

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Jan Procházka

Fotoluminiscence krystalů CdTe

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy

Vedoucí disertační práce: Doc. RNDr. Pavel Hlídaek, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: F6 - Kvantová optika a optoelektronika

Praha 2012

Velice děkuji panu vedoucímu práce Doc. RNDr. Pavlu Hlídce, CSc. za trpělivost a pomoc při přípravě, průběhu a vyhodnocování měření a následném doplnění o teoretické modely. Dále děkuji panu Prof. Ing. Janu Francovi, DrSc. a panu Doc. Ing. Eduardu Belasovi CSc. za odborné diskuze a odborné rady při práci. V neposlední řadě také děkuji panu Doc. RNDr. Romanu Grillovi, CSc. za konzultace a doplňování teorie k naměřeným jevům. Také chci poděkovat Mgr. Markovi Bugárovi za společný postup při materiálovém výzkumu CdTe.

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

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

V Praze dne.....

podpis

Název práce: *Fotoluminiscence krystalů CdTe*

Autor: *Jan Procházka*

Katedra / Ústav: *Fyzikální ústav Univerzity Karlovy v Praze*

Vedoucí disertační práce: *Doc. RNDr. Pavel Hlída, CSc.*

Abstrakt: S použitím nízkoteplotní luminiscence byly studovány energetické hladiny spojené s defekty v krystalech CdTe nominálně nedopovaných, dopovaných indiem a dopovaných chlorem. Krystaly jsou určeny pro detektory rentgenového a gama záření pracující při pokojové teplotě. Byl sledován vliv žíhání v parách kadmia nebo teluru na spektra luminiscence. Některé změny spekter lze interpretovat zaplňováním vakancí nejen atomy z plynné fáze, ale i příměsemi uvolňovanými při žíhání z intersticiálních poloh a z defektů typu precipitáty, inkluze, hranice zrn apod. Byly studovány pásy luminiscence připisované defektům významným pro kompenzační mechanismy, jako jsou A-centra (komplexy vakance v kadmiové mříži + příměsový mělký donor) nebo komplexy s dvěma donory navázanými na vakanci. Ukázalo se, že teplotní závislosti pásů luminiscence jsou výsledkem složitějších procesů než prosté tepelné uvolnění vázaného excitonu nebo tepelná excitace elektronů (resp. děr) z defektů do pásů. Na částečně kompenzovaných vzorcích CdTe:In jsme pozorovali velmi výrazné pásy výběrové fotoluminiscence párů (donor In) – (A-centrum) při excitaci v oboru 1,575 eV až 1,588 eV. Šířka zakázaného pásu energií je 1,606 eV. Pásy výběrové luminiscence jsou způsobeny excitací a zářivou rekombinací ve stejném donor-akceptorovém páru a rozdíl mezi energiemi excitačního a emitovaného fotonu je roven rozdílu mezi energiemi excitovaného stavu díry na akceptoru a základního stavu díry na akceptoru. Byl navržen model, který vysvětluje teplotní posuv luminiscenčního pásu pomocí změn prostorového rozložení ionizovaných a neionizovaných donorů kolem akceptorů v důsledku coulombické interakce a tepelné excitace.

Klíčová slova: kadmium tellurid, CdTe, fotoluminiscence, výběrová luminiscence párů;

Title: *Photoluminescence of CdTe crystals*

Author: *Jan Procházka*

Department: *Institute of Physics of Charles University in Prague*

Supervisor: *Doc. RNDr. Pavel Hlídaek, CSc.*

Abstract: Energy levels connected with defects in nominally undoped crystals CdTe, indium-doped crystals and chlorine-doped crystals were studied using low-temperature photoluminescence. The crystals are intended for X- and gamma- ray detectors operated at room temperature. An effect of annealing in cadmium or tellurium vapor on luminescence spectra was investigated. Some changes were interpreted by filling of vacancies not only by atoms coming from gaseous phase but also by impurities from defects like interstitials, precipitates, inclusions, grain boundaries etc. The luminescence bands assigned to defects important for compensation mechanism were examined, namely A-centers (complexes of vacancy in cadmium sublattice and impurity shallow donor) and complexes of two donors bound to a vacancy. It was shown, that temperature dependence of the luminescence bands results from more complicated processes than a simple thermal escape of bound excitons or thermal excitation of electrons (holes) from defects to bands. We observed expressive “selective pair luminescence” bands (SPL) on partially compensated In-doped samples during sub-gap excitations by photons in the range 1,575 eV – 1,588 eV (energy gap is 1,606 eV). The SPL bands result from excitation and radiative recombination in the same donor-acceptor pair [(donor In + A center) in our case]. A difference between energies of exciting and emitted photons is equal to a difference between energies of excited and ground states of a hole on the acceptor. A model for the observed temperature shift of the A-center luminescence band was suggested. It is based on temperature changes of space distribution of ionized and neutral donors in the vicinity of the acceptors as a consequence of the Coulomb interaction and thermal excitation.

Keywords: cadmium telluride, CdTe, photoluminescence, selective pair luminescence;

Obsah

Úvod	5
1. Vlastnosti CdTe a popis PL	7
1.1. Krystalová struktura a mechanické vlastnosti CdTe	7
1.2. Optické vlastnosti CdTe	8
1.3. Defekty krystalové mříže	9
1.4. Fotoluminiscence	15
1.4.1. Rozbor metody	15
1.4.2. Excitony	19
1.4.3. Páry donor-akceptor	22
1.4.4. Ostatní zářivé kanály	23
1.4.5. Vliv elektron-fononové interakce na PL	24
2. Experiment	27
2.1. Fotoluminiscenční aparatura	27
2.1.1. Excitace	27
2.1.2. Kryostat	28
2.1.3. Spektrální analýza luminiscenčního záření	30
2.2. Příprava a vlastnosti měřených vzorků	36
2.2.1. Růst krystalů	37
2.2.2. Tepelné žíhání	39
2.2.3. Elektrické a detekční vlastnosti vzorků	41
2.2.4. Příprava vzorků pro experiment	42
3. Nízkoteplotní fotoluminiscence CdTe	43
3.1. Spektrální vlastnosti jednotlivých typů defektů	43
3.1.1. Spektrální oblast excitonů	43
3.1.2. Spektrální oblast donor-akceptorových párů	46

3.1.3. Přechody mezi hlubokými hladinami	49
3.2. Změny PL spekter vlivem žíhání vzorku	50
3.3. Propustnost	60
3.4. Korelace mezi C-čárou a pásem 1,2 – 1,3 eV	60
3.5. Radiační poškození	63
Shrnutí	65
4. Závislosti PL na teplotě, intenzitě a excitační energii	67
4.1. Teplotní závislost	67
4.1.1. Teplotní závislost excitonů	70
4.1.2. Teplotní závislost DAP s mělkými akceptory	72
4.1.3. Teplotní závislost A-centra	74
4.2. Závislosti na intenzitě excitačního svazku	76
4.2.1. Závislost IPL na intenzitě excitace	77
4.2.2. Využití pro odhad koncentrace příměsí	78
4.2.3. Spektrální poloha pásů	81
4.3. Závislost na energii excitačních fotonů	82
Shrnutí	84
5. Výběrová luminiscence párů, SPL	85
5.1. SPL A-centra, excitační energie a polohy čar	90
5.1.1. Polohy maxim čar SPL a NSPL	91
5.1.2. Spektrální tvar pásů SPL a NSPL	94
5.1.3. Odhad coulombického členu DAP	98
5.2. Teplotní závislost	99
5.2.1. Teplotní závislost pásů NSPL	101
5.2.2. Teplotní závislost pásů SPL	103

5.3. Modely pro teplotní závislost	106
5.3.1. Model s přechody pás – hladina defektu	107
5.3.2. Model založený na prostorovém rozložení donorů	107
Shrnutí	112
Závěr	113
Seznam použité literatury	116
Seznam tabulek	124
Seznam použitých zkratk a značek	125

Úvod

Práce se zabývá optickými vlastnostmi krystalů polovodiče CdTe, zejména spojenými s defekty, které ovlivňují vlastnosti materiálu. Jedná se o experimentální práci zaměřenou na nízkoteplotní fotoluminiscenci. Cílem práce je poznat vlastnosti CdTe a příbuzných materiálů v závislosti na jejich přípravě a další manipulaci.

Krystal CdTe může být pro svou vysokou hodnotu Pockelsova koeficientu využit jako elektro-optický nebo opticko-optický modulátor [Pietralunga01]. Díky dobrému převodu optické energie na elektrickou je CdTe vhodným materiálem pro přípravu solárních článků vyšší generace, jejichž účinnost je mnohem větší než u křemíkových článků [Bonnet92]. Pro svá vysoká protonová čísla Z - $_{48}\text{Cd}$ a $_{52}\text{Te}$ lze materiál CdTe využít i jako materiál pro detektory jak rentgenového, tak gama záření, kde absorpce vysokoenergetického záření fotoelektrického jevu závisí na Z^{4-5} . Vlastnostmi detektorů, které jsou zhotovené z CdTe, se zabývají například články [Fiederle99, Franc99a, Feichtinger04, Fraboni04, Perez04, Fraboni09]. Kadmium a telur se rovněž využívají v ternárních sloučeninách. Jako příklad lze uvést materiál CdZnTe (10-15% obsahu Zn), který má širší zakázaný pás. To vede ke snížení temného proudu a tím i poměru signál/šum v detektoru. Při přípravě krystalů ale vyvstávají problémy s homogenitou rozložení zinku. Materiál HgCdTe se dále používá jako infračervený detektor, přičemž se CdZnTe používá jako substrát [Moravec06].

Na Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy v oddělení polovodičů a polovodičové optoelektroniky již dlouhá léta probíhá výzkum materiálů CdTe a CdZnTe, které jsou v poslední době zaměřeny na využití v detektorech záření o vysoké energii fotonů, tj. rentgenového nebo gama záření. Další důležité vlastnosti materiálu jsou vysoká pohyblivost a dostatečně dlouhá doba života nosičů. V krystalech CdTe je zpravidla stechiometrie posunuta směrem k přebytku teluru. To vede ke zvýšené koncentraci vakancí v kadmiové podmříži V_{Cd} , které samostatně nebo v komplexech fungují jako akceptory. Současná technologie přípravy materiálu pro detektory využívá chlor jako dopant tvořící donory Cl_{Te} pro kompenzaci akceptorů. V souladu s probíhajícími pracemi ve FÚ UK je v předložené práci hlavní pozornost věnována indiu jako alternativnímu dopantu pro tvorbu donorů In_{Cd} a úpravě stechiometrie žíháním za dobře definovaných podmínek. Jednou z řady metod

používaných pro studium vzorků je i nízkoteplotní luminiscence, na kterou je předložená práce zaměřena.

Disertační práce sleduje dva proudy výsledků, oba proudy se navzájem prolínají:

- materiálový výzkum CdTe,
- základní výzkum fotoluminiscence.

Část zaměřená na materiálový výzkum vznikala zčásti společně s disertací Mgr. Marka Bugára „Dynamika strukturních defektů v polovodičích CdTe,“ která se mj. zaměřila na vliv definovaného žíhání na strukturu, elektrické vlastnosti a absorpci záření v infračervené oblasti spektra vzorků CdTe a CdZnTe. V rámci Bugárovi práce probíhaly rozsáhlé sady pokusů se žíháním vzorků zaměřené na studium možností zlepšení vlastností krystalů. Podrobnosti o pěstování krystalů a technickém provedení žíhání jsou uvedeny v [Bugar11c]. Řada vzorků připravených Markem Bugárem byla předmětem měření luminiscence v rámci předložené disertace a část výsledků na nich získaných je představena v kapitole 3. Připravené krystaly obsahují nejen bodové defekty, ale též inkluze, precipitáty, vrstevnaté poruchy, dislokace, které jsou při žíhání vzorků též velmi silně ovlivněny. Například při rozpuštění inkluze dojde v okolním materiálu k plastické deformaci.

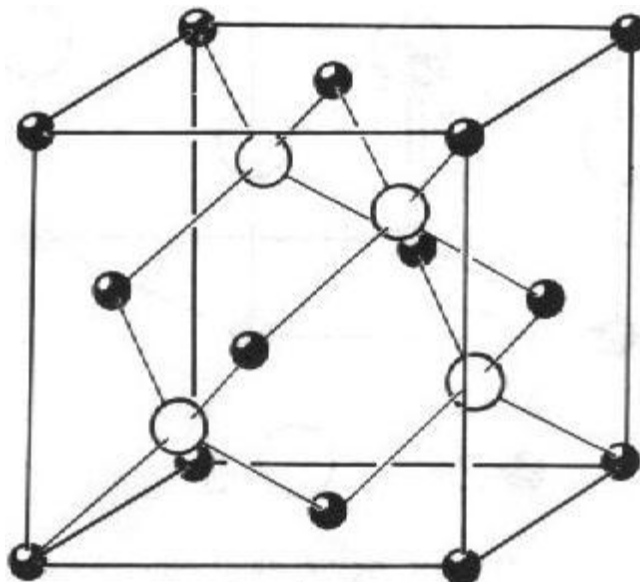
Kapitola 4 se zaměřuje na základní výzkum fotoluminiscence, konkrétně na její závislosti na teplotě, intenzitě excitačního svazku a na energii fotonů excitačního svazku. Při poslední zmíněné závislosti jsme na jednom z defektů pozorovali selektivní excitaci donor-akceptorových párů, které je věnována kapitola 5. Selektivní excitace donor-akceptorových párů v případě vzorků dopovaných indiem vede k nezvykle silným pásům luminiscence, jejichž spektrální poloha se posouvá spolu se spektrální polohou excitačního záření, což nám ji umožnilo proměřit i v závislosti na ostatních parametrech fotoluminiscence (teplota a excitace).

1. Vlastnosti CdTe a popis PL

První kapitola se velmi stručně zabývá základními fyzikálními vlastnostmi krystalů CdTe a jim příbuzných materiálů CdZnTe, HgCdTe apod.

1.1. Krystalová struktura a mechanické vlastnosti CdTe

Krystal CdTe je tvořen dvěma podmřížkami, podmřížkou kadmia a podmřížkou teluru. Obě podmřížky jsou navzájem posunuty o čtvrtinu mřížkové konstanty. Popsaný typ mřížky je označován jako struktura sfaleritu, tj. kubické fáze ZnS, a je znázorněn na **obr. 1.1**.



Obr. 1.1 Sfaleritová mřížka krystalů CdTe.

Ve sledované mřížce má každý atom teluru čtyři nejbližší sousedy kadmia, se kterými je spojen zčásti kovalentní vazbou se silným příspěvkem iontové vazby. V případě materiálů $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ a $\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-y}\text{Te}$ je smíšená kationtová podmřížka, v případě $\text{CdTe}_{1-z}\text{Se}_z$ je smíšená podmřížka aniontová. Na složení závisí mřížková konstanta i šířka zakázaného pásu energií elektronů E_G . Sfaleritová krystalová mřížka nemá střed inverze, proto jsou elektrooptické jevy v CdTe lineární.

Některé mechanické vlastnosti krystalu CdTe jsou uvedeny v **tab. 1.1**, u veličin v tabulce je uvedena teplota, pro kterou platí, protože hodnoty uvedených veličin jsou obvykle teplotně závislé. V porovnání s polovodiči Si nebo GaAs jsou krystaly CdTe měkčí a křehčí.

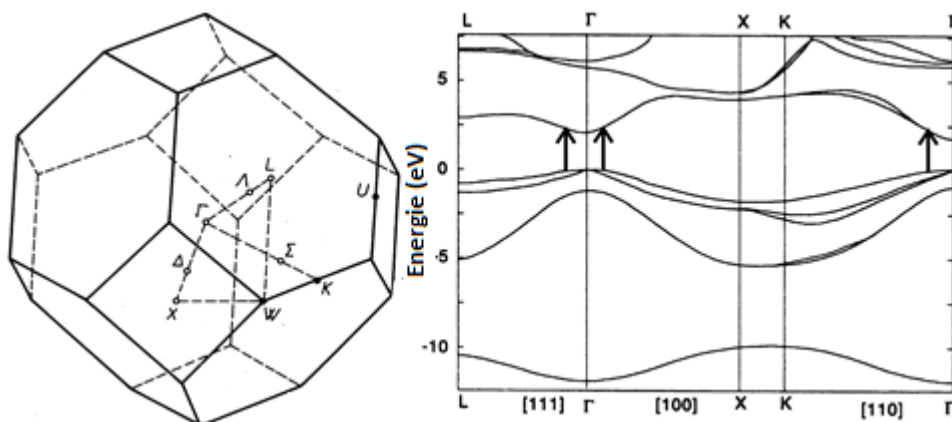
Mechanické vlastnosti	
Mřížková konstanta (300 K)	0,648 nm
Youngův modul	52 GPa
Měrná tepelná kapacita (300 K)	$210 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Teplotní koeficient roztažnosti (300 K)	$4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Teplotní vodivost (300 K)	$0,06 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$
Hustota (300 K)	$5,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Optické vlastnosti	
Zakázaný pás E_G (300 K)	1,525 eV
Zakázaný pás E_G (4 K)	1,606 eV
Efektivní hmotnost elektronů	$0,1 m_{e0}$
Efektivní hmotnost lehkých děr	$0,12 m_{e0}$
Efektivní hmotnost těžkých děr	$0,7 m_{e0}$
Energie podélného optického fononu	21 meV
Vazebná energie excitonu E_X	10,5 eV
Relativní elektrická permitivita ϵ_r	9,8

Tab. 1.1 Tabulka vlastností krystalů CdTe, m_{e0} je hmotnost volného elektronu.

1.2. Optické vlastnosti CdTe

Telurid kademnatý má přímý zakázaný pás. Znázornění jeho pásové struktury je uvedeno na **obr. 1.2**. Důležité optické vlastnosti CdTe jsou shrnuty v **tab. 1.1**. Stejně jako v případě jiných polovodičů i v případě materiálu CdTe rozdělujeme procesy, při nichž přeskakuje elektron z jednoho energetického stavu na druhý, na přechody:

- radiační neboli optické, konkrétní případy jsou rozvedeny níže,
- ne-radiační jako např. Augerovy procesy (předání energie dvojici nosičů třetí částici), fononové procesy (pohlčení/vyzáření jednoho nebo více fononů), nezářivá rekombinace přes rekombinační centrum (Shockleyova-Readova-Hallova rekombinace), povrchová rekombinace.



Obr. 1.2 Brillouinova zóna plošně centrované kubické mřížky a pásové schéma CdTe. Šipkami je naznačena naše excitace při energii fotonů 1,94 eV, šířka zakázaného pásu $E_G = 1,606 \text{ eV}$.

V CdTe působí velmi silná elektron-fononová vazba, proto se ve spektrech nízkoteplotní luminiscence velmi výrazně uplatňují podélné optické fonony "longitudinal optical phonon" (LO). Dynamikou fononů se zabývají články [Rowe74, Deligoz06]. V optickém spektru, například při luminiscenci, je vidět mnoho fononových replik od přechodů přes rekombinační centra. Zmíněnými přechody se budeme podrobněji zabývat v odstavci 1.4.5.

1.3. Defekty krystalové mříže

Vlastnosti a aplikace materiálů jsou obecně velmi těsně spojeny s defekty. Defektům v CdTe je věnováno několik přehledových článků, například [Schlesinger01, Rudolph03].

Pro využití materiálu pro detekci rtg. a γ záření jsou nejdůležitějšími parametry vysoký elektrický odpor a vysoký součin pohyblivosti a doby života nerovnovážných nosičů náboje $\mu\tau$. Pro dosažení vysokého odporu je nutné, aby Fermiho hladina ležela poblíž středu zakázaného pásu. Řada prací zabývajících se tímto tématem vychází z názoru, že jevu lze dosáhnout přítomností hluboké hladiny uprostřed zakázaného pásu a přibližnou kompenzací mělkých donorů a akceptorů. Požadovaná hluboká hladina může souviset buď s vlastním defektem nebo s dopantem (např. Sn [Franc03], Ge, Bi). Na druhou stranu hluboké hladiny velmi efektivně fungují jako pasti a/nebo rekombinační centra, čím významně zhoršují součin $\mu\tau$. Názory, zda lze realizovat vysokoodporový materiál bez hluboké hladiny, se různí. Podmínka, aby mělké donory a akceptory byly vykompenzovány lépe než na koncentrace 10^8 cm^{-3} , se jeví jako velmi obtížně dosažitelná, ale jelikož energie pro vznik defektů závisí na poloze Fermiho hladiny, mohou v materiálu působit velmi účinné samo-kompenzační mechanismy. V teoretické práci [Grill05a] se modelově ukazuje, že koncentrace hluboké hladiny 10^{13} cm^{-3} by mohla být postačující. Otázka je podrobně diskutována se zahrnutím novějších výpočtů zabývajících se strukturou a energiemi potřebnými pro vznik defektů v práci [Biswas12] opět s teoretickým výsledkem, že samo-kompenzace může nastat, a to v poměrně širokém oboru koncentrací příměsových mělkých donorů Cl nebo In.

Někdy je používán pojem „mělká příměs“ jako synonymum pro příměs s hladinami popsitelnými modelem pracujícím s efektivními hmotami nosičů ve

vodivostním a valenčním pásu (model vodíkového atomu), což v případě CdTe jsou typické energie pro donory 14 meV a pro akceptory 60 meV. V jiných souvislostech je pojetí mělké hladiny širší, např. při použití metod pracujících s tepelnou excitací nosičů z hladin defektů (např. „photo-induced transient spectroscopy“ PICTS nebo „thermoelectric emission spectroscopy“ TEES) se lze setkat se smluvní hranicí 0,2 eV. V této práci budeme používat první z uvedených významů.

Přesnější představy o rovnovážných koncentracích vybraných defektů mohou poskytnout modely, do kterých je ovšem potřeba vložit základní charakteristiky jednotlivých typů poruch (energie potřebná pro vznik defektu, parametry pro jejich příspěvek k vibrační volné energii a příslušné ionizační energie) i teplotní závislost šířky zakázaného pásu. Jedním ze základních typů bodových defektů jsou vakance: chybějící atom v krystalové mříži, dále označovaný V_{Cd} , V_{Te} (v práci se neobjeví prvek vanad, takže nedojde k nedorozumění, jinde se často pro odlišení používá pro vanad V a pro vakanci ležaté V). Intersticiál označuje atom v místě, kde v dokonalé mříži se atom nenachází, Cd_i , Te_i , přičemž ve sfaleritové struktuře je k dispozici několik neekvivalentních typů dutin, do nichž lze intersticiální atomy umístit. Z nich jsou nejdůležitější tetraedrické dutiny s telurovými vrcholy a tetraedrické dutiny s kadmiovými vrcholy.

Výsledky výpočtů parametrů defektů z prvních principů (ab initio) jsou pro defekty V_{Cd} , Te_{Cd} , Te_i , $V_{Cd-Te_{Cd}}$, V_{Te} , Cd_i v práci [Berding99]. Vedle základních vlastních defektů i řada příměsí byla propočítána v práci [Wei02]. V [Chang06] jsou uvedeny výsledky výpočtů pro V_{Cd} a pár $V_{Cd-Cl_{Te}}$. Podrobně jsou vakance a intersticiály probírány v práci [Jakubas08] i s navazujícím pojednáním o Frenkelových párech. V práci se ukazuje, že jeden typ Frenkelových párů $V_{Cd}-Cd_i$ potřebuje ke svému vzniku poměrně malou energii a dané páry mohou představovat významný typ defektu. Vlastně se jedná o vysunutí Cd z mřížkové polohy o 0,6 nm do nejbližší tetraedrické dutiny tvořené atomy Te. Jsou vážným kandidátem na hladiny poblíž středu zakázaného pásu. Naopak páry typu $V_{Te}-Te_i$ potřebují ke svému vzniku velkou energii a za obvyklých podmínek nehrají roli.

K základním parametrům defektu patří energie potřebná k jeho vzniku, kterou lze počítat v modelu super-buňky obsahujícím „dostatečný“ počet atomů a vazeb mezi nimi. Je-li ΔE rozdíl mezi energií super-buňky obsahující defekt a bez-defektní

super-buňky, Δn_i rozdíl v počtu atomů i , q nábojový stav defektu a E_f energetická vzdálenost Fermiho hladiny nad vrcholem valenčního pásu E_{val} , je energie vzniku defektu („defect formation energy“) v krystalu

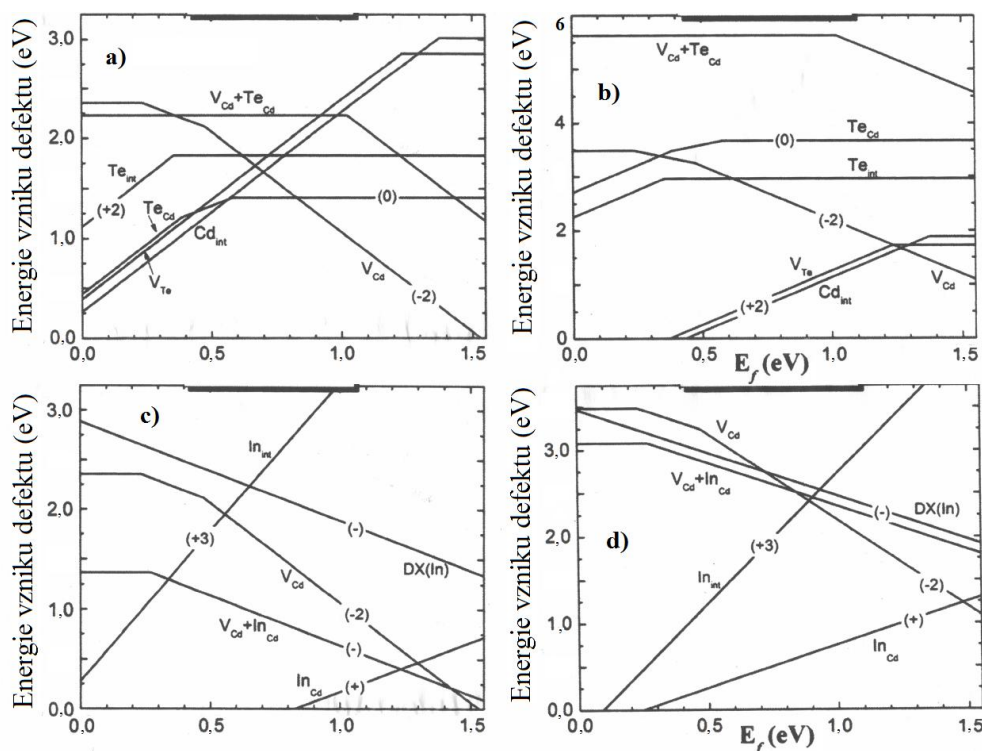
$$\Delta H_f = \Delta E - \sum_i \Delta n_i (\mu_i + \mu_i^{REF}) + q(E_{val} + E_f), \quad (1.1)$$

kde μ_i jsou chemické potenciály atomů typu i (tj. Cd, Te, příměs) a pro referenční chemické potenciály μ_i^{REF} autoři [Biswas12] užívají hodnoty v Cd a Te. Příklad výsledků pro některé typy přirozených defektů jsou na **obr. 1.3** v závislosti na poloze Fermiho hladiny a pro limitní případy chemických potenciálů teluru a kadmia odpovídající maximálním tlakům příslušných par. Chemické potenciály určují „vertikální posazení“ jednotlivých čar a jejich směrnice jsou určeny nábojovým stavem defektu q , přičemž ke změně směrnice dochází při Fermiho hladině, která odpovídá změně nábojového stavu defektu. Z citovaného obrázku je vidět, že z množiny „jednoduchých“ vlastních bodových defektů by kandidáty na hluboké hladiny fixující Fermiho hladinu poblíž středu zakázaného pásu mohly být Cd_i , V_{Te} , a Cd_{Te} , pro vzorky žíhané v telurových parách pak zejména Te_{Cd} . Na **obr. 1.3 c, d** jsou spočtené energie vzniku vybraných defektů v materiálu velmi silně dopovaném indiem. S klesající koncentrací dopantu In by se čáry pro defekty spojené s In posouvaly k vyšším energiím.

Bohužel výsledky výpočtů parametrů defektů, jako je energie vzniku defektu a energie potřebná ke změně nábojového stavu od různých autorů nejsou v dobré shodě a jejich využití v modelech pro výpočet rovnovážných koncentrací defektů nebo při interpretaci optických přechodů (např. luminiscence) je proto problematické. Jako ukázkou uveďme energie potřebné k ionizaci vakance $V_{Cd}^- \rightarrow V_{Cd}^{2-}$: [Berdning99] 0,8 eV, [Wei02] 0,2 eV, [Chang06] 0,11 eV, [Jakubas08] 0,25 eV, [Du08a] 0.26 eV. [Biswas12] užívají ve svých výpočtech 0,47 eV. Kvalitativně lze shrnout dosud převládající názory na význam základních defektů při vysokých teplotách asi takto:

- za tlaků par Cd nad stechiometrickou linií jsou dominantní intersticiály Cd_i^{2+} , které snadno difundují a při snižování teploty jsou schopné velmi efektivně vytvářet precipitáty; naopak při nízkých tlacích par Cd převládají V_{Cd}^{2-} a při ochlazování jsou vytvářeny telurové precipitáty;
- defekty spojené s aniontovou podmříží V_{Te} , Cd_{Te} stejně jako intersticiály Te_i potřebují ke svému vzniku značnou energii a jejich koncentrace jsou malé.

Druhou část do jisté míry zpochybňují výsledky výpočtů [Du08a], kde je popsána i struktura jednotlivých defektů. Např. se ukazuje, že „bodový“ defekt spojený s nadbytečným atomem Te, symbolicky označovaný Te_i (v obr. 1.3 Te_{int}), má strukturu, kdy na jednom uzlovém místě v aniontové podmříži je umístěna dvojice telurových atomů, pro kterou autoři zavádějí označení $(Te-Te)_{spl}$, „split intersticial“.



Obr. 1.3 Energie potřebné pro vznik vybraných defektů spočtené v závislosti na poloze Fermiho hladiny Podle [Biswas12].

- a) nedopovaný krystal za vysokého tlaku par Te;
- b) nedopovaný krystal za vysokého tlaku par Cd;
- c) krystal silně dopovaný In za vysokého tlaku par Te;
- d) krystal silně dopovaný In za vysokého tlaku par Cd.

V reálném krystalu dochází k tvorbě komplexů jak vlastních defektů, tak i komplexů vlastních defektů s příměsemi. Podle [Du08a] pouze intrinsické bodové defekty nejsou schopny zajistit existenci semi-izolačního materiálu CdTe. Podrobněji se autoři zabývají příměsemi kyslíku a vodíku. V práci [Du09] autoři studují vodík spojený s aniontovou vakancí. V pracích [Du08a, Du08b] se ukazuje, že z několika studovaných struktur (jako jsou H_i , $V_{Cd}-H$, $V_{Cd}-O_{Te}$) se jako kandidát na původce hladiny poblíž středu zakázaného pásu (s malou energií potřebnou pro vznik) jeví komplex $O_{Te}-H$. Naopak v práci [Cheng11] autoři dospěli k názoru, že v materiálu CdTe s aniontovými vakancemi se vytváří komplex vakance s kyslíkovou molekulou $V_{Cd}-O_2$ spíše než komplex $V_{Cd}-O_{Te}$. Kandidátů na hladiny poblíž středu zakázaného

pásmu lze v literatuře najít celou řadu: Te_{Cd} [Fiederle98], $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Te}_{\text{Cd}}$ [Krsmanovic00], $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Cd}_i$ [Jakubas08], dále příměsové atomy Sn, Ge [Babentsov09], Bi [Saucedo 06, 08], $\text{Bi}_{\text{Cd}}\text{-O}_{\text{Te}}$ [Du08c].

Krystaly CdTe zamýšlené pro detektorové aplikace jsou připravovány tak, že přirozené defekty spojené s aniontovými vakancemi jsou kompenzovány dopováním, nejčastěji chlorem nebo indiem. Dopanty se mohou zabudovat do krystalu různými způsoby: jako intersticiály (Cl_i nebo In_i) nebo substitučně (Cl_{Te} nebo In_{Cd}) včetně tvorby komplexů s přirozenými defekty (např. A-centrum, což označuje komplexy typu $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ nebo $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-In}_{\text{Cd}}$), případně jako DX centra. Zatímco substituce není spojena s dramatickou změnou okolní mřížky a podobně je tomu i pro A-centra, kdy substituční atom je umístěn v nejbližším řádném mřížovém bodě, v případě DX centra je substituční atom vychýlen podstatně z mřížového bodu a je to provázeno značnou změnou vazeb v jeho okolí. DX centrum a „obyčejná“ substituce tak představují dvě možné polohy substituenta, v energetickém schématu dvě lokální minima oddělená potenciálovou bariérou [Park95, Lany04, Turker07]. Diskuse o různých typech DX center v CdTe je v práci [Du08d]. Z hlediska kompenzace představují A-centra a DX centra konkurenční defekty. Obdobná centra spojená s akceptorovými příměsemi (AX centra) jsou významná v materiálech $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ se širokým pásem zakázaných energií [Biswas11] a nikoli v CdTe.

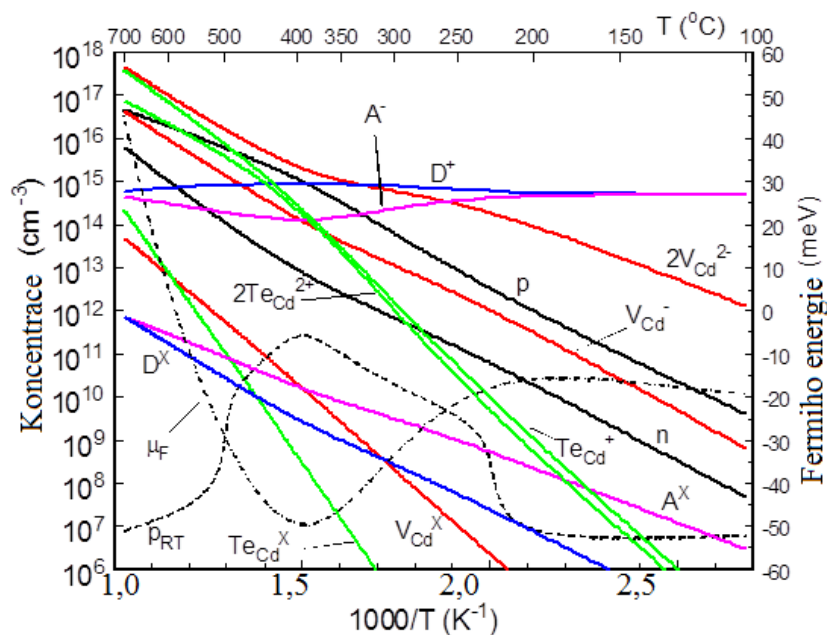
Významnou roli v samo-kompenzačních mechanismech v CdTe hrají defekty typu $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-donor}$ (A-centra), případně donor1 – V_{Cd} – donor2. Samo-kompenzační mechanismy spočívající v DX centrech se v kvalitních semi-izolačních krystalech CdTe zřejmě významně neuplatňují, protože DX centra v CdTe se ve vlastnostech projevují při velmi vysokých donorových dopováních, v materiálech podrobených mechanickému tlaku a především v trojných sloučeninách jako je $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Určení energií potřebných pro vznik defektů je prvním krokem, dále je potřeba stanovit polohu hladin defektů v energetickém spektru a poté počítat rovnovážné koncentrace jednotlivých typů defektů v závislosti na teplotě a vnějších podmínkách: v případě rovnováhy pouze s plynnou fází jsou to parciální tlaky složek. Ukázka výsledku modelování, který má naznačit cestu k odporovému materiálu CdTe dopovaného In žíháním v parách Te, je na **obr. 1.4** [Grill05b], kde jsou vyneseny spočtené koncentrace defektů na třífázové linii pevná fáze – kapalina -

plyn (rovnováha CdTe(s), Te(l), Te(g)) v závislosti na teplotě. Zde uvedeme jen předpokládané energie hladin defektů v zakázaném pásu vyjádřené přes $E_G(T)$ a odečítané od vrcholu valenčního pásu:

Defekt	$E_{\text{defekt}} - E_{\text{val}}$	Defekt	$E_{\text{defekt}} - E_{\text{val}}$
V_{Cd}^-	$0,12 E_G$	Te_{Cd}^+	E_G
V_{Cd}^{2-}	$0,3 E_G$	$\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$	$0,5 E_G$
A centrum	0,12 eV		

Ostatní parametry defektů použité v modelu jsou uvedeny v [Grill05 a, b]. Vzhledem k tomu, že žíhání nastává na telurové straně, intersticiály Cd_i nejsou v modelu zařazeny. Jediným komplexem v modelu jsou A-centra $V_{\text{Cd}}-\text{In}_{\text{Cd}}$. Do modelu je dále vložena koncentrace cizích mělkých akceptorů 10^{15} cm^{-3} a velmi hlubokého donoru uprostřed zakázaného pásu o koncentraci 10^{13} cm^{-3} . Je vidět, že při teplotách nad 400°C je dominantním mechanismem částečná kompenzace vakancí V_{Cd} intersticiály Te_{Cd} , na **obr. 1.4** nejvyšší zelené a červené křivky. Při nižších teplotách je velmi důležitá kompenzace donorů A-centry (modrá a fialová čára).



Obr. 1.4 Jeden z modelů popisujících rovnovážné koncentrace defektů a volných nosičů při rovnováze na telurové třífázové linii podle [Grill05b]. D^+ značí ionizovaný donor, D^X neutrální donor (nikoli DX centrum), A^- nabitě A centrum, A^X neutrální A-centrum (nikoli AX centrum) atd. p značí koncentraci děr ve valenčním pásu při uvedené teplotě, n koncentraci elektronů ve vodivostním pásu. p_{RT} je koncentrace děr pro případ, že by se podařilo rovnovážný stav defektů při uvedené teplotě udržet i při ochlazení na pokojovou teplotu. Odchylna polohy

Fermiho hladiny od poloviny zakázaného pásu je $\mu_F = E_F - \frac{1}{2} E_G$.

Při chlazení na pokojovou teplotu lze očekávat, že mezi defekty dochází k reakcím, jejichž rychlost je významně ovlivněna difuzí, která je silně teplotně závislá. Různé reakce zamrzají při různých teplotách, takže stav při pokojové teplotě je ovlivněn historií vzorku. Za velmi pohyblivé jsou považovány intersticiální atomy Cd, jejichž difuze může nastávat při chladnutí až do dosti nízkých teplot. Některé procesy probíhají i při pokojové teplotě, jak ukazují změny vlastností vzorků dlouhodobě uložených za běžných podmínek. Podrobněji je o difuzi pojednáno v práci [Grill04]. Vzhledem k různým nábojovým stavům a možným geometrickým konfiguracím bodových defektů je zřejmé, že typů hladin od jednoduchých bodových defektů může být velké množství. Přesnost určení hladin z teoretických výpočtů je nedostatečná pro interpretaci experimentů typu luminiscence. Proto o vztahu vlastních bodových defektů a luminiscence se neví téměř nic, s výjimkou hodně studovaných A-center (i tam je součástí dopant).

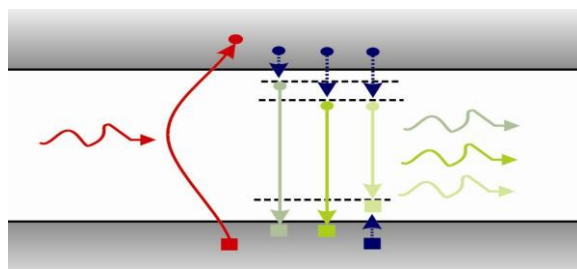
1.4. Fotoluminiscence

Následující odstavec se týká oblasti, která je těžištěm výsledků práce, a proto jsou uvedeny podrobné údaje o použité metodě, sledovaných excitonech, párech donorů a akceptorů, ostatních zářivých kanálech a také o vlivu elektron-fononové interakce na PL.

1.4.1. Rozbor metody

Nízkoteplotní fotoluminiscence je nedestruktivní metoda zkoumání defektů v materiálu. Proto je v praxi široce používána. Jejím omezením je skutečnost, že odhaluje defekty jen v závislosti na jejich aktivitě v optických přechodech. Defekty v optických přechodech neaktivní proto neodhalí. V názvu „foto“ znamená, že danému systému dodáváme energii ve formě světelného zdroje, zpravidla laserového záření. Část slova „luminiscence“ znamená, že jako odezvu na působení světelného zdroje pozorujeme charakteristické záření systému. Výraz „nízkoteplotní“ znamená, že měříme za nízkých teplot, v našem případě v intervalu teplot nad 4 K. Laserové záření ve vzorku vygeneruje elektron-děrové páry, které následně relaxují, zachytávají se na defektech a rekombinují **obr. 1.5**. Energie vyzářeného fotonu pak odpovídá poloze energetické hladiny defektu v zakázaném pásu. Detekováním mnoha fotonů o různých energiích v detektoru dostáváme spektrum, které popisuje

kvalitativně a za specifických podmínek i kvantitativně opticky aktivní defekty v měřeném vzorku.



Obr. 1.5 Diagram procesů v krystalu během PL, Generace páru ($e-h^+$), relaxace a rekombinace.

Detekovaná intenzita luminiscence závisí na pravděpodobnosti, že rekombinace proběhne způsobem, při kterém bude vyzářen foton zvolené energie $\hbar\omega_{LUMI}$, a na tom, jak účinně záření sebereme. Přitom hraje roli geometrický faktor (např. aparatura je schopna sbírat záření jen v určitém prostorovém úhlu) a absorpce záření ve vzorku. V jednoduchém jednorozměrném modelu předpokládejme lineární vztah mezi počtem absorbovaných excitačních fotonů a emitovaných fotonů, homogenitu materiálu a „lokálnost“, tj. předpokládejme, že k absorpci a emisi dochází ve stejném místě vzorku, neboli neuvažujeme žádný difuzní ani driftový pohyb nosičů náboje nebo excitonů. Nechť α_E je absorpční koeficient excitačního záření, α_L absorpční koeficient luminiscenčního záření, $\eta(\omega_{EXC}, \omega_{LUMI})$ představuje pravděpodobnost, že po absorpci fotonu $\hbar\omega_{EXC}$ následuje emise fotonu $\hbar\omega_{LUMI}$. V hloubce z ve vzorku je intenzita excitačního záření

$$I(z) = I(0)(1 - R_E) \exp(-\alpha_E z) \quad (1.2)$$

při zanedbání vícenásobných odrazů. V daném místě je absorbováno

$$dN_E = \frac{1}{\hbar\omega_{EXC}} \frac{dI}{dz} dz = \frac{I(z)}{\hbar\omega_{EXC}} \alpha_E dz \quad (1.3)$$

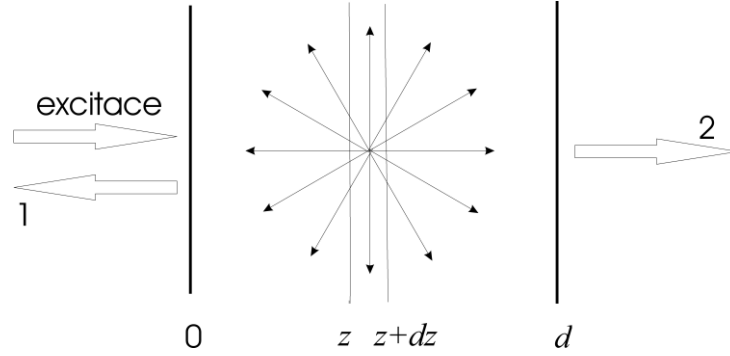
excitačních fotonů a vznikne

$$dN_L = \frac{I(z)}{\hbar\omega_{EXC}} \eta(\omega_{EXC}, \omega_{LUMI}) \alpha_E dz \quad (1.4)$$

luminiscenčních fotonů. Pouze část z nich se vydá vhodným směrem k detekční aparatuře a navíc některé z nich mohou být cestou absorbovány a na rozhraní vzorku odraženy. Zahrňme geometrické charakteristiky (plochu a prostorový úhel, ze kterých luminiscenční fotony sbíráme) do faktoru G , příspěvek vrstvičky z intervalu

$(z, z + dz)$ obr. 1.6 k detekovanému počtu je v případě „zpětné geometrie na odraz“, kdy emitované fotony mají projít ve vzorku stejnou dráhu jako excitační

$$dN_{D1} = \frac{I(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E) \exp(-\alpha_E z) \alpha_E \eta(\omega_{EXC}, \omega_{LUMI}) G (1 - R_L) \exp(-\alpha_L z) dz. \quad (1.5)$$



Obr. 1.6 Geometrie „na odraz“ (1) a geometrie „na průchod“ (2).

Integrací přes tloušťku vzorku $z = (0; d)$ dostaneme pro počet detekovatelných fotonů

$$N_{D1} = \frac{\eta GI(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E)(1 - R_L) \frac{\alpha_E}{\alpha_E + \alpha_L} \{1 - \exp[-(\alpha_E + \alpha_L)d]\}. \quad (1.6)$$

V případě zanedbatelné absorpce luminiscenčního záření $\alpha_E \gg \alpha_L$ dostaneme

$$N_{D1}(\alpha_L \rightarrow 0) = \frac{\eta GI(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E)(1 - R_L) \{1 - \exp[-\alpha_E d]\}, \quad (1.7)$$

kde $I(0)(1 - R_E) \{1 - \exp[-\alpha_E d]\}$ představuje výkon absorbovaný ve vzorku. Jde přibližně o případ luminiscence příměsových hladin při excitaci $\hbar\omega_{EXC} \geq E_G$. Na druhé straně nerovnost $\alpha_L > \alpha_E$ může nastat např. při luminiscenci volných excitonů (polaritonů), kdy nejen $\alpha_L(\omega_{LUMI})$, ale i $R_L(\omega_{LUMI})$ jsou silně proměnné na úzkém spektrálním intervalu.

V případě silné absorpce excitačního záření nebudou splněny předpoklady jednoduchého modelu. Silná absorpce u povrchu má za následek velký gradient generovaných nosičů, který vyvolává v polovodiči difuzní proud. Dále v povrchové vrstvě může existovat gradient potenciálu vedoucí k driftovému proudu. Excitované nosiče náboje se mohou před rekombinací pohybovat a luminiscenční záření vzniká v jiném místě, než dochází k absorpci. Rovněž účinnost zářivé rekombinace η v povrchové vrstvě se významně liší od hodnoty v objemu vzorku, zpravidla je u povrchu silnější rekombinace nezářivá.

Na základě možnosti excitovat vzorek postupně různými lasery, aniž by bylo třeba měnit nastavení optických drah, využívali jsme pro excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ nejen výše diskutovanou geometrii „na odraz,“ ale též geometrii „na průchod.“ V druhém zmíněném případě je příspěvek vrstvičky $(z, z + dz)$ k detekovanému počtu luminiscenčních fotonů

$$dN_{D2} = \frac{I(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E) \exp(-\alpha_E z) \alpha_E \eta(\omega_{EXC}, \omega_{LUMI}) G (1 - R_L) \exp[-\alpha_L (d - z)] dz \quad (1.8)$$

Integrací dostaneme

$$N_{D2} = \frac{\eta GI(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E)(1 - R_L) \frac{\alpha_E}{\alpha_E - \alpha_L} [\exp(-\alpha_L d) - \exp(-\alpha_E d)]. \quad (1.9)$$

V limitě zanedbatelné absorpce luminiscenčního záření dostaneme stejný výraz jako pro geometrii na odraz. V případě $\alpha_L \rightarrow \alpha_E$ pak

$$N_{D2}(\alpha_L \rightarrow \alpha_E) \rightarrow \frac{\eta GI(0)}{\hbar\omega_{EXC}} (1 - R_E)(1 - R_L) \alpha_E d \exp(-\alpha_E d). \quad (1.10)$$

Spektra luminiscence uváděná v práci byla vždy korigována na spektrální citlivost spektrometru v použité konfiguraci, ale žádné opravy na absorpci luminiscenčního záření prováděny nebyly. Spektra proto obecně nepředstavují spektrální závislosti $\eta(\omega_{LUMI}, \omega_{EXC})$. Účinnost η je obvykle silně teplotně závislá. Tepelné zhášení luminiscence je způsobeno tepelnou excitací, při které částice obdrží tepelnou energii z rezervoáru a opustí hladinu defektu ještě před zářivou rekombinací. Proto lze nejvíce údajů získat z měření nízkoteplotní luminiscence. Teplotní závislosti mohou poskytnout informace o aktivačních energiích pro tepelné vyprazdňování jednotlivých hladin. V zásadě lze hlavní rekombinační mechanismy v polovodičích rozdělit do následujících skupin:

1. pás - pás; Rekombinace díry ve valenčním pásu h^+ a elektronu ve vodivostním pásu e^- . Při běžné intenzitě excitace není v CdTe odpovídající záření pozorováno a nebudeme se jím zabývat.
2. excitonové; Rekombinace volných excitonů nebo excitonů vázaných na příměsích.
3. $(e^-, A^0)/(h^+, D^0)$; Přechod mezi hladinou v zakázaném pásu a valenčním nebo vodivostním pásem.
4. Přechody mezi hladinami v zakázaném pásu, například (A^0, D^0) .

V důsledku elektron-fononové vazby jsou pozorovány vedle základních čar i fononové repliky, z nichž nejsilnější jsou v CdTe hlavně repliky způsobené podélnými optickými fonony (LO).

1.4.2. Excitony

V materiálu CdTe se podobně jako v jiných polovodičích tvoří Wannierovy excitony. Exciton je tvořen párem elektron-díra a jeho kvantový popis jde nad rámec jedno-částicových popisů. Kvantová mechanika řeší zmíněný případ stejně jako atom vodíku, pouze s modifikací uvažující efektivní redukované hmotnosti částic m_0 pro vodík a m_r pro exciton a relativní elektrickou permitivitu materiálu ε_r . Pro n -tý excitonový orbital obdržíme vztah pro energii excitonu $E_{X(n)}$, kde $Ry(H) = 13,6eV$ odpovídá základnímu vodíkovému stavu:

$$E_{X(n)} = \frac{m_r}{m_0 \varepsilon_r} \frac{1}{n^2} Ry(H), \quad m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \quad (1.11)$$

Poloměr excitonu, tj. vzdálenost elektronu a díry, vychází na několik mřížkových konstant. Exciton může vzniknout dvěma způsoby, a to buď přímo anebo nepřímo. V prvním případě elektron zachytí energii ve formě fotonu, která přímo odpovídá energii excitonu. V druhém případě fotony generují elektrony a díry v pásech, které se následně na sebe navážou a za předání malého množství energie krystalu vytvoří exciton. Energie excitonů je dána vazební složkou, která vychází z coulombické interakce mezi částicemi. Záření spojené s excitony lze dále dělit podle situace, ve které se rekombinující exciton nachází:

1. Volný exciton;
2. Exciton vázaný na neutrálním akceptoru A^0 nebo neutrálním donoru D^0 ;
3. Exciton vázaný na ionizovaném akceptoru A^- nebo donoru D^+ ;
4. Exciton vázaný na izo-elektronových příměsích.

Luminiscence volného excitonu (FX) není pozorována ve spektru objemových krystalů CdTe jako klasická luminiscenční čára, nýbrž jako spektrální zářez. Příčinou uvedené skutečnosti je silná reabsorpce na volných excitonech. K vysvětlení záření FX se používá model excitonového polaritonu. Krystalem se šíří vázaný stav excitonu a fotonu. V důsledku reabsorpce na volných excitonech roste praktický význam fononové repliky volného excitonu (FX-LO).

FX-LO je významnou spektrální čarou při posuzování kvality krystalu. Umožňuje v dostatečně kvalitních krystalech i kvantitativní určení množství některých defektů na základě luminiscence excitonů vázaných na daných defektech. Ve zmíněných případech FX-LO čára slouží jako kalibrační hodnota intenzit

excitonových čar, [Zimmermann90, Horodysky05]. Tvar popisované čáry je dán dvěma faktory. Prvním faktorem je Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení kinetické energie, FX je volně se pohybující částice. Druhým faktorem ovlivňujícím tvar čáry je zákon zachování hybnosti systému exciton, foton a fonon. V naměřeném spektru mohou být pozorovány i fononové repliky vyšších řádů: FX-nLO.

Luminiscenční čáry spojené s excitony vázanými na příměsi a defekty jsou souhrnně označovány jako spektrální čáry vázaných excitonů (bound excitons BX) a bývají často nejintenzivnějšími čarami. Excitony vázané na neutrální akceptory budeme označovat (A^0, X), excitony vázané na neutrální donory (D^0, X) a excitony vázané na ionizované donory (D^+, X). Luminiscence excitonu vázaného na ionizovaném akceptoru by se v CdTe neměla objevit, protože poměr efektivních hmot elektronu a těžké díry je příliš malý $\frac{m_e}{m_{hh}} \approx 0,14 < 0,43$, viz [Pelant06, str. 230].

