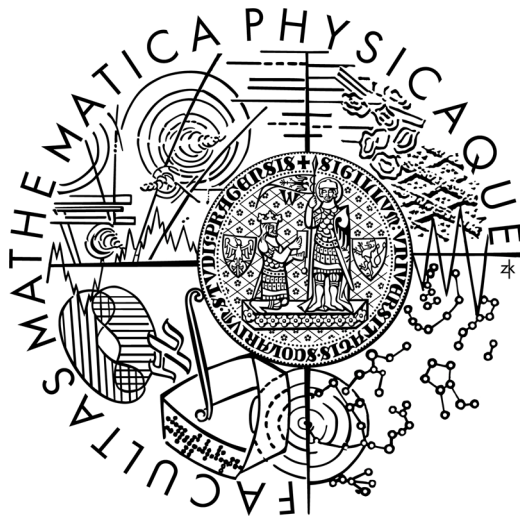


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Marek Bugár

Vliv žíhání na koncentraci cizích příměsí v polovodičích CdTe/(CdZn)Te

Fyzikální ústav Univerzity Karlovy
Vedoucí diplomové práce: Ing. Eduard Belas, CSc.
Studijní program: optika a optoelektronika

Pod'akovanie

Merania boli vykonané na Fyzikálnom ústave Univerzity Karlovej v Prahe na oddeleniach Optoelektroniky a Biofyziky.

Predovšetkým by som chcel poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce – Ing. Eduardovi Belasovi, CSc. – za systematický dohľad pri experimentálnych meraniach a za konzultáciu nameraných výsledkov.

Ďalej pánovi Doc. RNDr. Romanovi Grillovi, CSc., pri teoretickej príprave experimentov a ich interpretácií; Prof. RNDr. Jaromírovi Pláškoví, CSc. za pomoc pri tvorbe snímok z infračervenej mikroskopie a v neposlednom rade i pánovi Milošovi Černému za pomoc pri experimentoch.

Za meranie niektorých vzoriek na Fourierovskom spektrometre ďakujem Mgr. Petrovi Horodyskému, za meranie kryštálovej kvality Mgr. Zdeněkovi Matějovi z Katedry fyziky kondenzovaných látok MFF UK v Prahe.

Rovnako by som sa rád poďakoval za možnosť vypracovania mojej diplomovej práce na oddelení Optoelektroniky na Fyzikálnom ústave MFF UK.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 20.4.2007

Marek Bugár

Obsah

1. Úvod	4
2. Cieľ práce	4
3. Charakterizácia materiálu	5
3.1 Úvod.....	5
3.2 Štruktúra materiálu.....	6
3.3 Fyzikálne vlastnosti.....	6
4. Teoretická časť	8
4.1 Izobarický fázový diagram.....	8
4.2 Konštitučné podchladenie.....	10
4.3 Difúzia.....	11
4.4 Rast kryštálu (CdZn)Te.....	12
4.5 Vznik inklúzií a precipitátov.....	17
4.6 Eliminácia inklúzií a precipitátov.....	20
4.7 XRC.....	20
4.8 Elektrické vlastnosti.....	21
4.9 Absorpcia na voľných nosičoch.....	22
5. Experimentálne metódy	24
5.1 Rast kryštálov.....	24
5.2 Príprava vzoriek.....	24
5.3 Infračervený mikroskop.....	25
5.4 Infračervená priepustnosť.....	26
5.5 Úprava povrchu vzoriek.....	27
5.6 Meranie elektrickej vodivosti a Halovej konštanty.....	28
5.7 Metóda Van der Pauwa	29
5.8 Dvojzónová pec.....	30
6. Výsledky meraní	32
6.1 Vzorky.....	32
6.1.1 Vzorky s telúrovými inklúziami.....	32
6.1.2 Vzorky s kadmiovými inklúziami.....	35
6.1.3 Typ vodivosti a koncentrácia nosičov.....	39
7. Zhrnutie a záver	41
8. Zoznam použitej literatúry	43
9. Snímky z infračerveného mikroskopu	45

Názov práce: Vplyv žihania na koncentráciu prirodzených defektov v polovodičoch (CdZn)Te

Autor: Marek Bugár

Katedra (ústav): Fyzikálny ústav Univerzity Karlovej v Prahe

Vedúci diplomovej práce: Ing. Eduard Belas, CSc.

e-mail vedúceho: Eduard.Belas@mff.cuni.cz

Abstrakt: Práca je zameraná na výskum optimálnych podmienok žihania, ktoré vedú k výraznému zníženiu koncentrácie prirodzených defektov v polovodičoch (CdZn)Te. Požiadavky kladené na materiál (CdZn)Te používaný ako podložky pre tenké vrstvy (HgCd)Te tvorené epitaxiou z molekulárnych zväzkov sú kryštál s nízkou koncentráciou štruktúrnych defektov, vysoká priepustnosť žiarenia s vlnovou dĺžkou 10 μ m a dobrá kryštálová štruktúra. Bol skúmaný vplyv žihania na zmeny parametrov týchto požiadaviek pomocou optického mikroskopu pracujúceho v infračervenej oblasti, Fourierovským interferometrom pre strednú infračervenú oblasť a pomocou difraktometru metódou XRC. Bol skúmaný vplyv žihania na vzorky obsahujúce telúrové inklúzie pri teplotách 600-850°C v parách kadmia. Bola tiež odmeraná zmena telúrových inklúzií po žihaní v parách telúru. Bola skúmaná zmena morfológie inklúzií vo vzorkách s kadmiovými inklúziami po žihaní pri teplotách 600-800°C v parách telúru, ako aj po žihaní v parách kadmia.

Kľúčové slová: žihanie, inklúzie, precipitácia, (CdZn)Te, difúzia

Title: Influence of the annealing on the native defects concentration in CdTe/(CdZn)Te semiconductors

Author: Marek Bugár

Department: Institute of Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University

Supervisor: Ing. Eduard Belas, CSc.

Supervisor's e-mail address: Eduard.Belas@mff.cuni.cz

Abstract: Paper is focused on finding an optimal annealing treatment for elimination of concentration of inclusions in (CdZn)Te. Demands for material used for MBE growth of (HgCd)Te are material without crystal imperfections, infrared transmittance above 60% and good crystalline quality. These parameters were measured by the X-ray diffraction rocking curve (XRC) method, Infrared Fourier Transform spectrometer and Infrared microscopy. The influence of annealing in the range of 600-850°C in Cd overpressure was investigated on samples contained Te-rich inclusions. The change of shape of Te-rich inclusions and infrared transmittance after annealing in Tellurium vapor was measured. The influence of annealing in Te overpressure in the range of 600-800°C was also investigated on samples contained Cd-rich inclusions, one sample was annealed in Cd overpressure.

Keywords: annealing, inclusions, precipitation, (CdZn)Te, diffusion

1. Úvod

Táto diplomová práca je zameraná na skúmanie optimálnych podmienok žihania v parách kadmia alebo telúru za účelom zníženia koncentrácie štruktúrnych defektov v polovodičoch (CdZn)Te. Upravené materiály sa používajú ako podložky pre vrstvy vytvorené pomocou molekulárnej epitaxie alebo ako detektory gama a röntgenového žiarenia.

Práca sa venuje základným charakteristikám materiálu slúžiacemu ako podložka pre molekulárnu epitaxiu. Popisuje rast kryštálu, definuje štruktúrne defekty vznikajúce počas rastu a chladenia kryštálu: inklúzie a precipitáty. Zaoberá sa spôsobom ich eliminácie pomocou žihania materiálu. Definuje základné optické a elektrické veličiny charakterizujúce materiál.

V práci sú uvedené experimentálne zariadenia používané na charakterizáciu zmien vlastností materiálu v dôsledku žihania. Práca predovšetkým systematicky skúma zmeny koncentráciu a morfológiu inklúzií po žíhaní v rôznych teplotách. Čiastočne sa zaoberá vplyvom doby žihania na veľkosť a tvar inklúzií. V práci sú uvedené spôsoby merania experimentálnych údajov, výsledky meraní a ich interpretácia.

2. Cieľ práce

Práca sa zaoberá vplyvom žihania na štruktúrne, optické a elektrické vlastnosti materiálu $(\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04})\text{Te}$. Skúma vplyv žihania na koncentráciu a tvar kryštálových defektov. Tvar a veľkosť kryštálových defektov sú skúmané pomocou infračervenej mikroskopie. Vo vzorkách sú pred žíhaním nasnímané inklúzie na presne určených miestach vo vzorke. Vzorky sú systematicky žíhané pri rôznych teplotách, tlakoch a dĺžkach žihania. Po žíhaní sú skúmané zmeny koncentrácie, tvaru a veľkosti inklúzií lokalizovaných na rovnakých miestach ako pred žíhaním. Čiastočne sú skúmané aj vplyvy rôznych druhov žihania na typ a koncentráciu nosičov elektrického prúdu vo vzorke a na priepustnosť žiarenia s vlnovou dĺžkou $10\mu\text{m}$ materiálom. Pomocou röntgenovej difrakcie vzoriek bola kontrolovaná kryštálová kvalita vzoriek pred a po žíhaní.

3. Charakterizácia materiálu

3.1 Úvod

$(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te}$ je materiál používaný v mnohých aplikáciách. Využíva sa ako podložka pre epitaxné vrstvy $(\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Te}$ slúžiace na detekciu infračerveného žiarenia, na prípravu detektorov röntgenového a gama žiarenia pracujúcich pri izbovej teplote a výrobu elektrooptických modulátorov pracujúcich na vlnovej dĺžke $1,5\mu\text{m}$. Výhodami $(\text{CdZn})\text{Te}$ sú vysoké atómové číslo zlúčeniny, vysoká hustota materiálu a nízka energia potrebná na vytvorenie elektrón-dierového páru.

Infračervené zobrazovanie je perspektívna technológia s využitím v mnohých komerčných aplikáciách. Detekcia infračerveného žiarenia je využiteľná vo vojenských aplikáciách, pri pátracích a vyslobodzovacích akciách ako aj v diagnostických metódach v medicíne. Všetky tieto aplikácie vyžadujú podložky $(\text{CdZn})\text{Te}$ s vysokou kvalitou. Infračervené detektory $(\text{HgCd})\text{Te}/(\text{CdZn})\text{Te}$ fungujú na princípe ožiarenia detektoru cez podložku. Žiarenie prechádza podložkou a je detekované v epitaxnej vrstve $(\text{HgCd})\text{Te}$. Preto je dôležité, aby žiarenie s vlnovou dĺžkou pre ktorú je detektor určený, bolo čo najmenej odrážané a pohlcované v podložke. Pre prípravu vysokokvalitných vrstiev $(\text{HgCd})\text{Te}$ sú potrebné podložky s nízkou koncentráciou štruktúrnych defektov a cudzích prímiesí, ako aj rovnomerným rozložením koncentrácie Zn. S rastúcim aplikačným významom materiálu sa zvyšuje ekonomický tlak na množstvo vyrobených detektorov. Pre zníženie ekonomickej náročnosti výroby IČ detektorov je nutná produkcia kryštálov $(\text{CdZn})\text{Te}$ s čo najväčším priemerom. V súčasnosti sa pestujú kryštály s maximálnym priemerom 5 palcov (necelých 13cm) [1,2].

$(\text{CdZn})\text{Te}$ sa využíva aj ako detektor röntgenového a gama žiarenia so spektrálnym rozlíšením. Výhodou radiačných detektorov na báze $(\text{CdZn})\text{Te}$ je možnosť pracovného režimu pri izbovej teplote, na rozdiel od iných materiálov (Si, Ge), ktoré vyžadujú chladenie kvapalným dusíkom. Pracovný režim pri izbovej teplote umožňuje veľká šírka pásu zakázaných energií. Detektory sa vyrábajú aj vo forme matíc kde najmenší element matice (1 pixel) má rozmery približne $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. Pri zmenšovaní veľkosti elementu matice výrazne vzrastá dôležitosť prítomnosti kryštálových defektov, ktoré znehodnocujú signál z jednotlivých detektorov.

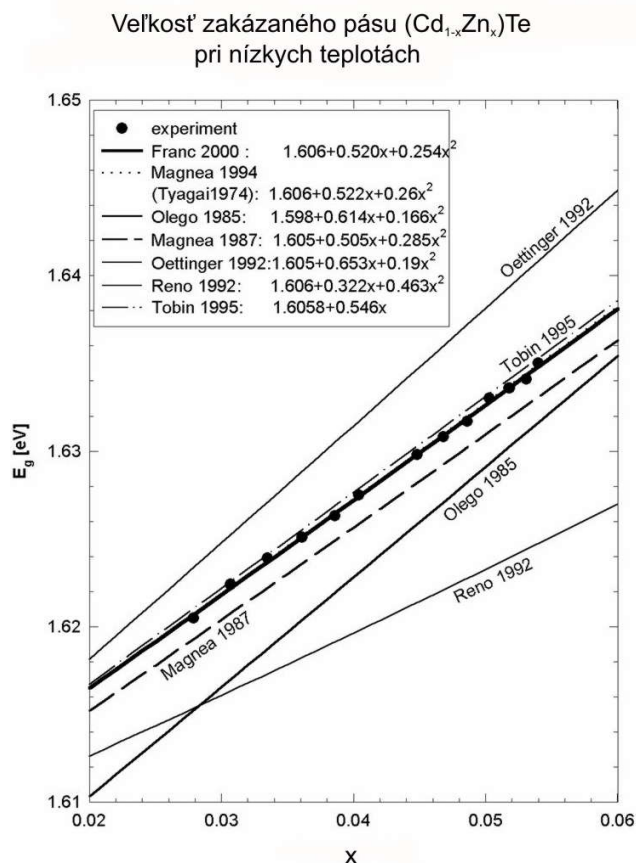
$(\text{CdZn})\text{Te}$ má tiež vysoký elektrooptický koeficient a vysokú priepustnosť v strednej infračervenej oblasti, čo ho predurčuje byť vhodným materiálom na výrobu modulátorov pre infračervené lasery.

3.2 Štruktúra materiálu

(CdZn)Te kryštalizuje vo sfaleritovej kryštálovej štruktúre. Tá vzniká spojením dvoch plošne centrovaných kubických mriežok (FCC), ktoré sú voči sebe posunuté o štvrtinu priestorovej uhlopriečky v smere priestorovej uhlopriečky. Jedna podmriežka obsahuje atómy kadmia, druhá iba atómy telúru. Chemická väzba medzi atómami je iónovo-kovalentná s prevažujúcim podielom iónovej väzby. Je tvorená tzv. hybridnou s-p³ väzbou. Tá vzniká tak, že sa jednotlivé atómy excitujú do vyššieho energetického stavu, po vytvorení väzby je ich celková energia menšia, než súčet pôvodných energií jednotlivých neexcitovaných atómov.

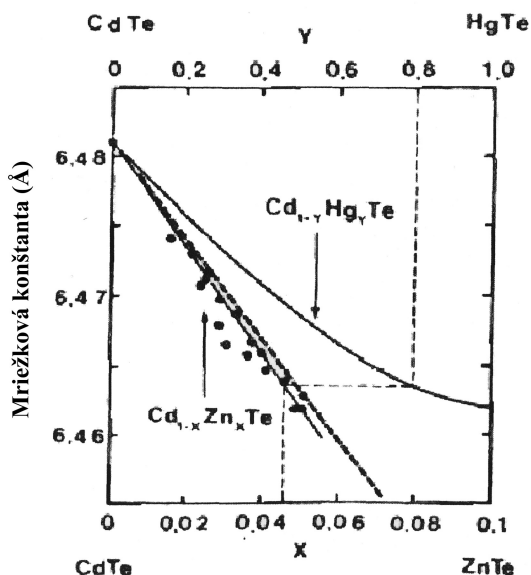
3.3 Fyzikálne vlastnosti

(CdZn)Te je priamy polovodič s veľkou šírkou pásu zakázaných energií – približne 1,5eV pri izbovej teplote. Nahrádzanie atómov Cd atómami Zn spôsobuje zväčšenie šírky pásu zakázaných energií [3] (obr. 3.1), zmenšenie mriežkovej konštanty (obr.2) a mechanické spevnenie materiálu. Tvrdosť čistého CdTe dosahuje hodnotu približne 50 kg/mm². Tvrdosť (CdZn)Te sa s rastom koncentrácie Zn v materiále zvyšuje. Pri nahradení 4% atómov Cd atómami Zn kryštál dosahuje tvrdosť 64 kg/mm². Pri nahradení napríklad 60% atómov Cd je to 155 kg/mm² [4].



Obr. 3.1: Závislosť šírky zakázaného pásu na koncentrácii Zn v (Cd_{1-x}Zn_x)Te pri nízkych teplotách. Prevzaté z [3].

Diplomová práca sa venuje materiálu $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te}$ (kde $x=0,04$) slúžiacemu ako podložka pre $(\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Te}$ ($y=0,2$) vrstvy vytvorené epitaxiou z molekulárnych zväzkov (MBE). Pri 4% koncentrácii Zn sú mriežkové konštanty podložky a epitaxnej vrstvy rovnaké (obr. 3.2 – vodorovná prerušovaná čiara) a nedochádza ku vzniku pnutia na rozhraní, ktoré môže viesť až k potrhaniu epitaxnej vrstvy. Jednou z požiadaviek kladených na podložky je nízka koncentrácia kryštálových defektov: inklúzií a precipitátov. Kryštálové defekty majú rozhodujúci vplyv na výslednú kvalitu epitaxného filmu [5,6,7]. Vydyanath [8] zistil, že ak podložka, na ktorej je vypestovaná epitaxná vrstva obsahuje inklúzie, potom sa aj v nanosenej vrstve nachádzajú inklúzie znehodnocujúce kvalitu vrstvy. Ak sa v podložke inklúzie nenachádzajú, nepozorujú sa ani vo vypestovanej epitaxnej vrstve. Štruktúrne defekty vytvárajú napätové pole, ktoré znehodnocuje epitaxnú vrstvu až natoľko, že môže dôjsť k jej deformácii. Technologickým riešením odstraňujúcim inklúzie a precipitáty z materiálu určeného na podložku je jej žihanie v parách jednej z komponent.



Obr. 3.2: Závislosť mriežkových konštant $(\text{CdZn})\text{Te}$ a $(\text{HgCd})\text{Te}$ na koncentrácii Zn a Hg

4. Teoretická časť

4.1 Izobarický fázový diagram

Zmeny termodynamických potenciálov popisujú deje v termodynamickom systéme. Deje pri konštantnom tlaku pri ktorých sa objem mení len málo možno popísať zmenou voľnej energie F:

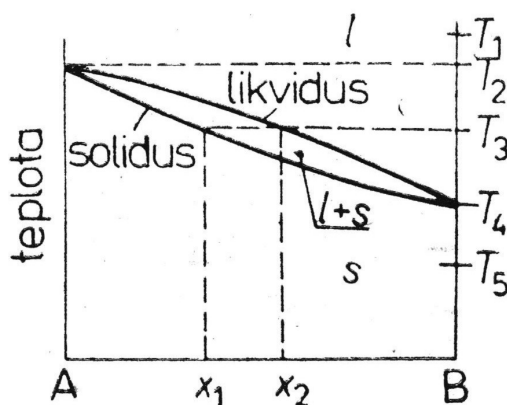
$$dF = dU - TdS - SdT \quad (4.1)$$

kde U je vnútorná energia, S entropia a T teplota. Stabilitu termodynamického systému popisuje minimum Gibbsovho potenciálu G:

$$dG = dH - TdS - SdT = dU - TdS - SdT + Vdp + pdV \quad (4.2)$$

kde H je voľná entalpia, V objem a p tlak. Pre izobarický a približne izochorický dej možno posledné dva členy v rovnici (4.2) zanedbať, pričom dostávame dva formálne rovnaké výrazy (4.1) a (4.2). Ďalej budeme pracovať len s výrazom (4.1) pre voľnú energiu F, ktorej minimum zodpovedá podmienke stability systému.

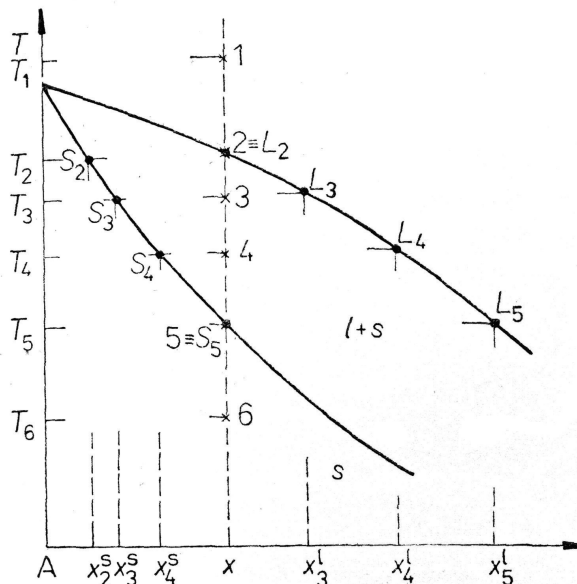
Výpočtom priebehu voľnej energie v závislosti na zložení systému pri rôznych teplotách je možné skonštruovať *izobarický fázový T-x diagram* [9].



Obr. 4.1: Rovnovážny izobarický fázový T-x diagram binárnej zliučiny. Prevzaté z [9].

Na obrázku 4.1 je zobrazený fázový T-x diagram pre binárnu zliučinu tvorenú zložkami A a B (na obrázku pre zliučinu Si-Ge). V oblasti medzi krivkami likvidus a solidus je v termodynamickej rovnováhe systém tvorený zmesou kvapalného a tuhého roztoku A a B, v oblasti nad krivkou likvidus je tvorený kvapalným roztokom, pod krivkou solidus pevným roztokom.

Plynulá zmena teploty (systém sa v každom okamihu nachádza v termodynamickej rovnováhe) kvapalnej fázy a jej premena na fázu pevnú je zobrazená na obr. 4.2 (detail obrázku 4.1).



Obr. 4.2: Teplotná závislosť zloženia kvapalnej a pevnej fázy pri rovnovážnom tuhnutí systému. Prevzaté z [9].

