla nežádoucí, do krystalu jsou zaneseny vlivem nedostatečně čistých vstupních materiálů a celé růstové aparatury. Pro výrobu kvalitního krystalu je třeba minimalizovat koncentraci těchto příměsí, a tím snížit jejich vliv na fyzikální vlastnosti krystalu.

Koncentrace nekontrolovaných příměsí by měla být menší než koncentrace bodových defektů, což je zhruba 10^{15} cm^{-3} za pokojové teploty. S využitím zonálního čištění se daří snížit koncentraci příměsových atomů na $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [14].

Častými nekontrolovanými příměsemi jsou Cu , Li , Na , Ag , K a O .

Ionizační energie náležící daným příměsím jsou zakresleny v pásovém schématu (3.7).

Elektrická neutralita v $CdTe$

Koncentrace volných nosičů náboje a jednotlivých bodových defektů je dána *rovnicí elektrické neutrality*:

$$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [A^-] + [A_C^-] = p + [Cd_I^+] + 2[Cd_I^{2+}] + [D^+] \quad (3.20a)$$

$$A_C^- = (V_{Cd}^{2-} + In_{Cd}^+)^-, (V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te}^+)^- \quad (3.20b)$$

$$D^+ = In_{Cd}^+, Cl_{Te}^+, D^+ \quad (3.20c)$$

$$A^- = Ag_{Cd}^-, P_{Te}^-, A^- \quad (3.20d)$$

kde n a p jsou koncentrace volných elektronů, respektive děr, $D^+ A^-$ značí neznámou donorovou a akceptorovou příměs, hranaté závorky označují koncentraci defektů. Obvykle jsou krystaly dopovány indiem In či chlórem Cl . Tyto příměsi působí v krystalu jako substituční příměsi a zároveň se podílejí na vzniku A-center. Celkovou koncentraci dopantu lze tedy zapsat jako

$$[In] = [In_{Cd}^0] + [In_{Cd}^+] + \left[(V_{Cd}^{2-} + In_{Cd}^+)^- \right], \quad (3.21a)$$

$$[Cl] = [Cl_{Te}^0] + [Cl_{Te}^+] + \left[(V_{Cd}^{2-} + Cl_{Te}^+)^- \right]. \quad (3.21b)$$

V krystalu dopovaném chlorem lze dle [32] vyjádřit koncentraci A-center jako

$$[A_C^0] = \frac{g_A}{n_0} [V_{Cd}^-] [Cl_{Te}^+] \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right), \quad (3.22)$$

$$[A_C^-] = \frac{g_{V_{Cd}^{2-}}}{g_{V_{Cd}^-}} [A^0] \exp\left(-\frac{E_F - E_a}{k_b T}\right), \quad (3.23)$$

kde $n_0 = 1.48 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ je hustota Te, Cd atomů v $CdTe$. Písmenem g jsou označovány příslušné degenerační faktory, E_a ionizační energie A-centra, E_A aktivační energie A-centra.

Tlaková závislost defektů

Koncentrace nabitých vlastních bodových defektů zároveň ovlivňuje koncentraci volných nosičů náboje (rovnice (3.20a)). Zachytí-li vakance, jež působí jako akceptor, jeden případně dva elektrony, zároveň tím generuje jednu, respektive dvě volné díry ve valenčním pásu. Stejně tak nabitý intersticiální atom, působící jako donor, emituje do vodivostního pásu jeden, případně dva volné elektrony. Exaktněji je tato statistika donorů a akceptorů odvozena v [33].

Ze znalosti této statistiky donorů a akceptorů [33], termodynamiky tvorby různých bodových defektů (pro vakance odvozeno v rovnici (3.6)) a rovnice elektrické neutrality (3.20a) lze dle [27] určit závislosti koncentrace defektů na parciálním tlaku Cd par a koncentraci volných nosičů náboje v Arrheniově tvaru jako:

$$\begin{aligned}
np &= K_i, \\
[Cd_I^0] &= \frac{K_r P_{Cd}}{K_1}, \\
[Cd_I^+] &= \frac{K_r P_{Cd}}{n}, \\
[Cd_I^{2+}] &= \frac{K_2 K_r P_{Cd}}{n^2}, \\
[V_{Cd}^0] &= \frac{K_3 K_F}{P_{Cd} K_r}, \\
[V_{Cd}^-] &= \frac{n K_F}{P_{Cd} K_r}, \\
[V_{Cd}^{2-}] &= \frac{n^2 K_F}{P_{Cd} K_4 K_r},
\end{aligned} \tag{3.24}$$

kde K_i, K_1, K_2, K_3, K_4 lze odvodit z ionizačních energií uvedených v obrázku (3.7) a K_r, K_F má úzkou spojitost s aktivačními energiemi.

Za předpokladu, že za určité teploty je majoritním zdrojem volných nosičů náboje v polovodiči jen jeden typ defektů, pak lze ze vztahů (3.24) a *rovnice elektrické neutrality* pro nabitý intersticiál určit závislost koncentrace na parciálním tlaku Cd par. Je-li dominantním defektem jednou, respektive dvakrát nabitý Cd intersticiál, dostáváme vztah (3.26) respektive (3.26).

$$n \approx [Cd_I^+] \approx P_{Cd}^{\frac{1}{2}}, \tag{3.25}$$

$$n \approx [Cd_I^{2+}] \approx P_{Cd}^{\frac{1}{3}}. \tag{3.26}$$

Samokompensace

Z rovnic (3.21a) i (3.21b) je zřejmé, že bude-li v materiálu dostatek dvakrát ionizovaných vakancí (V_{Cd}^{2-}), pak je donorový intersticiál příměsí kompenzován vznikem A-centra a příměs je pak elektricky neutrální.

Koncentrace dvakrát ionizovaných příměsí je dána vztahem (3.9), je tedy silně závislá na poloze Fermiho meze. Přesnou polohu Fermiho meze lze však určit jen z výše popsané rovnice neutrality (3.20a).

Vzroste-li koncentrace donorů ($In_{Cd}^+, Cl_{Te}^+, D^+$), pak roste (v souladu s teorií polovodičů [33]) i *Fermiho mez* a tím i koncentrace dvakrát ionizovaných vakancí (V_{Cd}^{2-}), které skrze vznik A-center kompenzují kladný elektrický náboj donorů. Celý systém tak zůstává elektricky neutrální.

Koncentrace dvakrát ionizovaných vakancí (V_{Cd}^{2-}) však nemůže s rostoucí *Fermiho energií* růst neomezeně. Maximální hodnota $[V_{Cd}^{2-}]$ je dle vztahu (3.9) dána koncentrací elektricky neutrálních vakancí, jež dle vztahu (3.6) závisí na parciálním tlaku Cd/Te par.

Vysokoodporový stav

Z rovnice (3.20a) lze snadno určit počet volných nosičů náboje. Z této rovnice je zřejmé, že kombinací vhodné koncentrace všech defektů lze výrazně snížit počet volných nosičů. Je-li v krystalu nízká koncentrace volných nosičů náboje, pak klesá jeho schopnost vést proud a materiál se dostává do *vysokoodporového stavu*.

Z hlediska aplikací (obzvláště pak detektorových a opticko-modulačních aplikací) je nezbytné dosahovat u vypěstovaných krystalů právě tohoto vysokoodporového stavu. Vysokoodporové detektory rentgenového a γ -záření jsou vysoce citlivé a s rostoucím odporem klesá jejich šum.

Bohužel rovnice (3.20a) má příliš mnoho vzájemně provázaných parametrů a dosáhnout vysokoodporového stavu pouze variací koncentrací *mělkých donorů a akceptorů* (tj. těch, jejichž energetická hladina se nachází těsně pod hranou vodivostního pásu respektive těsně nad hranou pásu valenčního) je velmi obtížné.

Úlohu však lze zjednodušit zafixováním hladiny Fermiho meze ve středu zakázaného pásu pomocí hlubokého donoru/akceptoru.

Pro polovodič s převažující elektronovou vodivostí (*N-typ*) lze vyslovit podmínku pro získání vysokoodporového stavu:

$$N_D < N_A < (N_D + N_{DD}), \quad (3.27)$$

kde N_D je koncentrace mělkých donorů, N_A koncentrace mělkých akceptorů a N_{DD} je koncentrace hlubokých donorů. Je-li splněna podmínka (3.27), pak *Fermiho mez* již není vázána na koncentraci mělkých donorů a poklesne k hluboké donorové hladině N_{DD} [14].

Příprava vysokoodporového $CdTe$ je velmi náročná. Významnou komplikací jsou hlavně nekontrolované příměsi akceptorového typu (Cu_{Cd} , Li_{Cd} , Na_{Cd} , ...). Koncentrace těchto defektů v nedopovaném $CdTe$ dosahuje $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, přičemž koncentrace vlastních defektů (vakancí V_{Cd}) v nedopovaném $CdTe$ pěstovaném v řízeném tlaku Te par dosahuje stejných hodnot. Nedopované krystaly $CdTe$ mají proto obvykle vodivost typu P s děrovou koncentrací $p \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Pro kompenzaci těchto mělkých akceptorů je obvykle krystal dopován mělkými donory ($D_D = Cl, In, Al$). Koncentrace těchto dopantů musí být větší než koncentrace příměsových defektů a obvykle bývá volena $[D_D] \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

K zafixování hladiny Fermiho meze u středu zakázaného pásu je potřeba vytvořit defekt s energetickou hladinou poblíž středu zakázaného pásu. K tomuto účelu je ideální germanium či cín. Vysoká koncentrace hluboké hladiny $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ však vede

ke zhoršení optických a detekčních schopností krystalu. Proto bývá využíváno dopantů o koncentraci $\left[D_D^{Deep} \right] \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, která dostatečně fixuje Fermiho mez přičemž zůstávají zachovány optické a detekční vlastnosti materiálu.

Fixovat Fermiho mez pomocí externího dopování není zpravidla nutné, protože během dopování mělkými donory (*In*, *Cl*) obvykle vzniká poblíž středu zakázaného pásu i hluboká hladina, která je pravděpodobně způsobena neznámou hlubokou příměsí o koncentraci $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Původ této hluboké hladiny není doposud uspokojivě vysvětlen.

Nejlépe kompenzované krystaly mají měrný elektrický odpor větší než $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Bohužel opakovatelnost výroby toho vysokoodporového materiálu je stále problematická a jeho průmyslová výroba trpí nízkou výtěžností.

Proto je jedním z hlavních cílů této práce porozumět tvorbě defektů a kompenzačním mechanismům. V ideálním případě by výzkum na toto téma měl přinést metodiku pro opakované pěstování vysokoodporového *CdTe*, případně navrhnout sérii žhání vypěstovaného krystalu vedoucí k získání vysokoodporového materiálu.

3.3 Transport nosičů náboje

V předchozích kapitolách byly nastíněny souvislosti koncentrace volných nosičů náboje s krystalografickými defekty. Nicméně výše zmíněné výsledky jsou platné pouze v termodynamické rovnováze. Pro lepší pochopení fyzikálních dějů spojených s polovodiči je vhodné věnovat pozornost dynamice celého termodynamického systému.

Vhodnou vektorovou veličinou pro popis dynamiky termodynamického systému se jeví *hustota elektrického proudu* (\mathbf{j}). Za předpokladu rovnoměrně rozložené hustoty elektrického náboje lze zavést skalární veličinu $\|\mathbf{j}\| = j$, která odpovídá toku volných nosičů s nábojem Q daným objemem A .

$$j = \frac{d}{dA} \left(\frac{dQ}{dt} \right). \quad (3.28)$$

Hustota elektrického proudu je skrze *Boltzmannovu kinetickou rovnici* určena koncentrací volných nosičů, jejich nábojem a rychlostí [14, 33].

3.3.1 Koncentrace volných nosičů náboje

V předchozích kapitolách bylo nastíněno, jak rovnovážnou koncentraci volných nosičů náboje modifikují krystalografické defekty, příměsi a dopanty. Protože elektrony a díry jsou fermiony, řídí se obsazení konkrétního stavu, tj. energetické hladiny ve valenčním, vodivostním pásu, či příměsové energetické hladiny E v zakázaném pásu *Fermi-Diracovo statistikou*. A jejich rozdělovací funkce je definována vtažením

$$f_0(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\mathbf{k})-E_F}{k_b T}\right) + 1}, \quad (3.29)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor, E_F je *Fermiho energie*.

Koncentraci volných nosičů náboje lze vyjádřit jako

$$n(\mathbf{k}) = \int g_c(E) f_0(E(\mathbf{k})_c) dE(\mathbf{k}), \quad (3.30)$$

$$p(\mathbf{k}) = \int g_v(E) (1 - f_0(E(\mathbf{k})_v)) dE(\mathbf{k}), \quad (3.31)$$

kde $g(E)_v$ odpovídá hustotě stavů ve valenčním a $g(E)_c$ ve vodivostním pásu. Energie $E(\mathbf{k})_c$, respektive $E(\mathbf{k})_v$ odpovídá energiím volných nosičů ve valenčním, respektive vodivostním pásu. Předpokládáme-li parabolický pás

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k}^2 \hbar^2}{2m_e}, \quad (3.32)$$

kde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ je *redukováná Planckova konstanta* a m_e je efektivní hmotnost elektronů, respektive děr, pak lze z *rovnice elektrické neutrality* pro nedopovaný určit *Fermiho energii*

$$E_F(T) = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_b T \ln \frac{m_v^*}{m_c^*}, \quad (3.33)$$

kde E_C je energie vodivostního pásu, E_V energie valenčního pásu a m^* je efektivní energie elektronů, respektive děr. Díky rozdílné efektivní hmotnosti elektronu a děr neleží Fermiho mez nedopovaného polovodiče přesně ve středu zakázaného pásu. V polovodiči, jenž obsahuje příměsi, je rovnice elektrické neutrality modifikována na [33]

$$n + N_A^- = p + N_D^+, \quad (3.34)$$

kde N_D^+ je koncentrace kladně nabitých donorů a N_A^- záporně nabitých akceptorů.

3.3.2 Rychlost nosičů náboje

Rychlost nosičů náboje je dána hnací silou nosičů náboje a rozptylem nosičů náboje na příměsích a kmitech mříže. Hnací silou může být obecně elektrické pole vyjádřené *intenzitou elektrického pole*, teplotní gradient, magnetické pole popsané *magnetickou indukcí* nebo gradient koncentrace [14]. Různé rozptylové mechanismy budou popsány v následující kapitole.

Rozptyl

Veličinou popisující souhrnně všechny rozptylové mechanismy je *pohyblivost* nosičů náboje (μ) a je charakterizována střední dobou mezi dvěma srážkami elektronů. Této době se říká relaxační doba τ a je dána střední volnou dráhou $\langle l \rangle = v\langle \tau \rangle$, kde v je střední tepelná rychlost. Celkovou pohyblivost lze přibližně určit jako

$$\mu_i = \frac{e}{m_i} \langle \tau_i \rangle, \quad (3.35)$$

kde $i = n, p$.

$$\langle \tau \rangle \doteq \int_0^\infty \frac{\tau_n x^{\frac{3}{2}} \exp(x - \eta)}{(1 + \exp(x - \eta))^2} dx, \quad (3.36)$$

kde $x = \frac{E}{k_B T}$, respektive $\eta = \frac{E_F}{k_B T}$ je redukovaná energie, respektive redukovaná Fermiho energie v jednotkách $k_B T$. Rozptyl nosičů proudu je zapříčiněn jednak tepelnými kmity atomů či iontů, jednak cizími atomy, a také poruchami v krystalové mřížce. Výslednou relaxační dobu lze vyjádřit dle [34] ve vztahu

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_I}, \quad (3.37)$$

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

Pro všechny druhy rozptylu pak platí

$$\tau_k = C_k(T) x^s, \quad (3.38)$$

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

- rozptyl na akustických kmitech mřížce: $s = -\frac{1}{2}$,
- rozptyl na ionizovaných příměsích: $s = \frac{3}{2}$,
- rozptyl na optických kmitech mřížce: exponent je funkcí teploty $s(T) \in (0; \frac{1}{2})$.

Výslednou pohyblivost lze pak za předpokladu rozptylu na akustických kmitech mřížce (μ_L) a ionizovaných příměsích (μ_I) přibližně určit ze vztahu

$$\frac{1}{\mu} \simeq \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} = AT^{\frac{3}{2}} + BT^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.39)$$

kde A, B jsou konstanty nezávislé na teplotě.

V $CdTe$ dominuje pro nízké teploty rozptyl na ionizovaných příměsích a $\mu \sim T^{\frac{3}{2}}$. Ve vyšších teplotách převládá rozptyl na optických fononech a $\mu \sim T^{-\frac{1}{2}}$.

Pro pohyblivost μ_0 , ovlivněnou pouze rozptylem na optických kmitech mříže, platí

$$\mu_0 = D \cdot T^{\frac{1}{2}} \left(\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1 \right), \quad (3.40)$$

kde D je faktor slabě závislý na teplotě a $\Theta = \frac{h\omega_0}{2\pi k_B}$ je takzvaná charakteristická teplota, přičemž $\frac{h\omega_0}{2\pi}$ je energie optického fononu [13].

3.3.3 Elektrická vodivost

S hustotou elektrického proudu úzce souvisí měrná elektrická vodivost σ , která je definována jako konstanta úměrnosti v *Ohmově zákoně* [3, 34], tedy

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (3.41)$$

kde \mathbf{j} je hustota elektrického proudu a \mathbf{E} intenzita elektrického pole.

Hodnota měrné vodivosti je závislá na pohyblivosti nosičů náboje a jejich koncentraci

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p = \sigma_n + \sigma_p, \quad (3.42)$$

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

Měrný elektrický odpor ρ lze definovat jako převrácenou hodnotu měrné elektrické vodivosti:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (3.43)$$

3.3.4 Hallův jev

Je-li krystal umístěn do magnetického pole o indukci B_z , kolmého na směr protékajícího proudu J_x , dochází ke stočení drah nosičů náboje ve vzorku ve směru osy y vlivem *Lorentzovy síly*. Tyto nosiče vytvoří příčné elektrické pole E_y , pro které platí

$$E_y = R_H B_z J_x, \quad (3.44)$$

kde R_H je *Hallova konstanta*. Pro Hallovu konstantu obecně platí

$$R_H = -r_H \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{e(n\mu_n + p\mu_p)^2}, \quad (3.45)$$

kde r_H je rozptylový faktor, definovaný jako

$$r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}, \quad (3.46)$$

kde τ je relaxační doba, jejíž závislost je značně složitá (více informací lze nalézt například v [34]).

Hallův úhel ϑ odchýlení $\mathbf{E}(E_x, E_y, E_z)$ od osy x je popsán vztahem

$$\tan \vartheta = \frac{E_y}{E_x} = \mu_H B_z, \quad (3.47)$$

kde μ_H je Hallova pohyblivost.

Pro polovodič s pouze děrovou nebo elektronovou vodivostí platí ze vztahu (3.45) pro Hallovu konstantu zjednodušené vztahy

1. polovodič typu P ($n = 0$)

$$R_H = r_h \frac{1}{ep}. \quad (3.48)$$

2. polovodič typu N ($p = 0$)

$$R_H = -r_h \frac{1}{en}. \quad (3.49)$$

3.3.5 Experimentální určení rozptylového mechanismu

Hallovu konstantu R_H lze svázat s Hallovou pohyblivostí μ_H přes vodivost σ vztahem

$$\mu_H = |R_H \sigma| = r_H \mu. \quad (3.50)$$

Z teplotní závislosti R_H a σ_n lze určit koncentraci a pohyblivost volných nosičů náboje a jejich rozptylový mechanismus nosičů proudu [34, 13].

3.3.6 Fotovodivost

Světelný paprsek dopadající kontinuálně na krystal $CdTe$ generuje v okolí místa dopadu elektron–děrové páry. Nově vzniklé elektron–děrové páry výrazně zvyšují koncentraci volných nosičů náboje. Modifikací klasického Ohmova zákona (3.41) lze vyjádřit hustotu elektrického proudu \mathbf{j}_F , jenž protéká osvětleným vzorkem umístěným v elektrickém poli \mathbf{E} .

$$\mathbf{j}_F = \sigma_F \mathbf{E}, \quad (3.51)$$

kde veličina σ_F je konstantou úměrnosti Ohmova zákona a je nazývána *fotovodivostí*. Zároveň lze definovat *fotoodpor* ρ_F jako převrácenou hodnotu fotovodivosti ($\rho_F \equiv \frac{1}{\sigma_F}$). V souladu s kapitolou (3.3.2) je možné pokládat pohyblivost nosičů náboje za materiálový parametr a vztah fotovodivosti a koncentrace volných nosičů náboje lze vyjádřit modifikací rovnice (3.42) jako

$$\sigma_F = e(n_0 + \Delta n)\mu_n + e(p_0 + \Delta p)\mu_p, \quad (3.52)$$

kde n_0, p_0 jsou koncentrace volných nosičů proudu v neosvětleném vzorku a parametry $\Delta n, \Delta p$ odpovídají koncentracím volných nosičů náboje generovaných dopadajícím paprskem.