Relativně velká intenzita čar vázaných excitonů souvisí s velkým poloměrem Wannierova excitonu, kdy velký poloměr znamená i velký záchytný průřez na mřížkových poruchách jako jsou příměsi. Ačkoli po zachycení excitonu na neutrálním donoru či akceptoru jsou v oblasti excitonu ve hře tři částice: $h^+h^+e^-$ (A^0, X) nebo $h^+e^-e^-$ (D^0, X), obří síla oscilátoru preferuje radiační rekombinaci před Augerovou. To znamená, že poměrně velký objem v okolí příměsi se podílí na zářivé rekombinaci excitonu na dané příměsi, a proto je pravděpodobnost zářivého přechodu velmi velká. Protože exciton zachycený na defektu nemá kinetickou energii, odpadá rozšíření spojené s Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením kinetické energie. Čáry ve spektru jsou proto velmi úzké. Úzké jsou i spektrální čáry fononových replik (A^0, X) -nLO nebo (D^0, X) -nLO. Poloha příslušných čar ve spektru PL, čili energie fotonů z rekombinace příslušných excitonů, je dána chemickou podstatou zúčastněných defektů. Identifikací jednotlivých čar se zabývají autoři článků [Molva84b, Francou90]. Energii fotonů čar $\hbar\omega_{LUMI}(BX)$ lze jednoduše zapsat:

$$\hbar\omega_{LUMI}(BX) = E_G - E_X - E_B, \quad (1.12)$$

kde E_B je energie zachycení excitonu na příměsi. Diskutovaná energie je charakteristická pro každý typ příměsi, a to i v případě, když jsou velmi podobné. Čáry se do spekter zapisují třeba v případě mědi CuX. Při identifikaci je však třeba

dávat pozor a odlišovat vazební energii excitonu od vazební energie elektronu nebo díry.

Exciton vázaný na izo-elektronových příměsích má řadu vlastností společných s (A^0, X) a (D^0, X) . Izo-elektronovou příměsí rozumíme atom ze stejné skupiny periodické tabulky, čili se stejným počtem valenčních elektronů. Zachycení v daném případě probíhá přes rozdílnou elektronegativitu příměsí a nahrazeného atomu. Elektronegativita způsobí, že se na příměsí může zachytit e^- nebo h^+ podle rozdílu elektronegativit. Druhá část excitonu se pak zachytí coulombickou silou. Od (A^0, X) a (D^0, X) se (I, X) liší tím, že jsou na příměsí zachyceny jen dvě částice, odpadá tudíž Augerova nezářivá rekombinace [Pelant06, str. 246].

Další luminiscenční kanály rekombinace vázaných excitonů jsou přechody označované TET "two electron transition" a THT "two hole transition" pozorovatelné v dostatečně kvalitních krystalech. Popsané procesy ukážeme na excitonu vázaném na akceptor. Exciton se váže na nábojový stav A^0 , kdy je hladina akceptoru v zakázaném pásu neobsazená elektronem, tedy je obsazená dírou. Necht' je daná díra ve svém základním stavu $(A^0)_1$. Rekombinaci excitonu vázaného na základní stav díry s vyzářením na hlavní čáře vázaného excitonu (PBX „principal bound exciton“) můžeme popsat jako

$$(e^- h^+)_{exc} + (A^0)_1 \rightarrow (\hbar\omega)_{PBX} + (A^0)_1. \quad (1.13)$$

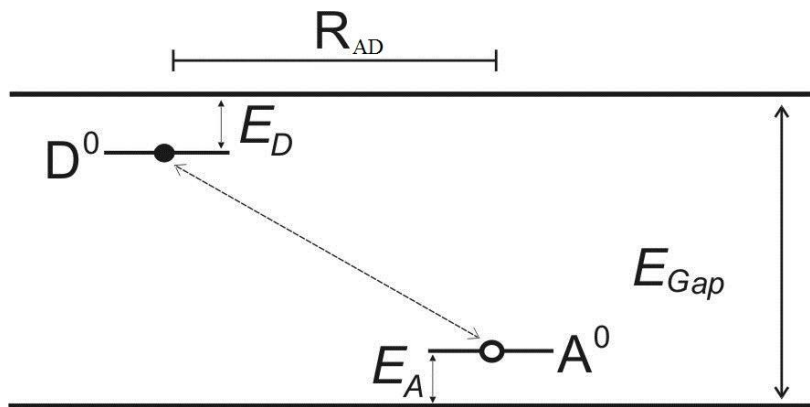
Stav akceptoru $(A^0)_1$ je před a po rekombinaci excitonu stejný. Při rekombinaci excitonu za vzniku „THT“ čáry je část energie uvolněná při rekombinaci excitonu předána díře na akceptoru, čímž je díra vybuzena do vyššího stavu vázaného na akceptor $(A^0)_n$, $n=2, 3, \dots$. Proces můžeme popsat rovnicí

$$(e^- h^+)_{exc} + (A^0)_1 \rightarrow (\hbar\omega)_{THTn} + (A^0)_n, \quad \hbar\omega_{PBX} - \hbar\omega_{THTn} = A_1^0 - A_n^0, \quad (1.14)$$

kde A_n^0 je energie n-tého stavu díry vázané na akceptor, odečítaná od vrcholu valenčního pásu, tedy $A_1^0 > A_n^0$. Podobně při rekombinaci za vzniku čáry TET je část energie excitonu předána po excitaci elektronu na donoru a zbytek je vyzářen jako $(\hbar\omega)_{TETn}$. Spektrální polohy sledovaných čar vycházejí z chemické povahy příměsí. Ve spektroskopii velmi kvalitních krystalů mají význam zejména pro odlišení příměsí, které mají velmi podobnou polohu hlavní excitonové čáry, ale mohou se lišit právě v poloze THT nebo TET čar.

1.4.3. Páry donor-akceptor

Zářivá rekombinace donor-akceptorového páru (DAP) je optický přechod mezi dvěma hladinami v zakázaném pásu, viz **obr. 1.7**, který lze vyjádřit jednoduchým diagramem: $D^0 + A^0 \rightarrow D^+ + A^- + \hbar\omega$. Na výsledném záření se tudíž projeví chemické vlastnosti obou aktérů A^0 i D^0 a je těžké zpětně odlišit konkrétní příspěvky od jednotlivých chemických vlastností obou prvků. Na rozdíl od excitonu, který je elektricky neutrální stejně jako vzniklý foton, musíme u DAP počítat s coulombickou silou mezi vzniklým párem D^+A^- .



Obr. 1.7 Znárodnění přechodu v případě DAP, v obrázku není zanesen coulombický člen.

Další člen, který se ve výrazu pro energii emitovaných fotonů uvažuje, je dán překryvem vlnových funkcí $J(R)$. Zmíněný efekt se však často zanedbává, protože je významný pouze pro blízké páry [Kisker83], které se na luminiscenci podílejí nikoli v maximu pásu, ale u jeho vysokoenergetického okraje. Energie emitovaného fotonu je dána vztahem

$$\hbar\omega_{LUMI}(DAP) = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{AD}} + J(R_{AD}). \quad (1.15)$$

E_A/E_D je vazebná energie díry na akceptoru, respektive elektronu na donoru, e je elementární náboj $1,602 \cdot 10^{-19}$ C. E_G je šířka zakázaného pásu, ϵ je elektrická permitivita (obojí je uvedeno v **tab. 1.1**), R_{AD} je vzdálenost mezi donorem a akceptorem. Energetickými stavy DAP se zabývá článek [Williams60]. Luminiscencí DAP stejně jako excitonů se budeme více zabývat ve třetí kapitole, kde jsou i uvedeny polohy hladin některých akceptorů.

Všimněme si vlivu coulombické interakce, která je závislá na vzdálenosti R_{AD} . Při PL dochází k rekombinaci mezi donory a akceptory v různých vzdálenostech. Proto i coulombický člen je různý. Na druhou stranu máme krystalovou mřížku, ve které možnosti velikosti R_{AD} jsou diskrétní, což předurčuje i diskrétnost hodnot coulombického členu. Jsou materiály, na kterých při PL byla diskrétnost coulombických členů pozorována, nicméně podle publikovaných výsledků, materiál CdTe mezi ně nepatří. Jednotlivé čáry, lišící se právě v coulombickém členu, jsou ve spektru v překryvu a vytváří široký asymetrický pás. Podle rovnice (1.14) jsou na horním energetickém okraji blízké páry se silnou interakcí. Jejich luminiscence je slabá, protože v krystalu je jen málo takto blízkých párů. Dolní energetický okraj je tvořen zářením vzdálených párů, které mají spektrálně PL čáry blíže k sobě, překryv čar je zde větší, a proto zde také pozorujeme i maximum pásu. Nicméně s rostoucí vzdáleností párů klesá pravděpodobnost rekombinace mezi nimi, a s tím klesá i intenzita čar.

Pro DAP v CdTe je obvyklé, že je ve spektru pozorovaná řada fononových replik. Pro označení luminiscenčních pásů se proto používá terminologie "zero phonon line" pás bez fononu (ZPL) pro původní pás a nLO pro fononové repliky, kde n je množství vyzářených fononů.

1.4.4. Ostatní zářivé kanály

Nejdůležitějšími zářivými kanály v polovodičích jsou již zmíněné excitonové kanály a DAP. Ve spektru jsou však pozorovány i jiné spektrální čáry, většinou v závislosti na čistotě a kvalitě krystalu. Možným zářivým kanálem je přechod mezi hladinou v zakázaném pásu a vodivostním pásem, např. $e^- + A^0 \rightarrow A^- + \hbar\omega_{LUMI}$ nebo rekombinace díry ve valenčním pásu s elektronem na donoru $h^+ + D^0 \rightarrow D^+ + \hbar\omega_{LUMI}$. Poloha maxima luminiscence spojené s přechody typu pás – vodíku-podobná mělká příměs je v jednoduchém modelu přibližně dána vztahem [Eagles60]

$$\hbar\omega_{LUMI}^{MAX} \approx E_G(T) - E_A + \frac{1}{2}k_B T. \quad (1.16)$$

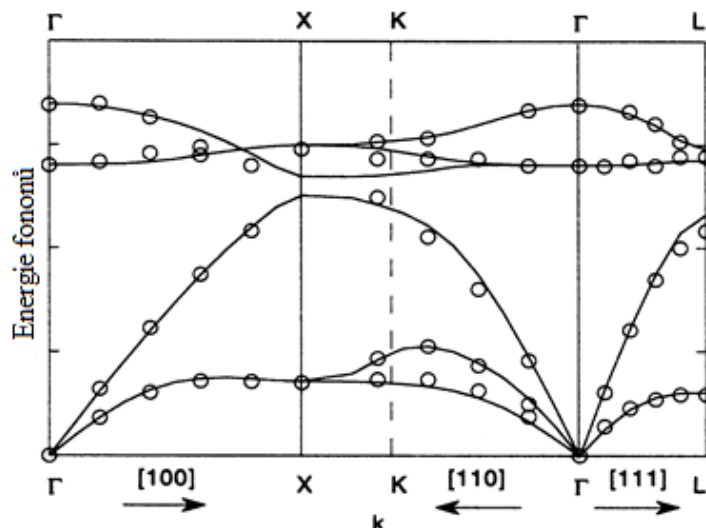
Protože částice ve valenčním nebo vodivostním pásu mají i kinetickou energii, jsou spektrální čáry daných přechodů rozšířené v důsledku Maxwelllova-Boltzmannova rozdělení energie. Popsané pásy se často částečně překrývají s pásy rekombinace v DAP, v případě správného určení čáry a se znalostí velikosti

zakázaného pásu dostaneme velikost vazebné energie E_A nebo E_D příslušné částice na příslušné příměsi. Mezi další typy záření patří také přechody mezi vnitřními hladinami příměsových atomů (resp. iontů).

1.4.5. Vliv elektron-fononové interakce na PL

Fonony jsou kvazičástice popisující kmity krystalové mřížky výchylkami atomů (iontů) z rovnovážných poloh krystalové mříže. Prostorovou a časovou závislost výchylek lze rozložit na součet rovinných vln. Silové působení mezi atomy je závislé na jejich vzdálenosti a určuje závislosti frekvence kmitů na vlnovém vektoru, tedy disperzní relace $\omega(\vec{k})$. V případě dokonalého krystalu se dvěma atomy v primitivní buňce (případ CdTe) dostáváme pro jeden vlnový vektor \vec{k} 6 možných frekvencí. Některé z nich mohou být stejné (degenerované), zvláště v případě, že směr \vec{k} leží ve směru význačné symetrie. Větve s $\omega(\vec{k} \rightarrow 0) \rightarrow 0$ nazýváme akustické a vyznačují se v limitě téměř shodným pohybem obou atomů v primitivní buňce. V opačném případě pohybu atomů v protifázi mluvíme o optických kmitech. Pokud vektor \vec{k} směřuje podél symetricky význačného směru, lze kmity rozdělit na podélné (longitudinální), kdy výchylky atomů nastávají ve směru \vec{k} , a příčné (transverzální) s kmitáním kolmým na směr \vec{k} . Energie fononů v závislosti na vektoru \vec{k} je zobrazená na **obr. 1.8**.

Kmity mříže ovlivňují energii elektronu ve vodivostním pásu a díry ve valenčním pásu. Kmity mříže jsou spojeny s lokální deformací mříže (včetně mřížové konstanty) a disperze energie elektronu $E(\vec{k})$ se při deformaci (včetně objemové) poněkud mění. Změna energie je popisována parametry zvanými deformační potenciály. Vliv homogenní změny mřížkové konstanty (např. hydrostatickým tlakem) na energii elektronu (díry) je popsán objemovým deformačním potenciálem. Deformační potenciál je účinný i v krystalech s jedním typem atomů. Další mechanismy ovlivnění energie elektronu (díry) souvisí s vytvořením elektrického pole při kmitech mříže. V krystalech bez středu symetrie (CdTe) je při deformaci indukováno makroskopické elektrické pole piezoelektrickým jevem.



Obr. 1.8 Disperze fononů v CdTe. Největší energii 21 meV mají longitudinální optické fonony ve středu Brillouinovy zóny.

V případě elektron-fononové interakce však nemůžeme počítat pouze se silami spojenými přímo s mřížkou, ale i s elektrickými silami působícími na nabitě částice. V nejjednodušším modelu při použití normálních souřadnic Q dostaneme vztah pro energii elektron-fononové interakce, která je důležitá zejména pro interakci elektronu s dlouhovlnnými optickými kmity. V polárním krystalu CdTe je nejvýznamnějším faktorem Fröhlichův mechanismus, kdy především dlouhovlnné longitudinální optické fonony vytvářejí oscilující elektrickou polarizaci, tj. elektrické pole působící na nosiče náboje v pásech.

Dosud jsme uvažovali fonony a elektron-fononovou interakci v ideálním krystalu. Defekty (příměsi, vakance intersticiály) ovlivňují energetické spektrum fononů. Základní možnosti jsou dvě, a to:

- defekt ovlivní amplitudu kmitů mříže ve svém okolí a kmitání probíhá na frekvenci dovolené i v dokonalém krystalu – rezonanční módy;
- okolí defektu kmitá s frekvencí, která není vlastní krystalu, a frekvencí kmitají jen atomy v okolí defektu – lokální módy; příslušné frekvence mohou být vyšší než optické módy (typické pro „lehké“ příměsi) nebo mohou být v pásu mezi frekvencemi akustickými a optickými.

K defektu může být vázán elektron nebo díra, případně se defekt může nacházet v různých nábojových stavech. I v rámci jednoho nábojového stavu se elektron (díra) může nacházet v různých energetických stavech. Obojí ovlivňuje silové interakce v okolí defektu, což znamená, že rovnovážné polohy závisí na elektronové konfiguraci a naopak konfigurace atomů ovlivňuje energii daného

elektronového stavu. V krystalu se potvrzuje Franckův – Condonův princip, který určuje, že optické elektronové procesy (absorpce / emise fotonu) probíhají mnohem rychleji než změny kmitavého stavu defektu (emise / absorpce fononu). Elektron – fononová interakce v rámci defektu je fenomenologicky popsána Huangovým–Rhysovým faktorem, který je možno stanovit experimentálně z tvaru absorpčního (luminiscenčního) spektra, které je tvořeno fononovými replikami nul-fononové čáry (ZPL). Počet pozorovatelných replik a jejich intenzita se liší, protože závisí na elektron-fononové interakci jednotlivých defektů. Huangův-Rhysův faktor S popisuje intenzitu luminiscence pro jednotlivé fononové repliky. Intenzity jednotlivých LO replik $I(n)$ splňují Poissonovo rozdělení

$$I(n) = I_{norm} e^{-S} \frac{S^n}{n!}, \quad (1.17)$$

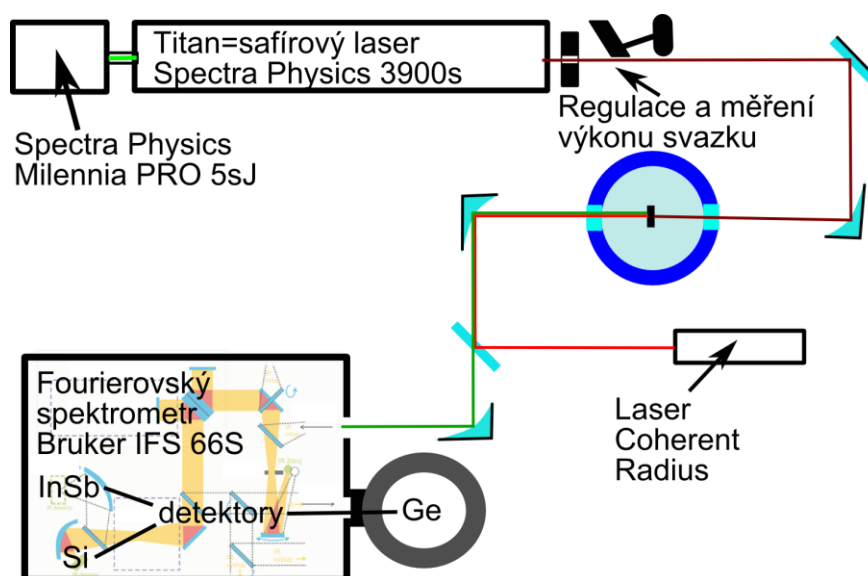
ve kterém n představuje pořadí replik a určuje, pro kolikátou repliku určujeme intenzitu, I_{norm} je jednotka velikosti. Faktor S nám bez použití výpočtů řekne, kolikátá replika bude nejintenzivnější, protože neplatí, že je vždy nejintenzivnější ZPL. Bližší vysvětlení lze nalézt v knize [Pelant06, str. 147]. Excitony mají S velmi malé, menší než 1, tj. podobně jako DAP, kde jsou mělké donory i akceptory. Označení „mělké“ znamená, že jde o případ pouze s jedním elektronem, respektive dírou, a že příslušná energetická hladina leží u okraje zakázaného pásu. Naproti tomu defekty, které svítí ve spektru na nižších energiích, odpovídají hladinám hluboko v zakázaném pásu, obvykle mají S větší a tvoří série s mnoha replikami. V případě Huangova-Rhysova faktoru s hodnotou větší než 2 se jednotlivé LO repliky silně překrývají, popřípadě luminiscence krajních replik není pozorovatelná. V případech velkého S již nejsou jednotlivé repliky rozlišitelné a je obtížné určit polohu ZPL.

2. Experiment

2.1. Fotoluminiscenční aparatura

Schéma zapojení aparatury pro měření luminiscence je uvedeno na **obr. 2.1**. Základními součástmi používané aparatury pro měření spekter nízkoteplotní luminiscence jsou:

- laserový zdroj excitačního záření,
- optický heliový kryostat,
- spektrometr pro spektrální analýzu luminiscenčního záření.



Obr. 2.1 Schéma aparatury na měření fotoluminiscence.

2.1.1. Excitace

Pro excitaci PL na CdTe jsme užívali následující kontinuálně pracující lasery:

1. Polovodičový laser Coherent Radius emituje na pevné vlnové délce 638 nm $\hbar\omega_{EXC} = 1,943$ eV o výkonu 25 mW. Intenzitu lze snižovat šedými filtry. Používáme jej pro měření spekter $\hbar\omega_{EXC} > E_G$; fotony laseru mají větší energii než zakázaný pás, a proto generují pár elektron-díra ve valenčním a vodivostním pásu.
2. Laditelný titan-safírový laser Spectra Physics 3900s, $\hbar\omega_{EXC} = 1,24 - 1,77$ eV (1000 nm – 700 nm). Pro optické čerpání je použito záření z laseru Spectra Physics Millennia PRO 5sJ, který dodává zelený svazek vlnové délky 532 nm o maximálním výkonu 5 W. Ladění Ti-safírového laseru je realizováno natáčením Lyottova filtru

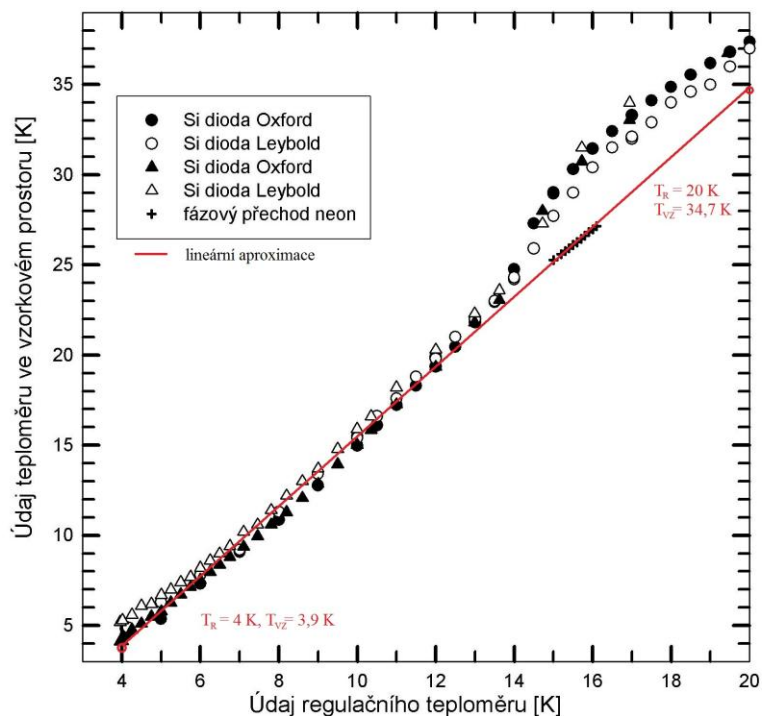
v rezonátoru laseru. Podle údajů výrobce je spektrální šířka menší než 40 GHz (0,16 meV). Výstupní výkon závisí na požadované vlnové délce vystupujícího záření, tj. nejen na nastavení laseru, ale i na stavu zrcátek v rezonátoru (doby od jejich čištění). Maximálního výkonu 1 W se dosahuje kolem energie fotonů 1,57 eV. Výkon lze regulovat velikostí optického buzení na vstupu a optickým atenuátorem Newport M-935-5-OPT za výstupem. Výkon svazku lze měřit termočlávkovou měrkou Ophir 12A-SH-V1. Z Ti-safírového laseru vychází nejen žádoucí záření požadované vlnové délky, ale i mnohem slabší parazitní záření, které je možno dosti účinně potlačit prostorovým filtrem (otvor \varnothing 1 mm), případně vhodným spektrálním filtrem.

2.1.2. Kryostat

Vzorky při experimentu byly umístěny do heliového průtokového kryostatu, a to buď zařízení Leybold VSK 3-300 nebo Oxford Instruments OPTISTAT. Oba zmíněné kryostaty mají 4 okénka pro optické experimenty a topení. Kryostat VSK 3-300 je přibližně 35 let starý a při měření se u něj projevily problémy se stabilitou teploty. Proto byl v průběhu prací nahrazen novým OPTISTATEm. V obou kryostatech je vzorek umístěn ve vzorkovém prostoru, který lze napustit plynným heliem, které při měření zajišťuje tepelný kontakt se stěnami. Vakuum pro tepelnou izolaci v kryostatech je čerpáno turbo-molekulární vývěvou předčerpávanou rotační vývěvou. Chladicí helium po průchodu systémem kryostatu je čerpáno rotační vývěvou. Regulací výkonu topení a přítoku helia u kryostatu je možné regulovat teplotu a měřit spektra při různých teplotách. Průtok helia je regulován jednak jehlovým ventilem na vstupu přepouštěče kapalného helia, jednak ventilem v okruhu odsávaného plynu. Ovládání příkonu topení v kryostatu OPTISTAT se provádí pomocí Temperature Controller ITC503 (Oxford Instruments).

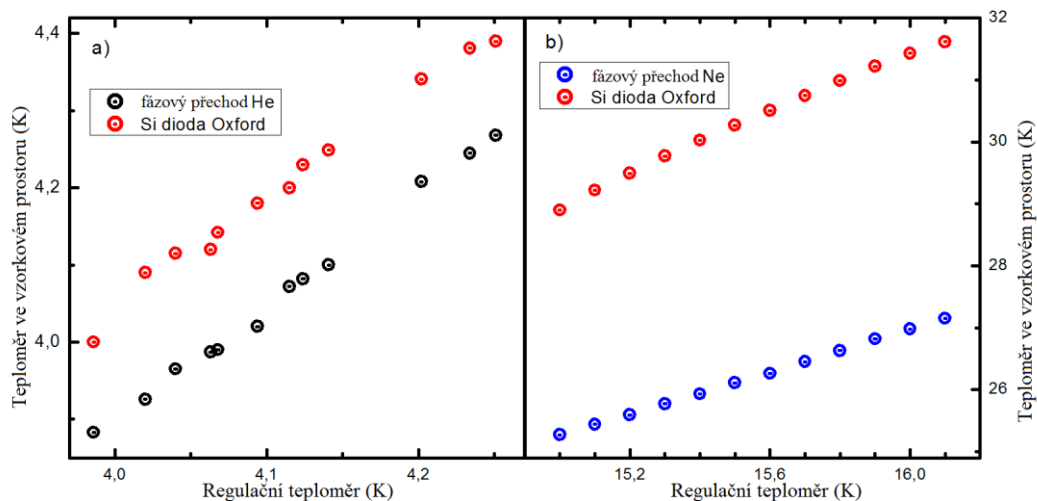
Teploměr určený pro řízení teploty je umístěn nepřístupně ve stěně kryostatu spolu s topením a chladicím systémem. V kryostatu OPTISTAT je to rezistor RhFe. Přístroj ITC503 poskytuje jako výstup přímo teplotu, kalibrace teploměru je v paměti. Ukázalo se, že údaj regulačního teploměru nesouhlasí s údaji teploměru umístěného ve vzorkovém prostoru. Ve vzorkovém prostoru jsme umístili křemíkovou diodu Oxford Instruments typ T1-104 s kalibrací uloženou v paměti ITC výrobcem a křemíkovou diodu Leybold -typ D, pro kterou byla dodána kalibrační

tabulka napětí při proudu 10 μA . Údaje obou diod se příliš nelišily. Největší rozdíl mezi údaji diod a regulačním teploměrem nastával při údajích regulačního teploměru 22 K, kdy „vzorkové“ teploměry udávaly hodnotu 37 K, tj. o 15 K větší, viz **obr. 2.2**. S rostoucí teplotou se rozdíl zmenšoval: u 80 K činil 5 K a 1 K při pokojové teplotě.



Obr. 2.2 Údaje teploměru ve vzorkovém prostoru kryostatu OPTISTAT v závislosti na údajích regulačního teploměru. Prázdné trojúhelníky odpovídají diodě Leybold umístěné v optické dráze v obvyklém místě vzorku. Ostatní body odpovídají poloze teploměru při vloženém vzorku, tedy nad vzorkem mimo optickou dráhu. Časový odstup mezi měřeními vyznačenými kroužky a trojúhelníky zhruba 1 rok.

Údaje teploměru jsme testovali na fázovém přechodu plyn – kapalina pro helium a neon. Vzorkový prostor byl napuštěn plynem v intervalu zvoleného tlaku a regulací teploty byl nastaven stav, kdy se hladina zkapalněného plynu nacházela stabilně nad vodorovným průměrem optického okna. Z diagramu tlak – teplota fázového přechodu byla určena teplota ve vzorkovém prostoru a porovnání s údajem diody jsou na **obr. 2.3**. Teplotní měření v kryostatu Leybold VSK nebyla nijak korigována, naproti tomu hodnoty teploty z regulačního teploměru v OPTISTATU byly lineárně aproximovány podle vztahu mezi teplotou vzorku a údajem regulačního teploměru tak, aby byly respektovány fázové přechody He a Ne, **obr. 2. 2** a **3**. Pro interval údajů regulačního teploměru mezi 4K a 20K lze použít $T_{vz} = 1,925 T_{Reg} - 3,8$. Při vyšších teplotách byl užíván údaj křemíkové diody.



Obr. 2.3. Srovnání regulačního teploměru a diody ve vzorkovém prostoru kryostatu OPTISTAT s hodnotami odpovídajícími fázovému přechodu helia a neonu.

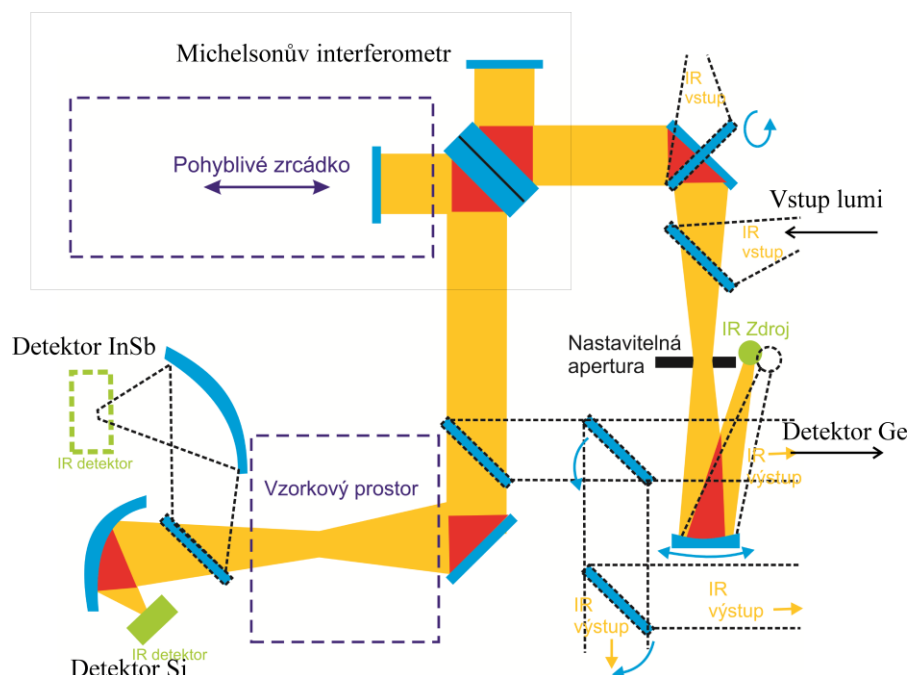
2.1.3. Spektrální analýza luminiscenčního záření

Luminiscenční záření bylo spektrálně analyzováno fourierovským spektrometrem IFS 66S (firma Bruker). Jedná se o spektrometr s klasickým Michelsonovým interferometrem, jedno zrcátko je pevné a druhé pohyblivé, viz **obr. 2.4**. Dráhový rozdíl v ramenech interferometru je měřen pomocí interference červeného paprsku He-Ne laseru. Spektrální rozsah přístroje je omezen na energii fotonu menší než 1,9 eV bez ohledu na použité detektory. Spektrometr je provozován v režimu rychlého skenování, tj. pohyblivé zrcátko interferometru se pohybuje spojitě. Vstupující monochromatické vlně tak odpovídá střídavý elektrický signál z detektoru, jehož frekvence je přímo úměrná frekvenci (vlnočtu) vstupujícího záření a rychlosti pohybu zrcátka. Z důvodu optimalizace poměru signál / šum a doby měření je vhodná nejvyšší rychlost zrcátka, kterou časové konstanty detektoru se zesilovači dovolují. Při nulovém dráhovém rozdílu v obou ramenech všechny vlny interferují konstruktivně; pro polychromatický vstup elektrický signál dosahuje maxima. Od zmíněného bodu je počítán dráhový rozdíl.

Principem fourierovské spektroskopie je spojení výkonového spektra s časovou korelační funkcí přes Fourierovu transformaci. Korelační funkci analyzovaného záření měříme jako interferogram (tj. střídavou složku závislosti signálu detektoru $I(\delta)$ na dráhovém rozdílu mezi rameny interferometru δ) a Fourierovou transformací (přesněji vysčítáním Fourierových řad) je následně

spočteno výkonové spektrum. Krok v digitalizaci interferogramu označme

$$\Delta = |\delta_J - \delta_{J+1}|.$$



Obr. 2.4. Schéma fourierovského spektrometru Bruker IFS 66S. Při měření spekter luminiscence je IR zdroj vypnut. Detektory Si a chlazený detektor InSb jsou umístěny v detektorovém prostoru spektrometru; chlazený detektor Ge ve velkém dusíkovém kryostatu je umístěn vně.

Vyhodnocení reálného měření se musí vypořádat mimo jiné s konečným dráhovým rozdílem a nesymetrií skutečně změřeného interferogramu kolem nulového dráhového rozdílu (vedle žádoucích kosinových komponent Fourierova transformace dává i nežádoucí sinové). Konečný dráhový rozdíl (konečná Fourierova suma) má za následek omezení rozlišovací schopnosti a výskyt falešných struktur ve spočteném spektru. Daný jev je odstraňován tak, že data z okraje interferogramu jsou započtena s menší vahou, tj. interferogram je vynásoben funkcí s maximem pro nulový dráhový rozdíl, tzv. apodizační funkcí $A(\delta)$. Nesymetrie interferogramu může velmi podstatným způsobem pásy deformovat [Griffiths07]. Jedním ze způsobů nápravy je Mertzova metoda spočívající v použití fázové funkce $\varphi(\nu)$ závislé na vlnočtu ν a zjištěné z kratšího oboustranného interferogramu. Výpočet spektra $B(\nu)$ pak probíhá v následujících krocích: 1. zpracování dat z krátkého oboustranného interferogramu s dráhovými rozdíly od $-l \cdot \Delta$ do $l \cdot \Delta$, 2. výpočet fázové funkce s hrubším rozlišením, 3. interpolace fázové funkce, 4. zpracování úplného interferogramu:

$$B_1(v_k) = \sum_{j=-l}^l A(\delta_j) I(\delta_j) \exp(-2\pi i v_k \delta_j) = \operatorname{Re}\{B_1(v_k)\} + i \operatorname{Im}\{B_1(v_k)\} = |B_1(v_k)| \exp[i\varphi(v_k)],$$

$$\delta_j = j \cdot \Delta,$$

$$\varphi(v_k) = \arctan \frac{\operatorname{Im}\{B_1(v_k)\}}{\operatorname{Re}\{B_1(v_k)\}}, \quad (2.1)$$

interpolace $\{\varphi(v_k), \varphi(v_{k+1})\} \rightarrow \{\varphi(v_m), \dots, \varphi(v_{m+n})\}$,

$$B_2(v_m) = \sum_{J=0}^L A(\delta_J) I(\delta_J) \exp(-2\pi i v_m \delta_J) = \operatorname{Re}\{B_2(v_m)\} + i \operatorname{Im}\{B_2(v_m)\},$$

$$B(v_m) = \operatorname{Re}\{B_2(v_m)\} \cos \varphi(v_m) + \operatorname{Im}\{B_2(v_m)\} \sin \varphi(v_m).$$

Důvodem pro určení fázové funkce z krátkého oboustranného interferogramu je mechanická konstrukce interferometru. V našich měřeních zpravidla $L = 4l$. Krok ve vzorkování interferogramu musí být dostatečně malý, tj. $|\delta_j - \delta_{j+1}| \leq \frac{1}{2v_{MAX}}$, kde

v_{MAX} je maximální vlnčet vyskytující se ve spektru.

Ovládání spektrometru a následné výpočty zajišťuje počítačový program OPUS, verze 5. Při měření luminiscence byla typickou následující sestava:

1. *Dělič svazku* typu tenké vrstvy křemíku na substrátu CaF_2 (spektrální oblast 0,15 eV až 1,8 eV s optimální účinností u 0,8 eV).

2. *Detektory*:

- křemíková fotodioda (Si) při pokojové teplotě s detekčním intervalem 1,05 – 1,8 eV; vhodná rychlost zrcátka 6,33 mm/s;
- germaniová fotodioda (Ge) při teplotě kapalného dusíku s detekčním intervalem 0,7 – 1,4 eV umístěná vně spektrometru; vhodná rychlost zrcátka 2,37 mm/s;
- fotoodpor antimonid inditý (InSb) při teplotě kapalného dusíku s chlazeným skleněným oknem uvnitř kryostatu pro potlačení vlivu tepelného záření s detekčním intervalem 0,43 – 1,4 eV; vhodná rychlost zrcátka 6,33 mm/s.

3. *Spektrální citlivost a kalibrace*

Spektrální citlivost spektrometru je určena především:

- spektrální závislostí účinnosti děliče svazku v interferometru;
- propustností optických filtrů;
- spektrální a frekvenční závislostí detektorů, včetně frekvenční charakteristiky zesilovačů signálu detektoru.

Ve fourierovských spektrometrech běžného typu je vlnčet ve studovaném spektru porovnáván s vlnčtem záření, kterým je měřen fázový rozdíl mezi rameny interferometru. Ve spektrometru IFS 66s je to červené záření He-Ne laseru. Na rozdíl

od mřížkových spektrometrů, ve kterých je kalibrační křivka obvykle získána interpolací bodů získaných měření spekter kalibračních výbojek, je ve fourierovských spektrometrech použitého typu k dispozici jediný kalibrační parametr – „kalibrační“ vlnočet laseru ν_{KAL} . Spektrometr IFS 66s není vakuový, ale interferometr je vyplněn sušeným vzduchem s nízkým obsahem CO_2 . V interferometru se tedy porovnávají vlnočty $n(\nu_{VAK}) \cdot \nu_{VAK}$, kde $n(\nu_{VAK})$ je index lomu vzduchu při daném vlnočtu. Přístroj je primárně určen k měření spekter ve střední infračervené oblasti. Výrobce užívá ke stanovení ν_{KAL} čar rotačně vibračního spektra molekul CO v oblasti pásu kolem 2100 cm^{-1} . Vlnočet čáry CO ve vakuu označme ν_{CO} a příslušný index lomu vzduchu n_{CO} . Interferometr porovnává při kalibraci, kolik vln laseru se vejde do vlny CO , tedy poměr

$$p_{CO} = \frac{n_{HeNe} \nu_{HeNe}}{n_{CO} \nu_{CO}} = \frac{1}{\nu_{CO}} \cdot \nu_{KAL}. \quad (2.2)$$

Ve spektrometru je používán kalibrační vlnočet pro laser $\nu_{KAL} = 15798,16 \text{ cm}^{-1}$. Podobně při měření interferometr určuje poměr

$$p_\nu = \frac{n_{HeNe} \nu_{HeNe}}{n_\nu \nu} = \frac{n_{CO} \nu_{KAL}}{n_\nu \nu} \quad (2.3)$$

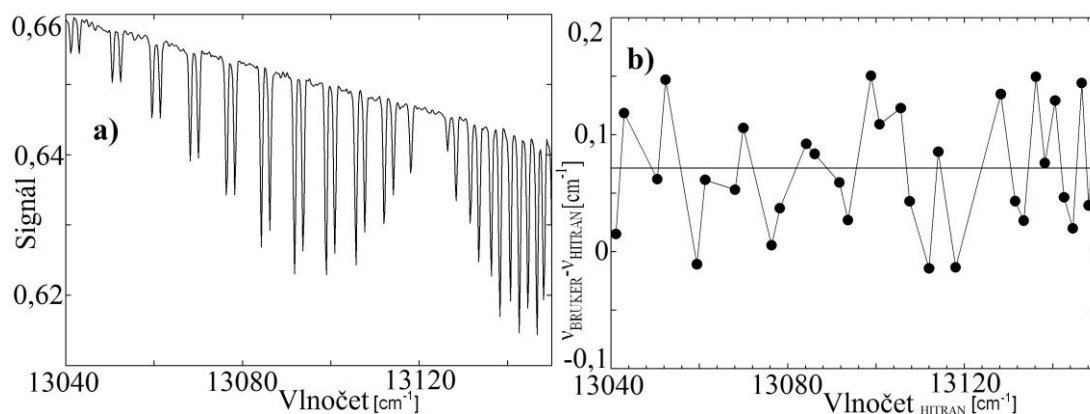
a na osu vlnočtů vynáší $\nu_{EXP} = \frac{1}{p_\nu} \nu_{KAL}$. Vlnočet ve vakuu ν se tedy liší od údaje na vlnočtové ose $\nu_{EXP} = \nu \cdot \frac{n_\nu}{n_{CO}}$. V našich měřeních v excitonové oblasti luminiscence

kolem 13000 cm^{-1} uijme pro index lomu vzduchu $1,000269$ a pro index lomu v oblasti 2100 cm^{-1} index $1,000265$. Pro poměr $\frac{\nu_{EXP}}{\nu} \approx 1,000004$ dostaneme rozdíl údajů pro vlnočty $\nu_{EXP} - \nu \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, což je hodnota řádově menší než používané spektrální rozlišení 1 cm^{-1} . Zdůrazněme, že ν označuje vlnočet ve vakuu a pro převod vlnočtu na energii fotonu je použitelný vztah

$$\hbar\omega = h \cdot c \cdot \nu \cong 1,239842 \cdot 10^{-4} \nu \text{ [eV, cm}^{-1}\text{]}. \quad (2.4)$$

Pro ověření kalibrace ve spektrální oblasti luminiscence excitonů v CdTe jsme použili měření absorpce molekul kyslíku O_2 ve vzduchu. Na **obr. 2.5a** je signál registrovaný spektrometrem od žárovky po průchodu dráhy $6,5 \text{ m}$ ve vzduchu s nominálním rozlišením $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Polohy absorpčních čar jsme porovnali s tabulkovými hodnotami pro nejsilnější čáry uvedenými v databázi HITRAN a

rozdíl mezi vlnočty získanými měřením ν_{BRUKER} a tabulkovými hodnotami pro vlnočty ve vakuu ν_{HITRAN} je na **obr. 2.5b**. Průměrná hodnota rozdílu je $0,07 \text{ cm}^{-1}$ a je v dobré shodě s výše uvedeným odhadem.



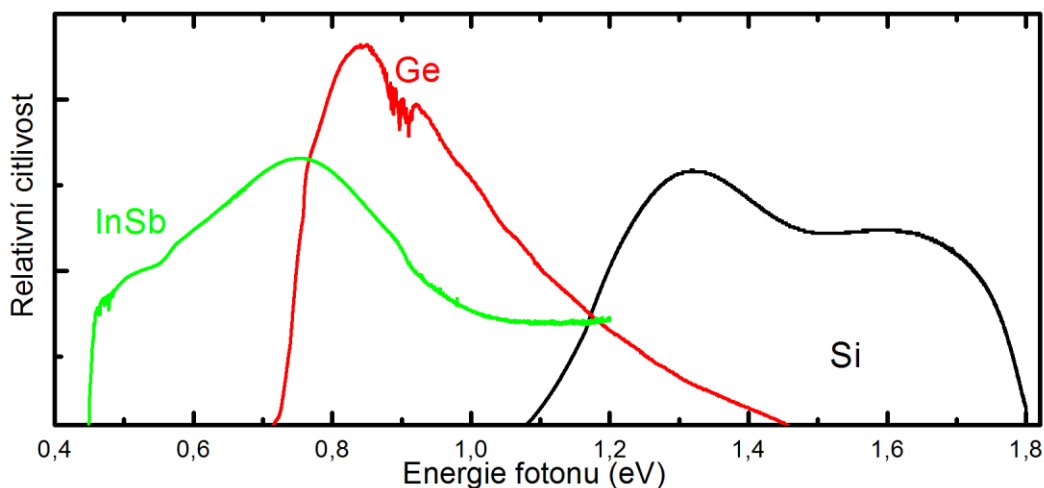
Obr. 2.5 a) Absorpční čáry molekul O_2 ve vzduchu, dráha svazku 6,5 m, nominální rozlišení $0,5 \text{ cm}^{-1}$. b) Rozdíl v poloze čar absorpce molekul O_2 změřených spektrometrem IFS66s a tabulkovými hodnotami.

Na **obr. 2.6** jsou vyneseny relativní průběhy citlivostí vztažené na fotonový tok (nikoli na intenzitu záření). Principiálním filtrem jsou okénka kryostatu, která jsou zhotovena z taveného křemene (infrared grade s minimální koncentrací OH skupin) s dobrou propustností nad $0,35 \text{ eV}$ (pod $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$). Okénka ZnSe, která jsou propustná dále do infračervené oblasti, byla k dispozici, ale nebyla využívána během měření. Pro potlačení rozptýleného laserového záření byly využívány:

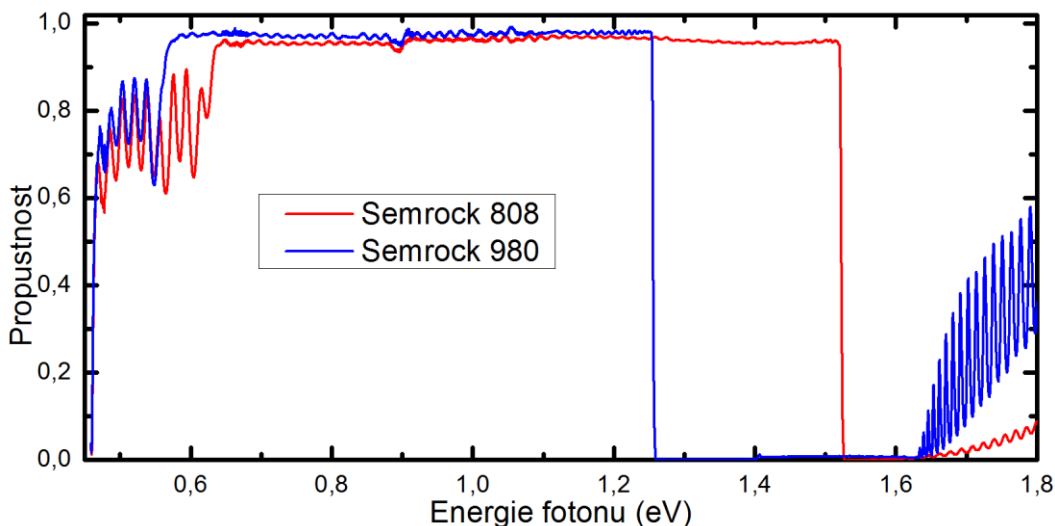
- barevný filtr RG 8 pro potlačení záření excitačního laseru Radius a pro potlačení záření He-Ne laseru z Michelsonova interferometru; používán pro detektor Si;
- interferenční filtry s velmi ostrou hranou propustnosti u 980 nm ($1,265 \text{ eV}$), 830 nm ($1,494 \text{ eV}$), 808 nm ($1,534 \text{ eV}$) a 785 nm ($1,579 \text{ eV}$). Filtry jsou typu „low pass“, tj. velmi účinně blokují záření o vlnových délkách kratších než je hrana a dobře propouštějí záření o delších λ . Protože se jedná o interferenční filtry, je spektrální obor zmíněného chování omezen. Pro naše experimenty jsou důležité interference propustnosti ve spektrální oblasti vzdálenější od hrany.

Spektrální citlivost spektrometru v uvedených konfiguracích byla proměřována pomocí dutinového zářiče (černého tělesa) Pegasus R 970 (firma Isotech – Isothermal Technology Ltd.), který byl při kalibraci umístěn ve stejném místě optického systému jako kryostat při měření luminiscence. Dutina byla vyhřátá na 1200 °C . Citlivosti detektorů jsou velmi rozdílné. Vysoce citlivá je chlazená germaniová dioda. Vzhledem k maximálnímu signálu při nulovém dráhovém rozdílu a omezenému dynamickému rozsahu detektorů není možno kalibrovat detektory při

stejném zářivém toku z černého tělesa. Zářivý tok byl regulován irisovou clonou a případně mřížkovou clonou v části optické dráhy, kde je svazek rovnoběžný (mezi dvěma parabolickými zrcadly). **Obr. 2.7** ukazuje spektrální propustnost filtrů Semrock, používaných k odfiltrování laserového záření před detektorem.



Obr. 2.6 Citlivosti detektorů vyrobených z křemíku, germania a antimonidu inditého. Spektra zahrnují omezení spojená se studeným skleněným filtrem v kryostatu s InSb a s barevným skleněným filtrem RG8 umístěným v ohnisku vzorkového prostoru při měření s křemíkovou diodou. Protože se citlivostí řádově liší, byly vynásobeny tak, aby byly normovány v překryvové oblasti.



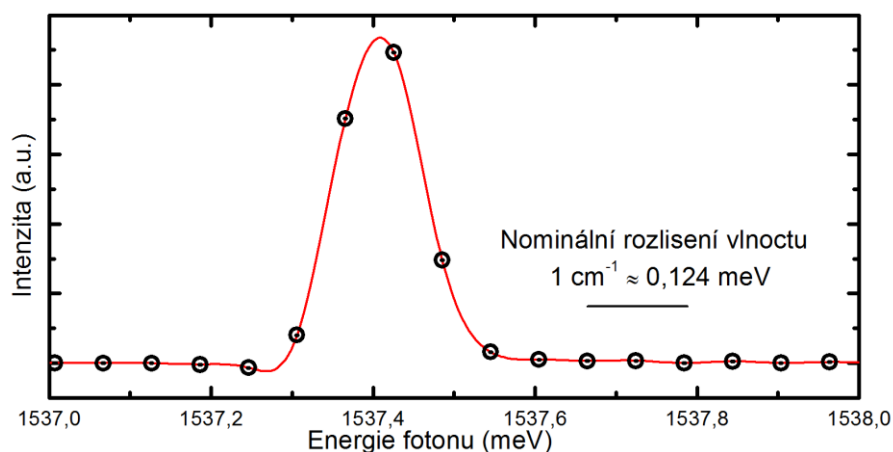
Obr. 2.7 Spektrální závislost propustnosti interferenčních filtrů Semrock 808 nm (červeně) a Semrock 980 nm (modře).

Rozlišení

Za rozlišení považujeme změřenou šířku spektrálně velmi úzké čáry. V případě dobře seřízeného interferometru jsou hlavními faktory určujícími spektrální rozlišení fourierovského spektrometru:

- maximální rozdíl optických drah v ramenech interferometru;
- apodizační funkce používaná pro potlačení vedlejších falešných pásů;
- rozměr zdroje záření.

První dva faktory jsou v režii programu řídicího spektrometr. Při kruhové symetrii zdroje záření o poloměru R a vlnočtu ν_0 je pro malé zdroje rozšíření (vyjádřené ve vlnočtech) způsobené rozměrem zdroje $\Delta\nu = \nu_0 \frac{R^2}{2f^2}$, které je úměrné „základnímu“ vlnočtu ν_0 . Pro oblast excitonové emise v CdTe těsně pod $\nu_0 = 13000 \text{ cm}^{-1}$ a rozlišení $\Delta\nu_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$ (0,124 meV) dostáváme při ohniskové vzdálenosti $f = 150 \text{ mm}$ maximálně přípustný poloměr 1,8 mm. Uvedený požadavek je v případě emise z plochy o průměru menším než 1 mm ozářené fokusovaným laserem splněn s velkou rezervou. Na **obr. 2.8** je spektrum rozptýleného záření laseru změřené a spočtené stejně jako jsou měřena spektra luminiscence s detektorem Si. Šířka čáry v půlce výšky odpovídá nominálnímu rozlišení.



Obr. 2.8. Spektrum rozptýleného záření čáry laseru Ti:safír změřené spektrometrem IFS66 s nominálním rozlišením 1 cm^{-1} . Použita Happova – Genzelova apodizační funkce, fázová korekce dle Mertze. Body označují energie fotonů, pro které spektrometr provádí výpočty Fourierovy transformace při zadaném rozlišení a doplnění změřeného interferogramu nulami na dvojnásobnou délku („zero filling factor“=2). V ohnisku ve vzorkovém prostoru před detektorem umístěna clona $\varnothing 1 \text{ mm}$.