Pri teplote T_1 je fázový stav systému určený bodom 1 fázového diagramu, ktorý leží v jednofázovej oblasti kvapalného skupenstva. Rovnovážnym stavom systému je stav kvapalného roztoku A a B. Pri poklese teploty na hodnotu T_2 je fázový stav určený bodom 2 na krivke likvidus, začína prechádzať do dvojfázovej oblasti $l+s$ a v kvapalnom roztoku sa začínajú objavovať častice pevnej fázy. Zloženie pevných častíc je pre teplotu T_2 určené bodom S_2 na krivke solidus, zloženie kvapalného roztoku bodom L_2 na krivke likvidus. Pri postupnom znižovaní teploty na hodnoty T_3 a T_4 je fázový stav systému určený bodmi 3 a 4 vo vnútri dvojfázovej oblasti diagramu. Pri tomto znižovaní teploty sa mení zloženie ako pevnej fázy (body S_3 a S_4), tak fázy kvapalnej (body L_3 a L_4). Vzájomný pomer kvapalnej (l) a pevnej fázy (s) zastúpených v zmesi nasýtených tuhých roztokov ($l+s$) je daný tzv. *pákovým pravidlom*. Ak zloženie systému označíme x , čo je molárny atomárny zlomok zložky B, zloženie fáz (l) a (s) molárnymi atomárnymi zlomkami x_l a x_s , celkové množstvo látky v systéme je n a množstvo látky vo fázach (l) a (s) po rade n_l a n_s , pričom platí $n = n_l + n_s$. Potom množstvo látky v danej fáze je dané vzťahom:

$$n_l(x - x_s) = n_s(x_l - x). \quad (4.3)$$

Z predpokladu rovnovážneho ochladzovania plynie, že zloženie kvapalnej resp. pevnej fázy je v celom systéme rovnaké. Pretože prvé častice tuhnú so zložením S_2 , musíme predpokladať, že rýchlosť chladenia je tak pomalá, že difúzne pochody stačia vyrovnáť rozdiely v zložení medzi časticami utuhnutými pri rôznych teplotách. Pri teplote T_5 majú posledné kvapky kvapalnej fázy zloženie zodpovedajúce bodu L_5 . Pri teplote T_6 je celý systém jednofázový, zodpovedá polohe bodu 6 vo fázovom diagrame.

4.2 Konštitučné podchladenie

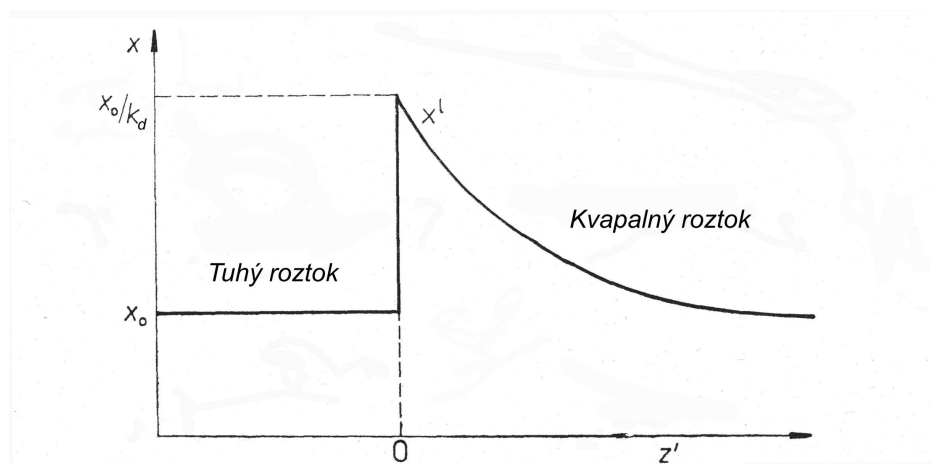
Pri kryštalizácii sa zloženie utuhnutých častí líši od zloženia kvapalnej fázy. Tento jav charakterizuje efektívny distribučný koeficient k_d , pre ktorý platí:

$$k_d = \frac{x_t^s}{x^l} \quad (4.4)$$

kde x_t^s je zloženie tuhúcej časti taveniny a x^l je zloženie taveniny. Zavedieme os z' , ktorá je kolmá ku kryštalizačnému rozhraniu. Ak zanedbáme difúziu v pevnej fáze voči difúzií vo fáze kvapalnej, pre x^l platí:

$$x^l = x_0 \left[1 + \frac{(1-k_d)}{k_d} \exp\left(-\frac{v_F z'}{D}\right) \right] \quad (4.5)$$

kde v_F je rýchlosť postupu fázového rozhrania a D difúzny koeficient nadbytočnej komponenty. Priebeh koncentrácie v pevnej a kvapalnej fáze je zobrazený na obr. 4.3.



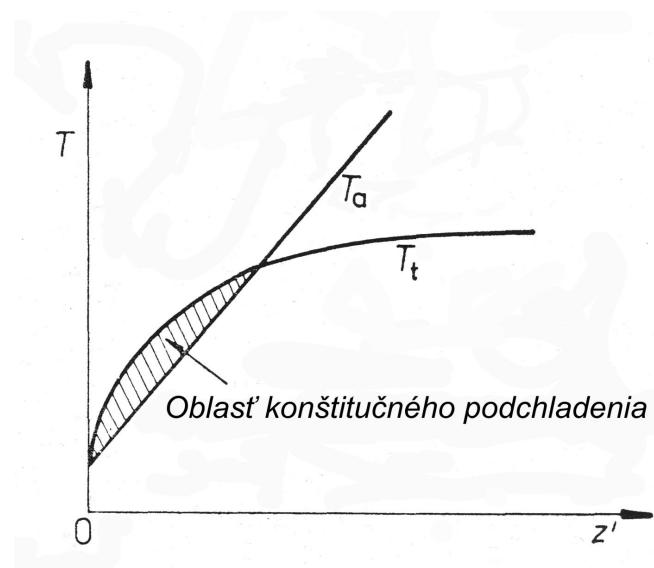
Obr. 4.3: Priebeh zloženia tuhého a kvapalného roztoku počas tuhnutia taveniny. Prevzaté z [9].

Pre rovnovážnu teplotu tuhnutia kvapaliny vzhľadom k obrázku 5 platí rovnica:

$$T_t^l = T_A - k_l x^l \quad (4.6)$$

kde T_A je teplota topenia pevnej fázy so zložením x_0 , k_l je faktor závislý na sklone krivky likvidus v izobarickom fázovom T-x diagrame. Je zjavné (po dosadení (4.5) do (4.6)), že s rastúcou hodnotou z' klesá x^l a rastie T_t^l . Pri dostatočne nízkej (ale kladnej) hodnote gradientu skutočnej teploty T_a v kvapaline môže dôjsť ku situácii, kedy v určitej oblasti pred fázovým rozhraním je $T_t^l > T_a$. V tejto situácii hovoríme o konštitučnom podchladení v danej oblasti (obr. 4.4). Pri tuhnutí binárneho roztoku s $k_d < 1$ dochádza v dôsledku konštitučného podchladenia k vytváraniu nestabilit. Časti, ktoré utuhli neskôr majú vyšší obsah nadbytočnej

komponenty, dochádza ku vzniku dvoch fáz s rozličnými priemernými hodnotami zloženia medzi skôr a neskôr utuhnutými časťami.



Obr. 4.4: Oblasť konštitučného podchladenia pri malom gradiente skutočnej teploty T_a .
Prevzaté z [9].

4.3 Difúzia

Difúzia vzniká ako dôsledok vyrovnávania koncentračného gradientu. Umožňuje prerozdeľovanie atómov jednotlivých zložiek látky, ktoré často vedie ku vzniku novej fázy.

Predpokladáme úplné obsadenie nehybnej mriežky nehybnými atómami. Ak predpokladáme, že bodový defekt sa premiestňuje z jedného bodu v mriežke do druhého s frekvenciou ν , pre tok častíc J (počet častíc prechádzajúcich za jednotku času jednotkovou plochou) platí 1.Fickov zákon:

$$J = -D \text{grad}C \quad (4.7)$$

kde C je koncentrácia bodových defektov a D je difúzny koeficient priamo úmerný frekvencií preskokov ν . S využitím rovnice continuity

$$\text{div}J = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.8)$$

môžeme prepísať (4.7) a dostávame 2.Fickov zákon:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\text{divgrad}C). \quad (4.9)$$

Experimentálne určený koeficient difúzie je silne teplotne závislý, určený vzťahom:

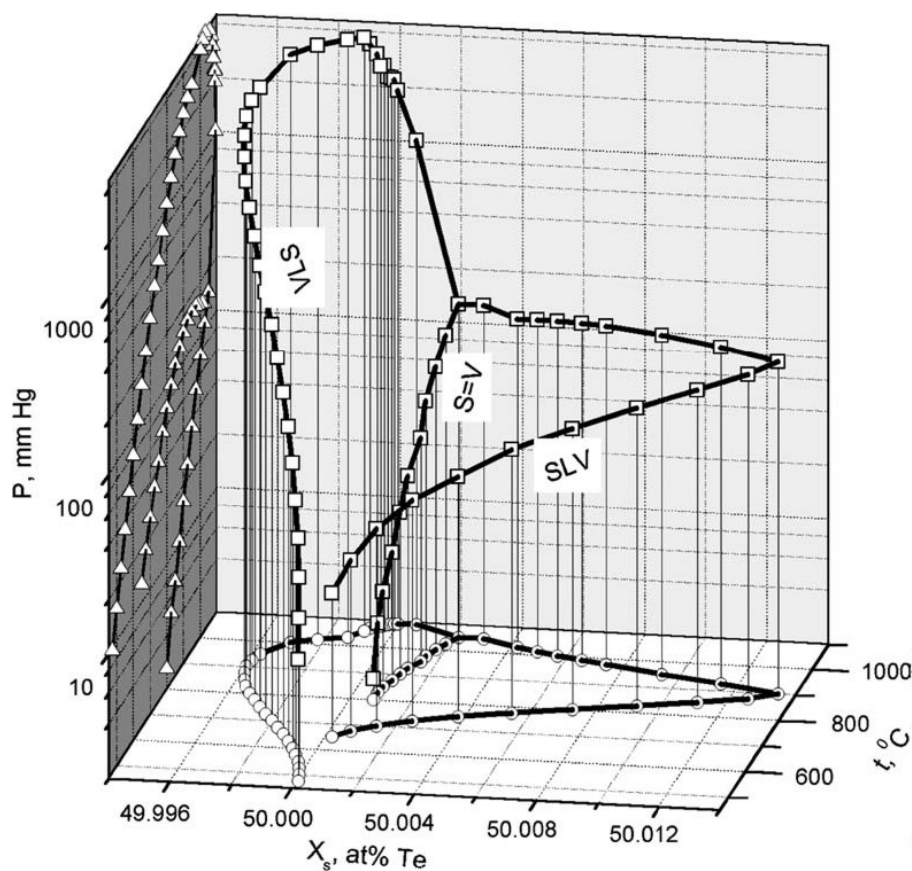
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{kT}\right) \quad (4.10)$$

kde D_0 je teplotne nezávislý člen a Q_D je aktivačná energia pohybu bodovej poruchy.

Difúzia môže prebiehať rôznymi mechanizmami, najčastejšie vakančným a intersticiálnym. Tieto dva mechanizmy prevládajú aj v (CdZn)Te [32]. V niektorých materiáloch sa pozoruje i difúzia pomocou vzájomnej výmeny dvoch alebo viacerých atómov v mriežke.

4.4 Rast kryštálu (CdZn)Te

Ternárnu zličinu $Cd_{1-x}Zn_xTe$ môžeme považovať za pseudobinárnu a vnímať ju tak, akoby sme v čistom CdTe x atómov Cd nahradili atómami Zn. Ak má termodynamický systém f fáz a skladá sa z k komponent, potom je počet stupňov voľnosti termodynamického systému (t.j. najväčší počet intenzívnych premenných, ktoré nie sú pevne určené a ktoré môžu nadobúdať hodnoty v určitých intervaloch bez toho, aby došlo k zmene počtu fáz v sústave), určený Gibbsovým fázovým pravidlom, rovný $V = k - f + 2$. Keďže pri raste kryštálu $Cd_{1-x}Zn_xTe$ sa v systéme nachádzajú dve fázy (kvapalná a pevná) a počet komponent je rovný dvom (Cd+Zn a Te), počet stupňov voľnosti pri danej kompozícii zličeniny je rovný 2. Pri danom zložení zličeniny teda môže dôjsť k rovnováhe v istom intervale dvoch intenzívnych veličín - teploty a tlaku systému.

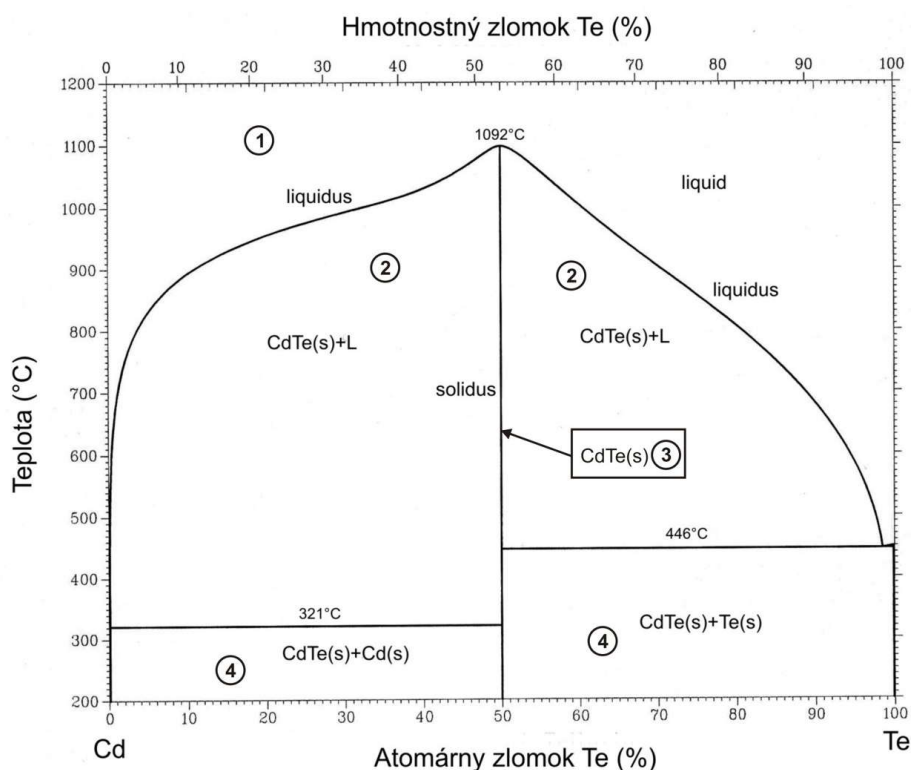


Obr. 4.5: Priestorové zobrazenie trojfázovej krivky označenej značkami VLS a SLV. VLS je kadmíom saturovaná časť trojfázovej línie, SLV telúrom saturovaná časť trojfázovej línie. Prevzaté z [10].

Situácia je zakreslená v obrázku 4.5, v ktorom je zobrazená krivka solidus a sublimačná línia v trojrozmernom p-T-x diagrame. Kvôli lepšej prehľadnosti sa používajú priemety priestorovej krivky solidus (v obr. 4.5 označenej značkami SLV a VLS) do pôdorysne za vzniku T-x diagramu zobrazenému na obrázku 4.6 a priemet do bokorysne, pričom vzniká tzv. p-T diagram (obrázky 4.7 a 4.8). Na obrázku je zakreslená aj sublimačná línia označená $S = V$. Ak bod vo fázovom priestore zodpovedajúci stavu systému leží na sublimačnej línii, pri danej teplote je v systéme najnižší tlak a dochádza k najrýchlejšej sublimácii materiálu.

Rovnovážny fázový T-x diagram zlúčeniny CdTe je zobrazený na obr. 4.6. V oblasti 1 je v termodynamickej rovnováhe kvapalná fáza s daným zložením, v oblasti 2 zmes kvapalnej a pevnej fázy, v oblasti 3 je v rovnováhe pevná fáza CdTe a napokon v oblasti číslo 4 sú v rovnováhe dve pevné fázy s rôznym zložením. Oblasť 3 predstavuje oblasť stability zlúčeniny CdTe vymedzenú oblasťou medzi krivkami solidus, ktorej detail je zachytený na obrázku 10. Šírka tejto oblasti je v polovodičoch rádovo menšia než v kovových zlúčeninách.

Nahradením 4% atómov kadmia atómami zinku vzniká pseudobinárna zlúčenina $(\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04})\text{Te}$. Kvôli nízkej koncentrácií Zn v $(\text{CdZn})\text{Te}$ sa predpokladá vplyv koncentrácie Zn na tvar izobarického fázového diagramu $(\text{CdZn})\text{Te}$ v porovnaní s tvarom fázového diagramu CdTe za takmer zanedbateľný.



Obr. 4.6: T-x diagram CdTe. Ideálny proces chladenia prebieha pohybom stavu systému po krivke solidus. Prevzaté z [11].

Z rovnovážnej termodynamiky a Pascalovho zákona plynie, že tlak je v celom systéme rovnaký a je určený tlakom v najchladnejšom mieste systému. Preto je potrebné pri raste kryštálu kontrolovať nielen teplotu kryštalizačného rozhrania, ale i tlak v najchladnejšom mieste systému. Tlak v systéme je určený teplotou nasýtených pár v najchladnejšej časti systému vytvorených nad zdrojom kadmia. Plyn kadmia je tvorený predovšetkým atómami kadia, kým plyn telúru je zložený hlavne z dvojatómových molekúl. Podľa Daltonovho zákona je tlak dvojzložkovej zmesi pri určitej teplote T a objeme V rovný súčtu parciálnych tlakov čistých zložiek:

$$p_{\text{tot}} = p_{\text{Cd}} + p_{\text{Te}_2} \quad (4.11)$$

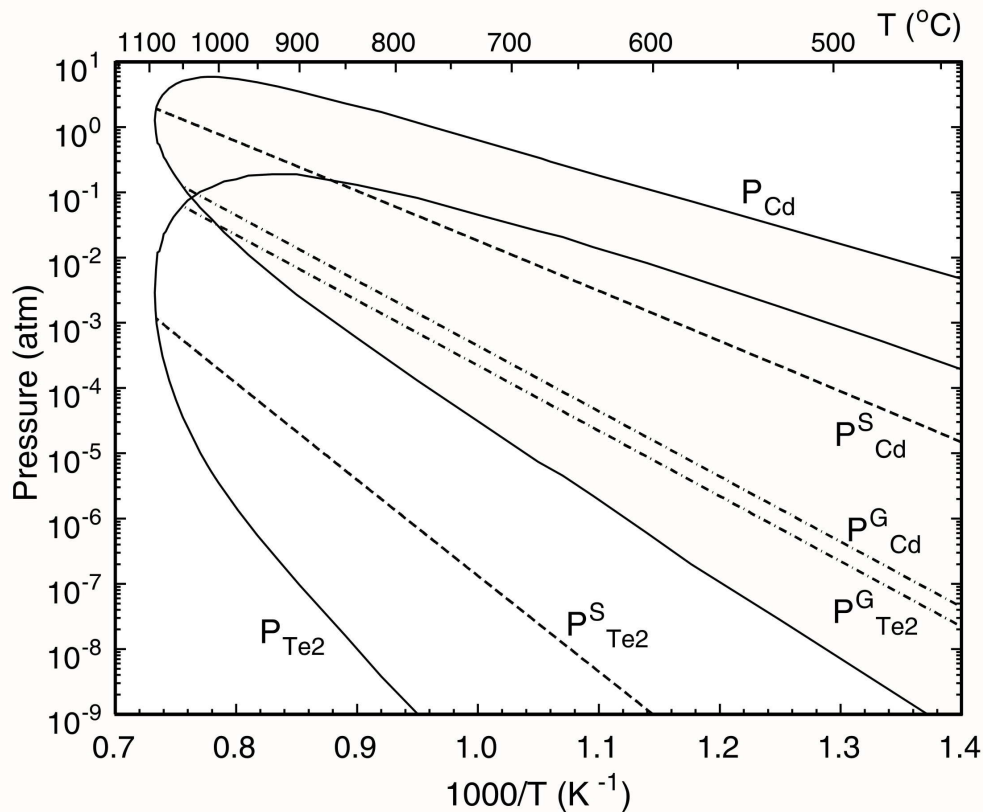
Parciálne tlaky sú zviazané konštantou [12]:

$$p_{\text{Cd}} p_{\text{Te}_2}^{1/2} = \exp\left(\frac{G^0}{RT}\right) = K_{\text{CdTe}} \quad (4.12)$$

kde p_{Cd} a p_{Te_2} sú tlaky nasýtených pár kadmia resp. telúru, R je molárna plynová konštantá a G^0 je štandardný Gibbsov potenciál – štandardný stav pre plynné látky sa obvykle volí čistý ideálny plyn pri tlaku 101,325 kPa pri určitej teplote. Experimentálne určená závislosť G^0 na teplote má tvar [12]:

$$\Delta G^0 = -2,975 + 1,360 \cdot 10^{-3} T \quad (4.13)$$

Pri raste kryštálu CdTe je tlak systému predovšetkým určený parciálnym tlakom kadmia. Preto je pri raste CdTe postačujúce kontrolovať teplotou tlak nasýtených pár kadmia v systéme a sledovať stav systému v p - T diagrame charakterizovaný závislosťou parciálneho tlaku kadmia p_{Cd} na teplote. Predpokladá sa, že 4-percentná koncentrácia Zn nemá na podmienky rastu (CdZn)Te výraznejší vplyv a kontrola tlaku nasýtených pár kadmia je postačujúca pre rast (CdZn)Te.



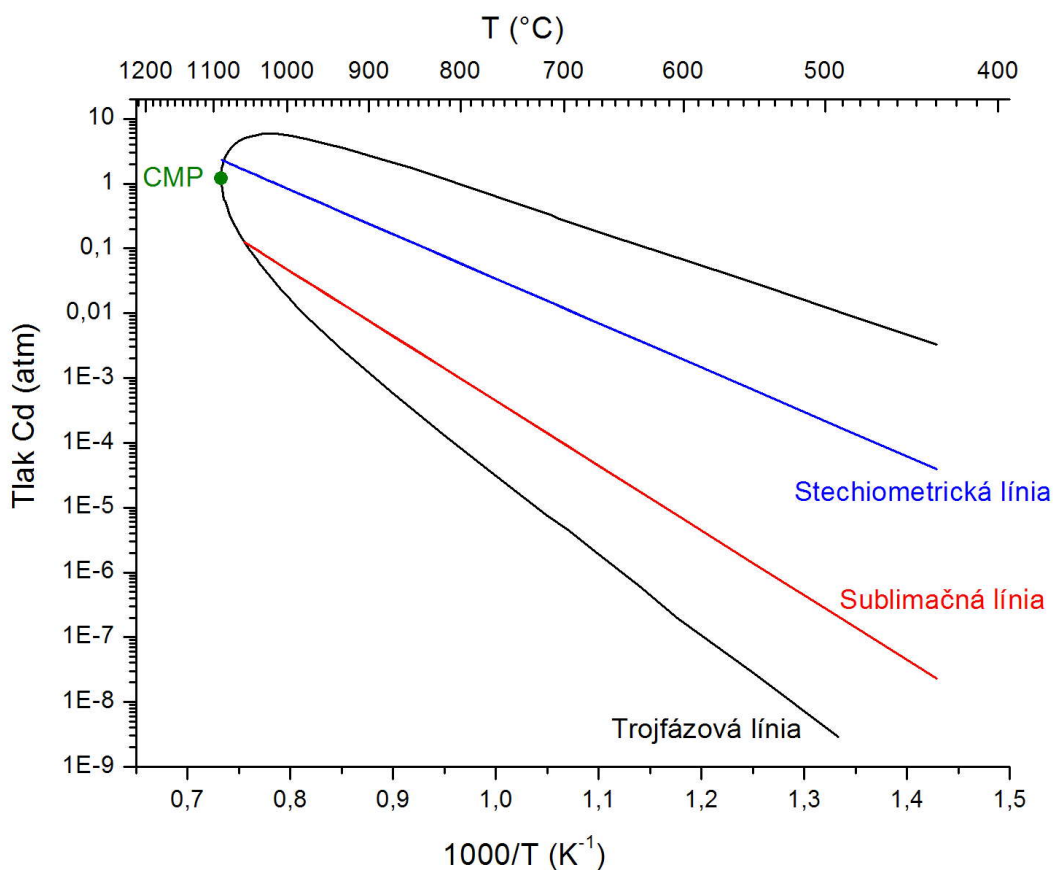
Obr. 4.7: p-T diagram (CdZn)Te. $P_{Cd}(P_{Te_2})$ označuje trojfázovú líniu pri tlaku určenom parami kadmia (telúru). P_{Cd}^S resp. $P_{Te_2}^S$ sú stechiometrické línie a P_{Cd}^G resp. $P_{Te_2}^G$ sú sublimačné línie pri tlakoch určených parami kadmia resp. telúru. Prevzaté z [15].