3.4 Difúze atomů

Bodové defekty popsané v kapitole (3.2.3) nejsou nehybné a jejich pohyb v rámci krystalové mřížky je popsán *difúzí*. Nejedná se však o pohyb defektů v pravém slova smyslu, pohyb defektů je vyvolán pohybem atomů, které tyto defekty tvoří.

Systematičtější teoretický popis pohybu atomů v krystalické mříži je proveden například v [35]. V $CdTe$ je pohyb atomů v krystalové mříži v zásadě realizován skrze tři mechanismy [14].

1. Intersticiální mechanismus:

Atom je uvolněn ze své pozice v krystalické mřížce do pozice intersticiálního atomu. V této poloze se přesouvá krystalem do místa s volným uzlem v mříži, kde zaujímá své místo v krystalické mříži.

2. Vakanční mechanismus:

Celý proces si lze představit tak, že jedna vakance pohltí atom sousedního uzlu v krystalové mřížce, čímž v místě původu pohlceného atomu najednou atom chybí a vzniká zde nová vakance.

3. Anti-site mechanismus

V případě vícesložkového krystalu si atomy jedné složky vymění své místo v krystalické mříži s atomy složky druhé.

Jak je uvedeno v pracích [32, 14], je v zásadě možné charakterizovat pohyb atomů v materiálu dvěma způsoby. Lze definovat takzvanou vlastní difúzi a chemickou difúzi.

3.4.1 Vlastní difúze

Jeden konkrétní atom krystalu je zaměněn za svůj radioaktivní izotop a je sledována dráha jeho pohybu v krystalu. Ze *střední volné dráhy* radioizotopu lze časovou derivací určit *střední volnou rychlost*. Konstanta úměrnosti této rychlosti se nazývá *vlastní difúzní koeficient* a je označována D^* .

Někdy je výhodnější nesoustředit se na jediný atom, ale věnovat se spíše *toku* konkrétních částic J . Vztah toku částic k vlastnímu difúznímu koeficientu vyjadřuje 1. Fikkův zákon:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}^* \nabla c, \quad (3.53)$$

kde koeficient c vyjadřuje koncentraci částic a je závislý na konkrétní distribuci koncentrace částic.

3.4.2 Chemická difúze

Krystal je umístěn do gradientu chemického potenciálu, který vyvolá strukturální změny v krystalu. Gradient chemického potenciálu vyvolá strukturální změny na povrchu krystalu, které zas vyvolají změny hlouběji v objemu krystalu (v „bulku“). Konstantou úměrnosti chemické difúze je *chemický difúzní koeficient*, který odpovídá rychlosti šíření strukturálních změn.

Rychlost chemické difúze je za pokojových teplot prakticky zanedbatelná, nicméně při teplotách vyšších než 500 K má velký vliv na chování krystalu a formování defektů probíhá právě za těchto teplot. Pro optimalizaci růstu krystalu či sekvence žíhání je tedy porozumění difúzi za vysokých teplot naprosto nezbytné [14].

Teoretická závislost chemického difúzního koeficientu byla převzata z [32] a je odvozena pouze pro $CdT_e : Cl$. Tok libovolného defektu X^q s nábojem q ve směru z v krystalu je dán koncentrací nabitého defektu $[X^q]$ a je vyjádřen vztahem

$$J_{X^q}^z = -D_{X^q} \frac{\partial [X^q]}{\partial z} + \langle v_{X^q}^z \rangle [X^q], \quad (3.54)$$

kde $\langle v_{X^q}^z \rangle$ je střední kinetická rychlost tohoto defektu. Užitím statistiky nabitých defektů uvedených v předchozích kapitolách a *Nernst-Einsteinovo vztahu* $\langle v_{X^q}^z \rangle = \mu E = qD \frac{E}{k_b T}$ lze vztah (3.54) zjednodušit na

$$J_{X^q}^z = -D_{X^q} \frac{[X^q]}{[X^0]} \frac{\partial [X^q]}{\partial z}. \quad (3.55)$$

Zavedeme-li odchylku od stechiometrické rovnováhy jako

$$\begin{aligned} \Delta &= [Cd] - [Te] \\ \Delta &= [Cd_I^0] + [Cd_I^-] + [Cd_I^{2+}] - [V_{Cd}^O] - [V_{Cd}^-] - [V_{Cd}^{2-}] + [Cl_{Te}^0] + [Cl_{Te}^+], \end{aligned} \quad (3.56)$$

pak lze tok všech defektů vyjádřit ze vztahu (3.55) jako

$$J_{\Delta}^z = \sum_{X,q} -D_{X^q} \frac{[X^q]}{[X^0]} \frac{\partial [X^q]}{\partial z}. \quad (3.57)$$

V [32] je uvedeno, že v $CdTe : Cl$ jsou Cl dopanty nepohyblivé. Je proto možné vyjádřit koncentraci každého defektu jako funkci chemického potenciálu μ_F , případně jako funkci odchylky od stechiometrické rovnováhy Δ nebo parciálního tlaku kadmiových par P_{Cd} . Předpokládáme-li $[X^0](z) \equiv [X^0](\Delta(z))$, pak je chemický koeficient \tilde{D} dán vztahem

$$\tilde{D} = -\frac{J_{\Delta}^z}{\frac{\partial [X^q]}{\partial z}} = \sum_{X,q} D_{X^q} \frac{[X^q]}{[X^0]} \left| \frac{d[X^0]}{d\Delta} \right|. \quad (3.58)$$

V $CdTe : Cl$ je dominantním transportním jevem difúze dvakrát ionizované vakance (V_{Cd}^{2-}), pak lze vztah (3.58) za využití *podmínky elektrické neutrality* (3.20a) aproximovat:

$$\tilde{D} = \frac{D_{V_{Cd}^{2-}} [V_{Cd}^{2-}]}{P_{Cd} \frac{d([V_{Cd}^{2-}] - [Cl_{Te}^+] + n)}{dP_{Cd}}}. \quad (3.59)$$

Kapitola 4

Experimentální metody

4.1 Růst krystalu

K přípravě kvalitních polovodičových monokrystalů se běžně používá celé spektrum různých metod. Jejich prostý výčet však dalece převyšuje rozsah této práce. A proto se následující kapitola této práce věnuje pouze nejvýznamnějším metodám přípravy monokrystalu, případně metodám, které jsou úzce svázány s $CdTe$.

4.1.1 Bridgmanova metoda

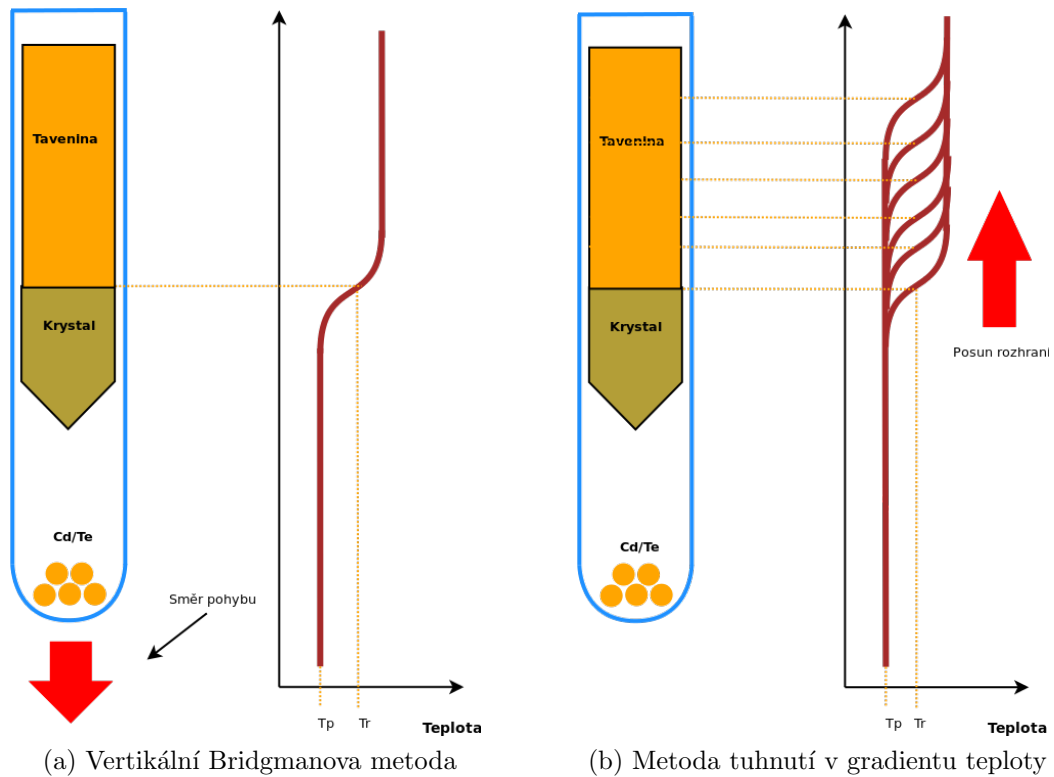
Metoda je založena na růstu krystalu z taveniny. Růstový kelímek s taveninou se řízeně pohybuje v teplotním gradientu. Kelímek je postupně vtahován do chladnější zóny. Jakmile vstoupí do chladnější zóny, tavenina v této chladnější části kelímku začne krystalizovat. Krystalizační rozhraní zůstává na rozhraní „studené“ a „teplé“ zóny a po vtažení celého kelímku do chladnější zóny je proces krystalizace ukončen a ampule obsahuje hotový krystal.

Nad růstovým kelímkem je udržován konstantní tlak jedné komponenty vznikajícího monokrystalu P_{Cd} , případně P_{Te} . Tento tlak určuje poměr komponent materiálu v tavenině. Celý růstový kelímek je umístěn v evakuované ampuli, přičemž jeden konec ampule je umístěn v chladnější zóně. V chladnější části ampule je umístěna jedna komponenta (Cd či Te). Díky tomu, že plyn kondenzuje vždy v nejchladnějším místě, lze teplotou chladnější části ampule řídit tlak jedné komponenty nad taveninou a tím vytvářet taveninu s definovaným poměrem komponent. Krystaly lze pěstovat jak v horizontálním, tak vertikálním (Obr. 4.1a) uspořádání. Dále je možné měnit způsob pohybu teplotního gradientu. Lze pohybovat ampulí, případně lze pohybovat celou pecí okolo ampule.

Na podobném principu je založena i metoda tuhnutí v gradientu teploty.

Metoda tuhnutí v gradientu teploty

Princip této metody spočívá v tom, že pohyb v teplotním gradientu není uskutečňován mechanicky, ale je vyvolán řízenou změnou proudu v topných cívkách. Princip metody je schematicky znázorněn na obrázku (4.1b). Výhodou této metody je mechanická stabilita podmínek během krystalizace. Na druhé straně je třeba vyvinout značné úsilí pro stabilizaci proudu v cívkách.



Obrázek 4.1: Různé modifikace Bridgmanovy metody. T_p odpovídá teplotě chladnější zóny a T_r je teplota krystalizace.

4.1.2 Metoda zonální tavby

Polykrystalický materiál je v ochranné atmosféře lokálně roztaven radiofrekvenčně buzenou topnou cívkou, případně pomocí fokusovaného světelného svazku. Roztavená zóna je přesouvána od začátku ke konci krystalu. Díky dostatečně pomalému posunu roztavené zóny krystalizuje chladnoucí krystal za roztavenou zónou do monokrystalické podoby. Zároveň jsou z materiálu odstraněny nečistoty se segregačním koeficientem nižším než 1, jakými jsou například (Na , Li , Ag , K , ...) [28]. Pro zvýšení kvality krystalu je nutné celý proces několikrát opakovat. Tato metoda je obvykle používána k sériové produkci vysoce citlivých detektorů založených na $CdTe : Cl$.

4.2 Žihání

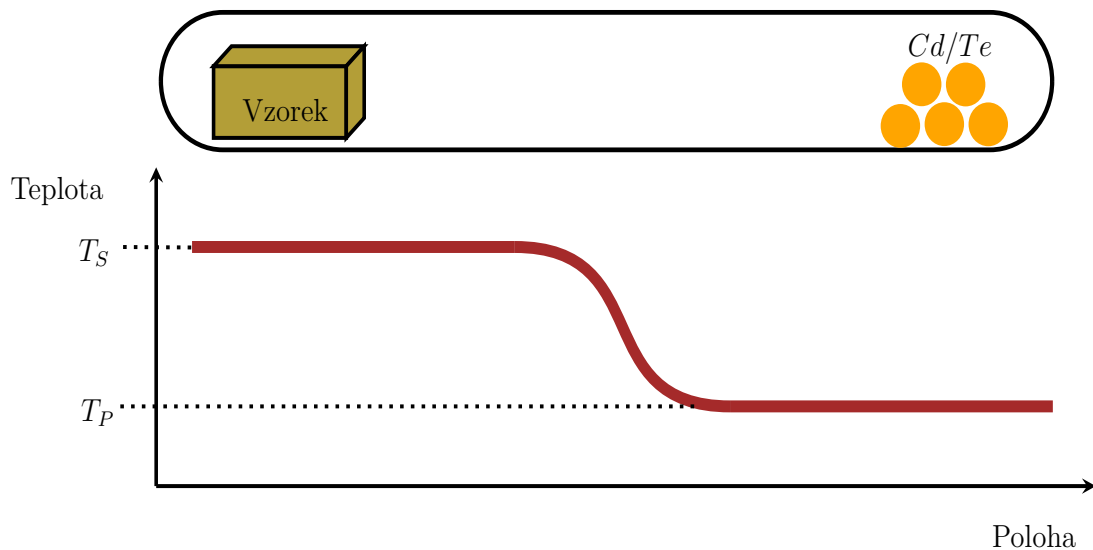
Z diskuse provedené v kapitole (3.2) je patrné, že koncentrace defektů v krystalu $CdTe$ je definována podmínkami během růstu a chlazení krystalu. Hlavními faktory ovlivňujícími defektní strukturu jsou rychlost chlazení krystalu a parciální tlak jedné z komponent (Cd/Te). Defektní strukturu vypěstovaného krystalu lze měnit následným žiháním krystalu v parách jedné z komponent. Žiháme-li krystal za dané teploty a tlaku, uvnitř a vně krystalu se difúzí vyrovnává koncentrace komponent a systém spěje k nové termodynamické rovnováze definované teplotou a parciálním tlakem jedné z komponent. Čas potřebný k dosažení nové termodynamické rovnováhy je závislý na difúzní rychlosti, přičemž difúzní rychlost je dána kinetickou energií difundujících částic. Protože kinetická energie atomů v krystalu je dána teplotou krystalu, lze vhodnou volbou teploty krystalu a parciálního tlaku jedné z komponent modifikovat koncentraci defektů v krystalu. Je-li následně krystal dostatečně rychle zchlazen na pokojovou teplotu, zachovává si nově definovanou defektní strukturu. Tento proces obvykle bývá označován jako *žihání*.

V rámci experimentu nebyl žihán celý krystal, ale pouze jednotlivé vzorky. Situace popsané v předchozím odstavci bylo docíleno pomocí žihání v dvouzónové peci. Žihané vzorky byly umístěny na jeden konec evakuované ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) křemenné ampule a do druhé části ampule bylo umístěno vysoce čisté ($6N$) kadmium případně telur. Celá ampule je umístěna v teplotním gradientu, přičemž vyšší teplota T_S definuje teplotu vzorku. Vzhledem k tomu, že plyn kondenzuje v nejstudenějším místě systému, definuje teplota T_P parciální tlak jedné z komponent P_P . Experimentální aparatura je znázorněna na obrázku (4.2)

Je-li vzorek žihán v parách Cd , lze vztah mezi teplotou T_P^{Cd} (K) v kelvinech a tlakem P_P^{Cd} v atmosférách vyjádřit jako [36]

$$\log P_P^{Cd} = \left(-\frac{5317}{T_P^{Cd}(\text{K})} + 5.119 \right) (\text{atm}). \quad (4.1)$$

V případě žihání v Te parách je vztah mezi teplotou T_P^{Te} (K) v kelvinech a tlakem



Obrázek 4.2: Schematické znázornění ampule umístěné v teplotním gradientu

P_P^{Te} v atmosférách závislý na teplotním rozsahu

$$\text{pro } T_{Te} < 800 \text{ K} \quad : \quad \log P_P^{Te} = \left(5.069 - \frac{6258.6}{T_P^{Te}(\text{K})} \right) (\text{atm}). \quad (4.2a)$$

$$\text{pro } T_{Te} \in (800, 921) \text{ K} \quad : \quad \log P_P^{Te} = \left(4.870 - \frac{6099.23}{T_P^{Te}(\text{K})} \right) (\text{atm}). \quad (4.2b)$$

$$\text{pro } T_{Te} > 921 \text{ K} \quad : \quad \log P_P^{Te} = \left(4.719 - \frac{5960.2}{T_P^{Te}(\text{K})} \right) (\text{atm}). \quad (4.2c)$$

4.3 Elektrické vlastnosti krystalu

Elektrické vlastnosti krystalu jsou charakterizovány pomocí měrné elektrické vodivosti σ , případně měrného elektrického odporu $\rho \equiv \frac{1}{\sigma}$, koncentrace n a pohyblivosti μ volných nosičů náboje. K experimentálnímu určení těchto parametrů byly použity experimentální metody popsané v této kapitole.

4.3.1 Hallův jev za pokojové teploty

Všechny výše zmíněné parametry je možné stanovit z měření měrné elektrické vodivosti (viz. kapitola (3.3.3)) a Hallova jevu (kapitola (3.3.4)) v definovaném magnetickém poli.

Příčemž ze znalosti Hallovy konstanty a měrné elektrické vodivosti lze s pomocí vztahů (3.50) určit pohyblivost nosičů náboje. Koncentraci volných nosičů náboje lze stanovit ze vztahu (3.45), v případě polovodiče s výrazně převládajícím typem vodivosti lze tento vztah zjednodušit na vztahy (3.48), respektive (3.49).

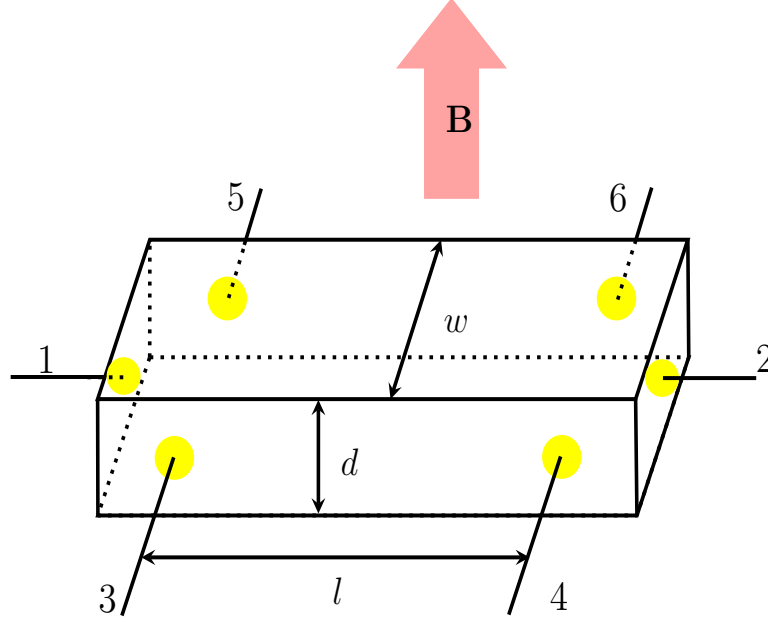
Pro tuto metodu je nezbytné, aby byly na vzorek připojeny ohmické kontakty. Potřebné ohmické kontakty byly vytvořeny v následujících krocích:

1. Požadovaná místa kontaktů byla vystavena působení 10% roztoku $AuCl$, čímž byla na daná místa chemicky deponována tenká zlatá vrstva. Zbytek krystalu byl chráněn před působením roztoku $AuCl$ krycí vrstvou fotorezistu.
2. Na zlaté kontakty byly pomocí India připájeny stříbrné vodiče.

V závislosti na tvaru vzorku je možné zvolit mezi dvěma různými experimentálními uspořádáními.