2.2. Příprava a vlastnosti měřených vzorků

Dále budou uvedeny výsledky získané studiem vzorků z několika zdrojů. Většina vzorků pochází z technologické laboratoře FÚ UK. Jedná se o vzorky CdTe dopované indiem nebo chlorem a výsledky získané jejich studiem tvoří jádro práce. Popis pěstování krystalů a přípravy vzorků odpovídá právě jim. Polovodičové

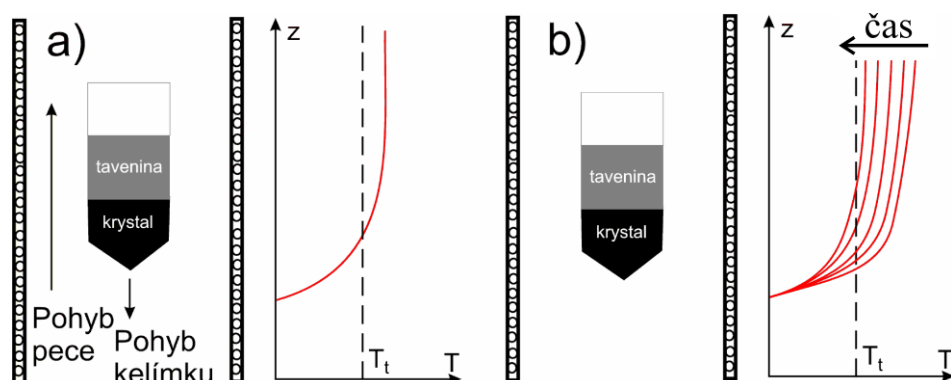
oddělení FÚ UK provádí svůj výzkum v rámci evropské spolupráce, proto byly změřeny i vzorky zaslané ze Španělska, Ukrajiny, Polska, Itálie, USA. Také byly měřeny komerčně vyráběné materiály na detektory z firem Acrorad (Japonsko), Eurorad (Francie) a Redlane (Kanada). Zmíněné vzorky už obsahovaly nejrůznější dopanty, tj. In, Cl, Bi, Y, Al a jiné příměsi. Některé z nich obsahovaly i větší množství zinku a jednalo se tak o ternární sloučeninu CdZnTe. Většina zahraničních vzorků byla změřena pro srovnání vlastností s našimi vzorky. V průběhu doktorského studia jsem proměřoval i zmíněné vzorky, ale systematickému studiu byly podrobeny především vzorky z naší laboratoře a výsledkům na nich získaných je věnována předložená práce.

2.2.1. Růst krystalů

Výchozími materiály pro pěstování krystalů CdTe jsou telur a kadmium. V laboratoři Matematicko-fyzikální fakulty jsou používány materiály v čistotě 6N (0,999 999). Čistota vstupních materiálů a pečlivé dodržování postupů manipulace během přípravy určují čistotu výsledného krystalu. Dalšími materiály jsou dopanty z III. anebo VII. skupiny. V peci určené pro syntézu je připraven polykrystalický materiál při pomalém a opatrném zahřívání, protože syntéza CdTe je exotermní reakce. Materiál po syntéze zůstane ve stejné křemenné ampuli. Krystaly byly pěstovány ve dvou typech pecí, a to pomocí dvou podobných postupů. První metoda pěstování krystalů je Bridgmanova metoda [Capper89, Fiederle03a]. V ampuli je vsádka roztavena a ampule se pomalu pohybuje z části pece s vysokou teplotou do části s teplotou nižší, jak je znázorněno na **obr. 2.9a**. Pohybovat lze buď celou pecí a držet kelímek v klidu nebo pohybovat kelímkem s taveninou a ponechat v klidu pec. Druhou metodou je "Vertical Gradient Freeze method" (VGF) [Asahi96, Franc04]. Vsádka je umístěna v kelímku v ampuli. Teplota materiálu se nemění pohybem ampule (nebo pícky), ale je regulována elektronicky změnou příkonu topných tělísek ukázaným na **obr. 2.9b**. Metodu VGF lze modifikovat tak, že chladnější zóna je nahoře a při postupném snižování teploty krystalizace začíná odshora.

Vzorky z laboratoře FÚ UK, které byly proměřovány v rámci práce, byly připraveny výše popsanými metodami z taveniny o složení pokud možno co nejlépe stechiometrickém. Další možnosti jsou metody založené na využití silně

nestechiometrické taveniny či dokonce taveniny složené z jiných složek. Jedním z důvodů je podstatně nižší teplota růstu než při použití stechiometrické taveniny. Příkladem složitější metody využití taveniny s vysokou koncentrací teluru je metoda THM (travelling heater method), kdy ingotem v pevné fázi je protahována oblast kapaliny (roztoku CdTe v Te). V tomto ohledu metoda THM zahrnuje zonální čištění, kdy nečistoty jsou stahovány k okraji ingotu. Jde o způsob, kterým byly připraveny některé komerční vzorky zmiňované v práci, např. AC11 výrobce Acrorad, Japonsko.



Obr. 2.9 Srovnání metod pěstování krystalu, a) Bridgmanova metoda, teplota v pívce konstantní v čase. Kelímek (pívka) se posouvá dolů (vzhůru), b) VGF metoda, při které teplota postupně klesá. Metodu lze modifikovat za použití obráceného gradientu teploty, kdy krystal roste odshora.

Kvalita výsledného krystalu pro různé metody pěstování, včetně Bridgmanovy a VGF, je srovnávána v článkách [Franc01, Fiederle03 a, b, Yang97]. Kvalita krystalů pro některé další způsoby růstu byla za pomoci různých optických metod, včetně PL porovnáвана již v článkách [Pautrat82, Pautrat85]. Velká část experimentů souvisí s dopováním, které vede ke vzniku mělkých monovalentních donorů za účelem zvýšení elektrického odporu kompenzací vlastních akceptorů (defektů spojených hlavně s vakancemi v kadmiové podmříži). V případě CdTe pro detektory záření gama se jedná běžně o Cl_{Te} a ve stadiu pokusů je dopování In_{Cd} . Nedopované krystaly zpravidla vyrostou za pokojové teploty s vodivostí typu p. Proces dopování lze provádět dvěma způsoby:

1. Dopování celého krystalu přidáním dopantu do taveniny. Dopant je v krystalu rozmístěn s gradientem koncentrace, který je v ideálním případě pomalého jednosměrného růstu krystalu určen hlavně segregacním koeficientem.
2. Difuze do destičky vyříznuté z krystalu. Napařený dopant difunduje do objemu destičky při dostatečně vysoké teplotě po dostatečnou dobu. Žihání probíhá opět ve více zonálních pecích, ve kterých je možno udržovat konstantní tlak vybrané složky.

2.2.2. Tepelné žíhání

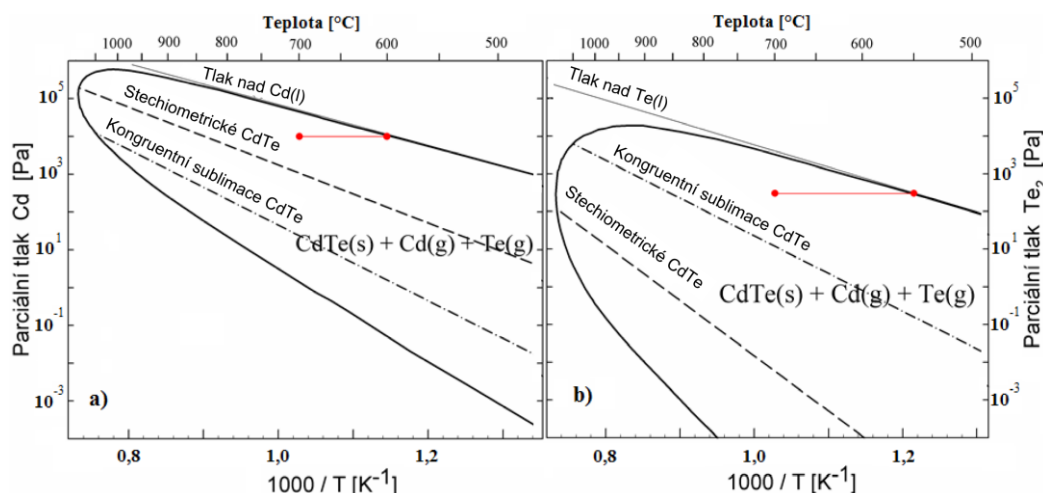
Tepelné žíhání se používá k modifikaci koncentrací defektů různých typů a velikostí, a tím k modifikaci vlastností. Protože provádění žíhacích experimentů nebylo součástí práce, omezíme se jen na základní informace. Parametry volené k ovlivnění stechiometrie vzorku vycházejí ze znalosti rovnovážných fázových diagramů. Gibbsovo fázové pravidlo pro systémy v rovnováze zní

$$f + v = s + 2, \quad (2.5)$$

kde f je celkový počet fází, s je počet složek v látce a v je počet stupňů volnosti. Pro systém skládající se ze složek kadmia a teluru ($s = 2$) a pevné a plynné fáze ($f = 2$) dostáváme 2 stupně volnosti, např. teplotu a parciální tlak jedné složky. V rovnováze mezi pevným CdTe a plynem obsahujícím atomy Cd a molekuly Te₂ platí pro parciální tlaky Guldbergův – Waageův zákon

$$p_{Cd} \cdot p_{Te_2}^{1/2} = K_{CdTe}(T), \quad (2.6)$$

což znamená, že pro ustavení rovnováhy pro požadovanou stechiometrii pevného vzorku by bylo nutno při žíhání udržovat vzorek na definované teplotě a při definovaném tlaku. Obor tlaků při rovnováze mezi pevnou fází Cd_XTe_Y(s), X, Y ≅ 0,5 a plynnou fází o složení Cd(g) a Te₂(g) lze znázornit na diagramech uvedených na **obr. 2.10 a a b** [Grill04, Brebrick10]. Tlaky na zobrazené křivce odpovídají rovnováze mezi pevnou, kapalnou a plynnou fází (třífázová linie), plocha „uvnitř“ křivky odpovídá možným stavům rovnováhy mezi pevnou a plynnou fází.



Obr. 2.10 Diagramy teplota – tlak par Cd a par Te. Oblast omezená křivkou vyznačuje parciální tlaky, pro které nastává rovnováha mezi pevnou a plynnou fází. Stechiometrické složení CdTe je očekáváno na linii zakreslené čárkovaně, čerchovaná čára označuje podmínky kongruentní sublimace / depozice. Červeně jsou vyznačeny podmínky při žíhání, které jsou v této práci specifikovány jako Cd 700/600 a Te 700/550. Podle [Grill04].

Zmíněný rovnovážný systém je velmi obtížné realizovat. Proto je náš systém pro žihání složitější než rovnovážný systém a je hůře definován. V peci jsou alespoň dvě zóny s nezávislou teplotou, v jedné je vzorek a v druhé je umístěn prvek Cd nebo Te. Nejedná se tedy o ideální izotermální žihání v tepelné rovnováze s plynnou fází, ale o dynamický proces změny složení žihaného vzorku. Teplota a materiál v druhé zóně sice definují tlak parčinné složky v celé ampuli, ale v nerovnováze již neplatí Guldbergův – Waageův zákon, a tedy tlak par druhé složky není dobře definován. Dochází k transportu látky z teplejší do chladnější zóny. Např. při žihání za přítomnosti Te v chladnější zóně dochází k vypařování Cd ze vzorku a k přenosu Cd do chladnější zóny a k rozpouštění Cd v kapalném Te. Typicky máme v ampuli:

1. v části ampule o vyšší teplotě pevný vzorek CdTe s nějakou odchylkou od stechiometrických poměrů Cd:Te, ve vzorku inkluze nebo precipitáty téměř čistého Cd nebo Te, které jsou kapalné a navíc cizí příměsi (dopanty);
2. v části ampule o nižší teplotě kapalinu Cd nebo Te, která funguje jako zdroj daného prvku i jako „pumpa“ odsávající druhý prvek;
3. plynnou fází, ve které je tlak majoritní složky určen nižší teplotou a tlak minoritní složky není dobře definován.

Teoreticky by vzorky o maximálním elektrickém odporu měly vznikat při žihání za podmínek učených čarou stechiometrického CdTe. Ukazuje se ale, že tomu tak není. Typicky používané podmínky v našich experimentech s dopovanými krystaly jsou poměrně daleko od ideální stechiometrické linie. Výsledek žihání může složitě záviset na procesech v pevném vzorku, včetně procesů s účastí inkluzí, precipitátů, dopantů a nečistot. Obzvláště výsledky žihání za přítomnosti kapalného teluru jsou obtížně reprodukovatelné. Důležitý je i způsob chlazení. Protože difúzní procesy se s klesající teplotou zpomalují, rychlost poklesu teploty určuje, jaké koncentrace vlastních defektů ve vzorku zamrznou.

V poslední době je na našem pracovišti standardně prováděno dvoustupňové žihání. Záměrem je využití rychlejších procesů difuze při vyšších teplotách k odstranění prostorově rozsáhlejších defektů, jakými jsou inkluze. Jde o oblasti lineárních rozměrů větších než mikrometry, ve kterých je přítomna prakticky jediná složka (Cd nebo Te). Inkluze vznikají při růstu krystalu z taveniny přímo na rozhraní kapalně a pevně fáze. Lze je spatřit v mikroskopu vybaveném snímáním obrazu v blízké infračervené oblasti, kde je CdTe průhledný. Menšími defekty jsou precipitáty (spíše desítky než stovky nm), které vznikají při chladnutí pevné fáze v důsledku

poklesu rozpustnosti nadbytečného Cd nebo Te v krystalickém CdTe. Rozměry a koncentrace precipitátů závisí v režimu homogenní precipitace hlavně na tvaru fázového diagramu a na rychlosti chlazení. Vedle toho dochází k heterogenní precipitaci na rozměrných defektech, jako jsou dislokace nebo hranice zrn, kdy jsou precipitáty (nebo inkluze) soustředěny ve zvýšeném počtu právě u těchto defektů.

Při vyšší teplotě je však rovnovážná koncentrace bodových defektů vysoká. Bodovými defekty rozumíme např. prázdná místa v krystalové mříži (vakance V_{Cd} a V_{Te}) intersticiální umístění atomů (Cd_i a Te_i) a antistrukturální defekty (antisite Cd_{Te} a Te_{Cd}). Druhý stupeň žíhání má za úkol snížit koncentraci právě zmíněných poruch. Proces žíhání budeme v dalších částech práce zapisovat v následujícím tvaru:

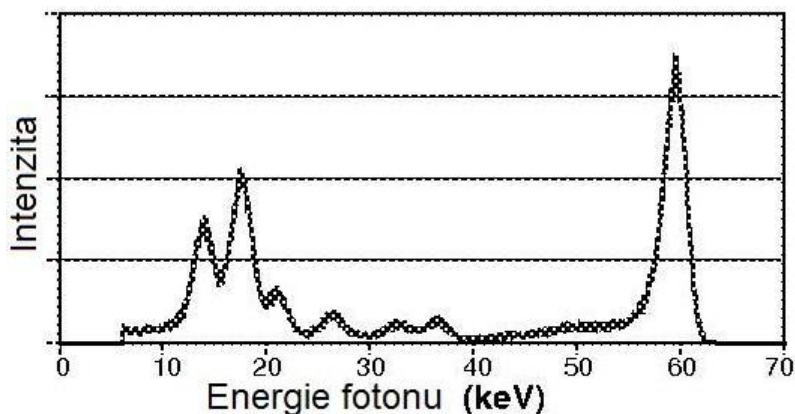
teplota vzorku °C/ druhá zóna °C v prvním stupni žíhání + teplota vzorku °C/ druhá zóna °C v druhém stupni žíhání, doby žíhání v hodinách, rychlosti chlazení °C/min, opět pro oba stupně žíhání.

2.2.3. Elektrické a detekční vlastnosti vzorků

Základním požadavkem na CdTe materiál pro detektory vysokoenergetického záření je vysoký odpor (pro zmenšení temného proudu a s ním souvisejících šumů) a dostatečně účinný sběr generovaných nosičů, který souvisí s pohyblivostí nosičů, jejich dobou života (rychlost rekombinace a záchyt na pastech) a s průběhem elektrického pole v detektoru. Elektrický odpor je obvykle na našem pracovišti měřen jednak kontakty čtyř-bodovou metodou a jednak bezkontaktně na přístroji zvaném "Corema" (contactless resistivity mapper), kde je odpor měřený přes kapacitanci. Čtyř-bodová metoda v provedení podle van der Pauwa využívá Hallova jevu ke stanovení koncentrace a pohyblivosti nosičů. Uvedená metoda dává dobré výsledky pro vzorky s nízkým nebo středním odporem. Požadovaný odpor vzorků je však v řádech $10^9 \Omega\text{cm}$ a k jeho přesnějšímu měření se používá bezkontaktní mapování odporu za pomoci přístroje „Corema“.

Další důležitou metodou je měření vzorku jako detektoru, kdy se vzorek zapojí do obvodu jako detektor a vystaví se záření s energií fotonů v řádech keV. Jako zdroj záření se nejčastěji používá ^{241}Am , které emituje α částice o energii 5,5 MeV spolu s emisí γ 60 keV. Výsledkem je detekční spektrum γ částic. Spektrum daného záření změřené CdTe-detektorem je na **obr. 2.11**. Spektra se na

porovnávaných vzorcích pořizují identickým zdrojem za stejných podmínek. Etalonem jsou komerčně prodávané vzorky.



Obr. 2.11 Spektrum pořizené detektorem z CdTe, zdroj záření ^{241}Am .

2.2.4. Příprava vzorků pro experiment

Vypěstovaný krystal má tvar válce. Označen je podle použité pece (E – VGF, B - Bridgman, S – syntéza) a pořadí krystalu, např. E33. Krystal se nejprve rozřeže na desky kruhového tvaru, každá deska má označení písmenem podle pořadí od konce/začátku krystalu A,B,C... Získané desky jsou rozřezány na čtvercové destičky, které jsou označovány podle souřadnice v rámci desky číslem a písmenem. Na konci je vzorek označen, např. E36C1B. Vyříznuté čtverce mívají rozměry buď 10x10x2 mm nebo 5x5x2 mm. V případě speciálních měření, jako je měření rozložení nečistot, mohou mít i jiné rozměry.

Vzorek se následně za použití korundového prachu a vody mechanicky vyleští. Následuje chemo-mechanické leštění v 3%-roztoku bromu v etylenglykolu a leptání v 3%-roztoku Br v metanolu. Příprava povrchu je důležitá pro PL zvláště při excitaci fotony s větší energií než šířka zakázaného pásu. Ve zmíněném případě dochází k silné absorpci v tenké povrchové vrstvě a v případě špatně upraveného povrchu dostáváme PL spektrum v horší kvalitě. Pro samotný experiment je vzorek připevněn na speciální držák přítlakem. K přítlaku se v první fázi měření používala kovová destička, lepší však bylo přichycení teflonovou destičkou za použití teflonové masky na přidržení ze stran, které se zavedlo do způsobu měření natrvalo. Držák se vzorkem byl poté umístěn do kryostatu, ochlazen a měření mohlo začít.

3. Nízkoteplotní fotoluminiscence CdTe

V kapitole se budeme zabývat výsledky měření základní PL při teplotě kapalného helia (4,2K). Cílem bylo porovnat kvalitu různých vzorků. Vzorky se lišily původem z různých krystalů a z různých míst jednoho krystalu a následným zpracováním. Jednalo se jednak o vzorky, u kterých byl upraven pouze povrch leštěním a leptáním, aby se u nich mohla změřit PL, takzvané "as-grown" (jak byl vypěstován), a jednak o vzorky žíhané při různých termodynamických podmínkách, tj. při různé teplotě, tlaku par Cd nebo Te [Bugar11c]. Změny propustnosti v infračerveném oboru (0,05 – 1,2 eV) vyvolané žíháním některých našich vzorků jsou publikovány v [Bugar11a].

3.1. Spektrální vlastnosti jednotlivých typů defektů

Sledovanou luminiscenci rozdělíme podle typu do tří spektrálních oblastí:

1. excitonová spektrální oblast, včetně fononových replik, 1,53 – 1,6 eV;
2. spektrální oblast luminiscence donor-akceptorových párů, 1,30 – 1,55 eV;
3. spektrální oblast hlubokých defektů, <1,31 eV.

3.1.1. Spektrální oblast excitonů

Spektrální oblast excitonů je nejprobádanější PL oblastí CdTe. Důvod je jasný, excitonová oblast i s LO replikami sahá od 1,53 eV do 1,6 eV při teplotě kapalného helia (4,2 K), proto lze celou oblast proměřit obvyklým fotonásobičem, případně křemíkovým detektorem. Francouzská skupina z Grenoblu "Molva, Francou a kolektiv" se zabývala identifikací jednotlivých čar za pomoci dopování krystalů. Článek [Molva84b] shrnuje poznatky o excitonech vázaných na substitučních akceptorech, zatímco excitony vázanými na donorech se zabývá článek [Francou90]. První prozkoumané akceptory byly měď a stříbro [Chamonal82b], následovaly fosfor, dusík a arsen [Molva83] a zlato [Molva84a]. PL byla měřena na objemových vzorcích i na tenkých vrstvách CdTe. Např. excitonovými čarami naměřenými při PL tenkých vrstev se zabývá článek [Francou85]. Polohy PL čar excitonů vázaných na příměsích jsou v **tab. 3.1a**.

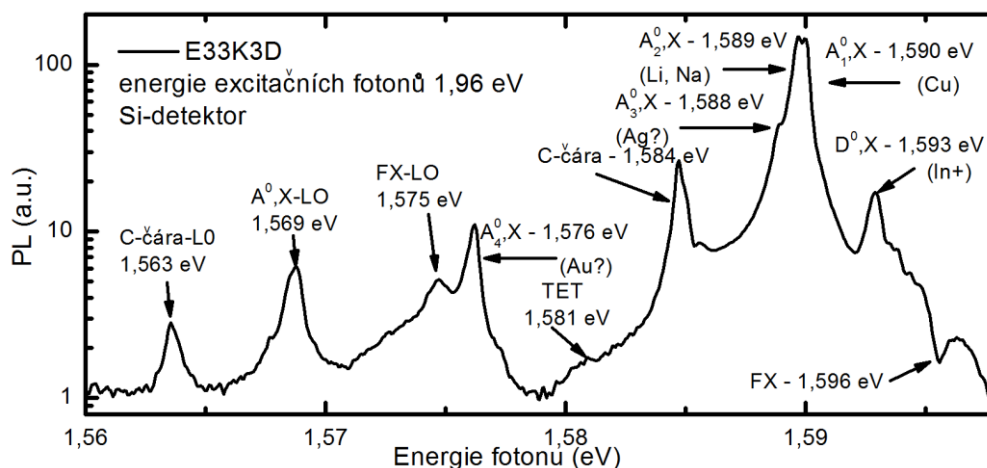
a) Excitony vázané na příměsi v substituční poloze			
Základní stav (D^0, X)		První TET čára, rekombinace excitonu + excitace elektronu do stavu 2s	
$F_{Te} (?)$	1,593 14	[Francou90]	1,582 86
Ga_{Cd}	1,593 09		1,582 72
$Al_{Cd} (?)$	1,593 05		1,582 52
In_{Cd}	1,593 02		1,582 46
Cl_{Te}	1,592 96		1,582 10
?	1,592 84		1,581 75
Al_{Cd}	1,593 2	[Worschech96]	
(D^+, X)	1,591 – 1,592	[Pautrat85, Zimmermann90, Shin98b, Wang05]	
Základní stav (A^0, X)		Dominantní THT čára, rekombinace excitonu + excitace díry do stavu $3S_{3/2}$	
As_{Te}	1,589 70	[Molva84b]	1,507 4
Cu_{Cd}	1,589 56		1,453 6
Li_{Cd}	1,589 23		1,539 9
N_{Te}	1,589 2		
Na_{Cd}	1,589 16		1,539 3
P_{Te}	1,588 97		1 530 2
Ag_{Cd}	1,588 48		1,490 6
Au_{Cd}	1,576 06		

b) Excitony vázané na komplexy příměsí a vlastních defektů			
V-2 Cl_{Te}	1,591	[Suzuki90]	Souvislost s hladinou 25 – 35 meV
V_{Cd} -2 Al_{Cd}	1,590 6	[Song02b]	Korelace s hladinou 52 meV
V_{Cd} -donor	1,589 6	[Seto88]	PL velmi čistých vzorků
V_{Cd} -donor $_{Te}$	1,590 2	[Ossau90]	Korelace s hladinou 49,5 meV
V_{Cd} - Cl_{Te}	1,590 2	[Worschech96]	
V_{Cd} -2 donor $_{Te}$	1,589 8	[Ossau90]	Korelace s hladinou 135 meV
V_{Cd} , V_{Cd} - Cd_i	1 589 2	[Song03b]	Ozáření γ
V_{Cd} -2 Cl_{Te}	1,590	[Shin98a]	Korelace s hladinou 45 meV
V_{Cd} -2 Cl_{Te}	1,589 8	[Worschech96]	
V_{Cd} -2 donor	1,589	[Shin98b]	Korelace s hladinou 56 meV
V_{Cd} - Cl_{Te}	1,586	[Shin98a]	Korelace s PL 1,477 eV
V_{Cd} -donor	1,586	[Song03a]	Korelace s PL 1,450 eV
Komplex s Ga	1,585	[Wrobel89]	
Ga_{Cd} - Cd_{Te}	1,585	[Babentsov01]	„Čára V“
V_{Cd} - Al_{Cd}	1,584 8	[Song02b]	Korelace s PL 1,453 eV
V_{Cd} - In_{Cd}	1,584 2	[Seto00]	„čára C“
V_{Cd} -2 In_{Cd}	1 584 19	[Worschech96]	„acceptorlike isoelectronic defect“
V_{Cd} - In_i In_i -akceptor $_{Cd}$ In_i -3akceptor $_{Cd}$	1 584	[Zimmermann94]	„čára W“ zesilující při žhání v parách Te na úkor (D^0, X) a (A^0, X)
Komplex Ag	1,5815	[Monemar86]	Např. Ag_i - Ag_{Cd} , V_{Cd} - Ag_i
Komplex s Ga	1,581	[Wrobel89]	
V_{Cd} - Ga_{Cd}	1,581	[Babentsov01]	„čára W“
Hluboký donor	1,5662	[Kuhn92]	Např. Cl_i - Cl_{Te}

Tab. 3.1. Spektrální polohy luminiscenčních pásů[eV] interpretovaných rekombinací vázaných excitonů na uvedené defekty.

Mnohem méně přehledné jsou interpretace luminiscence excitonů vázaných na vlastní defekty a jejich komplexy. Polarizační závislosti a štěpení čar v magnetickém poli (proměřované hlavně na vysoce kvalitních epitaxních vrstvách) ukázaly přítomnost excitonů vázaných na defekty s nižší symetrií, než vykazují

příměsově atomy [Ossau90, Zimmermann94, Worschech95], a to jak ve spektrální oblasti dominantního pásu 1,588 až 1,590 eV, tak i v oboru poněkud nižších energií, kde jsou sledované čáry nápadnější. V literatuře se čáry označují písmeny, bohužel označení nejsou jednotná. Luminiscenční pás u 1,584 eV souvisí s dopováním prvky z III. skupiny a je obvykle označován jako C- čára (podle [Seto00]). Čára u 1,586 eV spojené s dopováním halogenidy se označují W (podle [Saminadayar85]), ale vyskytuje se i stejné označení W pro čáry u 1,584 eV [Zimmermann94] a čáry 1,581 eV související s dopováním indiem [Seto00] nebo s dopováním Ga [Seto90, Babentsov01]. Polohy luminiscenčních čar komplexů v excitonové oblasti jsou uvedeny v **tab. 3.1b**. Typické spektrum v popisované spektrální oblasti je na **obr. 3.1**. V obrázku jsou uvedeny i možné druhy atomů, na kterých jsou excitony vázány. Druhy jsou jen odhadnuty na základě známého obsahu nečistot krystalů.



Obr. 3.1 PL spektrum excitonové oblasti, excitony: FX- volný, (A^0,X) - vázaný na akceptoru a (D^0,X) - vázaný na donoru. Chemický původ atomů je odhadnutý na základě tabulky **tab. 3.1**.

Srovnání hodnot uvedených v **tab. 3.1** ukazuje, že námi použité rozlišení 0,1 meV nedovoluje spolehlivě odlišit jednotlivé čáry, které jsou v těsné blízkosti. Volný exciton FX se ve spektru projevuje, jako zářez u energie fotonů 1,596 eV. Při nižších energiích pozorujeme rekombinaci vázaných excitonů. Jedná se o poměrně úzké čáry s šířkou kolem 1 meV, protože rekombinující částice mají nulovou kinetickou energii. Zatímco LO repliky vázaných excitonů mají podobnou šířku jako původní čáry, tvar LO repliky volného excitonu je pás rozšířený Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením kinetické energie. Tvar čáry $I_{sp}^{(n)}(\hbar\omega)$ je u LO replik volného excitonu závislý na počtu interagujících fononů n [Pelant06, str. 217].

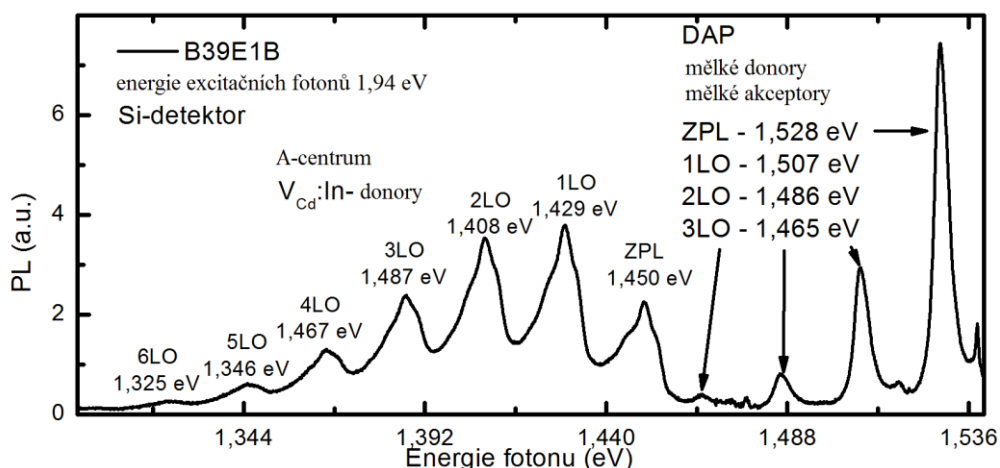
$$\begin{aligned}
I_{SP}^{(1)}(\hbar\omega) &\approx [\hbar\omega - (E_G - E_X - \hbar\omega_{LO})]^{3/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - (E_G - E_X - \hbar\omega_{LO})}{k_B T}\right] \\
I_{SP}^{(2)}(\hbar\omega) &\approx [\hbar\omega - (E_G - E_X - 2\hbar\omega_{LO})]^{1/2} \exp\left[-\frac{\hbar\omega - (E_G - E_X - 2\hbar\omega_{LO})}{k_B T}\right]
\end{aligned} \tag{3.1}$$

E_G je energie zakázaného pásu, E_X je energie volného excitonu, $\hbar\omega_{LO}$ je energie LO fononu, $k_B T$ je Boltzmannova konstanta krát teplota a $\hbar\omega$ je energie fotonů.

3.1.2. Spektrální oblast donor-akceptorových párů

Luminiscence v spektrální oblasti DAP je způsobena rekombinací elektronu na donorové hladině s dírou vázanou na akceptor, což znamená, že se jedná o přechod mezi dvěma hladinami v zakázaném pásu, kdy elektron přechází od donoru k akceptoru. Příslušné přechody mohou tvořit v některých polovodičích s širokým pásem zakázaných energií řadu úzkých čar v důsledku coulombické interakce. V CdTe se však slévají a vytváří široké pásy, **obr. 3.2**. Huangův-Rhysův faktor S je u DAP větší než u vázaných excitonů, proto je pozorováno více LO replik. Danou oblast lze v použité aparatuře sledovat křemíkovým detektorem, nicméně je dobré výsledky z křemíkového detektoru kombinovat s výsledky z detektoru germaniového, který má v případě chlazení kapalným dusíkem mnohonásobně vyšší citlivost než Si detektor.

V diskusi o DAP v CdTe se téměř vždy předpokládá, že jedna část je tvořena mělkým substitučním donorem s vazební energií elektronu kolem 14 meV. Podle polohy hladiny akceptoru můžeme mluvit o mělkých akceptorech (např. Li_{Cd} , Na_{Cd} , P_{Te}). Vazební energie děr k akceptorům jsou uvedeny v **tab. 3.2**. Popisem mělkých „vodíku-podobných“ akceptorů (menší narušení krystalové mříže, potenciál poruchy je coulombický) se zabývá model Baldereschi- Lipari [Baldereschi74]. Výsledky výpočtů pro CdTe jsou publikovány v [Said90]. Mělké substituční akceptory mají základní hladinu v poněkud větší vzdálenosti od vrcholu valenčního pásu než by odpovídalo zjednodušenému výpočtu pracujícímu pouze s efektivní hmotou díry (v tabulce označené EM). Významnou korekci ke coulombickému potenciálu je nutno vzít v úvahu při popisu hlubších akceptorů Ag, Cu, jejichž hladiny byly experimentálně studovány v [Chamonal82b, Molva82], a Au [Molva84a].



Obr. 3.2 Spektrum donor-akceptorových párů, na obrázku jsou dobře vidět dva DAP se svými LO replikami. V detekovaném záření může být PL od více párů, ale slabší, proto je překryto dominujícím zářením.

Vazebné energie příměsí v první části tabulky nejsou určeny z poloh pásů DAP, ale jsou určeny z poloh THT čar a z přechodů pás-hladina příměsí. Proto nejsou zatíženy opravou na coulombický člen. Porovnáním s DAP lze určit coulombický člen odpovídající maximu DAP. Naproti tomu parametry pro A-centra v druhé části tabulky, převzaté ze [Stadler95], jsou určeny z polohy ZPL bez započtení coulombického členu. Poloha ZPL závisí nejen na teplotě, ale i na intenzitě excitace a koncentraci dopantů a může se lišit až o několik meV. Porovnáním vazebných energií u příměsí s polohou maxim luminiscence DAP v mnoha případech dojdeme k typické velikosti coulombického členu pro maxima, 6 až 8 meV.

Kromě typických přechodů výše uvedeného typu DAP se ve sledované spektrální oblasti mohou objevit pásy poněkud jiných typů. V **tab. 3.2c** je uvedeno několik příkladů spekulativních návrhů interpretace pásů v oblasti o energii fotonů vyšší než 1,54 eV. Hlubší donory než 14 meV jsou v literatuře užívány pro vysvětlení transportních vlastností, zejména jako pasti pro elektrony. Již v [Bell75] je jako kandidát pro danou hladinu studován komplex $\text{Cl}_{\text{Te}}\text{-V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$. Model ukazuje, že energie komplexu $\text{Cl}_{\text{Te}}\text{-V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ silně závisí na úhlu uspořádání a při konfiguraci s úhlem 109° by energie mohla být zhruba 2,5 krát energie vodíku podobného donoru, což dá 35 meV. Je to tedy i kandidát na luminiscenční pásy, jejichž poloha leží při poněkud vyšších energiích než pro mělké „vodíku podobné“ akceptory. V pracích, kde C-čára u 1,584 eV není považována za spojenou s vázaným excitonem, např. [Giles88], je interpretována právě tímto způsobem.

a) Substituční akceptory [Molva84b]			
akceptor	E_A (meV)	$\hbar\omega_{LUMI}^*$ (meV)	S
EM.	57,3		
N _{Te}	56,0	1 543	
Li _{Cd}	58,0	1 541	
Na _{Cd}	58,7	1 540	0,4
P _{Te}	68,2	1 531	
As _{Te}	92,0	1 507	
Ag _{Cd}	107,5	1 491	0,9
Cu _{Cd}	146,0	1 453	1,5
Au _{Cd}	263	1 336	3,1

b) A-centra [Stadler95] $(V_{Cd} D_i)^0 + D_2^0 \rightarrow (V_{Cd} D_i)^- + D_2^+ + \hbar\omega_{LUMI} + n \cdot \hbar\omega_{LO}$				
	$E_G - E_D - \hbar\omega_{LUMI}$	$\hbar\omega_{LUMI}^{**}$	S	$\hbar\omega_{FONON}$ (meV)
$V_{Cd} - F_{Te}$	161	1 431	3,2	20,9
$V_{Cd} - Cl_{Te}$	125	1 467	2,2	20,6
$V_{Cd} - Br_{Te}$	119	1 473	2,6	20,0
$V_{Cd} - I_{Te}$	128	1 464	1,5	19,2
$V_{Cd} - Ga_{CdZ}$	131	1 461	1,7	20,9
$V_{Cd} - In_{Cd}$	142	1 450	1,8	20,5

$V_{Cd} - Cl_{Te}$	(129)	1 477	[Shin98a]	Korelace s 1586
$V_{Cd} - Al_{Cd}$	(152)	1 453	[Song02b]	Korelace s 1584,8

c) Další defekty				
		$(D^0, A^0), (e, A^0)$		
Hluboký donor	22	1 584	[Giles88]	Odlíšné chování od excitonu
$V_{Cd} - Cl_{Te}$	49,5	1 557	[Ossau90]	Korelace s 1590,2
$V_{Cd} - 2 Cl_{Te}$	47	1 553; 1 559	[Shin98a]	Korelace s 1590
V_{Cd}	52	1 547; 1554	[Shin98b]	
$V_{Cd} - 2D$	58	1 541; 1 548	[Shin98a]	Korelace s 1589, neidentifikovány donor D
$V_{Cd} - 2 Al_{Cd}$	52	1 553	[Song02b]	Korelace s 1590,6
$V_{Cd} - 2D$	49	1 550; 1 557	[Kuhn89]	Korelace s 1590,2
$V_{Cd} - D$	135		[Kuhn89]	Korelace s 1589,8
O _{Te}		1 552	[Akimoto92]	Implantace kyslíku, izoelektronová příměs

* spočtený odhad pro polohu DAP $E_G - E_A - E_D + E_C$ za předpokladu pro coulombickou opravu $E_C = 7$ meV;

**spočtené maximum pásu luminiscence při zanedbání coulombického členu;

Tab. 3.2. Vazebná energie akceptoru a spektrální polohy luminiscenčních pásů interpretovaných rekombinací mezi DAP popřípadě mezi hladinou v zakázaném pásu a vodivostním/valenčním pásem.

V popisované spektrální oblasti lze očekávat i luminiscenci spojenou s izoelektronovými příměsemi, pokud vytvoří lokalizované stavy. [Akimoto92] zjistil výrazný luminiscenční pás 1,552 eV po implantaci kyslíku. Z představy, že kyslík, s větší elektronegativitou než telur, přitáhne krátkodosahově elektrony chemických vazeb a vznikne tím centrum s negativním nábojem, které coulombicky přitahuje díry, dostáváme, že O_{Te} funguje jako „akceptoru-podobný izoelektronový defekt“

s hladinou poblíž vrcholu valenčního pásu. Obdobně se lze dívat i na komplexy ($\text{Cl}_{\text{Te}}^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Cl}_{\text{Te}}^+$) nebo ($\text{In}_{\text{Cd}}^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{In}_{\text{Cd}}^+$) s tím, že luminiscenční přechody elektronu od jiného donoru nebo z vodivostního pásu budou mít vlastnosti velmi podobné přechodům v „řádných“ DAP. S uvedeným pojetím se lze setkat např. v pracích [Shin98a, Song02b].

3.1.3. Přechody mezi hlubokými hladinami

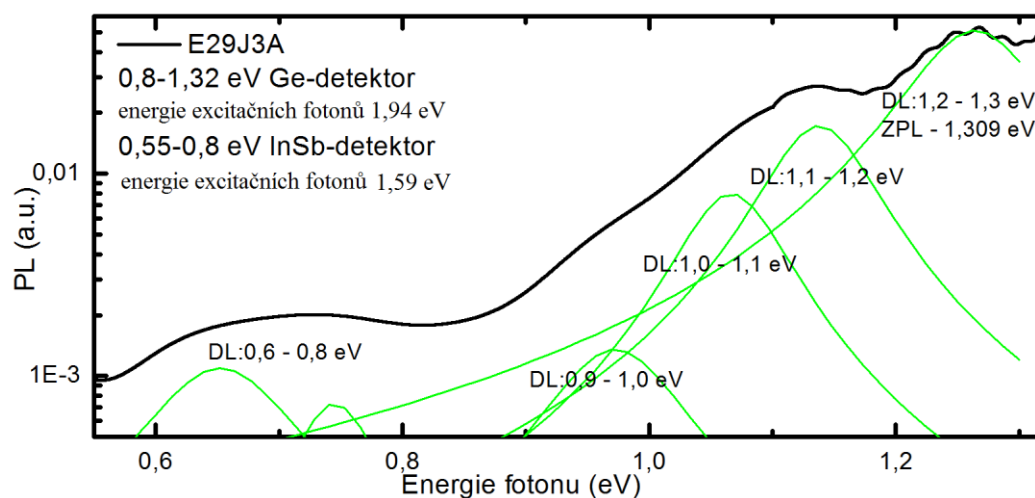
U přechodů s účastí hladin hluboko v pásu zakázaných energií není zpravidla rozlišená fononová struktura a nic není známo o souvislostech poloh příslušných pásů s typem atomů přítomných v příslušných defektech (např. nelze z poloh pásů usuzovat na přítomnost příměsí jak tomu je v případě mělkých DAP). V rámci předložené práce byla provedena měření PL na CdTe za pomoci dusíkem chlazených detektorů germaniového a InSb (antimonid inditý) detektoru. InSb detektor má řádově nižší citlivost než Ge detektor, ale umožňuje se podívat o několik desetin elektronvoltů spektrálně hlouběji než Ge detektor. InSb detektor jsme zpravidla kombinovali s excitací na energiích fotonu 1,59 eV z laditelného laseru, tj. v oblasti maxima excitačního spektra $\hbar\omega_{\text{exc}} < E_G$, kde dochází k excitaci v objemu vzorku a částečně je eliminována povrchová nezářivá rekombinace. Navíc Ti-safírový laser poskytuje možnost vyššího excitačního výkonu. V **tab. 3.3** se jedná o 2 nejhlubší defekty, které jsou pozorovány díky zmíněné kombinaci.

PL spektrem hlubokých hladin se například zabývají články [Krustok91, Krustok97a], které popisují vzorky dopované Cu a Cl. [Krustok96] dále srovnává chování hlubokých hladin a DAP s akceptorem Cu a pravděpodobně s donorem Cl. Několik hlubokých hladin je uvedeno v článku [Bagaev10], ve kterém stejně jako v proměřených materiálech pozorujeme PL několika hlubokých hladin v přibližně stejných oblastech s podobnou šířkou $\sim 0,1$ eV. Hluboké hladiny z provedených měření jsou ukázány na **obr. 3.3**. Spektrum na obrázku je změřeno dvěma detektory chlazenými dusíkem InSb 0,55-0,8 eV a Ge 0,8-1,3 eV. **Obr. 3.4a** srovnává hluboké hladiny 5 vzorků z různých krystalů. **Obr. 3.4 b, c a d** zobrazují časový vývoj hladin: b) E33K2D první spektrum pořízeno měsíc po žihání, druhé 4 měsíce po prvním, c) E33K3D první spektrum pořízeno 6 měsíců po žihání, druhé 18 měsíců po prvním, d)

E33R1B první spektrum pořízeno méně jak měsíc po žihání, druhé 41 měsíců po prvním. V **tab. 3.3** je uveden výskyt hlubokých hladin z **obr. 3.4**.

vzorek	0,6-0,7	0,7-0,8	0,8-0,9	0,9-1,0	1,0-1,1	1,1-1,2	1,2-1,3
E29J2D	-	+++	-	-	-	++	+
E29J3A	++	+	-	++	+++	+++	+++
E33K2D	x	x	+	+	+	-	+
E33K3D	x	x	+	+	-	+	+
E33R1B	x	x	+	+	+	+	-
E35M1B	-	-	+++	++	+	+++	-
E36E3K	-	+	-	++	+	+++	-
B39U1A	+++	-	-	+	-	+++	-
S56T2C	+	+	+	-	-	+	+
[Bagaev10]	x	++	-	++	-	-	++
[Krustok91]	+++	++	-	+	++	x	x
[Krustok96]	x	x	-	-	++	+++	x

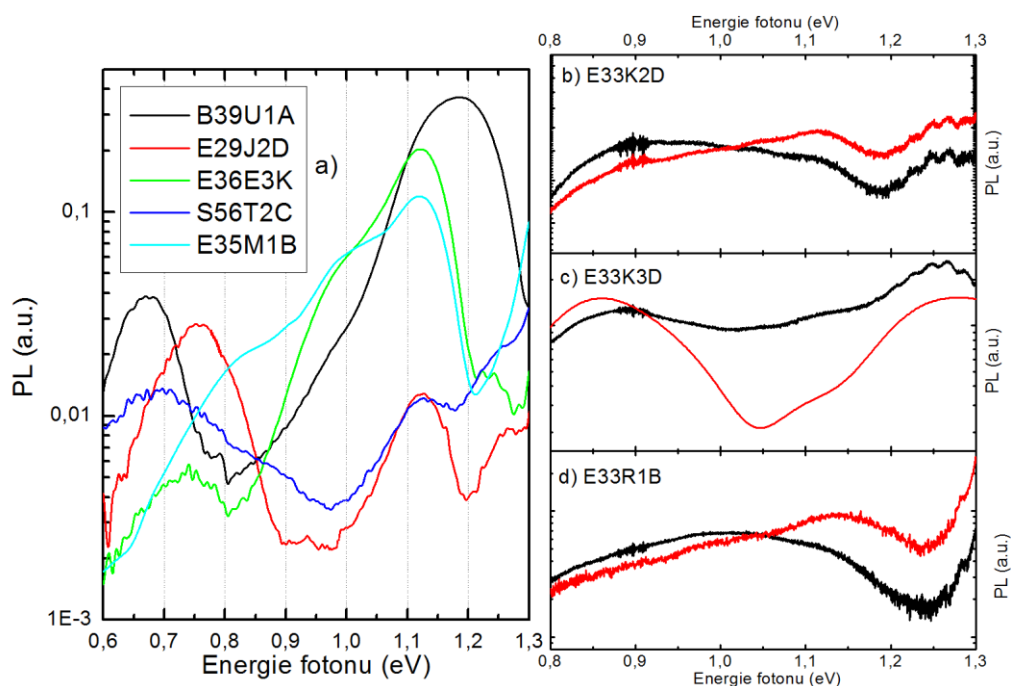
Tab. 3.3. Tabulka výskytu hlubokých PL pásů k vzorkům z **obr. 3.3** a **4**. V tabulce jsou pro srovnání uvedeny hladiny uvedené v citovaných pracích. - znamená, že pás s maximem v dané oblasti není ze spektra patrný, +, ++ a +++ příslušný pás je ve spektru pozorován a zároveň je vyznačeno v jaké intenzitě, x znamená, že daná oblast nebyla změřena nebo výsledky nebyly publikované.



Obr. 3.3. Spektrum hlubokých hladin, na obrázku je vyznačeno 6 hlubokých hladin. Nejvýše položená hladina vykazuje fononovou strukturu. Spektrum prošlo vyhlazením šumu. Shrnutí je v **tab. 3.3**. Ge a InSb detektory chlazené dusíkem.

Srovnání spekter pořízených v rozdílných časových okamžicích, ať už na **obr. 3.4**, nebo v článkách [Chamonal82a, Monemar86, Hamann98, Hamann00] ukazuje, že je třeba počítat, při vyhodnocování vlastností krystalů, se změnou spekter v průběhu času a s tím spojenou změnou vlastností. Ve spektru CdTe je řada různých optických přechodů i na energiích blízkých polovině zakázaného pásu (0,8 eV), v literatuře jde najít i řadu kandidátů, jak bylo uvedeno v 1. kapitole na str. 11. Příslušné hladiny poblíž středu zakázaného pásu jsou velmi důležité pro stabilizaci

Fermiho hladiny (a tedy pro vysoký elektrický odpor vzorku – pozitivní pro detektory záření), ale mohou být i velmi účinné při rekombinaci nerovnovážných nosičů náboje (velmi negativní vlastnost pro detektory).



Obr. 3.4 PL hlubokých hladin, a) srovnání výskytu a intenzity hlubokých hladin ve vzorcích z **tab. 3.3** b), c) a d) První pořizené spektrum je černé, červené spektrum bylo pořizeno s časovým odstupem uvedeným v textu, energie excitačních fotonů byla 1,94 eV.

3.2. Změny PL spekter vlivem žíhání vzorku

Vliv žíhání na luminiscenci je složitý proces, kterému se věnují články [Saraie80, Pautrat82, Giles88, Song02a]. V dalším odstavci porovnáme PL spektra žíhaných vzorků se spektry nežíhaných vzorků (tak zvanými „as-grown“) pro různé krystaly. Popisem žíhání se zabývá odstavec 2.2. Přehled vzorků a jejich přípravy je uveden v **tab. 3.4**. V tabulce jsou i dva vzorky žíhané v kapalném čistém (6N) bizmutu. Cílem žíhání bylo vyzkoušet metodu čištění CdTe podle [Sen00]. Níže popsané experimenty navazují na dříve publikované výsledky polovodičového oddělení FUUK například: [Franc99b, Belas05 a, b] se zabývají změnou typu vodivosti vlivem žíhání v Cd parách a odpovídající změnou luminiscence hlubokých přechodů a vázaných excitonů; [Belas08 a, b] popisuje žíhání vzorků v telurových parách, při kterém došlo k zlepšení sběrů náboje, ale objevily se nové hluboké hladiny v PL spektru. [Belas09] ukazuje vliv různého elektrického pole při žíhání.

Všechna PL spektra vzorků zobrazená na **obr. 3. 5-12** byla pořízena při excitaci 1,94 eV a 25 mW, detektory Ge (0,8-1,3 eV) a Si (nad 1,3 eV). Spektra jsou rozdělena na excitonovou oblast s oblastí mělkých DAP a na oblast luminiscence A-center a hlubokých defektů.

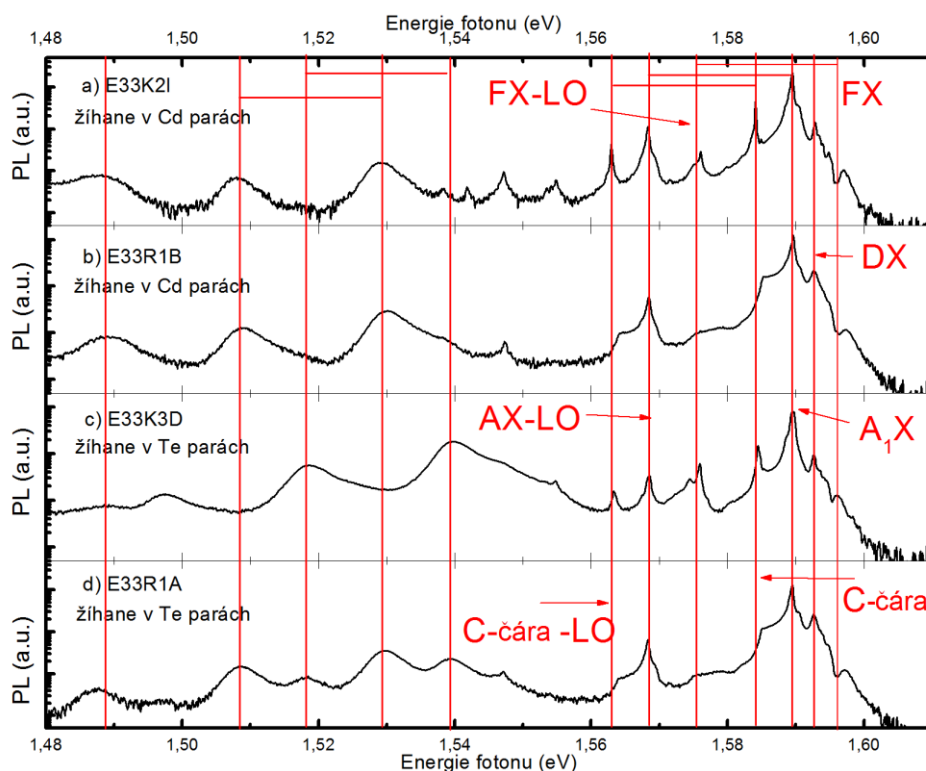
Vzorek	Žihání: páry prvku °C/°C, hod, °C/min	$\rho(\Omega\text{cm})$	(cm^{-3})	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$
E29***	dopant In:1E16		n-tyt	
E29J2D	kapalný Bi 504/498+299/295,15+6,4+4	7,3	p=8,8E+15	98
E29J3A	Cd 447/222, 48, 2	1,07	n=4,2E+15	1391
E33***	dopant In:1E16		n-tyt	
E33K2I	Cd 700/484+490/225, 14+72, 0,5+0,25	3,4	n=1,4E+15	1362
E33K2D	Te 697/633+504/412,10+48, 0,5+0,25	2E+9	n=5E+06	555
E33K3D	Te 700/589+305/263, 24+220, 1,5+1,5	5,00E+09	n=6,6E+06	355
E33R1A	Te 699/550+604/425, 24+48, 0,25+1,5	3,50E+08	n=1,9E+07	951
E33R1B	Cd 703/676+701/611, 11+16, 1+1	0,358	n=1,3E+16	1390
E35***	bez dopantů		p-tyt	
E35L1B	Te 700/527+604/427, 24+48, 0,25	36	p=1,9E+15	98
E35M1B	as-grown	-	-	-
E35M1D	Te 700/595+700/600,11+24, 2+1	1,1E+6	?	?
E36C***	dopant In:5x10E15		n-tyt	
E36C1B	Te 700/525+605/424, 24+48, 0,5+1	1,50E+09	p=6,2E+06	710
E36D1A	Te 700/527+604/450, 24+48, 0,25	30	p=1,3E+16	45
E36E3K	Te 700/511+504/315, 24+48, 2+5	2,7E+03	p=3,4E+10	320
E36G1G	Cd 599/550+499/466,24+24, 2+1	0,1	n=4,5E+14	1386
E36N4A	as-grown	14,4	n=3,0E+14	1450
B39***	dopant In:1E16		n-tyt	
B39D1A	as-grown	9,00E+07	n=3,2E+07	275
B39E1B	Cd 751/689,24, 2	5,5	n=8,2E+14	1377
B39F1F	Te 701/508+603/390,24+48,1+0,25 a Cd 604/552+503/468, 24+24, 2+1	1656	p=4,4E+13	88
B39I1D	kapalný Bi 503/499+298/295,15+26,4+4	1505	p=1,1E+14	37
B39U1A	as-grown	-	-	-
S56***	dopant Cl:1E18		n-tyt	
S56R2A	as-grown	1E+08	n=9E+06	301
S56T2A	Cd 700/600, 24, 0,75 a Te 600/450, 35, 0,67	3,4E+08	p=1,8E+09	80
S56T2C	Cd 700/600, 24, 0,75	2,8E-02	n=2E+17	1150
S56T2E	Cd 700/600, 24, 0,75 a Te 600/470, 35, 0,5	7,6E+07	p=4,2E+10	9

Tab. 3.4. Přehled žiháných vzorků. U krystalů je uvedeno dopování. Parametry žihání jsou: plynná (v případě Bi kapalná) složka nad vzorkem, teplota vzorku / teplota zdroje plynné složky, doba žihání při uvedené konstantní teplotě a rychlost chlazení. Parametry jednotlivých stupňů při dvoustupňovém žihání jsou spojeny znaménkem +. Elektrické vlastnosti (odpor, nosiče a pohyblivost) jsou změřeny pomocí Hallova jevu při pokojové teplotě.