Tvorba kryštálu prebieha chladením taveniny zloženej z jednotlivých veľmi čistých (čistota 99,9999%) roztavených komponent. Chladenie taveniny so stechiometrickou kompozíciou ($Cd + Zn : Te = 50\% : 50\%$) prebieha tak, aby stav systému charakterizovaný bodom vo fázovom p-T a T-x diagrame prechádzal pri tuhnutí taveniny *kongruentným bodom topenia* (označený teplotou 1092°C v obr. 4.6 a bodom CMP v obr. 4.9). V tomto bode má tavenina a vznikajúca pevná fáza rovnaké zloženie a pri kryštalizácii nedochádza ku vzniku zmesi fáz (kvapalnej a pevnej). Pre dosiahnutie stechiometrického zloženia kryštálu je potrebné počas jeho rastu a následného chladenia udržiavať intenzívne veličiny (T a p_{Cd}) v takých intervaloch, aby stav systému počas procesu tuhnutia sledoval krivku solidus v rovnovážnom fázovom T-x diagrame (obr. 4.6) a súčasne stechiometrickú líniu v p-T diagrame na obrázku 4.8 resp. P_{Cd}^S v obrázku 4.7.

Ak je stav systému napr. bližšie k nadbytku telúru v systéme (nestechiometrickou kompozíciou alebo nesledovaním stechiometrickej línie v p-T diagrame), dochádza pri poklese teploty systému ku vzniku pevnej fázy so zložením zodpovedajúcemu stavu na

krivke solidus, zvyšná tavenina sa počas chladenia začína obohacovať o telúr, systém sa stáva dvojfázovým.

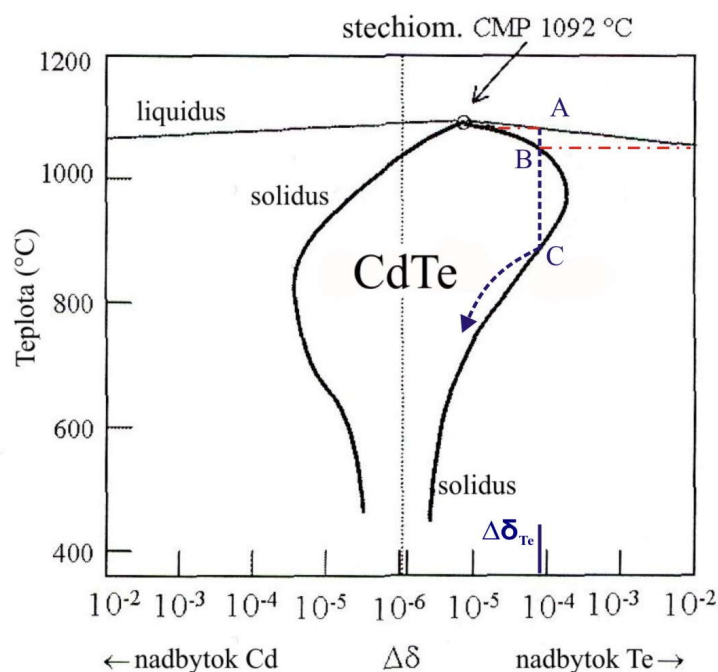
Ideálny proces chladenia prebieha znižovaním teploty taveniny so súčasťou tlaku systému. Systém sa dostáva do stavu zodpovedajúceho CMP v T-x i p-T diagrame. V tomto bode rovnovážneho fázového diagramu je tavenina v rovnováhe so vznikajúcou pevnou fázou s rovnakým zložením. Pri pohľade na detailnejšie zobrazenie krivky solidus na obrázku 4.9 je zrejmé, že CMP leží mimo stechiometrickú líniu a kryštál tuhne mierne obohatený o telúr. Počas chladenia kryštálu by mali byť teplota a tlak systému kontrolované tak, aby sa zloženie systému zmenilo zo zloženia zodpovedajúceho CMP na stechiometrické (prechod stavu systému na stechiometrickú líniu v p-T diagrame). Počas tohto prechodu dochádza k oddifundovaniu nadbytočného Te (spôsobeného kryštalizáciou cez CMP, ktorý leží mimo stechiometrickú líniu) a prechod kryštálu do stechiometrického zloženia.



Obr. 4.8: p-T diagram (CdZn)Te. Trojfázová línia zodpovedá rovnováhe pevnej, kvapalnej a plynnej fázy. Stechiometrická línia predstavuje kombináciu teploty a tlaku systému, v ktorej je podiel atómov v binárnej zlúčenine 1:1. Nad stechiometrickou líniou sa nachádza oblasť v ktorej je kryštál obohatený o kadmium. Pod stechiometrickou líniou je oblasť obohatenia kryštálu telúrom. Na sublimačnej línii je v systéme najnižší tlak, čo spôsobuje rýchlu sublimáciu vzorky.

4.5 Vznik inklúzií a precipitátov

Reálny priebeh rastu kryštálu však sprevádza množstvo komplikácií. Problémy pri raste kryštálu spôsobuje tvar krivky solidus v T-x diagrame, ktorej detail je zobrazený na obrázku 4.9.



Obr. 4.9: Schematicky znázornený detail krivky solidus v T-x diagrame k výkladu vzniku inklúzií a precipitátov. Prevzaté z [6].

Počas tuhnutia taveniny dochádza na kryštalizačnom rozhraní k odchýlkam od termodynamickej rovnováhy. Tuhnutie látky v určitých miestach kryštalizačného rozhrania neprebíha cez CMP a na rozhraní vznikajú dve fázy, utuhnutý kryštál a tavenina s nestechiometrickým zložením. Priebeh uvedeného rastu kryštálu je zobrazený na obr. 4.9 modrou prerušovanou čiarou. Znižovaním teploty prechádza systém dvojfázovou oblasťou, v ktorej dochádza k obohacovaniu taveniny o telúr (časť medzi bodmi A a B). V tomto intervale teplot môže dôjsť k teplotným fluktuáciám, ktoré môžu spôsobiť vznik kvapiek so zložením odlišným od taveniny. Znižovanie teploty uvedie systém do stavu zodpovedajúceho bodu B na krivke solidus, kde tavenina tuhne a vzniká zmes tuhých zložiek s rôznym zložením. Efekt vzniku zmesi fáz môže byť zvýraznený javom konštitučného podchladenia, kedy kryštál tuhne pri nižšej teplote než CMP a dochádza k rýchlej kryštalizácii. Rýchlosť kryštalizácie je vyššia než optimálna a na rozhraní tavenina-kryštál dochádza k vytváraniu kvapiek z taveniny obohatených o telúr. Po utuhnutí kvapiek vznikajú *inklúzie*.

Proces chladenia kryštálu pokračuje zmenou stavu systému medzi bodmi B a C v T-x diagrame vnútri v oblasti stability solidus. V kryštále sa nachádza menšia koncentrácia

rozpusteného telúru než je medza rozpustnosti telúru určená krivkou solidus. Pri znižovaní teploty stav systému (len pri nestechiometrickom zložení) prechádza bodom C na krivke solidus. Koncentrácia rozpusteného telúru dosahuje v bode C je rovná medzi rozpustnosti telúru v CdTe. S klesajúcou teplotou pokračuje klesanie medza rozpustnosti telúru. Tento proces je naznačený modrou prerušovanou šípku v obrázku 10. Nadbytočná koncentrácia telúru začína procesom difúzie unikať z kryštálu, avšak s klesajúcou teplotou klesá i difúzny koeficient telúru. Od určitej teploty sa difúzny koeficient zmenší natoľko, že sa nadbytočná koncentrácia telúru nestíha difúziou vyrovnávať s medzou rozpustnosti a prebytočná koncentrácia telúru tuhne v kryštále. Vzniká presýtený tuhý roztok, z ktorého sa vylučuje nová fáza – jav tzv. *precipitácie*. Počas tohto procesu sa kryštalická mriežka nemení, len sa v nej znižuje obsah rozpustenej zložky. Vyššie uvedené delenie štruktúrnych defektov na inklúzie a precipitáty podľa ich vzniku je v súlade s definíciou uvedenou Rudolphom [13,14].

Precipitáty môžu vznikať v pevnej fáze buď náhodne v celom objeme – potom hovoríme o homogénnej precipitácii, alebo v niektorých energeticky výhodných miestach (povrch kryštálu, hranice zŕn, dislokácie a pod.) - tzv. heterogénna precipitácia. Zmenu Gibbsovho potenciálu systému spojenú so vznikom precipitátu označíme δG . Zmena vlastností (Gibbsov potenciál, merný objem, zloženie a kryštalová štruktúra) je daná fázovým rozhraním. Vlastnosti rozhrania charakterizujeme povrchovou energiou E_σ . δG je možné rozdeliť na dve zložky: δG_g súvisiacu s rozdielom voľnej entalpie na jednotku objemu východzej fázy g_1 a vznikajúcej fázy g_2 , druhá δG_σ súvisí so vznikom fázového rozhrania. V priblížení $\delta G \doteq \delta F$ môžeme písať:

$$\delta F = \delta F_g + \delta F_\sigma \quad (4.14)$$

$$\delta F_\sigma = E_\sigma S_z \quad (4.15)$$

$$\delta F_g = V_z (f_2 - f_1) \quad (4.16)$$

kde V_z a S_z sú objem a povrch zárodka vznikajúcej novej fázy a f_1 , f_2 voľné energie na objemovú jednotku fáz 1 a 2. Budeme predpokladať, že precipitáty vznikajú homogénne a majú guľovitý tvar, ďalej predpokladáme kladnú povrchovú energiu $E_\sigma > 0$. Potom pre δF platí:

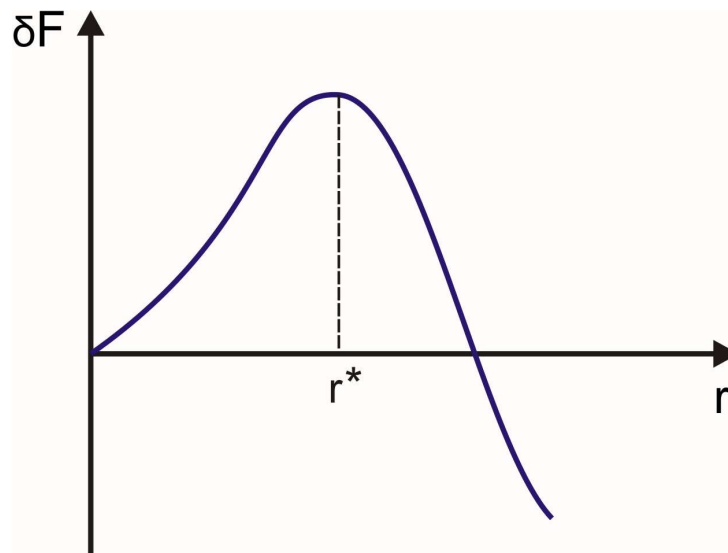
$$\delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 (f_2 - f_1) + 4 \pi r^2 E_\sigma \quad (4.17)$$

pričom predpokladáme, že f_1 , f_2 ani σ nezávisia na r . Je zjavné, že k samovoľnému rastu fluktuálnych precipitátov môže dôjsť až pri teplote, pri ktorej $f_2 < f_1$. Zavedme teplotu T_c , pri ktorej $f_2 = f_1$ a veličinu Θ vzťahom $\Theta = T_c - T$, ktorú nazveme podchladenie. Ďalej

uvažujeme prípad $\Theta > 0$, kedy platí $T < T_c$ a súčasne $f_2(T) < f_1(T)$. Potom prvý člen na pravej strane rovnice (4.17) je záporný a závislosť $\delta F = \delta F(r)$ má tvar zobrazený na obrázku 4.10. Z podmienky extrému $\left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_{r^*} = 0$ plynie

$$r^* = \frac{2E_\sigma}{(f_1 - f_2)} > 0 \quad (4.18)$$

Nad touto hodnotou r^* dochádza ku stabilizácii precipitátu a jeho ďalšiemu rastu. S rastúcim podchladením Θ klesá rozmer vznikajúcich precipitátov r^* a pri danom zložení bude ich počet narastať. Výsledná veľkosť a priestorové rozloženie precipitátov sú určované nielen tvarom fázového diagramu, ale i spôsobom chladenia a počtom, typom a rozložením mriežkových porúch v kryštále.



Obr. 4.10: Závislosť zmeny voľnej energie na veľkosti vznikajúcej novej fázy.

Skúmaním inklúzií a precipitátov sa zaoberal rad autorov [13,16,17,18]. Rudolph [13] odhadol veľkosť precipitátov pomocou numerických výpočtov na 10-20nm, kryštálové defekty s veľkosťou 1-100 μ m označil za inklúzie. Shen [17] a Brion [16] ukázali, že inklúzie trojuholníkového tvaru s ostrým rozhraním s okolitým kryštálom obsahujú oveľa viac telúru než kadmia. Shen [17] zistil, že trojuholníkové inklúzie sú tvorené dutinou trojuholníkového tvaru čiastočne vyplnenou telúrom vo vnútri dutiny. Inklúzie v tvare šesťcípej hviezdy označil Rudolph [18] za telúrom obohatené, na rozdiel od Briona [16], ktorý ukázal, že inklúzie hviezdového tvaru obsahujú viac Cd ako Te. Z uvedeného je zjavné, že ucelený pohľad na problematiku štruktúrnych defektov v (CdZn)Te v súčasnosti neexistuje.

4.6 Eliminácia inklúzií a precipitátov

Telúrové inklúzie a precipitáty nachádzajúce sa v kryštále, ktorý utuhol s nadbytkom telúru, je možné do značnej miery eliminovať žiňaním v parách kadmia [8,16,19]. Predpokladáme, že kryštál je vypestovaný s určitou odchýlkou od stechiometrie s nadbytkom telúru. Proces žiňania v parách kadmia je kontrolovaný teplotou kryštálu a tlakom nasýtených pár kadmia pomocou teploty v najchladnejšom mieste zatavenej ampule odčerpanej na tlak približne 10^{-9} baru (viac v kapitole 5.8). Teplota a tlak sú nastavené tak, aby sa stav systému nachádzal v oblasti saturácie kryštálu kadmium v p-T diagrame na obr. 4.8. Žiňanie kryštálu obohateného o telúr v parách kadmia spôsobí vytvorenie veľkého rozdielu chemických potenciálov medzi kryštálom a okolitými parami – v kryštále sa nachádza zvýšená koncentrácia telúru a pary okolo vzorky v ampule obsahujú výlučne atómy kadmia. Koncentračný gradient medzi kryštálom a okolím sa vyrovnáva unikaním nadbytočného telúru z (CdZn)Te a prenikaním atómov kadmia do materiálu.

Podobná situácia nastáva pri eliminácií kadmiových inklúzií. Žiňanie kryštálu v parách telúru spôsobí vznik veľkého gradientu chemických potenciálov, ktorého znižovanie sprevádza únik kadmiových intersticiálov z materiálu a prenikanie atómov telúru do kryštálu. Stav systému je počas žiňania kryštálu charakterizovaný bodom v p-T diagrame v oblasti saturácie materiálu telúrom – v oblasti nad sublimačnou líniou $P_{Te_2}^G$ v obr. 4.7.

Vplyvu žiňania na koncentráciu inklúzií v CdTe a (CdZn)Te bolo venovaných niekoľko prác [8,16,19,20,21,22]. Vydyanath [8] ukázal, že žiňaním v parách kadmia sa veľké telúrové inklúzie dajú úplne odstrániť, kým malé telúrové inklúzie v kryštále zostávajú. Autor však neskúmal vplyv žiňania na konkrétne inklúzie, ale iba náhodne zvolené miesta v kryštále. Vydyanath taktiež navrhol mechanizmus odstraňovania inklúzií z materiálu. Medzi povrchom a vnútrom vzorky vzniká počas žiňania teplotný gradient, inklúzie sa v dôsledku tohto gradientu začínajú pohybovať smerom k povrchu vzorky, ktorý má vyššiu teplotu. Shen [19] zistil, že veľkosť inklúzií s priemerom do $5\mu\text{m}$ sa po žiňaní v parách znižuje, avšak po žiňaní v parách telúru veľkosť inklúzií rastie. Veľkosť telúrových inklúzií s priemerom nad $5\mu\text{m}$ sa znižuje po žiňaní ako v parách kadmia, tak v parách telúru.

4.7 XRC

Ideálny kryštál vykazuje reflexnú krivku röntgenového žiarenia, ktorej šírku ovplyvňuje štruktúra materiálu, vlnová dĺžka röntgenového žiarenia a reflektujúca Braggova vrstva. Prítomnosť defektov v kryštále spôsobuje rozširovanie šírky píku v polovici maxima (FWHM). O kvalitnom kryštále (CdZn)Te je možné hovoriť, ak FWHM nadobúda hodnoty

do 30arcsec [14,24]. Nakagawa [23] ukázal, že zvýšená hustota dislokácií spôsobuje rozšírenie röntgenového FWHM.

4.8 Elektrické vlastnosti

Po priložení vonkajšieho elektrického poľa \vec{E} v smere osi x vzniká v tom istom smere elektrický prúd charakterizovaný prúdovou hustotou $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. Koeficient úmernosti medzi hustotou elektrického prúdu a elektrickým poľom je merná elektrická vodivosť σ . [30,31] Merná elektrická vodivosť závisí na koncentrácií nosičov a na ich pohyblivosti vzťahom: $\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$, kde n a p je koncentrácia elektrónov resp. dier a μ_n a μ_p sú ich pohyblivosti. Pohyblivosť nosičov závisí na druhu ich rozptylu v látke, je charakterizovaná strednou dobou medzi dvoma zrážkami elektrónov (relaxačná doba τ). Pre pohyblivosť platí:

$$\mu_i = \frac{e}{m_i} \langle \tau_i \rangle \quad (4.19)$$

kde $i = n, p$.

Rozptyl nosičov je predovšetkým daný rozptylom na pozdĺžnych optických fonónoch a rozptylom na ionizovaných prímiesiach. Pre pružný rozptyl platí:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{LO}} + \frac{1}{\tau_I} \quad (4.20)$$

kde τ_{LO} je relaxačná doba rozptylu na pozdĺžnych optických fonónoch

τ_I je relaxačná doba rozptylu na ionizovaných prímiesiach.

Veľkou výhodou (CdZn)Te je možnosť jeho výroby s p- aj n-typovou vodivosťou, je tiež možné ho vyrobiť ako vysoko odporový, tak i nízko odporový. Akceptorové hladiny v (CdZn)Te je možné vytvoriť dopovaním materiálu napr. AgCu, donorové dopovaním materiálu napr. In. Dominantným bodovým defektom vo vypestovaných kryštáloch s nízkou koncentráciou cudzích prímiesí je divalentná kadmiová vakancia [25], ktorá sa chová ako divalentný akceptor. Naopak, kadmiový intersticiál sa chová ako divalentný donor. Koncentrácia vakancií v „as grown“ kryštále sa pohybuje často v intervale 10^{15} - 10^{17} cm⁻³, merný odpor sa pohybuje v rozpätí 10^3 - 10^5 Ωcm [1]. Kim [26] žiňaním vzoriek s telúrovými inklúziami v parách kadmia nameral zmenu p-typová vodivosti na n-typovú.

Porovnanie rôznych elektrických vlastností niektorých polovodičov je uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1:

V tabuľke sú uvedené elektrické vlastnosti rôznych druhov polovodičov pri teplote $T=300\text{K}$.

	Šírka pásu zakázaných energií (eV)	Pás (Priamy / Nepriamy)	Intristická koncentrácia (cm^{-3})	Pohyblivosť elektrónov (cm^2/Vs)	Pohyblivosť ťažkých dier (cm^2/Vs)
Si	1,11	N	$1,5 \times 10^{10}$	1500	450
Ge	0,66	N	2×10^{13}	3900	1900
GaAs	1,43	P	2×10^6	8500	400
InSb	0,23	P	1×10^{15}	$8 \cdot 10^4$	1250
CdTe	1,52	P	9×10^5	1100	100
(Cd_{0,96}Zn_{0,04})Te	1,55	P	2×10^5	1100	100

4.9 Absorpcia na voľných nosičoch

Odozva materiálu na elektromagnetické žiarenie je popísaná pomocou komplexného indexu lomu

$$\hat{N} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} \quad (4.21)$$

kde n je index lomu a κ tlmiaci koeficient. ε_1 a ε_2 sú reálna a komplexná časť komplexnej elektrickej permitivity. Absorpčný koeficient α súvisí s tlmiacim koeficientom κ vzťahom:

$$\alpha = \frac{2\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.22)$$

kde λ je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia.

V polovodičoch s vysokou koncentráciou voľných nosičov sa nosiče pohybujú termálnym chaotickým pohybom. Po priložení vonkajšieho elektrického poľa dochádza k ich urýchľovaniu v smere rovnobežnom so smerom priloženého poľa, v ktorom sa pohybujú driftovou rýchlosťou. Nosiče sa pohybujú rovnomerne zrýchleným pohybom až kým nedôjde ku zrážke s nečistotami v kryštále (nečistoty narúšajú pohyb voľnej častice s efektívnou hmotnosťou v inak periodickom potenciáli). Drudeho model uvažuje pôsobenie vonkajšej sily $E = E_0 e^{-i\omega t}$ na kvázi častice s efektívnou hmotnosťou:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eE_0 e^{-i\omega t} - \frac{m}{\tau_z} \frac{dx}{dt} \quad m\ddot{x} = eE_0 e^{-i\omega t} - \frac{m\dot{x}}{\tau_z} \quad (4.23)$$

kde posledný člen zodpovedá tlmeniu v dôsledku zrážky, v ktorej τ_z predstavuje dobu, po ktorej dôjde ku zrážke nosiča s nečistotou.