Klasická šesti bodová metoda

Vzorky byly připraveny ve tvaru hranolku, na jehož boky byly chemicky deponovány zlaté kontakty z roztoku $AuCl$. Schematické znázornění zapojení v klasickém šesti bodovém uspořádání je uvedeno na obrázku (4.3).



Obrázek 4.3: Schematické znázornění zapojení vzorku pro měření Hallova jevu v klasickém šesti bodovém uspořádání. Žluté kruhy odpovídají zlatým kontaktům a růžová šipka znázorňuje směr magnetické indukce.

Je-li vzorek o šířce w a tloušťce d umístěný do příčného magnetického pole, pak lze dle [34] vyjádřit *měrnou elektrickou vodivost* σ či *měrný elektrický odpor* ρ a *Hallovu konstantu* R_H vztahy

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} = \frac{l}{dw} \frac{I_{1,2}}{U_{3,4}} \quad \text{nebo} \quad \sigma \equiv \frac{1}{\rho} = \frac{l}{dw} \frac{I_{1,2}}{U_{5,6}} \quad (4.3)$$

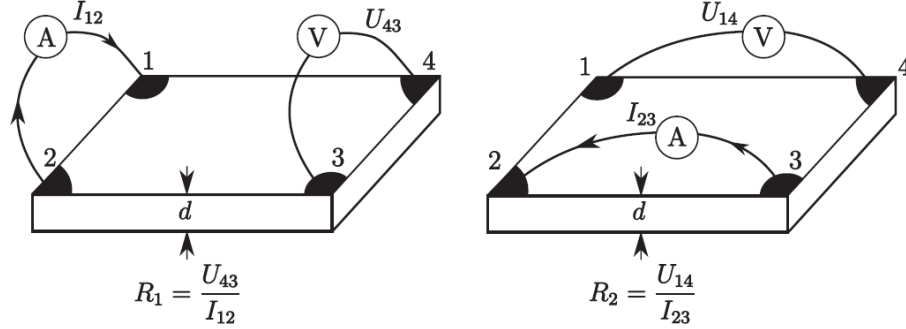
$$R_H = r_H \frac{d}{B} \frac{U_{5,3}^0 - U_{5,3}^H}{I_{1,2}} \quad \text{nebo} \quad R_H = r_H \frac{d}{B} \frac{U_{6,4}^0 - U_{6,4}^H}{I_{1,2}}, \quad (4.4)$$

kde l je vzdálenost mezi bočními kontakty, I je proud mezi příslušnými kontakty, r_H je rozptylový faktor závislý na teplotě, přičemž pro silně degenerovaný polovodič nabývá hodnoty $r_H \cong 1$, U je napětí mezi příslušnými kontakty. Napětí označené horním indexem 0 je změřeno bez přítomnosti magnetického pole. Je-li vzorek umístěn v příčném magnetickém poli, naměřené napětí je označeno indexem H a nazývá se *Hallovo napětí*.

Metoda Van der Pauwa

Tato metoda byla odvozena geometrickou transformací klasické šestibodové metody. Metoda je obzvláště vhodná pro vzorky nepravidelného tvaru, jež mají alespoň dvě stěny planparalelně vyleštěny. Zkoumané vzorky byly připraveny ve tvaru čtverce či obdélníku a zlaté kontakty byly naneseny na horní plochu v rozích vzorku.

Vztahy uvedené v této kapitole, nutné k teoretickému popisu této metody, byly převzaty z [34].



Obrázek 4.4: Definice koeficientů R_1 , R_2 nezbytných pro stanovení měrného elektrického odporu metodou Van der Pauwa [34]

Za předpokladu planparalelnosti vzorků lze vyslovit následující větu:

$$\exp(-\pi d \sigma R_1) + \exp(-\pi d \sigma R_2) \equiv 1, \quad (4.5)$$

kde d je tloušťka vzorku, σ měrná elektrická vodivost. Poměry změřeného napětí ku proudu tekoucímu vzorkem jsou označeny ve vztahu (4.5) jako R_1 , R_2 . Přesná definice těchto koeficientů je patrná z obrázku (4.4).

Je-li věta (4.5) v platnosti, je měrná elektrická vodivost σ vyjádřena vztahem

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) f, \quad (4.6)$$

kde f je opravná funkce na geometrickou nesymetrii kontaktů definovaná vztahem

$$\cosh \left(\frac{\exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right)}{\ln 2} \right) = f \cdot \frac{\left(\frac{R_1}{R_2} \right) + 1}{\left(\frac{R_1}{R_2} \right) - 1}. \quad (4.7)$$

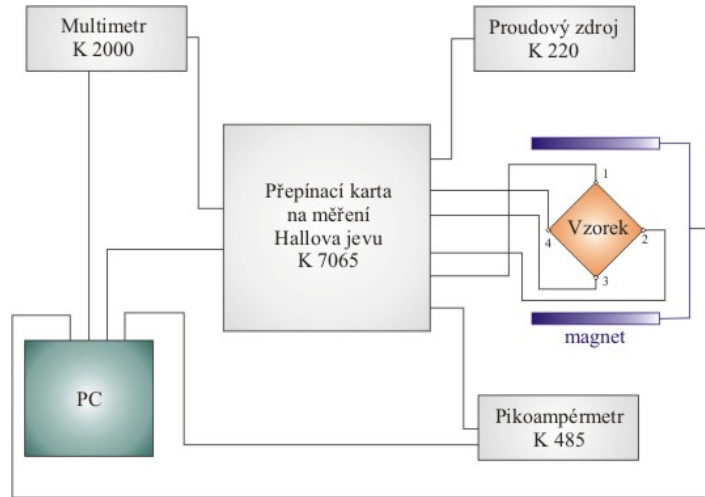
Hallovu konstantu lze stanovit ze vztahu

$$R_H = \frac{d}{B_Z} \left(\frac{U_{24}^0 - U_{24}^H}{I_{13}} \right), \quad (4.8)$$

kde B_Z je velikost magnetického pole orientovaného kolmo k rovině kontaktů, U^0 napětí bez přiloženého magnetického pole a U^H napětí s přiloženým polem.

Měřicí aparatura

K měření Hallovy konstanty a elektrické vodivosti byla použita automatizovaná aparatura s přímým propojením do PC. Díky automatické přepínací kartě Keithley 7065 počítač automaticky přepínal mezi různými kombinacemi vstupního proudu a měřeného napětí na kontaktech vzorku. Nevýhodou byl však fakt, že z konstrukčních důvodů je 10 V maximální napětí, které je možné přiložit na kartu. Tento limit fakticky umožňoval měření vysoko odporových vzorků jen za nízké hodnoty kontaktního napětí. Velikost vstupního proudu, jež přímo ovlivňuje vstupní napětí, byla kontrolována komerčním pikoampermetrem Keithley 485. K měření výstupního napětí byl použit multimetr Keithley 2000 a jako zdroj proudu byl použit Keithley 220. Detailní zapojení všech prvků experimentální aparatury pro měření měrné elektrické vodivosti a Hallovy konstanty metodou Van der Pauwa je zobrazeno na obrázku (4.5). Zapojení experimentální aparatury pro měření σ a R_H klasickou šesti bodovou metodou bylo obdobné.



Obrázek 4.5: Schematické zapojení aparatury pro měření Hallovy konstanty R_H , měrného elektrického odporu ρ , pohyblivosti a koncentrace volných nosičů náboje. Obrázek převzatý z [3]

4.3.2 Bezkontaktní měření měrného elektrického odporu

Měrný elektrický odpor $\rho \equiv \frac{1}{\sigma}$ je možné měřit i bezkontaktními metodami. Jednou z těchto metod je i *Contactless Resistivity Mapping (Corema)*. Mezi hlavní přednosti této metody patří možnost měřit elektrický odpor v rozsahu $\rho \in (10^5, 10^{12}) \Omega cm$ lokálně v různých částech vzorku. Zároveň tato metoda umožňuje vytvářet mapy měrného odporu přes celý vzorek [37, 38].

Základem metody je měření změny kapacity mezi dvěma deskami rovinného kondenzátoru (elektrodami). Lokální odpor vzorku R_S je definován vztahem (4.9) a lokální kapacita C_S definovaná vztahem (4.10)

$$R_S = \rho \frac{d}{A}, \quad (4.9)$$

kde d je tloušťka vzorku, $\rho = \frac{1}{\sigma}$ je měrný odpor a A je plocha čtecí elektrody.

$$C_S = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (4.10)$$

kde ε_r je relativní permitivita a ε_0 je permitivita vakua.

Pak platí vztah

$$C_S R_S = \rho \varepsilon_r \varepsilon_0. \quad (4.11)$$

Pro celkovou kapacitu C platí

$$C = \frac{C_a C_S}{C_a + C_S}, \quad (4.12)$$

kde C_a je kapacita vzduchové vrstvy. Kapacita C není konstantní v čase. Pro počáteční kapacitu platí

$$Q_0(0) = CU, \quad (4.13)$$

kde Q je náboj a U napětí.

S rostoucím časem kapacita C_S roste díky nabíjení přes odpor vzorku R_S . V okamžiku, kdy se tato kapacita kompletně nabije, platí pro náboj

$$Q_\infty(\infty) = C_a U. \quad (4.14)$$

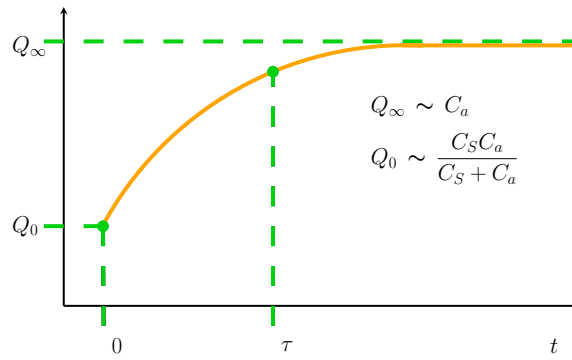
Okamžitý náboj je tedy dán vztahem

$$Q(t) = \frac{C_a^2}{C_a + C_S} U (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + Q(0), \quad (4.15)$$

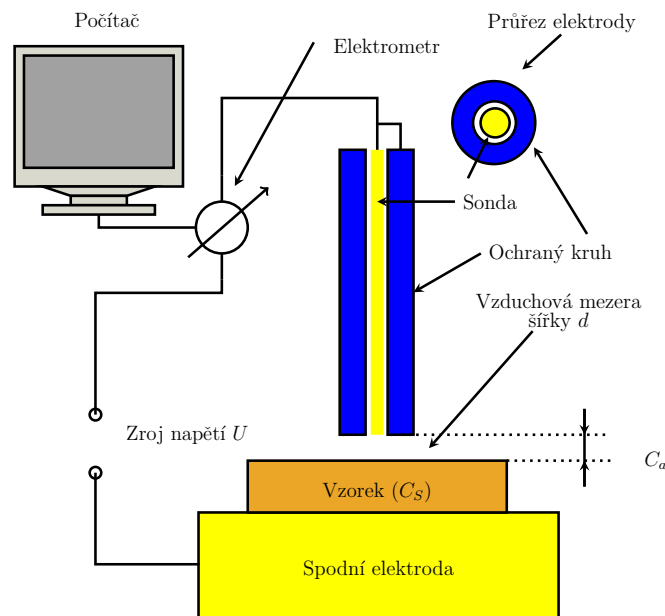
kde vybíjecí konstanta τ je definována

$$\tau = R_S (C_a + C_S). \quad (4.16)$$

Vztahem (4.15) lze nafitovat změřený signál, čímž lze zjistit τ a dosazením do (4.16) nalézt hledané R_S . Časový průběh okamžitého náboje je schematicky znázorněn na obrázku (4.6). Na obrázku (4.7) je schematicky znázorněna experimentální aparatura pro měření elektrického odporu bezkontaktní metodou.



Obrázek 4.6: Schematické znázornění závislosti okamžitého náboje na čase. V grafu je vynesena fitovací parametr τ .



Obrázek 4.7: Schematické znázornění zapojení aparatury pro měření elektrického odporu bezkontaktní metodou.

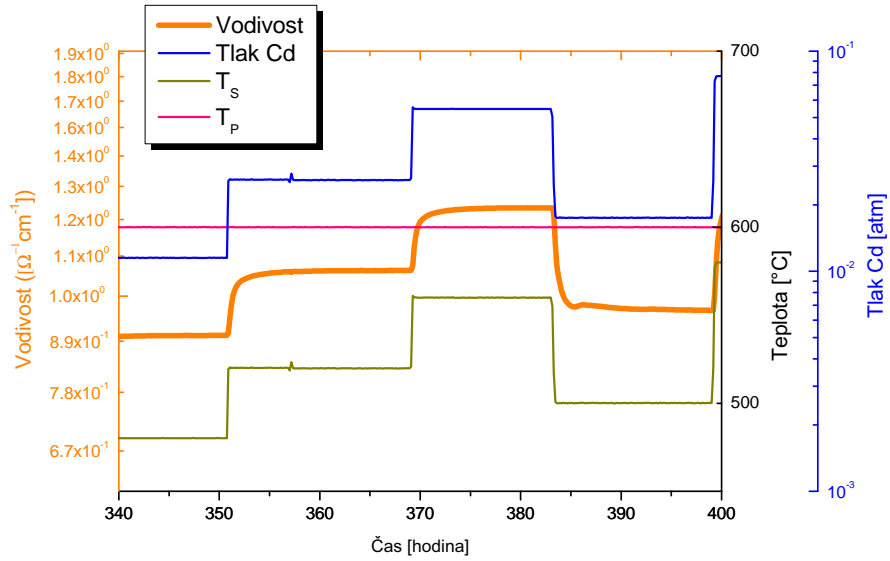
4.3.3 Měření Hallova jevu za vysokých teplot

Dle kapitoly (3.2) jsou elektrické vlastnosti (tj. ρ , n/p , μ) úzce svázány s defektní strukturou. Měření Hallova jevu (kap. 3.3.4) během procesu žíhání (4.2) lze stanovit statické vlastnosti defektů v termodynamické rovnováze a studovat dynamiku těchto defektů mimo termodynamickou rovnováhu. Metoda kombinující žíhání a měření Hallova jevu je nazývána *Měření Hallova jevu za vysokých teplot*.

Během přípravy vzorku na měření Hallova jevu za vysokých teplot jsou do krystalu vtaveny wolframové kontakty, přičemž geometrie těchto kontaktů je identická s kontakty použitými při měření Hallova jevu za pokojové teploty (kap. 4.3.1). Nakontaktovaný vzorek je umístěn na jeden konec evakuované ampule ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) spolu se zdrojem Cd umístěným na opačném konci ampule. Přičemž celá ampule je vložena do teplotního gradientu a spínatelného magnetického pole. Elektrické vlastnosti vzorku o teplotě T_S v definovaném parciálním tlaku Cd par je možné stanovit s pomocí vztahů uvedených v kapitole věnované měření Hallova jevu za pokojové teploty (kap. 4.3.1). Hodnota parciálního tlaku Cd par je skrze vztah (4.1) svázána s teplotou chladnější zóny teplotního gradientu (T_P). Schematické znázornění experimentální aparatury je zakresleno na obrázku (4.9).

Chemický difúzní koeficient

Skoková změna parciálního tlaku Cd par vychýlí krystal (o teplotě T_S) mimo termodynamickou rovnováhu. Systém relaxuje do nové termodynamické rovnováhy a dochází k změnám defektní struktury krystalu. Protože dle kapitoly (3.2) je defektní struktura úzce svázána s elektrickými vlastnostmi krystalu, relaxují i elektrické vlastnosti krystalu (σ/ρ , n/p , μ). Typický průběh relaxace systému je demonstrován na relaxaci měrné elektrické vodivosti uvedené v grafu (4.8).

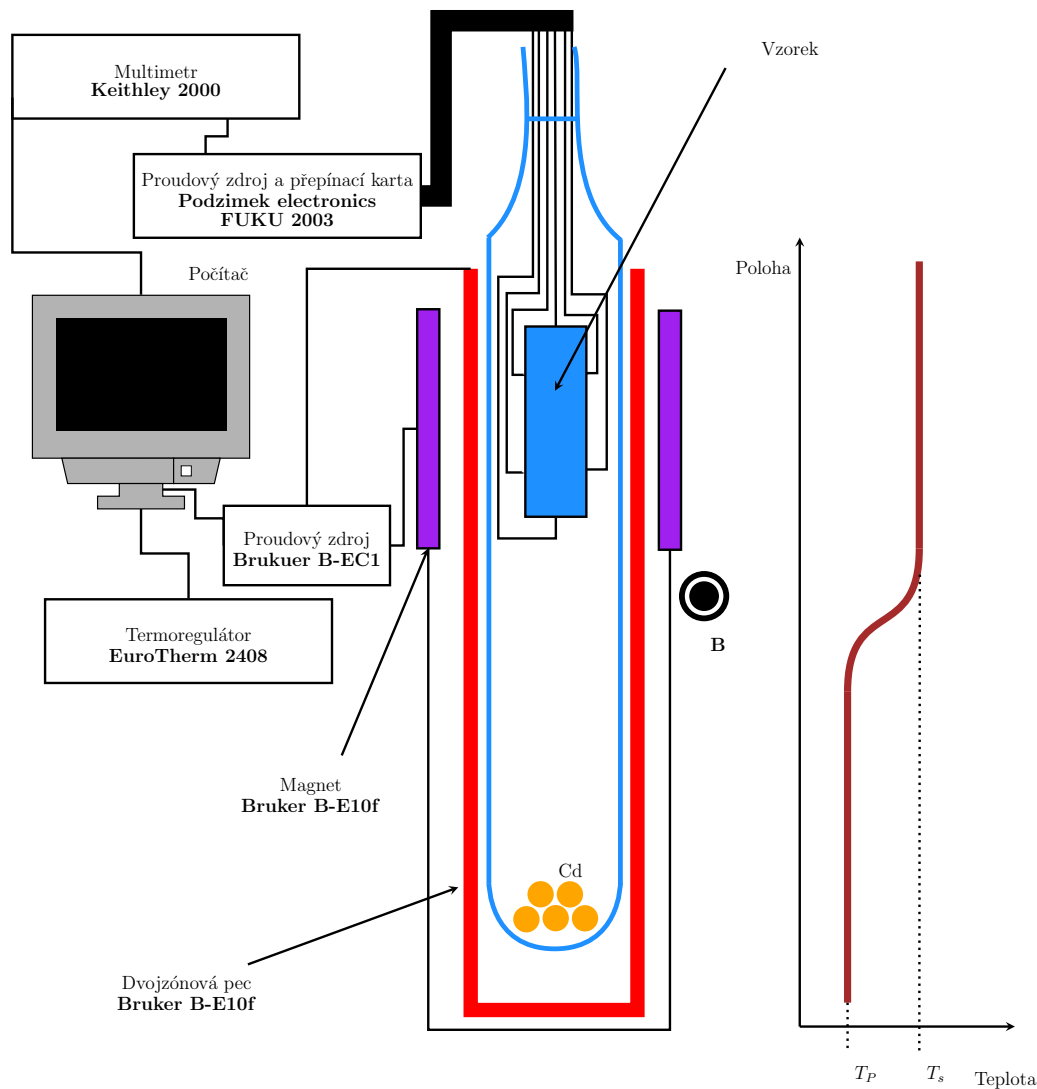


Obrázek 4.8: Typický průběh relaxace měrné elektrické vodivosti po skokové změně vnějšího parciálního tlaku Cd par. V grafu je vyneseno i průběh teploty vzorku T_S a chladnější zóny dvojzónové pece T_P .

Rychlost relaxace je závislá na teplotě vzorku, přičemž konstantou úměrnosti této relaxace je *chemický difúzní koeficient* definovaný v kapitole (3.4.2). Chemický difúzní koeficient \tilde{D} lze vyjádřit z průběhu relaxace měrné elektrické vodivosti $\sigma(t)$ popsané vztahem [39, 32]

$$\sigma(t) \approx \sigma_{\infty} - |(\sigma_{\infty} - \sigma_0)| \exp\left(-\pi^2 \tilde{D} t \frac{l^2 + w^2}{l^2 w^2}\right), \quad (4.17)$$

kde σ_0 hodnota elektrické vodivosti v počátku difúzního skoku, σ_{∞} konečná hodnota měrné elektrické vodivosti, ke které systém konverguje. Veličina t je čas a l, w jsou rozměry vzorku, jejichž přesný význam je zřejmý z obrázku (4.3).