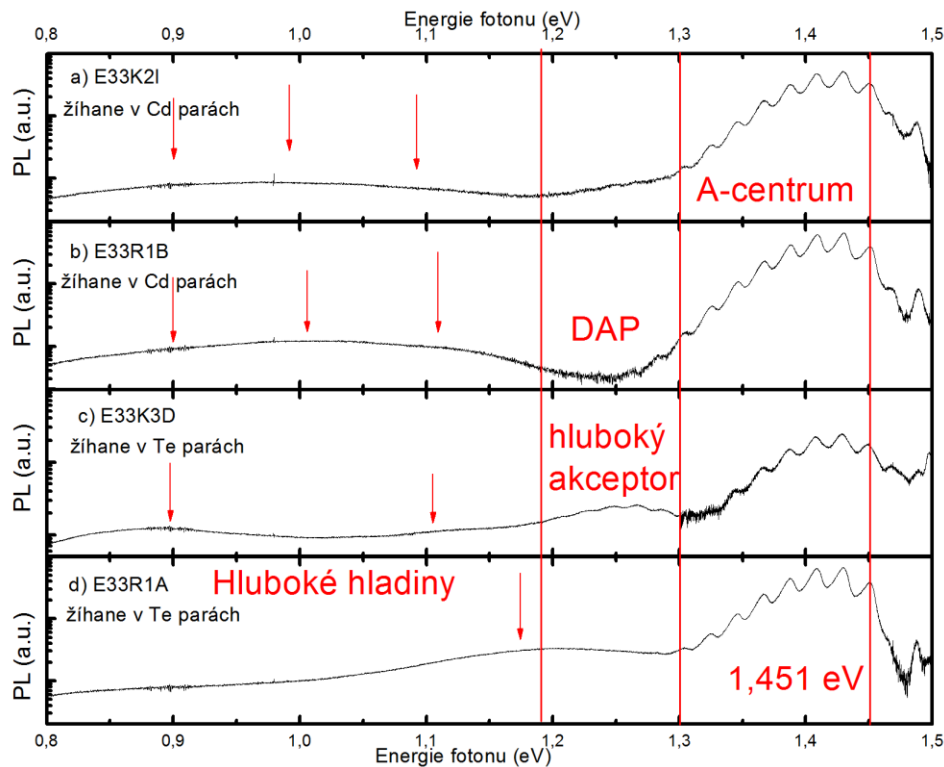
Polohy PL čar z **obr. 3. 5 až 12** jsou uvedeny v **tab. 3.5**. Předložená tabulka spolu s uvedenými obrázky popisuje některé typické změny PL spektra vyvolané

žiháním. U některých krystalů se podařilo dosáhnout žadoucího vysokého odporu. U většiny z nich je však problém s opakovatelností výsledků. Cílem experimentů s žiháním bylo nalezení takových podmínek, při kterých se z krystalu s nízkým odporem stane vysoko-odporový materiál, aniž by se při tom zhoršily jiné vlastnosti. V uvedeném šetření nás zajímá především PL, proto se zaměříme na PL a na vysoký odpor při posuzování úspěchu žihání. Aby se žiháním dosahovalo aspoň přibližně stejných výsledků, je nejprve nutné splnit míru dopace. Pro vzorky dopované indiem E33***, E36*** a B39*** je potřebná míra dopace 10^{16} In/cm³. Chlorem dopované krystaly jako je c) S56*** potřebují dopaci alespoň 10^{17} Cl/cm³ [Bugar11c]. Ze sledovaných krystalů uvedenou hranici nespĺňuje pouze krystal E36***. Práce [Bugar11b] a jiné provedené experimenty ukazují, že je užitečné dvoj-krokové žihání, nejprve v Cd a následně v Te parách.

E33*(obr. 3. 5 a 6):** Dva ze vzorků jsou žihané v Cd (-K2I, -R1B) a dva v Te (-K3D, -R1A) parách. Žiháním v Te se u vzorků dosáhlo vysokého odporu, žiháním v Cd nikoliv. V excitonové oblasti se vzorky liší v rozlišitelnosti FX-LO, které je v případě -K2I a -K3D překryto AuX. V oblasti mělkých DAP je zřejmě rozdíl mezi vzorky žihány v Cd, které mají pouze sadu pásů (1,53 eV P [Molva83]), zatímco vzorky -K3D a -R1A mají ještě navíc další sadu pásů (1,54 eV Li Na [Molva84b]).



Obr. 3.5 Spektrální oblast excitonů a mělkých DAP vzorků E33***

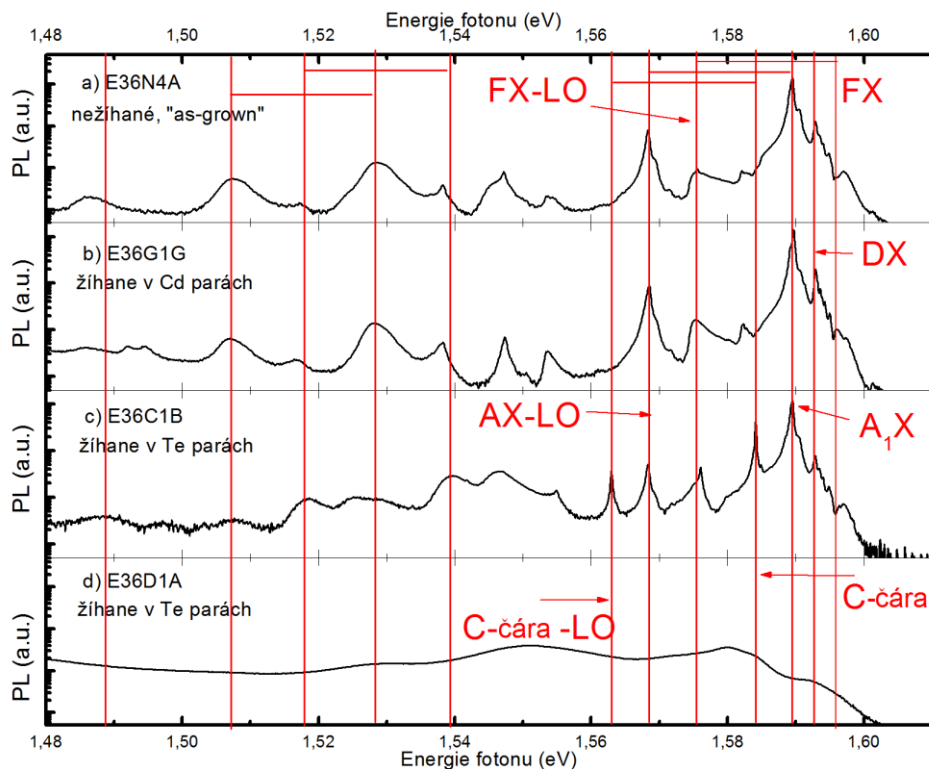


Obr. 3.6 Spektrální oblast A-centra a hlubokých přechodů vzorků E33***.

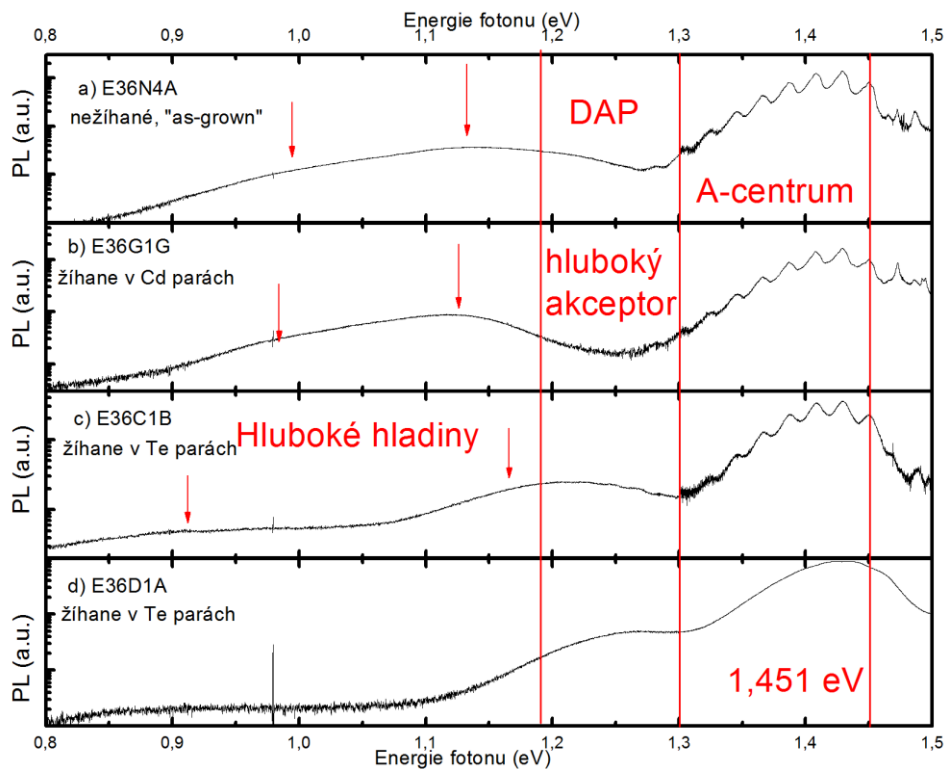
Přičemž u vzorku -K3D je PL první sady překryto druhou sadou. A-centrum všech uvedených vzorků E33- má dobře rozlišitelnou fononovou modulaci a žádná z hlubokých hladin nedosahuje srovnatelné intenzity. Vzorky žíhané v Te parách mají oba další fononově modulovaný pás 1,2-1,3 eV, zatímco vzorek -R1B žíhaný v kadmii tuto hladinu nemá, více v odstavci 3.4. Vzorek -R1B bude předmětem zkoumání výběrové luminiscence párů v 5. kapitole.

E36*(obr. 3. 7 a 8):** Vzorek obsahuje menší koncentraci dopantu než je podle úrovně současných znalostí žádoucí k reprodukovatelným změnám elektrického odporu. Vzorek žíhaný v Cd parách -G1G prodělal pouze malou změnu v porovnání s vlastnostmi vzorku „as-grown“ -N4A. Srovnání vzorků -C1B a -N4A ukazuje výraznou změnu PL mělkých DAP při žíhání v parách Te. Pro ukázkou jiného výsledku žíhání jsou uvedena spektra vzorku -D1A. Zatímco vzorek -C1B je vysoko-odporový a obsahuje i čáru C, luminiscenční spektrum vzorku -D1A (žíhaného za podobných podmínek) zejména v oblasti rekombinace excitonů a mělkých DAP se hodně liší (neobsahuje typické čáry excitonů ani mělkých akceptorů) a vzorek nevykazuje vysoký odpor. Fononovou modulaci A-centra mají dobře patrnou všechny vzorky vyjma -D1A. Současně jsou zřejmé změny v intenzitě

PL v oblasti hlubokých hladin 0.9-1.1 eV. Při žihání v parách Te je intenzita PL ve sledované oblasti spektra výrazně nižší než při žihání v parách Cd.

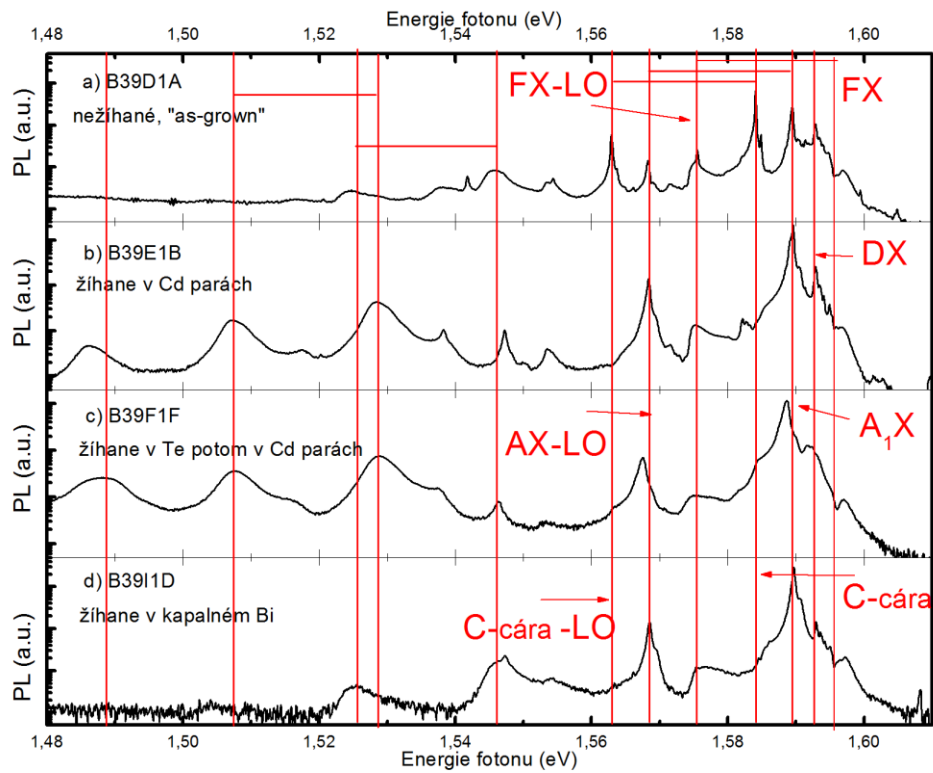


Obr. 3.7 Spektrální oblast excitonů a mělkých DAP vzorků E36***.

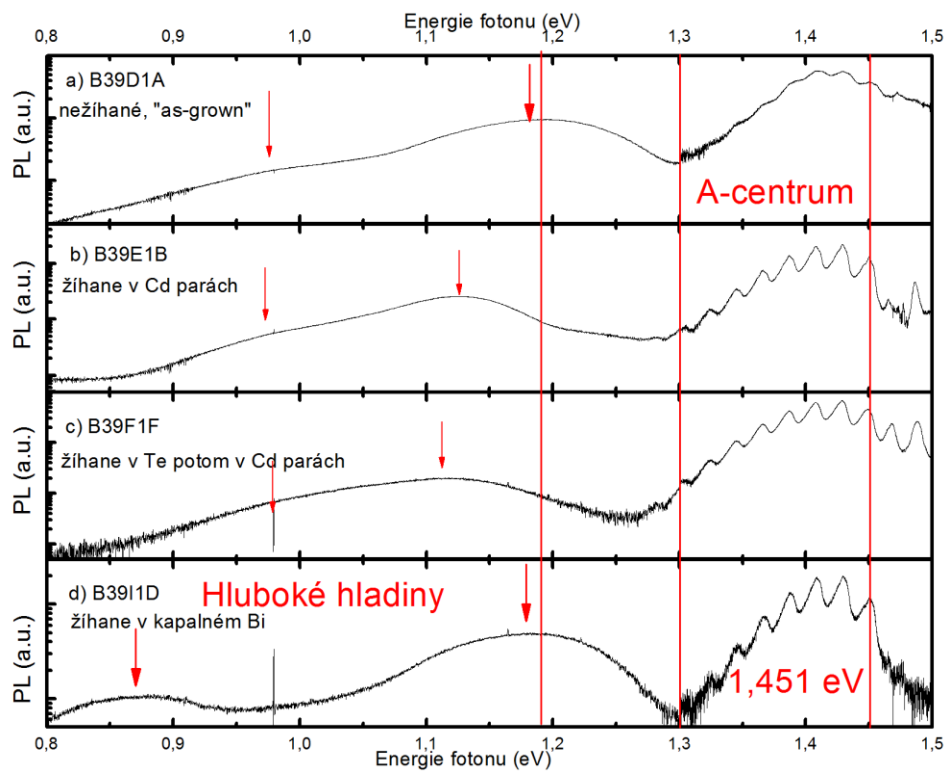


Obr. 3.8 Spektrální oblast A-centra a hlubokých přechodů vzorků E36***.

B39*(obr. 3. 9 a 10):** Krystal byl vypěstován Bridgmanovou metodou, přičemž vypěstovaný ingot byl vysoko-odporový. Bohužel vysoký odpor se při žíhání ztrácí. „As-grown“ -D1A, který má vysoký odpor, jako jediný má C-čáru. Nejvýznamnější



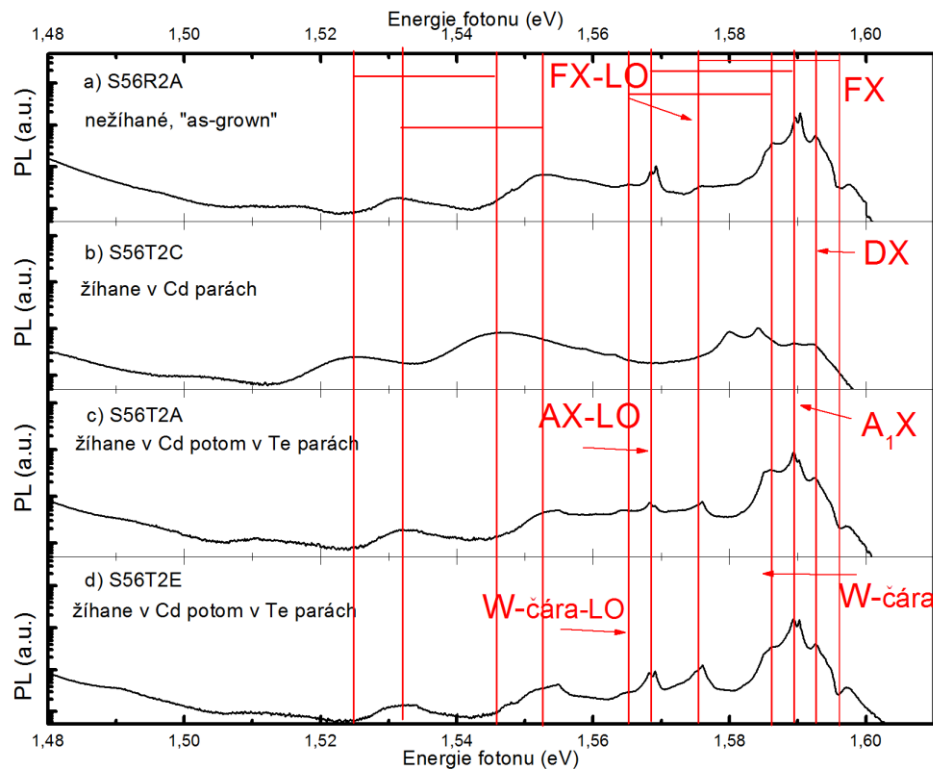
Obr. 3.9 Spektrální oblast excitonů a mělkých DAP vzorků B39***.



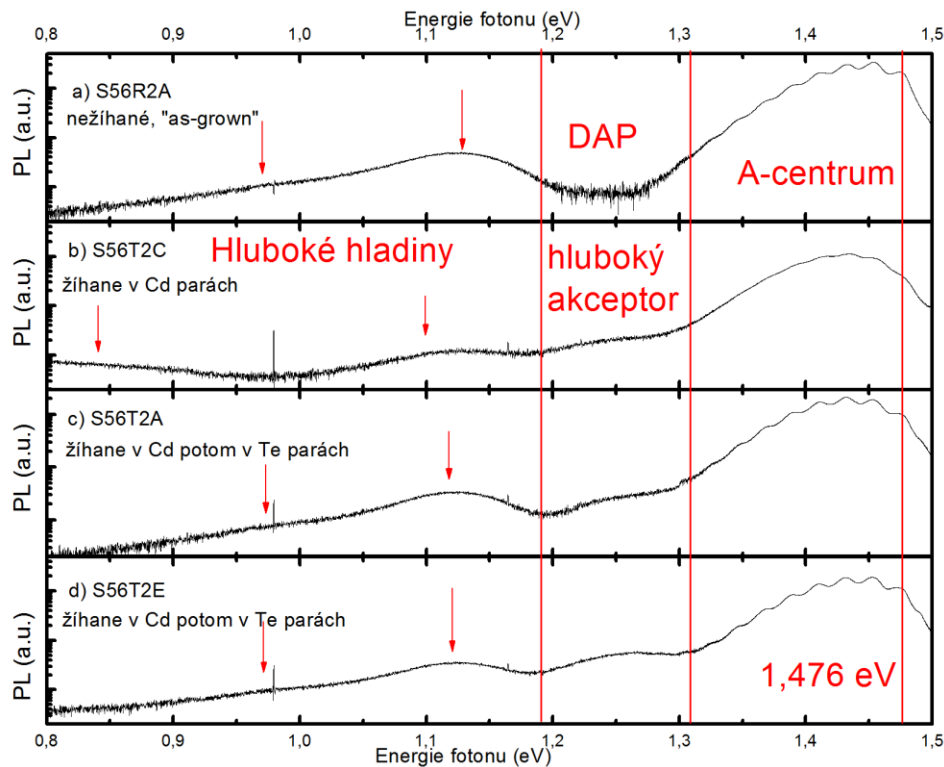
Obr. 3.10 Spektrální oblast A-centra a hlubokých přechodů vzorků B39***.

je poměr čar (A^0, X) k (D^0, X). Oproti jiným krystalům obsahuje krystalická mřížka méně akceptorů, což je vidět z poměru čar vázaných excitonů, ale také ze slabší luminescence mělkých DAP. Slabá luminescence mělkých akceptorů je typická pro detektorové materiály. Přesto je -D1A špatný detektor, což může souviset se strukturálními defekty, jak o tom svědčí špatná fononová modulace spektra A- centra a relativně silná luminescence hlubokých hladin. Absenci mělkých DAP jako u vzorku -D1A pozorujeme i u vzorku -I1D, který byl čištěn v kapalném Bi. Není však vysoko-odporový, nemá C-čáru a má silnou luminescenci hlubokých přechodů. Zbývající dva vzorky končily žiháním v parách Cd, ač jeden z nich byl před tím žihán v Te. Z uvedeného důvodu jsou vzorky vodivé, stejně jako v případě předchozích krystalů, a mají příslušné mělké DAP. Intenzivní hluboké hladiny jsou pozorovány ve většině vzorků z diskutovaného krystalu.

S56*(obr. 3. 11 a 12):** Na rozdíl od předchozích krystalů je dopován chlorem. K dosažení vysokého odporu je třeba větší míry koncentrace než v případě legování indiem. Vyšší míra dopování zajišťuje větší míru opakovatelnosti. Všechny studované vzorky z uvedeného krystalu již prošly dvoj- krokovým žiháním, nejprve v parách Cd, potom v parách Te. Vzorek -T2C byl navíc proměřen v době mezi žiháními a ukazuje tak vliv žihání v Cd na elektrické vlastnosti a zde i na PL.



Obr. 3.11 Spektrální oblast excitonů a mělkých DAP vzorků S56***.



Obr. 3.12 Spektrální oblast A-centra a hlubokých přechodů vzorků S56***.

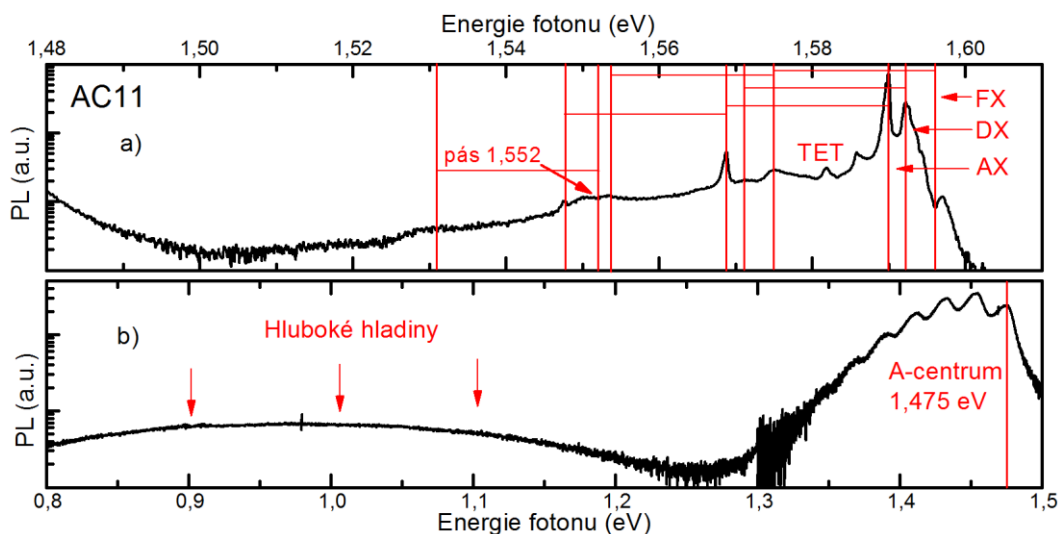
Opakovatelnost výsledků je demonstrována vzorky -T2A a -T2E. Spektrum obou vzorků je velmi podobné vzorku „as-grown“ -R2A. Výjimkou je pás 1,2 - 1,3 eV, který se objevil na všech třech žíhaných vzorcích. Na vzorku -T2E lze při jiné excitační energii i dobře rozeznat fononovou modulaci, více kapitola 3.6. Na vysoko-odporových vzorcích diskutovaného krystalu pozorujeme W-čáru místo C-čáry, což souvisí s jinou pozicí dopantu v krystalické mřížce, Cl_{Te} oproti In_{Cd} .

Na základě srovnání všech obrázků můžeme konstatovat, že zatímco při žíhání v Te parách se ve spektru objevují čáry DAP spojené s $\text{Li}_{\text{Cd}}/\text{Na}_{\text{Cd}}$, tak při žíhání v Cd parách to je P_{Te} . Nečistoty do mřížky pronikají z intersticiálních poloh, popřípadě z precipitátů a inkluzí, které zamrznou při tvorbě krystalu [Pautrat82]. Protože při žíhání v parách Te lze předpokládat uvolňování Cd z mřížkových poloh, mají příměsi $\text{Li}_{\text{Cd}}/\text{Na}_{\text{Cd}}$ značnou pravděpodobnost tyto polohy obsadit. Žíhání v parách Cd je příznivé pro umístění příměsí P_{Te} . Pro srovnání našich vzorků s komerčními vzorky je na **obr. 3.13** spektrum vzorku AC11 od firmy Acrorad (Japonsko). Spektrum vzorku AC11 vykazuje dobře viditelné čáry vázaných excitonů, slabou luminiscenci mělkých DAP a hlubokých pásů a dobrou fononovou modulaci A-centra. PL mělkých DAP je v poloze 1,552 eV, jako u krystalu S56*** **obr. 3.11**. Pozice luminiscenčních čar a pásů spektra AC11 jsou uvedeny v **tab. 3.5**.

defekt	E33K2I	E33K3D	E33R1A	E33R1B	E36C1B	E36G1G	E36N4A	
FX	1,596	1,595	1,596	1,596	1,596	1,595	1,596	
(D ⁰ ,X)	1,593	1,593	1,593	1,593	1,593	1,593	1,593	
(A ⁰ ,X) ₁	1,59	xxx	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	
(A ⁰ ,X) ₂	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	
W-čára	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	
C-čára	1,584	1,584	??	??	1,584	xxx	xxx	
pás 1,552	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	
pás 1,546	xxx	xxx	xxx	xxx	1,546	xxx	1,546	
DAP(Li/Na)	xxx	1,539	1,539	1,539	1,539	xxx	xxx	
DAP (P)	1,529	xxx	1,529	1,529	1,529	1,529	1,529	
A-centrum	1,45	1,45	1,45	1,45	1,451	1,451	1,451	
DL1,2-1,3	1,309	1,309	1,309	xxx	1,309	--	-	
DL1,1-1,2	--	++	++	++	++	+++	+++	
DL1,0-1,1	++	--	+	++	+	++	++	
DL0,9-1,0	++	--	--	++	+	++	++	
DL0,8-0,9	++	++	--	++	--	--	--	

defekt	B39D1A	B39E1B	B39F1F	B39I1D	S56R2A	S56T2A	S56T2E	AC11
FX	1,596	1,596	1,596	1,596	1,596	1,596	1,596	1,596
(D ⁰ ,X)	1,593	1,593	1,593	1,593	1,592	1,592	1,592	1,592
(A ⁰ ,X) ₁	xxx	1,59	xxx	1,59	1,59	1,59	1,59	1,590
(A ⁰ ,X) ₂	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589	1,589
W-čára	xxx	xxx	xxx	xxx	1,586	1,586	1,586	1,586
C-čára	1,584	xxx	??	??	xxx	xxx	xxx	xxx
pás 1,552	xxx	xxx	xxx	xxx	1,552	1,552	1,552	1,552
pás 1,546	1,546	xxx	xxx	1,546	xxx	xxx	xxx	xxx
DAP(Li/Na)	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
DAP (P)	xxx	1,529	1,529	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
A-centrum	1,451	1,451	1,451	1,451	1,476	1,476	1,476	1,475
DL1,2-1,3	++	+	--	++	--	+	+	--
DL1,1-1,2	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+
DL1,0-1,1	++	++	++	--	++	++	++	+
DL0,9-1,0	++	++	++	--	++	++	++	+
DL0,8-0,9	--	--	--	++	--	--	--	+

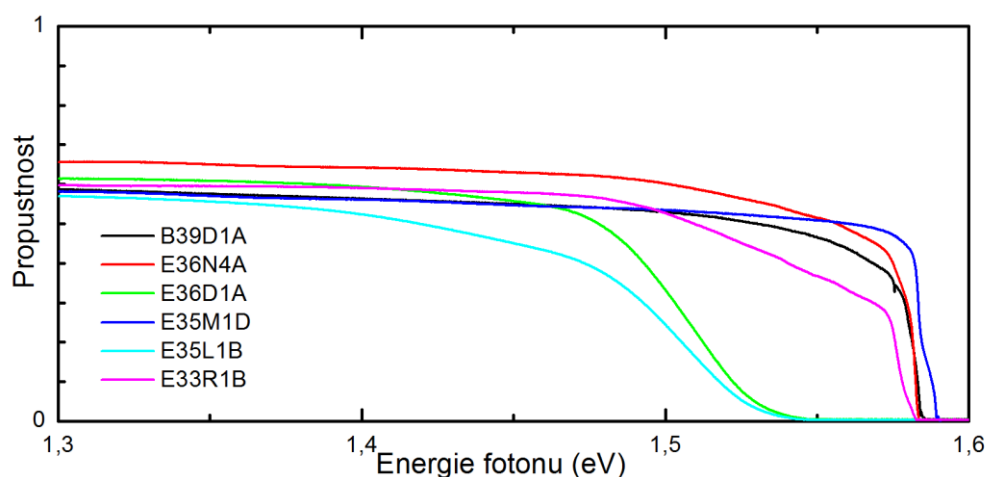
Tab. 3.5 Výskyt a pozice PL čar a pásů z obr. 3. 5 až 12. Hodnoty jsou uvedeny v elektronvoltech, + znamená přítomnost defektů, - nepřítomnost a ?? znamená, že pozorována PL je nejspíše od jiného defektu, xxx znamená z PL neurčitelné.



Obr. 3.13 Spektrální oblast komerčního vzorku AC11, a) excitonů a mělkých DAP, b) A-centra a hlubokých přechodů.

3.3. Propustnost

Spektra propustnosti při teplotě 4 K ve spektrální oblasti 1,3 až 1,6 eV (oblast A-center, mělkých akceptorů a excitonů) jsou na **obr. 3.14**. Při tloušťce vzorku 2 mm je měřitelná propustnost zhruba do hodnot absorpčního koeficientu 25 cm^{-1} , tedy dosti slabá absorpce, která je složena z exponenciální Urbachovské hrany a příspěvků od přechodů z akceptorů a nástupu vázaných excitonů [Horodysky06 b, c]. Vzorky E35M1D, E36N4A a B39 D1A mají absorpci spojenou s akceptory spojenými s luminiscenčním pásem „1,4 eV“ velmi slabou. Naproti tomu absorpce ve vzorcích E36D1A a E35L1B je významně silnější. Vyšší koncentrace příslušných defektů zřejmě významně degraduje luminiscenční spektrum v oblasti excitonů a mělkých akceptorů a rozmývá strukturu fononových replik, viz **obr. 3.7** a **3.8**. Vzorek E33R1B vykazuje spektrum, ve kterém je dobře patrna jak absorpce od těchto hlubších akceptorů, tak absorpce spojená s přechody u 1,57 eV. Propustností se dále zabývá článek [Bugar11a].



Obr. 3.14 Propustnost vzorků tloušťky 2 mm měřená při teplotě 4,2 K.

3.4. Korelace mezi C-čárou a pásem 1,2 - 1,3 eV

C-čára se pozoruje často ve vysokoodporových vzorcích dopovaných prvky z III. skupiny, např.:

- In [Barnes75, Giles87, Giles88, Zimmermann94, Worschech95, Seto00];
- Ga [Wrobel89, Seto90];
- Al [Giles88, Song02b];

v pracích, ve kterých byly krystaly pěstovány v zařízeních obsahujících části z BN [Chattopadhyay98] či B_2O_3 [Zha04] se uvažuje i o možnosti, že je spojena s bórem.

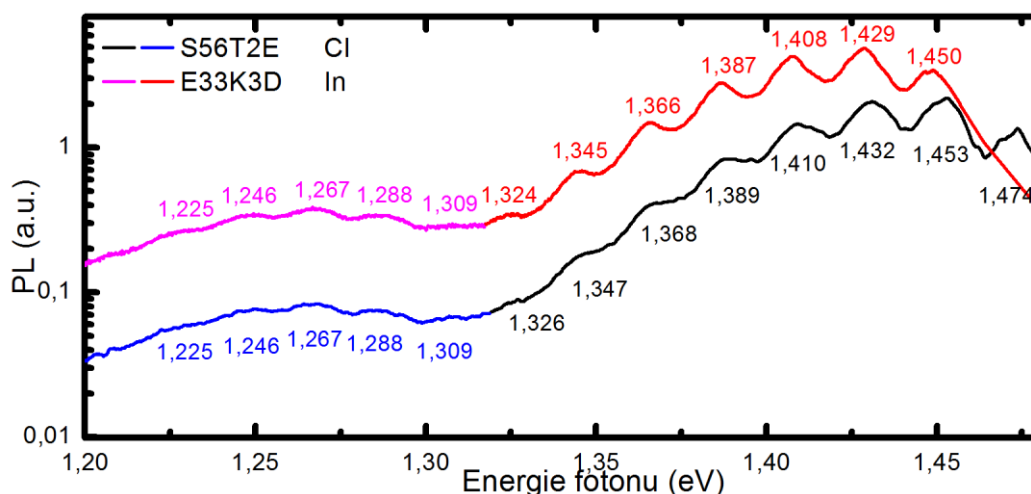
C-čára byla pozorována na kvalitních epitaxních vrstvách i na objemových krystalech. Mizí při žihání v parách Cd a posiluje při žihání v parách Te [Seto90,

Zimmermann94, Seto00, Seto01]. C-čára vykazuje velmi podobné vlastnosti jako čára W u 1,586 eV ve vzorcích dopovaných chlorem, takže mnohé názory na původ obou čar jsou podobné. V souvislosti s hledáním donoru s poněkud větší vazební energií než má vodíku-podobný donor 14 meV se objevila hypotéza [Giles88], že se jedná o rekombinaci elektronu na hlubším donoru (22 meV) s dírou ve valenčním pásu (D^0, h). Možné „jednoduché“ hlubší donory jsou Cd_i nebo In_i nebo V_{Te} nebo „Bellův komplex“, tj. kadmiová vakance se dvěma donory. Vlastnosti čáry C (teplotní závislost tvaru, excitační intenzitní závislost a zejména štěpení v magnetickém poli) však ukazují na rekombinaci vázaného excitonu. Podle nejjednodušší interpretace vlivu žíhání by příslušný defekt měl souviset s relativním deficitem kadmia oproti teluru, tedy jednou z komponent defektu by měla být vakance V_{Cd} nebo intersticiální Te_i , případně antistrukturální Te_{Cd} . Někteří autoři spojují C-čáru (W-čáru) s excitonem vázaným na A centrum [Shin98a, Seto00, Song03a]. Podle štěpení čáry v magnetickém poli se jedná o defekt s nízkou symetrií, tedy komplex. Z podrobných magnetooptických měření na epitaxních MBE vrstvách [Worschech95] se jako vyhovující jeví exciton vázaný na silně deformovanou strukturu, kterou lze velmi zjednodušeně označit jako $In_{Cd} - V_{Cd} - In_{Cd}$.

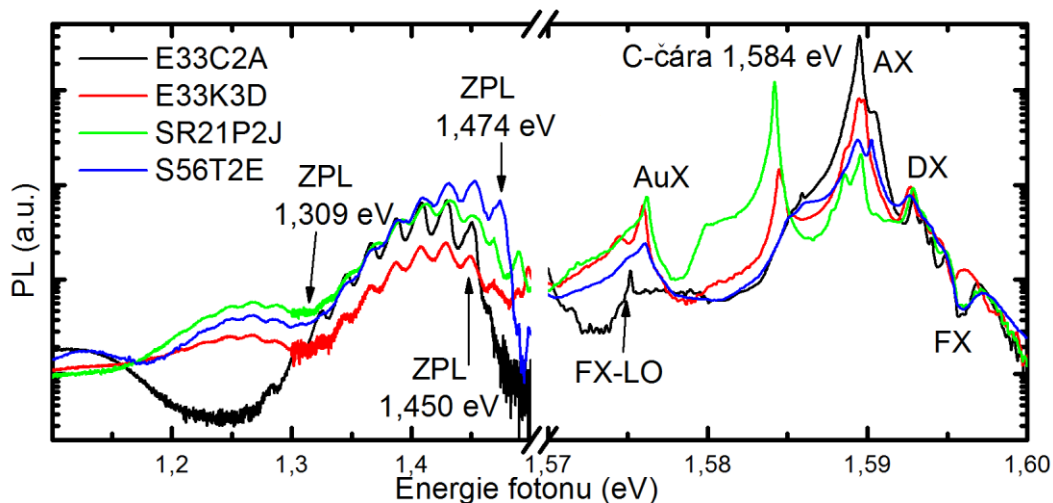
Jak již bylo uvedeno, defekty typu (vakance-2 donory) byly kandidáty na hledaný hlubší donor a elektronovou past [Bell75, Suzuki90, HageAli92], ale jsou naopak i chápány jako „izoelektronová akceptoru podobná“ hladina kolem 40 až 50 meV nad valenčním pásem [Kuhn89, Shin98a, Song02b]. Rekombinace na zmíněných hladinách je dávana do souvislosti s pásy typu DAP kolem 1,546 eV pro vzorky dopované indiem a 1,552 eV pro dopování chlorem. Luminiscence excitonů vázaných na dané defekty je však v uvedených pracích spojována s pásy v oblasti kolem 1,590 eV, viz **tab. 3.2**. Dostáváme se tak k rozporu s interpretací čáry C jako excitonu vázaného na $In_{Cd} - V_{Cd} - In_{Cd}$.

V našich měřeních byl pozorován luminiscenční pás v oboru 1,2 – 1,3 eV, který vykazoval podobnou strukturu fononových replik jako A-centrum. Pás byl pozorován na vzorcích, které byly pěstované nebo žíhané v telurových parách. Protože je možný překryv ZPL pásu s vyššími replikami A centra, uvažujeme dvě hodnoty nul fononového přechodu: buď ZPL u 1,309 eV s Huangovým – Rhysovým faktorem $S \approx 2$ nebo „schovaný“ ZPL u 1,330 eV a $S \approx 3$. Odlišení od fononových replik vyššího řádu A-centra vychází z rozdílu mezi nejvyšším pozorovaným pásem

(1,309 eV) a nejvyšší pozorovanou LO replikou A-centra (1,324 eV pro CdTe:In a 1,346 eV pro CdTe:Cl), který není roven energii LO fononu, viz **obr. 3.15**. Je vhodné zdůraznit, že se polohy LO replik pásu 1,2 – 1,3 eV pro vzorky dopované In nebo Cl neliší, což znamená, že příslušný defekt patrně nesouvisí s nominálními dopanty In nebo Cl. V literatuře je luminiscence v dané oblasti přisuzována DAP s Au jako akceptorem [Molva84a, Hamann99], čemuž by odpovídala varianta ZPL = 1,330 eV a $S \approx 3$, stejně jako korelace s AuX. Vzorky však nebyly ani záměrně dopovány Au, ani nebyla prováděna depozice Au vrstev (kontaktů). Korelace C-čáry respektive excitonu vázaném na Au_{Cd} s pásem 1,2 – 1,3 eV je zobrazena na **obr. 3.16** a v **tab. 3.6**, kde je i popsána korelace s žiháním v Te parách.



Obr. 3.15 Spektrální oblast 1,2-1,5 eV s dvěma fononově modulovanými pásy. Obrázek ukazuje rozlišení nejvyšší LO repliky hlubšího defektu od nejnižší repliky A-centra, v obou případech jde o "pozorované repliky". Hlubší pás má stejné pozice LO replik pro krystal s indiem jako pro krystal s chlorem.



Obr. 3.16 PL spektra vzorků z **tab. 3.5**. Obrázek zachycuje korelaci mezi C-čarou (1,584 eV) a defektem se ZPL na 1,309 eV.

Ukazuje se, že struktury „hlubšího A-centra“ při $\hbar\omega \leq 1,3$ eV a pásy 1,546 eV, 1,576 eV a 1,584 eV nemusí souviset s jedním typem defektů, ale jisté korelace naznačují, že jde o defekty, které vznikají při podobných podmínkách – nepříliš razantní žíhání v Te vedoucí ke vhodné kompenzaci. Proto i tyto defekty mohou souviset s kadmiovými vakancemi ať v podobě komplexů či uvolněním mřížových poloh pro příměsi (Au_{Cd}). Výsledky z části 3.4. byly publikovány v [Prochazka11a].

vzorek	příprava	dopant	žihání °C/°C, hod, °C/min	
E33C2A	Cd páry	In	Cd 700/680 +700/610, 11+16, 1+1	
E33K3D	Cd páry	In	Te 700/590 +300/260, 24+220, 1,5+1,5	
SR21P2J	Cd páry	In	Te 760/620+610/530, 1+15h, 1,5+1	
S56T2A	Cd páry	Cl	Cd 700/600, 24, 0,75 Te 600/450, 35, 0,67	
vzorek	Odpor (Ωcm)	C-čára	A-centrum	Hlubší defekt
E33C2A	$2,4 \times 10^4$	NE	1,450	NE
E33K3D	5×10^9	1,585	1,450	1,309
SR21P2J	$1,2 \times 10^9$	1,584	1,450	1,309
S56T2A	3×10^8	NE	1,474	1,309

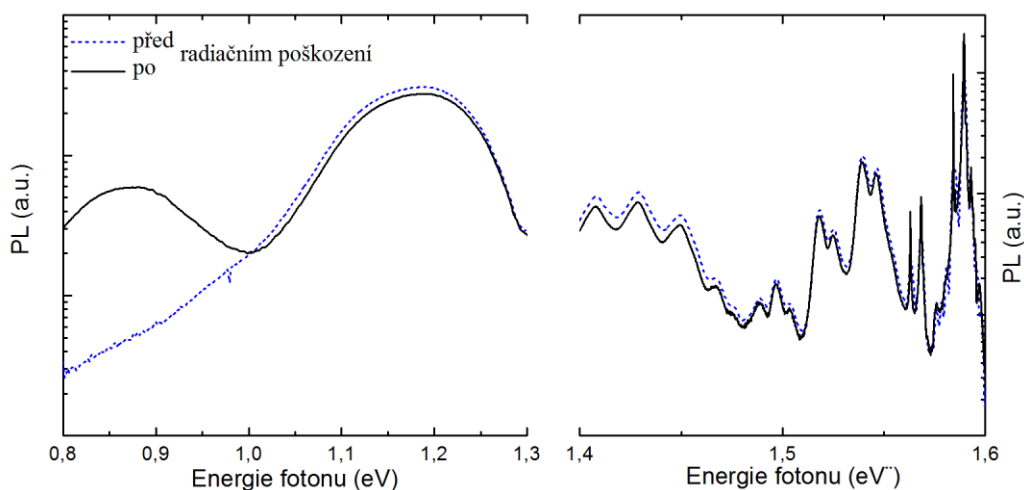
Tab. 3.6 Vlastností vzorků z obr. 3.16, tabulka popisuje korelaci mezi žiháním v Te parách, druhý sloupec, a mezi defektem v oblasti 1,2-1,3 eV, poslední sloupec. Korelace mezi žiháním a C-čarou platí pouze pro vzorky s donory z III skupiny jako In a nikoliv ze VII skupiny jako Cl.

3.5 Radiační poškození

Pojmem "radiační poškození" je v literatuře označována široká skupina pozorovaných jevů. Radiací mohou být myšleny ionty, které byly do vzorku CdTe implementovány iontovou implantací (iontové záření) [Hamann00, Fraboni04], protonovým zářením [Kozanecki90], elektronovým zářením [Taguchi78], mikrovlnné záření [Korbutyak11], nebo se může jednat přímo o rentgenové záření [Fraboni09]. Jelikož CdTe v disertační práci je studováno z hlediska využití jako detektoru záření o vysokých energiích (x- a γ - záření), má největší význam se zabývat poškozením vyvolaným γ -zářením. Další články, zabývající se radiačním poškozením, popisují hlavně jeho vliv na detekční schopnosti [Eisen02]. Článek [Petrenko96] se pak zabývá vlivem radiačního poškození na dislokace v krystalu, zejména na jejich elektrický náboj.

Ozáření vzorků CdTe bylo provedeno v Ústavu jaderného výzkumu Akademie věd v Řeži, jako zdroj záření byl použit ^{60}Co . Na vzorcích byla nejprve

změřena nízkoteplotní PL a následně byly vzorky vystaveny celkovému ozáření 260-300 kGy. Jednotka Gy, (grey), se běžně používá k vyjadřování celkového množství ozáření, její velikost a význam vyjádřený v jednotkách SI: $\text{Gy} = \text{J/kg} = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Jde o množství energie radiačního záření absorbovaného na jeden kilogram. Srovnání spekter jednoho ze vzorků před a po radiačním poškození je uvedeno na **obr. 3.17**. V důsledku radiačního poškození významně zesílila luminiscence v oblasti 0,8-0,9 eV.



Obr. 3.17 Srovnání PL spekter vzorku před radiačním poškozením (tečkovaná modrá čára) a po radiačním poškození (plná černá čára). V oblastech 0,8-1,3 eV, Ge detektor a 1,4-1,6 eV Si detektor. Vzorek B39U1D.

Podobné výsledky byly naměřeny na dalších vzorcích dopovaných In. PL dalších vzorků z nedopovaného CdTe z krystalu E35*** vykazovalo ve spektru defekt 0,8-0,9 eV ještě před poškozením, který se radiací nezměnil. Měření na vzorcích z krystalu S56***, který je dopován stabilnějším chlorem, nevykázalo žádné změny ve spektru.

Při ozáření γ lze očekávat především vznik bodových poruch, které vznikají přemístěním atomů z jejich mřížových poloh, tedy poruch typu dvojic vakance – intersticiál (Frenkelovy páry). Ovšem již při pokojové teplotě mohou nastat významné změny (difuze a vznik komplexů) a tyto defekty se mohou transformovat v jiné. Nicméně lze přijmout pracovní hypotézu, že defekty typu vakance, intersticiály nebo Frenkelovy páry jsou důležité pro hladiny blízko středu zakázaného pásu. Z provedených měření nelze usuzovat příčinu, proč některé vzorky jsou proti vlivu radiace na luminiscenci odolnější.

Shrnutí: V rámci materiálového výzkumu CdTe na FUUK jsme změřili řadu PL spekter různých vzorků CdTe. Některé změřené vzorky byly odříznuty přímo z vypěstovaného krystalu, jiné byly upraveny tepelným žíháním. Ve spektrech luminiscence měřených při 4 K jsme identifikovali pásy v oboru 1,4 až 1,6 eV podle údajů z literatury. S využitím laditelného laseru a detektoru InSb jsme změřili několik spekter ve spektrální oblasti $< 0,7$ eV, která je dosud velmi málo prozkoumaná. Pásy souvisí s hlubokými hladinami, jejichž interpretace zatím není zřejmá.

Spektra luminiscence měřená na vzorcích žíhaných v parách Cd a v parách Te byla porovnána s měřením elektrického odporu provedenému v dizertaci [Bugár11c]. Kvalitní vysokoodporové vzorky vykazují dominantní luminiscenci v oboru vázaných excitonů, včetně C-čáry (1,584 eV) pro vzorky dopované In nebo W-čáry (1,586 eV) pro vzorky dopované Cl a též dobrou fononovou modulaci ve spektrální oblasti A-centra.

V porovnání s komerčním detektorovým materiálem je v našich vzorcích podstatně silnější luminiscence v oblasti spojené s mělkými akceptory typu Li_{Cd} , Na_{Cd} nebo P_{Te} . Při žíhání se spektra ve sledované oblasti významně mění. Což lze interpretovat tak, že při žíhání v parách Te v kadmiové podmřížce vznikají vakance, které jsou zaplňovány nečistotami uvolněnými z intersticiálních poloh a z defektů typu precipitáty, inkluze, hranice zrn apod. Obdobně při žíhání v parách kadmia se příměsi dostávají do substitučních poloh v telurové podmřížce.

Ve spektrální oblasti mezi luminiscencí mělkých akceptorů a vázaných excitonů (1,54 až 1,57 eV) jsou pozorovány pásy, které lze interpretovat buď jako rekombinace elektronu z hlubokého donoru s dírou ve valenčním pásu nebo jako rekombinaci elektronu na mělkém donoru s dírou na „izoelektronovém akceptoru-podobném“ defektu. Vzhledem k tomu, že v literatuře byly zjištěny pásy, které by odpovídaly i rekombinaci elektronu ve vodivostním pásu s dírou na takovém defektu, preferujeme druhou možnost. Ve vzorcích dopovaných Cl byl navržen v literatuře jako kandidát daného defektu komplex $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - 2 \text{Cl}_{\text{Te}}^{+})^0$ a domníváme se, že ve vzorcích dopovaných indiem stejnou roli hraje komplex $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - 2 \text{In}_{\text{Cd}}^{+})^0$.