Po vyriešení rovnice (4.23) a vypočítaní elektrických konštánt z Ohmového zákona dostaneme:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau_z^2}{1 + (\omega \tau_z)^2} \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau_z^2}{\omega \tau_z [1 + (\omega \tau_z)^2]} \quad (4.25)$$

kde ω_p je plazmová frekvencia a ε_∞ vysokofrekvenčná dielektrická permitivita. Ak na materiál priložíme striedavé pole, dipóly v látke tvorené z elektrónov a iónov sa začnú natáčať v smere poľa. Pri vysokofrekvenčných poliach stíhajú priložené pole však sledovať len elektróny. Odozva materiálu je daná aj nepohyblivými nábojmi a vyjadrená konštantou ε_∞ . Pre CT je $\varepsilon_\infty \doteq 7,2$. Pre absorpčný koeficient absorpcie na voľných nosičoch platí:

$$\alpha_v = \frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0 n c \omega^2 \tau_z} \quad (4.26)$$

kde N je koncentrácia voľných nosičov, m^* ich efektívna hmotnosť, c rýchlosť svetla a ε_0 statická dielektrická konštanta (odozva materiálu na statické pole).

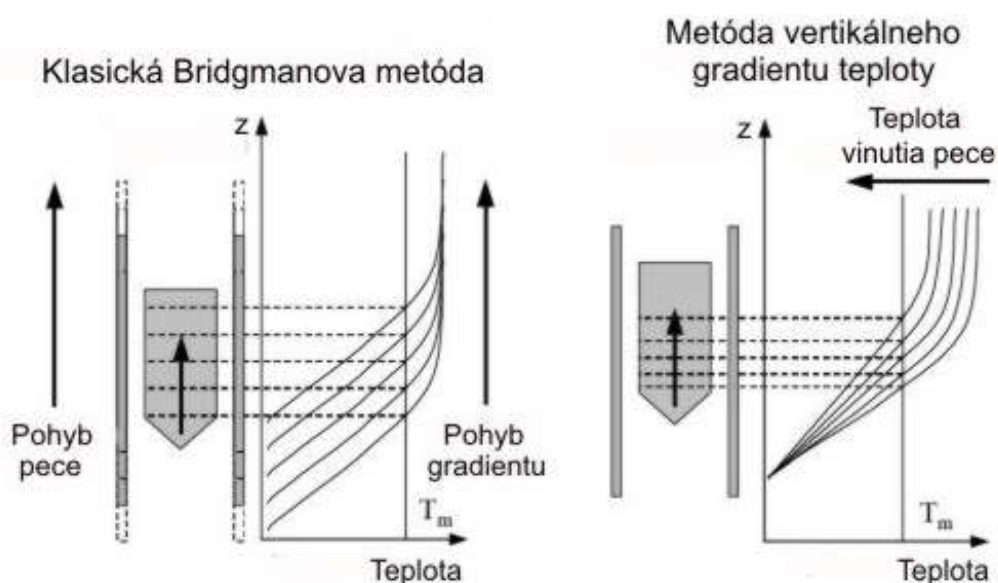
Žíhaním dochádza k zmene intenzity prepúšťaného žiarenia. Vydyanath [8] predpokladá, že IČ priepustnosť stúpa s elimináciou Te inklúzií po žíhaní (CdZn)Te v parách Cd. Yang [27] dospel k záveru, že k úbytku intenzity energetickejšieho infračerveného svetla po priechode (CdZn)Te dochádza rozptylom žiarenia na inklúziách a precipitátoch a IČ žiarenie s väčšou vlnovou dĺžkou je absorbované na voľných nosičoch. Li [20] zistil, že nárast IČ priepustnosti je zviazaný so znížením hustoty Te inklúzií a koncentrácie Cd vakancií po žíhaní v parách Cd. Kim [26] a Li [20] namerali na vzorkách obsahujúcich Te inklúzie s predlžujúcou sa dobou žíhania v parách kadmia nárast priepustnosti IČ žiarenia.

Prevládajúcim bodovým defektom vo vzorkách obsahujúcich telúrové inklúzie sú kadmiové vakancie, tie sú zdrojom voľných nosičov na ktorých dochádza ku absorpcii žiarenia. Na druhej strane, niektorí autori sa domnievajú, že hlavným zdrojom absorpcie a rozptylu IČ žiarenia vo vzorke sú inklúzie tvorené telúrom obklopeným v dutine a precipitáty tvorené z Cd vakancií. Počas žíhania v parách telúru sa kadmiové vakancie difundujúce z kryštálu kompenzujú s atómami kadmia prenikajúcimi do materiálu. Dochádza ku eliminácii ako inklúzií a precipitátov, tak ku znižovaniu koncentrácie voľných nosičov. Z naznačeného je zjavné, že určenie príčiny absorpcie IČ žiarenia v kryštále je veľmi zložitá.

5. Experimentálne metódy

5.1 Rast kryštálov

Kryštály boli vypestované metódou rastu vo vertikálnom gradiente teploty. Jedná sa o metódu odvodenú od Bridgemanovej metódy. Klasická Bridgemanova metóda je založená na pohybe taveniny v teplotnom gradiente (obr. 5.1). Tento pohyb môže byť vykonávaný buď pohybom kelímku v ktorom je umiestnená tavenina (pec zostáva nehybná, teplotný gradient je voči peci nemenný), alebo pohybom pece, pričom nehybný zostáva kelímok s taveninou. Pri raste kryštálu vo vertikálnom gradiente teploty sa kelímok ani pec nepohybujú, k posunu gradientu dochádza elektronicky zmenou veľkosti pretekajúceho prúdu vinutím pece z odporového drôtu.



Obr. 5.1: Klasická Bridgemanova metóda a metóda rastu v teplotnom gradiente. Prevzaté z [2].

Kryštál bol vypestovaný v smere najjednoduchšej kryštalizácie (111) pri dvoch rôznych tlakoch pár kadmia.

5.2 Príprava vzoriek

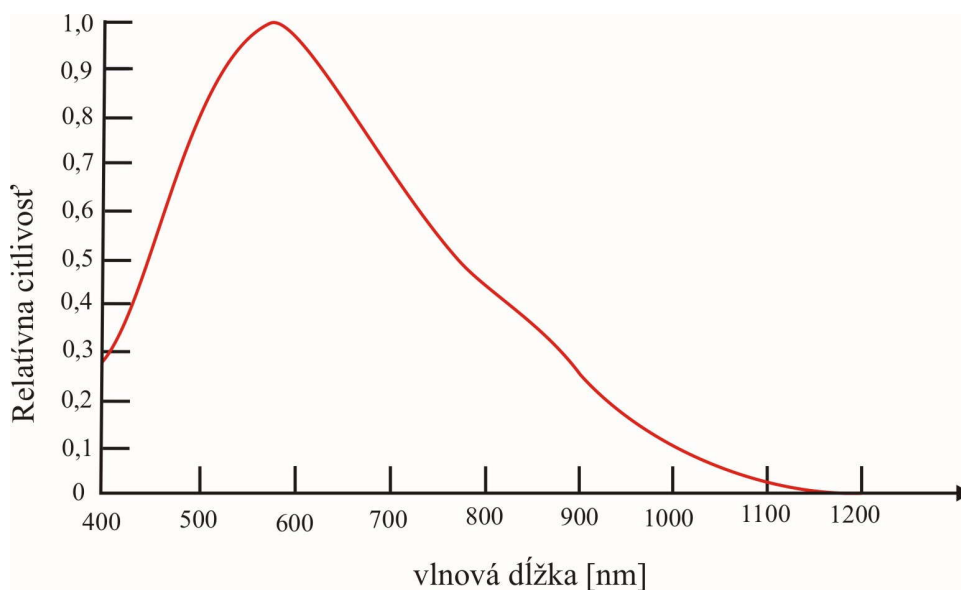
Kryštál vypestovaný pri vyššom tlaku kadmia (1,7atm.) obsahoval Cd inklúzie hviezdicového tvaru, kryštál vypestovaný pri nižšom tlaku kadmia (1,2atm.) obsahoval telúrové inklúzie najčastejšie trojuholníkového tvaru.

Kryštál bol rozrezaný pomocou mnohohrôtovej oceľovej píly s použitím bór karbidového brusiva. Vzorky boli narezané na planparalelné dosky v kryštalografickej

orientácií (211). V takto orientovaných podložkách rovnako ako na vytvorených epitaxných vrstvách bola nameraná nižšia koncentrácia dislokácií než na podložkách s kryštalografickou orientáciou (111). V dôsledku toho sú vytvorené vrstvy kvalitnejšie. Dosky boli rozrezané na hranolčeky s najčastejším rozmerom 10x10x1mm. Povrch vzoriek bol mechanicky obrúsený s použitím bór karbidového brusiva s priemerom častíc ~5μm, a bola vytvorená fazeta odbrúsením jednej z hrán alebo jedného z rohov vzorky pre jednoznačnú orientáciu vzorky. Vzorky boli ďalej chemicko-mechanicky leštené v 2% roztoku Bróm-etylénglykolu (približne 1 minútu) a leptané v 2% roztoku Bróm-metanolu (tiež približne 1 minútu). Povrch bol pred každým meraním upravený chemicko-mechanickým leštením v 2% roztoku Bróm-etylénglykolu. Takto opracované vzorky mali na pohľad lesklý povrch.

5.3 Infračervený mikroskop

Tvar a koncentrácia inklúzií sa skúmali pomocou inverzného optického mikroskopu OLYMPUS IX70. Zdrojom žiarenia je halogénová lampa. Žiarenie prechádzajúce vzorkou je snímané CCD kamerou PULNIX TM765 [28]. Citlivá oblasť detektoru má rozmery 8,8×6,6mm. Citlivá oblasť je rozdelená na 756×581 plošných elementov, z ktorých každý má rozmer 11×11μm. Pomer signál-šum je veľmi nízky: $\frac{S}{N} = 50\text{dB}$. Spektrálne rozlíšenie detektoru je zobrazené v obr.5.2. Na spracovanie signálu z CCD kamery bol použitý software NIS-technologies. Rozlišovacia schopnosť snímaného obrazu je 1μm.



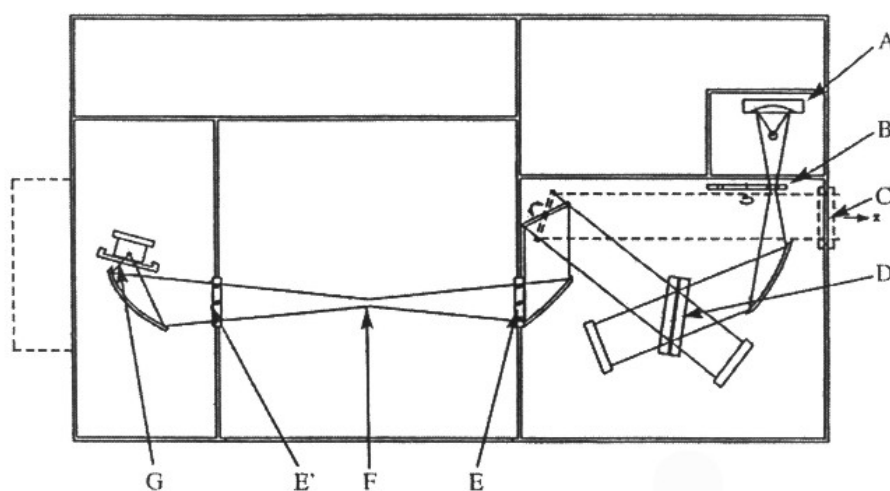
Obr. 5.2: Spektrálna závislosť citlivosti CCD detektoru. Prevzaté z [28].

Pre účel skúmania konkrétnych inklúzií bolo vyrobené podložné sklíčko so zarážkou, zaručujúce rovnakú orientáciu vzorky v mikroskope pred a po žíhaní. Pred žíhaním bolo

vo vzorke vybraných niekoľko inklúzií. Bola zaznačená ich presná poloha a hĺbka (vzdialenosť od horného povrchu) vo vzorke, tvar a veľkosť boli zachytené pomocou snímky z infračerveného mikroskopu. Po žíhaní boli znovu nájdené rovnaké miesta vo vzorke ako pred žíhaním, bola nasnímaná zmena tvaru a veľkosti inklúzií.

5.4 Infračervená priepustnosť

Priepustnosť infračerveného žiarenia pri izbovej teplote bola meraná interferometrom Infrared Fourier Transform spectrometer Brucker IFS66 (obr.5.3). Jedná sa o interferometer konštrukcie ROCKSOLID, ktorá zvyšuje optickú priepustnosť a potláča polarizačné efekty. [34]



Obr. 5.3: Optická schéma spektrometra: A – zdroj žiarenia, B – karusel a apertúry, C – otvor pre vstup externého zväzku, D – delič zväzku, E,E' - otvory vzorkového priestoru, F – ohnisko, v ktorom je umiestnený držiak vzorky, G – detektor. Prevzaté z [34].

Dráhový rozdiel medzi ramenami interferometra je určovaný pomocou interferencie žiarenia He-Ne laseru (633nm, 1 mW). Delič zväzku je tvorený tenkými germániovými vrstvami na substráte KBr. Zdrojom žiarenia je globar – tyčinka z lisovaného práškoveho karbidu kremíku žhavená elektrickým prúdom na teplotu okolo 1000°C.

Na snímanie signálu je použitý pyroelektrický detektor. Jedná sa o tepelný detektor, ktorý funguje na princípe silnej teplotnej závislosti permitivity deuterizovaného triglycínsulfátu (DTGS). Toto pyroelektrikum v miniatúrnom elektrickom kondenzátore spôsobuje zmenu kapacity. K udržaniu konštantného napätia sa musí meniť elektrický prúd, ktorý sa meria. Spektrá boli merané s rozlíšením 2 cm^{-1} .

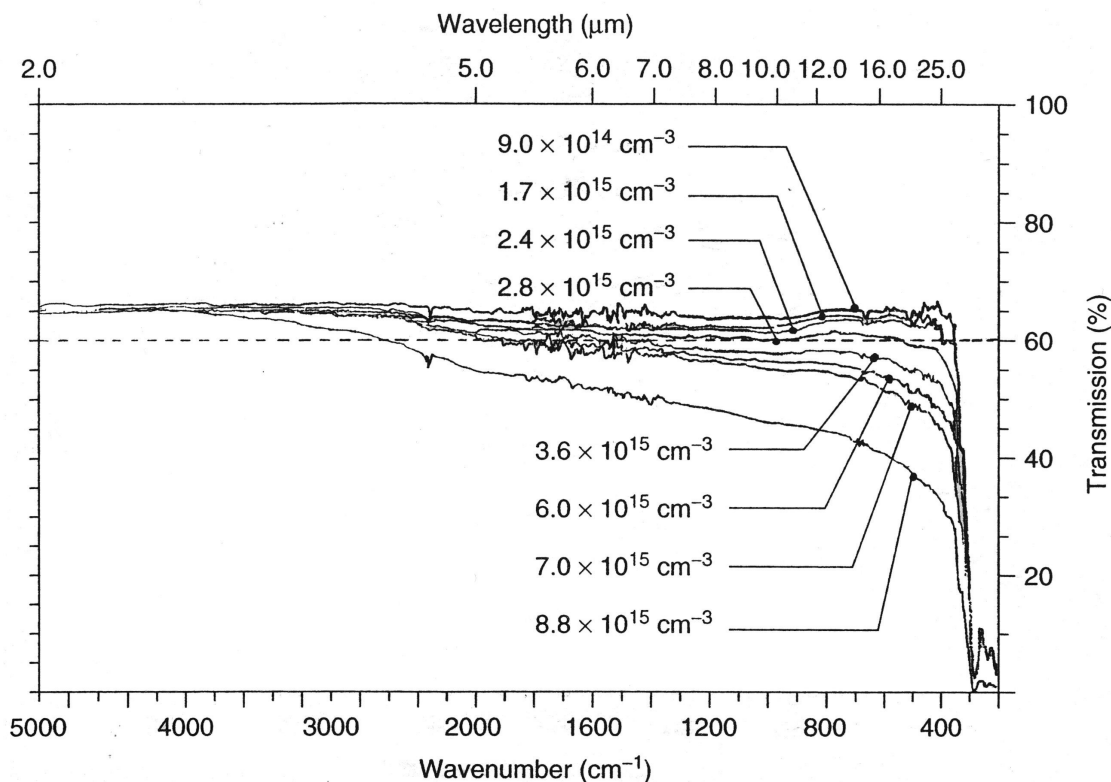
Celková priepustnosť vzorky je ovplyvnená odrazom žiarenia na oboch povrchoch a príspevkom od viacnásobných priechodov vzorkou. Interferencia viacnásobne odrazených vln vo vnútri planparalelnej vzorky býva v infračervenej oblasti výraznejšia než napr.

vo viditeľnej. Pre doštičku dokonalej geometrie (zanedbateľná klinovitosť, nerovinnosť a drsnosti plochy) hrúbky d pri uvažovaní malej absorpcie platí:

$$T \approx \frac{(1-R)^2}{\left[\exp\left(\frac{\alpha d}{2}\right) - R \exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right) \right]^2 + 4R \sin^2(2\pi\nu d + \zeta)} \quad (5.1)$$

kde R je odrazivosť, α absorpčný koeficient, ν vlnčet dopadajúceho žiarenia a ζ fázový posun vlnenia pri odraze na jednom rozhraní. Celková odrazivosť žiarenia s vlnovou dĺžkou $10\mu\text{m}$ na CdTe je približne 21%. Maximálna priepustnosť sa pohybuje okolo 65%.

Experimentálne určená disperzná závislosť transmisie T v závislosti na koncentrácií voľných nosičov [29] je zobrazená v obr. 5.4. Na druhej strane, Vydyanath [8] interpretuje zvýšenie IČ priepustnosti po žihaní v parách kadmia redukciou veľkosti telúrových inklúzií.

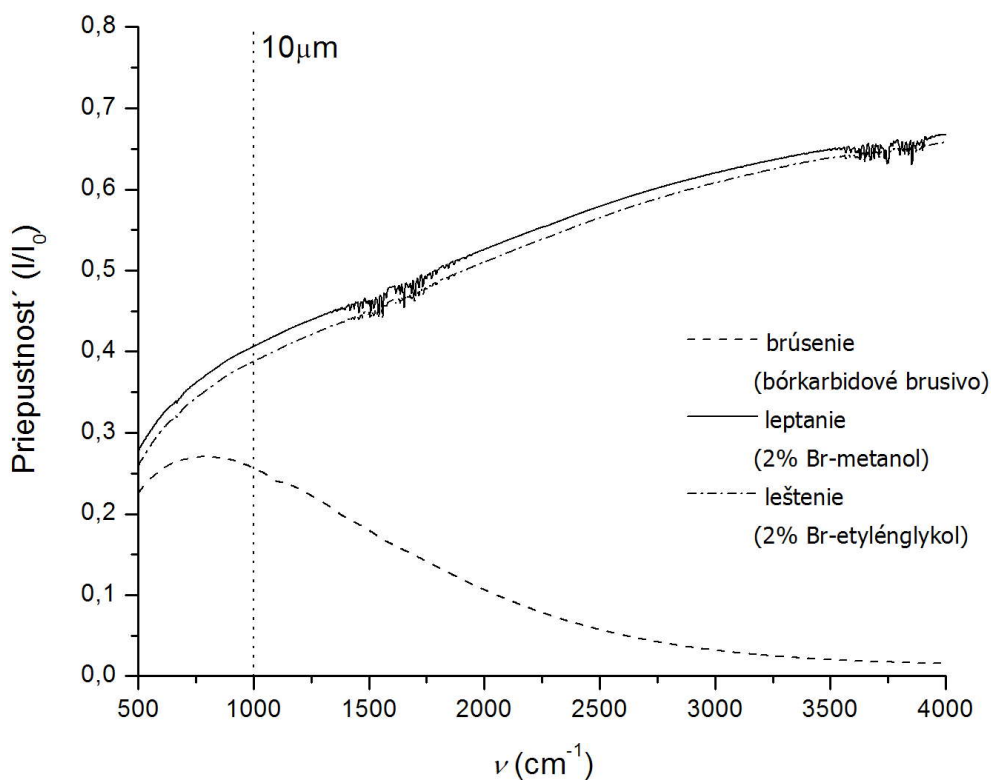


Obr. 5.4: Závislosť priepustnosti infračerveného žiarenia na koncentrácii nosičov. Prevzaté z [1].

5.5 Úprava povrchu vzoriek

Bolo vykonané meranie priepustnosti infračerveného žiarenia vzorkami obsahujúcimi telúrové inklúzie v závislosti na povrchovej úprave vzoriek. Maximálna priepustnosť žiarenia s vlnovou dĺžkou $10\mu\text{m}$ vzoriek s telúrovými inklúziami sa pohybuje do 40%. Namerané výsledky sú zobrazené v obrázku 5.5. Na povrchu opracovanom brúsením dochádza k veľkej

odrazivosti dopadajúceho žiarenia. Preto pozorujeme pokles priepustnosti vzorky pre vyššie hodnoty vlnočtu. Najvyššia (a takmer identická) transmisia žiarenia s vlnovou dĺžkou $\lambda=10\mu\text{m}$ bola nameraná pre povrch upravený chemickým leptaním a chemicko-mechanickým leštením. Vzhľadom k tomu, že pri príprave kontaktov, rovnako ako pri meraní kryštálovej kvality metódou XRC sa používa chemicko-mechanicky leštený povrch.