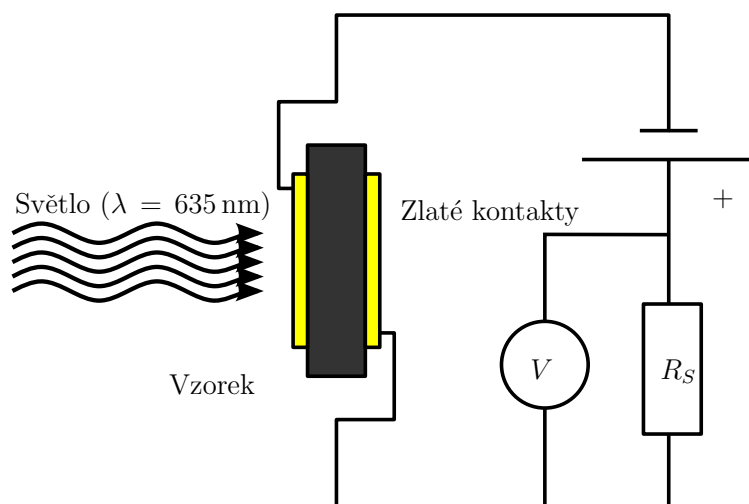
Obrázek 4.9: Schematické znázornění zapojení aparatury pro měření elektrického odporu a Hallova jevu za vysokých teplot.

4.3.4 Měření fotoproudu

Ke stanovení fotoproudu lze s úspěchem použít následující metodu [40]. Jsou-li na dvě stěny vzorku napařeny tenké zlaté kontakty, lze jej zapojit do elektrického obvodu znázorněného na obrázku (4.10). Následně je možné světelným paprskem, dopadajícím na krystal skrz zlaté kontakty, vytvářet ve vzorku elektron–děrové páry a měřit napětí na odporu R_S , který je svázané s fotoprodem I_F vztahem

$$I_F = I^* - I^0 = \frac{U_S^* - U_S^0}{R_S}, \quad (4.18)$$

kde U_S jsou experimentálně určená napětí na definovaném odporu R_S . Index * odpovídá hodnotám naměřeným na ozářeném vzorku a 0 jsou označeny hodnoty pozadí naměřené za tmy.



Obrázek 4.10: Schematické zapojení aparatury pro měření fotoodporu. Zvlněné šipky znázorňují dopadající světlo.

Je-li světelný svazek dostatečně fokusován, emituje elektron–děrové páry pouze v blízkém okolí místa dopadu. Změnou pozice dopadajícího svazku lze měřit fotoproud v různých částech vzorku. Protože fotoodpor ρ_F lze vyjádřit jako

$$\rho_F = \frac{U_Z}{I_F}, \quad (4.19)$$

kde U_Z je napětí přiložené na vzorek, lze z map fotoproudu snadno vytvářet i mapy měrného fotoodporu.

4.4 IČ mikroskop

Díky dobré absorpci IČ záření v kadmii i teluru a relativně vysoké propustnosti $CdTe$ ($> 60\%$) je možné pozorovat velké objemové defekty v krystalu s pomocí infračerveného mikroskopu.

Objemové defekty v materiálu byly pozorovány inverzním optickým infračerveným mikroskopem **Olympus-IX70** se třemi výměnnými objektivy **Olympus SMR**. Tyto objektivy umožňovaly měření se $4\times$, $10\times$, $20\times$ zvětšením. Zdrojem infračerveného světla je halogenová lampa, k snímání signálu světla prošlého vzorkem je použita CCD kamera **Pulnix-TM765**. Citlivá oblast, 8.8×6.6 mm, je rastrována (756×581) pixely, jejichž velikost je ($11 \times 11 \mu\text{m}$) [41].

Poměr signálu k šumu je nízký $\frac{S}{N} = 50$ dB. Signál byl zpracován v programu **NIS-elements AR/BR v. 3.0**. Rozlišení obrazu je dáno spektrem dopadajícího záření, spektrální citlivostí CCD kamery, spektrální propustností vzorku a obecně je závislé na numerické apertuře, a tedy i na zvoleném objektivu. Při použití objektivu s maximálním zvětšením ($20\times$) dosahuje hodnoty $1.4 \mu\text{m}$. [3, 14, 41].

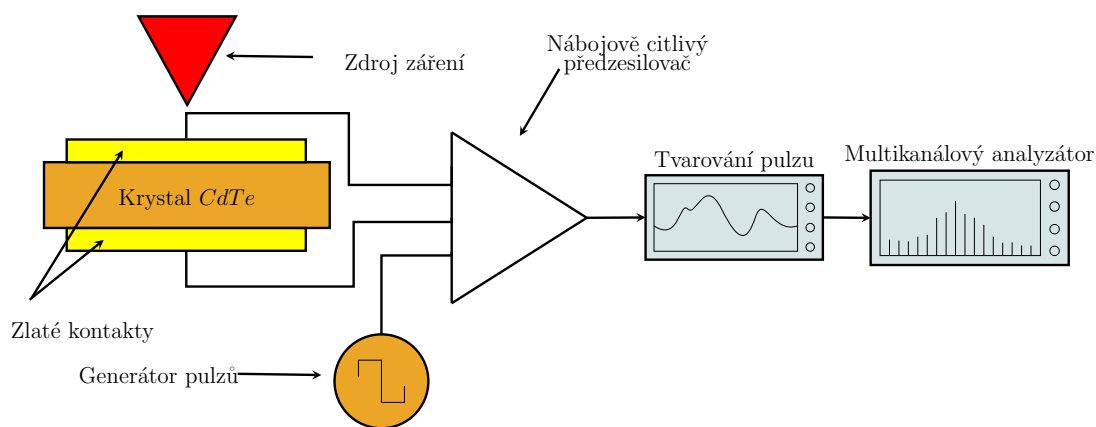
4.5 Detekce záření

Absorbuje-li krystal $CdTe$ energii větší, než je šířka zakázaného pásu $E > E_g$, dojde k přeskoku jednoho či několika elektronů (v závislosti na absorbované energii) z valenčního do vodivostního pásu. Tímto procesem vznikají v polovodiči elektron-děrové páry volných nosičů náboje. Krystal může tuto energii získat například pohlcením vysoce energetického RTG či γ fotonu nebo absorpcí α částice.

Je-li na polovodič přiloženo vnější elektrické pole, lze obdobně jako při studiu fotoproudu (viz kap. 4.3.4) měřit příspěvek radiačně generovaných volných nosičů náboje k celkovému proudu [42]. Protože na krystal dopadají diskrétní částice (fotony, α částice, ...) a nikoliv kontinuální paprsek, je na rozdíl od výše popsaného měření fotoproudu proud generovaný dopadajícími částicemi časově závislý a v materiálu se generují proudové pulsy. Velikost a tvar těchto pulzů odpovídá energii dopadajících částic.

Pro měření detekčních schopností krystalu byly na dvě planparalelní stěny vzorku chemicky deponovány zlaté kontakty. Vzorek byl vystaven dopadajícím α částicím o energiích (5.49, 5.44) MeV a následně γ záření o energiích (59.5, 26.3, 13.9) keV emitované zářičem ^{241}Am .

Po dopadu částic (α , γ – *foton*, ...) jsou pulzy, vyvolané absorpcí částic, zesíleny nábojově citlivým předzesilovačem **Amptek A250**, přičemž parametry předzesilovače jsou testovány pomocí elektronického pulzního generátoru. K dalšímu zesílení dochází v tvarovacím zesilovači, kde jsou proudové pulzy transformovány do podoby Gaussových pulzů. Z polohy maxim těchto gaussovských pulzů je v multikanálovém analyzátoru vyhodnoceno spektrum dopadajících částic. Schematické znázornění experimentální aparatury je zakresleno v obrázku (5.10).



Obrázek 4.11: Schematické znázornění zapojení krystalu jako detektoru γ záření.

Kapitola 5

Výsledky měření a diskuse výsledků

5.1 Úvod

Výrazný aplikační potenciál $CdTe$ není v současné době plně využit, protože vlivem strukturních defektů nedosahuje průmyslová produkce vysoce kvalitních krystalů $CdTe$ dostatečné výtěžnosti.

Hlavním důvodem tohoto stavu je skutečnost, že strukturní defekty, popsané v kapitole (3.2), výrazně ovlivňují elektrické a detekční vlastnosti krystalu $CdTe$ a tím i výslednou kvalitu nejen průmyslově připravovaných krystalů.

Jedním z cílů této práce je proto optimalizace série žíhání vypěstovaného krystalu $CdTe$ v definovaném tlaku Cd a Te par, tak aby výsledný krystal opakovaně dosahoval vysokoodporového stavu a zároveň aby vykazoval dostatečné detekční schopnosti.

Tohoto cíle je možné dosáhnout pouze eliminací strukturních defektů, a je proto naprosto nezbytné detailně porozumět statickým i dynamickým vlastnostem strukturních defektů.

5.2 Vzorky

K experimentálnímu studiu defektní struktury bylo využito několika sad monokrystalických vzorků, které byly získány rozřezáním polykrystalických ingotů pomocí diamantové pily. Všechny polykrystalické ingoty byly vyrobeny na Fyzikálním ústavu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Pro jednoznačné určení daného krystalu byl každému vypěstovanému krystalu přiřazen jedinečný identifikátor.

Bridgmanovou metodou, jejíž detailní popis byl proveden v kapitole (4.1.1), byly připraveny dva chlórem dopované krystaly $CdTe$, přičemž celková koncentrace přidaného chlóru byla $C_{Cl} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

V souladu s běžně používanou konvencí jsou v následujícím textu obecně všechny chlórem dopované krystaly označovány jako $CdTe : Cl$ a jednotlivým $CdTe : Cl$ ingotům byl přidělen identifikátor **S56**, respektive **S57**.

Pro srovnání některých experimentálních výsledků změřených na sadách vzorků z krystalu $CdTe : Cl$ byl Bridgmanovou metodou připravený $CdTe$ krystal dopovaný indiem. Tento krystal bude v následujícím textu označován jako **E36** $CdTe : In$. Celková koncentrace přidaného india v tomto krystalu byla $C_{In} \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Protože v celém krystalu není vlivem rozdílných segregčních koeficientů koncentrace dopantů homogenní [28], byly jednotlivé monokrystalické série vzorků vyříznuty pouze z jedné části příslušných krystalových ingotů.

Výrazný vliv na elektrické a optické vlastnosti vypěstovaného krystalu má pouze koncentrace elektricky aktivních dopantů, označovaných v následujícím textu symboly $[Cl]$, $[In]$.

Tato koncentrace však není vždy definována koncentrací přidaného dopantu a segregčním koeficientem, ale může obecně záviset na defektní struktuře konkrétního krystalu [43]. Proto bylo nutné koncentraci elektricky aktivních dopantů experimentálně stanovit pro každou sadu vzorků pomocí měření Hallova jevu za pokojové teploty.

Dominantními defekty v krystalu $CdTe$, který byl žlhan ve vysokém tlaku Cd par jsou donory Cl_{Te}^+ , In_{Cl}^+ , čemuž dle kapitoly (3.2.3) odpovídá koncentrace volných nosičů náboje.

Koncentrace elektricky aktivního chlóru ve vzorcích **S56** ($CdTe : Cl$), stanovené měření Hallova jevu za pokojové teploty, byly silně závislé na konkrétním vzorku. Experimentálně stanovená hodnota koncentrace pro dané vzorky odpovídala intervalu $[Cl]_{S56} \in (3 \cdot 10^{16}, 2 \cdot 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$.

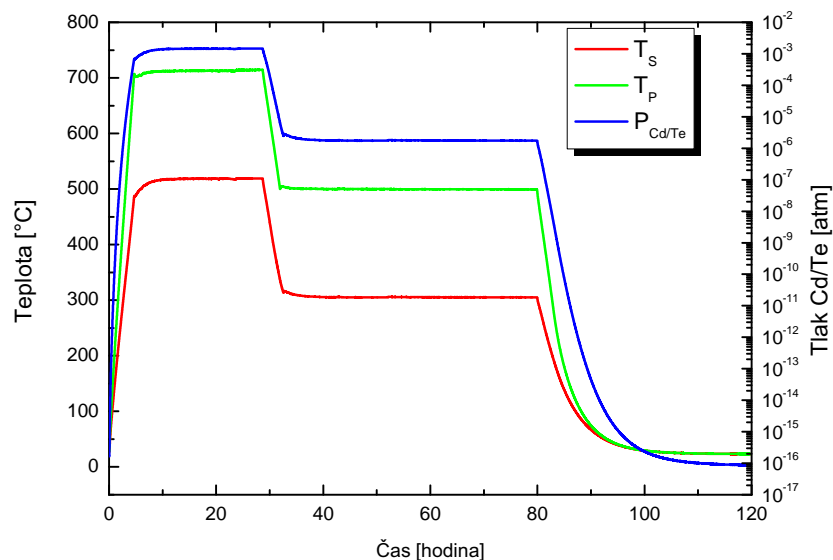
Z krystalu **S57** ($CdTe : Cl$) byly připraveny dvě série vzorků ($S57C$ a $S57J$), přičemž koncentrace elektricky aktivního chlóru v těchto vzorcích byla stanovena jako $[Cl]_{S57C} \sim 3.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respektive $[Cl]_{S57J} \sim 3.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Koncentrace dopantu v indiem dopovaném vzorku $CdTe : In$ byla stanovena jako $[In] \sim 5.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Před jakýmkoliv měřením byl povrch vzorků obroušen v jemném brusivu (Korund 304) a následně leptán v 4% roztoku bromu v methanolu. V případě přípravy vzorků pro měření na IR mikroskopu byly vzorky navíc chemicko-mechanicky leštěny v 4% roztoku Br v ethylenglykolu.

5.3 Charakterizace vzorků za pokojové teploty

Tři chlórem dopované série vzorků byly žháný v *Cd* a *Te* parách, přičemž vzorky byly obvykle nejdříve žháný v *Cd* a následně jednostupňově, případně dvoustupňově žháný v parách *Te*. Typický průběh dvoustupňového žhání je zakreslen na obrázku (5.1).

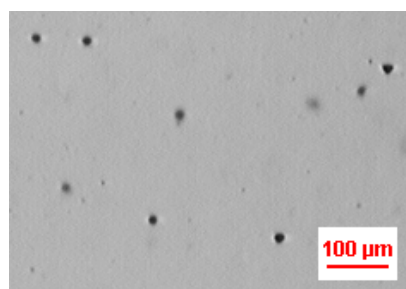


Obrázek 5.1: Časový průběh dvoustupňového žhání. V grafu je vyneseno nejen časový průběh teploty vzorku T_S a chladnější zóny T_P , ale i vývoj parciálního tlaku jedné z komponent *Cd/Te* v čase.

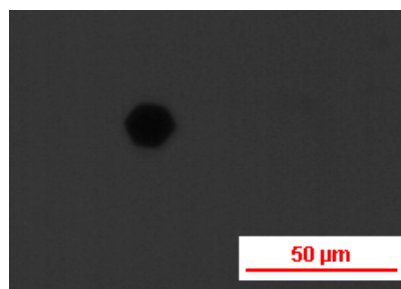
5.3.1 Inkluze

S použitím infračerveného mikroskopu byl studován vliv žhání na koncentraci a tvar Cd a Te inkluzí v $CdTe : Cl$ krystalech.

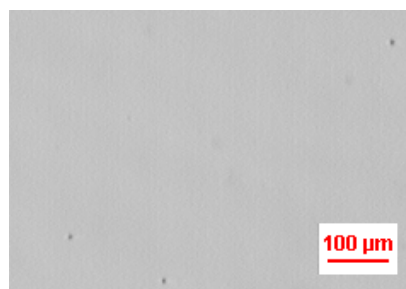
Na obrázku (5.2) jsou zachyceny Te inkluze, které byly pozorovány v krystalu **S56** $CdTe : Cl$ před žháním a po něm.



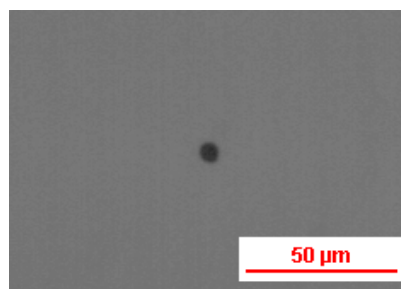
(a) před žháním (4× zvětšení)



(b) před žháním (20× zvětšení)



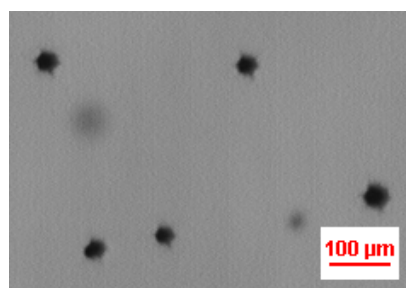
(c) po žhání v Cd (4× zvětšení)



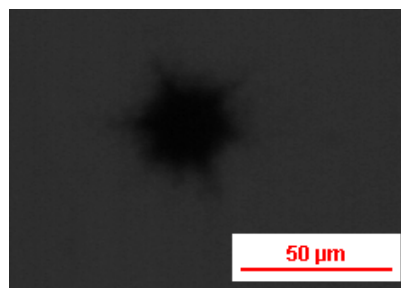
(d) po žhání v Cd (20× zvětšení)

Obrázek 5.2: Snímek telurových inkluzí v **S56** $CdTe : Cl$ před a po žhání v Cd pořízený pomocí IČ mikroskopu.

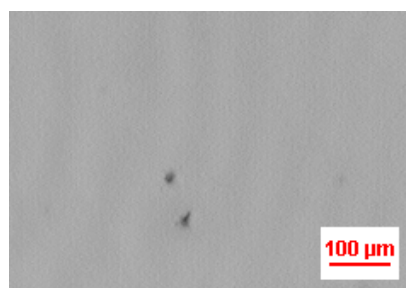
Na obrázku (5.3) jsou zachyceny Te inkluze pozorované v krystalu **S57** $CdTe : Cl$ před a po žíhání.



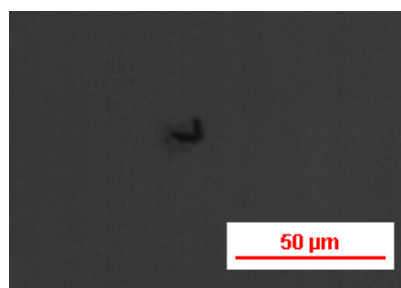
(a) před žíháním (4× zvětšení)



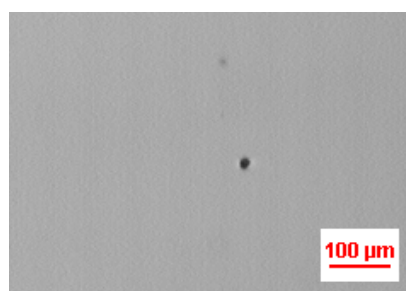
(b) před žíháním (20× zvětšení)



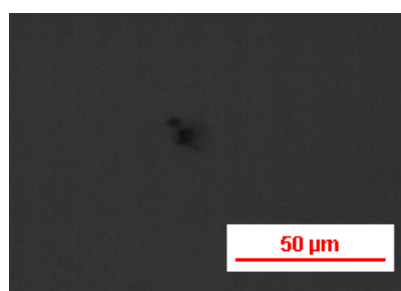
(c) po žíhání v Cd (4× zvětšení)



(d) po žíhání v Cd (20× zvětšení)



(e) po žíhání v Cd a následném žíhání v Te (4× zvětšení)



(f) po žíhání v Cd a následném žíhání v Te (20× zvětšení)

Obrázek 5.3: Snímek kadmiových inkluzí v krystalu **S57** $CdTe : Cl$ před a po žíhání v Cd a pořízený pomocí IČ mikroskopu.

Protože snímky před žíháním a po něm byly pořízeny z různých míst vzorku, nebylo možné exaktně porovnávat parametry jednotlivých defektů.

Bylo zjištěno, že inkluze v krystalu **S56** jsou ohraničené šestistěny a z prací [44, 14, 45] vyplývá, že se jedná o Te inkluze. V krystalu **S57** byly zjištěny hvězdicové inkluze a v práci byly tyto defekty identifikovány jako Cd inkluze.

Z obrázků je patrné, že žíhání krystalu $CdTe : Cl$ v kadmiových parách snižuje v materiálu velikost a koncentraci Te inkluzí a naopak žíhání v Te parách snižuje

velikost a koncentraci Cd inkluzí. Žíhání Cd inkluzí v parách Cd vede k méně výrazné redukci velikosti inkluzí a inkluze získávají charakteristický tvar.

Tento výsledek je plně v souladu s výsledky uváděnými v literatuře [3, 13, 46, 44, 47, 48, 49].