Z našich měření nelze s jistotou určit, který z luminiscenčních pásů (C čára 1,584 eV nebo čára 1,576 eV interpretovaná jako exciton vázaný na Au_{Cd}) koreluje s pásem pozorovaným v oblasti 1,2 - 1,3 eV, který vykazuje strukturu fononových replik a objevuje se po vhodném žíhání v parách Te, případně na odporových vzorcích „as grown“. Obojí korelaci lze interpretovat a) analogicky jako posilování luminiscence mělkých akceptorů při žíhání zmíněný výše, tj. mírný deficit Cd vytváří vhodné podmínky pro obsazení mřížových poloh zlatem Au_{Cd} a zároveň b) je příznivý pro vznik komplexů typu $(\text{V}_{\text{Cd}} - \text{In}_{\text{Cd}})$ nebo $(\text{V}_{\text{Cd}} - 2 \text{In}_{\text{Cd}})$, na které je navázán exciton.

Dále je ukázán dopad radiačního záření ze zdroje ^{60}Co a v množství 300 kGy, jehož důsledkem je vznik pásu na 0,85 eV. Lze předpokládat, že delší exponace radiací, popřípadě tvrdší záření by mělo výraznější dopady na luminiscenční spektrum.

4. Závislosti PL na teplotě, intenzitě a excitační energii

V kapitole se budeme zabývat PL studovaných materiálů v závislosti na teplotě, intenzitě excitačního záření a vlnové délce excitačního laseru (excitační spektroskopie).

4.1. Teplotní závislost

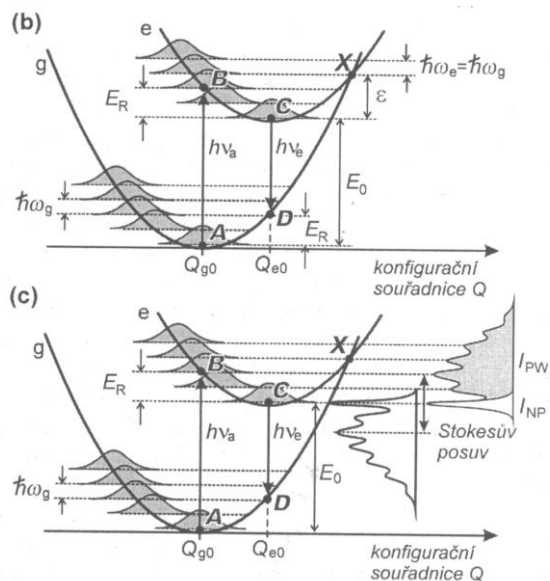
Teplotní závislosti zářivé rekombinace při nízkých teplotách jsou určovány řadou faktorů, z nichž uveďme teplotní závislost pravděpodobnosti nezářivé rekombinace a teplotní závislost obsazení příslušných stavů. Pro spektrální polohy luminiscenčních pásů je důležitá i teplotní závislost šířky zakázaného pásu $E_G(T)$, která byla zkoumána řadou autorů různými experimentálními metodami, viz přehled v [Horodysky06b]. Teplotní závislost šířky zakázaného pásu $E_G(T)$ byla určována z absorpční hrany [Laurenti90, Horodysky06b] a z polohy volného excitonu [Hernandez95, Horodysky06a]. Hodnota $E_G(T)$ pro teplotu kapalného helia a hodnoty pro pokojovou teplotu jsou uvedeny v **tab. 1.1**. Další veličinou, jejíž teplotní závislost byla určena, je index lomu [Hlidek01].

Velmi jednoduchý model pro tepelné zhášení lokalizovaného centra o dvou hladinách (základní **g** a excitované **e**) [Pelant06, str. 152] předpokládá excitaci ze základního stavu, relaxaci mříže a při nízké teplotě zářivý přechod z minima potenciální energie excitovaného stavu, **obr. 4.1**. S rostoucí teplotou roste amplituda kmitů a roste pravděpodobnost překonání energetické bariéry ε mezi základním vibračním stavem větve **e** a větví **g**, po které pak emisí fononů může nastat nezářivá rekombinace. Pro předpoklad teplotně nezávislé pravděpodobnosti zářivého přechodu τ_R^{-1} a exponenciální teplotní závislosti pravděpodobnosti překonání bariéry (za jednotku času) spojeného s nezářivou rekombinací $\tau_{NR}^{-1} = p_0 \exp\left(-\varepsilon/k_B T\right)$

dostaneme pro teplotní závislost luminiscence

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + c \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}, \quad (4.1)$$

kde $c = \tau_R p_0$, frekvenční faktor p_0 zachycuje, jak často „se soustava snaží o překonání bariery“.



Obr. 4.1 Model zhášení lokalizovaného centra [Pelant06].

V literatuře se lze setkat s širším využitím uvedeného vztahu, např. pro případy, že místo excitace uvnitř lokalizovaného centra dochází k odtržení kvazičástice (ionizace defektu, odtržení vázaného excitonu apod.). V práci [Bimberg71] autoři použili podobných představ k popisu tepelné disociace vázaného excitonu v GaAs, přičemž odvodili zobecnění na procesy zhášení luminiscence se dvěma aktivačními energiemi pro různé mechanismy zániku stavu, potřebného pro zářivou rekombinaci

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + c_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{k_B T}\right) + c_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{k_B T}\right)}. \quad (4.2)$$

Použití vztahu (4.2) s interpretací, že aktivační energie jsou přímo vazební energie excitonu na příměsi nebo vazební energie elektronu na donoru nebo díry na akceptoru, bylo v literatuře kritizováno: pro popis zhášení luminiscence vázaných excitonů v [Zimmermann92], pro popis zhášení luminiscence A centra a hlubších hladin v [Krustok97b]. V obou případech autoři upozorňují na to, že pro obvyklé experimentální podmínky $\hbar\omega_{EXC} > E_G$ je obsazení stavů, u nichž rekombinace nastává, realizováno hlavně záchytem volných excitonů (volných elektronů a volných děr) na defektu, což vztahy (4.1) a (4.2) nerespektují. V modelu pro zhášení luminiscence excitonů [Zimmermann92] v příslušných kinetických rovnicích vystupují koeficienty pro záchyt volného excitonu, tepelné uvolnění vázaného excitonu, zářivou rekombinaci volných excitonů, zářivou rekombinaci vázaných

excitonů a teplotně závislé efektivní hustoty stavů volných kvazičástic. Pro poměr luminiscence vázaných a volných excitonů odvodili vztah

$$\frac{I_{VAZ}}{I_{VOLNY}}(T) = \frac{I_{VAZ}}{I_{VOLNY}}(T=0) \left[1 + cT^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (4.3)$$

kde koeficient c závisí mimo jiného i na poměru koeficientů záchytu volného excitonu a zářivé rekombinace vázaného excitonu. Přestože vazební energie excitonu na akceptorech je vyšší než na donorech, nastává rychlejší zhášení (A^0, X) s rostoucí teplotou než zhášení (D^0, X), což souvisí s velikostí před exponenciálního koeficientu c , který závisí na efektivní hmotě excitonu, degeneračních faktorech příměsi s vázaným excitonem a bez něj a na poměru koeficientu záchytu excitonu a pravděpodobnosti zářivé rekombinace. Pravděpodobnost nezářivé rekombinace je v daném modelu úměrná součinu koeficientu záchytu a exponenciálnímu členu s aktivační energií ε . Právě vyšší poměr koeficientů záchytu a zářivé rekombinace způsobuje rychlejší zhášení excitonů vázaných na akceptory. Pokud dosazovali za ε vazební energii excitonu na akceptoru, bylo nutno pro získání uspokojivého fitu přidat další člen $c_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)$ s $\varepsilon_2 \approx 3$ meV, který interpretovali jako příspěvek excitovaných stavů excitonu ke zhášení. Teplotní závislost čáry C ve vzorcích CdTe:In pomocí vztahu (4.2) byla analyzována v [Seto00] s aktivačními energiemi $\varepsilon_1 \approx 1$ meV a $\varepsilon_2 \approx 15,8$ meV. Nižší aktivační energie byla interpretována interakcí exciton – TA fonon.

Kritický přístup k použití vztahu (4.2) pro rekombinaci v DAP byl publikován v [Krustok97b], kde byl motivován mj. velmi malou hodnotou před exponenciálního faktoru c u členu s menší aktivační energií. Předložili alternativní model založený opět na předpokladu, že rozhodujícím mechanismem zhášení je tepelná excitace elektronu z donoru do vodivostního pásu. Příslušné kinetické rovnice obsahují pravděpodobnost radiační rekombinace, pravděpodobnost záchytu díry na akceptoru A^- , pravděpodobnosti záchytu elektronu na donoru u neutrálního akceptoru A^0 a pravděpodobnosti tepelné ionizace (odtržení díry od akceptoru a elektronu od donoru). Za silně zjednodušujících podmínek nízké teploty, nízké pravděpodobnost zářivé rekombinace oproti nezářivé, teplotní nezávislost pravděpodobnosti zářivé rekombinace v DAP, teplotní závislosti záchytu díry a elektronu $\propto T^{-3/2}$, zanedbání tepelné excitace díry z akceptoru dostali vztah

$$\frac{I(T)}{I_0} = \left[1 + AT^{3/2} + BT^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^{-1}. \quad (4.4)$$

Pro případ mělkých donorů je důležitý 3. člen a koeficient B souvisí s poměrem pravděpodobnosti tepelné excitace a pravděpodobnosti záchytu elektronu na donoru.

Teplotní závislosti optických přechodů se využívají dvěma způsoby:

1. Pozorování chování různých pásů a korelace chování jejich intenzit za účelem posouzení původu sledovaných pásů [Furstenberg07].
2. Prokládáním teplotní závislosti integrální luminiscence (IPL) určovat parametry zhášecích procesů [Stadler95].

V předložené práci jsme se pokusili o proložení teplotních závislostí IPL excitonů, DAP s mělkými akceptory a A-centra na základě vztahů (4. 1-4).

4.1.1. Teplotní závislost excitonů

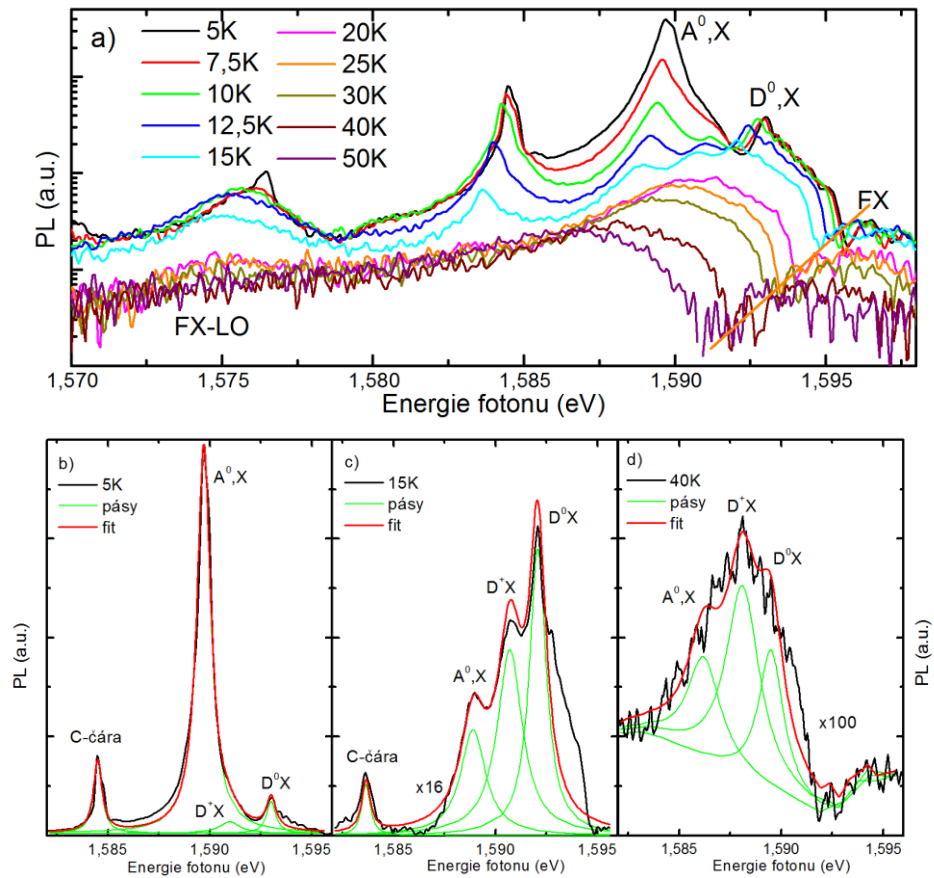
Obr. 4.2 ukazuje vývoj PL spektra v excitonové oblasti s teplotou od 5 K do 130 K. Na obrázku je vidět červený posuv v důsledku teplotní závislosti $E_G(T)$, počáteční nárůst luminiscence (D^+X) v důsledku vyprazdňování elektronů z donorů, rychlý posuv (D^0X) k menším energiím a následné mizení všech PL čar. Mizení PL čar je různé pro různé typy čar., tj. při:

- 5 K pozorujeme (D^0, X), (A^0, X), FX-LO a (A^0, X) –LO;
- 18 K se (D^0, X) a (A^0, X) slévají dohromady, LO repliky nejsou pozorovány;
- 25 K tvoří (D^0, X) a (A^0, X) jeden široký postupně mizící pás.

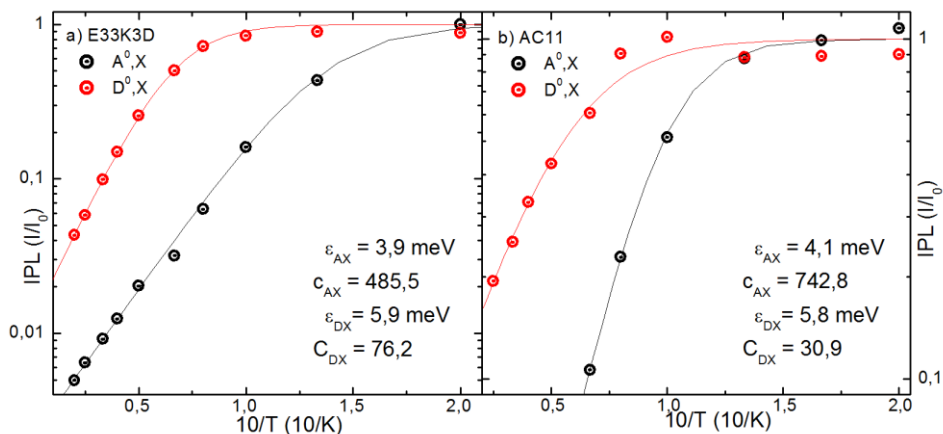
Za pomocí rozkladu na jednotlivé čáry, **obr. 4.2b**, jsme určili IPL (A^0, X) a (D^0, X) pro vzorek E33K3D a podobně jsme vyhodnotili i spektra pro komerční vzorek AC11. Teplotní závislost IPL pásů pro oba vzorky na **obr. 4.3** jsme proložili funkcí (4.1) a obdrželi jsme tak hodnotu energetické bariéry ε a koeficientu zhášení c . Oba parametry jsou uvedeny na **obr. 4.3**.

Teplotní závislosti na **obr. 4.3** ukazují dobře známou „anomálii,“ že k tepelnému zhášení excitonů vázaných na akceptory dochází rychleji než ke zhášení excitonů vázaných na donory, které mají menší vazební energii (3 meV) než excitony vázané na akceptory (8 meV). Z obr. 4.2 je patrné, že důležitým mechanismem pro slábnutí luminiscence (D^0, X) je ionizace donoru a přelévání intenzity luminiscence do pásu (D^+, X). Naproti tomu excitony vázané na akceptory již při nízkých teplotách slábnou nezářivě, což lze vysvětlovat výše zmíněnou rolí excitovaných stavů při

úniku excitonu od akceptoru, mechanismem nezářivé rekombinace interakcí s akustickými fonony (podle schématu na **obr. 4.1**) nebo únikem nikoli do pásu volných excitonů, ale k jinému defektu a následné rekombinaci.



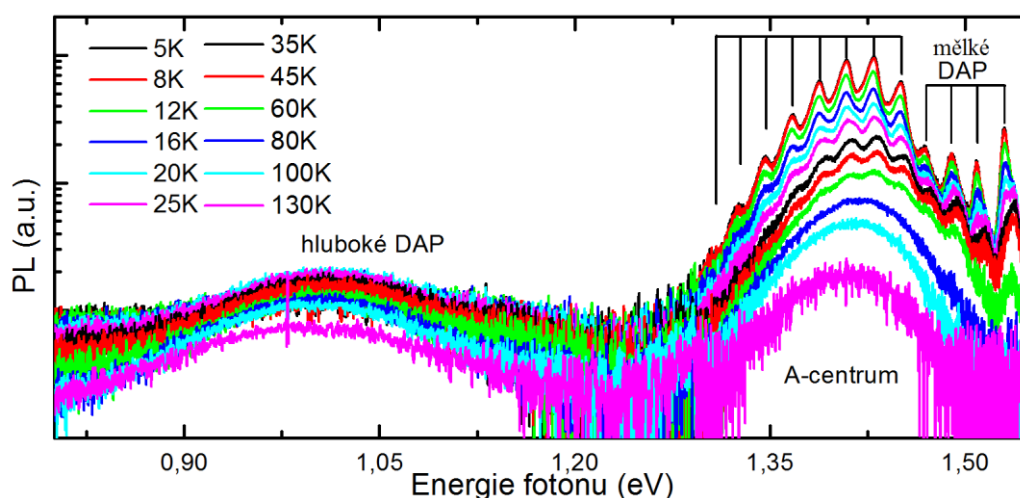
Obr. 4.2 Excitace 1,94 eV a 25mW, detektor Si, vzorek E33K3D; a) Vývoj PL spektra excitonů a jejich prvních replik; b), c) a d) Ukázka fitu pro teploty 5K, 15K (x16) a 40K (x100), černá čára je změřená PL. Posun spekter je způsoben změnou teploty.



Obr. 4.3 Teplotní závislost IPL vázaných excitonů ze vzorků AC11 a E33K3D **obr. 4.1**. Plocha je proložena křivkami podle vztahu (4.2a) a normováno na I_0 . Excitace 1,94 eV a 25mW, detektor Si.

4.1.2. Teplotní závislost DAP s mělkými akceptory

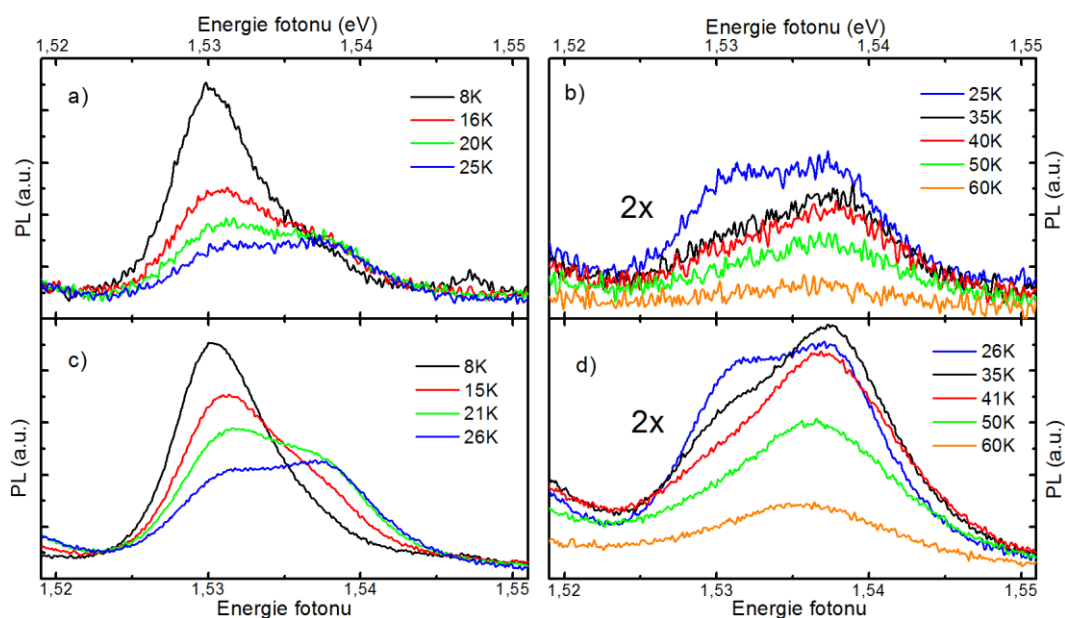
Oproti excitonům se luminiscence DAP s teplotou mění pomaleji, viz **obr. 4.4**, kde je vidět luminiscence tří typů přechodů: mělké DAP, A-centrum a hluboké hladiny spojené v jeden pás, u kterých není, na rozdíl od prvních dvou, vidět fononová modulace. Na obrázku vidíme, jak PL mělkých DAP při 80 K mizí. A-centrum si drží svou fononovou modulaci do 60 K, při vyšší teplotě již nelze rozlišit jednotlivé fononové repliky, ale A-centrum je vidět až do 130 K, i když jeho luminiscence značně zeslábne. Nejmenších změn, dle očekávání, doznal pás hlubokých přechodů.



Obr. 4.4 Vývoj DAP PL pásů v oblasti 0,8-1,55 eV s teplotou. Excitace byla 1,94 eV, použit byl germaniový (0,8-1,3 eV) a křemikový (1,3-1,55 eV) detektor, měřený vzorek E33R1B. Vertikální posun spekter je způsoben změnou teploty.

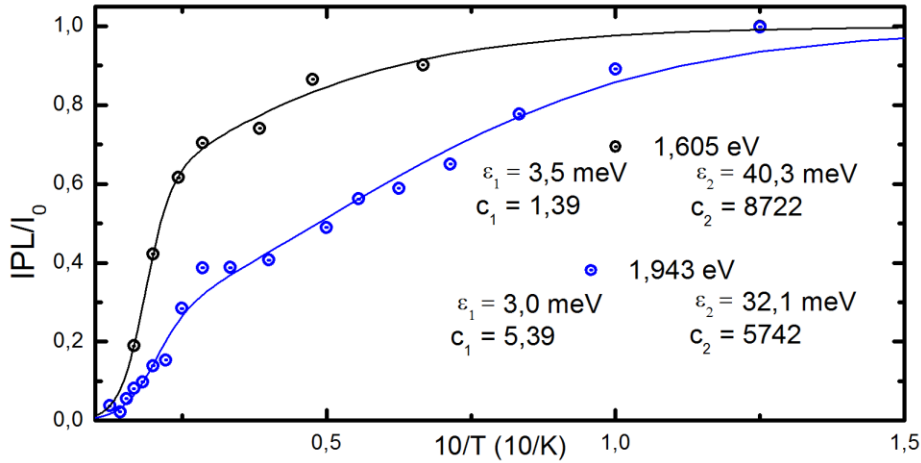
V dostatečně kvalitních krystalech je v luminiscenčních pásech spojených s mělkými akceptory dobře patrné rozštěpení a přelévání intenzity luminiscence ze složky o nižší energii do komponenty s vyšší energií. Typická velikost štěpení je 5 až 8 meV. S rostoucí teplotou dochází k ionizaci donorů a vzrůstu koncentrace elektronů ve vodivostním pásu, takže rekombinační schéma $(A^0, D^0) \rightarrow (A^-, D^+) + \hbar\omega_{LUMI}$, které je dominantní při nízkých teplotách, přechází s rostoucí teplotou na $(A^0, e, D^+) \rightarrow (A^-, D^+) + \hbar\omega_{LUMI}$. Štěpení je menší než ionizační energie donoru 14 meV, což lze vysvětlit tak, že v DAP dochází k maximální intenzitě v párech s poměrně malou vzdáleností R_{AD} a coulombický člen ve vztahu (1.15) posouvá luminiscenční fotony k vyšším energiím. Pro rekombinaci z vodivostního pásu může docházet i k rekombinaci na „osamělé“ akceptory a běžně se předpokládá, že coulombický člen lze zanedbat.

Spektra luminiscence závisí nejen na teplotě, ale i na intenzitě excitačního záření a na energii excitačních fotonů. Na **obr. 4.5 a** a **b** jsou spektra pro excitaci vysoko nad E_G a je vidět významný pokles intenzity s rostoucí teplotou. Naproti tomu při excitaci v oblasti E_G , kde je absorpční koeficient podstatně menší, a tedy hloubka vniku excitačního záření větší, je patrný pomalejší pokles složky DAP a v jistém teplotním intervalu jasný vzrůst intenzity luminiscence složky o vyšší energii fotonů, viz **obr. 4.5 c** a **d**. Při nízkých teplotách je v tomto případě dominantní přelévání intenzity ze složky DAP do vyšší komponenty a teprve nad 30K nastává pokles intenzity obou komponent. Popsané chování lze spojit s teplotním zhášením, které je způsobené nezářivou povrchovou rekombinací, jejíž význam roste při menší hloubce vniku excitačního záření.

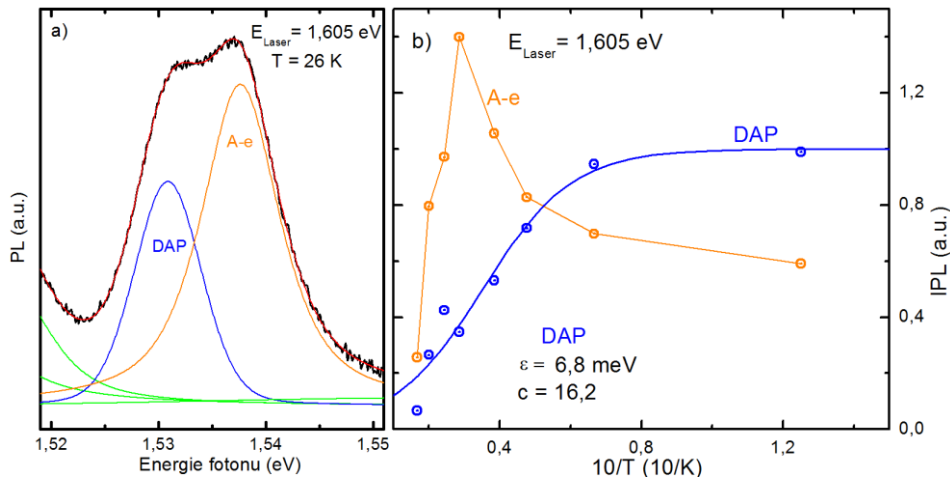


Obr. 4.5 Teplotní závislost spekter luminiscence v oblasti ZPL DAP s mělkým akceptorem, vzorek E33R1B, s excitací a) a b) 1,943 eV, c) a d) 1,605 eV.

Obr. 4.6 ukazuje teplotní závislost IPL celého pásu na **obr. 4.5** pro obě excitace. Body IPL jsou proloženy podle vztahu (4.2). Pás na **obr. 4.5** má však dvě složky, DAP, $(A^0, D^0) \rightarrow (A^-, D^+) + \hbar\omega_{LUMI}$ a A-e, $(A^0, e, D^+) \rightarrow (A^-, D^+) + \hbar\omega_{LUMI}$. Rozklad nul fononového pásu na zmíněné složky pro teplotu 26 K a excitaci 1,605 eV je zachycen na **obr. 4.7a**. **Obr. 4.7b** pak ukazuje teplotní závislost IPL jednotlivých složek, přičemž body DAP jsou proloženy podle vztahu (4.1).



Obr. 4.6 Porovnání teplotních závislostí IPL celého nulfononového pásu při excitacích 1,605 eV a 1,943 eV. Křivky jsou spočteny podle vztahu (4.2) s uvedenými parametry.

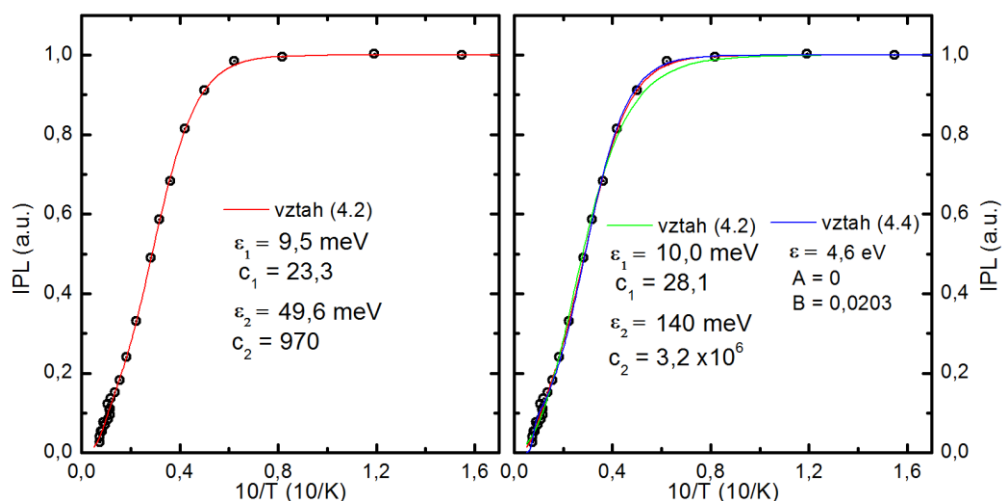


Obr. 4.7 a) Rozklad ZPL pásu na gaussovsko-lorentzovské komponenty
b) teplotní závislost IPL složek DAP a A-e. Složka DAP je fitována podle (4.1)

4.1.3. Teplotní závislost A-centra

Vztah (4.2) byl použit též pro fitování teplotní závislosti luminiscence v oblasti „pásu 1,4 eV“ (A centra) [Stadler95, Lee95b] i v oblasti pásů kolem 1,1 eV [Krustok96]. Aktivační energie zjištěné z měření na objemových krystalech [Stadler95] byly významně menší než vazební energie elektronu na donoru, naproti tomu na vrstvách CdTe:I připravených metodou MBE [Lee95b] bylo možno data fitovat za použití aktivačních energií 15 meV a 125 meV téměř v souladu s vazebními energiemi elektronu na mělkém donoru a díry na A-centru. Polykrystalické vzorky silně dopované Cl [Krustok97c] (bez struktury fononových replik) vykazovaly v oblasti pásu „1,4 eV“ vyšší aktivační energie (10 – 25 meV, 100 – 200 meV). Teplotní závislosti integrální luminiscence v pásu „1,4 eV“ byly

proměřeny na několika našich vzorcích a proloženy podle vztahu (4.2). V soulasu s výsledkem [Stadler95] byly menší aktivační energie kolem 5 meV s před exponenciálním faktorem v řádu jednotek. Výjimkou byl vzorek E33R1B, kde byla zjištěna dosti vysoká hodnota 9,5 meV a před exponenciální faktor větší než 20. Na **obr. 4.8** jsou experimentální data porovnána se závislostmi spočtenými podle vztahů (4.2) a (4.4).



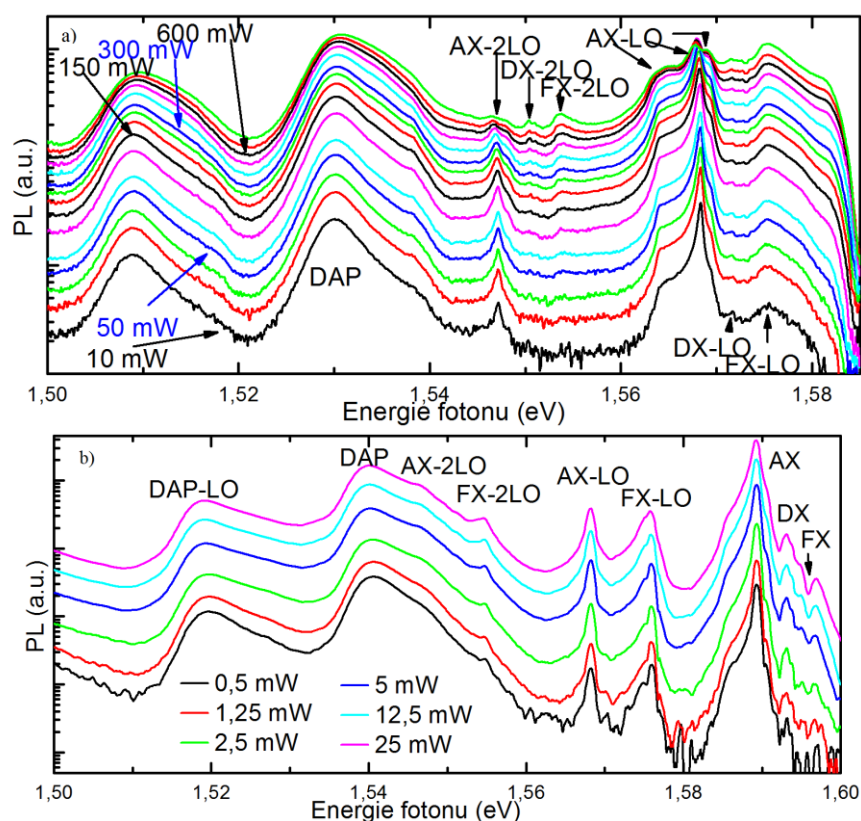
Obr. 4.8 Teplotní závislost integrální luminiscence v pásu „1,4 eV“ při excitaci 1,943 eV, vzorek E33RB, nejlepší fit podle vztahu (4.2) je zakreslen červeně, fit při pevně zadané aktivační energii $\varepsilon_2 = 140$ meV je zakreslen zeleně a fit podle vztahu (4.4) je zakreslen modře.

Použití vztahů (4.1) až (4.4) pro interpretaci různých luminiscenčních pásů je problematické. Pokud je aplikujeme na IPL pro širší pás složený z více komponent, nepopisujeme dobře přelévání intenzit mezi jednotlivými komponentami (např. v oblasti excitonů přelévání do (D^+, X) nebo v oblasti mělkých akceptorů přelévání mezi (A^0, D^0) a (A^0, e)). Je nutné provádět rozklady na jednotlivé komponenty, ale prosté symetrické gaussovské nebo lorentzovské pásy (či jejich konvoluce) nemusí dobře popisovat tvar. To se týká především přechodů s účastí excitonů (vztahy (3.1) nebo s účastí nosičů v pásech. Mechanismy tepelného zhášení se nemusí omezit jen na ionizaci defektu přechodem nosiče do pásu, ale možné jsou i mechanismy zhášení v rámci centra, přeskoky k jinému defektu, případně do stavů, které tvoří výběžky u hran pásů v reálném krystalu [Krustok97c]. Obzvláště významná může být nezářivá rekombinace v povrchové vrstvě, o čemž svědčí závislost teplotních průběhů luminiscence na hloubce vniku excitačního záření do vzorku.

4.2. Závislosti na intenzitě excitačního svazku

Intenzita dopadajícího svazku nám určuje, jak velké množství elektronů a děr generujeme. Bude-li buzení příliš slabé, bude i malé množství excitovaných částic, málo částic bude rekombinovat na defektech a detekovaná luminescence bude na úrovni šumu detektoru. Pokud však bude buzení příliš silné, tak za prvé zahltneme detektor, což se dá řešit filtrem, a za druhé silně ovlivníme spektrum. Závislost spekter PL na intenzitě excitace je na **obr. 4.9**. Intenzita budícího svazku může ovlivnit výslednou PL čtyřmi způsoby:

1. vyšší intenzita buzení vede k ohřevu a s tím souvisí rozšiřování pásů luminescence a další posílení nežádavé rekombinace;
2. zesílení slabých přechodů, které jsou při nízkých intenzitách buzení schovány v pozadí od jiných pásů a v šumu;
3. ovlivnění elektrického pole v krystalu (včetně stínících mechanismů) rostoucí koncentrací pohyblivých nosičů;
4. postupné sycení obsazení vyšších energetických stavů, kterých je ve vzorku k dispozici jen omezené množství, což vede k sublineární závislosti luminescence na intenzitě buzení.



Obr. 4.9 Intenzitní závislost PL, detektor Si a) vzorek E33R1B, sub-excitonová oblast, energie excitačních fotonů 1,595 eV, geometrie-excitace na průchod tj. vzorek funguje jako spektrální filtr pro $\hbar\omega > 1,58$ eV; b) vzorek B39E1B, oblast excitonů a mělkých DAP, energie excitačních fotonů 1,94 eV, intenzita 25 mW + regulována šedými filtry; posuv spekter je způsoben změnou intenzity buzení.

S rostoucí intenzitou excitace **obr. 4.9a** se objevují další PL čáry patřící LO replikám vázaných excitonů a objevuje se při nízkých intenzitách nepozorovaná druhá LO replika FX. Nejrychleji narůstá luminiscence LO replik volného excitonu. Celková luminiscence LO replik excitonových čar roste rychleji než luminiscence DAP. Podobný závěr plyne i z **obr. 4.9b**, kde je luminiscence DAP při velmi nízkých excitačních intenzitách dokonce větší než PL (A^0, X), ale při zvýšení intenzity se situace otočí. S množstvím elektronů a děr, které s intenzitou buzení roste, se zvyšuje šance pro vznik dalších excitonů. Při menším množství excitonů se jich většina zachytí na defektech (A^0, X), při větším množství excitonů jsou už pozorované (A^0, X) obsazeny, a proto se excitony zachytí buď na defektech s menší pravděpodobností záchytu, anebo rekombinují. Proto s růstem intenzity dochází častěji k rekombinaci volných excitonů a je i větší šance, že se při tom vyzáří jeden nebo více LO fononů. Zatímco foton od rekombinace FX je zpětně re-absorbován, tak množství fotonů s energií menší o LO detekujeme větší než při nízké excitaci (relativně vzhledem k DAP).

4.2.1. Závislost IPL na intenzitě excitace

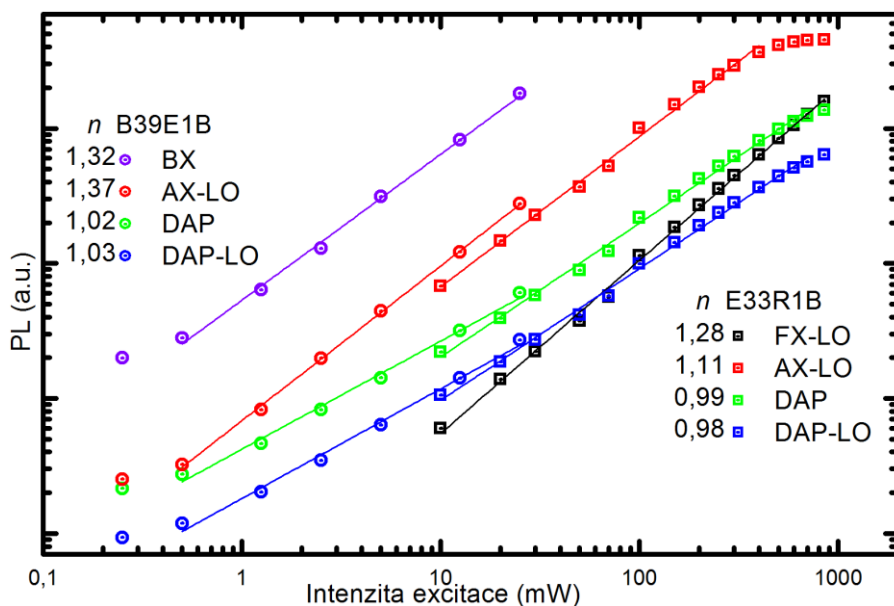
Z **obr. 4.9** jsme, stejně jako u teplotní závislosti, určili plochu luminiscenčních pásů – IPL pro různé pásy. Závislost intenzity čar luminiscence na excitační intenzitě nemusí být lineární. Obvykle se popisuje jako mocninná závislost

$$I_{PL}(\hbar\omega_{LUMI}) \propto I_{EXC}^n(\hbar\omega_{EXC}). \quad (4.5)$$

Základní informace o souvislosti s kinetikou rekombinace lze najít v knize [Pelant06, kap. 3]. Exponent n lze z experimentálních hodnot snadno určit jako směrnici v grafu vynesném v log –log škále, viz **obr. 4.10** a **tab. 4.1**. Odchyly od přímek v tomto grafu u nízko intenzitního konce lze vysvětlit především šumem detekce v oblasti velmi nízkých intenzit. V oblasti vysokých intenzit excitace přestává být závislost na intenzitě excitace lineární v důsledku nasycení stavů. Příslušné stavy jsou zaplňovány rychleji, než dochází k rekombinaci, nebo přenosu nosiče na jinou hladinu.

E33R1B	typ PL	DAP-LO	DAP	(D ⁰ ,X)-LO	(A ⁰ ,X) -LO	FX-LO
log-log směrnice		0,98	0,99	1,26	1,11	1,28
B39E1B	typ PL	DAP-LO	DAP	(A ⁰ ,X) -LO	FX-LO	BX
log-log směrnice		1,03	1,02	1,37	1,36	1,32

Tab. 4.1 Směrnice log-log z **obr. 4.10**. Směrnice odpovídají n ve vztahu (4.5).



Obr. 4.10 Závislost IPL na intenzitě excitačního svazku pro excitonovou a subexcitonovou oblast pro spektra z **obr. 4.9**. Uvedené hodnoty n jsou exponenty ve vztahu (4.5).

4.2.2. Využití pro odhad koncentrace příměsí

Podle [Zimmermann90] lze intenzitní závislosti IPL vázaných excitonů použít ke stanovení množství stavů na hladinách v zakázaném pásu příslušejících defektům, ke kterým jsou excitony vázány. Ukažme zde podobné vyhodnocení na našich vzorcích E33R1B a B39E1B. Na základě dat v citovaném článku jsme se pokusili určit množství příměsí, a to přesto, že naše technické vybavení nám umožňuje jen omezené rozlišení v oblasti excitonových čar. K výpočtům byly použity následující vztahy [Zimmermann90]:

$$V_A = \frac{IPL(AX)}{IPL(FX - LO)} \quad \text{a} \quad V_D = \frac{IPL(DX)}{IPL(FX - LO)}. \quad (4.6)$$

Vztah (4.6) definuje poměr celkové luminiscence excitonu vázaného na akceptoru nebo donoru k celkové luminiscenci první LO repliky volného excitonu. Uvedené poměry v oblasti intenzit excitace, kde jsou stavy vázaných excitonů již nasyceny, v důsledku růstu $IPL(FX-LO)$ klesají. Následující vztahy popisují změnu obsazení stavů akceptoru/donoru v důsledku zachycení excitonu (první člen napravo) a rekombinace (druhý člen napravo):

$$\frac{dn_A}{dt} = \kappa_A n_X (N_A - n_A) - \gamma_A n_A, \quad \frac{dn_D}{dt} = \kappa_D n_X (N_D - n_D) - \gamma_D n_D, \quad (4.7)$$

Kde n_x značí koncentraci volných excitonů, $N_{A/D}$ je koncentrace neutrálních akceptorů/donorů, $n_{A/D}$ je část neutrálních akceptorů/donorů s navázaným excitonem, $\kappa_{A/D}$ je záchytný koeficient excitonu na příměsi a $\gamma_{A/D}$ je pravděpodobnost zániku vázaného excitonu. Druhý člen vpravo ve vztahu (4.5) zároveň popisuje $IPL(A^0, X/ D^0, X)$ a pokud si podobně vyjádříme i $IPL(FX-LO)$ vypadá vztah (4.5):

$$V_A = \frac{\gamma_A n_A}{\gamma_1 n_x}, \quad V_D = \frac{\gamma_D n_D}{\gamma_1 n_x}, \quad (4.8)$$

kde $\gamma_1 n_x$ je rychlost zániků volných excitonů s emisí 1 LO fononu a příslušného fononu. Vezmeme vztah (4.6) pro rovnovážný stav $dn_{A/D}/dt = 0$ a dosadíme do vztahu (4.8), dostaneme

$$V_A = \frac{\kappa_A}{\gamma_1} (N_A - n_A), \quad V_D = \frac{\kappa_D}{\gamma_1} (N_D - n_D). \quad (4.9)$$

Hledanou hodnotu $N_{A/D}$ můžeme ze vztahu (4.9) určit jako jeho limitní případ. Budeme-li předpokládat nulovou excitaci, pak bude i mizivé množství excitonů ve vzorku, a tudíž i nulové $n_{A/D}$

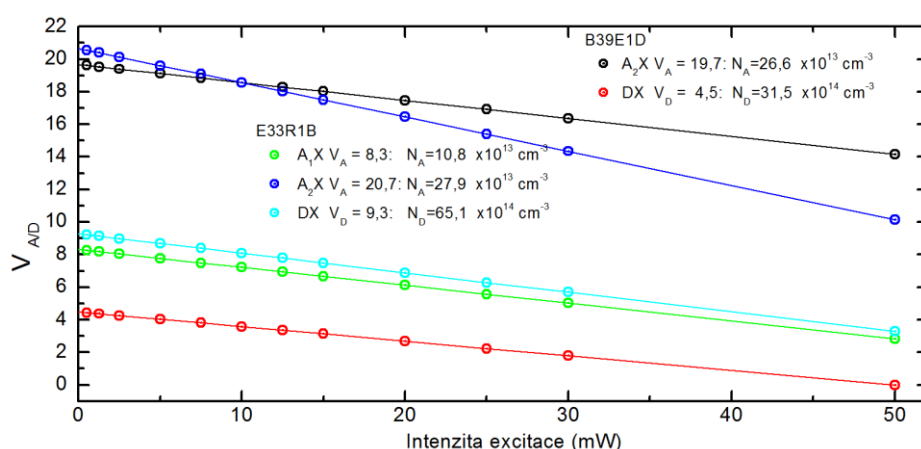
$$\lim_{EI \rightarrow 0} V_A = \frac{\kappa_A}{\gamma_1} N_A, \quad \lim_{EI \rightarrow 0} V_D = \frac{\kappa_D}{\gamma_1} N_D. \quad (4.10)$$

$EI \rightarrow 0$ znamená limitu k nulové excitační intenzitě. Pro určení množství defektů je třeba určit průsečík lineární závislosti $V_{A/D}$ na excitační intenzitě s y-ovou osou odpovídající nulové intenzitě. Příslušné stanovení bylo provedeno na **obr. 4.11**. Závislost $V_{A/D}$ na intenzitě není lineární v celém svém rozsahu, při nízkých intenzitách budícího laseru nelineárně narůstá (šum, procesy v detektoru, procesy ve vzorku); proto oblast nejnižších intenzit excitace není na **obr. 4.11** zobrazena. Hodnoty veličin γ_1 a $\kappa_{A/D}$ pro několik druhů příměsí jsou uvedeny v článku [Zimmermann90], zde uvádíme jejich podíl u vypočtených hodnot koncentrace. Za pomoci publikovaných hodnot, rovnic (4.6-10) a naměřených závislostí IPL **obr. 4.11** bylo možné určit koncentrace pro několik excitonových PL čar, **tab. 4.2**.

Přesnost použité metody jsme nemohli experimentálně ověřit, protože rozlišení hmotnostní spektroskopie je v porovnání s PL příliš hrubé. Nicméně srovnání výsledků určení obsahu defektů z obou vzorků mezi sebou odpovídá očekávání. Oba vzorky pocházejí z ingotů, které byly dopovány indiem E33*** a

B39***, a proto by mělo množství donorů (In) v obou materiálech převládat nad příměsí akceptorového typu. V obou vzorcích je přibližně stejné množství akceptorů A2, což odpovídá podobným vstupním materiálům při jejich pěstování. Akceptor A1 nešlo v případě B39*** vyhodnotit, protože nebyl dostatečně rozlišitelný; ve spektrech na **obr. 4.9** je však patrná jeho přítomnost. Koncentrace In vypočtená za pomoci vztahů (4.6-10) je menší než míra dopace. Možné příčiny jsou:

1. Gradient rozložení dopantů po vypěstování krystalu (oba vzorky jsou z vrcholu).
2. Dopant obsazuje jiné polohy, než na kterých je vázán příslušný exciton, v našem případě je aktivní substituční In_{Cd} .
3. Vázání dopantů v bodových defektech (např. A-centra), v inkluzích, precipitátech, hranicích zrn apod.



Ob. 4.11 Závislost integrální luminiscence na intenzitě excitačního svazku laseru, závislost poměru intenzity PL čar BX k první LO replice FX, vztah (4.6).

Vzorek	Dopováno	typ	γ_1/κ (cm^{-3})	koncentrace (cm^{-3})
E33R1B	$\text{In } 1 \times 10^{16}$	N_{D} (In)	$(7,0 \pm 2,5) 10^{14}$	$(6,5 \pm 1) 10^{15}$
		N_{A1} (Ag)	$(1,3 \pm 1) 10^{13}$	$(1,1 \pm 0,2) 10^{14}$
		N_{A2} (Cu)	$(1,4 \pm 1) 10^{13}$	$(2,8 \pm 0,4) 10^{14}$
B39E1B	$\text{In } 5 \times 10^{15}$	N_{D} (In)	$(7,0 \pm 2,5) 10^{14}$	$(3,2 \pm 0,5) 10^{15}$
		N_{A2} (Cu)	$(1,4 \pm 1) 10^{13}$	$(2,7 \pm 0,4) 10^{14}$

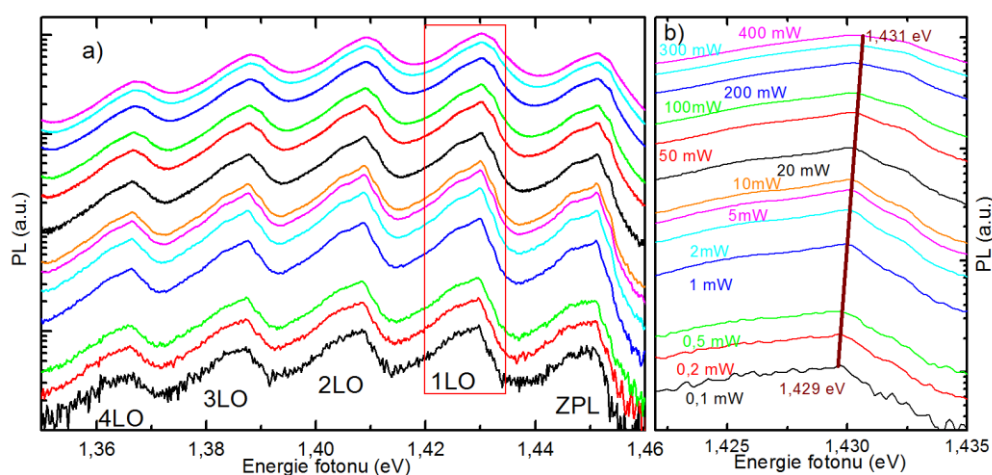
Tab. 4.2 Koncentrace některých příměsí, určená na základě publikovaných rovnic (4.6-10) a naměřených závislostí IPL vázaných excitonů na intenzitě excitačního svazku.

Uvedená metoda má velmi podstatná omezení. Je nutné s patřičnou přesností určit integrální intenzity jednotlivých pásů. Fononová replika rekombinace volného elektronu může být překryta jinou strukturou, v našich vzorcích je ostrá čára u 1,576 eV prisuzovaná excitonu vázanému na zlato. Tvar repliky volného excitonu musí odpovídat vztahu (3.1), viz **obr. 3.6** a **3.10**. Dále je potřeba dobře rozlišit jednotlivé druhy vázaných excitonů a znát příslušné koeficienty γ_1/κ . V hlavním

páso luminiscence vázaných excitonů kolem 1,59 eV je nashromážděno více typů excitonů vázaných jak na substituční příměsi, tak na vlastní defekty, viz **tab. 3.1**. V našich měřeních potřebné rozlišení nebylo dosaženo a rozklad byl proveden pouze na dvě komponenty: Cu s maximem u 1,589 6 eV a Ag s maximem u 1,588.5 eV. Lze tak předpokládat, že uvedené koncentrace příměsí v substitučních polohách jsou horním odhadem.

4.2.3. Spektrální poloha pásů

Intenzita buzení má vliv i na polohu luminiscenčních pásů. Pás PL DAP je tvořen slitím mnoha jednotlivých čar, kde každá odpovídá coulombickému členu pro jinou vzdálenost mezi donorem a akceptorem; vztah (1.15). Poloha maxima je důsledkem několika proti sobě jdoucích vlivů: pravděpodobnosti přechodu; pravděpodobnosti, že se budou páry nacházet v určité vzdálenosti; spektrální hustotou čar, tj. jak blízko k sobě jsou sousední stavy lišící se v coulombické energii. Coulombický člen je pro bližší páry větší a jejich PL se tak objevuje na vyšších energiích fotonu. Pravděpodobnost, že se budou páry v dané vzdálenosti nacházet v nábojovém stavu vhodném pro zářivou rekombinaci, se s intenzitou i s teplotou mění. Čím více bude elektronů a děr, tím více se jich může zachytit na donorech a akceptorech, a tím se zvýší pravděpodobnost, že budou blízké páry v potřebném nábojovém stavu. **Obr. 4.12** ukazuje modrý posun maxima DAP s rostoucí intenzitou, který odpovídá popsanému vlivu.