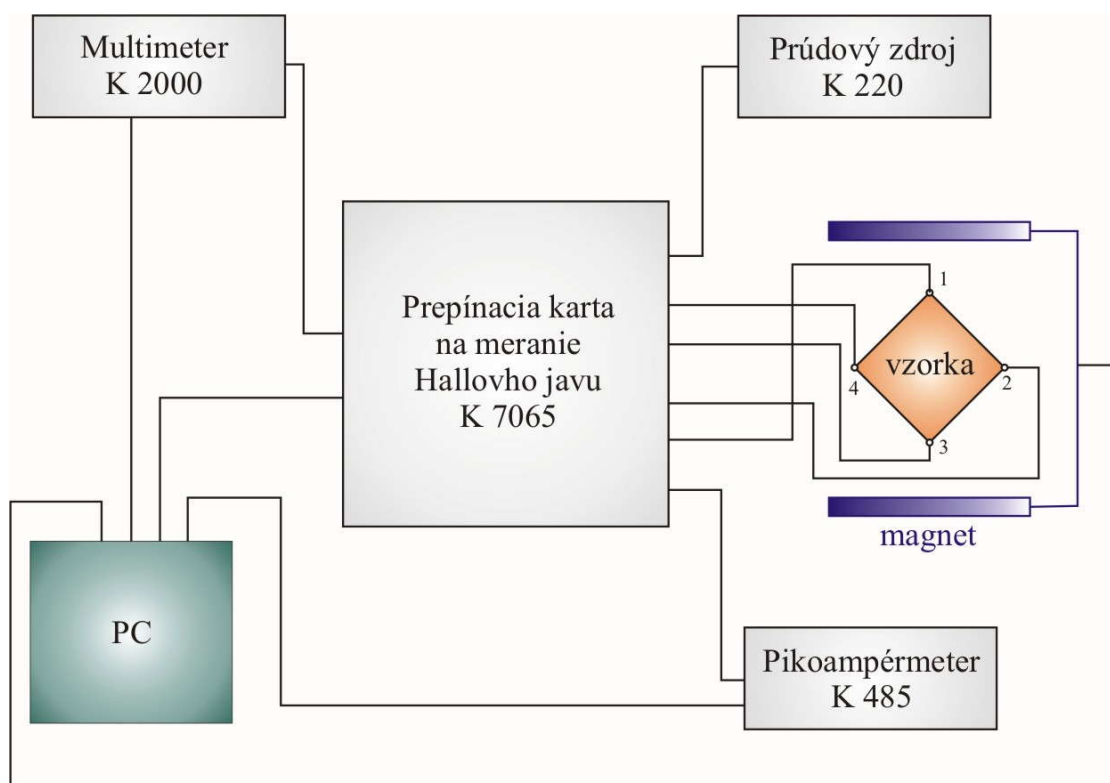


Obr. 5.5: Závislosť priepustnosti infračerveného žiarenia vzorkou pre rôzne druhy úpravy povrchu vzorky. I je intenzita prechádzajúceho žiarenia, I_0 je intenzita dopadajúceho žiarenia.

5.6 Meranie elektrickej vodivosti a Hallevej konštanty

Na povrch upravený chemicko-mechanickým leštením je nanosená maska z fotorezistu. Na povrch s maskou sa chemicky nanesú kontakty z 10% roztoku AuCl_3 . Po vzniku zlatých kontaktov sa odstráni maska z fotorezistu. Nakontaktovaná vzorka je nalepená pomocou tepelne vodivej silikónovej pasty na podložku so zlatými vodivými kanálkami. Z kanálikov vedú striebornou pastou prilepené strieborné drôtičky s priemerom $50\mu\text{m}$. Na zlatý kontakt sa naniesie tenká vrstva kyseliny mliečnej. Takto upravený kontakt je spojený so strieborným drôtikom pájaným indiom.

Zapojenie aparatury určenej na meranie elektrickej vodivosti a Hallevej konštanty je zobrazené na obr.5.6.



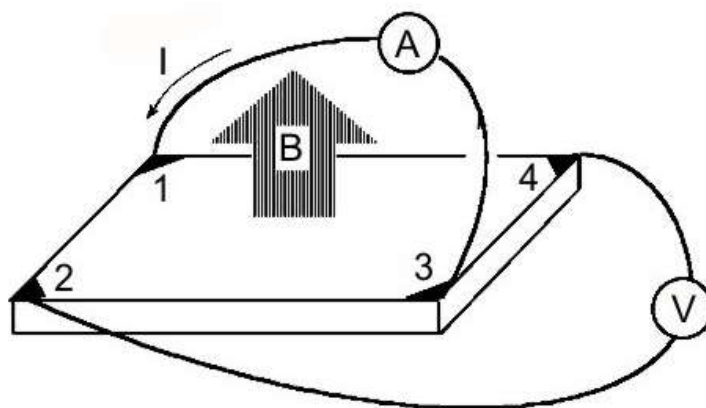
Obr. 5.6: Schéma aparatury určenej na meranie elektrickej vodivosti a Hallovej konštanty.

Prúdový zdroj	KEITHLEY 220
Multimeter	KEITHLEY 2000
Hallovská karta	KEITHLEY 7065
Pikoampérmeter	KEITHLEY 485

Hallovská prepínacia karta umožňuje prepínanie rôznych kombinácií vstupného prúdu a meraného napätia na kontaktoch vzorky. Avšak na kartu je možné priložiť len napätie maximálne 10V, čo umožňuje meranie odporu vysoko odporových vzoriek len pri nízkej hodnote kontaktného napätia. Ako zdroj prúdu je použitý prúdový zdroj KEITHLEY 220. Veľkosť vstupného prúdu je kontrolovaná pikoampérom KEITHLEY 485. Multimeter KEITHLEY 2000 slúži na meranie výstupného napätia zo vzorky. Pre komunikáciu medzi prístrojmi a s PC je použitá štandardná zbernica IEEE 488. Prepojenie prepínacej karty so vzorkou a meracími prístrojmi je realizované odtienenými káblami s triaxiálnymi konektormi.

5.7 Metóda Van der Pauwa

Elektrická vodivosť σ a Hallova konštanta R_H boli merané metódou Van der Pauwa. Je to metóda analogická klasickej štvorbodovej metóde, je vhodná pre tenké planparalelné vzorky ľubovoľného tvaru (obr. 5.7). Jedná sa v podstate len o matematickú transformáciu štvorbodovej metódy.



Obr. 5.7: Meranie Hallovej konštanty R_H metódou Van der Pauwa. Prevzaté z [33].

Budeme predpokladať, že na vzorke sú vytvorené ohmické kontakty. Ak zavedieme označenie $R_{1234} = \frac{U_{12}}{I_{34}}$, tak potom pre elektrickú vodivosť meranú metódou Van der Pauwa

platí vzťah:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{R_{1234} + R_{2341}}{2} \right) f \left(\frac{R_{1234}}{R_{2341}} \right) \quad (5.2)$$

kde t je hrúbka vzorky a f je opravná funkcia na geometrickú nesymetriu kontaktov určená vzťahom:

$$\cosh \left(\frac{\left(\frac{R_1}{R_2} \right) - 1}{\left(\frac{R_1}{R_2} \right) + 1} \frac{\ln 2}{f} \right) = \frac{1}{2} \exp \left(\frac{2}{f} \right). \quad (5.3)$$

Hallovu konštantu vypočítame zo vzťahu:

$$R_H = \frac{t}{B_z} \left(\frac{U_{24}^0 - U_{24}^H}{I_{13}} \right) \quad (5.4)$$

kde B_z – veľkosť magnetického poľa orientovaného kolmo k rovine kontaktov

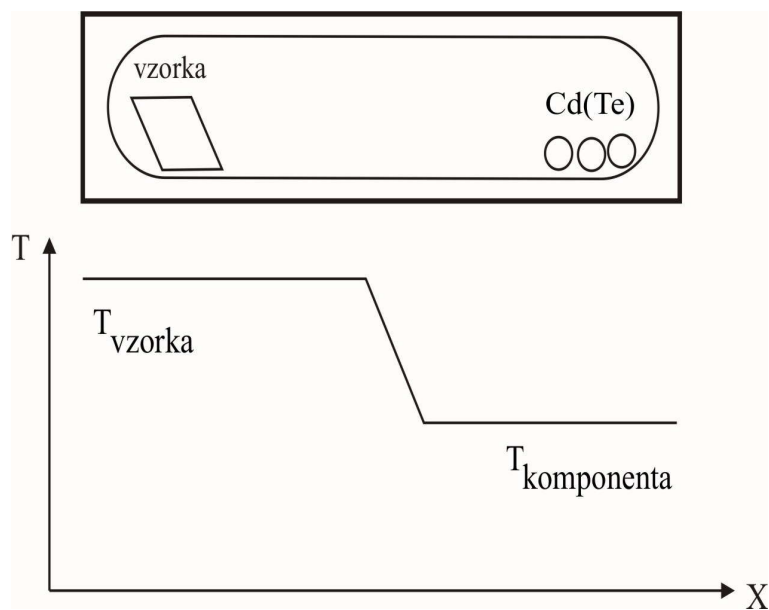
U_{24}^0 - veľkosť meraného napätia bez prítomnosti magnetického poľa

U_{24}^H - veľkosť meraného napätia pri zapnutom magnetickom poli.

5.8 Dvojjónová pec

Leštené vzorky boli umiestnené do kremennej ampule, ktorá bola hodinu leptaná v kyseline fluorovodíkovej, po leptaní premytá v destilovanej a deionizovanej vode. Ampula bola následne turbopumpou odčerpaná na tlak 10^{-8} - 10^{-9} bar. Po odčerpaní bola ampula

zatavená a umiestnená do dvojzónovej pece. Pec je tvorená dvoma oblasťami, každá z nich je tvorená vinutím z odporového drôtu. Prúd pretekajúci vinutím je v každej oblasti kontrolovaný vlastným regulátorom. Tým vznikajú v peci dve zóny (obr. 5.8) v ktorých je možné udržiavať rôzne teploty. V teplejšej časti bola umiestnená vzorka, v časti s nižšou teplotou zdroj komponenty (Te alebo Cd) určujúci tlak v ampuli. Teplota nad vzorkou a nad komponentou bola kontrolovaná dvoma termočlánkami typu S (Pt, Pt-Rh). Vzorky boli zahrievané na žihaciu teplotu i chladené na izbovú teplotu rýchlosťou $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Obr. 5.8: Schéma umiestnenia ampule v dvojzónovej peci.

6. Výsledky experimentov a diskusia

6.1 Vzorky

Boli skúmané dva druhy vzoriek pochádzajúce z dvoch rôznych kryštálov. Kryštál vypestovaný v nižšom tlaku kadmia (1,2atm) obsahoval telúrové inklúzie, kryštál vypestovaný pri vyššom tlaku kadmia (1,7atm) kadmiové inklúzie. Vzorky z kryštálu, ktorý obsahoval telúrové inklúzie, boli charakterizované dobrou kryštálovou štruktúrou (FWHM píku 30 arcsec) a malou priepustnosťou žiarenia s vlnovou dĺžkou 10 μ m (do 30%). Vzorky obsahovali inklúzie veľkosti do 20 μ m trojuholníkového tvaru. Na druhej strane, skúmané vzorky obsahujúce kadmiové inklúzie sa vyznačovali dobrou kryštálovou štruktúrou (FWHM do 30 arcsec) a veľkou priepustnosťou infračerveného žiarenia (nad 60%). Vo vzorkách sa nachádzali kadmiové inklúzie rôznych veľkostí s priemerom do 120 μ m. Všetky snímky vzoriek z IČ mikroskopu sú uvedené v samostatnej kapitole 9.

6.1.1 Vzorky obsahujúce telúrové inklúzie

Vzorky obsahovali dva druhy telúrových inklúzií trojuholníkového tvaru: väčšie s priemerom do 20 μ m náhodne rozmiestnené vo vzorke a menšie s priemerom do 3 μ m usporiadané do určitých geometrických útvarov, najčastejšie retiazkov. Rozhranie medzi inklúziami a okolitým kryštálom na snímkach z infračerveného mikroskopu bolo ostré a nemenilo sa s intenzitou osvetlenia.

Po nízkoteplotnom žíhaní pri teplote 600°C v parách kadmia zostali inklúzie na tom istom mieste ako pred žíhaním (snímka 9.1a). Po žíhaní sa inklúzie tvoriace retiazky mierne zmenšili (snímka 9.1b). Veľké trojuholníkové inklúzie zobrazené na snímke 1c sa po žíhaní takmer nezmenili. Bol nameraný nárast priepustnosti žiarenia s vlnovou dĺžkou 10 μ m na približne 60%. Vysoká kvalita kryštálu zostala nezmenená.

Po žíhaní pri teplote 660°C v parách kadmia bola pozorovaná značná redukcia veľkosti telúrových inklúzií. Na snímke 9.2b sú zobrazené telúrové inklúzie po žíhaní. Inklúzie zostali po žíhaní na rovnakých miestach ako pred žíhaním (snímka 9.2a). Veľkosť väčších inklúzií bola po žíhaní výrazne zredukovaná, veľkosť inklúzií sa zmenšila na hranicu rozlišovacej schopnosti mikroskopu, čo je približne 1 μ m. Veľkosť a tvar inklúzií lokalizovaných v geometrických útvaroch (v „retiazkach“) sa mierne zmenšila.

Predpokladáme, že telúrové inklúzie usporiadané do geometrických útvarov sú lokalizované na hraniciach zŕn a dislokáciách, kde inklúzia vzájomnou interakciou

s kryštalovými defektmi vytvára energeticky stabilnejší systém menej reagujúci na žihací proces.

Podobné výsledky boli získané po žihaní pri teplote 700°C (snímka 9.3b). Veľkosť väčších trojuholníkových inklúzií na pravej strane snímky 9.3a bola žiháním značne zredukovaná, inklúzie tvoriace „retiazok“ na ľavej strane snímky sa zmenšili len mierne. Podobne ako po žihaní pri 660°C bol nameraný nárast priepustnosti a nezmenená šírka XRC píku.

Inklúzie usporiadané do geometrických útvarov zostali v kryštále i po 50-hodinovom žihaní pri teplote 800°C vo vysokom tlaku kadmia ($2,1 \times 10^{-1}$ atm). Inklúzie pred a po žihaní sú zobrazené na snímkach 9.4a a 9.4b.

Dve vzorky boli žihané v parách telúru pri teplote 700°C po dobu 10 a 20 hodín. Prvá vzorka bola žihaná vo vysokom tlaku telúru (1×10^{-2} atm), druhá pri nižšom ($5,9 \times 10^{-3}$ atm). 10-hodinovým žiháním v parách telúru sa trojuholníkové inklúzie (snímka 9.5a) zmenili na inklúzie hexagonálneho tvaru zobrazené na snímke 9.5b, po 20-hodinovom žihaní v parách telúru sa inklúzie zmenili na guľovitý tvar (snímka 9.6). Priepustnosť vzoriek s telúrovými inklúziami po oboch žihaniach v parách telúru vzrástla nad 60%.

Na základe experimentálnych výsledkov s ohľadom na výsledky uverejnené v literatúre bol navrhnutý nasledujúci model vzniku inklúzie a zmien jej tvaru počas žihania. Predpokladáme, že v súlade s literatúrou [17,18] sú telúrové inklúzie pravdepodobne tvorené dutinou v tvare pravidelného štvorstenu štvorstenu, čiastočne vyplnenou telúrom.

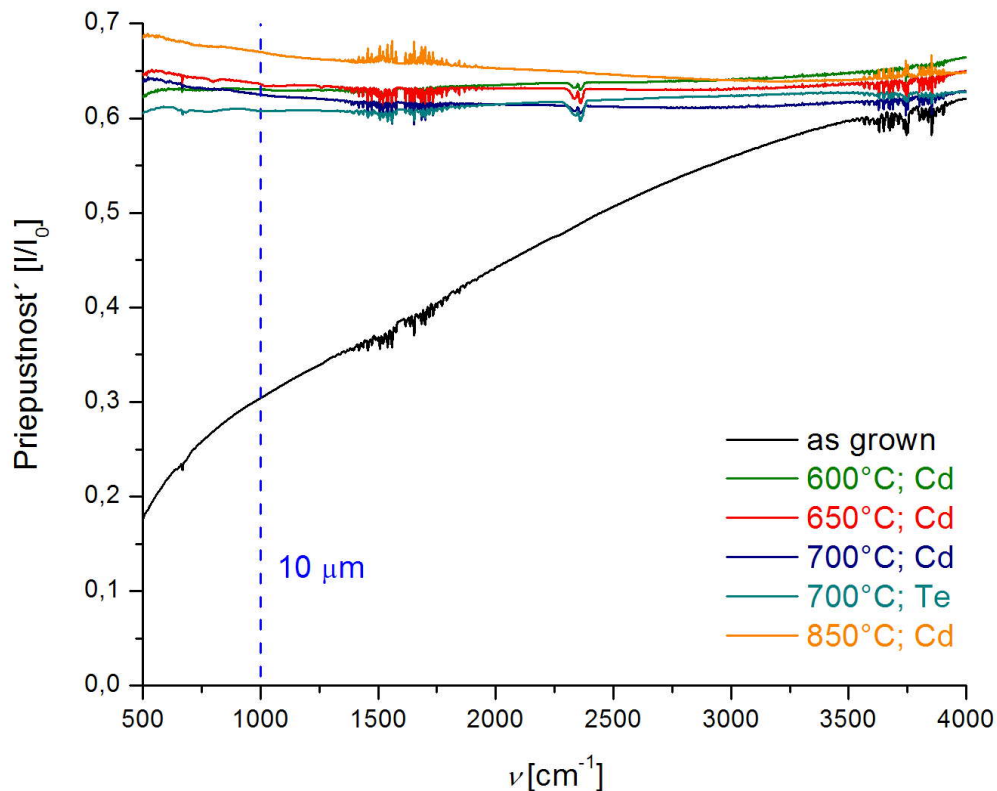
Inklúzie vznikajú dôsledkom vzniku kvapiek presýteného roztoku počas rastu kryštálu. Vzniknutá kvapka tesne po jej vzniku obsahuje len mierny nadbytok telúru. Počas chladenia dochádza k vylučovaniu (CdZn)Te z kvapky a vzniku pevnej fázy (CdZn)Te, kvapka sa začína zmenšovať a zároveň obohacovať o telúr. (CdZn)Te rastie najrýchlejšie v rovinách (111) a vznikajúci kryštál sa začína formovať do tvaru pravidelného štvorstenu. Keďže hustota pevného (CdZn)Te je väčšia než hustota kvapalného (CdZn)Te, vzniká pri ochudobňovaní kvapky o (CdZn)Te v kvapke podtlak, ktorý je zdrojom pnutia. Pnutie sa relaxuje pomocou vzniku dislokácií tvoriacich sa hlavne v sklzových rovinách (111). Dislokácie znižujú efektívnu energiu hrán tvoriace pravidelný štvorsten, energia hrán je dostatočne malá na to, aby systém hrany nerelaxoval. Tento proces prebieha až do okamžiku, kedy je podtlak tak veľký, že dochádza ku vzniku dutiny, ktorá podtlak zrelaxuje. Podtlak môže byť rôzny pre rôzne inklúzie, dutina preto nemusí vzniknúť len pri určitej teplote počas chladenia, ale môže vzniknúť v určitom intervale teplôt, preto je možné vo vypestovanom kryštále vidieť inklúzie ako trojuholníkového, tak hexagonálneho tvaru. Po schladení takéhoto systému pozorujeme inklúzie hranatého tvaru.

Počas dlhodobého žihania dislokácie okolo inklúzie začínajú relaxovať, čoho dôsledkom sa začína zvyšovať efektívna energia hrán. Keďže sa počas žihania ďalšie dislokácie nevytvárajú, dochádza ku vytváraniu plôch na miestach, kde boli pôvodne hrany a tým aj ku zaguľacovaniu inklúzie. Počas tuhnutia kryštálu by malo dochádzať k podobnému javu. Avšak systém je v takomto stave počas chladenia kryštálu len krátku dobu a dislokácie spôsobujúce hrany inklúzií nestíhajú zrelaxovať. Majú na to čas až počas dodatočného dlhodobého žihania kryštálu.

Keďže inklúzie po žihaniach zostali na tých istých miestach ako pred žiháním, môžeme skonštatovať, že Vydyanathovo [8] tvrdenie o eliminácii telúrových inklúzií termomigráciou v teplotnom gradiente je nesprávne. Z našich meraní plynie, že inklúzie sa nepohybujú. Pravdepodobnejším procesom eliminácie veľkosti inklúzií sa zdá byť difúzia kadmiových vakancií z inklúzií, pri ktorom sa eliminuje iba veľkosť inklúzií. Malé zvyškové inklúzie pretrvávajú na štruktúrnych defektoch aj napriek dlhodobému žihaniu.

Priepustnosť žiarenia s $\lambda=10\mu\text{m}$ po všetkých žihaniach v parách kadmia stúpila nad 60% (obr. 6.1). Keďže priepustnosť IČ žiarenia stúpila aj po žihaní pri teplote 600°C , a vzhľadom k tomu že sa telúrové inklúzie žiháním zredukovali len minimálne, je možné z výsledkov vyvodiť záver, že nárast priepustnosti IČ žiarenia vzoriek obsahujúcich telúrové inklúzie po žihaní v parách kadmia nezávisí na veľkosti telúrových inklúzií. Zníženie priepustnosti je pravdepodobne zapríčinené absorpciou na voľných nosičov či rozptylom malých precipitátov ktoré v IČ mikroskope nie sú viditeľné. V súčasnej dobe nie je možné rozhodnúť, ktorý z týchto procesov má na veľkosť absorpcie IČ žiarenia výraznejší vplyv.

Kryštalová kvalita zostala vo väčšine vzoriek po žihaniach zachovaná, len po 50-hodinovom žihaní pri teplote 800°C sa kvalita kryštálu mierne zhoršila.



Obr.6.1: Spektrálna závislosť infračerveného žiarenia vzoriek obsahujúcich telúrové inklúzie pred a po žíhaní v parách kadmia, jedna vzorka bola žíhaná v parách telúru. I_0 je intenzita dopadajúceho žiarenia, I je intenzita prechádzajúceho žiarenia.

6.1.2 Vzorky obsahujúce kadmiové inklúzie

Vzorky obsahovali dva druhy kadmiových inklúzií: inklúzie tvaru šesťcípkej hviezdy a inklúzie nepravidelného tvaru. Kadmiové inklúzie hviezdicového tvaru nachádzajúce sa vo vzorkách pred žíhaním boli tvorené z veľkého počtu malých inklúzií s priemerom do $1\mu\text{m}$ (snímka 9.7a). Pri zvýšenej intenzite osvetlenia niektorých hviezdicových inklúzií s priemerom do $20\mu\text{m}$ bolo možné na rozpoznať jadro inklúzie obklopené hviezdicovou korónou tvorenou malými inklúziami s priemerom do $1\mu\text{m}$. Rozhranie medzi korónou a okolitým kryštálom nebolo ostré, menilo sa s intenzitou osvetlenia. Druhý typ inklúzií neobsahoval jadro, inklúzia bola tvorená len veľkým počtom drobných inklúzií sformovaných do zhluku nepravidelného tvaru.

Po žíhaní v parách telúru pri teplote 600°C došlo k eliminácii drobných inklúzií z koróny, na pôvodnom mieste zostalo len jadro nepravidelného tvaru (snímka 9.7b). Jadro od kryštálu oddeľovalo ostré rozhranie. Žíhanie pri tejto teplote nemalo významný vplyv na tvar a veľkosť jadra inklúzie.