5.3.2 Elektrické vlastnosti krystalu

Dvě série vzorků z krystalu **S57** $CdTe$: Cl , označované jako $S57C$ a $S57J$, byly před i po žíhání standardně charakterizovány metodou Van der Pauwa (kap. 4.3.1), přičemž byl stanoven měrný elektrický odpor ρ_{Hall} , stejně jako koncentrace n/p a pohyblivost μ volných nosičů náboje. Ze znaménka *Hallovy konstanty* byl určen typ vodivosti.

Byl-li odpor daného vzorku dostatečně vysoký, byla pomocí bezkontaktní metody měření odporu (kap. (4.3.2)) změřena mapa měrného elektrického odporu a byla stanovena střední hodnota tohoto odporu ρ_{Corema} . Na některých vysokoodporových vzorcích byly testovány detekční schopnosti materiálu.

Obě sady vzorků byly žíhány mnoha různými způsoby, přičemž vliv těchto žíhání na výše popsané parametry je shrnut v tabulce (5.1) (pro sadu $S57C$), respektive (5.2) (pro sadu $S57J$). V prvním sloupci tabulky je konkrétnímu žíhání přiřazen jednoznačný identifikátor a v druhém sloupci je přehledně popsán průběh žíhání. Zkratka **Cd** v tomto sloupci odpovídá žíhání v Cd parách, **Te** značí žíhání v Te parách. Zkratka **Cd+Te** označuje, že daný vzorek byl nejprve standardně žíhán v Cd parách (parametry tohoto žíhání jsou identické jako u **Cd** žíhání $S57C:II$ respektive $S57J:II$) a následně žíhán v Te , přičemž průběh tohoto žíhání je uveden v příslušné buňce. Bylo-li žíhání víceetapové, jsou příslušné kroky očíslovány. Hodnoty před lomítkem udávají teplotu krystalu T_S a hodnoty za lomítkem odpovídají teplotě T_P , jež skrze vztahy (4.1, 4.2a, 4.2b, 4.2c) definuje tlak Cd/Te par. Hodnoty v kulaté závorce označují počet hodin, během kterých se krystal nacházel v teplotě T_S a parciálním tlaku příslušné komponenty odpovídající T_P . Není-li uvedeno jinak, ke změnám teploty docházelo rychlostí $1^\circ C/min$.

Tabulka 5.1: Shrnutí elektrických a detekčních parametrů sady vzorků *S57C CdTe : Cl* v závislosti na procesu žíhání.

Č.	Žíhání	ρ_{Hall} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	n/p [cm^{-3}]	Typ	μ [cm^2/Vs]	ρ_{Corema} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Detektor
S57C.I	Nežíháný	$1.36 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{16}$	N	1390		
S57C.II	Cd 691/603(24)	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{16}$	N	1242		
S57C.III	Cd+Te 1. 692/536(24) 2. 483/345(48)	$3.02 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^{14}$	P	130		
S57C.IV	Cd+Te 700/600(24)	1.76	$3.3 \cdot 10^{16}$	P	106		
S57C.V	Te 1. 700/500(24) 2. 600/400(70)	1.73	$3.4 \cdot 10^{16}$	P	106		

Tabulka 5.2: Shrnutí elektrických a detekčních parametrů sady vzorků *S57J CdTe : Cl* v závislosti na procesu žíhání.

Č.	Žíhání	ρ_{Hall} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	n/p [cm^{-3}]	Typ	μ [cm^2/Vs]	ρ_{Corema} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Detektor
S57J.I	Nežíhaný	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$5.5 \cdot 10^{16}$	N	1088		
S57J.II	Cd 1. 698/419(24) 2. 502/420(24)	$1.75 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	N	1155		
S57J.III	Cd+Te 1. 699/498(24) 2. 503/303(48)	$4.52 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^8$	N	984	$8.37 \cdot 10^7$	Detekuje
S57J.IV	Cd+Te 1. 699/503(24) 2. 503/304(48)	$8.37 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^7$	N	428	$1.50 \cdot 10^9$	Detekuje špatně
S57J.V	Cd+Te 1. 699/503(24) 2. 503/304(48)	$1.56 \cdot 10^9$	$7.9 \cdot 10^6$	N	509	$2.18 \cdot 10^9$	Detekuje špatně
S57J.VI	Cd+Te 1. 699/504(24) 2. 503/327(96)	$4.03 \cdot 10^7$		P/N			
S57J.VII	Cd+Te 1. 700/508(24) 2. 504/311	$4.61 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^6$	N	467	$9.22 \cdot 10^8$	Detekuje dobře
S57J.VIII	Cd+Te 1. 700/508(24) 2. 504/311	$1.02 \cdot 10^9$	$8.2 \cdot 10^6$	N	743	$1.12 \cdot 10^9$	Detekuje
S57J.IX	Cd+Te 1. 704/510(24) 2. 604/424(50) 3. 496/318 (0.1 °C/min)	$1.34 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$	N	478		
S57J.X	Cd+Te 1. 712/518(24) 2. 499/305	$3.22 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^8$	N	674		Detekuje špatně
S57J.XI	Cd+Te 1. 723/527(24) 2. 499/312(120)	$3.22 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^8$	N	673	$2.93 \cdot 10^8$	Detekuje

Detekční vlastnosti

Pro přípravu kvalitního detektoru je žádoucí, aby měrný elektrický odpor krystalu byl co nejvyšší (min. $10^7 \Omega\text{cm}$). Detekční schopnosti nežíhaných krystalů nebylo možné testovat, protože jejich měrný elektrický odpor nebyl dostatečně vysoký.

Pokud měrný elektrický odpor žíhaného vzorku byl dostatečně vysoký, byl z tohoto vzorku připraven detektor. Detektor byl vystaven dopadajícím α částicím, které byly emitované izotopem americia ^{241}Am , metodou popsanou v kapitole (4.5) bylo změřeno spektrum této dopadající α částice při přiloženém napětí -400 V . Spektra změřená detektory připravenými z žíhaných krystalů jsou zobrazena na obrázku (5.4), přičemž na ose x byly v tomto grafu vyneseny kanály multikanálového zesilovače a osa y odpovídá četnosti výskytu částice s danou energií. Pro srovnání kvality detektorů bylo do stejného grafu zakresleno spektrum změřené komerčním detektorem. Kvalita detektoru byla vyhodnocena v závislosti na jeho rozlišovací schopnosti R definované Vztahem

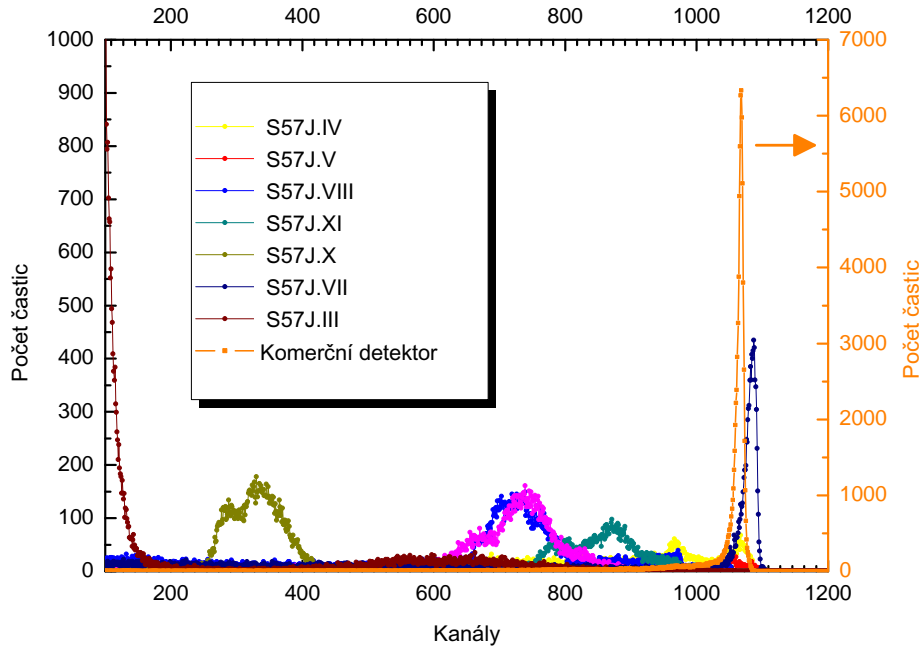
$$R = \frac{FWHM}{H_0}, \quad (5.1)$$

kde $FWHM$ je pološířka píku v maximu (Full Width of Half Maximum) a H_0 je poloha maxima tohoto píku.

Pro dobré detektory by měla být rozlišovací schopnost zhruba $(1 - 10)\%$ v závislosti na energii dopadajícího záření.

Na obrázku (5.4) je vidět, že jeden z žíhaných detektorů dosahoval kvalit srovnatelných s komerčním detektorem.

Slovní interpretace těchto výsledků je uvedena v tabulkách (5.1) a (5.2).



Obrázek 5.4: Spektrální odezva $CdTe : Cl$ detektorů, vyrobených z žíhaných vzorků, na dopad α částic při napětí $U = -400$ V. Spektrum komerčního detektoru je v grafu je přiřazeno k vedlejší oranžové ose.

5.3.3 Srovnání bezkontaktního odporu ρ_{Corema} a fotoodporu

Část z žíhaných vzorků z krystalu **S57** byla charakterizována pomocí bezkontaktní metody Corema. Pro každý ze zkoumaných vzorků byla metodou, která byla podrobně rozebrána v kapitole (4.3.2), vytvořena mapa měrného elektrického odporu a byla stanovena průměrná hodnota tohoto odporu ρ_{Corema} . Tato hodnota je uvedena v tabulkách (5.1) a (5.2).

Pro názornost je jedna z map měrného el. odporu, která odpovídá žíhaného vzorku *S57J.VII*, uvedena na obrázku (5.5).

Většina experimentálně získaných map měla sféricky symetrický průběh měrného el. odporu. Tento může být způsoben povrchovými proudy, které jsou během měření ve středu vzorku odstíněny ochranným prstencem elektrody, ale na okraji vzorku „teče“ povrchový proud rovnoběžně s elektrodou a stínění ochranným prstencem není dostatečně účinné. Navíc protože „stopa“ rastrovací elektrody má konečné rozměry, přispívá k signálu na kraji vzorku nejen kapacita vzduchové vrstvy nad vzorkem a kapacita vzorku samotného, ale i kapacita vzduchové vrstvy vedle vzorku.

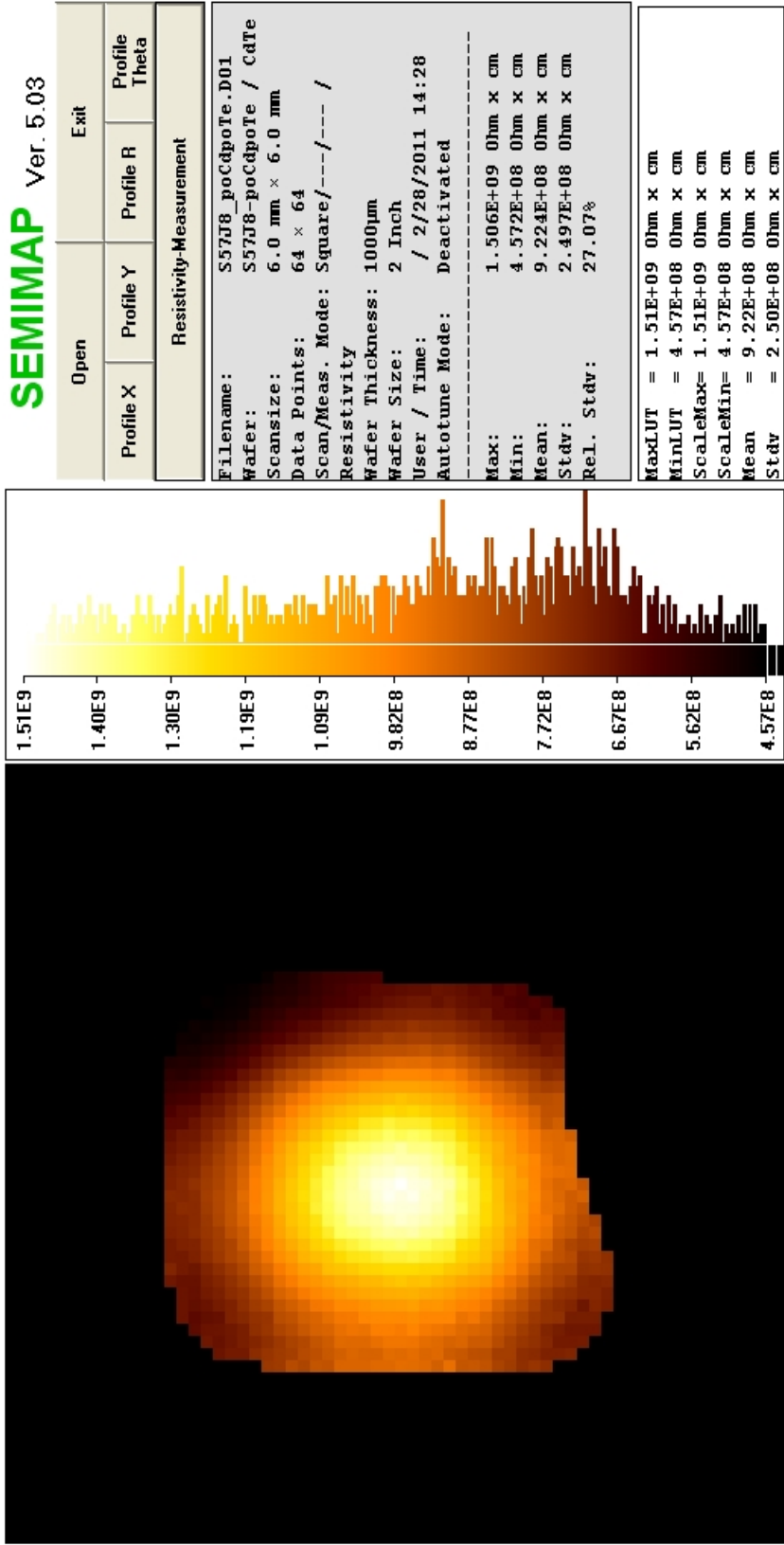
Dalším možným vysvětlením je nehomogenní distribuce bodových defektů, způsobená příliš krátkým žíháním. Pokud by totiž žíhání bylo příliš krátké, nedošlo by k

vyrovnání koncentrací Cd , případně Te vně a uvnitř vzorku a ten by nedosáhl termodynamické rovnováhy.

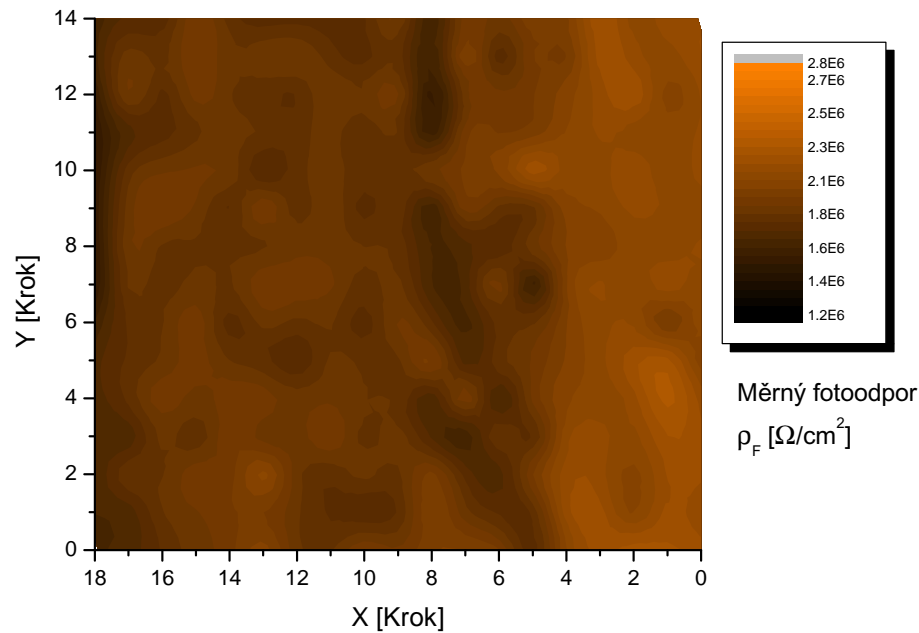
Pouze z tohoto měření není možné rozhodnout, které vysvětlení je pravdivé, a proto byla na identickém vzorku změřena mapa fotoproudu, přičemž na vzorek bylo přiloženo napětí $U_Z = 10\text{ V}$. Využitím vztahu (4.19) byla následně vyhodnocena mapa fotoodporu (obr. 5.6). Mezi měrným elektrickým odporem a fotoodporem není přímá souvislost, takže není možné přímé srovnání obou metod. Nicméně kdyby byla sférická symetrie měrného elektrického odporu způsobena nehomogenní distribucí bodových defektů, byla by sférická symetrie patrná i v mapách fotoodporu.

Mapa fotoodporu žíhaného vzorku $S57J.VII$ nevykazuje žádné známky sférické symetrie a je takřka homogenní.

Z toho lze usuzovat, že symetrie pozorovaná na mapách odporu, měřených metodou Corema, je způsobena hranovými jevy na okraji vzorku.



Mapa 5.5: Mapa měrného el. odporu žíhaného vzorku S57J.IV



Mapa 5.6: Mapa fotoodporu žíhaného vzorku *S57J.IV* pro přiloženém napětí zdroje $U_Z = 10\text{ V}$. Na osách x a y je vynesena souřadnice excitačního svazku a zabarvení daného bodu odpovídá hodnotě fotoproudu.

5.4 Transport nosičů náboje za vysokých teplot

Experimentálně byla stanovena závislost rovnovážné vodivosti, koncentrace a pohyblivosti volných nosičů náboje u vzorků *CdTe : Cl* a *CdTe : In* v teplotním intervalu $500 - 800^\circ\text{C}$.

Dále byla sledována reakce systému na skokovou změnu parciálního tlaku *Cd* par a časová relaxace elektrických vlastností krystalu do rovnovážných poloh odpovídajících novému parciálnímu tlaku *Cd* par, přičemž dle teorie uvedené v kapitole (3.2) parciální tlak *Cd* par definuje typ a koncentraci bodových defektů.

Relaxace má exponenciální charakter a její průběh je určen difúzním koeficientem a teplotou vzorku. Ve vyšších teplotách probíhá difúze rychleji, a tedy i doby relaxace bývají řádově kratší.

Jedním z cílů této práce je studium nerovnovážných relaxací systému. Vhodnou veličinou, popisující dynamiku defektní struktury, je chemický difúzní koeficient, popsany v kapitole (3.4.2).

Před studiem dynamických procesů je nutné detailně popsat vlastnosti defektní struktury v termodynamické rovnováze. Proto byly experimentálně určeny závislosti elektrických parametrů na teplotě vzorku a parciálních tlacích *Cd* par chlórem dopo-

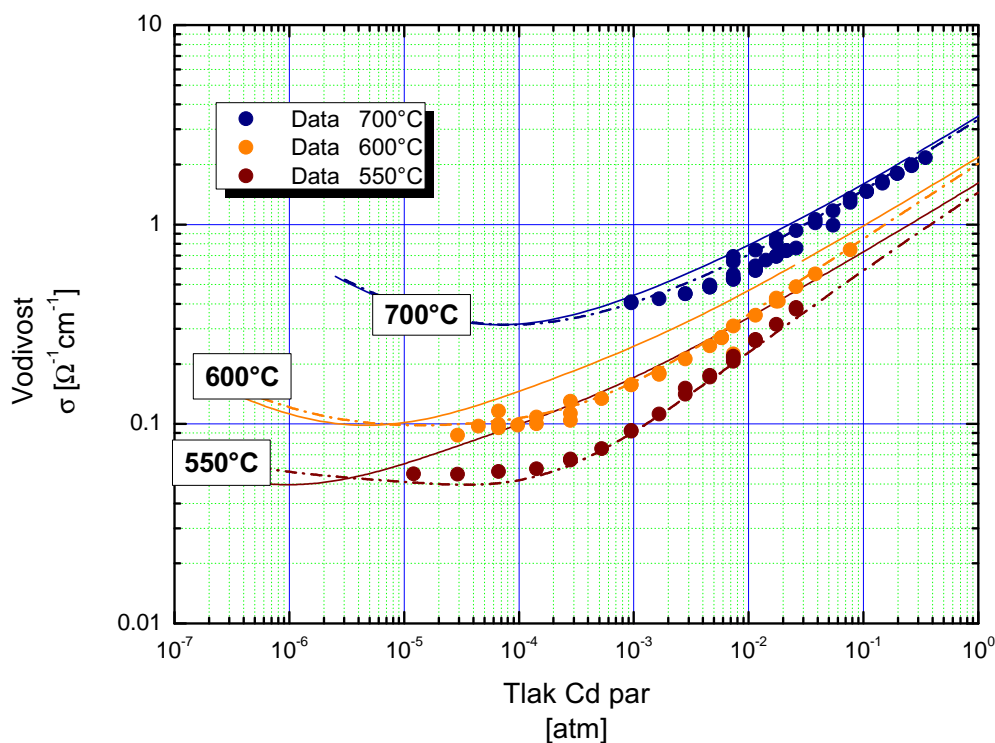
vaného vzorečku **S57** $CdTe : Cl$ s relativně nízkou koncentrací elektricky aktivního dopantu $[Cl] \sim 4.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pro různé teploty (800°C, 700°C, 600°C). Pro porovnání výsledků zároveň bylo provedeno i měření indiem dopovaného vzorku $CdTe : In$ s velmi nízkou koncentrací elektricky aktivního dopantu $[In] \sim 5.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pro různé teploty (700°C, 600°C, 550°C). Takto nízká koncentrace dopantu obvykle nemá výrazný vliv na elektrické vlastnosti krystalu a vzorek vykazuje stejné vlastnosti jako nedopované $CdTe$.