Obr. 4.12 Závislost PL A-centra na intenzitě excitace, a) celé A-centrum, b) přiblížena první LO replika kvůli zviditelnění modrého posuvu maxima. Měřeno Ge detektorem (0,1-10 mW) a Si detektorem (20-400 mW), vzorek E33R1B, excitace $\hbar\omega_{\text{EXC}} = 1,593$ eV. Spektra nebyla posouvána.

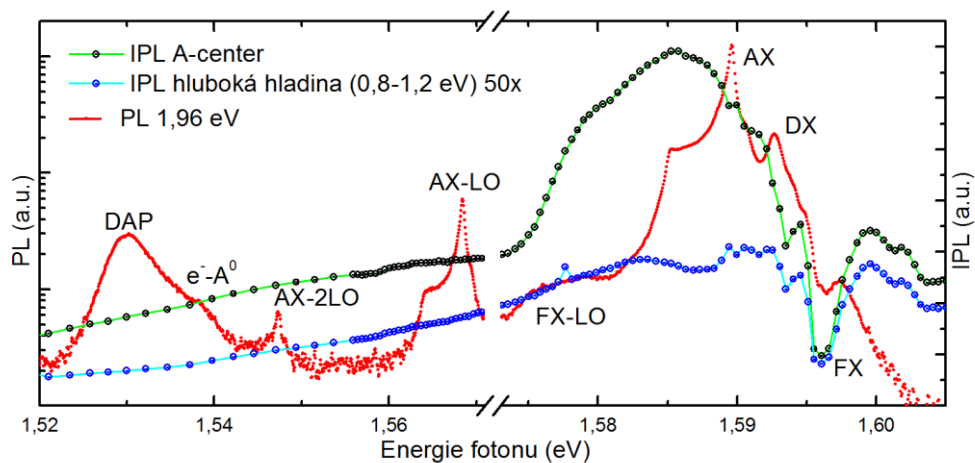
Stejný vliv na polohu maxima DAP pásů jako intenzita excitace má i teplota, kdy při zvyšování teploty nejprve převládá modrý posun v důsledku rostoucího množství tepelně excitovaných částic, a při vyšších teplotách nad 30 K převládne rudý posun v důsledku zmenšování zakázaného pásu [Stadler95]. Posuv k vyšším energiím se zvětšující se intenzitou buzení v oblasti A centra ukazuje **obr. 4.12b**. Změnu polohy maxima může vedle teploty a intenzity excitace způsobit množství dopantu [Fisher96] a vakancí kadmia, energie excitačních fotonů a podobně. Dalším možným mechanismem modrého posuvu je zvýšení příspěvku rekombinace volných elektronů ve vodivostním pásu s dírami na akceptorech. Množství vlivů na polohu maxima částečně vysvětluje odchylky mezi publikovanými články v polohách ZPL například A-centra: In, kde se poloha pohybuje v rozsahu 1,450-1,454 eV [Stadler95, Barnes75, Ostheimer99, Palosz03] nebo dokonce 1,458 eV [Giles88].

4.3. Závislost na energii excitačních fotonů

Závislost PL na energii excitačních fotonů je nazýváno excitační spektrum. Závisí na absorpci excitačního záření ve vzorku $\alpha(\hbar\omega_{EXC})$, pravděpodobnosti $\eta(\hbar\omega_{EXC}, \hbar\omega_{LUMI})$ emise fotonu $\hbar\omega_{LUMI}$ při absorpci fotonu $\hbar\omega_{EXC}$ neboli kvantovém výtěžku a na absorpci emitovaného záření. Pro nehomogenní vzorky mohou být uvedené parametry i silně prostorově závislé. Nejprobádanější v oblasti excitační spektroskopie je hlavně křemík [Wagner83, Wagner84a, Wagner84b]; jsou však i články o binárních polovodičích např. InP [Wagner84c]. Publikace [Lee95a, Cooper02, Svob02] používají excitační spektroskopii vzorků CdTe k studiu hladin akceptorů v zakázaném pásu za pomoci výběrové luminiscence, kterou se budeme zabývat v páté kapitole. Mezní rozlišení nám dává omezení rozlišitelnosti naměřených excitačních spekter a je dáno šířkou laserové čáry (v dokumentaci Spectra Physics 3900s je uvedena $\frac{\Delta\omega}{2\pi} = 40 \text{ GHz} \approx 0,2 \text{ meV}$), krokem v nastavení laseru při měření, rozlišením luminiscenčních spekter a nastavením spektrometru (pro detektory: Si $\approx 0,1 \text{ meV}$ a Ge $\approx 0,2 \text{ meV}$).

Ukázka excitačního spektra CdTe je na **obr. 4.13** spolu se spektrem luminiscence ve stejné spektrální oblasti. Výrazné ostré minimum v excitačním spektru v oblasti volných excitonů je důsledkem silné absorpce a silné odrazivosti povrchu vzorku,

což zabraňuje excitačnímu záření vstoupit do objemu krystalu a vyvolat zde luminiscenci spojenou s rekombinací v A-centrech a v jiných defektech. Mnohem mírnější je vliv absorpce na energiích excitačních fotonů odpovídajících vázaným excitonům. Maximum excitačního spektra A-centra se nachází u 1,585 eV, kde je pozorována v luminiscenci struktura s polohou lišící se od C- čáry zhruba o 1 meV. Maximum však není ostré a spíše vzniká jako důsledek absorpční hrany, viz **obr. 3.14**. Při energii 1,57 eV je ve vzorku absorbována zhruba polovina neodraženého dopadajícího záření a těsně nad 1,58 eV všechno záření. S rostoucí energií fotonu se zužuje prostorová oblast excitace vzorku a vzrůstá úloha povrchové rekombinace. Zajímavá je jistá antikorelace v oblasti excitace při 1,583 až 1,592 eV mezi luminiscenčním pásem 1,4 eV a hlubšími hladinami, což by mohlo ukazovat na to, že nástup absorpční hrany souvisí především s excitací defektů, jejichž luminiscence se projevuje v pásu „1,4 eV“ a k zářivé rekombinaci dochází na stejných defektech, excitace se proto nepřelévá do jiných typů defektů. V následující kapitole ukážeme, že zmíněný nárůst excitačního spektra nad 1,57 eV může souviset s excitovaným stavem díry na A-centru. Další možností vysvětlení je různé prostorové rozložení (vzdálenost od povrchu) různých typů defektů (A centra spíše v objemu krystalu, hlubší blíže k povrchu).



Obr. 4.13 Excitační spektrum pro luminiscenci v oblasti A-centra (IPL pro $\hbar\omega_{LUMI} = 1,3-1,48$ eV, černé kroužky, zelená čára, pravá lineární stupnice) a excitační spektrum pro hlubší hladinu (IPL pro $\hbar\omega_{LUMI} = 0,8-1,2$, modré kroužky, modrá čára). Červeně je zakresleno spektrum luminiscence excitované při $\hbar\omega_{EXC} = 1,94$ eV (levá logaritmická stupnice), vzorek E33R1B. Pro oblast excitonových čar byl použit krok při měření excitačního spektra 0,5 meV, pro ostatní oblasti 2 meV. Spektrum PL bylo změřeno Si detektorem, IPL germaniovým detektorem, změřený vzorek je E33R1B.

Shrnutí: Kapitola je věnována závislostem luminiscence na teplotě, na intenzitě excitačního záření a na energii excitačních fotonů (excitační spektroskopie).

Teplotní závislosti jsou spojeny s podstatně složitějšími mechanismy než prosté tepelné uvolnění vázaného excitonu nebo tepelná excitace elektronu vázaného na donor. Aktivační energie odvozené z uvedených závislostí jsou vesměs menší než vazební energie příslušných částic. V teplotních závislostech luminiscence se např. projevují:

- a) změna nábojového stavu defektu se změnou teploty, např. ionizace donoru a změna typu zářivé rekombinace ($D^0, X \rightarrow D^+, X$), nebo ($A^0, D^0 \rightarrow A^0, e$);
- b) nezářivé rekombinace v rámci defektu v důsledku interakce s fonony;
- c) únik excitonu nebo elektronu k jinému defektu, což souvisí s koncentrací různých defektů a projevuje se rozdílnými parametry teplotních závislostí pro různé vzorky; takto lze interpretovat i různé teplotní závislosti na jednom vzorku excitovaným různými způsoby (rychlejší zhášení v povrchové vrstvě).

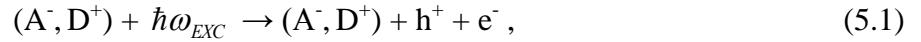
Závislost na intenzitě excitačního záření je pro luminiscenci spojenou s vázanými excitony superlineární, pro rekombinaci v donor – akceptorových párech v širokém oboru dobře lineární. Pokud lze zjistit intenzitní závislost fononové repliky volného excitonu a dobře odseparovat příspěvky různých typů příměsí, je možno použít intenzitní závislost vázaných excitonů k určení koncentrace příslušných příměsí.

V excitačních spektrech luminiscence je dominantní závislost na absorpci excitačního záření. Pro slabou absorpci, kdy excitační záření excituje objem vzorku, luminiscence roste s absorpčním koeficientem. V oblasti silné absorpce (oblast volných excitonů), kdy je excitační záření absorbováno v povrchové vrstvě vzorku, naopak luminiscence s rostoucí absorpcí klesá. Speciálně pro vzorek E33R1B mohou rozdíly v excitačních spektrech pro A centra a hlubší hladiny souviset s tím, že nástup absorpční hrany je spojen s defekty – komplexy s vakancemi V_{Cd} , které tvoří součást A-center.

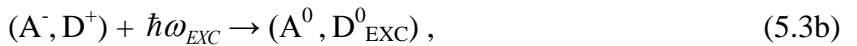
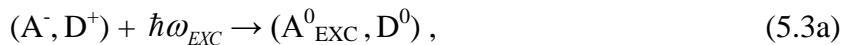
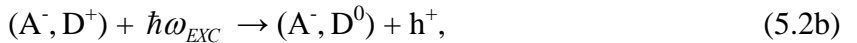
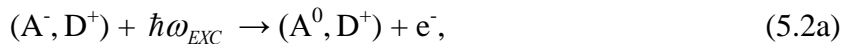
5. Výběrová luminiscence párů, SPL

Použití laditelného laseru při excitaci fotoluminiscence umožňuje nastavit podmínky pro přednostní uskutečnění některých mechanismů excitace a následné rekombinace. Při použití excitačních fotonů o energii nižší než je šířka zakázaného pásu $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ (přesněji nižší než energie excitonů) dále přistupují výhody excitace v objemu vzorku, což je spojeno mj. se zmenšením vlivu povrchové rekombinace a s menším gradientem koncentrace excitovaných nosičů. S daným jevem roste i pravděpodobnost, že k procesu excitace a rekombinace dojde na stejném defektu, tj. k zářivé rekombinaci dojde rychleji než k úniku foto-excitované částice z prostorové oblasti defektu. Jedním z několika mechanismů popisovaných v literatuře [Tews79] je možnost excitace vybraných párů donor – akceptor, pro kterou se používá zkratka SPL „selective pair luminescence“.

Při $\hbar\omega_{EXC} > E_G$ je základním procesem generace párů elektron – díra mezipásový přechod

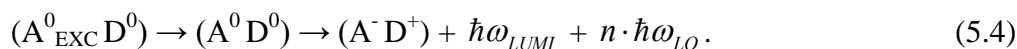


následovaný relaxací a záchytem nosičů na defektech. (A^-, D^+) představuje pár jednomocného akceptoru a jednomocného donoru v základním nábojovém stavu. Při naznačené excitaci přímo ke změně nábojového stavu nedochází. K ní dojde až při záchytu náboje z pásu na defektu. Energie daného stavu (A^-, D^+) závisí na vzdálenosti R_{AD} donoru a akceptoru. Při $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ energie fotonu nestačí na mezi pásový přechod a na důležitosti nabývají přechody mezi hladinou defektu a pásem nebo excitace v rámci defektu



Rekombinační procesy po excitaci podle (5.2a) a (5.2b) se podstatně neliší od procesů po mezipásové excitaci (5.1) a relaxaci nosičů. Během transportu a relaxace nosičů se ztratí informace o energii excitačního fotonu. Další typ excitace podle (5.3) nemusí být při dostatečně nízké teplotě následován únikem elektronu nebo díry

z páru, ale s jistou pravděpodobností může dojít k relaxaci excitovaných stavů díry na akceptoru (nebo elektronu na donoru) následovanou zářivou rekombinací v rámci téhož páru, případně spojenou s emisí fononů



Energetickou bilanci při excitaci podle vztahu (5.3c) lze napsat jako

$$\hbar\omega_{EXC} = E_G - E(A_j) - E(D_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{AD}} + J_{i,j}(R_{AD}) - J_{Z1,1}(R_{AD}), \quad (5.5)$$

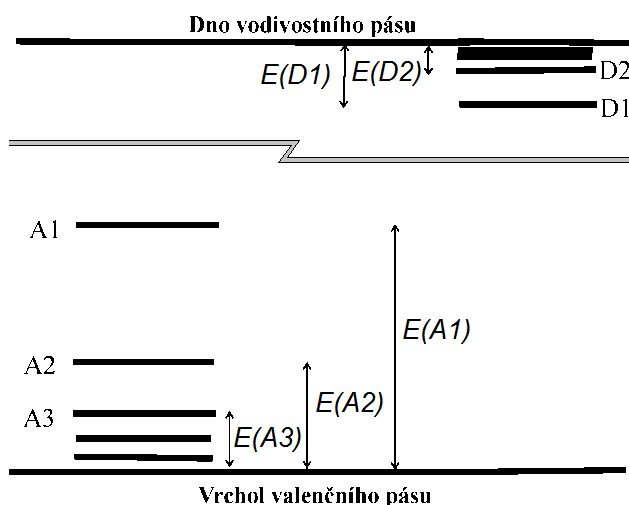
kde $E(A_j)$ je energie j -tého excitovaného stavu díry vázané na akceptor A^0 . Energie jsou odečítané od vrcholu valenčního pásu, tedy $E(A_1) > E(A_2) > \dots$, a jsou kladné pro stavy v zakázaném pásu energií. $E(D_i)$ je energie i -tého stavu elektronu vázaného na donor D^0 odečítaná od dna vodivostního pásu, tedy $E(D_1) > E(D_2) > \dots$,

viz **obr. 5.1**. Coulombický člen $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{AD}}$ mezi náboji ve stavu (A^-, D^+) ve stavu

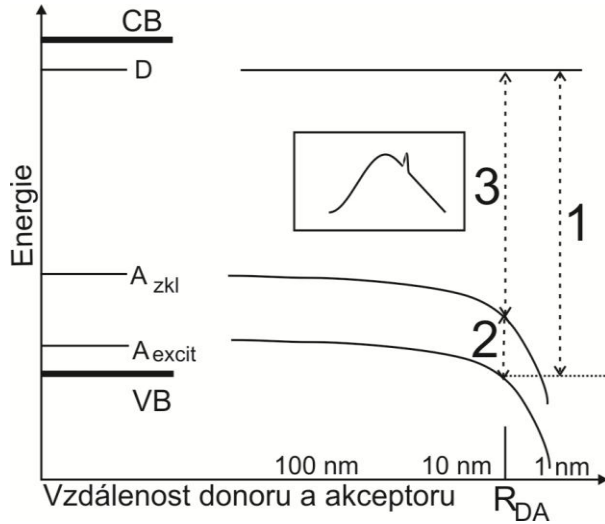
před excitací snižuje energii daného stavu, **obr. 5.2**. V excitovaném stavu donor – akceptorového páru (A^0, D^0) coulombická síla nepůsobí a výsledkem je, že excitace blízkých párů nastává při vyšších energiích než pro páry s větším R_{AD} . $J_{i,j}$ souvisí s překryvy vlnových funkcí v excitovaných stavech, $J_{Z1,1}$ ve stavu před excitací.

Obdobně ke vztahu (5.5) lze popsat rekombinaci ze základních stavů díry a elektronu ve tvaru

$$\hbar\omega_{LUMI} = E_G - E(A_1) - E(D_1) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{AD}} + J_{1,1}(R_{AD}) - J_{Z1,1}(R_{AD}). \quad (5.6)$$



Obr. 5.1 Schematické znázornění energetických hladin díry na akceptoru A^0 a hladin elektronu na donoru D^0 .



Obr. 5.2 Diagram SPL, 1 generace páru elektron-díra, 2 relaxace díry, 3 rekombinace páru elektron - díra. CB vodivostní pás, VB valenční pás. D základní stav elektronu na donoru, A_{zkl} základní stav díry na akceptoru, A_{excit} excitovaný stav díry na akceptoru. Podle [Tews79].

Luminiscence blízkých párů se pozoruje při vyšší energii emitovaného fotonu než luminiscence vzdáleného páru. Ve vztahu pro rozdíl mezi energií excitačního a emitovaného fotonu

$$\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} = E(A_1) - E(A_j) + E(D_1) - E(D_j) + J_{i,j}(R_{AD}) - J_{1,1}(R_{AD}) \quad (5.7)$$

nevystupuje E_G ani coulombický člen. Členy $J_{i,j}$ klesají se vzdáleností R_{AD} podstatně rychleji než coulombický člen. Předpokládáme-li, že z donorových stavů se uplatní při excitaci i rekombinaci hlavně základní stav D_1 , dostaneme pro dostatečně vzdálené páry

$$\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} \approx E(A_1) - E(A_j). \quad (5.8)$$

Intenzita pásu SPL souvisí:

1. s pravděpodobností přechodu (překryvem vlnových funkcí díry na akceptoru a elektronu na donoru), která roste s klesající R_{AD} ;
2. s počtem dvojic (donor – akceptor), který klesá s klesající R_{AD} .

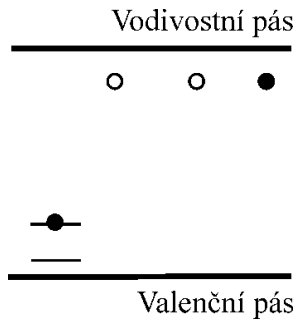
Navíc excitace uvedeného typu může nastat jen v párech s počátečním nábojovým stavem (A^-, D^+) , kde je na donoru volné místo pro excitovaný elektron. Zmíněný typ excitace nenastává v párech (A^-, D^0) či (A^0, D^+) .

Pro sledování popsaného jevu pro studium excitovaného stavu díry vázané na akceptor je potřeba excitovat vzorek fotony o energii $E_G - E(A_2) - E(D_1) \leq \hbar\omega_{EXC} < E_G$. Pro rovnost bychom museli excitovat i hodně vzdálené páry se zanedbatelným coulombickým členem. S rostoucí energií $\hbar\omega_{EXC}$ excitujeme páry s klesající vzdáleností R_{AD} . Přitom zůstává rozdíl $\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI}$

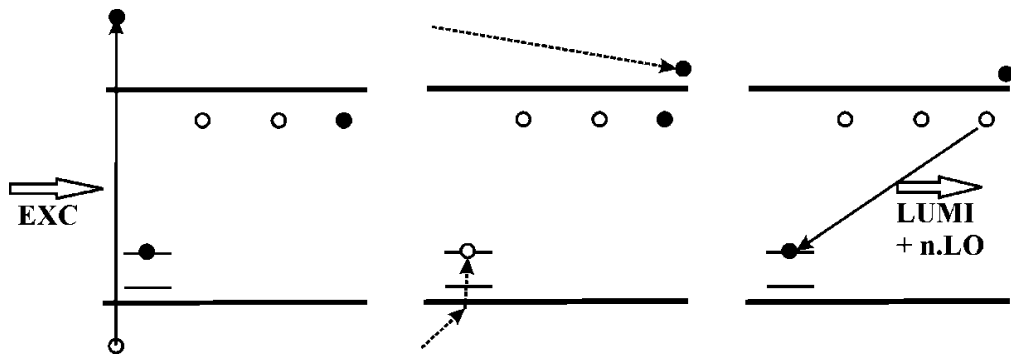
konstantní, až pro dostatečně blízké páry se projeví i členy $J_{i,j}$. Výsledkem je luminiscenční pás, jehož spektrální poloha se mění společně s excitací na pozadí širšího pásu luminiscence, tvořeného rekombinací v párech s náhodnými vzdálenostmi a excitovanými jinými mechanismy, například podle (5.2a, b) s následným zachycením nosiče z pásu.

V krystalech CdTe byly excitované hladiny vázané na akceptory studovány s využitím spekter THT – viz rovnice (1.12) a (1.13) i s použitím metody SPL v několika pracích francouzské skupiny Molva aj. Zopakujme, že v případě THT přechodů je energie pro excitaci díry na akceptoru dodávána z rekombinujících vázaných excitonů, zatímco v případě SPL pásů energii pro excitovanou díru poskytuje excitační záření. Shrnutí pro několik substitučních akceptorových příměsí je v [Molva84b], a to pro mělké akceptory (Li, Na, N, P, As) spolu se základním výsledkem plynoucím z modelu autorů Baldereschi a Lipari pro základní i excitované stavy mělkých akceptorů. V citované práci jsou uvedeny i experimentální výsledky pro excitované stavy hlubších akceptorů Cu, Ag a Au. Podrobnější rozpracování modelu Baldereschi – Lipari spolu se srovnáním s experimentálními výsledky je pro ZnTe prezentováno v [Kanehisa88] a pro CdTe v [Said90]. SPL pásy odpovídající i hlubším hladinám akceptorů ve vzorcích CdTe:Cl jsou popsány v [Neu80] pro rozdíly $\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} \leq 110$ meV a SPL na A-centru v CdTe:Cl je uvedeno v článku [Bagaev10].

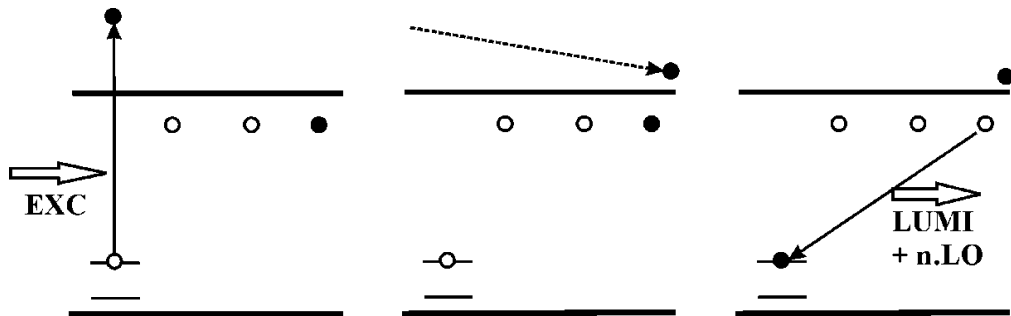
Znázornění procesů při nízké teplotě je na **obr. 5. 3 až 7**. Obrázky spíše než situaci kolem jednoho akceptoru mají schematicky znázorňovat situaci v donor-akceptorových párech o různých R_{AD} . Na jednotlivých obrázcích je zachycen stav po procesu naznačeném šipkami. Luminiscence v pásu „1,4 eV“ je tvořena rekombinací v DAP, složených z hlubších akceptorů než jsou „vodíku podobné“ (příměs Cu, Ag, nebo defekty typu center A) a z mělkých donorů s hladinou u dna vodivostního pásu. Při excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ lze pozorovat jak složky, jejichž spektrální poloha se mění s $\hbar\omega$ velmi málo (v dalším je budeme označovat NSPL („non-selective-pair luminescence“), tak i složku, jejíž poloha sleduje změny excitačního záření způsobem, že $\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} \approx$ konstanta, kterou značíme SPL. Pás „1,4 eV“ je tvořen nulfonovými pásy a fononovými replikami složek SPL i NSPL.



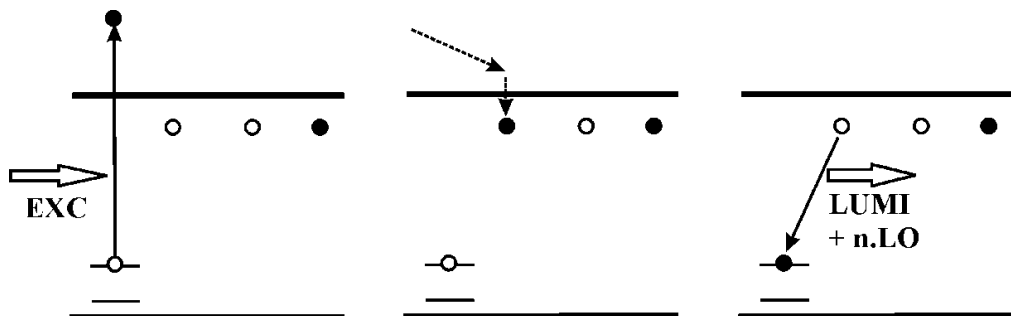
Obr. 5.3 Schematické znázornění výchozího stavu při nízké teplotě částečně kompenzovaného polovodiče typu n , kdy jsou obsazeny především donory D^0 vzdálené od záporně nabitého akceptoru. Blízké dvojice A^- a D^+ jsou energeticky „zvýhodněny“ coulombickou interakcí.



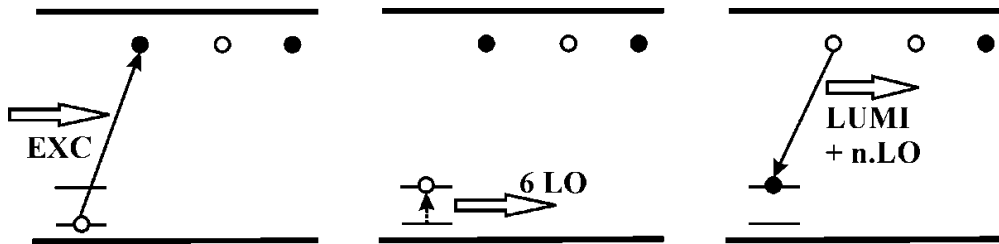
Obr. 5.4 Znázornění procesů při excitaci $\hbar\omega_{EXC} > E_G$ zleva doprava: 1) excitace, 2) relaxace a zachycení díry na akceptoru, relaxace elektronu ve vodivostním pásu, 3) rekombinace elektronu a díry lokalizovaných v DAP.



Obr. 5.5 Znázornění procesů při excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$, kdy dojde k přechodu elektronu z akceptoru do vodivostního pásu. Výsledkem je luminiscence v pásu NSPL podobně jako případě na obr. 5.4.



Obr. 5.6 Další schéma při excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$, kdy dojde k přechodu elektronu z akceptoru do vodivostního pásu. Vzhledem k faktu, že je pozorována hlavně PL odpovídající rekombinaci v párech s velkým R_{AD} , lze považovat předložené schéma při nízké teplotě za méně pravděpodobné než schéma na obr. 5.5.



Obr. 5.7 Schéma znázorňující vznik pásů SPL. Při excitaci elektronu z akceptoru na donor zůstane na akceptoru díra v excitovaném stavu, následně relaxuje do základního stavu a rekombinuje s elektronem z donoru. Na rozdíl od předchozích schémat je pro uvedený mechanismus příznačné, že k excitaci i rekombinaci dochází v téže páru, tedy dotyčný donor je na počátku neobsazený. Naznačená emise 6 LO se vztahuje k zde studovanému specifickému případu A-centra.

5.1. SPL A-centra, excitační energie a polohy čar

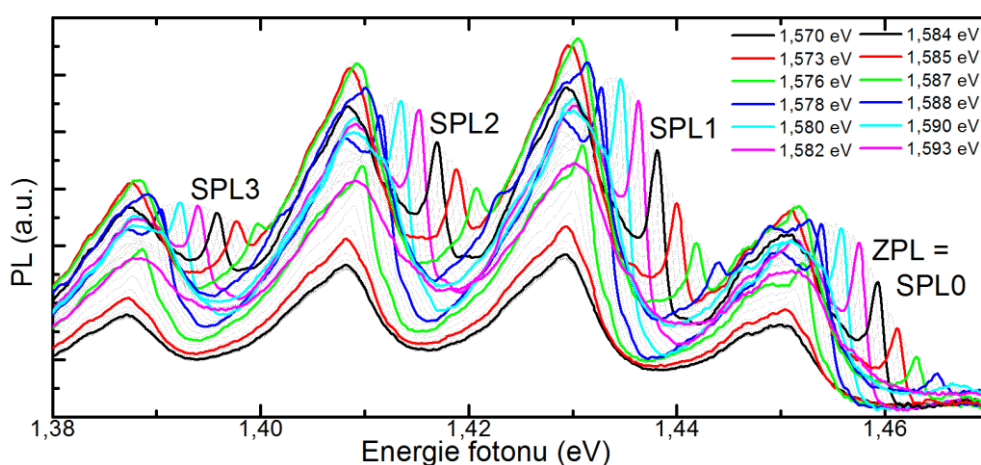
Zopakujme, že A centrum v CdTe:In je tvořeno komplexem vakance a atomu india, obojí v kadmiové podmřížce. Nejbližšími sousedy V_{Cd} jsou atomy teluru a jeden z atomů druhých nejbližších sousedů je substitučně umístěný atom india. Akceptorem dále míníme $(V_{Cd}, In_{Cd})^-$. První pozorování SPL A-centra, ještě před určením typu procesu, je publikováno v [Prochazka08]. Vzhledem k poměrně silnému dopování indiem předpokládáme jako donor v párech DAP rovněž indiový atom In_{Cd}^+ . Dále se budeme zabývat pásem SPL A-centra ve vzorcích CdTe:In, který byl naměřen při teplotě kapalného helia při použití germaniového detektoru, kdy postačovala budící intenzita 1 mW. Spektrální obor výskytu luminiscenčních pásů SPL byl $1,574 \text{ eV} < \hbar\omega_{EXC} < 1,590 \text{ eV}$. Vliv teploty je popsán v dalším odstavci.

Výrazné pásy SPL byly pozorovány, mimo jiných, na vzorcích E33R1B a E36C1B. Vzorek E36C1B byl žíhán v parách teluru a při pokojové teplotě je vysokoodporový typu p (viz **tab.3.4**), vzorek E33R1B byl silněji dopován indiem, žíhán v parách kadmia a při pokojové teplotě je vodivý n-tytu. Jejich spektra luminiscence se v oblasti excitonů a mělkých akceptorů odlišují (**obr. 3.5b** a **obr.3.7c**), např. E36C1B má velmi výraznou čáru C (jak odpovídá odporovému vzorku), E33R1B má slabou strukturu od čáry C posunutou o 1 meV. Oba vzorky mají dobrou fononovou modulaci repliky v pásu „1,4 eV“, ale v oblasti hlubších přechodů jsou opět odlišné. Vzorek E33R1B je sice typu n, ale nízkoteplotní absorpce (**obr. 3.14**) vykazuje výrazný příspěvek pro $\hbar\omega > 1,47 \text{ eV}$, který je typický pro vzorky s vyšší koncentrací akceptorů. Nad energií 1,57 eV následuje prudší nárůst absorpce. Tomuto zlomu v průběhu absorpce odpovídá i excitační spektrum

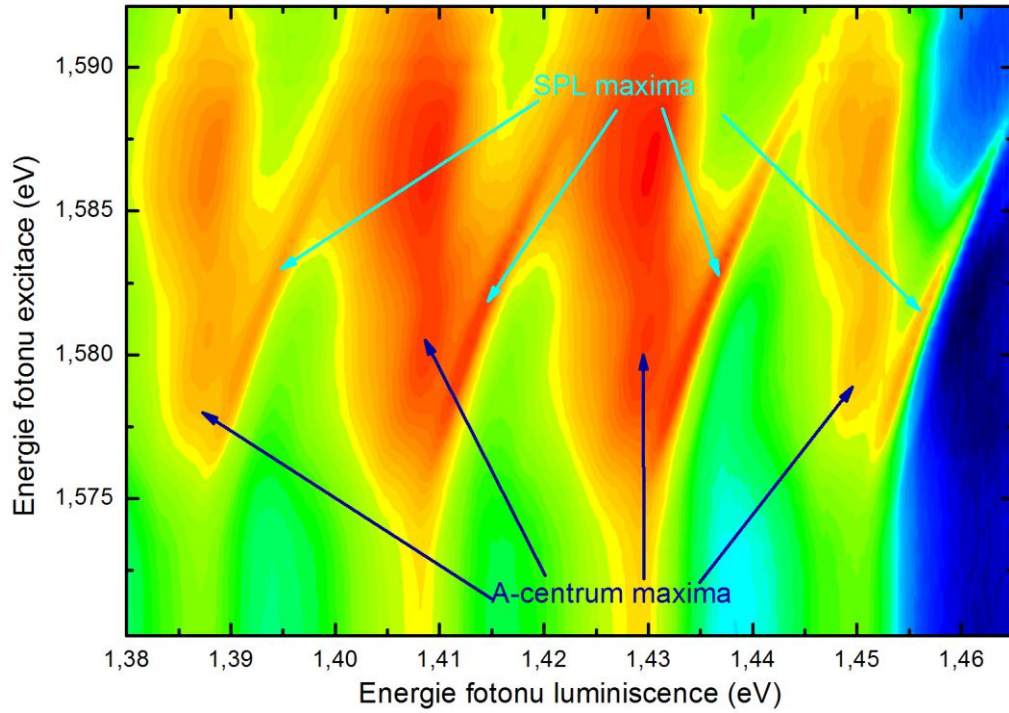
luminiscence v pásu „1,4 eV“ na **obr. 4.11**. Teplotní závislost luminiscence mělkých akceptorů ve vzorku E33R1B ukazuje přelévání intenzity mezi dvěma komponentami pásu, které se běžně interpretuje jako změna dominantního mechanismu z rekombinace v páru (A^0, D^0) na rekombinaci s účastí elektronu z vodivostního pásu (e^-, A^0), viz **obr. 4.5** a **4.7**. Teplotní závislost integrální luminiscence v pásu „1,4 eV“ pro vzorek E36C1B byla nabitována aktivační energií 5,7 meV, což je hodnota blízká mnohým dalším vzorkům. Naproti tomu vzorek E33R1B vykazoval aktivační energii vyšší (u 10meV), viz **obr. 4.8**. Výsledky uvedené dále v kapitole byly naměřeny na vzorku E33R1B, na kterém byl zkoumáný efekt pozorován poprvé, a bylo provedeno nejvíce měření.

5.1.1. Polohy maxim čar SPL a NSPL

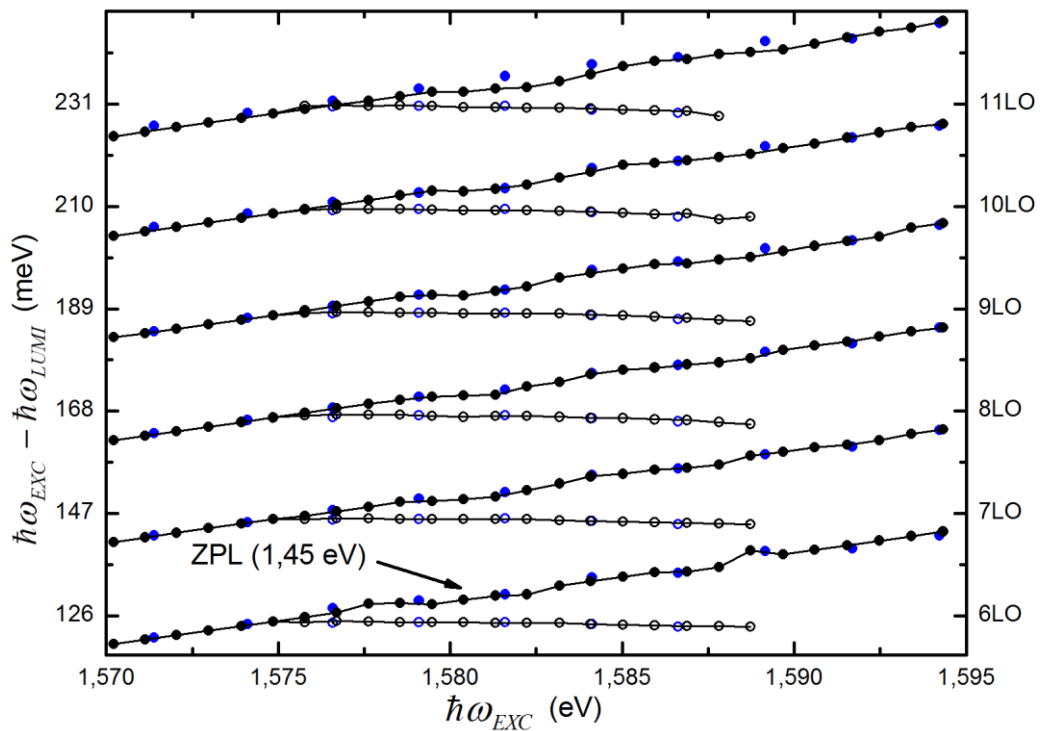
Na **obr. 5.8** jsou spektra luminiscence A-centra pro excitace při různých energiích excitačních fotonů. **Obr. 5.9** ukazuje totéž jako 2D diagram, kde na ose X je energie PL fotonů detekovaných spektrometrem a na ose Y energie excitačních fotonů laseru. Na **obr. 5.10** jsou vyneseny rozdíly mezi energií excitačních fotonů ab $\hbar\omega_{EXC}$ a polohami maxim luminiscenčních pásů jako funkce $\hbar\omega_{EXC}$. Plná kolečka značí polohy maxim pásů NSPL, které jsou totožné s luminiscenčními pásy pozorovanými při excitaci $\hbar\omega_{EXC} > E_G$. Odchylky oproti lineární závislosti mohou být způsobeny změnou rozložení částic na donorech a akceptorech v důsledku změny excitační energie. Druhá série (prázdná kolečka) odpovídá polohám pásů SPL, pro které rozdíl $\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} \approx 125$ meV téměř nezávisí na $\hbar\omega_{EXC}$.



Obr. 5.8 Spektra luminiscence pro uvedené energie excitačních fotonů. Spektra byla proměřena s větší hustotou $\hbar\omega_{EXC}$ než ukazují barevné křivky.



Obr. 5.9 Vykreslení spekter luminiscence do ekvi-intenzitních ploch. Intenzita je vyjádřena barevně od nejintenzivnější (červená) po nejméně intenzivní (modrá).



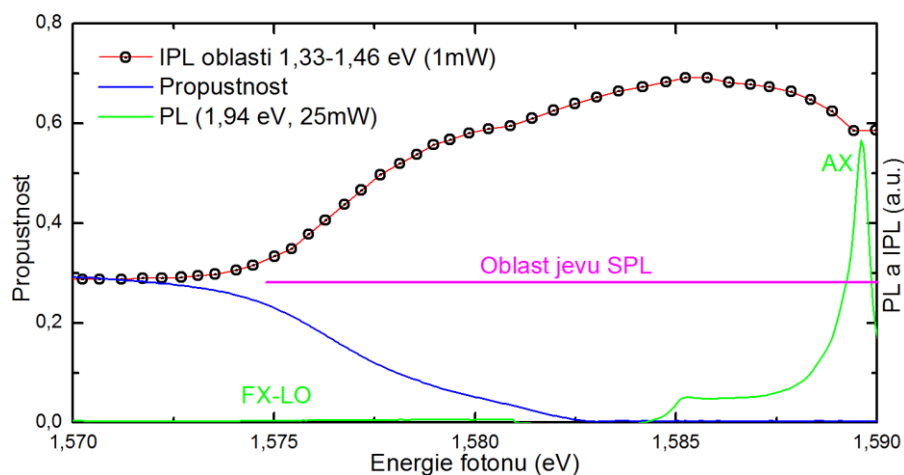
Obr. 5.10 Graf poloh maxim NSPL pásů (plná kolečka) a poloh SPL čar (prázdná kolečka) v závislosti na excitační energii. Je vyneseno rozdíl mezi excitační energií fotonů a polohou maxim luminiscence. Osa Y napravo je pak převedena násobky LO replik (20,84 meV). Polohy černých a modrých koleček byly změřeny při experimentech s odstupem několika měsíců.

Ostré a velmi intenzivní pásy SPL z **obr. 5.8** jsou výjimečné právě svojí intenzitou. Na jiném DAP než na A-centru v CdTe:In nebyly takto intenzivní pásy SPL dosud pozorovány, většinou byly několikanásobně slabší a ve spektru špatně rozpoznatelné. V případě A-centra v CdTe:In byly SPL čáry pozorovány v rozsahu 1,575 - 1,59 eV. Rozdíl mezi polohou SPL čáry, která vychází z nul-fononové čáry (ZPL, dále SPL0) a energií excitačních fotonů byl 125 meV, což je energie blízká energii 6LO fononů ($6 \times 20,8 \text{ meV} = 124,8 \text{ meV}$). Použitím vztahu (5.8) dostaneme $E(A_1) - E(A_j) = (125 \pm 3) \text{ meV}$. Na rozdíl od výsledků změřených na jiných DAP, publikovaných v literatuře [Neu80, Molva84b, Said90], pozorujeme v případě SPL A-centra na CdTe:In jednu velmi výraznou a intenzivní pohyblivou čáru. Domníváme se, že popsaná rezonance energetického rozdílu mezi základním a excitovaným stavem díry na akceptoru a šestinásobkem energie optického fononu vede k velmi rychlé relaxaci díry na akceptoru do základního stavu, a proto elektron na donoru „nemá dost času“ k tomu, aby opustil původní DAP.

Dále na **obr. 5.10** je vidět začátek SPL čar kolem energie excitačních fotonů 1,575 eV (FX-LO), které končí kolem 1,588 eV, s náznaky až do 1,59 eV, tedy v oblasti absorpce spojené s Urbachovou hranou a končící v oblasti luminiscence vázaných excitonů. Na **obr. 5.11** je nakresleno spektrum propustnosti vzorku, spektrum luminiscence a excitační spektrum luminiscence integrované ve spektrální oblasti A-centra. Rozdíl energií 125 meV velmi dobře odpovídá rozdílu energií stavů díry vázané na akceptor Cu, kde $E(2S_{3/2}) - E(1S_{3/2}) = 124,4 \text{ meV}$ bylo určeno z THT spekter [Molva84b]. V modelu Baldereschi – Lipari se na díru u vrcholu valenčního pásu pohlíží jako na kvazičástici o spinu 3/2. Značení odpovídá vodíku-podobným stavům (hlavní kvantové číslo, symbol pro nulový orbitální moment hybnosti, celkový moment hybnosti). Základní stav kvazičástice (díry) na akceptoru je $1S_{3/2}$.

Na našich vzorcích pěstovaných ze stejných výchozích materiálů jako vzorky E33R1B a E36C1B, ale nedopovaných In (včetně vzorků dopovaných Cl), nebyly podobné ostré luminiscenční pásy zjištěny. Domníváme se, že uvedená struktura náleží vskutku komplexu kadmiové vakance s donorem (In), i když typické charakteristiky luminiscence v oblasti 1,3 eV až 1,47 eV (poloha pásů, Huangův – Rhysův faktor) jsou si pro měděný akceptor a pro indiové A-centrum velmi blízké [Stadler95]: poloha nul-fononového maxima ZPL 1,445 eV a H-R faktor $S=1,6$ pro

měděný akceptor; stejné veličiny pro indiové A-centrum 1,452 eV a $S = 1,8$. Na vzorku zde popisovaném byla zjištěna poloha ZPL 1,451 eV a $S = 1,77$. Hodnota energie optického fononu $\hbar\omega_{LO}$ projevující se ve vzdálenosti fononových replik ve spektrech luminiscence slabě závisí na velikosti vlivu defektu na mřížku. Např. v luminiscenci excitonů vázaných na příměs fononové repliky odpovídají energii fononů $\hbar\omega_{LO} = 21,1$ meV s malým Huangovým-Rhysovým faktorem, zatímco v případě rekombinace v donor-akceptorových párech s účastí A-centra dostáváme $\hbar\omega_{LO} = 20,8$ meV a větší Huangův-Rhysův faktor. Uvedené hodnoty jsou určeny z rozdílů mezi ZPL čárami a příslušnými fononovými replikami. V případě A-centra dostáváme $6 \hbar\omega_{LO} = 124,8$ meV. Na **obr. 5.11** jsou porovnány spektrální závislosti luminiscence při excitaci červeným laserem 1,943 eV, excitační spektrum luminiscence integrované v celém pásu A-centra a propustnosti vzorku ve spektrální oblasti, ve které jsou pásy SPL excitovány, tj. pro excitační energie v rozsahu 1,57-1,59 eV.

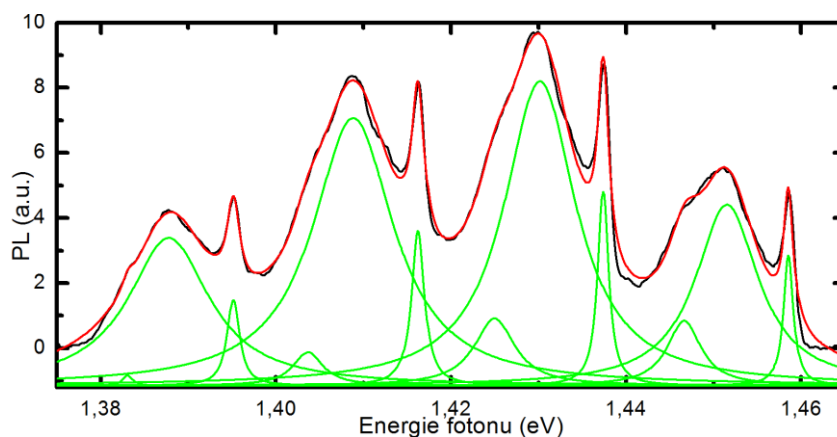


Obr. 5.11 Porovnání propustnosti vzorku tloušťky 2 mm, spektra luminiscence PL při excitaci 1,94 eV a excitační spektrum luminiscence A-centra při buzení 1 mW a integrované v oblasti 1,33 – 1,46 eV.

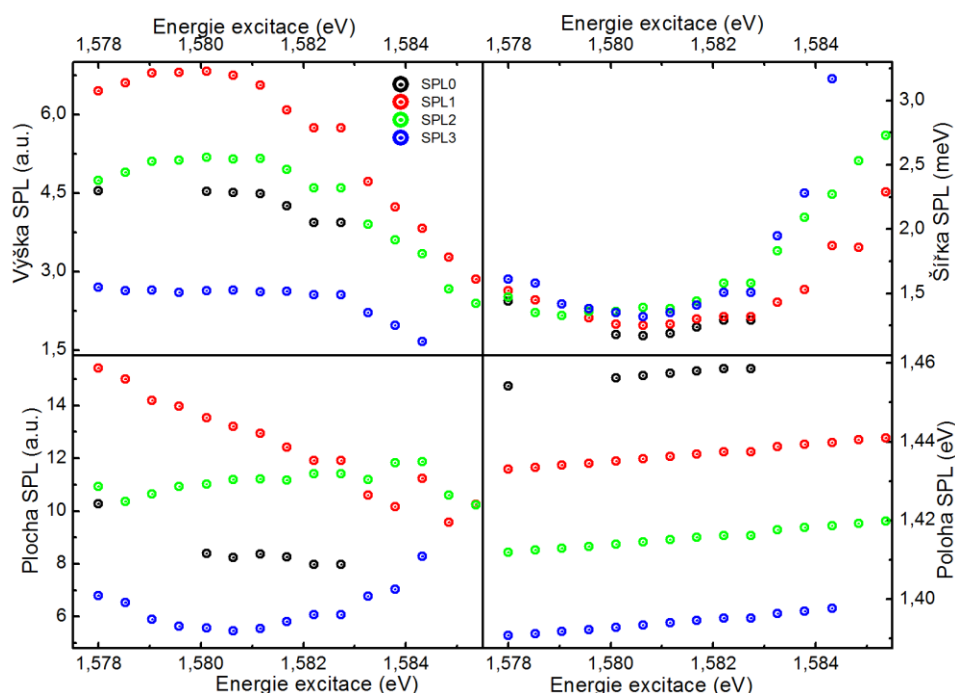
5.1.2. Spektrální tvar pásů SPL a NSPL

Spektrum luminiscence v oblasti 1,3 až 1,46 je složeno z několika příspěvků a jejich fononových replik. V následující části porovnáme výsledky 2 způsobů rozkladu na jednotlivé komponenty.

Metoda rozkladu „fitem“: První způsob je standardní rozklad. Příklad rozkladu na 12 lorentzovských pásů pro $\hbar\omega_{EXC} = 1,582$ eV, za použití programu Origin8 je uveden na **obr. 5.12**. NSPL byly v každé fononové replice simulovány dvěma pásy z důvodu jejich očividné asymetrie a pás SPL pak jedním lorentzovským pásem. Výsledné parametry pro pásy SPL v závislosti na $\hbar\omega_{EXC}$ pak jsou na **obr. 5.13**.



Obr. 5.12 Příklad rozkladu A-centra a SPL čar na 12 fitovacích křivkách při teplotě 5 K a pro excitaci $\hbar\omega_{EXC} = 1,582$ eV, 1 mW.



Obr. 5.13 Výsledek rozkladu luminiscence na složky NSPL a SPL v jednotlivých pásech fononových replik. NSPL v každé fononové replice byl proložen dvěma lorentzovskými pásy a SPL jedním lorentzovským pásem. V grafu jsou zakresleny výška, šířka, plocha a poloha SPL pásů v závislosti na $\hbar\omega_{EXC}$, při teplotě 5 K a intenzitě excitačního svazku 1 mW. Parametry lze srovnat s **obr. 5.15**.

Metoda rozkladu „odečtem“: Druhá metoda spočívá ve využití luminiscenčního spektra získaného při energii excitačních fotonů, pro kterou nejsou pásy SPL pozorovány ($\hbar\omega_{EXC} = 1,57 \text{ eV}$ a $1,59 \text{ eV}$). Z uvedených spekter bylo vždy vybráno spektrum tvarově bližší a následně vhodně posunuto o β a pronásobeno koeficientem α podle vzorce

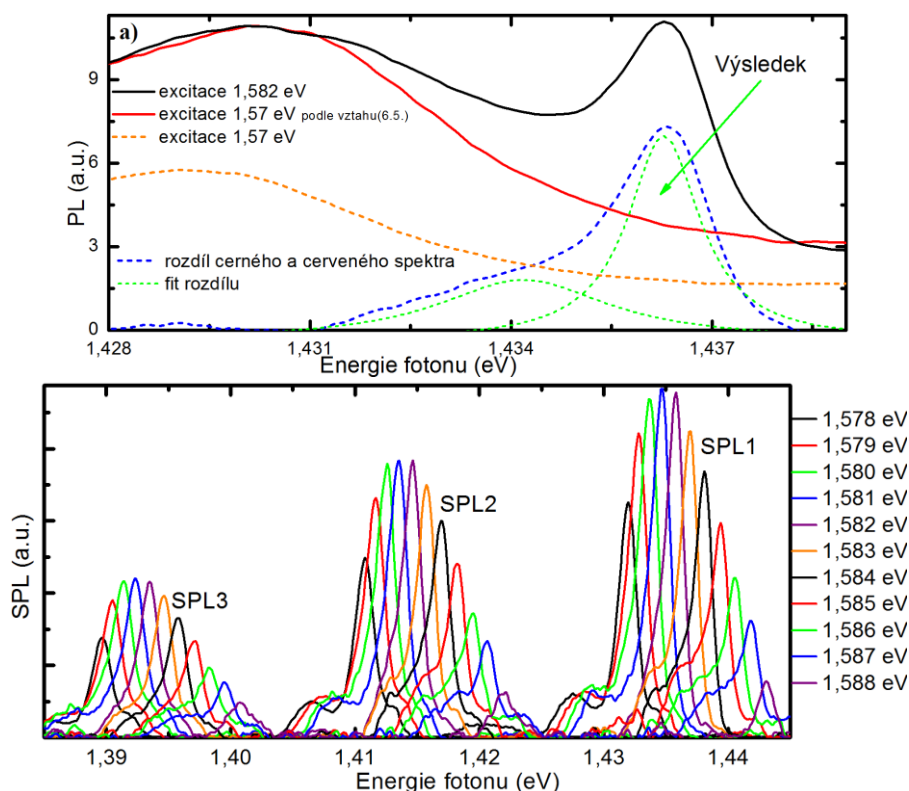
$$g(x) = \alpha * f(x + \beta), \quad (5.9)$$

kde

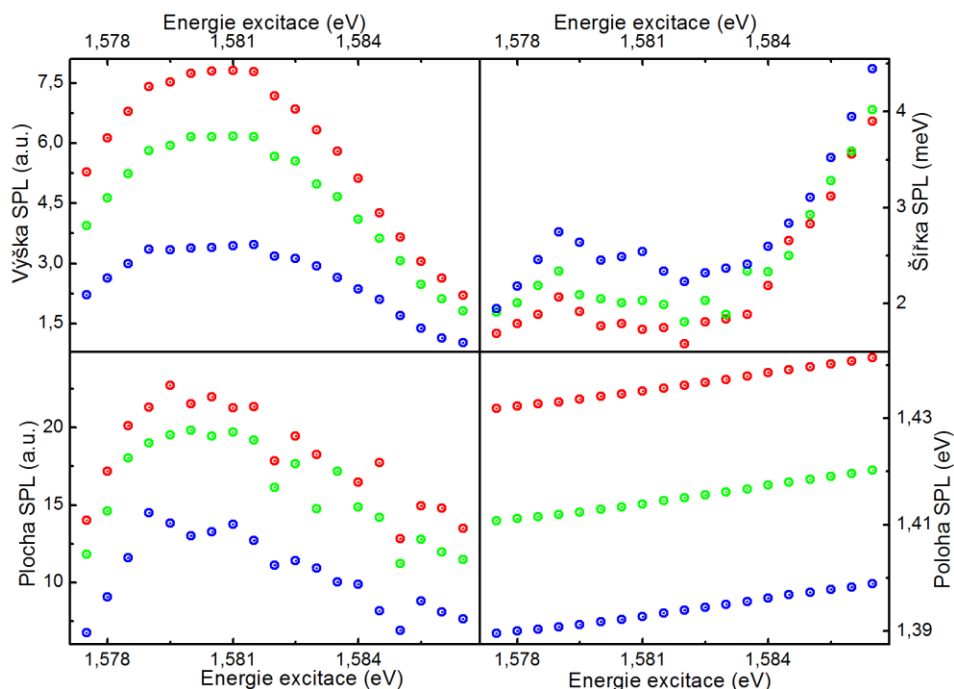
$$\alpha(y) = \frac{h_{LO1}(y)}{h_{LO1}(1,57/1,59)}, \quad \beta(y) = \delta_{LO1}(y) - \delta_{LO1}(1,57/1,59),$$

Kde $f(x)$ je vybraná křivka, h je výška a δ je poloha centra pásu, $x = \hbar\omega_{LUMI}$ a $y = \hbar\omega_{EXC}$. Upravenou křivku $g(x)$ následně odečteme od vyhodnocovaného spektra. Uvedený postup je názorně vyobrazen na **obr. 5.14a** pro oblast SPL1. **Obr. 5.14b** ukazuje příklady pásů SPL určených popsáním způsobem v oblasti 1., 2. a 3. fononové repliky. Je zřejmé, že výsledkem rozdílu podle vztahu (6.9) není jeden lorentzovský pás, ale je doprovázen výběžky. Je ovšem otázkou, zda výběžky jsou způsobeny nedokonalostí při odečítání pozadí NSPL, nesprávně podchycenou změnou NSPL při změně excitační energie nebo se tak projevuje jiný defekt (např. A centrum s jiným donorem nebo DAP s jiným akceptorem, např. Cu) či souvisí s vyšším excitovaným stavem díry na indiovém A-centru. Na **obr. 5.15** jsou vyneseny pouze parametry vyšší a užší komponenty.