Po desaťhodinovom žíhaní pri teplote 650°C v parách telúru zostalo zo stredne veľkých inklúzií s priemerom približne $40\mu\text{m}$ len asymetrické jadro, ktoré so zvyškom

kryštálu delila ostrá hranica. Z veľkej inklúzie s priemerom okolo $100\mu\text{m}$ zachytenej na snímke 9.8a neboli úplne odstránené všetky drobné inklúzie tvoriace korónu a časť malých inklúzií zostala rozmiestnená v okolí jadra (snímka 9.8b). Po ďalšom 50-hodinovom žíhaní pri rovnakej teplote v telúrových parách z okolia jadra veľkej inklúzie zobrazenej na snímke 9.8c oddifundoval aj zvyšok koróny. Jadrá menších inklúzií (s priemerom do $40\mu\text{m}$) sa po druhom žíhaní zaguľatili, jadrá väčších inklúzií (s priemerom nad $40\mu\text{m}$) sa zaguľatili len mierne.

Po 50-hodinovom žíhaní v parách telúru pri teplote 700°C koróna malých (do 10mm) a stredne veľkých (do 40mm) inklúzií úplne zmizla, jadrá inklúzií sa evidentne zaguľatili. Inklúzie pred žíhaním a po ňom sú zachytené na snímkach 9.9a a 9.9b.

Po 20-hodinovom žíhaní pri 700°C v parách telúru došlo vo vzorke obsahujúcej veľké kadmiové inklúzie s priemerom do $100\mu\text{m}$ k odstráneniu koróny kadmiových inklúzií. Tvar a veľkosť inklúzie pred a po žíhaní je zachytený na snímkach 9.10a a 9.10b. Súčasne s elimináciou koróny inklúzií sa v celej vzorke vytvorila slabo viditeľná sieť malých telúrových precipitátov s priemerom približne 1mm (zachytená na snímke 9.10c) pravdepodobne lokalizovaných na sieti dislokácií ktorá bola v kryštále prítomná už pred žíhaním. Vzorka bola následne znovu žíhaná, tentokrát v parách kadmia pri teplote 700°C po dobu desať hodín. Po tomto žíhaní nedošlo k žiadnej zmene v tvare a veľkosti jadier kadmiových inklúzií (snímka 9.10d). Veľkosť precipitátov lokalizovaných na dislokačnej sieti sa po žíhaní v parách kadmia mierne zmenšila (snímka 9.10e).

Z veľkých kadmiových inklúzií (snímka 9.11a) bola 50-hodinovým žíhaním v parách telúru pri teplote 750°C úplne odstránená koróna. Jadro sa po žíhaní značne zaguľatilo (snímka 9.11b) a vo vzorke sa vytvorila sieť slabo viditeľných telúrových precipitátov (snímka 9.11c) podobne ako po žíhaní pri teplote 700°C .

Po 24-hodinovom žíhaní pri teplote 850°C v parách telúru bol vo vzorke pozorovaný vznik výrazne viditeľnej siete telúrových precipitátov zachytenej na snímke 9.12.

Jedna vzorka obsahujúca kadmiové inklúzie bola žíhaná v parách kadmia pri teplote 900°C po dobu 24 hodín. Po žíhaní zostalo z inklúzie jasne viditeľné asymetrické jadro, došlo k čiastočnej redukcii koróny inklúzie (snímka 9.13).

Dislokácia prítomná v kryštále pred začiatkom precipitácie vytvára okolo seba napäťové pole kompenzujúce povrchové napätie vznikajúceho precipitátu a tým aj jeho povrchovú energiu. To spôsobí, že kadmiové vakancie začnú prednostne precipitovať na sieti dislokácií. Precipitáty viditeľné v IČ mikroskope vo vzorkách po žíhaniach pri teplotách nad 700°C mali rozmer približne $1\mu\text{m}$, čo je minimálne o jeden rád viac, než numericky

predpovedal Rudolph [13]. Výsledky našich experimentov ukazujú, že vznik siete precipitátov umožňuje zviditeľnenie dislokačnej siete v kryštále.

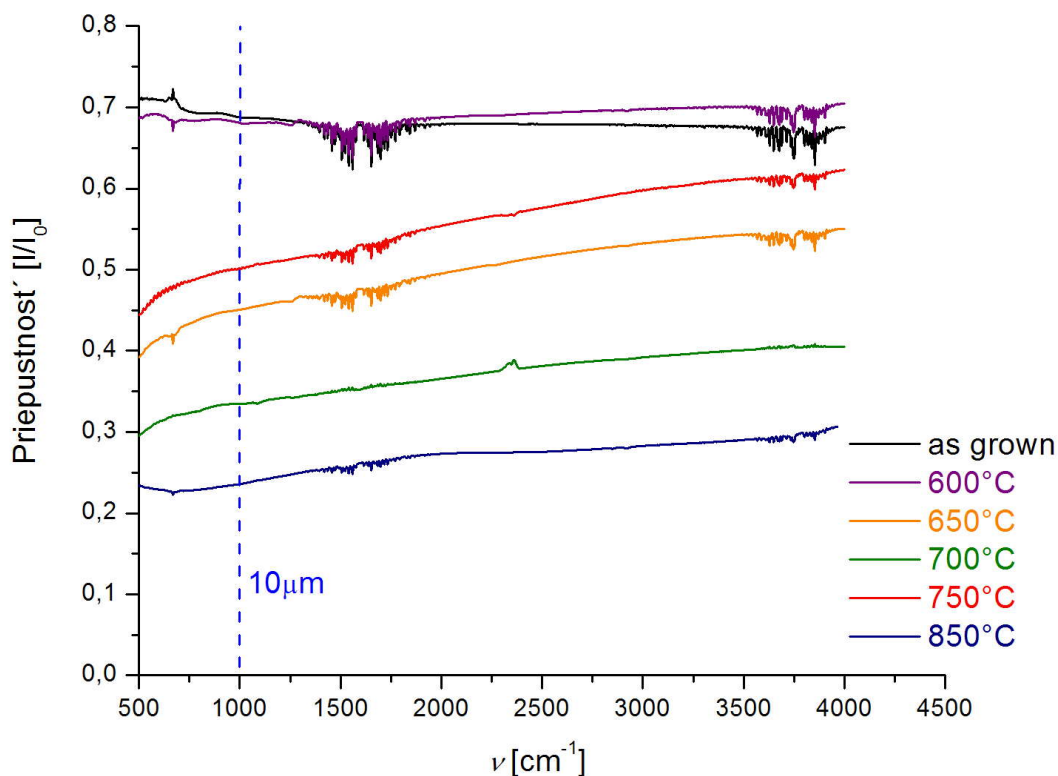
Pri všetkých žihaniach vzoriek v parách telúru bol do ampule pridaný (CdZn)Te vo forme prášku, ktorý zvyšoval tlak v ampuli a znižoval sublimáciu vzoriek. Zníženie sublimácie vzoriek bolo taktiež kontrolované aj zvýšením tlaku nasýtených pár zvýšením teploty v najchladnejšej časti ampule. Aj napriek pridanému prášku a zvýšeniu tlaku pár telúru však dochádzalo ku sublimácii vzoriek. Najčastejšie odsublikovali po žíhaní v parách telúru hrany vzoriek.

Po všetkých žihaniach okrem žihania pri teplote 600°C bol nameraný pokles priepustnosti IČ žiarenia. Hodnoty priepustnosti vzoriek pred a po žíhaní sú vykreslené v obr.6.2. Približne je možné skonštatovať, že so stúpajúcou teplotou a rastúcim časom žihania bol zistený rýchlejší pokles priepustnosti IČ žiarenia vzorkami (výnimku z tohto pravidla predstavuje žíhanie pri teplote 750°C).

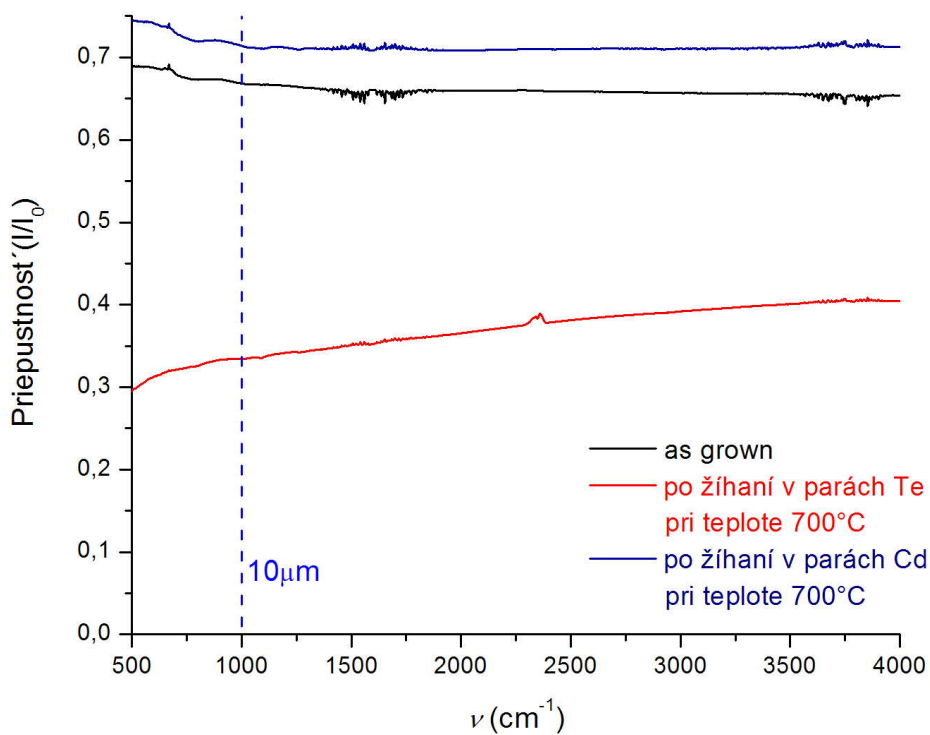
Priepustnosť IČ žiarenia vzorky obsahujúcej kadmiové inklúzie pred žíhaním, po žíhaní v parách telúru a po ďalšom žíhaní v parách kadmia je zobrazená v obr. 6.3. Počiatočná výborná priepustnosť vzorky sa žíhaním v parách telúru výrazne zhoršila. Došlo ku zníženiu veľkosti kadmiových inklúzií a zároveň ku zníženiu priepustnosti IČ žiarenia. Po opätovnom žíhaní v parách kadmia sa hodnota priepustnosti IČ žiarenia s $\lambda=10\mu\text{m}$ zvýšila nad 60%.

Po žihaniach v parách telúru došlo ku zmenšeniu veľkosti kadmiových inklúzií a zároveň ku zníženiu priepustnosti IČ žiarenia. Na základe týchto výsledkov je možné usúdiť, že veľkosť IČ priepustnosti súvisí viac s koncentráciou voľných nosičov resp. rozptylom žiarenia na malých precipitátoch nepozorovateľných v IČ mikroskope, než absorpciou žiarenia v inklúziách.

Dobrá kryštalová kvalita zostala vo všetkých vzorkách po žihaniach v parách telúru zachovaná.



Obr. 6.2: Spektrálna závislosť infračerveného žiarenia vzoriek pred a po žíhaní v parách telúru. I_0 je intenzita dopadajúceho žiarenia, I je intenzita prechádzajúceho žiarenia materiálom.



Obr. 6.3: Spektrálna závislosť infračerveného žiarenia vzorky najprv žíhanej v parách telúru a následne v parách kadmia. I_0 je intenzita dopadajúceho žiarenia, I je intenzita prechádzajúceho žiarenia materiálom.

6.1.3 Typ vodivosti a koncentrácia nosičov

Vplyv žihania na elektrické vlastnosti bol skúmaný na vzorkách s telúrovými inklúziami. Všetky „as-grown“ vzorky boli p-tybovej vodivosti s koncentráciou dier približne $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Typ vodivosti vzoriek pred žiháním je daný ako prítomnosťou kadmiových vakancií ktoré sa chovajú ako divalentný akceptor, tak cudzích akceptorov v kryštále. Ako je možné vidieť v tabuľke 2, na vzorkách z rôznych častí kryštálu boli po žihaniach v parách kadmia pri porovnateľných podmienkach žihania namerané rôzne hodnoty typu vodivosti a koncentrácie nosičov. Pri žihaní v parách kadmia dochádza k prenikaniu kadmiových intersticiálov do vzorky, tieto rekombinujú s kadmiovými vakanciami a súčasne kompenzujú cudzie akceptory. Výsledný typ vodivosti a koncentrácie nosičov je určený predovšetkým pomerom koncentrácie cudzích akceptorov a koncentrácie kadmiových intersticiálov.

V tabuľkách 2 a 3 sú uvedené podmienky jednotlivých žihaní, hodnota priepustnosti IČ žiarenia a pološírka XRC píku. V tabuľke 2 sú navyše uvedené aj typ a koncentrácia nosičov vo vzorkách.

Tab.2:

Podmienky žihania a vlastnosti vzoriek obsahujúcich telúrové inklúzie po žihaní v parách kadmia a telúru.

Teplota vzorky/Cd(Te) (°C)	Doba žihania (hodiny)	Tlak v ampule (typ,atm.)	Koncentrácia nosičov (cm^{-3})	IČ priepustnosť žiarenia s $\lambda=10\mu\text{m}$ (%)
As grown	-	-	$P=1.1 \times 10^{16}$	~ 10-20
600/500	24	Cd; $1,7 \times 10^{-2}$	$N=1,3 \times 10^{15}$	40
600/455	50	Cd; $6,5 \times 10^{-3}$	$P=1,0 \times 10^{15}$	>60
660/570	12	Cd; $6,5 \times 10^{-2}$	$P=7,3 \times 10^{14}$	>60
700/670	21	Cd; $3,2 \times 10^{-1}$	$N=4,2 \times 10^{15}$	>60
700/560	24	Cd; $5,3 \times 10^{-2}$	$P=8,6 \times 10^{14}$	>60
800/630	12	Cd; $1,6 \times 10^{-1}$	$N=1,4 \times 10^{14}$	~ 50
800/720	50	Cd; $5,8 \times 10^{-1}$	$P=3,7 \times 10^{13}$	>60
810/750	50	Cd; $8,7 \times 10^{-1}$	-	> 60
700/590	20	!!Te; $5,9 \times 10^{-3}$	$P=4.9 \times 10^{14}$	> 60

Tab.3:

Podmienky žihania a vlastnosti vzoriek obsahujúcich kadmiové inklúzie po žihaní v parách telúru a kadmia.

Vzorka	Teplota vzorky/Cd(Te) (°C)	Doba žihania (hodiny)	Tlak v ampule (typ;atm.)	Priepustnosť IČ žiarenia s $\lambda=10\mu\text{m}$ (%)
E5A10CA	As grown	-	-	> 65
E5A10CA	600/520	20	Te; $1,5 \times 10^{-3}$	~ 65
E5A10IC	650/550	10	Te; 3×10^{-3}	~ 45
	650/530	50	Te; 2×10^{-3}	~ 35
E5A10DA	700/590	20	Te; 6×10^{-3}	~ 35
	700/600	10	!!Cd; 1×10^{-3}	> 60
E5A10DB	750/635	10	Te; $1,2 \times 10^{-2}$	55
E5A10GA	750/700	50	Te; $3,8 \times 10^{-2}$	~ 35
E5A10A	850/780	24	Te; $6,3 \times 10^{-2}$	~ 20

7. Zhrnutie a záver

Účelom tejto práce bolo detailné preskúmanie vplyvu žihania na morfológiu a koncentráciu inklúzií v (CdZn)Te. Boli skúmané dva druhy materiálu monokryštálu (CdZn)Te. Jeden obsahujúci telúrové inklúzie, druhý kadmiové. Pred žiháním boli zmerané elektrické a optické vlastnosti jednotlivých vzoriek, ako aj overená kryštalová kvalita. Vo vzorkách boli infračervenou mikroskopiou presne určené pozície jednotlivých inklúzií, nasnímaný ich tvar a veľkosť. Vzorky boli systematicky žihané pri rôznych teplotách a dobách žihania. Po žihaní boli vo vzorkách pomocou IČ mikroskopu nájdené rovnaké miesta ako pred žiháním. Boli zmerané zmeny optických a elektrických vlastností vzoriek, rovnako aj ich kryštalová kvalita po žihaní.

Vzorky s nadbytkom telúru obsahovali dva druhy telúrových inklúzií: väčšie (~10 μ m), trojuholníkového tvaru náhodne rozmiestnené v kryštále a menšie (~1 μ m), usporiadané do geometrických útvarov. Väčšie inklúzie boli efektívne eliminované žiháním v parách kadmia pri teplote vyššej než 660°C, menšie neboli odstránené ani po 50-hodinovom žihaní pri teplote 800°C, len sa čiastočne zmenšili. Transmisia IČ žiarenia po takmer všetkých žihaniach v parách kadmia stúpila z pôvodných 20% na hodnoty prevyšujúce 60%. Typ a koncentrácia nosičov vo vzorkách pred a po žihaní vykazovali pre vzorky z rôznych častí kryštálu po podobných žihaniach rôzne hodnoty. Po žihaní vzoriek s telúrovými inklúziami v parách telúru došlo ku zmene tvaru trojuholníkových inklúzií na hexagonálny až kruhový tvar.

Vzorky s nadbytkom kadmia obsahovali dva druhy kadmiových inklúzií: inklúzie v tvare šesťcípej hviezdy s veľkosťou až do 120 μ m a inklúzie nepravidelného tvaru s priemerom ~40 μ m. Prvý druh inklúzií pri zvýšení intenzity osvetlenia IČ mikroskopu vykazoval zloženie z dvoch častí: z jadra nepravidelného tvaru a koróny tvorenej veľkým počtom malých inklúzií. Žihanie v parách telúru pri 600 až 700°C stupňoch dokázalo odstrániť korónu inklúzie. S rastúcou teplotou a s predlžovaním doby žihania bola pozorovaná rýchlejšia eliminácia koróny inklúzií. Asymetrické jadro kadmiovej inklúzie zostalo nezmenené po žihaniach pri teplotách do 650°C. Nad touto teplotou sa jadro po odstávaní koróny začalo zaguľacovať. So zvyšujúcou sa teplotou a dobou žihania bol tento efekt výraznejší. Jadrá kadmiových inklúzií neboli zo vzorky odstránené ani po 50-hodinovom žihaní pri teplote 750°C. Po žihaní vzoriek pri teplotách vyšších než 700°C začala v materiále vznikať sieť telúrových precipitátov. Dobrá priepustnosť infračerveného žiarenia (nad 60%) vo vzorkách s nadbytkom kadmia bola výrazne znížená žiháním v parách telúru. Približne by bolo možné tvrdiť, že čím bolo žihanie uskutočnené pri vyššej teplote a dlhšiu dobu tým bola

priepustnosť vzorky v IČ oblasti nižšia. Opätovným žiňaním v parách kadmia sa priepustnosť zvýšila.

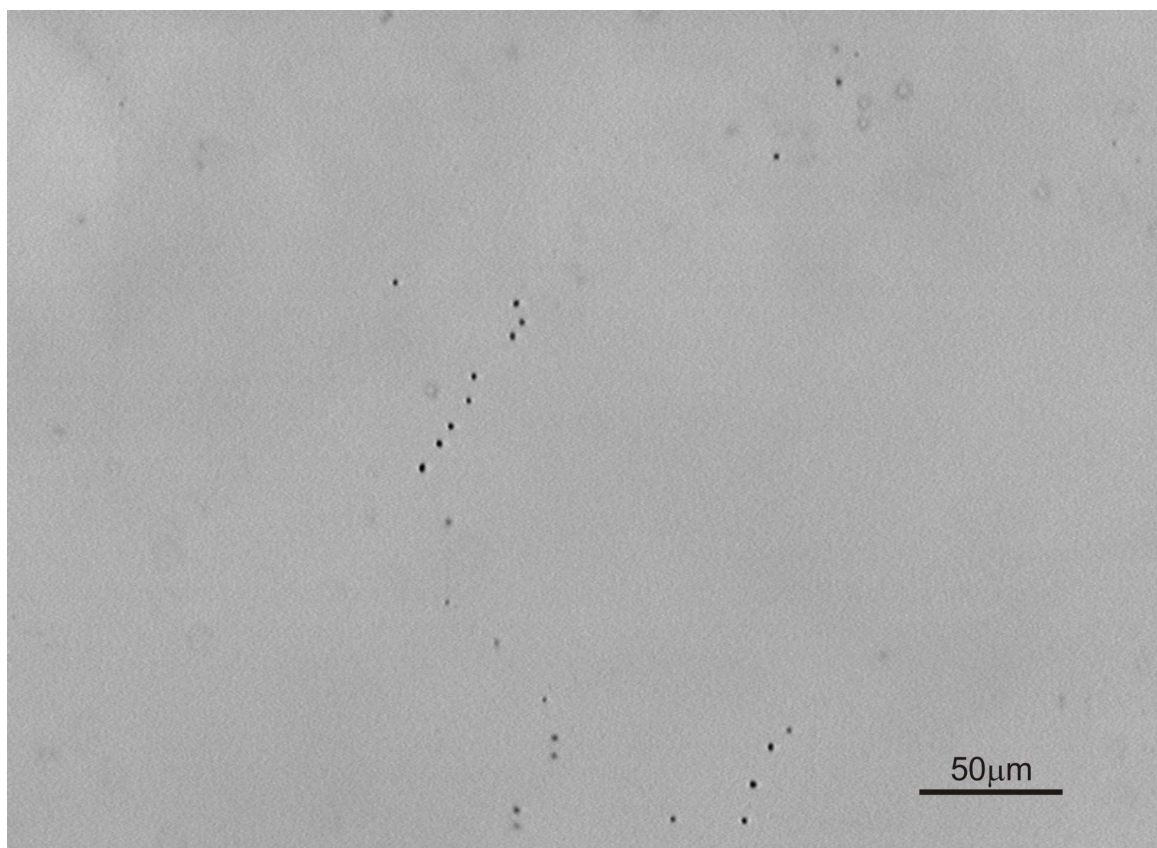
Získané výsledky môžu pomôcť pri ďalšom detailnom skúmaní kryštálových defektov v (CdZn)Te. Z nameraných údajov je možné usúdiť, že dochádza k podstatnej redukcii inklúzií po žiňaní v teplotnom intervale 600-800°C, avšak toto žiňanie nie je postačujúce k ich úplnej eliminácii.