Experimentální data byla interpretována pomocí standardního modelu bodových defektů ve vysokých teplotách, který byl publikován v [36]. Průběh teoretických křivek byl stanoven jednak pro případ $CdTe$ bez příměsí a jednak pro $CdTe$ s neznámou akceptorovou příměsí o koncentraci $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ostatní parametry byly převzaty z modelu, který byl publikován v původního článku [36].

5.4.1 Měrná elektrická vodivost σ

CdTe : In

Závislost měrné elektrické vodivosti na tlaku Cd par pro indiem dopovaný vzorek $CdTe : In$ je uvedena na obrázku (5.7)



Obrázek 5.7: Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe : In$. Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Čerchované křivky odpovídají $CdTe$ obsahující neznámý cizí akceptor s koncentrací $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ a barevné body odpovídají experimentálním datům.

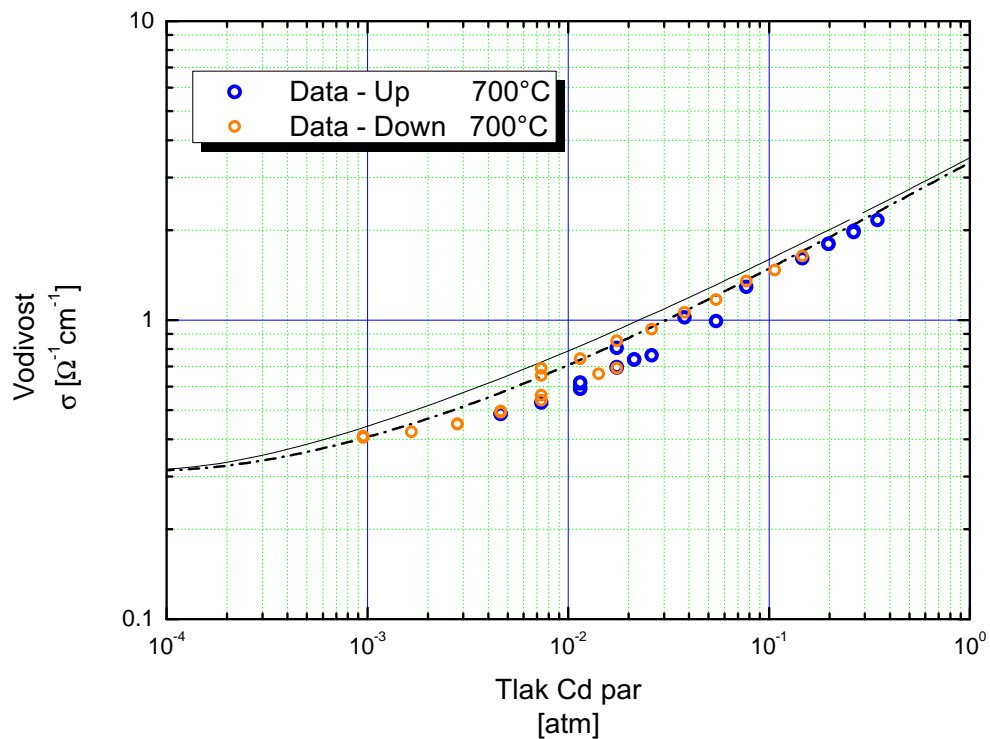
V obrázku (5.7) jsou vyneseny teoretické křivky vyjadřující závislosti měrné elektrické vodivosti na parciálním tlaku Cd par. Teoretické závislosti byly spočteny jednak pro nedopovaný polovodič $CdTe$ (plně čáry) a jednak pro $CdTe$ dopované cizím akceptorem o koncentraci $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Doplnění akceptoru do teoretického modelu podstatně zlepšuje shodu s experimentem.

Indium se chová jako donor a jeho vliv je plně kompenzován dominantním akceptorem. Navíc koncentrace india je v tomto vzorku velmi malá. Na pozorované jevy proto In nemá měřitelný vliv.

Měrná elektrická vodivost prochází extrémem, který je způsoben změnou typu vodivosti. Tento extrém je možné pozorovat na obrázku (5.7), a to zejména v nejnižší teplotě. Je vidět, že pozice tohoto extrému získaná z experimentálních dat odpovídá teoretickému modelu pro $CdTe$ s cizí příměsí akceptorového typu o koncentraci $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

V průběhu závislosti měrné elektrické vodivosti na tlaku Cd par v nejvyšší teplotě je patrný „schod“. Tento jev by bylo možné snadno vysvětlit v případě, že skoková změna parciálního tlaku Cd par z nižšího tlaku na vyšší vyvolá rozdílnou relaxaci než skok z vyššího tlaku na nižší. Na obrázku (5.8) vyneseno detail závislosti měrné elektrické vodivosti na tlaku Cd par vzorku $CdTe : In$ pro teplotu 700°C .



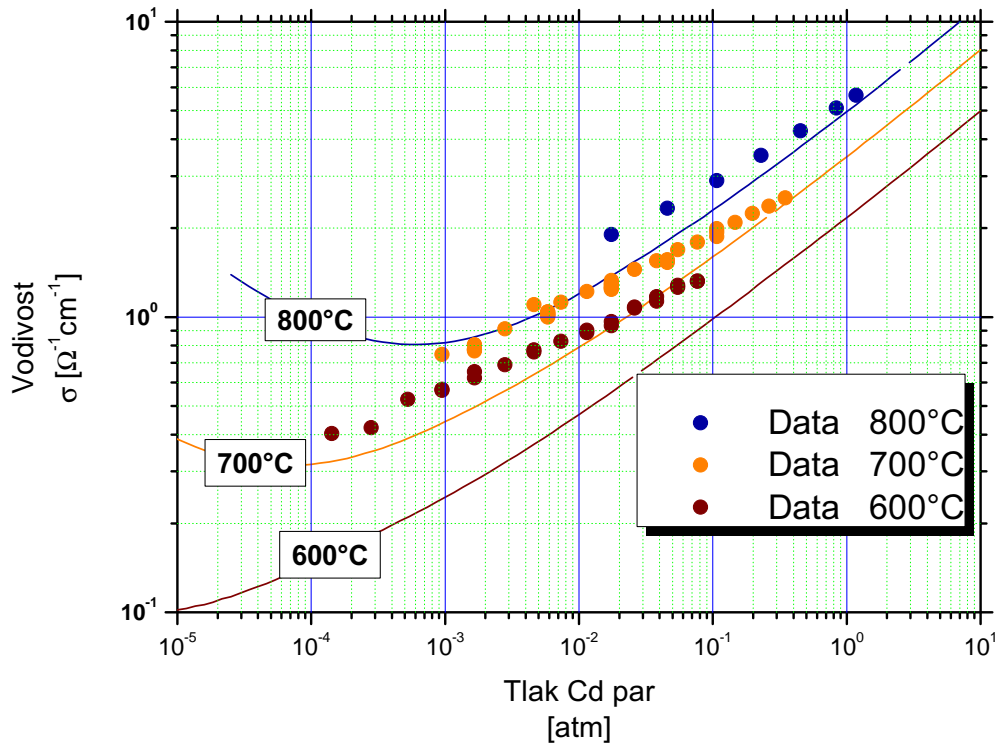
Obrázek 5.8: Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe : In$ při teplotě 700°C . Plná a čerchovaná křivka byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$, respektive $CdTe$ obsahující neznámý cizí akceptor. Barevné body odpovídají experimentálním datům. Skok z nižšího tlaku Cd par do vyššího je značen jako Up . Obrácený skok je značen jako $Down$

Z obrázku (5.8) je patrné, že měrná elektrická vodivost na směru skoku nezáleží. Je tedy možné, že v materiálu se nachází další neznámý donorový dopant, jehož vliv není výrazný a projeví se až ve vyšších teplotách a tlacích, kdy je vliv In dopantu plně

kompenzován vznikem dalších intersticiálů. Bistabilní chování průběhu elektrické vodivosti může též souviset s rekrystalizací vzorku, tlakově závislým přechodovým odporem, sublimačními jevy, případně jiným typem nehomogenity. Toto bistabilní chování má však na určení závislosti vodivosti na tlaku Cd minimální vliv.

CdTe : Cl

Tlaková závislost měrné elektrické vodivosti na tlaku Cd par pro vzorek dopovaný chlórem $CdTe : Cl$ je uvedena na obrázku (5.9)



Obrázek 5.9: Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe : Cl$. Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Barevné body odpovídají experimentálním datům.

Experimentální data se výrazně liší od teoretického modelu, přičemž míra chyby vzrůstá s klesající teplotou.

Vyšší změřena vodivost oproti teoretickému modelu nedopovaného $CdTe$ je v souladu s dopováním donorem Cl a tedy zvýšením koncentrace elektronu. Na rozdíl od $CdTe : In$, kde se pozorovanou odchylkou v tlakové závislosti vodivosti podařilo do značné míry odstranit pomocí akceptoru s koncentrací $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, nevedl teoreticky výpočet s donorem u $CdTe : Cl$ ke srovnatelně dobré shodě modelu s experimentem.

Z tohoto důvodu zde není výpočet s donorem prezentován. Důvodem neshody modelu s experimentem může být dosud nedostatečně popsané chování Cl v $CdTe$, například neznámá defektní reakce nebo tlakově závislá segregace Cl na strukturních defektech, např. dislokacích.

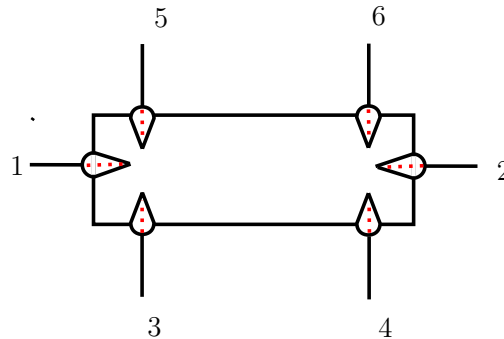
5.4.2 Koncentrace volných nosičů náboje n/p

Byla změřena tlaková závislost koncentrace volných nosičů náboje. Ve vysokých teplotách a kadmiovém tlaku jsou v obou vzorcích ($CdTe : In$, $CdTe : Cl$) majoritním nosičem elektrony, a vzorky tedy vykazují vodivost typu N .

Korekce na vtavené dráty

Při měření *Hallova jevu za vysokých teplot* je nezbytné využívat kontakty, které jsou odolné i ve vysokých teplotách. Vhodným typem takového kontaktu je wolframový drát vtavený do vzorku jiskrovým výbojem. V místě vtavení kontaktu vzniká silně nehomogenní hmota tvořená částečně roztaveným wolframem a $CdTe$.

Schematické znázornění vzorku s vtavenými kontakty je zobrazeno na obrázku



Obrázek 5.10: Schématické znázornění vzorku s vtavenými wolframovými kontakty. Červenou čerchovanou čarou je značena část kontaktu, která je vtavená uvnitř vzorku. Bílé kapky odpovídají poškozenému materiálu v okolí vtaveného drátu.

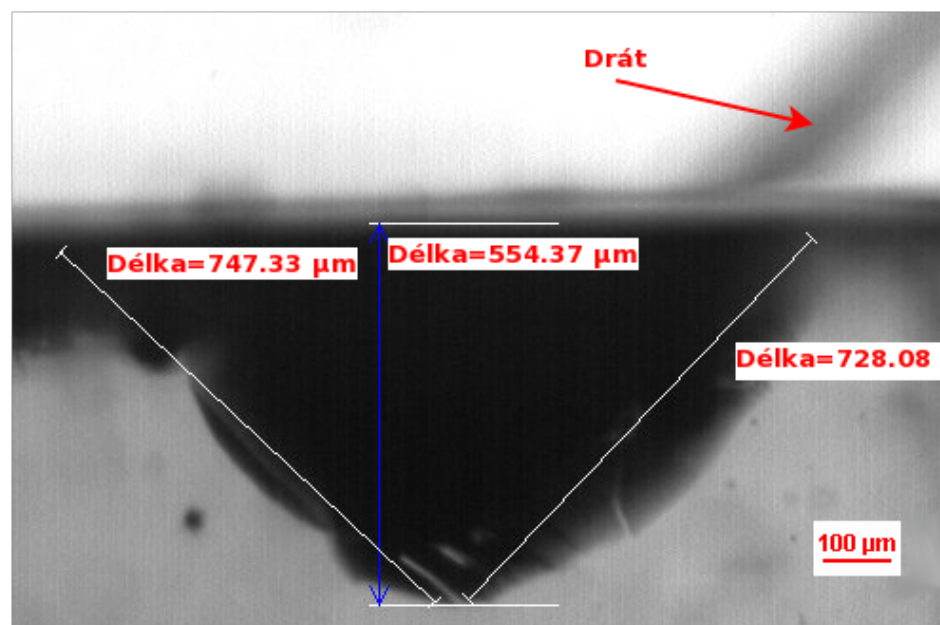
V prvním přiblížení lze předpokládat, že se nehomogenní hmota v okolí vtaveného kontaktu chová jako vodič, zasahující hluboko do objemu vzorku. Takovéto vodivé kanály mohou mít značný vliv na výslednou koncentraci a pohyblivost nosičů náboje, zvláště uvážíme-li, že měřené *Hallovo napětí* (viz. kap. 4.3.1) závisí na příčné vzdálenosti hallovských kontaktů, a že hloubka průniku wolframového kontaktu do materiálu může být srovnatelná s rozměry vzorku.

Vztah experimentálně určeného *Hallova napětí* U_{Exp} , které je ovlivněno kontakty, k ideálnímu *Hallovu napětí* U_{Theory} , pro které jsou odvozeny vztahy (4.3, 4.4), lze vyjádřit jako

$$U_{Theory} = k \cdot U_{Exp}, \quad (5.2)$$

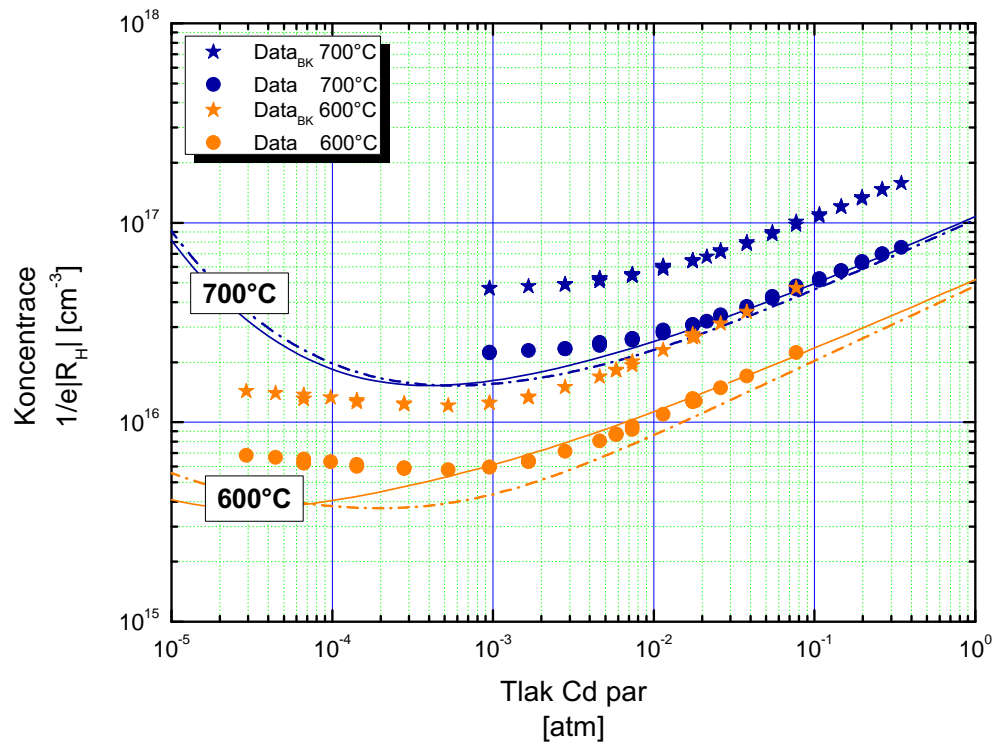
kde k je korekční faktor určený z geometrických parametrů vtaveného kontaktu.

Pomocí infračerveného mikroskopu byly pořízeny detailní snímky kontaktů vtavených do vzorku. Pro názornost je snímek kontaktu číslo 6 uveden na obrázku (5.11). Průměrná hloubka kontaktu byla stanovena na 0.6 mm.



Obrázek 5.11: Snímek z infračerveného mikroskopu, zobrazující detail wolframového kontaktu, který byl vtaven do vzorku.

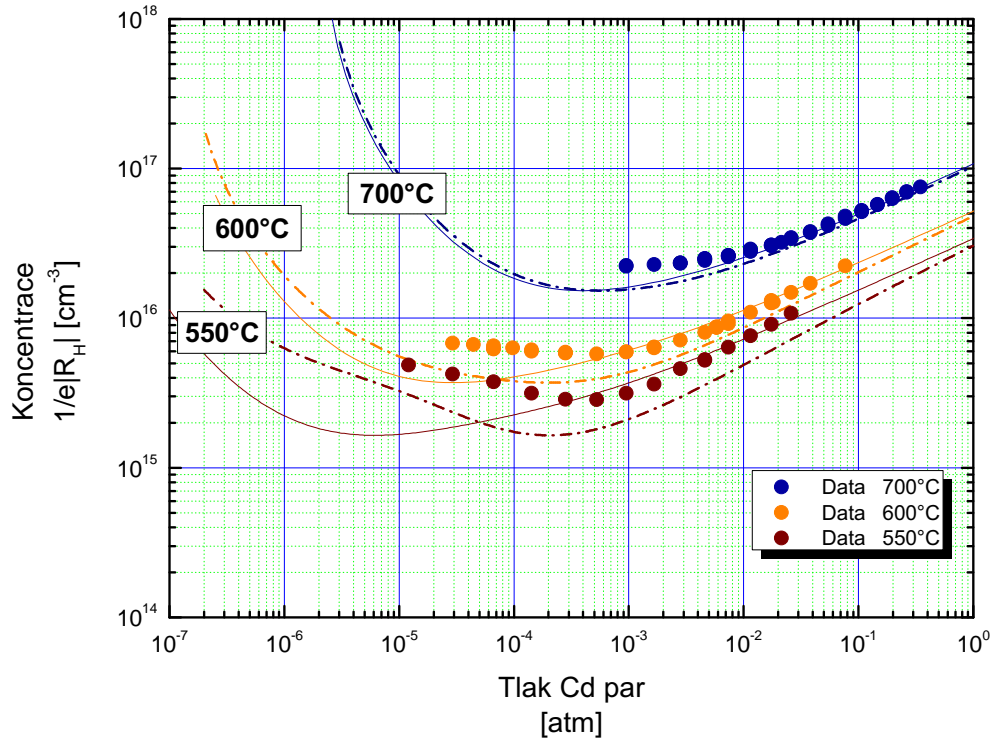
Pro oba vzorky byl na základě detailního rozboru geometrie vtavených kontaktů určen korekční faktor. Pro vzorek $CdTe : In$ byl zvolen korekční faktor $k = 2.1$. Pro chlórem dopovaný vzorek $CdTe : Cl$ byl zvolen $k = 2.71$. Vliv korekčního faktoru je demonstrován na obrázku (5.12). V je uvedena závislost koncentrace nosičů náboje na parciálním tlaku Cd par bez korekce a s korekcí. V následujících obrázcích je již provedena korekce na geometrický faktor a nekorigovaná data nejsou uvedena.