Nyní srovnáme parametry vzešlé z obou metod. Zatímco poloha SPL pásů vyšla pro oba postupy stejně, rozdíly mezi hodnotami jsou menší než rozlišení aparatury. V ostatních parametrech se výsledky odlišují více. Výška pásů v obou případech s rostoucí energií excitačních fotonů nejprve naroste a následně začne klesat v důsledku menšího množství párů pro menší vzdálenost R_{AD} . Zároveň pozorujeme postupný nárůst šířky pásů. Za zmínku stojí, že bod minimální šířky a maximální výšky je v obou případech podobný, $1,580 \text{ eV}$ pro **obr. 5.13** a $1,581 \text{ eV}$ pro **obr. 5.15**. Největší rozdíly mezi metodami pozorujeme u plochy pásů. U metody odečtem, **obr. 5.15**, převládá vliv výšky pásu nad vlivem šířky. U metody fitem, **obr. 5.13**, je chování plochy pro jednotlivé repliky různé. Pro SPL3 převládá vliv šířky pásu, pro ostatní pásy je závislost plochy odrazem chování šířky i výšky.



Obr. 5.14 a) Postup určení plochy SPL odečtem. Excitace 1,57 eV před (oranžová) a po (červená) úpravě podle vztahu (5.9). Excitace 1,582 eV (černá), rozdíl černého a červeného spektra (modrá) a jeho fit (zelená). Plocha vyznačeného pásu odpovídá výsledné ploše SPL; b) Příklad SPL čár po odečtení pozadí podle vztahu (5.9) pro excitační energie 1,578-1583 eV, intenzitu buzení 1 mW a teplotu 5 K.

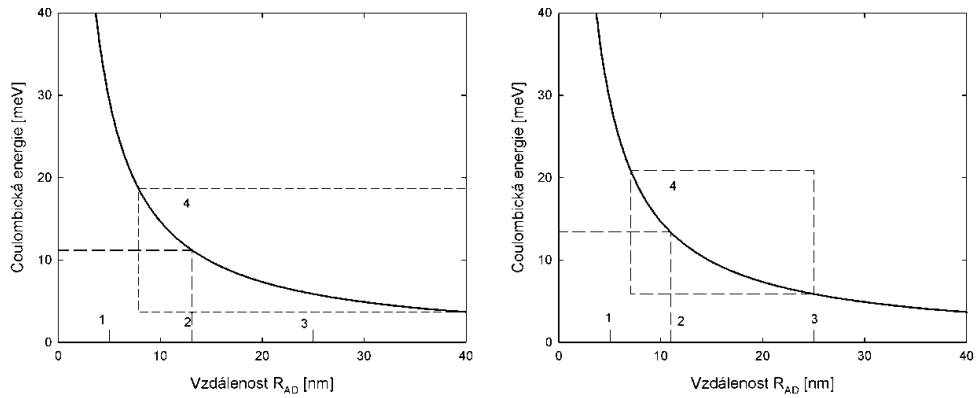


Obr. 5.15 Závislost výšky, šířky, plochy a polohy SPL pásů na energii excitačních fotonů. Parametry byly určeny odečtením nepohyblivých pásů za pomoci vztahu (5.9) a následným fitem pásů, intenzita buzení 1 mW a teplota 5 K. Výsledek lze srovnat s **obr. 5.13**.

5.1.3. Odhad coulombického členu DAP

Mezi donory je při rovnoměrném rozložení při koncentraci 10^{16} cm^{-3} vzdálenost 80 nm, což znamená, že vzdálenosti R_{AD} budou menší než 40 nm a odhad minimální velikosti coulombického členu je 3 meV. V částečně kompenzovaných polovodičích anebo v polovodičích za podmínek nízkého buzení je prostorové rozložení nábojových stavů při nízké teplotě silně ovlivněno coulombickým členem: prázdné, kladně nabitě donory jsou koncentrovány blíže k záporně nabitým akceptorům. Odhad založený na práci [Grill95] pro částečně kompenzovaný polovodič ($N_A = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $N_D = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), který zhruba odpovídá našim vzorkům, dává jako nejpravděpodobnější vzdálenost R_{AD} pro nábojový stav (A^-, D^+) $R_{AD} = 25 \text{ nm}$ za předpokladu náhodného rozložení příměsí. Vzdálenější donory jsou převážně obsazeny (A^-, D^0). V blízkých dvojicích (A^-, D^+) jsou vhodné podmínky pro excitaci a rekombinaci za vzniku pásů SPL, zatímco vzdálenější dvojice (A^-, D^0) představují vhodné kandidáty pro „nepohyblivé“ pásy NSPL. Tomu odpovídají intenzity NSPL na **obr. 5.8**, maximum repliky 1LO u 1,43 eV, kdežto odpovídající pásy SPL mají maximální výšku u 1,434-1,435 eV (excitace 1,580-1,581 eV), viz. **obr. 5. 13, 14 a 15**.

Pro kvantitativní vyhodnocení by bylo potřeba uvážit závislost pravděpodobnosti zářivé rekombinace na R_{AD} . Kvalitativní představu dává **obr. 5.16**, který ukazuje dva limitní předpoklady: maximum pásu DAP nastává pro $R_{AD} = 40 \text{ nm}$ nebo pro 25 nm. Z uvedeného vyplývá odhad coulombické opravy k energii stavu související s maximem nepohyblivého pásu, který se nachází v intervalu 3 až 6 meV. Pro vzorky CdTe:Cl odhadl [Hofmann92] coulombickou opravu pro A centra $V_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{Te}}$ na 5 až 7 meV. Maximální intenzita pozorovaných pásů SPL v daném případě odpovídá R_{AD} mezi 10 nm a 15 nm. Je vhodné zopakovat, že horní mez pozorování pásů SPL souvisí s nástupem silné absorpce, tj. zrušení podmínek relativně slabé a téměř homogenní excitace v objemu vzorku. Energie $\hbar\omega_{\text{EXC}}$ se blíží k šířce zakázaného pásu a přechody z hladin do pásů **obr. 5.5** jsou mnohem pravděpodobnější než excitování stavu díry vázané na akceptoru pro R_{AD} blízký se Bohrovi poloměru. Rekombinační kanál pásů SPL tak přestává být aktivní.

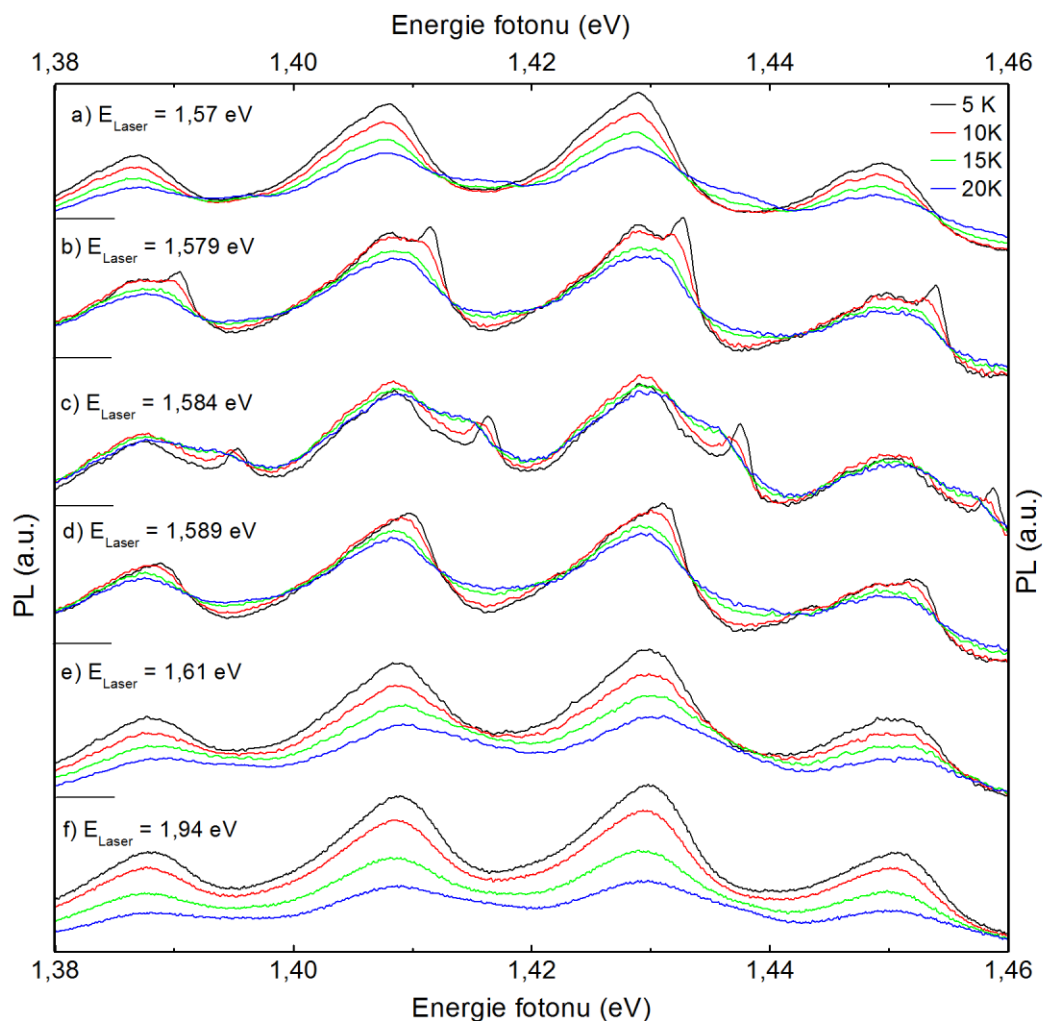


Obr. 5.16 Závislost coulombické energie na R_{AD} . 1 Bohrov poloměr základní hladiny na donoru, 2 maximální intenzita pásů SPL, 3 nejpravděpodobnější vzdálenost pro nábojový stav $A^- D^+$ pro částečně kompenzovaný vzorek (viz text), 4 oblast pozorování pásů SPL. Zakresleno pro předpokládané limitní případy, kdy maximum NSPL odpovídá vzdálenosti 40 nm nebo 25 nm.

Z polohy maxima pásu NSPL 1450 meV, šířky zakázaného pásu $E_G = 1606$ meV, energie elektronu na donoru 14 meV a odhadu coulombického členu na (5 ± 2) meV dostáváme pro energii základního stavu díry na akceptoru (při zanedbání členů J_{ij}) $E(A_1) = 147 \pm 2$ meV. Pro excitovaný stav díry na akceptoru pak odečtením rozdílu $\hbar\omega_{EXC} - \hbar\omega_{LUMI} = 125$ meV dostaneme energii 22 meV nad valenčním pásem. Stejnou hodnotu můžeme dostat z nízkoenergetického prahu pozorování pásů SPL, kdy energie $\hbar\omega_{EXC}$ je nutná k přechodu elektronu na donorovou hladinu a ještě k excitaci díry na akceptoru. Energetická bilance je $E_G - E(D_1) - (\hbar\omega_{EXC})_{MIN} + (E_{COUL})_{MIN} = (22 \pm 2)$ meV. Uvedený fakt znamená, že nástup pozorování pásu SPL je plně v souladu s hodnotou vyplývající z polohy maxima pásu NSPL.

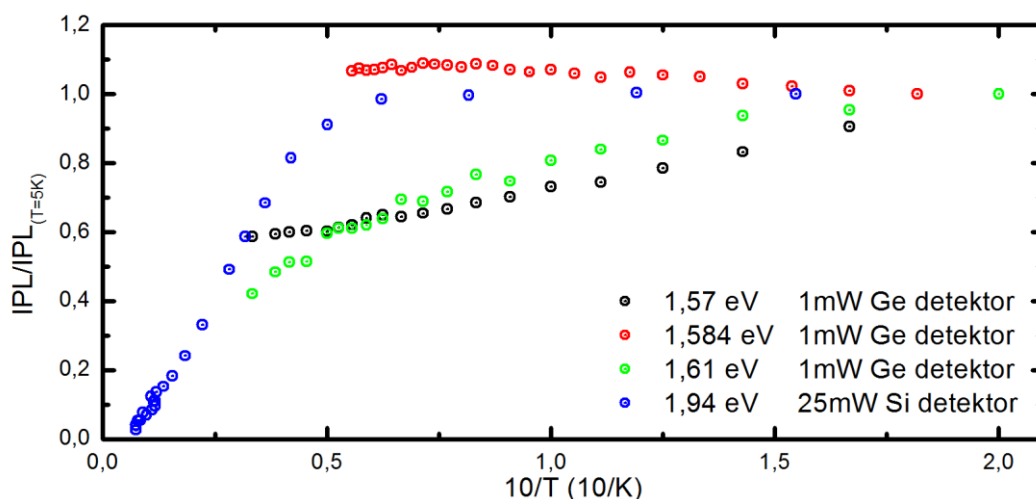
5.2. Teplotní závislost

Intenzita pásů SPL na použitém vzorku umožnila dosti podrobné zkoumání teplotní závislosti pásů. Teplotní interval pro studium pásů SPL v předložené práci byl 5 K až 20 K. Protože pásy SPL jsou pozorovány na pozadí pásů NSPL, je nutno obě komponenty odseparovat, což bude podrobněji popsáno dále. Srovnání teplotních závislostí NSPL při excitační energii fotonu menší než 1,575 meV, při pozorování jevu SPL a při energii větší než 1,590 eV je na **obr. 5.17**. Obrázek je doplněn o excitaci s energií fotonu mnohem větší než energie zakázaného pásu.



Obr. 5.17 Spektrum A-centra pro teploty 5, 10, 15 a 20K při excitaci o energii fotonu a) 1,57 eV, b) 1,579 eV, c) 1,584 eV, d) 1,589 eV, e) 1,61 eV (intenzita 1mW, Ge detektor) a f) 1,94 eV (intenzita 25 mW, Si detektor). Na obrázku jsou spektra pro excitaci odpovídající SPL b), c) a d), pro energii excitačních fotonu menší a) a větší e) a f).

Závislosti spekter luminiscence A-centra na teplotě pro čtyři excitace (1,57 eV, 1,584 eV, 1,61 eV a 1,94 eV) jsou prezentovány na obrázku **obr. 5.17** a teplotní závislosti integrované luminiscence IPL všech složek v celém pásu 1,36 až 1,46 eV jsou vyneseny na **obr. 5.18**. Teplotní závislosti spekter jsou složité a pro různé energie excitačních fotonů jsou významně odlišné, což souvisí se změnou tvaru pásů NSPL i SPL a s různými charakteristikami tepelného zhášení příspěvků NSPL a příspěvků SPL. Např. pro excitaci 1,584 eV je patrný slabý nárůst IPL s rostoucí teplotou, což znamená, že některé tepelně aktivované děje mohou dokonce v případě některých excitačních energiích zvýšit pravděpodobnost zářivé rekombinace v kanálu $(A^0, D^0) \rightarrow (A^-, D^+) + \hbar\omega_{LUMI}$.



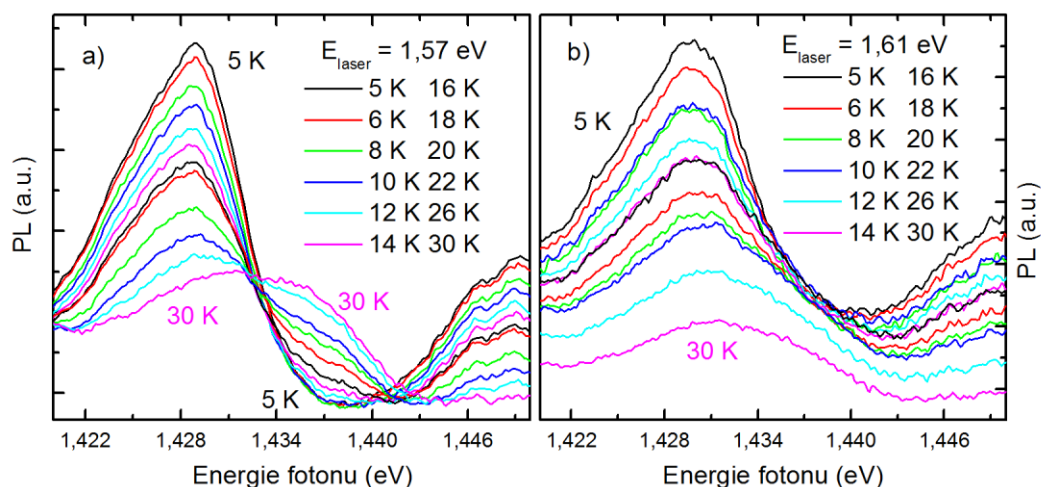
Obr. 5.18 Teplotní závislost integrální luminiscence A-centra v oblasti od 5 do 30 K, energie excitačních fotonů 1,57 eV, 1,584 eV, c) 1,61 eV a d) 1,94 eV.

5.2.1. Teplotní závislost pásů NSPL

Aktivační energie pro tepelné zhášení luminiscence pásu při excitaci s energií fotonu mnohem větší, než je energie zakázaného pásu (viz kapitola 4: vzorek E33R1B 9,9 meV, vzorek E36C1B 5,7 meV, [Stadler95] (5 ± 1) meV) jsou podstatně menší než vazebná energie elektronu na donoru 14 meV. Pásky luminiscence NSPL při excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$, jejichž spektrální poloha se při změně energie excitačních fotonů významně nemění, vykazují teplotní chování polohy a tvaru pásu podobné luminiscenci buzené při $\hbar\omega_{EXC} > E_G$: mírný posuv k vyšším energiím, tj. opačným směrem než $E_G(T)$, a pokles jejich intenzity. Na **obr. 5.19** jsou porovnány teplotní změny luminiscence v oblasti první fononové repliky při excitaci fotony o energii menší než je potřeba k pozorování „pohyblivých“ SPL pásů, $\hbar\omega_{EXC} < 1,575$ eV s teplotními změnami při excitaci vyšší než je nutné k excitaci pásů SPL, $\hbar\omega_{EXC} > 1,59$ eV. Obrázek odpovídá výřezu z **obr. 5.17 a a e**.

Pokles intenzity v maximu pásu s rostoucí teplotou je v případě excitace $\hbar\omega_{EXC} > E_G$ (**obr. 5.19b**) poněkud rychlejší než při excitaci $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ (**obr. 5.19a**). Navíc v oblasti „křídla pásu“ (tj. v oblasti 1. fononové repliky v intervalu 1,432 až 1,440 eV) dochází v případě $\hbar\omega_{EXC} < E_G$ dokonce k nárůstu intenzity PL tak, že se spektra kříží ve stejném bodě. Dochází tedy k přelévání intenzity luminiscence do oblasti vyšších energií, což se se sice projeví posuvem

celkového maxima mezi 4 K a 30 K jen o 3 meV, ale lze odhadnout polohu maxima komponenty „křídlo pásu“ přibližně o 8 meV nad maximem „hlavní složky“.



Obr. 5.19 Teplotní závislost PL v oboru teplot 5-30 K ve spektrální oblasti první fononové repliky; a) pro excitaci o energii fotonů menší než při pozorování pásů SPL A-centra, b) pro excitaci větší než zakázaný pás.

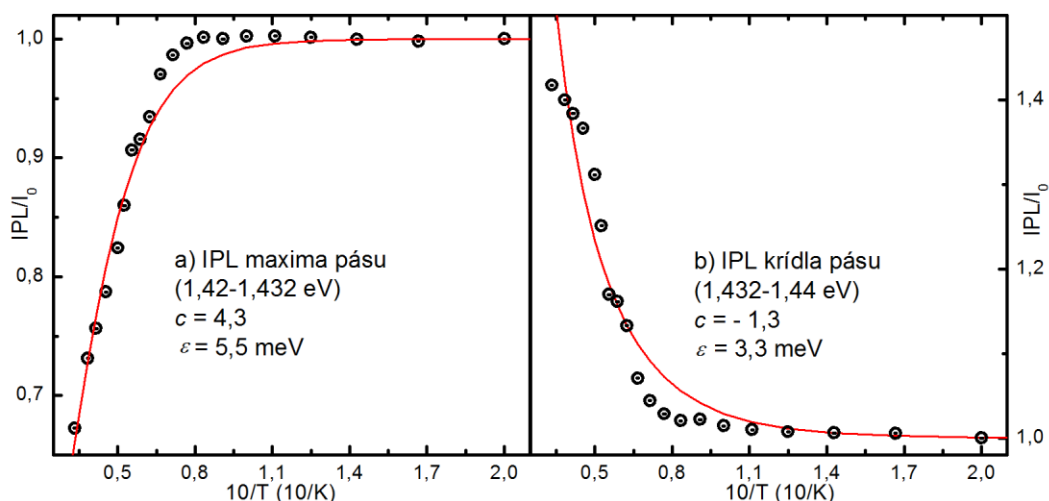
Na **obr. 5.20** je uvedena teplotní závislost luminiscence integrovaná ve dvou částech u první fononové repliky pásu NSPL z **obr. 5.19a**. V oblasti, ve které s rostoucí teplotou luminiscence klesá (1,42 až 1,432 eV), a v oblasti, kde naopak roste (1,432 až 1,443 eV). Vztah pro aktivační energii vzhledem k omezení teplotního oboru, kdy se efektivně projeví jen složka s menší aktivační energií, vychází ze vztahu (4.2):

$$\frac{IPL}{I_0} = \frac{1}{1 + c \cdot \exp\left[\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right]}. \quad (5.11)$$

Parametry c a ε určené vztahem (5.11) jsou uvedeny v **tab. 5.1**.

	ε maximum	ε křídlo	c maximum	c křídlo
obr. 5.20	5,5 meV	3,3 meV	4,3	-1,3
obr. 5.22	5,4 meV	3,0 meV	5,8	-2,2

Tab. 5.1 Tabulka parametrů teplotní závislosti z uvedených obrázků, podle vztahu (5.11). Oblasti jsou definovány cca: maximum 1,42-1,43 eV, křídlo 1,43-1,44 eV. Přesněji v popisích zmíněných obrázků.

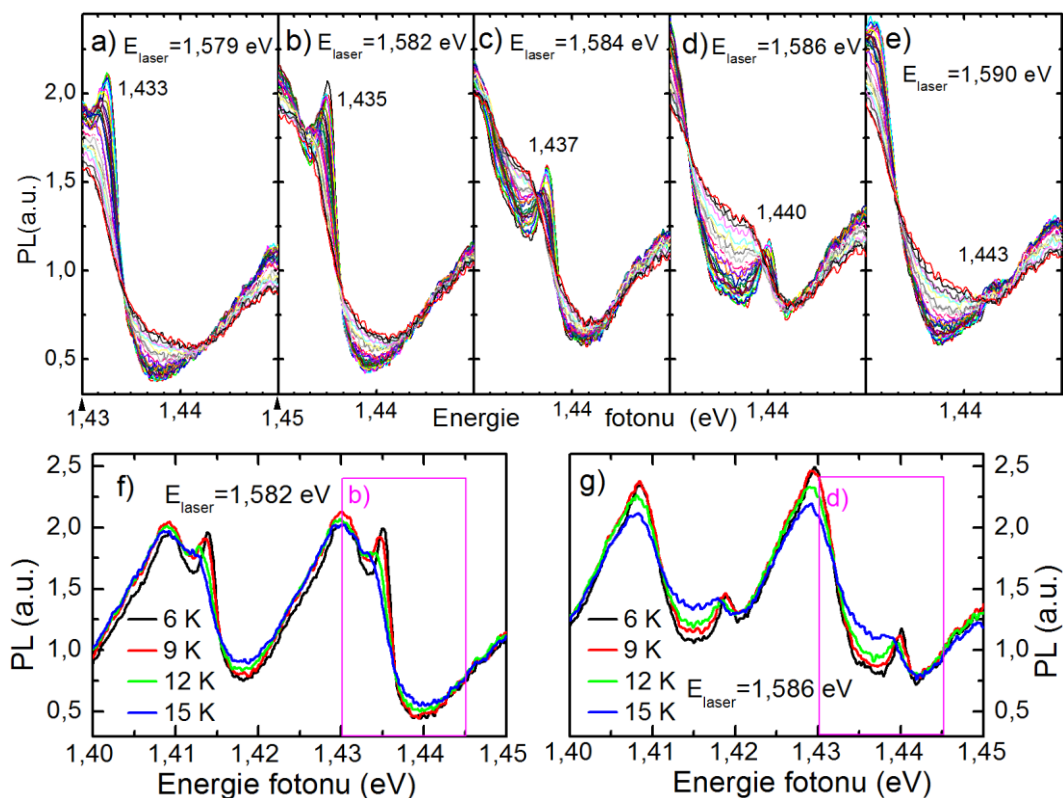


Obr. 5.20 Teplotní závislost IPL z **obr. 5.19a**, IPL bylo určeno a) pro maximum pásu od uzlu 1,42 k uzlu 1,432 eV, b) pro křídlo pásu od uzlu 1,432 k uzlu 1,44 eV. Body byly proloženy pomocí vztahu (5.11).

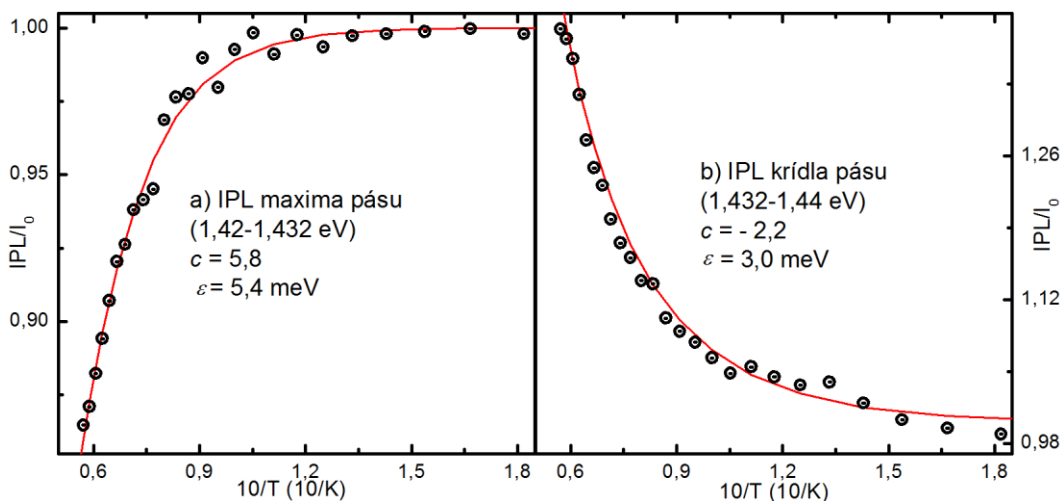
5.2.2. Teplotní závislost pásů SPL

Ukázka teplotních závislostí spekter ve spektrální oblasti kolem pásů SPL spojených s první fononovou replikou je na **obr. 5.21** pro 5 různých excitačních energií v rozsahu teplot 5-20 K. Na obrázku je zachycen obor přibližně od maxima první LO repliky DAP pásu (1,429 eV) do maxima ZPL DAP pásu 1,45 eV. V důsledku hodnoty Huangova-Rhysova faktoru je první LO replika nejintenzivnější a sledované efekty jsou na ní nejlépe pozorovatelné. Ve spektru na **obr. 5.21d**, excitace při 1,586 eV, je pás SPL poměrně dost vzdálen od hlavního maxima a je zde dobře pozorovatelné přelévání luminiscence z oblasti hlavního maxima do oblasti „křídla“, tedy jev podobný jako na **obr. 5.19a**. Integrální luminiscence spočtená z těchto spekter v intervalech 1,425 – 1,432 eV a 1,432 – 1,438 eV je na **obr. 5.22** a parametry získané proložení vztahem (5.11) jsou v **tab. 5.1**, kde jsou porovnány s parametry z měření při $\hbar\omega_{EXC} = 1,57$ eV.

Pásy SPL jsou tepelně velmi rychle zhaseny a nad 20 K zcela mizí. K vyhodnocení teplotní závislosti SPL je vhodné určit jejich integrální intenzitu (IPL), což je komplikováno překryvem s luminiscencí NSPL. Proto musíme ze spektra odečíst NSPL s uvážením, že poloha maxima a tvar pásu DAP jsou závislé jak na energii excitačních fotonů, (**obr. 5.8** a **5.10**), tak na teplotě, viz **obr. 5.19** a **5.21**.



Obr. 5.21 Teplotní závislost luminiscence SPL, detekce Ge detektorem, intenzita excitace 1 mW, a) až e) oblast pásu SPL první fononové repliky (SPL1) v intervalu teplot 5-20 K pro 6 hodnot energie excitačních fotonů, f) a g) totéž pro širší spektrální oblast, 2 hodnoty energie excitačních fotonů a 4 vybrané teploty.



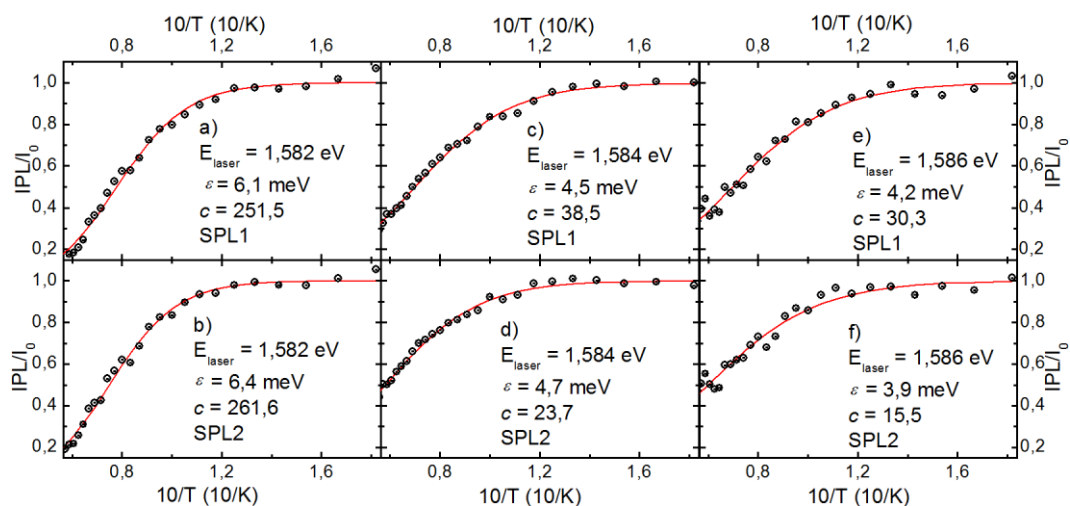
Obr. 5.22 Teplotní závislost integrované luminiscence ve dvou částech pásu první fononové repliky při excitaci 1,5864 eV a intenzitě 1 mW. a) Pokles s rostoucí teplotou v oblasti maxima NSPL 1,425-1,432 eV. b) Růst intenzity s rostoucí teplotou v oblasti 1,432 – 1,438 eV, tj. $\hbar\omega_{LUMI} < \hbar\omega_{SPL}$. Křivky vychází z proložení experimentálních bodů podle vztahu (5.11).

V praxi se osvědčil postup, kdy společně se spektry SPL byla změřena i teplotní závislost spekter s excitační energií o málo menší než je spektrální začátek SPL efektu (1,573 eV), a poté s excitační energií o trochu vyšší než je spektrální

konec SPL (1,591 eV). Byl použit postup určení plochy SPL z **obr. 5.21** analogický postupu znázorněném na **obr. 5.13**. Nejprve bylo podle tvaru vybráno spektrum s excitační energií nad nebo pod efektem SPL, následně bylo upraveno podle vztahu (5.9) a odečteno od analyzovaného spektra a tím vznikla spektra SPL bez NSPL. Další vyhodnocení získaných spekter bylo provedeno dvěma způsoby:

1. Prostá integrace rozdílového pásu v rámci jednotlivých replik. Na **obr. 5.23** jsou teplotní závislosti IPL pro tři různé excitační energie a pro fononové repliky SPL1 a SPL2. Parametry ε a c byly získány proložení vztahem (5.11). V IPL jsou zahrnuty oba příspěvky naznačené v **obr. 5.14** zelenými přerušovanými čarami.
2. Rozdíl spekter byl rozložen na tři komponenty: pozadí, které se spektrálně mění nepatrně, a dva lorentzovské pásy obdobně, jak bylo naznačeno již na **obr. 5.14**. Parametry vyšší a užší lorentzovské komponenty (výška, šířka, plocha a poloha maxima) jsou zakresleny na **obr. 5.24** pro čtyři různé excitační energie a dvě fononové repliky.

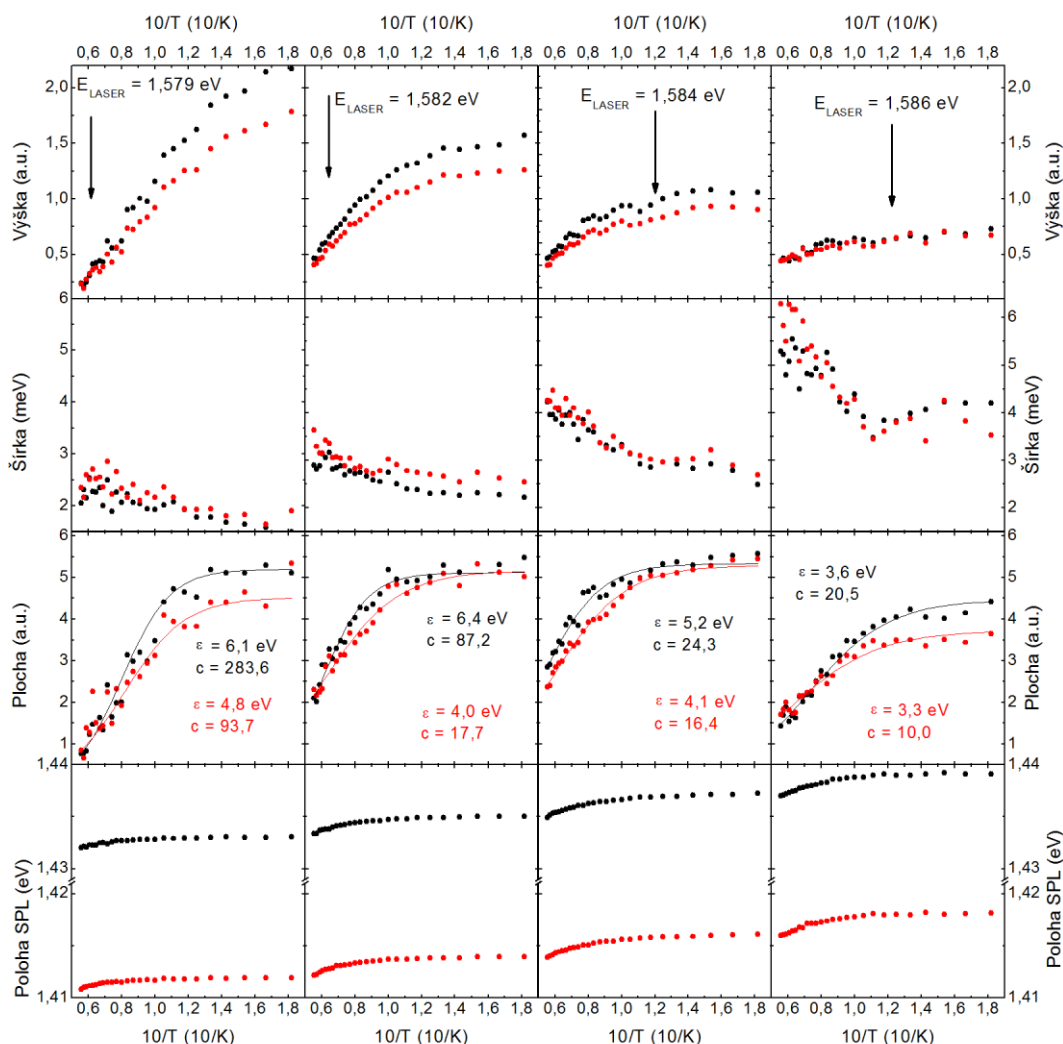
Zatímco nárůst šířky a klesání výšky a celkové plochy SPL pásu při rostoucí teplotě lze očekávat, pohyb poloh pásu SPL k nižším energiím emitovaných fotonů s teplotou (při konstantní excitaci) je překvapivý. Na obrázcích **obr. 5. 21** a **24** je vidět pokles energie luminiscence o 1-2 meV při neměnné energii excitace. Podle zjednodušeného vztahu (5.8) by to svědčilo o zvětšení rozdílu mezi základním a excitovaným stavem akceptoru s rostoucí teplotou. Lze též spekulovat o přeskočení elektronu k poněkud vzdálenějšímu jinému donoru, viz dále v části 5.3.2.



Obr. 5.23 Grafy teplotních závislostí IPL SPL čar. Kolečka jsou experimentální hodnoty, křivka reprezentuje proložení bodů podle vztahu (5.11). Data zjištěná z první fononové repliky SPL1 jsou vynesena v grafech a), c), e) a data z druhé fononové repliky SPL2 jsou v grafech b), d), f).

Podle aktivačních energií uvedených v **obr. 5.23** se lze domnívat, že s rostoucí energií excitace klesá „teplotní stabilita“ stavů zúčastněných v procesech

zářivé rekombinace. Závislost parametru c však vede k obrácenému trendu, který převládne při porovnání poklesu mezi 5 K a 18 K. Druhá metoda zpracování rozdílových spekter nepotvrzuje jednoznačně zmíněnou systematickou závislost parametrů teplotní závislosti IPL pro pásy SPL na energii excitačních fotonů.



Obr. 5.24 Výška, šířka, plocha a poloha SPL čar v závislosti na teplotě (5-20 K) a excitační energii (1,579-1,586 eV). Černé body patří první a červené patří druhé LO replice. Parametry byly určeny ze spekter na **obr. 5.21**.

5.3. Modely pro teplotní závislost

Níže uvedeme dva různé modely k popisu chování A-centra při zvyšování teploty. První model s přechody pás – hladina defektu vychází z literatury, druhý model založený na prostorovém rozložení donorů vychází z výsledků, které byly změřeny během jevu SPL.

5.3.1. Model s přechody pás – hladina defektu

V případě mělkých akceptorů je pozorováno rozštěpení luminiscenčního pásu a přelévání intenzity z nízkoenergetické komponenty do složky o vyšší energii emitovaného fotonu. V případě A-center zřetelné odpovídající rozštěpení pozorováno nebylo. Nicméně pozorovaný teplotní posuv byl uvedeným mechanismem vysvětlován [Stadler95, Bienarcki93]. Pro A centra v CdTe:Cl Bienarcki et al. interpretovali teplotní chování DAP pásu buzeného při $\hbar\omega_{EXC} > E_G$ pomocí modelu dvou typů donorů:

1. donory dostatečně blízké k A-centru, u kterých je možná přímo zářivá rekombinace;
2. donory vzdálené, u kterých přímá rekombinace možná není.

S rostoucí teplotou klesá luminiscence na všech $\hbar\omega_{LUMI}$. Při nízké teplotě fotoexcitované elektrony zachycené na druhém typu donorů (kterých je pro vysvětlení vlastností 10 krát více) k luminiscenci nepřispívají. S rostoucí teplotou jsou elektrony z obou typů donorů uvolňovány a přispívají k rekombinaci $e^- + A^0 \rightarrow A^- + \hbar\omega_{LUMI}$. Coulombický člen není do modelu zahrnut. Teplotní závislost polohy maxima luminiscenčního pásu je spočtena podle [Bienarcki93] jako vážený průměr přechodu elektronu z donoru na akceptor a přechodu elektronu z valenčního pásu na akceptor. V použitém značení pro energie

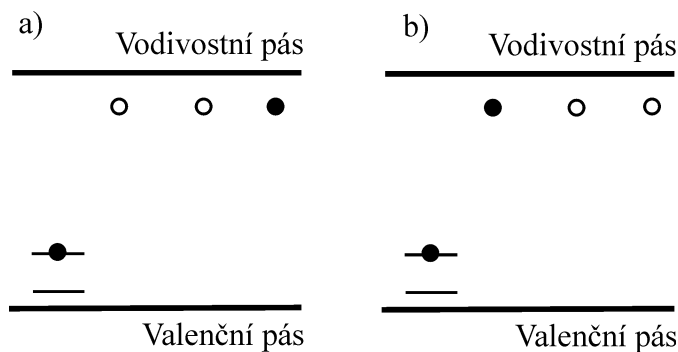
$$\hbar\omega_{LUMI} = w_1 \cdot [E_G - E(A_1) - E(D_1)] + w_2 \cdot [E_G - E(A_1)] \quad (5.10)$$

$$\text{s váhami } w_1 = \left[1 + c \cdot \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \right]^{-1} \text{ a } w_2 = \left[c \cdot \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \right] \cdot \left[1 + c \cdot \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

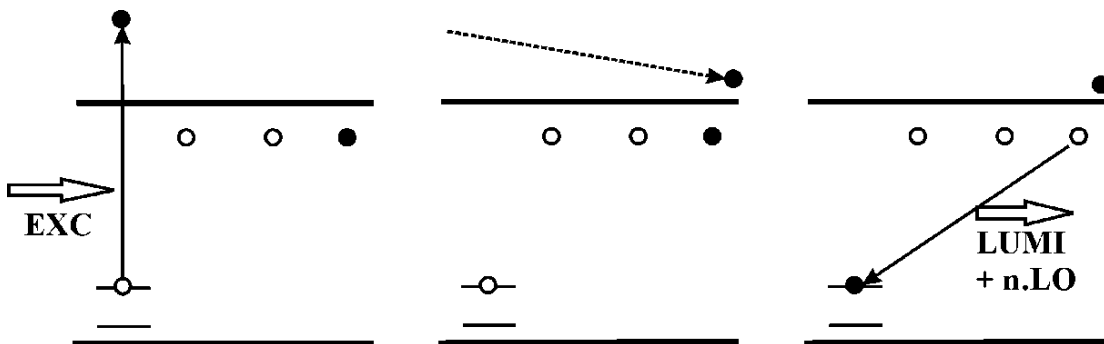
5.3.2. Model založený na prostorovém rozložení donorů

Druhý model vychází ze skutečnosti, že při započtení coulombického členu je pás DAP tvořen spojením úzkých luminiscenčních čar, což je dokumentováno právě úzkými pásy SPL. Pásky SPL jsou dobře rozeznatelné např. pro oblast první fononové repliky v intervalu 1,43 eV až 1,445 eV, zatímco poloha maxima celého pásu se posune zhruba jen z 1,429 eV při 4K k 1,431 eV při 30 K, **obr. 5.19**. Posuv celého pásu PL s růstem teploty lze vysvětlit klesající vahou přechodů ze vzdálenějších párů (maximum pásu při nízkých teplotách) a rostoucí vahou přechodů s menší vzdáleností R_{AD} . V případě excitace elektronu z akceptorové hladiny do

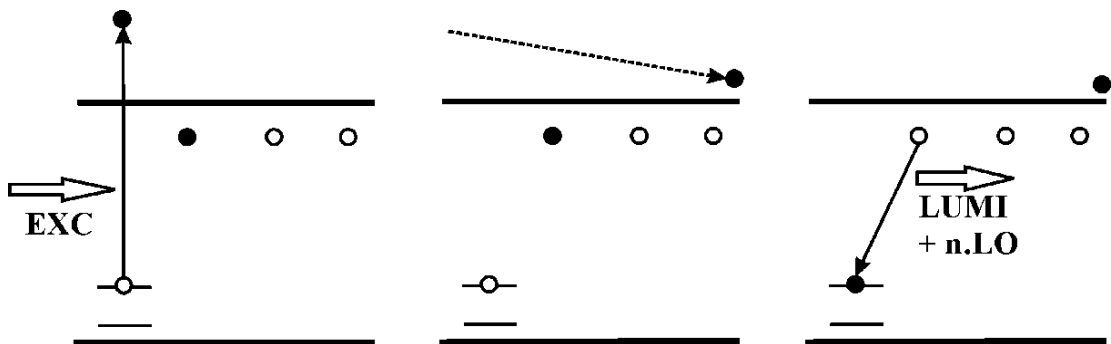
vodivostního pásu, kdy pozorujeme široký pás NSPL, je pro následnou rekombinaci důležité, zda jsou obsazeny („připraveny k rekombinaci“) donory blízké nebo vzdálené od akceptoru. V důsledku coulombické interakce před excitací je energeticky nižší stav (A^-, D^+) než (A^-, D^0) s rozdílem energií závislým na R_{AD} . Nižší energii tedy odpovídá stav, kdy jsou obsazeny donory D^0 ve větší vzdálenosti od záporně nabitých akceptorů, což schematicky znázorňuje **obr. 5.25a**. S růstem teploty dochází i k zaplňování stavů s vyšší energií, tj. obsazení donorů blízkých nabitému akceptoru, což je nakresleno na **obr. 5.25b**. Při nízkých teplotách jsou připraveny k rekombinaci donory ve větší vzdálenosti R_{AD} , **obr. 5.26**, s příslušnou $\hbar\omega_{LUMI}$ nízkou a s rostoucí teplotou se více zapojují i blízké donory s vyšší $\hbar\omega_{LUMI}$, jak je znázorněno na **obr. 5.27**. Samozřejmě s dalším růstem teploty je spojena ionizace donorů a stále více se uplatní rekombinace z pásu (A^0, e^-).



Obr. 5.25 Výchozí stav a) pro nízkou teplotu, b) pro vyšší teplotu.

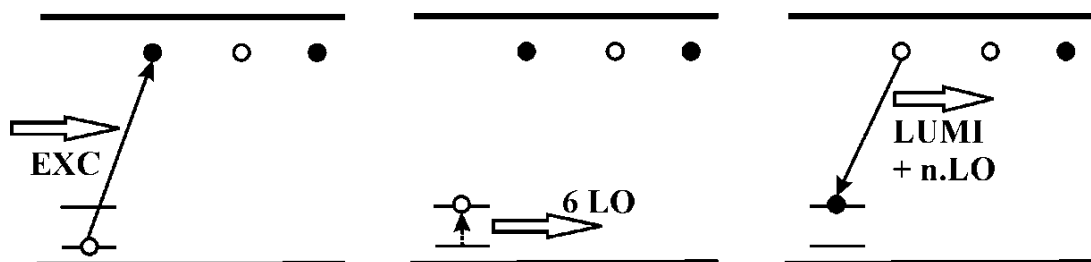


Obr. 5.26 Schéma přechodů vedoucích ke složce NSPL při excitaci nad 1,46 eV při nízké teplotě (rekombinace ve vzdálených DAP).

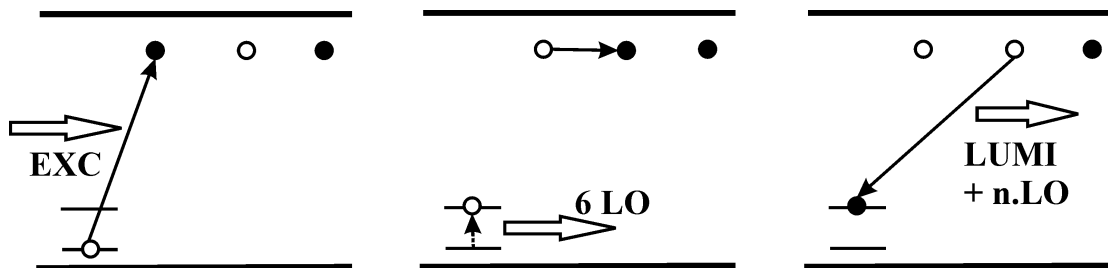


Obr. 5.27 Schéma přechodů vedoucích ke složce NSPL při excitaci nad 1,46 eV při vyšší teplotě (rekombinace ve vzdálených DAP).

Pás SPL vzniká při rekombinaci elektronu na donoru s dírou na akceptoru ve stejném donor-akceptorovém páru, ve kterém došlo k excitaci. Donor je obsazen právě při excitaci, viz **obr. 5.28**, a pro vznik SPL pásu je žádoucí, aby před excitací obsazen nebyl – na rozdíl od předchozího případu. Při nízkých teplotách pozorujeme pásy SPL, protože pravděpodobnost tepelně aktivovaného úniku elektronu (díry) z daného páru po excitaci je relativně malá. S rostoucí teplotou pravděpodobnost úniku roste. Elektron se sice následně opět zachytí na nějaké příměsi či defektu krystalu, ale pravděpodobnost výskytu návratu do stavu stejného typu DAP se stejnou vzdáleností R_{AD} je nepatrná. S rostoucí teplotou dochází ke slábnutí a rozšiřování pásu SPL a luminiscence přestává mít rezonanční charakter. Při mírném zvýšení teploty lze uvažovat o přeskoku k blízkému sousednímu donoru. S rostoucím R_{AD} lze očekávat při náhodném rozložení rostoucí počet donorů, a proto budou převažovat přeskoky ke vzdálenějším donorům, což vede k poklesu energie emitovaných fotonů, což je znázorněno na **obr. 5.29**.

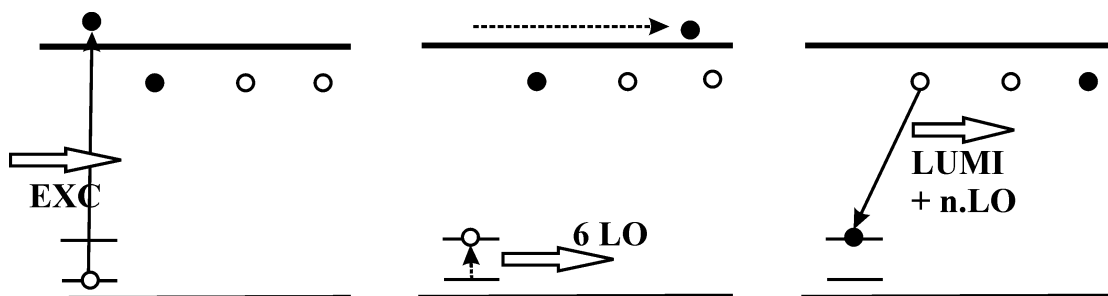


Obr. 5.28 Schéma přechodů pro vznik pásů SPL.