8. Zoznam použitej literatúry

- [1] P.Capper (2004); *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*; WILEY
- [2] internetová encyklopédia: <http://en.wikipedia.org/wiki>
- [3] J. Franc et al. (2000), *Determination of energy gap in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Te}$ ($x \approx 0-0.06$)*, *Semicond. Sci. Technol.* 15, 561
- [4] P.Capper (1994); *Properties of narrow Gap Cadmium-based Compounds*; INSPEC
- [5] J.J.Kenedy, P.M.Amirtharaj, P.R.Boyd, S.B.Qadri, R.C.Dobbyn and G.G.Long (1988) *J.Cryst.Growth* 86, 93.
- [6] Biao Li, J.Zhu, X.Zhang, J.Chu (1997); *Effect of annealing on near-stoichiometric and non-stoichiometric $(\text{CdZn})\text{Te}$* ; *J.Cryst.Growth* 181, 204.
- [7] M. C. Di Stefano, E. Heredia, U. Gilabert, A. B. Trigubó (2004); *Properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epitaxial films grown on $(211)\text{CdTe}$ and $(211)(\text{CdZn})\text{Te}$* ; *Cryst. Res. Technol.* 39, 881
- [8] H.R.Vydyanath, J.Ellsworth, B.Dean, C.J.Johnson, G.T.Neugebauer, J.Sepich, P.K.Liao (1992); *Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and $(\text{CdZn})\text{Te}$ crystals* *J.Vac.Sci.Technol.* B10(4), 1476
- [9] P.Kratochvíl, P.Lukáč, B.Sprušil (1984); *Úvod do fyziky kovů I.*; SNTL
- [10] J.H. Greenberg (2003); *P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the $(\text{CdZn})\text{Te}$ system*; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 47, 196
- [11] <http://www.asminternational.org>: Cadmium-Tellurium Binary Diagram (1990 Sharma R.C.)
- [12] R.Fang, R.F.Brebrick (1996); *Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurements*; *J.Phys.Chem.Solids* 57 4,443
- [13] P. Rudolph (2003); *Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystal*, *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 7-8, 542-554
- [14] P. Rudolph, M.Neubert and M.Mühlberg (1993); *Defects in CdTe Bridgman monocrystals caused by nonstoichiometric growth conditions*; *Journal of crystal growth* 128, 582
- [15] R.Grill, A.Zappettini (2004); *Point defects and diffusion in cadmium telluride*; *Prog.Cryst.Growth.Char.Mat.* 48/49, 209
- [16] H.G.Brion, C.Mewes, I.Hahn, U.Schäufele (1993); *Infrared contrast of inclusion in CdTe*; *Journal of Crystal Growth* 144, 281
- [17] J. Shen, D.K.Aidun, L.Regel and W.R.Wilcox (1993); *Characterization of precipitates in CdTe and $(\text{CdZn})\text{Te}$ grown by vertical Bridgman-Stockbarger technique*; *Jour.Cryst.Growth* 132, 250
- [18] P.Rudolph, A.Engel, I.Schentke, A.Grochocki (1995); *Distribution and genesis of Inclusion in CdTe and $(\text{CdZn})\text{Te}$ single crystal grown by the Bridgman method and by the Travelling heater method*; *Jour.Cryst.Growth* 147, 297
- [19] J. Shen, D.K.Aidun, L.Regel and W.R.Wilcox (1993); *Effect of thermal annealing on the microstructure of CdTe and $(\text{CdZn})\text{Te}$ crystals*; *Mat.Sci.Engineer.* B16, 182
- [20] Li B.; Zhu J.; Zhang X.; Chu J. (1997); *Effect of annealing on near-stoichiometric and non-stoichiometric $(\text{CdZn})\text{Te}$ wafers*; *Journal of Crystal Growth* 181, 204
- [21] R. Triboulet, A. Aoudia, and A. Lusson, *J. Electron. Mater.* 24, 1061 (1995)
- [22] S.H.Shin et al. (1983); *Characterization of Te precipitates in CdTe crystals*; *Applied Physics Letters* 43
- [23] K.Nkagawa, K.Maeda, S.Takeuchi (1979); *Appl. Phys. Lett.* 34,574
- [24] E.A.Patten et al (1991); *HgZnTe for very long wavelength infrared applications*; *J.Vac.Sci.Technol.* 9, 1746

- [25] M. A. Berding (1999); *Annealing conditions for intrinsic CdTe*; Applied Physics Letters 74, 552
- [26] W.J.Kim et al. (1990); *Effect of Cd-annealing on the IR transmittance of CdTe wafers grown by the Bridgman method*; Jour. of Cryst. Growth 104, 677
- [27] B. Yang, Y. Ishikawa, Y. Doumae, T. Miki, T. Ohyama and M. Isshiki (1997); *Growth and characterization of high purity CdTe single crystals*; Journal of Crystal Growth 172,370
- [28] manuál ku kamere: Pulnix – high resolution CCD camera
- [29] A.Koyama, A.Hichiwa, R.Hirano (1999); *Recent progress in (CdZn)Te crystals*; J. Electron. Matter. 28,683
- [30] skriptá J.Franc, P.Höschl (2005); *Fyzika polovodičů pro optoelektroniku I.*
- [31] H.Frank (1990); *Fyzika a technika polovodičů*; SNTL
- [32] J. Franc et al. (2001); *The influence of growth conditions on the quality of (CdZn)Te single crystal*; Semicond.Sci.Technol. 16, 514
- [33] <http://electron.mit.edu>
- [34] P. Hlídaek (2004); *Infračervená spektroskopie (materiál k praktiku)*

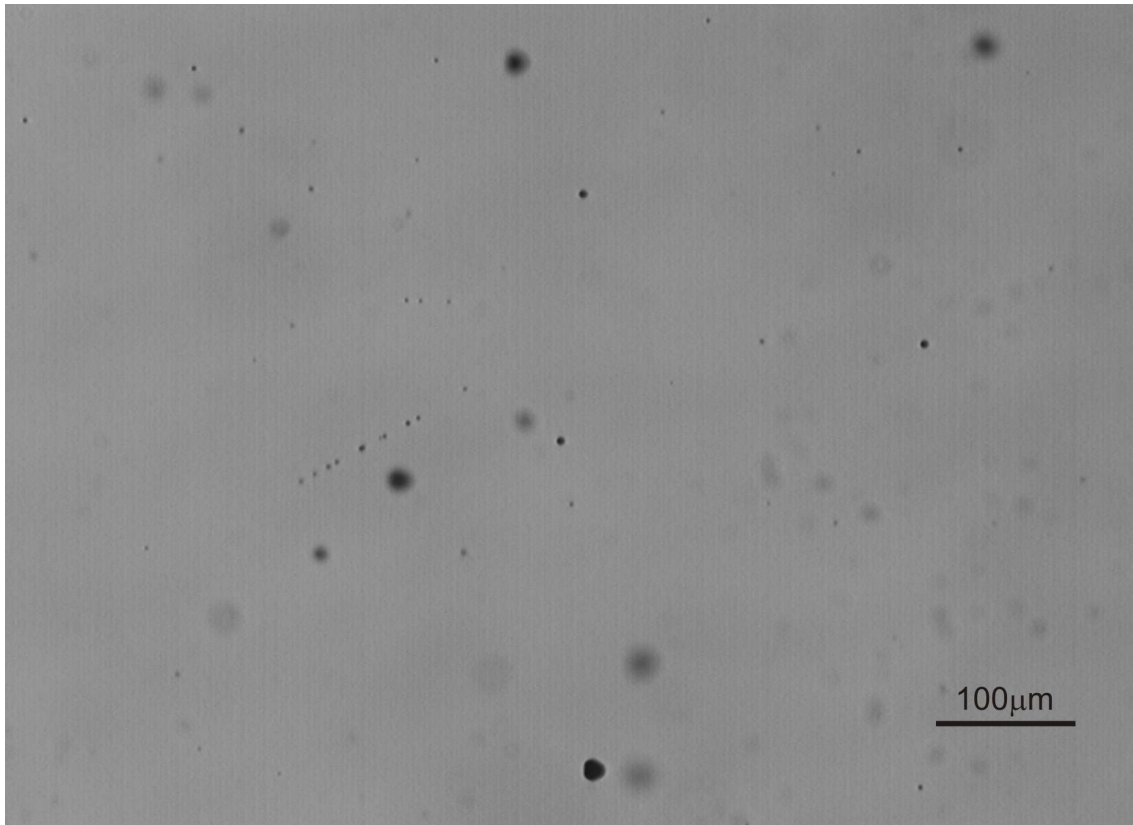
9. Snímky z infračerveného mikroskopu



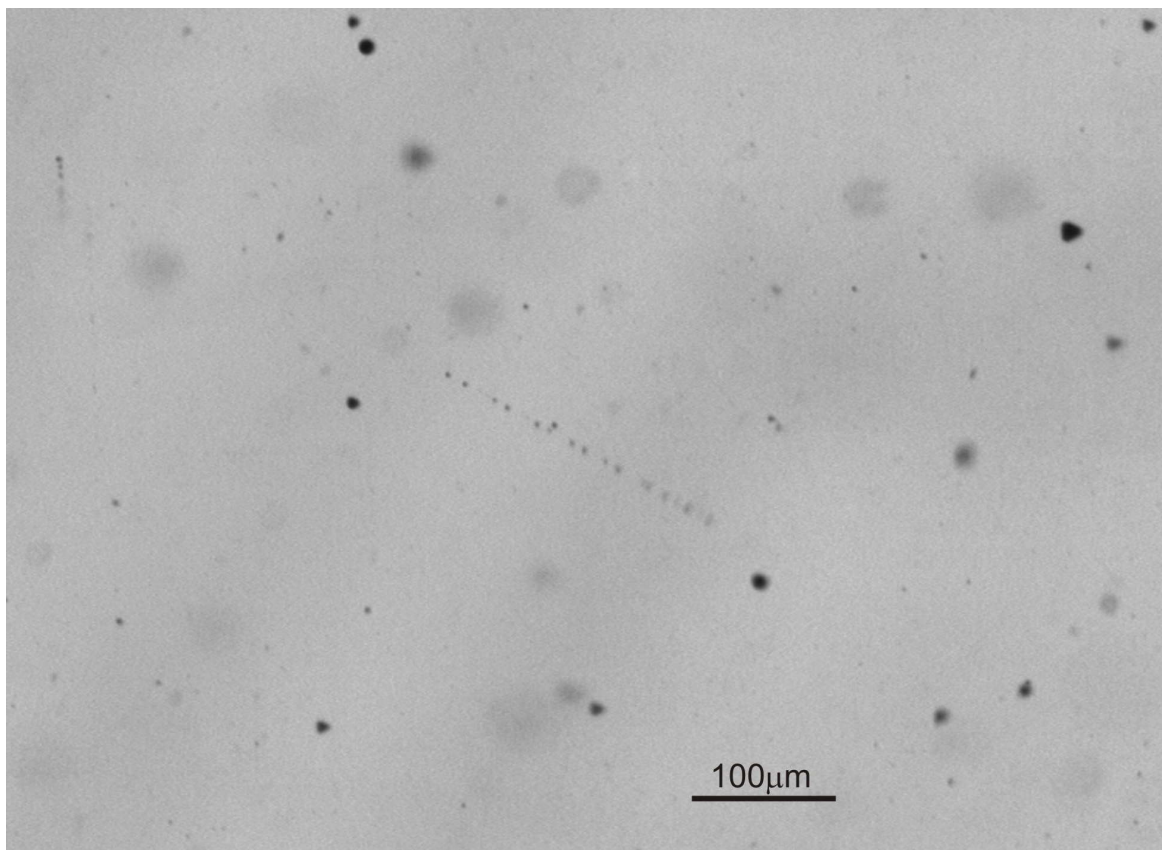
Snímka 9.1a: Snímka telúrových inklúzií pred žíhaním v parách kadmia pri teplote 600°C



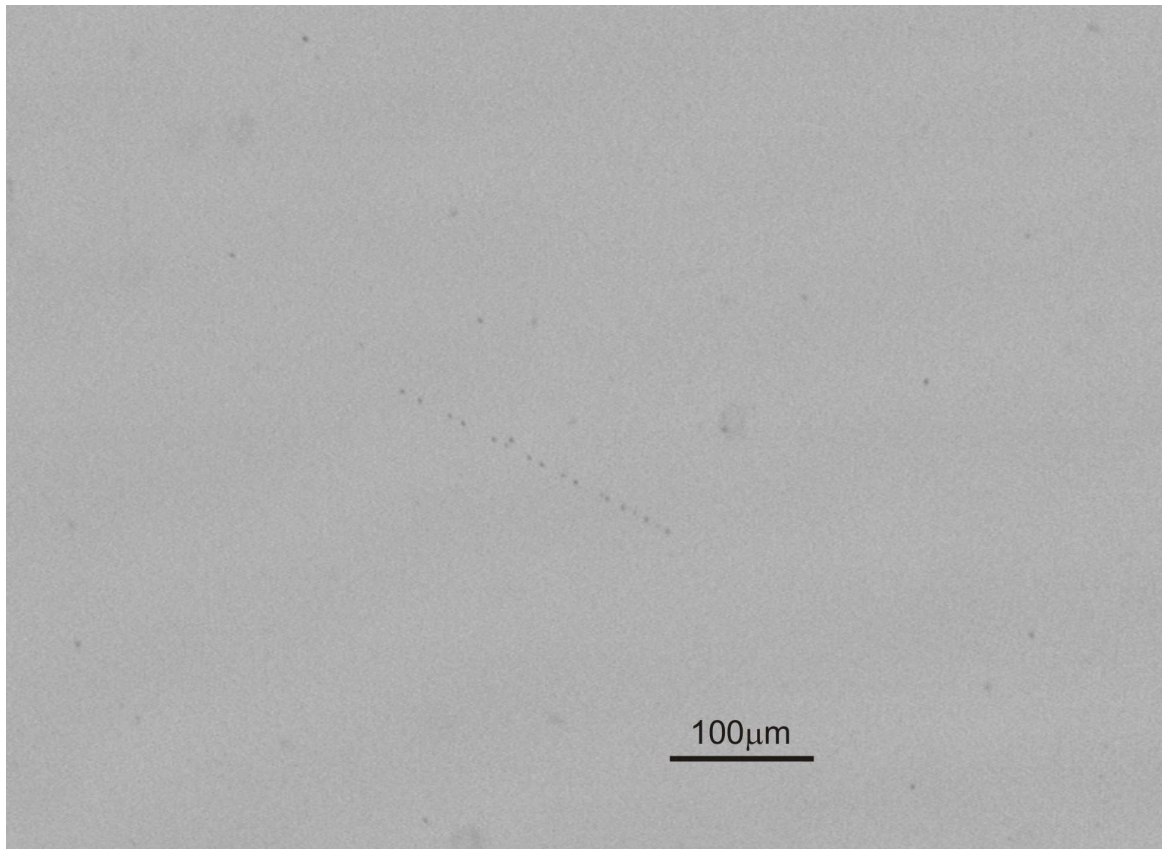
Snímka 9.1b: Snímka telúrových inklúzií po žíhaní v parách kadmia pri teplote 600°C po dobu 24 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 500°C.



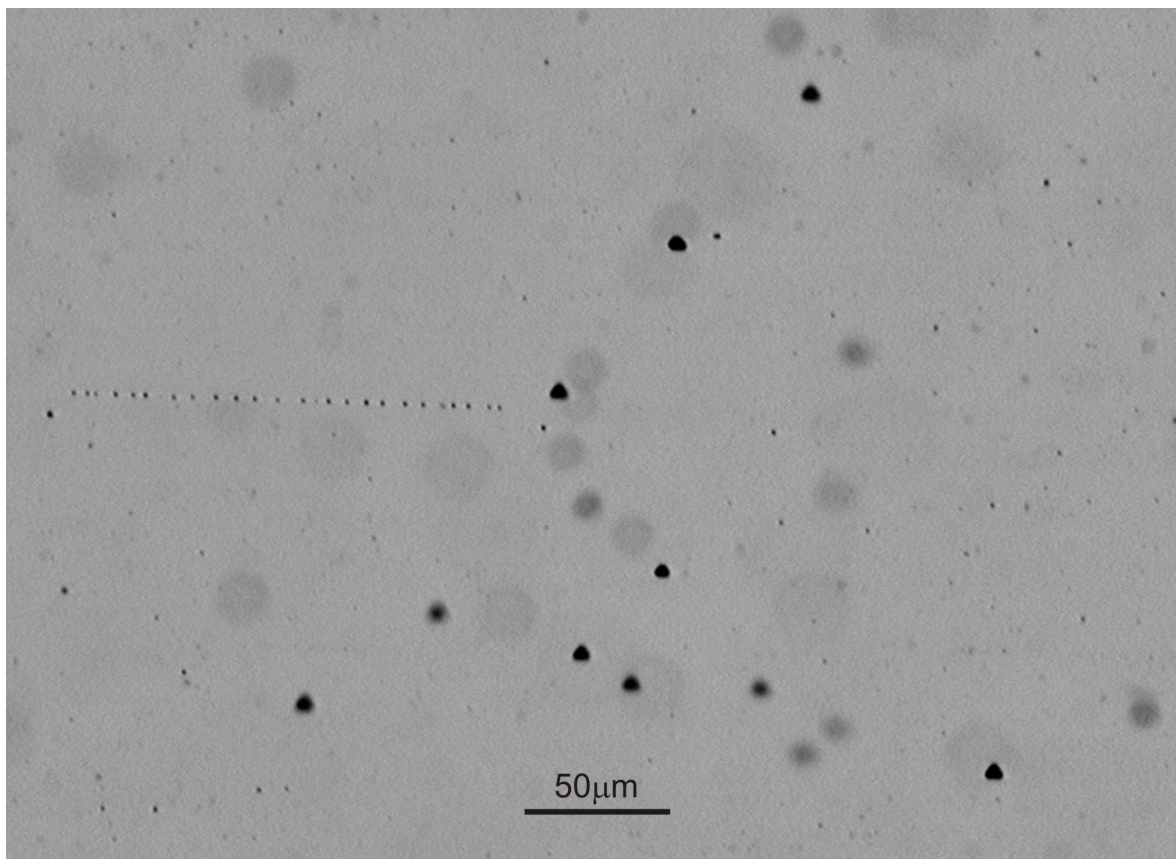
Snímka 9.1c: Snímka telúrových inklúzií po žíhaní v parách kadmia pri teplote 600°C po dobu 24 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 500°C.



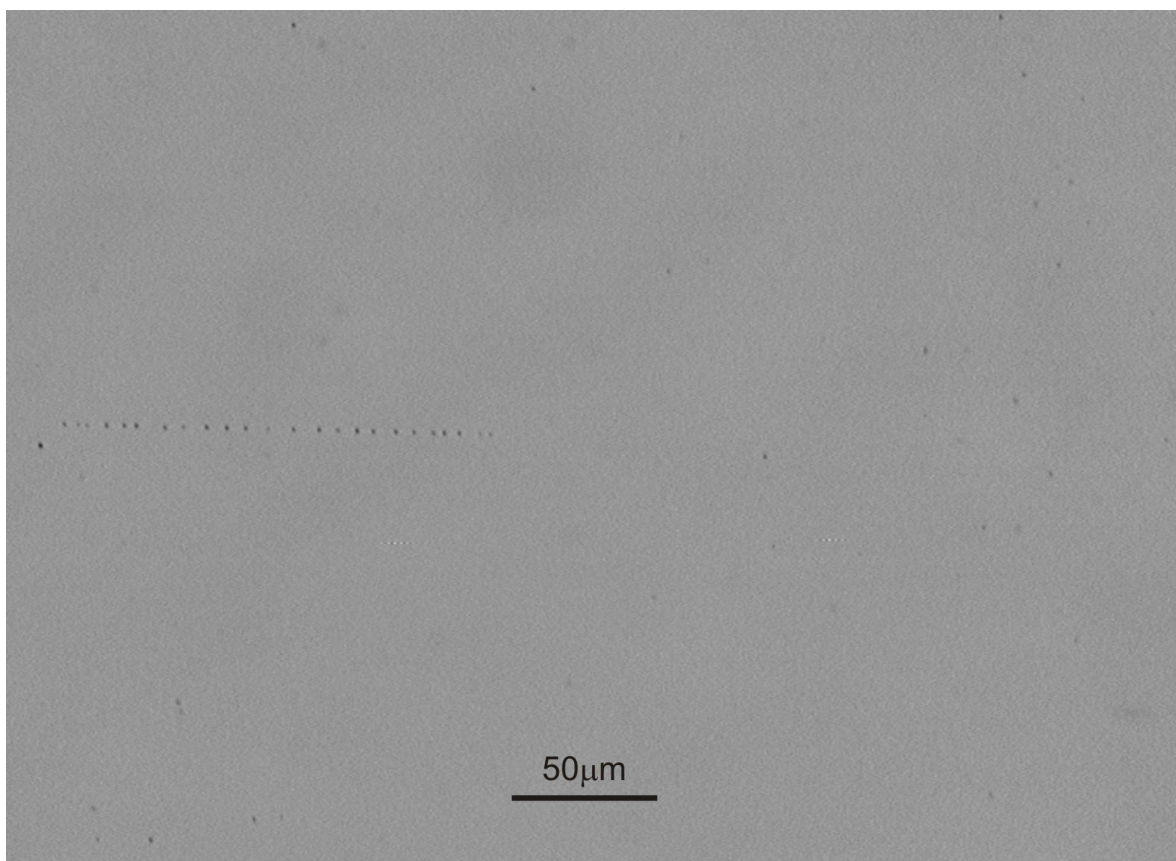
Snímka 9.2a: Snímka telúrových inklúzií pred žíhaním v parách kadmia pri teplote 650°C. V strede snímky sú zachytené menšie inklúzie usporiadané do geometrického útvaru – retiazku. Okolo sú rozmiestnené väčšie inklúzie náhodne usporiadané v kryštále.