Obrázek 5.12: Tlaková závislost koncentrace nosičů náboje vzorku $CdTe : In$. Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Čerchované křivky odpovídají $CdTe$ obsahující neznámý cizí akceptor s koncentrací $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a barevné hvězdičky odpovídají experimentální datům bez korekce a barevné kroužky jsou experimentální data opravená na geometrický faktor.

CdTe : In

V obrázku (5.13) je uvedena závislost koncentrace nosičů náboje na parciálním tlaku Cd ve vzorku $CdTe : In$.



Obrázek 5.13: Tlaková závislost koncentrace nosičů náboje vzorku $CdTe : In$. Čerchované křivky odpovídají $CdTe$ obsahující cizí akceptor s koncentrací $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Barevné body odpovídají rovnovážným hodnotám koncentrace nosičů náboje. Na všech datech byla provedena korekce na geometrický faktor.

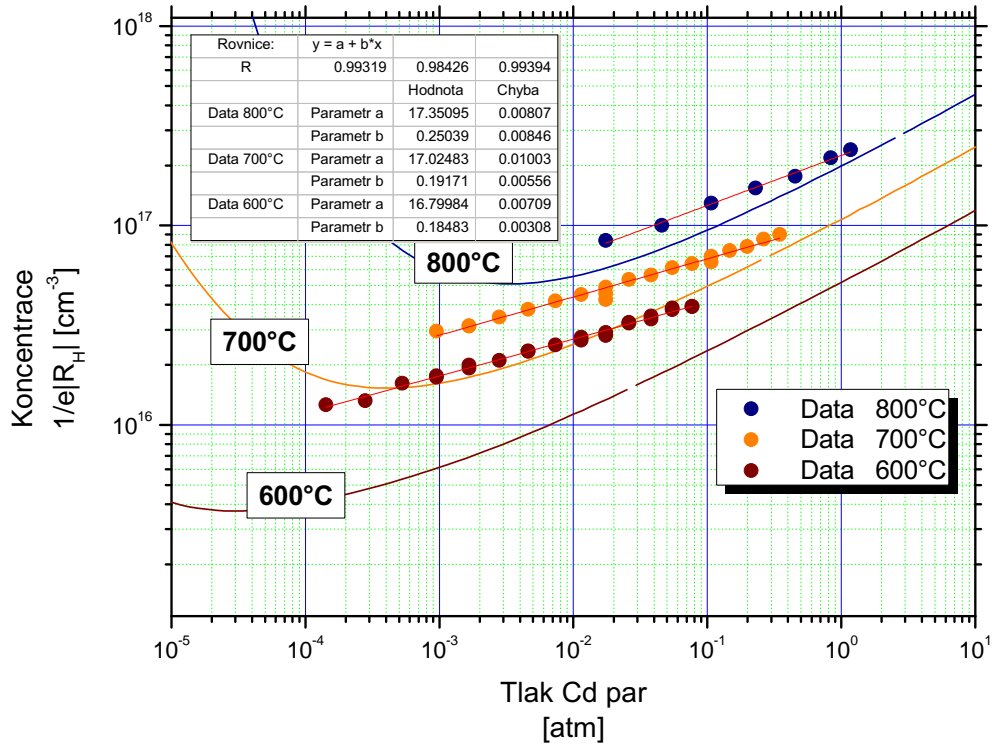
Experimentální data uvedená v obrázku (5.13) se obzvláště ve vysokých tlacích Cd dobře shodují s teoretickým modelem. Drobná odchylka experimentálních dat od teoretického modelu může být způsobena chybou měření.

Koncentrace volných nosičů náboje prochází extrémem, který je způsoben změnou typu vodivosti. Tento extrém je možné pozorovat v obrázku (5.13), a to zvláště v nejnižší teplotě. Je vidět, že teoretický model pro $CdTe$ s cizí příměsí akceptorového typu o koncentraci $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ vcelku dobře popisuje experimentální data i pozici naměřeného minima. K odstranění horizontální odchylky minima experimentálních dat by bylo nutné stanovit koncentraci akceptoru výrazně přesněji.

Vertikální odchylku experimentálních dat od teoretického modelu nelze v současné době jednoduše vysvětlit a uspokojivé vysvětlení zdaleka přesahuje možnosti této práce. Velmi pravděpodobně je způsobena vlivem mikroskopické nehomogenity vzorku a s ní spojené teplotně závislé aktivace různých vodivých kanálů. Případně může vertikální odchylka též souviset s doposud nejasným vlivem kontaktů a nedostatečným korekčním faktorem. Navíc při analýze korekčního faktoru bylo předpokládáno, že vtavené dráty vytváří v materiálu vodivá centra a vzorek tak částečně zkratují. Tento předpoklad může být příliš zjednodušující, poškozený materiál v okolí vtaveného drátu může být směsí $CdTe$ a wolframu a může vykazovat polovodičové vlastnosti. Případně může kontakt kovu s polovodičem vytvářet Schottkyho kontakty.

CdTe : Cl

Na obrázku (5.14) je uvedena závislost koncentrace nosičů náboje pro různé teploty a parciální tlaky Cd par.



Obrázek 5.14: Tlaková závislost koncentrace nosičů náboje vzorku $CdTe : Cl$. Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Barevné body odpovídají experimentálním datům korigovaným na geometrický faktor. Všechna experimentální data byla proložena přímkou, přičemž parametry tohoto fitu jsou uvedeny v tabulce, která je vložena v obrázku (5.14).

Je patrné, že experimentální data se neshodují s teoretickým modelem, přičemž odchylka od teoretického modelu vzrůstá s klesající teplotou. Předpokládáme-li, že ve vysokých teplotách je dominantním defektem dvakrát ionizovaný intersticiál (Cd_I^{2+}), pak lze tlakovou závislost koncentrace volných nosičů náboje popsat vztahem (3.26). Protože graf (5.14) je v logaritmickém měřítku, odpovídá vztahu (3.26) směrnice $\frac{1}{3}$, což je patrné i na sklonu teoretických křivek ve vysokých tlacích. Směrnice experimentálních dat jsou závislé na teplotě vzorku a pocházejí z intervalu $(\frac{1}{6}, \frac{1}{4})$, přičemž platí, že se vzrůstající teplotou roste i směrnice. Dá se předpokládat, že tuto závislost je možné extrapolovat do vyšších teplot. Pro vysoké teploty by směrnice experimentálních dat byla $\frac{1}{3}$. Tento jev lze vysvětlit vlivem silného dopování Cl . Vysoká koncentrace dopantu

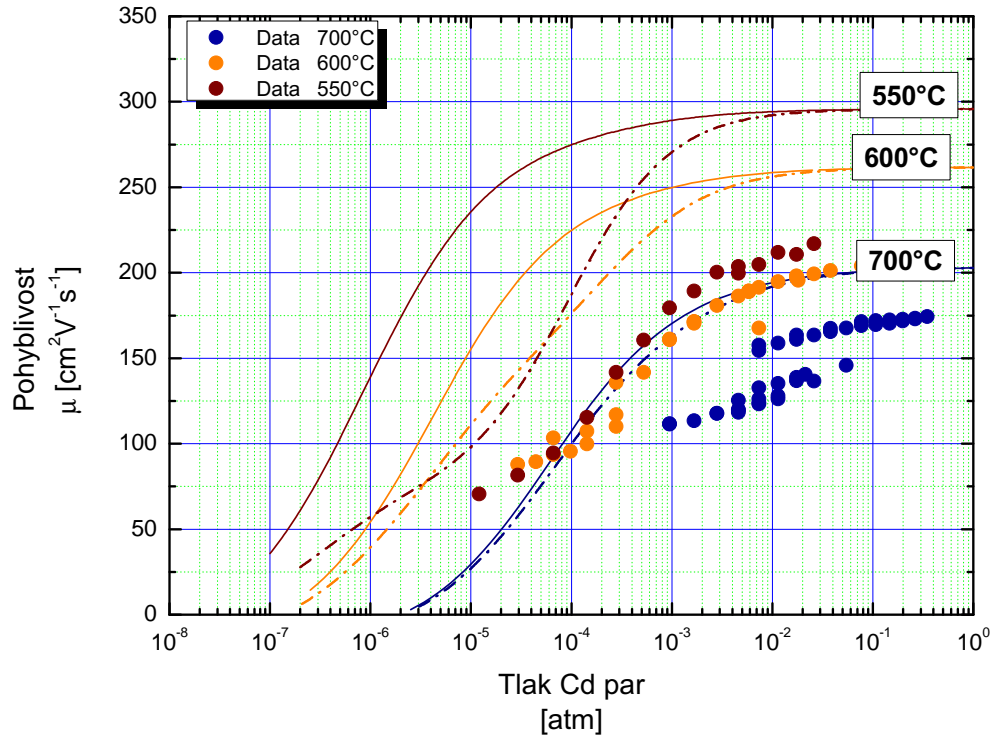
kompenzuje vliv dvakrát ionizovaných intersticiálů a vliv intersticiálů je možné sledovat pouze ve vysokých koncentracích.

5.4.3 Pohyblivost volných nosičů náboje μ

Byla změřena tlaková závislost pohyblivosti volných nosičů náboje pro oba vzorky ($CdTe : Cl$, $CdTe : In$), přičemž majoritními nosiči jsou elektrony a vzorky tedy vykazují vodivost typu N . V následujících obrázcích jsou všechny hodnoty korigovány na geometrický faktor.

CdTe : In

Výsledný průběh pohyblivosti pro vzorek $CdTe : In$ je uveden na obrázku (5.15).



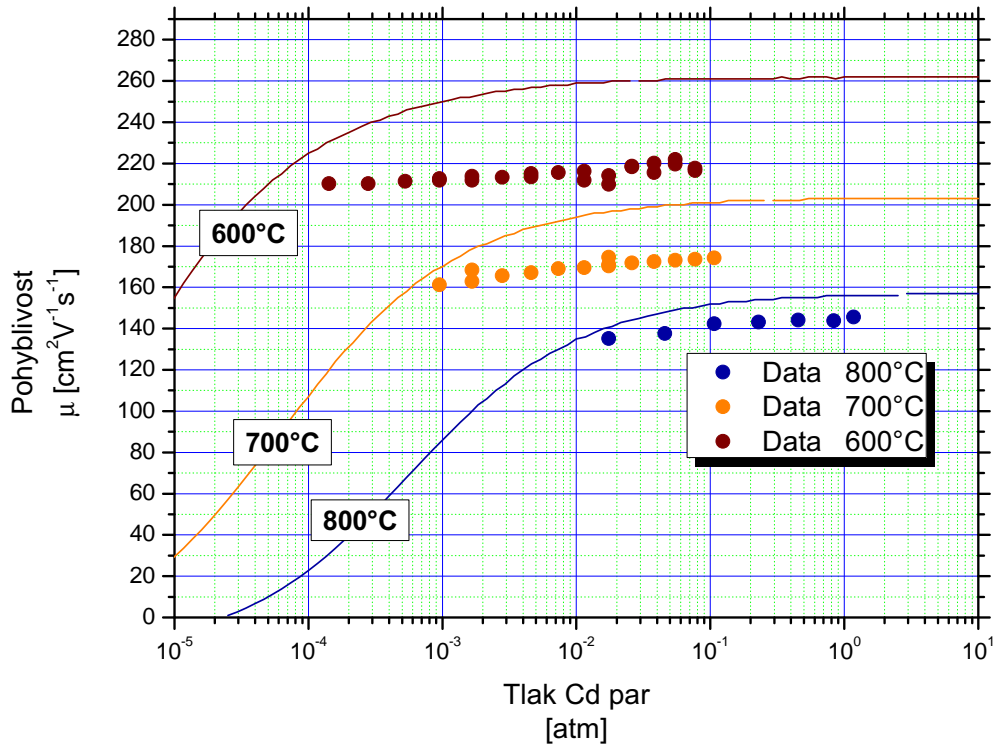
Obrázek 5.15: Tlaková závislost pohyblivosti volných nosičů náboje indiem dopovaném vzorku $CdTe : In$. Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Barevné body odpovídají experimentálním datům korigovaným na geometrický faktor.

Absolutní odchylka experimentálních dat od teoretického modelu činí přibližně 50 %, nicméně je patrné, že experimentální data kopírují průběh teoretických křivek. Jedná

se však o vysoce citlivé měření, a odchylka tak může být způsobena vlivem povrchové vodivosti, případně vlivem wolframových kontaktů.

CdTe : Cl

Výsledný průběh pohyblivosti pro vzorek $CdTe : In$ je uveden na obrázku (5.16).



Obrázek 5.16: Tlaková závislost pohyblivosti volných nosičů náboje vzorku, který je dopován chlórem ($CdTe : Cl$). Barevné křivky byly spočteny pomocí teoretického modelu nedopovaného $CdTe$. Barevné body odpovídají experimentálním datům korigovaným na geometrický faktor.

Je vidět, že teoretický model dostatečně dobře nevystihuje experimentální data. Konstantní pohyblivost i při nízkých tlacích lze opět vysvětlit vlivem silného dopování Cl . Lze předpokládat, že strmý pokles pohyblivosti nosiče, který předpovídá teoretický model pro nedopovaný $CdTe$, by se na experimentálních datech projevil až při ještě mnohem nižších tlacích.

Experimentální hodnoty pohyblivosti $CdTe : Cl$ jsou oproti teoretickým křivkám systematicky posunuty k nižším hodnotám. Tento jev lze vysvětlit změnou struktury vzorku vlivem vtavovaných kontaktů. Použitá korekce nevystihuje všechny odchylky od ideálních kontaktů.

5.4.4 Chemická difúze

Jedním z cílů této práce je studium nerovnovážných relaxací systému. Jako vhodná veličina popisující dynamiku defektní struktury se jeví chemický difúzní koeficient \tilde{D} , popsáný v kapitole (3.4.2).

Pro různé teploty vzorku chlórem dopovaného vzorku $CdTe : Cl$ byla stanovena závislost chemického difúzního koeficientu na tlaku Cd par. Přičemž jednotlivé difúzní koeficienty byly stanoveny za průběhu relaxací měrné elektrické vodivosti po skokové změně parciálního tlaku Cd par pomocí metody detailně rozebrané v kapitole (4.3.3).

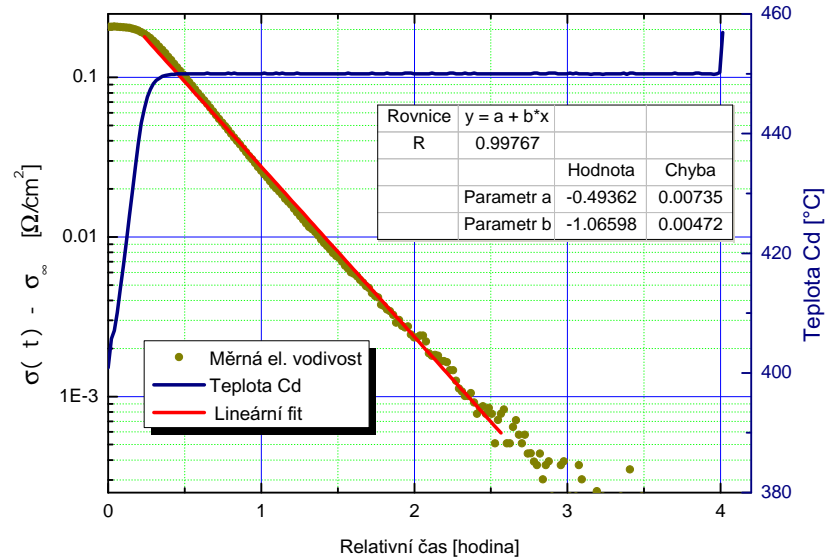
K určení jednotlivých chemických difúzních koeficientů \tilde{D} je nutné dosadit do vztahu (4.17) konečnou hodnotu měrné elektrické vodivosti σ_∞ , ke které systém konverguje po skokové změně parciálního tlaku Cd par. Protože se jedná o hodnotu měrné elektrické vodivosti v nekonečném čase, je tato hodnota principiálně nedosažitelná. Nicméně linearizací vztahu (4.17) lze časový průběh měrné elektrické vodivosti vyjádřit vztahem

$$\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty) \approx \ln(|\sigma_\infty - \sigma_0|) - \left(\pi^2 \tilde{D} t \frac{l^2 + w^2}{l^2 w^2} \right), \quad (5.3)$$

kde σ_0 je hodnota elektrické vodivosti v počátku difúzního skoku, σ_∞ konečná hodnota měrné elektrické vodivosti, ke které systém konverguje. t je čas a l, w jsou rozměry vzorku. Skok z nižšího na vyšší, respektive z vyššího na nižší parciální tlak Cd je označen v následujícím textu jako *Up*, respektive *Down* skok.

Závislost veličiny $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$ na čase má lineární charakter, a lze ji tedy popsat přímkou. Pro každou relaxaci měrné el. vodivosti $\sigma(t)$ byla stanovena hodnota parametru σ_∞ tak, aby veličina $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$ byla lineární v co největším rozsahu.

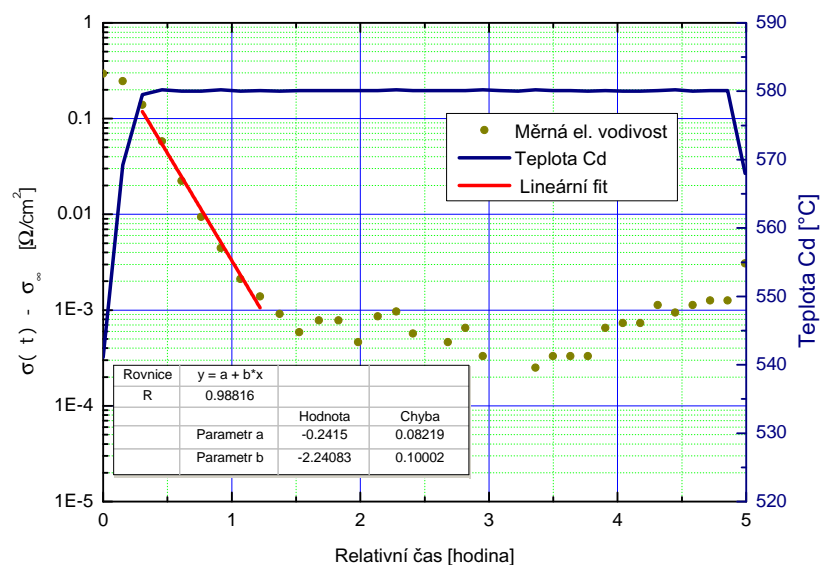
Příklad takového linearizovaného průběhu je uveden na obrázku (5.17).



Obrázek 5.17: Časový průběh Up relaxace měrné el. vodivosti $(\sigma(t) - \sigma_\infty)$ vzorku $CdTe : Cl$

Hodnota chemického difúzního koeficientu je velmi citlivá na volbu parametru σ_∞ , přičemž míra citlivosti klesá s rostoucí délkou lineární oblasti. Relevantní hodnoty chem. difúzních koeficientů bylo možné stanovit pouze pro relaxace probíhající minimálně přes dva řády.

Zároveň vyhodnocení experimentu komplikuje poměrně častý výskyt nestandardních relaxací. Jedná se především o dvojité relaxace, které jsou detailněji rozebrány v [14]. Případně o relaxace nabývající extrému. Názorná ukázka takovéto relaxace je zakreslena na obrázku (5.19).