Obr. 5.29 Schéma přechodů, které přispívají k luminiscenci pod „řádovým“ pásem SPL $\hbar\omega_{LUMI} < \hbar\omega_{SPL}$. Excitace v DAP je následována přeskokem elektronu k dalšímu sousednímu donoru.

Popsané asymetrické rozšiřování pásu SPL může vést k alternativnímu vysvětlení teplotního posuvu pásů SPL, které je vidět na **obr. 5.24** (vedle dříve zmíněného zvýšení energetické vzdálenosti mezi základním a excitovaným stavem díry na akceptoru). K posílení luminiscence mezi hlavním maximem pásu NSPL a pásem SPL mohou přispívat i přechody znázorněné na **obr. 5.30**, kde excitace vede k elektronu ve vodivostním pásu a excitované díře na akceptoru. Rozdíl mezi energiemi excitačního a emitovaného fotonu je pak poněkud větší než pro pás SPL, tj. pro pevnou excitační energii $\hbar\omega_{EXC}$ nastává luminiscence pod energií pásu SPL, $\hbar\omega_{LUMI} < \hbar\omega_{SPL}$.

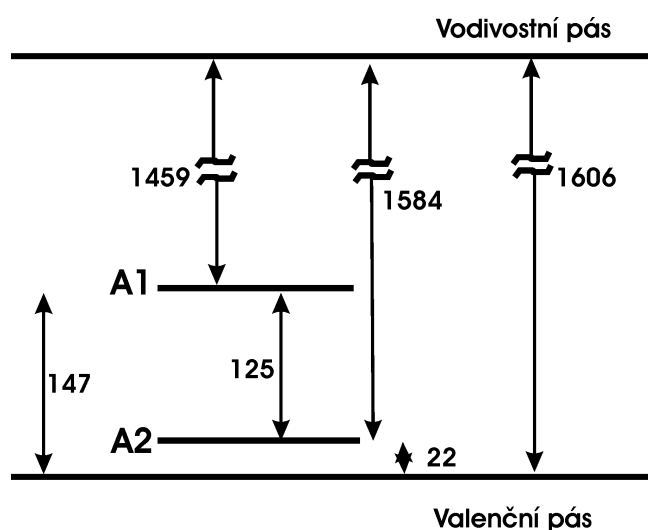


Obr. 5.30 Schéma přechodů vytvářejících příspěvek NSPL v „křídle“ hlavního pásu při excitaci nad 1,58 eV při vyšší teplotě (rekombinace v blízkých DAP).

Na **obr. 5.31** je naznačeno energetické schéma, ve kterém k odtržení elektronu z A centra $(V_{Cd} - In_{Cd})^- \rightarrow (V_{Cd} - In_{Cd})^0 + e^-$ a ponechání A centra v základním stavu je zapotřebí energie 1,459 eV. Pro vznik stavu A centra s excitovanou dírou $(V_{Cd} - In_{Cd})^- \rightarrow (V_{Cd} - In_{Cd})_{EXC}^0 + e^-$ je potřeba energie 1,584 eV. Ze zvažování fakt vychází prahová energie 1,570 eV pro vznik pásů SPL $(V_{Cd} - In_{Cd})^- + D^+ \rightarrow (V_{Cd} - In_{Cd})_{EXC}^0 + D^0$ při vazebné energii elektronu na donoru 14 meV a při velmi velké vzdálenosti R_{AD} . Pásky SPL jsou dobře patrné při $\hbar\omega_{EXC} \geq 1,575$ eV, což je také energie pro nástup strmého vzrůstu absorpce a vzrůstu

v excitačním spektru A-centra, viz **obr. 4.13** a **5.11**, s dalším posílením pro $\hbar\omega_{EXC} \geq 1,58$ eV.

Spektrální obor, ve kterém jsou pásy SPL pozorovatelné a kde zároveň i končí luminiscence celého pásu A-centra, odpovídá zhruba vzdálenosti $R_{AD} \approx 7$ nm za předpokladu, že stále ještě můžeme použít jednoduchý vztah pro započtení interakce v páru jako čistě coulombické. Je otázkou, do jaké míry je limita principiální, jak se chovají bližší dvojice atd. Z pohledu spektroskopie pásů SPL je limita spojena s nástupem silné absorpce excitačního záření, které je absorbováno poblíž povrchu, kde se v důsledku vyšší koncentrace nejrůznějších defektů zřetelně projevuje silnější nezářivá rekombinace. Maximální luminiscence pásů SPL při excitaci 1,581 eV odpovídá situaci, kdy vzorek propouští přibližně 3% dopadajícího záření. V maximu excitačního spektra celého pásu u 1,586 eV vzorek absorbuje všechno dopadající excitační záření. S růstem energie excitačních fotonů se objevují další a další konkurenční mechanismy absorpce, nezářivé i zářivé rekombinace. Výsledky teplotní závislosti SPL A-centra jsou publikovány v [Procházka 1 b].



Obr. 5.31. Schéma hladin A centra potřebné k interpretaci našich luminiscenčních měření. Energie jsou v meV.

Shrnutí: Na částečně kompenzovaných vzorcích CdTe dopovaných indiem jsme pozorovali pásy selektivní fotoluminiscence párů donor - akceptor („selective pair luminescence“ SPL) při excitaci laditelným titan – safírovým laserem. Popsaný efekt byl v minulosti publikován i na materiálu CdTe s jinými dopanty, ale pásy SPL na našich vzorcích jsou podstatně intenzivnější. Pozorované SPL pásy patrně souvisí s indiovým A centrem s nábojovou konfigurací v základním stavu $(V_{Cd}, In_{Cd})^- - In_{Cd}^+$. Ze spekter plyne rozdíl mezi základní a excitovanou hladinou díry na akceptoru $(V_{Cd}, In_{Cd})^0$ o velikosti 125 meV. Hodnota je rovna šestinásobku energie optického fononu, což vede k rezonanci, která je možnou příčinou neobvykle vysoké intenzity luminiscenčních pásů SPL, kdy dochází k velmi rychlé relaxaci díry do základního stavu a k následné rekombinaci s elektronem, který nestačí uniknout z donoru v daném páru.

S rostoucí teplotou pásy SPL zanikají kolem 20 K. Zjištěné aktivační energie zhášení pásů jsou v intervalu 3 – 5 meV, což je opět podstatně méně než je vazebná energie elektronu na donoru. V teplotních závislostech ostatních komponent luminiscence („non-selective pair luminescence“ NSPL) je nápadný posuv maxim k vyšším energiím s rostoucí teplotou. Obvyklé vysvětlení spočívá v tepelné ionizaci donoru únikem elektronu do vodivostního pásu a následná rekombinace probíhá ze stavu elektronu ve vodivostním pásu. Doplnující model inspirovaný studiem pásů SPL zahrnuje teplotní závislost prostorového rozložení neionizovaných donorů D^0 a ionizovaných D^+ v důsledku coulombické interakce donor – akceptor, která preferuje malou vzdálenost párů (A^-, D^+). S rostoucí teplotou, vedle ionizace do vodivostního pásu, elektrony více obsazují donory blíže akceptorům a jsou tak připraveny k rekombinaci při poněkud vyšší energii emitovaného fotonu.

Dalším jevem je posilování vysokoenergetické strany hlavního NSPL pásu („křídla pásu“), který se projevuje s rostoucí teplotou a při vyšších energiích excitačních fotonů. Posuv luminiscence do „křídla pásu“ souvisí s nástupem absorpce v důsledku přechodu elektronu z akceptoru do vodivostního pásu a přitom zanechá na akceptoru díru v excitovaném stavu. Popsané jevy lze interpretovat v rámci schématu, kdy k odtržení elektronu od akceptoru, ponechaném s dírou v základním stavu, je potřeba energie 1,459 eV, k odtržení elektronu od akceptoru, je-li díra po přechodu v excitovaném stavu, je potřeba prahová energie 1,584 eV.

Závěr

V rámci **materiálového výzkumu** CdTe na FÚ UK jsme změřili řadu fotoluminiscenčních spekter různých vzorků CdTe. Některé změřené vzorky byly odříznuty přímo z vypěstovaného krystalu, jiné byly upraveny tepelným žiháním. Spektra luminiscence měřená na vzorcích žihaných v parách Cd a v parách Te byla porovnána s měřením elektrického odporu provedenému v dizertaci [Bugár11c].

- Kvalitní vysokoodporové vzorky vykazují dominantní luminiscenci v oboru vázaných excitonů, včetně C-čáry (1,584 eV) pro vzorky dopované In nebo W-čáry (1,586 eV) pro vzorky dopované Cl.
- V porovnání s komerčním detektorovým materiálem je v našich vzorcích podstatně silnější luminiscence v oblasti spojené s mělkými akceptory typu Li_{Cd} , Na_{Cd} nebo P_{Te} . Změny spekter luminiscence při žihání lze interpretovat zaplňováním vakancí příměsemi uvolněnými z intersticiálních poloh a z defektů typu precipitáty, inkluze, hranice zrn apod.
- Pro kompenzační mechanismy v CdTe jsou velmi důležitá A centra typu $(V_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Cl}_{\text{Te}}^+)^-$, případně $(V_{\text{Cd}}^{2-} - \text{In}_{\text{Cd}}^+)^-$ fungující jako akceptory včetně tvorby donor – akceptorových párů s dalšími donory. Příslušné luminiscenční pásy (kolem 1,4 eV) s dobře rozlišenou strukturou fononových replik jsou typické i pro kvalitní detektorové materiály.
- Dalšími kandidáty na komplexy důležité pro kompenzační mechanismy jsou $(V_{\text{Cd}}^{2-} - 2 \text{Cl}_{\text{Te}}^+)^0$, respektive $(V_{\text{Cd}}^{2-} - 2 \text{In}_{\text{Cd}}^+)^0$. Hypoteticky se k těmto komplexům přiřazují luminiscenční pásy v oblasti 1,552 eV (resp. 1,546 eV) jako rekombinace na „akceptoru podobném izoelektronovém defektu.“ Zda výše zmíněné čáry W (resp. C) jsou způsobeny rekombinací excitonů vázaných na zmíněné komplexy, na A-centra nebo mají jiný původ, není jasné.
- Pro vysoký odpor materiálu je důležitá stabilizace Fermiho hladiny poblíž středu zakázaného pásu, k čemuž mohou přispět hluboké hladiny. K nim se váže luminiscence pod 1 eV. Oblast 0,7 až 1,4 eV je dobře měřitelná za pomoci velmi citlivého chlazeného germaniového detektoru. Pro obor $< 0,7$ eV je k dispozici mnohem méně citlivý detektor InSb. V uvedené oblasti se jako klíčové ukázalo použití laditelného laseru jednak kvůli intenzitě excitačního záření a jednak z důvodu možnosti naladit excitační záření do maxima excitačního spektra hlubokého defektu. Ukazuje se, že detektorové materiály by neměly mít v oblasti hlubokých hladin intenzivní luminiscenční pásy, protože hluboké hladiny jsou pro nosiče v pásech efektivními rekombinačními centry a pastmi, čímž výrazně zhoršují detektorové vlastnosti.

Dále jsme se při experimentech věnovali vlastní **charakteristice nízkoteplotní luminiscence** CdTe v závislostech na teplotě a parametrech excitačního svazku. Významné jsou především výsledky spojené s výběrovou luminiscencí (SPL).

- Při detailním studiu teplotních závislostí luminiscenčních pásů se ukazuje, že existují podstatně složitější mechanismy než prosté tepelné uvolnění vázaného excitonu nebo tepelná excitace elektronů do vodivostního pásu. Svědčí o tom mj. rozdílné parametry teplotních závislostí pro různé vzorky i pro různé excitace na jednom vzorku, což lze interpretovat např. rychlejším teplotním zhášením v povrchové vrstvě.
- Ukázali jsme, že závislost luminiscence vázaných excitonů na intenzitě excitačního záření lze za přesně daných podmínek použít k odhadu koncentrace příslušných příměsí.
- V excitačních spektrech luminiscence je vidět významnou roli absorpce a zvýšené nezářivé rekombinace v povrchové porušené vrstvě vzorku. Vliv povrchové rekombinace je obzvlášť nápadný při excitaci v oblasti excitonů, kde k omezení průniku excitačního záření do vzorku může přispívat i silná reflexe. Rozdílnost excitačních spekter pro různé luminiscenční pásy může být spojena s různými relaxačními a rekombinačními mechanismy, ale též může souviset i s různým prostorovým rozložením defektů, kdy jsou defekty u povrchu více buzeny při excitaci zářením, které je silněji absorbováno.
- Na částečně kompenzovaných vzorcích dopovaných indiem jsme pozorovali nezvykle výrazné pásy výběrové fotoluminiscence párů donor – akceptor (SPL) v oblasti luminiscence A-center. Ve zmíněném typu luminiscenčních pásů probíhá excitace i rekombinace na stejné dvojici donor – akceptor. Ze spekter plyne energetický rozdíl mezi základním a excitovaným stavem díry na akceptoru 125 meV, což je šestinásobek energie optického fononu. Domníváme se, že právě popsaná rezonance vede k velmi rychlé relaxaci díry z excitovaného do základního stavu, a proto elektron nemá dostatek času k opuštění donoru v excitovaném páru, což má za následek relativně vysokou intenzitu pásů SPL.
- Pozorování pásů SPL až do energií emitovaných fotonů poměrně vysoko nad maximum celého pásu vede k doplnění představ o teplotním posuvu celého pásu. Model, ve kterém je za posuv k vyšším energiím emitovaných fotonů s rostoucí teplotou odpovědná změna typu přechodu z rekombinace v páru k rekombinaci elektronu z vodivostního pásu s dírou na akceptoru, lze doplnit o mechanismus pro „mírně zvýšené“ teploty (do 30 K) spočívající ve změně prostorového rozložení ionizovaných a neionizovaných donorů kolem akceptorů v důsledku coulombické interakce.

Vedle výše zmíněných výsledků, byla sledována řada dalších závislostí a charakteristik optických vlastností CdTe a podobných systémů, které jsou spojené s nízkoteplotní fotoluminiscencí. Zmíněné závislosti a charakteristiky nebyly zahrnuty do práce z důvodů rozsahu. Patří sem zejména měření spekter luminiscence vzorků z jiných laboratoří než FÚ UK. Jde například o porovnání spekter na nepoškrábané a poškrábané části povrchu ukrajinských vzorků, které jsou součástí publikací [Babentsov10] a [Babentsov11]. Spektra luminiscence trojných sloučenin vzorků dopovaných indiem z Brookhaven National Laboratory USA jsou součástí společné publikace [Kim11]. Vzorky CdMnTe:In a CdZnTe:In byly v americké laboratoři zkoumány s ohledem na pasti metodou DLTS („deep level transient spectroscopy“) a na poruchy typu dislokace, hranice zrn, dvojčata, inkluze apod pomocí rtg difrační topografie („synchrotron white x-ray beam topography“ SWXBT).

Výsledky uvedené v disertační práci v souladu s literaturou ukazují, že nízkoteplotní fotoluminiscence je vhodná metoda pro získání dílčích informací o polovodičovém materiálu. V souvislosti s vývojem detektorů rentgenového a gama záření dosud ještě není stanoven jednoznačný vztah mezi spektrem nízkoteplotní luminiscence a parametry detektorového materiálu, ale „nekvalitní“ spektrum (např. slabá luminiscence excitonů, slabá nebo chybějící fononová struktura pásu A center) ukazují na materiál, který pro další zpracování na detektor není vhodný.

Seznam použité literatury

- [Akimoto92] K. Akimoto, H. Okuzama, M. Ikeda, Z. Mori, *Oxygen doping in CdTe, CdS and YnS*, J CRYST GROWTH **117**, 420 (1992).
- [Asahi96] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi, A. Koyama, *Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method*, J CRYST GROWTH **161**, 20 (1996).
- [Babentsov01] V. Babentsov, V. Corregidor, J. L. Castano, M. Fiederle, T. Feltgen, K. W. Benz, E. Dieguez, *Compensation of CdTe by Doping With Gallium*, CRYST RES TECHNOL. **36**, 535 (2001).
- [Babentsov09] V. Babentsov, J. Franc, P. Höschl, M. Fiederle, K.W. Benz, N.V. Sochinskii, E. Dieguez, R.B. James, *Characterization of compensation and trapping in CdTe and CdZnTe: Recent advances*, CRYST RES TECHNOL. **44**, 1054 (2009).
- [Babentsov10] V. Babentsov, V. Boiko, G.A. Schepelskii, R.B. James, J. Franc, J. Procházka, P. Hlídaek, *Photoluminescence and electric spectroscopy of dislocation-induced electronic levels in semi-insulated CdTe and CdZnTe*, J LUMIN **130**, 1425 (2010).
- [Babentsov11] V. Babentsov, V. Boiko, G.A. Schepelskii, R.B. James, J. Franc, J. Procházka, P. Hlídaek, *Dislocation-induced electronic levels in semi-insulated CdTe*, NUCL INSTRUM METH A **633**, S81-S82 (2011).
- [Bagaev10] V. Bagaev, V. Krivobok, Y. Klevkov, A. Shepel, E. Onishenko, V. Martovitsky, *High quality n-type CdTe produced by ultra-rapid crystallization*, PHYS STATUS SOLIDI C **7**, 1470 (2010).
- [Baldereschi74] A. Baldereschi, N. O. Lipari, *Cubic contribution to spherical model of shallow acceptor states*, PHYS REV **B 9**, 1525 (1974).
- [Barnes75] C. E. Barnes, K. Zanio, *Photoluminescence in high-resistivity CdTe:In*, J APPL PHYS **46**, 3959 (1975).
- [Belas05a] E. Belas, R. Grill, P. Horodyský, P. Moravec, J. Franc, P. Höschl, *Defect distribution in CdTe after Cd saturated annealing*, PHYS STATUS SOLIDI C **2**, 1155 (2005).
- [Belas05b] E. Belas, J. Franc, R. Grill, A.L. Toth, P. Horodyský, P. Moravec, P. Höschl, *Regular and anomalous-type conversion of p-CdTe during Cd-rich annealing*, J ELECTRON MATER **34**, 957 (2005).
- [Belas08a] E. Belas, M. Bugár, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, P. Hlídaek, P. Höschl, *Reduction of Inclusion in (CdZn)Te and CdTe:In Single Crystals by Post Growth Annealing*, J ELECTRON MATER **37**, 1212 (2008).
- [Belas08b] E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Hlídaek, V. Linhart, T. Slavíček, P. Höschl, *Correlation of electrical and optical properties with charge collection efficiency of In-doped and In+Si co-doped CdTe*, NUCL INSTRUM METH A **591**, 200 (2008).
- [Belas09] E. Belas, M. Bugár, J. Procházka, P. Hlídaek, P. Praus, J. Franc, P. Höschl, *Electromigration of Mobile Defects in CdTe*, IEEE T NUCL SCI **56**, 1752 (2009).
- [Bell75] R. O. Bell, *Binding Energy of an Electron to a Three-Defect-Complex in CdTe*, SOLID STATE COMMUN **16**, 913 (1975).
- [Berding99] M.A. Berding, *Native defects in CdTe*, PHYS REV **B 60**, 8943 (1999).
- [Biernacki93] S. Biernacki, U. Scherz, B. K. Meyer, *Electronic properties of A centers in CdTe -- A comparison with experiment.*, PHYS REV **B 48**, 11726 (1993).
- [Bimberg71] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe, *Thermal dissociation of exciton bounds to neutral acceptors in high/purity GaAs*, PHYS REV **B 4**, 3451 (1971).
- [Biswas11] K. Biswas, M.H. Du, *AX centers in II-VI semiconductors: Hybrid functional calculations*, APPL PHYS LETT **98**, 181913 (2011).

- [Biswas12] K. Biswas, M.H. Du, *What causes high resistivity in CdTe*, NEW J PHYS **14**, 063020 (2012).
- [Bonnet92] D. Bonnet, *The CdTe solar cells-an overview*, INT J SOLAR ENERGY **12**, 1 (1992).
- [Brebrick10] R.F. Brebrick, *The Cd – Te phase diagram*, CALPHAD **34**, 434 (2010).
- [Bugar11a] M. Bugár, E. Belas, J. Procházka, P. Hlídaek, R. Grill, J. Franc, P Höschl, *IR transmittance of CdTe after high-temperature annealing*, NUCL INSTRUM METH A **633**, S83-S85 (2011).
- [Bugar11b] M. Bugár, E. Belas, R. Grill, J. Procházka, Š. Uxa, P. Hlídaek, J. Franc, R. Fesh, P. Höschl, *Inclusions Elimination and Resistivity Restoration of CdTe:Cl Crystals by Two-Step Annealing*, IEEE T NUCL SCI **58**, 1942 (2011).
- [Bugar11c] M. Bugár, *Dynamics of structural defects in CdTe-based semiconductors*, Doctoral Thesis, Charles University Praha 2011.
- [Capper89] P. Capper, *Bridgman Growth of Cd_xHg_{1-x}Te - A Review*, PROG CRYST GROWTH CH **19**, 259 (1989).
- [Cooper02] D. E. Cooper, J. Bajaj, P.R. Newman, *Photoluminescence spectroscopy of excitons for evaluation of high-quality CdTe crystals*, J CRYST GROWTH **86**, 544 (1990).
- [Deligoz06] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe*, PHYSICA B **373**, 124 (2006).
- [Du08a] M.H. Du, H. Takenaka, D.J. Singh, *Native defects and oxygen and hydrogen-related defect complexes in CdTe: Density functional calculations*, J APPL PHYS **104**, 093521 (2008).
- [Du08b] M.H. Du, H. Takenaka, D.J. Singh, *Carrier compensation in semi-insulating CdTe: First principles calculations*, PHYS REV B **77**, 094122 (2008).]
- [Du08c] M.H. Du, *Bismuth-induced deep levels and carrier compensaqtion in CdTe*, PHYS REV B **78**, 172105 (2008).
- [Du08d] M.H. Du, *DX centers in CdTe: A density functional study*, APPL PHYS LETT **92**, 181908 (2008).
- [Du09] M.H. Du, D.J. Singh, *Hydrogen in anion vacancies of semiconductors*, PHYS REV B **79**, 205201 (2009).
- [Eagles60] D.M. Eagles, *Optical absorption and recombination radiation in semiconductors due to transitions between hydrogen.like acceptor impurity levels and the conduction band*, J PHYS CHEM SOLIDS **16**, 76 (1960).
- [Eisen02] Y. Eisen, L. G. Evans, S. Floyd, C. Schlemm, R. Starr and J. Trombka, *Radiation damage of Schotky CdTe detectors irradiated by 200 MeV protons*, NUCL INSTRUM METH A **491**, 176 (2002).
- [Feichtinger04] J. Fechtinger, T. Schröttner, M. Schwaiger, P. Kindl, *Characterization of selected cadmium-zinc-telluride detectors*, APPL RADIAT ISOTOPES **61**, 113 (2004).
- [Fiederle98] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K. W. Benz, *Modified compensation model of CdTe*, J APPL PHYS **84**, 6689 (1998).
- [Fiederle99] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K. W. Benz, *State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector*, J CRYST GROWTH **197**, 635 (1999).
- [Fiederle03a] M. Fiederle, A. Fauler, V. Babentsov, J. Franc, J. Konrath, M. Webel, J. Ludwig, K. W. Benz, *Characterization of CdTe crystals grown by the Vertical Bridgman method*, NUCL INSTRUM METH A **509**, 70 (2003).
- [Fiederle03b] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, F. P. Konrath, *Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals*, CRYST RES TECHNOL. **38**, 588 (2003).

- [Fisher96] F. Fischer, A. Waag, L. Worschech, W. Ossau, S. Scholl, G. Landwehr, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, *Self-compensation in halogen doped CdTe grown by molecular beam epitaxy*, J CRYST GROWTH **161**, 214 (1996).
- [Fraboni04] B. Fraboni, A. Cavallini, W. Dusi, *Damage Induced by Ionizing Radiation on CdZnTe and CdTe Detectors*, IEEE T NUCL SCI **51**, 1209 (2004).
- [Fraboni09] B. Fraboni, L. Pasquini, A. Castaldini, A. Cavallini, P. Siffert, *X-ray irradiation effects on the trapping properties of Cd_{1-x}Zn_xTe detectors*, J APPL PHYS **106**, 093713 (2009).
- [Franc99a] J. Franc, P. Höschl, E. Belas, R. Grill, P. Hlídek, P. Moravec, J. Bok, *CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors*, NUCL INSTRUM METH A **434**, 146 (1999).
- [Franc99b] J. Franc, P. Hlídek, H. Sitter, E. Belas, A. L. Toth, L. Turjanska, P. Höschl, *Photoluminescence of deep levels in (CdZn) Te-correlation with diffusion length measurement*, PHYSICA B **273-274**, 883 (1999).
- [Franc01] J. Franc, R. Grill, P. Hlídek, E. Belas, L. Turjanska, P. Höschl, I. Turkevych, A. L. Toth, P. Moravec, H. Sitter, *The influence of growth conditions on the quality of CdZnTe single crystals*, SEMICONDCI TECH **16**, 514 (2001).
- [Franc03] J. Franc, M. Fiederle, V. Babentsov, A. Fauler, K. W. Benz, R. James, *Defect Structure of Sn-Doped CdTe*, J ELECTRON MATER **32**, 772 (2003).
- [Franc04] J. Franc, V. Babentsov, M. Fiederle, E. Belas, R. Grill, K. W. Benz, P. Höschl, *Defect Structure of High Resistive CdTe:In Prepared by Vertical Gradient Freeze Method*, IEEE T NUCL SCI **51**, 1176 (2004).
- [Francou85] J. M. Francou, K. Saminadayar, J. L. Pautrat, J. P. Gaillard, A. Million, C. Fontaine, *Luminescence Characterization of Residual Impurities in CdTe Growth by Molecular Beam Epitaxy*, J CRYST GROWTH **72**, 220 (1985).
- [Francou90] J. M. Francou, K. Saminadayar, J. L. Pautrat, *Shallow donors in CdTe*, PHYS REV B **41**, 12035 (1990).
- [Furstenberg07] R. Furstenberg, J. O. White, *Photoluminescence study of the 1.3-1.55 eV defect band in CdTe*, J CRYST GROWTH **305**, 228 (2007).
- [Giles87] N. C. Giles, R. N. Bicknell, J. F. Schetzina, *Low-temperature photoluminescence study of doped CdTe films grown by photo assisted molecular-beam epitaxy*, J VAC SCI TECHNOL A **5**, 3064 (1987).
- [Giles88] N. C. Giles, S. Hwang, J. F. Schetzina, *The effects of a high-temperature anneal on the electrical and optical properties of bulk CdTe:In*, J APPL PHYS **64**, 2656 (1988).
- [Griffiths07] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd edition John Wiley & Sons Inc, Hoboken New Jersey (2007).
- [Grill95] R. Grill, *Screening in compensated semiconductors*, J PHYS-CONDENS MAT **7**, 3565 (1995).
- [Grill04] R. Grill, A. Zappetini, *Point defects and diffusion in cadmium telluride*, PROG CRYST GROWTH CH **48/49**, 209 (2004).
- [Grill05a] R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec, *Semi-insulating CdTe with a minimum deep level doping*, PHYS STATUS SOLIDI C **2**, 1489 (2005).
- [Grill05b] R. Grill, J. Franc, P. Höschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, *Semi-insulating Te-saturated CdTe*, IEEE T NUCL SCI **52**, 1925 (2005).
- [HageAli92] M. Hage-Ali, P. Siffert, *Status of semi/insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors*, NUCL INSTRUM METH A **322**, 313 (1992).
- [Hamann98] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, T. Wichert, *Identification of Ag-acceptor related photoluminescence in ¹¹¹Ag doped CdTe*, APPL PHYS LETT **72**, 3029 (1998).

- [Hamann99] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filzs, V. Ostheimer, F. Strasser, H. Wolf, T. Wichert, *Luminescence and influence of defect concentration on excitons in $^{197}\text{Hg}/^{197}\text{Au}$ -doped CdTe*, PHYSICA B **273-274**, 870 (1999).
- [Hamann00] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, S. Lany, V. Ostheimer, F. Strasser, H. Wolf, T. Wichert, *Identification of Ag-acceptors in $^{111}\text{Ag}/^{111}\text{Cd}$ doped ZnTe and CdTe*, J CRYST GROWTH **214/215**, 207 (2000).
- [Hernandez95] J. Aguilar–Hernández, G. Contreras–Puentes, H. Flores-Llamas, H. Yee–Madeira, O. Zelaya-Angel, *The temperature-dependence of the energy band gap of cstv-grown CdTe films determined by photoluminescence*, J PHYS D APPL PHYS **28**, 1517 (1995).
- [Hlidak01] P. Hlidak, J. Bok, J. Franc, R. Grill, *Refractive index of CdTe: Spectral and temperature dependence*, J APPL PHYS **90**, 1672 (2001).
- [Hofmann92] D. M. Hofmann, P. Omling, H. H. Grimmeiss, B. K. Meyer, K. W. Benz, D. Sinerius, *Identification of the chlorine A center in CdTe*, PHYS REV B **45**, 6247 (1992).
- [Horodysky05] P. Horodyský, E. Belas, J. Franc, R. Grill, P. Hlidak, A. L. Tóth, *Photoluminescence mapping of p-to-n conversion in CdTe by annealing in Cd atmosphere*, PHYS STATUS SOLIDI C **2**, 1189 (2005).
- [Horodysky06a] P. Horodyský, R. Grill, P. Hlidak, *Band-edge photoluminescence in CdTe*, PHYS STATUS SOLIDI B **243**, 2882 (2006).
- [Horodysky06b] P. Horodyský, P. Hlidak, *Free-exciton absorption in bulk CdTe: temperature dependence*, PHYS STATUS SOLIDI B **243**, 494 (2006).
- [Chamonal82a] J. P. Chamonal, E. Molva, J. L. Pautrat, L. Revoil, *Complex Behaviour of Ag in CdTe*, J CRYST GROWTH **59**, 297 (1982).
- [Chamonal82b] J. P. Chamonal, E. Molva, J. L. Pautrat, *Identification of Cu and Ag acceptors in CdTe*, SOLID STATE COMMUN **43**, 801 (1982).
- [Chang06] Y-C. Chang, R.B. James, J.W. Davenport, *Symmetrized-basis LASTO calculations of defects in CdTe and ZnTe*, PHYS REV B **73**, 035211 (2006).
- [Chattopadhyay98] K. Chattopadhyay, S. Feth, H. Chen, A. Burger, Ch. H. Su, *Characterization of semi-insulating CdTe crystals grown by horizontal seeded physical vapor transport*, J CRYST GROWTH **191**, 377 (1998).
- [Cheng11] W. Cheng, L. Liu, P.Y. Yu, Z.X. Ma, S.S. Mao, *A tale of two vacancies*, ANN PHYS (Berlin) **523**, 129 (2011).
- [Jakubas08] P. Jakubas, P. Boguslawski, *Generation of vacancy-interstitial pairs as a possible origin of resistivity switching and ferroelectric properties in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$* , PHYS REV B **77**, 214104 (2008).
- [Kanehisa88] M. A. Kanehisa and M. Said, *The Influence of the central-cell potential on the higher excited acceptor states in ZnTe*, J PHYS C SOLID STATE **21**, 4637 (1988).
- [Kim11] K. H. Kim, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, A. Hossain, R. Gul, G. Yang, Y. Cui, J. Prochazka, J. Franc, J. Hong, R. B. James, *Defect levels of semi-insulating CdMnTe:In crystals*, J APPL PHYS **109**, 113715 (2011).
- [Kisker83] D. W. Kisker, H. Tews, W. Rehm, *Luminescence study of C, Zn, Si and Ge acceptors in GaAs*, J APPL PHYS **54**, 1332 (1983).
- [Korbutyak11] D.V. Korbutyak, A. P. Lotsko, N. D. Vakhnyak, L. A. Demchuna, R. V. Konakova, V. V. Milenin, R. A. Red'ko, *Effect of Microwave Irradiation on the Photoluminescence of Bound Excitons in CdTe:Cl Single Crystals*, SEMICONDUCTORS **45**, 1133 (2011).
- [Kozanecki90] A. Kozanecki, K. Paprocki, J. Tatarkiewicz, *Photoluminescence Study of Proton-Implanted CdTe and ZnTe*, SOLID STATE COMMUN **76**, 843 (1990).
- [Krsmanovic00] N. Krsmanovic, G.K. Lynn, M.H. Weber, R.Tjossem, T. Gessmann, C. Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint, H.L. Glass, *Electrical compensation in CdTe and $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ by intrinsic defects*, PHYS REV B **62**, R16279 (2000).

- [Krustok91] J. Krustok, A. Loo, T. Piibe, *Deep-Level Photoluminescence of Doped CdTe in the 0.8 eV Region*, J PHYS CHEM SOLIDS **52**, 1037 (1991).
- [Krustok96] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collan, *Deep center luminescence in p-type CdTe*, J APPL PHYS **80**, 1757 (1996).
- [Krustok97a] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, J. Madasson, V. Valdan, *Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe*, J LUMIN **72**, 103 (1997).
- [Krustok97b] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, *Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy?*, J APPL PHYS **81**, 1442 (1997).
- [Krustok97c] J. Krustok, J. Mädasson, K. Hjelt, H. Collan, *1.4 eV photoluminescence in chlorine-doped polycrystalline CdTe with a high density of defects*, J MATER SCI **32**, 1545 (1997).
- [Kuhn89] T.A. Kuhn, W. Ossau, R.N. Bicknell/Tassius, G. Landwehr, *Linear polarized luminescence from CdTe epilayers*, APPL PHYS LETT **55**, 2637 (1989).
- [Kuhn92] T.A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag, R.N. Bicknell/Tassius, G. Landwehr, *Evidence of a deep donor in CdTe*, J CRYST GROWTH **117**, 660 (1992).
- [Lany04] S. Lany, H. Wolf, T. Wichert, *Density functional theory calculations establish the experimental evidence of the DX center atomic structure in CdTe*, PHYS REV LETT **92**, 225504 (2004).
- [Laurenti90] J. P. Laurenti, J. Camassel, A. Bouhemadou, *Temperature dependence of the fundamentals absorption edge of mercury cadmium telluride*, J APPL PHYS **67**, 6454 (1990).
- [Lee95a] J. Lee, N. C. Giles, C. J. Summers, *Selective excitation of an associate donor-acceptor pair complex in iodine-doped CdTe*, J APPL PHYS **77**, 4544 (1995).
- [Lee95b] J. Lee, N.C. Giles, D. Rajavel, C.J. Summers, *Donor-acceptor pair luminescence involving the iodine A center in CdTe*, J APPL PHYS **78**, 5669 (1995).
- [Molva82] E. Molva, J. P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot, G. Neu, *Excited States of Ag and Cu Acceptors in CdTe*, SOLID STATE COMMUN **44**, 351 (1982).
- [Molva83] E. Molva, K. Saminadayar, J. L. Pautrat, E. Ligeon, *Photoluminescence Studies in N, P, As Implanted Cadmium Telluride*, SOLID STATE COMMUN **48**, 955 (1983).
- [Molva84a] E. Molva, J. M. Francou, J. L. Pautrat, K. Saimanadayar, L. S. Dang, *Electrical and Optical Properties of Au in Cadmium Telluride*, J APPL PHYS **56**, 2241 (1984).
- [Molva84b] E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saimanadayar, G. Milchberg, N. Magnea, *Acceptor state in CdTe and comparison with ZnTe. General trends*, PHYS REV B **30**, 3344 (1984).
- [Monemar86] B. Monemar, E. Molva, L. S. Dang, *Optical study of complex formation in Ag-doped CdTe*, PHYS REV B **33**, 1134 (1986).
- [Moravec06] P. Moravec, P. Höschl, J. Franc, E. Belas, R. Fesh, R. Grill, P. Horodyský, *Chemical polishing of CdZnTe substrates fabricated from crystals grown by the vertical-gradient freezing method*, J ELECTRON MATER **35**, 1206 (2006).
- [Neu80] G. Neu, Z. Marfaing, R. Legros, R. Triboulet, L. Svob, *Study of acceptor states in CdTe by donor – acceptor pair excitation luminescence*, J LUMIN **21**, 293 (1980).
- [Ossau90] W. Ossau, T.A. Kuhn, R.N. Bicknell-Tassius, *Linear and quadratic Zeeman effects on PAMBE grown CdTe*, J CRYST GROWTH **101**, 135 (1990).
- [Ostheimer99] V. Ostheimer, T. Filz, J. Hamann, S. Lauer, Ch. Schmitz, D. Weber, H. Wolf, T. Wichert, *Doping of CdTe with radioactive In(111) during MOCVD growth*, J CRYST GROWTH **198**, 1184 (1999).

- [Palosz03] W. Palosz, K. Graszka, P. R. Boyd, Y. Cui, G. Wright, U. N. Roy, A. Burger, *Photoluminescence of CdTe Crystals Grown by Physical-Vapour Transport*, J ELECTRON MATER **32**, 747 (2003).
- [Park95] C.H. Park, D.J. Chadi, *First-principles study of DX centers in CdTe, ZnTe, and Cd_xZn_{1-x}Te alloys*, PHYS REV **B 52**, 11884 (1995).
- [Pautrat82] J. L. Pautrat, N. Magnet and J. P. Faurie, *The segregation of impurities and the self-compensation problem in II-VI compounds*, J APPL PHYS **53**, 8668 (1982).
- [Pautrat85] J. L. Pautrat, J. M. Francou, N. Magnea, E. Molva and K. Saminadayar, *Donors and Acceptors in tellurium compounds; The problem of doping and self-compensation*, J CRYST GROWTH **72**, 194 (1985).
- [Pelant06] I. Pelant, J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie I. Objemové krystalické polovodiče*, Academia, Praha 2006.
- [Perez04] A. Perez-Andujar, L. Pibida, *Performance of CdTe, HPGGe and NaI(Tl) detectors for radioactivity measurements*, APPL RADIAT ISOTOPES **60**, 41 (2004).
- [Petrenko96] V. F. Petrenko, N. N. Khusnatdinov, I. Baker, *Effect of X radiation on the plastic deformation of II-VI compounds*, PHYS REV **B 53**, 15401 (1996).
- [Pietralunga01] S. Pietralunga, A. Milani, A. Zappettini, M. Martinelli, *Experimental characterization of ternary Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te as a basic material for all-optical processing in the 1.5 μm range*, J OPTIC SOCIETY AMERICA **18**, 176 (2001).
- [Prochazka08] J. Procházka, *Photoluminescence Spectroscopy of CdTe*, Proc. 17th Annual Conf. Doctoral Students - WDS 2008, Part III str. 55, Matfyzpress, Prague 2008.
- [Prochazka11a] J. Procházka, E. Belas, R. Fesh, J. Franc, P. Hlídaek, *Photoluminescence of deep level complexes in CdTe*, NUCL INSTRUM METH **A (2010) 633** S87-S88 (2011).
- [Prochazka11b] J. Procházka, P. Hlídaek, J. Franc, R. Grill, E. Belas, M. Bugár, V. Babentsov, R.B. James, *Selective pair luminescence in the 1.4-eV band of CdTe:In*, J APPL PHYS **110**, 093103 (2011).
- [Rowe74] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, K. Zanio, *Lattice dynamics of cadmium telluride*, PHYS REV **B 10**, 671 (1974).
- [Rudolph03] P. Rudolph, *Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals – a review*, CRYST RES TECHNOL **38**, 542 (2003).
- [Said90] M. Said, M.A. Kanehisa, *Excited states of acceptors in CdTe and ZnTe*, J CRYST GROWTH **101**, 488 (1990).
- [Saminadayar85] K. Sminadyar, J. M. Francou, J. L. Pautrat, *Electron Paramagnetic Resonance and Photoluminescence Studies of CdTe: Cl Crystals Submitted to Heat Treatment*, J CRYST GROWTH **72**, 236 (1985).
- [Saraie80] J. Saraie, H. Shinohara, H. Edamatsu, T. Tanaka, *Photoluminescence and Recombination Centers in Phosphorus-Doped and Undoped CdTe Heat-Treated Under Component Vapour Pressures*, J LUMIN **21**, 337 (1980).
- [Saucedo06] E. Saucedo, C. M. Ruiz, V. Bermúdez, E. Dieguez, E. Gombia, A. Zappettini, A. Baraldi, N. V. Sochinskii, *Photoluminescence and photoconductivity in CdTe crystals doped with Bi*, J APPL PHYS **100**, 104901 (2006).
- [Saucedo08] E. Saucedo, J. Franc, H. Elhadidy, P. Horodyský, C.M. Ruiz, V. Bermúdez, N.V. Sochinskii, *Investigation of the origin of deep levels in CdTe doped with Bi*, J APPL PHYS **103**, 094901 (2008).
- [Sen00] S. Sen, D.R. Rhiger, C.R. Curtis, P.R. Norton, *Extraction of mobile impurities from CdZnTe*, J ELECTRON MATER **29**, 775 (2000).

- [Seto88] S.Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, M. Kawashima, *Annealing behavior of bound exciton lines in high quality CdTe*, APPL PHYS LETT **53**, 1524 (1988).
- [Seto90] S. Seto, A. Tanaka, K. Suzuki, M. Kawashima, *Photoluminescence and Annealing Behavior of Ga-doped CdTe Crystals*, J CRYST GROWTH **101**, 430 (1990).
- [Seto00] S. Seto, K. Suzuki, V. N. Abastillas Jr., K. Inabe, *Compensating related defects in In-doped bulk CdTe*, J CRYST GROWTH **214**, 974 (2000).
- [Seto01] S. Seto, K. Suzuki, M. Adachi, K. Inabe, *Dynamics of bound excitons in compensated high-resistivity CdTe*. PHYSICA **B 302**, 307 (2001).
- [Shin98a] H. Y. Shin, Ch. Y. Sun, *Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals*, J CRYST GROWTH **186**, 354 (1998).
- [Shin98b] H.Y. Shin, Ch.Y.Sun, *The exciton and edge emissions in CdTe crystals*, MATER SCI ENG B **52**, 78 (1998).
- [Schlesinger01] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James, *Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material*, MATER SCI ENGINEERING **32**, 103 (2001).
- [Song02a] S. H. Song, J. Wang, M. Isshiki, *Preparation and photoluminescence characterization of high-purity CdTe single crystals: purification effect of normal freezing on tellurium cadmium telluride*, J CRYST GROWTH **236**, 165 (2002).
- [Song02b] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki, *Photoluminescence study on compensating defects in CdTe:Al*, J CRYST GROWTH **237-239**, 1726 (2002)
- [Song03a] S.H. Song, J.F. Wang, G.M. Lalev, L. He, M. Isshiki, *Photoluminescence characterization of Cd-annealing effects on high purity CdTe single crystals*, J CRYST GROWTH **252**, 102 (2003).
- [Song03b] S.H. Song, J.F. Wang, M. Isshiki, *Cd-vacancy-related excitonic emission in CdTe*, J CRYST GROWTH **257**, 231 (2003).
- [Stadler95] W. Stadler, D. M. Hofmann, H. C. Alt, T. Muschik, B. K. Meyer, *Optical investigation of defect in Cd_{1-x}Zn_xTe*, PHYS REV **B 51**, 10619 (1995).
- [Suzuki90] K. Suzuki, S. Seto, A Tanaka, M. Kawashima, *Carrier drift mobilities and PL spectra of high resistivity cadmium telluride*, J CRYST GROWTH **101**, 859 (1990).
- [Svob02] L. Svob, Y. Marfaing, M. Hoclet, P. Plumelle, M. Vandevyver, *Excitation spectrum of the lithium acceptor in CdTe and estimation of the valence band parameters*, SOLID STATE COMMUN **28**, 895 (2002).
- [Taguchi78] T. Taguhi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, *Gamma and Electron Radiation Effects in CdTe*, NUCL INSTRUM METH **150**, 43 (1978).
- [Tews79] H. Tews and H. Venghaus, *Selective Pair Luminescence in Semiconductors*, SOLID STATE COMMUN **30**, 219 (1979).
- [Turker07] M. Türker, J. Kronenberg, M. Deicher, H. Wolf, Th. Wichert, *Formation of DX centers in indium doped CdTe*, HYPERFINE INTERACT **177**, 103 (2007).
- [Wagner83] J. Wagner, R.Sauer, *Identification of electronic and vibronic states of the deep indium-related defect in quenched Si:In by exciton spectroscopy*, PHYS REV **B 27**, 6568 (1983).
- [Wagner84a] J. Wagner, K. Thonke, R. Sauer, *Excitation spectroscopy on the 0.79-eV (C) line defect in irradiated silicon*, PHYS REV **B 29**, 7051 (1984).
- [Wagner84b] J. Wagner, *Photoluminescence and excitation spectroscopy in heavily doped n- and p-type silicon*, PHYS REV **B 29**, 2002 (1984).
- [Wagner84c] J. Wagner, J. Windscheif, H. Ennen, *Photoluminescence excitation spectroscopy on InP:Yb*, PHYS REV **B 30**, 6230 (1984).

- [Wang05] J.F. Wang, S.H. Song, Y. Ishikawa, M. Isshiki, *Preparation of ultra-high purity CdTe single crystals*, MATER SCI ENG B **117**, 271 (2005).
- [Wei02] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe*, PHYS REV B **66**, 155211 (2002).
- [Williams60] F. E. Williams, *Theory of the Energy Levels of Donors-Acceptor Pairs*, J PHYS CHEM SOLIDS **12**, 265 (1960).
- [Worschech95] L. Worschech, W. Ossau, G. Landwehr, *Characterization of a strain-inducing defect in CdTe by magnetoluminescence spectroscopy*, PHYS REV B **52**, 13965 (1995).
- [Worschech96] L. Worschech, W. Ossau, F. Fisher, A. Waag, G. Landwehr, *Characterization of self-compensating defect complexes in MBE grown CdTe by magnetoluminescence spectroscopy*, J CRYST GROWTH **159**, 397 (1996),
Cadmium vacancy related defects in MBE grown CdTe, J CRYST GROWTH **161**, 134 (1996).
- [Wrobel89] J. M. Wrobel, J. J. Dubowski, *Photoluminescence of gallium impurity in cadmium telluride*, J VAC SCI TECHNOL A **7**, 338 (1989).
- [Yang97] B. Yang, Y. Ishikawa, Y. Doume, T. Miki, T. Ohyama, M. Isshiki, *Growth and characterization of high purity CdTe single crystals*, J CRYST GROWTH **172**, 370 (1997).
- [Zha04] M. Zha, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, V. Corregidor, E. Dieguez, *Boron oxide encapsulated Bridgman growth of high-purity high-resistivity cadmium telluride crystals*. J CRYST GROWTH **260**, 291 (2004).
- [Zimmermann90] H. Zimmermann, R. Boyn, C. Michel, P. Rudolph, *Absorption-Calibrated Determination of Impurity Concentration in CdTe from Excitonic Photoluminescence*, PHYS STATUS SOLIDI A **118**, 225 (1990).
- [Zimmermann92] H. Zimmermann, R. Boyn, K. Piel, *Thermal quenching of bound exciton emission due to phonon-induced non-radiative transitions: experimental data for CdTe and InP*, J PHYS-CONDENS MAT **4**, 859 (1992).
- [Zimmermann94] H. Zimmermann, R. Boyn, M.U. Lehr H.J. Schulz, P. Rudolph. J.T. Kornack, *The Zeeman effect on bound-exciton states of indium-related complex centres in CdTe*, SEMICONDUCTOR SCI TECH **9**, 1598 (1994).

Seznam tabulek

tab. 1.1	Tabulka vlastností krystalů CdTe 1.1. Krystalová struktura a mechanické vlastnosti CdTe
tab. 3.1	Tabulka poloh čar ve spektrální oblasti excitonů 3.1. Spektrální vlastnosti jednotlivých typů defektů
tab. 3.2	Parametry přechodů mezi donor-akceptorovými páry 3.1. Spektrální vlastnosti jednotlivých typů defektů
tab. 3.3	Tabulka výskytu hlubokých PL pásů 3.1. Spektrální vlastnosti jednotlivých typů defektů
tab. 3.4	Tabulka parametrů vzorků 3.2. Změny PL spekter vlivem žihání vzorku
tab. 3.5	Výskyt a pozice PL čar a pásů z obrázků 3.2. Změny PL spekter vlivem žihání vzorku
tab. 3.6	Korelace mezi žiháním vzorku a defektem 1,2-1,3 eV 3.6. Korelace mezi C-čárou a pásem 1,2 – 1,3 eV
tab. 4.1	Tabulka log-log směrníc 4.2. Závislosti na intenzitě excitačního svazku
tab. 4.2	Koncentrace některých příměsí 4.2. Závislosti na intenzitě excitačního svazku
tab. 5.1	Parametry teplotní závislosti IPL částí pásu A-centra 5.2. Teplotní závislost

Seznam použitých zkratek a značek

Zkratky:

(A^0, X)	Exciton vázaný na neutrálním akceptoru
(A^-, D^+)	Pár donor – akceptor v základním stavu
BX	Vázaný exciton
CdTe	Telurid kademnatý
CdZnTe	Telurid kademnatý - zinečnatý
DAP	Donor-akceptorové páry
DLTS	Přechodová spektroskopie hlubokých hladin
(D^0, X)	Exciton vázaný na neutrální donor
(D^+, X)	Exciton vázaný na ionizovaný donor
FTIR	Fourierovský spektrometr
FX	Volný exciton
Ge	Germanium
InSb	Antimonid inditý
IPL	Integrovaná intenzita luminiscenčního pásu
LO	Podélný optický fonon
NSPL	Non-SPL, složka luminiscenčního pásu páru donor – akceptor, jejíž spektrální poloha se neposouvá s energií excitačních fotonů
Obr.	Obrázek
PL	Fotoluminiscence
Si	Křemík
SPL	Výběrová luminiscence párů, složka PL pásu páru donor- akceptor, jejíž spektrální poloha se posouvá s energií excitačních fotonů
SWXBT	Topografie synchrotronovým bílým rentgenovým svazkem
Tab.	Tabulka
TET	Dvou-elektronový přechod
THT	Dvou-děrový přechod
V_{Cd}	Vakance kadmia
VGf	Pěstování krystalu metodou vertikálního zchlazení
ZPL	Nul-fononová čára

Značky veličin:

a	Mřížková konstanta
c	Koeficient teplotního zhášení
E_A	Vazebná energie díry na akceptoru
E_B	Vazebná energie excitonu na příměsi
$E_{COULOMB}$	Energie coulombického členu
E_D	Vazebná energie elektronu na donoru
E_{DAP}	Energie donor-akceptorového páru
E_G	Energie zakázaného pásu
E_X	Energie volného excitonu
E_{ZPL}	Energie nul-fononové čáry

I_0	Integrální intenzita pásu při nízké teplotě
$I(0)$	Intenzita excitačního svazku pro $z = 0$, tj. na povrchu vzorku
$I(\hbar\omega_{EXC})$	Intenzita excitačního svazku
$I_{PL}(\hbar\omega_{LUMI})$	Intenzita luminiscence
I_{SP}	Tvar spektrální čáry
J	Překryv vlnových funkcí
k_B	Boltzmannova konstanta
n_A	Koncentrace neutrálních akceptorů se zachyceným excitonem
n_D	Koncentrace neutrálních akceptorů / donorů se zachyceným excitonem
N_A	Koncentrace neutrálních akceptorů
N_D	Koncentrace neutrálních donorů
n_X	Koncentrace excitonů
p	Frekvenční faktor pro teplotní zhášení luminiscence
q	Elektrický náboj
Q	Normální souřadnice kmitů
S	Huangův-Rhysův faktor
(S/N)	poměr signál / šum
T	Termodynamická teplota
μ_i	Chemický potenciál atomu
V_A	Poměr $I_{PL_{AX}}$ k $I_{PL_{FX-LO}}$
V_D	Poměr $I_{PL_{DX}}$ k $I_{PL_{FX-LO}}$
α_E	Absorpční koeficient excitačního záření
α_L	Absorpční koeficient luminiscenčního záření
γ	Pravděpodobnost zániku vázaného excitonu
ε	Aktivační energie teplotního zhášení luminiscence
ε_0	Elektrická permitivita vakua
ε_r	Relativní elektrická permitivita
η	Kvantový výtěžek
κ_A	Záchytný koeficient excitonu na akceptoru
κ_D	Záchytný koeficient excitonu na donoru
τ	Doba života - celková
τ_{nr}	Doba života - nezářivá
τ_r	Doba života - zářivá
$\hbar\omega_{EXC}$	Energie excitačního fotonu
$\hbar\omega_{LUMI}$	Energie emitovaného fotonu
$\hbar\omega_{LO}$	Energie optického fononu