Obrázek 5.18: Časový průběh relaxace měrné el. vodivosti ($\sigma(t) - \sigma_\infty$) nabývajících extrému. Relaxace byla změřena na vzorku $CdTe : Cl$

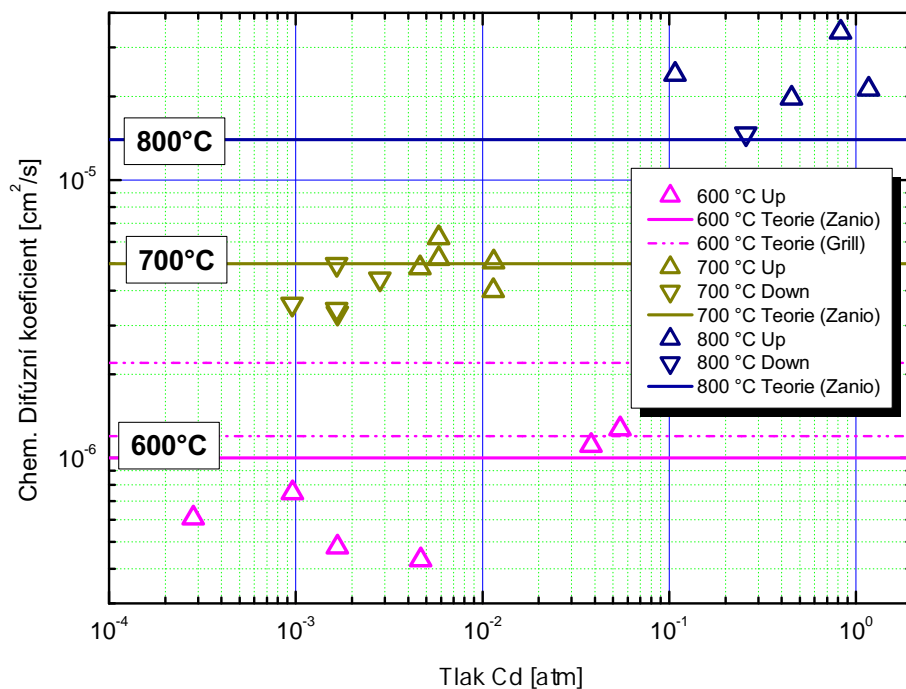
Touto metodou byla stanovena závislost hodnoty chemického difúzního koeficientu \tilde{D} na vnějším parciálním tlaku kadmia. Tato závislost byla vynesena do grafu

Stanovené hodnoty chemického difúzního koeficientu se v rámci 30% chyby shodují s daty publikovanými v literatuře. Obzvláště u hodnot difúzních koeficientů měřených při teplotě 700 °C lze pozorovat závislost na směru skoku.

Tento fakt je v souladu s empirickými zkušenostmi získanými na pracovištích Fyzikálního ústavu Univerzity Karlovy, které říkají, že skok typu *Down* probíhá pomaleji a jeho průběh je obecně komplikovanější. Systematická chyba difúzních koeficientů, které byly vyhodnoceny z těchto skoků, může být způsobena tím, že měření relaxace bylo ukončeno předčasně a systém tak nestihl dosáhnout svých rovnovážných poloh.

Pro teplotu 600 °C se díky problémům, které jsou popsány v předchozím odstavci, nepodařilo stanovit ani jeden difúzní koeficient, jenž by byl vyhodnocený z *Down* skoku.

Systematická odchylka experimentálních dat od publikovaných difúzních koeficientů při teplotách 800 °C je zas velmi pravděpodobně způsobena příliš rychlými relaxacemi, z nichž nebylo možné vyhodnotit koeficienty dostatečně přesně.



Obrázek 5.19: Závislost chemického difúzního koeficientu \tilde{D} vzorku $\text{CdTe} : \text{Cl}$ na vnějším parciálním tlaku Cd . Barevné čáry odpovídají experimentálním hodnotám \tilde{D} , které byly publikovány v článku [39]. Experimentálně stanovená hodnota chem. dif. koeficientu, publikovaná v [19], se nachází v intervalu, jenž je vymezen čerchovanými čarami. Skokové změny typu *Up* jsou v grafu označeny symboly \triangle . Skokové změny typu *Down* jsou značeny symboly ∇ .

Kapitola 6

Shrnutí a závěr

Kadmium telurid je dvousložkový polovodič, který je velmi náchylný k tvorbě krystalových defektů. Splnění náročných požadavků na kvalitu krystalu pro aplikační účely je značně problematické a průmyslové zpracování tohoto materiálu nedosahuje dostatečné výtěžnosti. Například dostatečně vysoký měrný elektrický odpor $\sim 10^8 \Omega\text{cm}$ je základním požadavkem kladeným na krystal $CdTe$, který je vyžíván jako detektor γ a RTG záření. Další z nutných požadavků je, aby krystal vykazoval kvalitní detekční vlastnosti za pokojové teploty.

Vypracování této diplomové práce bylo motivováno snahou o detailní porozumění fyzikálním zákonitostem defektní struktury, které by vedlo k zlepšení současného stavu a zvýšení produktivity výroby $CdTe$.

Jedním z cílů této diplomové práce je proto nalezení vhodné série žíhání v parciálních tlacích příslušných komponent, které by vedlo k produkci krystalů, jenž by splňovaly vysoké nároky kladené na materiál v aplikační sféře.

Elektrické a detekční vlastnosti chlórem dopovaných krystalů $CdTe$: Cl , jejichž koncentrace elektricky aktivního chlóru byla stanovena na $[Cl]_{S57C} \sim 4.0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, respektive na $[Cl]_{S57J} \sim 5.7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, byly charakterizovány s využitím širokého spektra experimentálních metod.

Byl studován vliv žíhání v Cd , respektive Te parách na tyto parametry. Zároveň byly s pomocí infračerveného mikroskopu sledovány Cd a Te inkluze, přičemž jejich velikost a koncentrace byla úspěšně snížena žíháním v parách příslušných komponent.

Bylo nalezeno několik různých sérií žíhacích kroků, které opakovaně vedly k vytvoření vysokoodporového materiálu. Z těchto krystalů byly připraveny detektory a byly vyhodnoceny jejich detekční vlastnosti. Jako nejlepší se ukázalo dvoustupňové žíhání v parách Cd a Te . V prvním kroku byl vzorek žíhán v tlaku par Cd při teplotách $698/419^\circ\text{C}$ 24 hodin a následně 24 hodin při teplotách $502/420^\circ\text{C}$. V druhém kroku byl vzorek opětovně žíhán v tlaku par Te při teplotách $700/508^\circ\text{C}$ a následně při teplotách $504/311^\circ\text{C}$. Tyto detektory se svými parametry přiblížily komerčnímu detektoru.

Většina žíhaných detektorů však vykazovala daleko horší detekční vlastnosti. To může být způsobeno tím, že jsme v práci vycházeli z vypěstovaných krystalů, které nebylo možné použít k přípravě detektorů kvůli jejich nízkému odporu. V těchto krystalech

může být nedefinovaná hluboká energetická hladina, která se nedá odstranit žíhacím procesem, a která může výrazně snižovat detekční schopnosti materiálu.

V druhé části práce byly metodou měření Hallova jevu za vysokých teplot studovány vlastnosti defektní struktury v chlórem $CdTe : Cl$ i indiem $CdTe : In$ dopovaném krystalu v termodynamické rovnováze. Velká pozornost též byla věnována studiu dynamiky relaxací těchto vlastností defektní struktury mimo termodynamickou rovnováhu. Byla stanovena závislost elektrické vodivosti a koncentrace volných nosičů náboje na parciálním tlaku par Cd v teplotním intervalu $550 - 800^\circ C$, a vyhodnocena souvislost těchto parametrů s defektní strukturou.

Ukázalo se, že ve vzorcích $CdTe : In$ existuje neznámá akceptorová hladina o koncentraci $\sim 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Bylo zjištěno, že měření Hallova jevu za vysokých teplot je zatíženo velkou systematickou chybou vlivem vtavených kontaktů. Byl navržen model na kompenzaci této chyby. Pro přesnější kompenzaci je nutné v budoucnu vylepšit přípravu těchto kontaktů.

V rámci měření elektrické vodivosti za vysokých teplot byla studována dynamika tvorby a zániku strukturních defektů. Během vyhodnocení experimentálních dat byla vyhodnocena závislost hodnoty chemického difúzního koeficientu na parciálním tlaku par Cd . Stanovená hodnota se shoduje s hodnotami, které byly publikovány v literatuře.

V budoucnu bych rád zaměřil svou pozornost na rozšíření sady zkoumaných vzorků a detailní studium dynamiky jejich defektů. Protože studium vlastností bodových defektů skrze jejich vliv na elektrické vlastnosti volných nosičů náboje je značně nepřímá metoda, rád bych se v budoucnu pokusil charakterizovat bodovou defektní strukturu přímějšími metodami. Mezi takové metody patří například luminiscence či pozitronová anihilační spektroskopie.

Zpracování této práce mi pomohlo získat hlubší vhled nejen do vnitřní struktury krystalu, ale též do teorie vzniku defektů. Nicméně tyto znalosti jsou stále ještě nedostatečné, což mě podnítilo k další práci.

Důkladně jsem si osvojil řadu experimentálních metod, které jsou užitečné pro charakterizaci materiálu $CdTe$. Hlavní poučení, které si odnáším z této práce, je, že každý získaný výsledek vyvolává celou řadu dalších otázek, jejichž zodpovězení vyžaduje další experimenty.

Seznam obrázků

2.1	Sfaleritová struktura	4
2.2	Pásová struktura $CdTe$	5
2.3	Zakázaný pás	6
3.1	3D - $P - T - x$ diagram	8
3.2	$T - x$ diagram	9
3.3	$P - T$ diagram	10
3.4	$P - T$ diagram	11
3.5	Hranová a šroubová dislokace	13
3.6	Bodové defekty	14
3.7	Spektrum bodový defektů v zakázaném pásu	17
4.1	Bridgmanova metoda	31
4.2	Žíhání v dvojzónové peci	33
4.3	Hallův jev měření v klasickém uspořádání	35
4.4	Koeficienty R_1, R_2 - Van der Pauw	36
4.5	Schéma zapojení aparatury - Van der Pauw	38
4.6	CoReMa - Průběh okamžitého náboje	40
4.7	CoReMa - Aparatura	40
4.8	Relaxace měrné el. vodivosti po skokové změně tlaku Cd par	42
4.9	Hallův jev za vysokých teplot - Aparatura	43
4.10	Schéma zapojení aparatury - Fotoodpor	44
4.11	Detektor - Aparatura	46
5.1	Dvoustupňové žíhání	49
5.2	Telurové inkluze v S56 $CdTe$: Cl před a po žíhání v parách Cd	50
5.3	Kadmiové inkluze v S57 $CdTe$: Cl před a po žíhání v parách Cd a Te	51
5.4	Spektrální odezva $CdTe$: Cl detektorů na dopadající α částice	56
5.5	COREMA - žíhaný vzorek $S57J.IV$	58
5.6	Fotoodpor - žíhaný vzorek $S57J.IV$	59
5.7	Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe$: In	61
5.8	Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe$: $In - 700^\circ C$	62
5.9	Tlaková závislost vodivosti vzorku $CdTe$: Cl	63
5.10	Měření Hallova jevu za vysokých teplot - Vzorek s kontakty	64

5.11	Detail wolframového kontaktu	65
5.12	Geometrický faktor	66
5.13	Tlaková závislost koncentrace nosičů náboje vzorku $CdTe : In$	67
5.14	Tlaková závislost koncentrace nosičů náboje pro vzorek $CdTe : Cl$	69
5.15	Průběh pohyblivosti volných nosičů náboje pro vzorek $CdTe : In$	70
5.16	Průběh pohyblivosti volných nosičů náboje pro vzorek $CdTe : Cl$	71
5.17	Časový průběh U_p relaxace měrné el. vodivosti vzorku $CdTe : Cl$	73
5.18	Časový průběh relaxace měrné el. vodivosti nabývající extrému	74
5.19	Závislost chem. dif. koeficientu \tilde{D} na vnějším parciálním tlaku Cd	75

Seznam tabulek

2.1	Fyzikální vlastnosti $CdTe$	4
5.1	Žíhání $CdTe$: Cl (sada $S57C$)	53
5.2	Žíhání $CdTe$: Cl (sada $S57J$)	54

Literatura

- [1] Szeles, C.: CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications. *Physica Status Solidi (b)*, roč. 3, 2004: s. 783–790.
- [2] Funaki, M.; Ando, Y.; Jinnai, R.; aj.: Development of CdTe detectors in Acrorad, acrorad Co.,Ltd.
- [3] Bugár, M.: *Vliv žhání na koncentraci přirozených defektů v polovodičích (CdZn)Te*. Diplomová práce, MFF UK, 2007.
- [4] Wikipedia. [Online], Květen 2012.
URL <http://en.wikipedia.org/wiki>
- [5] Capper, P.; Scheel, H. J.; Rudolph, P. (edt.): *Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 366 s., doi:10.1002/9783527632879.
- [6] Capper, P.: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications, John Wiley & Sons, 2005, ISBN 9780470012079.
URL <http://books.google.cz/books?id=s9X1T0qMJhYC>
- [7] Belas, E.; Franc, J.; Grill, R.; aj.: Regular and anomalous type conversion of p-CdTe during Cd-rich annealing. *Journal of Electronic Materials*, roč. 34, č. 6, 2005: s. 957–962.
- [8] de Nobel, D.: Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *Philips Research Reports*, roč. 14, 1959: s. 361–399.
- [9] Kuchař, L.; Drápala, J.; Luňáček, J.: Purification method of Cd, Te, CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures. *Journal of Crystal Growth*, roč. 161, 1996: s. 94–103.
- [10] Pekárek, J.: Electromigration of defects in (CdZn)Te single crystals. Bakalářská práce, MFF UK, 2011.

- [11] Pautrat, J. L.; Magnea, N.; J.P.Faurie: The segregation of impurities and the self-compensation problem in II-IV compounds. *Journal of Applied Physics*, roč. 52, č. 12, 1982: s. 8668–8677.
- [12] Sen, S.; Rhiger, D. R.; Curtis, C. R.; aj.: Extraction of mobile impurities from CdZnTe. *Journal of Electronic Materials*, roč. 29, č. 6, 2000: s. 775–780.
- [13] Šedivý, L.: Adjustment of defect structure in CdTe/CdZnTe semiconductors by annealing at Cd or Te overpressure. Bakalářská práce, MFF UK, 2009.
- [14] Bugár, M.: *Dynamics of structural defects in CdTe-based semiconductors*. Dizertační práce, MFF UK, 2011.
- [15] Triboulet, R.; Siffert, P.: *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications - Part I.: Physics, CdTe-based Nanostructures, CdTe-based Semimagnetic Semiconductors, Defects*. Elsevier Science, 2010.
- [16] Votoček, L.: *Příprava a vlastnosti kontaktů na polovodičích typu CdTe/CdZnTe*. Diplomová práce, MFF UK, 2003.
- [17] Anselm, A.: *Úvod do teorie polovodičů*. 398, Academia, první v., 1967.
- [18] Chadov, S.; Qi, X.; Kübler, J.; aj.: Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature Materials*, roč. 9, 2010: s. 541–545, doi: 10.1038/NMAT2770.
- [19] Grill, R.; Franc, J.; Hoschl, P.; aj.: High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, roč. 49, č. 3, Part 2, 2002: s. 1270–1274, ISSN 0018-9499, doi:10.1109/TNS.2002.1039650.
- [20] Berding, M.: Annealing conditions for intrinsic CdTe. *Applied Physics Letters*, roč. 74, 1999: str. 552.
- [21] Kim, W.; et al.: Effect of Cd-annealing on the IR transmittance of CdTe wafers grown by the Brigman method. *Journal of Crystal Growth*, roč. 104, 1990: str. 677.
- [22] Christian-Albrechts-University of Kiel. [Online], Srpen 2012.
URL http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_5/backbone/r5_1_4.html
- [23] The National Institute of Standards and Technology. [Online], Červenec 2012.
URL <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>
- [24] Brebrick, R.: Equilibrium constants for quasi-chemical defect reactions. *Journal of electronic materials*, roč. 33, č. 11, NOV 2004: s. L24–L26, ISSN 0361-5235, doi:{10.1007/s11664-004-0173-z}.

- [25] Greenberg, J.: P-T-x phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, roč. 47, 2003: s. 196–238, doi:10.1016/j.pcrysgrow.2005.02.001.
- [26] Haloui, A.; Feutelai, Y.; Legendre, B.: Experimental study of the ternary system Cd-Te-Zn. *Journal of Alloys and Compounds*, roč. 260, 1997: s. 179–192.
- [27] Grill, R.; Zappettini, A.: Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, roč. 48/49, 2004: s. 209–244.
- [28] Zanio, K.: Purification of CdTe from tellurium-rich solutions. *Journal of Electronic Materials*, roč. 3, č. 2, 1974: s. 327–351, ISSN 0361-5235, doi:0.1007/BF02652946.
- [29] Belas, E.; Bugar, M.; Grill, R.; aj.: Reduction of inclusions in (CdZn)Te and CdTe : In single crystals by post-growth annealing. *Journal of electronic materials*, roč. 37, 2008: s. 1212–1218, doi:10.1007/s11664-008-0479-3.
- [30] Franc, J.; Grill, R.; Hlidek, P.; aj.: The influence of growth conditions on the quality of CdZnTe single crystals. *Semiconductor science and technology*, roč. 16, č. 6, JUN 2001: s. 514–520, ISSN 0268-1242, doi:{10.1088/0268-1242/16/6/319}.
- [31] [Online], Květen 2012.
URL <http://deformacepevnehoteles.kvalitne.cz/struktura.htm>
- [32] Grill, R.; Nahlovskyy, B.; Belas, E.; aj.: Chemical diffusion in CdTe:Cl. *Semiconductor science and technology*, roč. 25, č. 4, APR 2010, ISSN 0268-1242, doi: 10.1088/0268-1242/25/4/045019.
- [33] Franc, J.; Höschl, P.: Fyzika polovodičů pro optoelektroniku I. [Online], Listopad 2012.
URL <http://alma.karlov.mff.cuni.cz/polovodice/skriptum.pdf>
- [34] Belas, E.: Studijní text k praktiku: Měření Hallova jevu. [Online], Červen 2009.
URL <http://alma.karlov.mff.cuni.cz/polovodice/Polovodice.pdf>
- [35] Philibert, J.: *Atom movements: Diffusion and mass transport in solids (Monographies de physique)*. Editions de Physique, 1991, 577 s.
- [36] Grill, R.; Franc, J.; Hoschl, P.; aj.: Semi-insulating Te-saturated CdTe. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, roč. 52, č. 5, Part 3, OCT 2005: s. 1925–1931, ISSN 0018-9499, doi:10.1109/TNS.2005.856801.
- [37] Stibal, R.; WindScheif, J.; Jantz, W.: Contactless evaluation of semiinsulating GaAs wafer resistivity using the time-depent charge measurement. *Semiconductor science and technology*, roč. 6, č. 10, OCT 1991: s. 995–1001, ISSN 0268-1242, doi:10.1088/0268-1242/6/10/008.

- [38] SemiMap Scientific Instrument GmbH, Fullastrasse 67, 79 108, Freiburg I. Br. Germany: *COREMA.-WT Hardware User Manual*. 2008 v., 2008.
- [39] Zanio, K.: Chemical Diffusion in Cadmium Telluride. *Journal of applied physics*, roč. 41, č. 5, 1970: str. 935, ISSN 0021-8979, doi:10.1063/1.1659145.
- [40] Franc, J.; Hlidek, P.; Belas, E.; aj.: Photoconductivity spectroscopy of deep levels in CdTe. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, roč. 52, č. 5, Part 3, OCT 2005: s. 1956–1960, ISSN 0018-9499, doi:10.1109/TNS.2005.856794.
- [41] *Manuál ke kameře: Pulnix - high resolution CCD camera*.
- [42] Knoll, G.: *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, 2010, ISBN 9780470131480.
URL <http://books.google.cz/books?id=4vTJ7UDe15IC>
- [43] Belas, E.; Grill, R.; Franc, J.; aj.: Preparation of semi-insulating CdTe : In by post-grown annealing after elimination. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, roč. 54, č. 4, Part 1, 2007: s. 786–791, ISSN 0018-9499, doi:10.1109/TNS.2007.903165.
- [44] Brion, H.; Mewes, C.; Hahn, I.; aj.: Infrared contrast of inclusion in CdTe. *Journal of Crystal Growth*, roč. 144, 1993: str. 281.
- [45] Belas, E.; Bugar, M.; Grill, R.; aj.: Elimination of inclusions in (CdZn)Te substrates by post-grown annealing). *Journal of electronic materials*, roč. 36, č. 8, 2007: s. 1025–1030, ISSN 0361-5235, doi:{10.1007/s11664-007-0167-8}.
- [46] Vydyanath, H.; Ellsworth, J.; Dean, B.; aj.: Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (CdZn)Te crystals. *Journal of Vacuum Science & Technology*, roč. B10(4), 1992: str. 1476.
- [47] Shen, J.; Aidun, D.; Regel, L.; aj.: Effect of thermal annealing on the microstructure of CdTe and (CdZn)Te. *Materials Science and Engineering*, roč. B16, 1993: str. 182.
- [48] Li, B.; Zhu, J.; Zhang, X.; aj.: Effect of annealing on near-stoichiometric and non-stoichiometric (CdZn)Te wafers. *Journal of Crystal Growth*, roč. 181, 1997: str. 204.
- [49] Shin, S.; et al.: Characterization of Te precipitates in CdTe crystals. *Applied Physics Letters*, roč. 43, 1983.