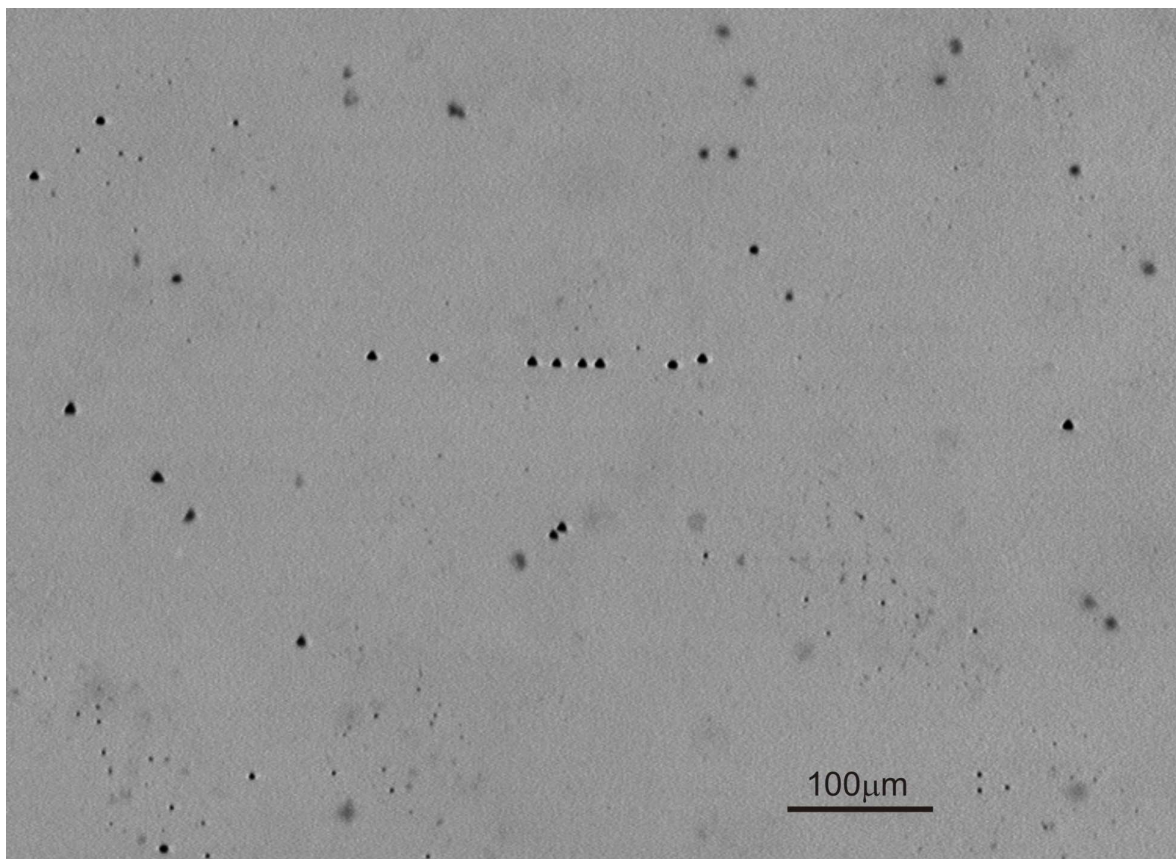
Snímka 9.2b: Snímka telúrových inklúzií po žíhaní v parách kadmia pri teplote 660°C po dobu 12 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 570°C. Veľkosť väčších inklúzií sa výrazne zmenšila, mierne sa zmenšila i veľkosť telúrových inklúzií usporiadaných do retiazku.



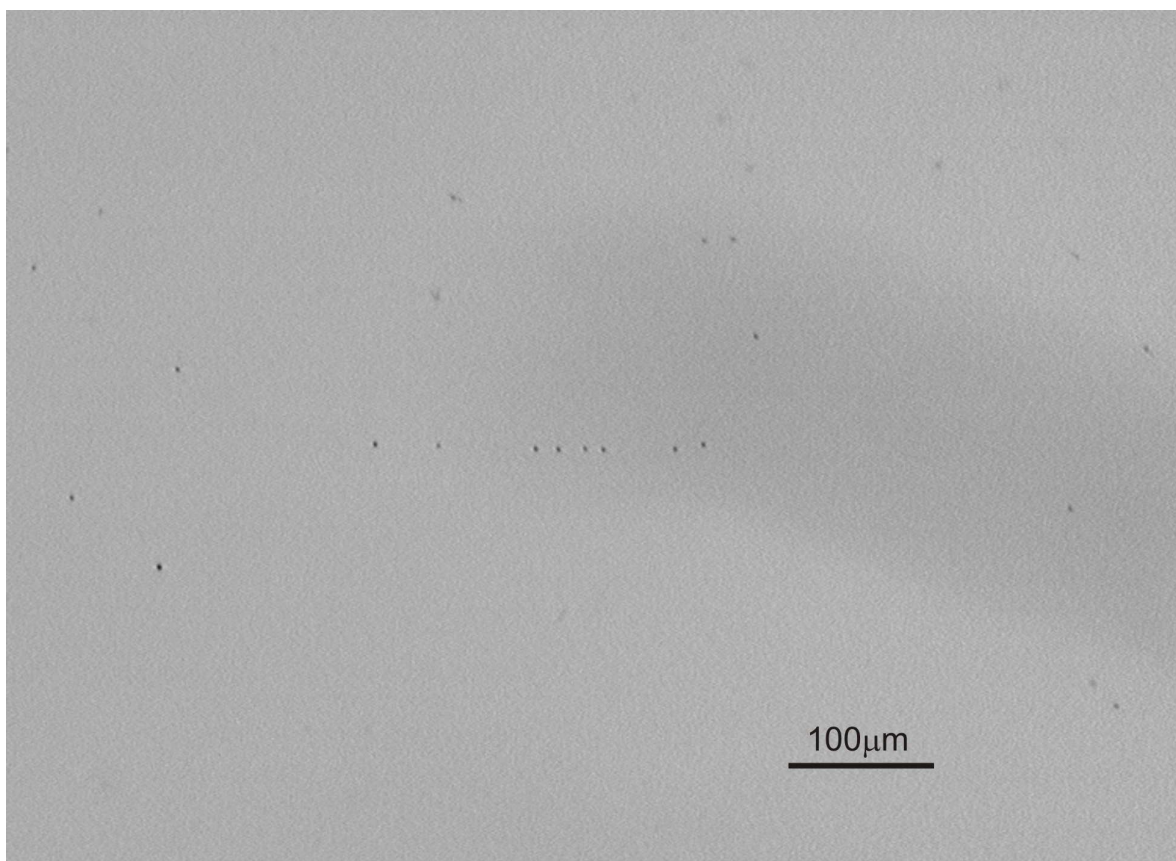
Snímka 9.3a: Snímka telúrových inklúzií pred žihaním v parách kadmia pri teplote 700°C. Na ľavej strane snímky sú zachytené menšie inklúzie usporiadané do geometrického útvaru – retiazku. V pravej časti sa nachádzajú väčšie inklúzie náhodne rozmiestnené v kryštále.



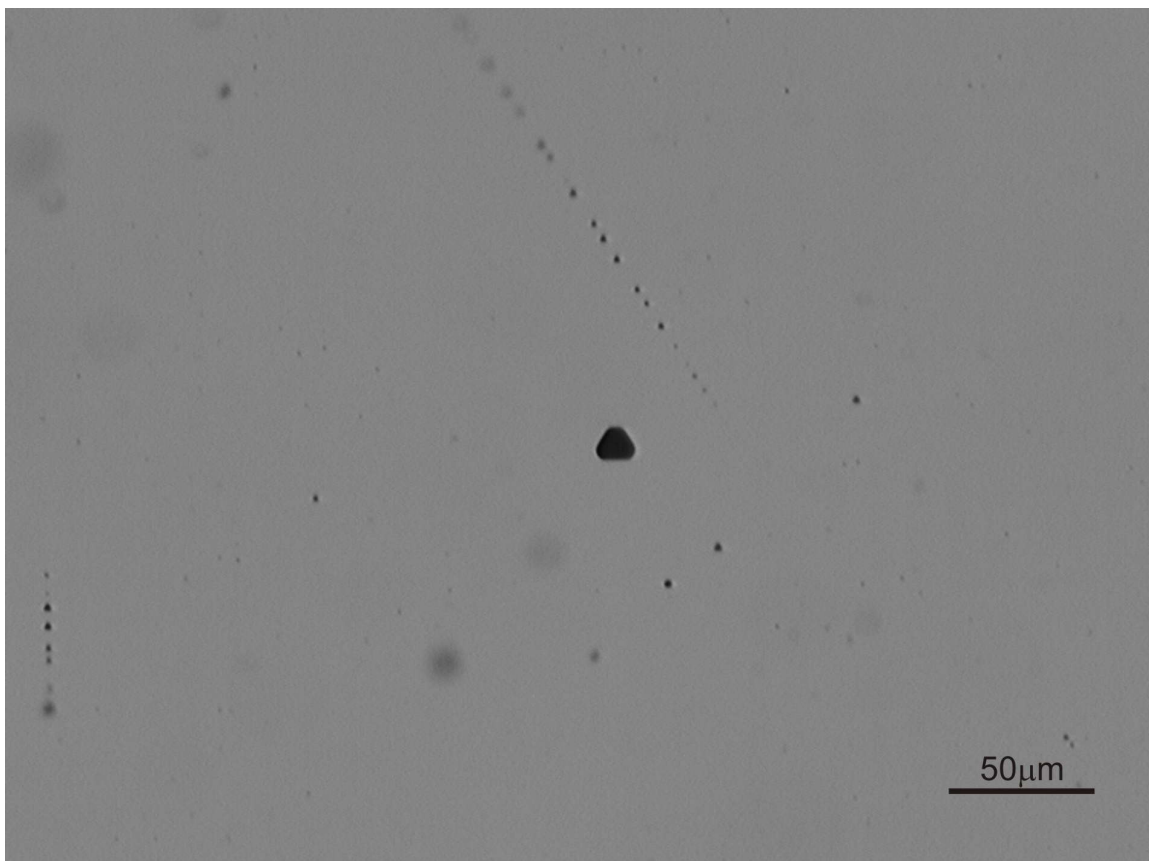
Snímka 9.3b: Snímka telúrových inklúzií po žihaní v parách kadmia pri teplote 700°C po dobu 24 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 560°C. Veľkosť väčších inklúzií sa výrazne zmenšila, mierne sa zmenšila i veľkosť telúrových inklúzií usporiadaných do retiazku na ľavej strane.



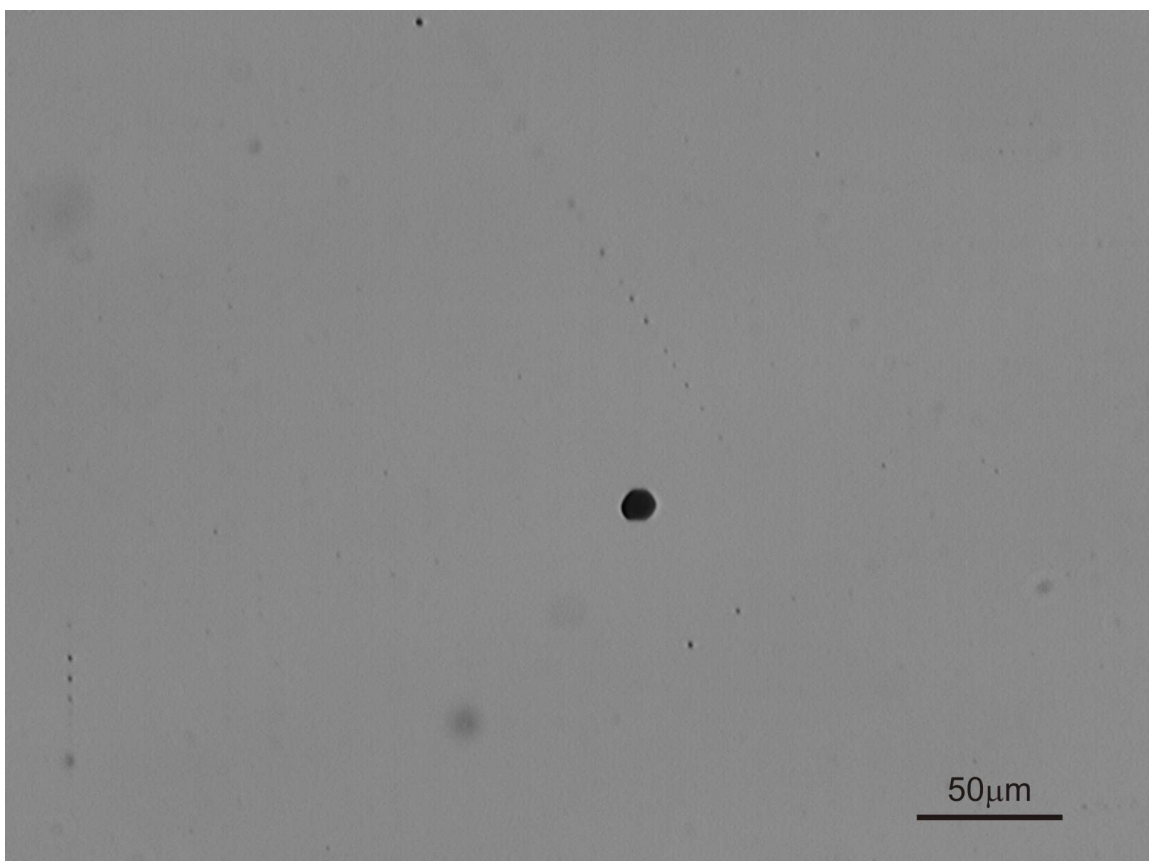
Snímka 9.4a: Snímka telúrových inklúzií pred žíhaním v parách kadmia pri teplote 800°C. V strede snímky sú zachytené inklúzie usporiadané do geometrického útvaru – retiazku. Okolo sú inklúzie náhodne rozmiestnené v kryštále.



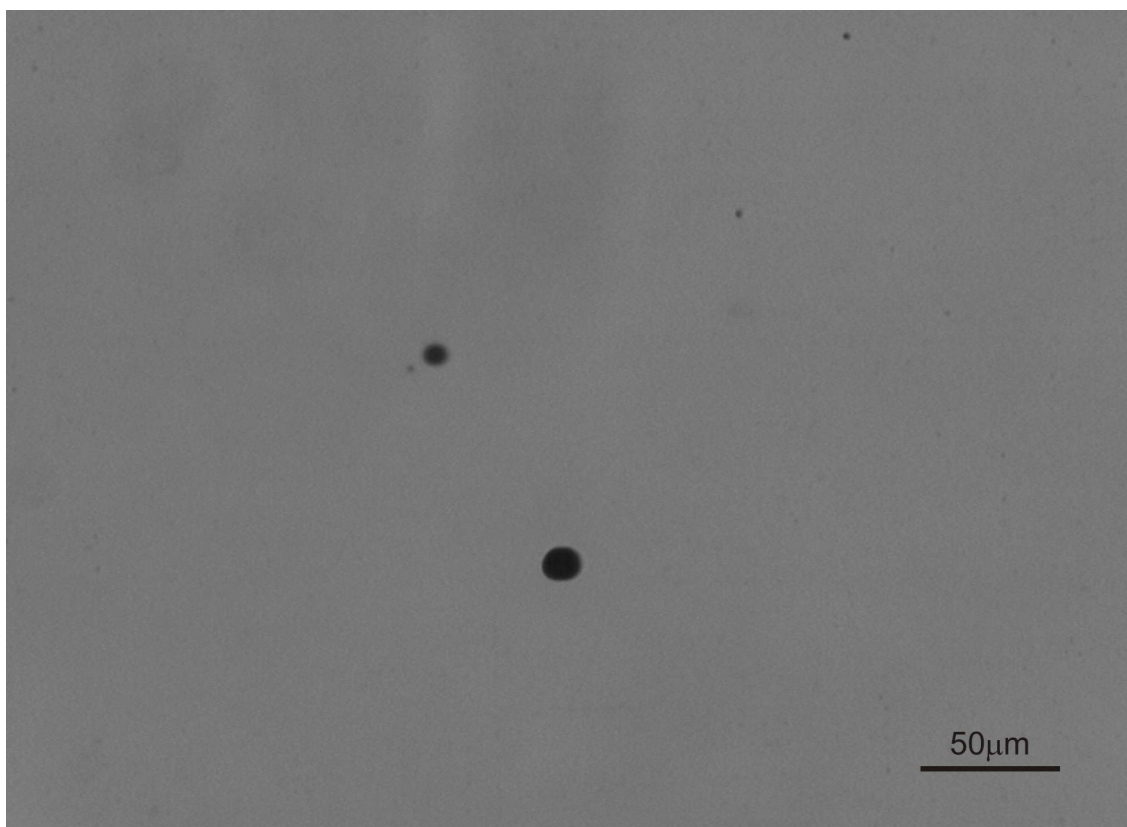
Snímka 9.4b: Snímka telúrových inklúzií po žíhaní v parách kadmia pri teplote 800°C po dobu 12 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 630°C. Veľkosť inklúzií náhodne usporiadaných v kryštále sa výrazne zmenšila, mierne sa zmenšila i veľkosť inklúzií usporiadaných do retiazku v strede snímky.



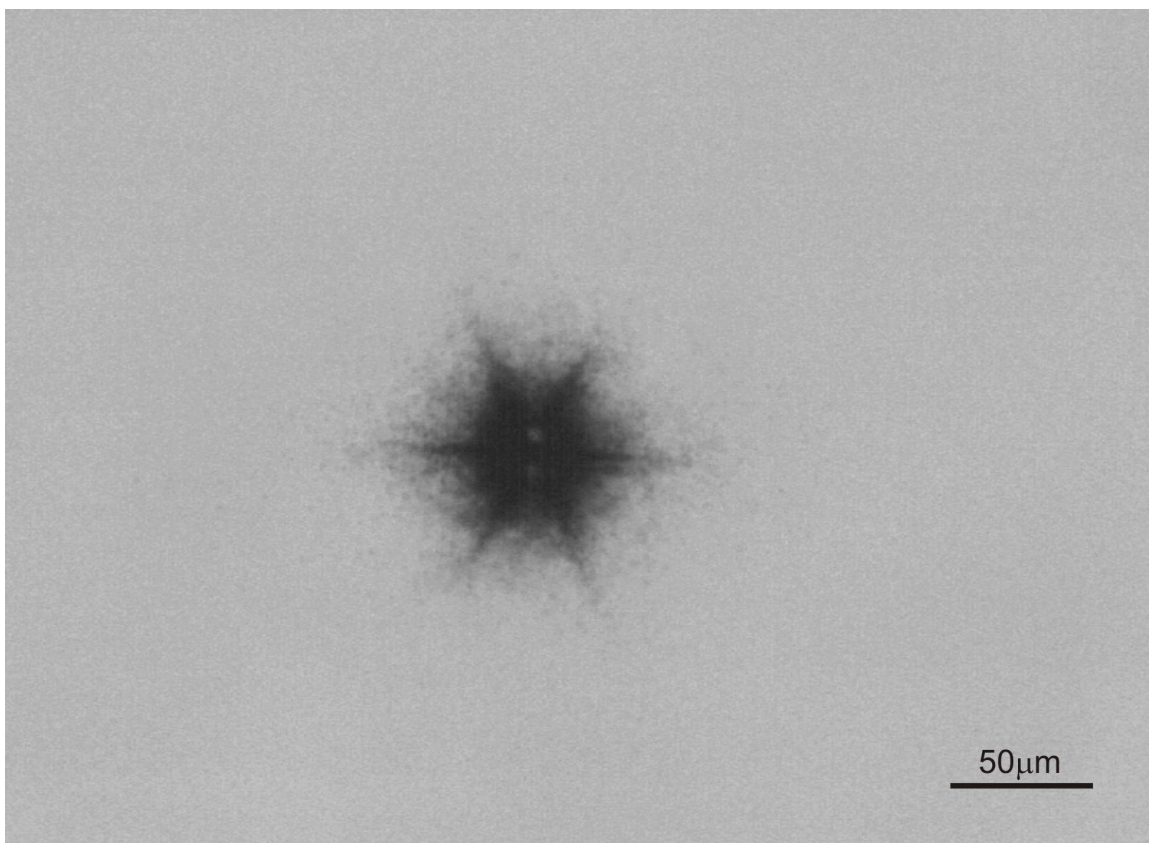
Snímka 9.5a: Snímka telúrových inklúzií pred žihaním v parách telúru pri teplote 700°C.



Snímka 9.5b: Snímka telúrových inklúzií po žihaní v parách telúru pri teplote 700°C po dobu 10 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 590°C. Veľká inklúzia trojuholníkového tvaru sa po žihaní zaguľatila zmenšila sa veľkosť malých inklúzií usporiadaných do retiazkov.



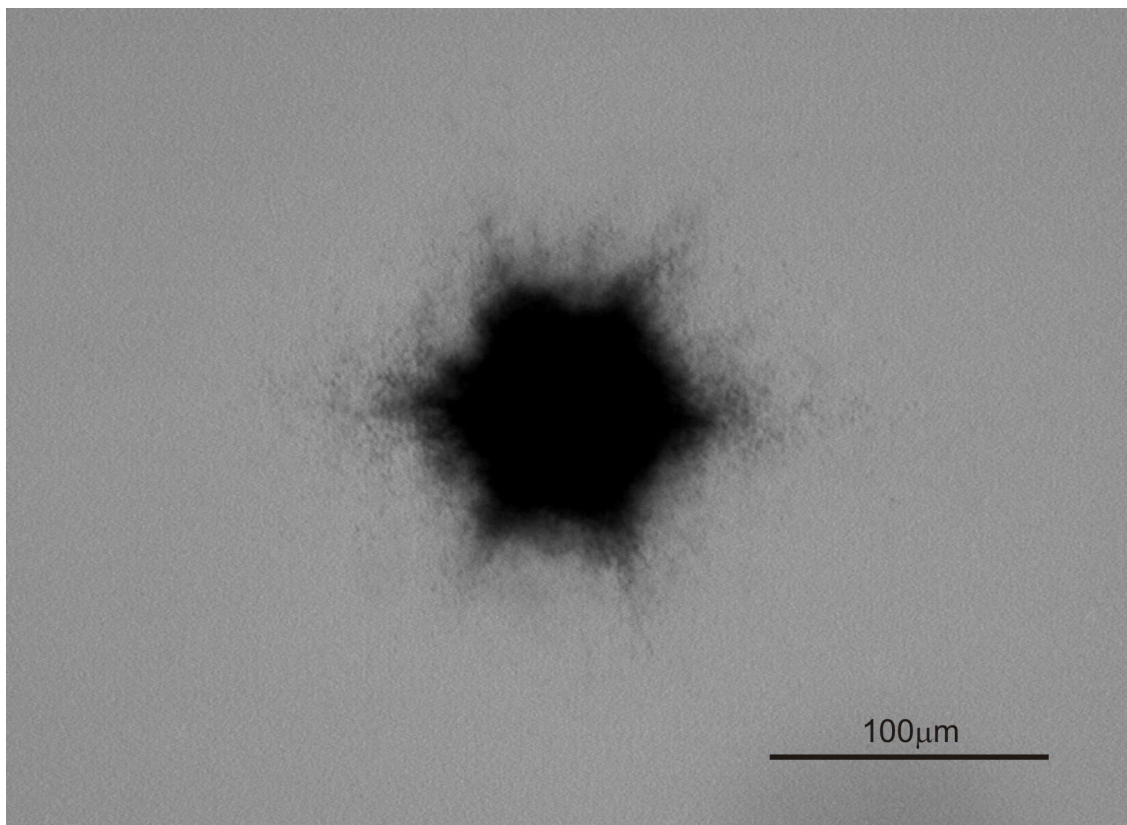
Snímka 9.6: Snímka telúrových inklúzií po žíhaní v parách telúru pri teplote 700°C po dobu 20 hodín, teplota v najchladnejšom mieste bola 600°C. Inklúzie trojuholníkového tvaru sa po žíhaní zaguľatili.



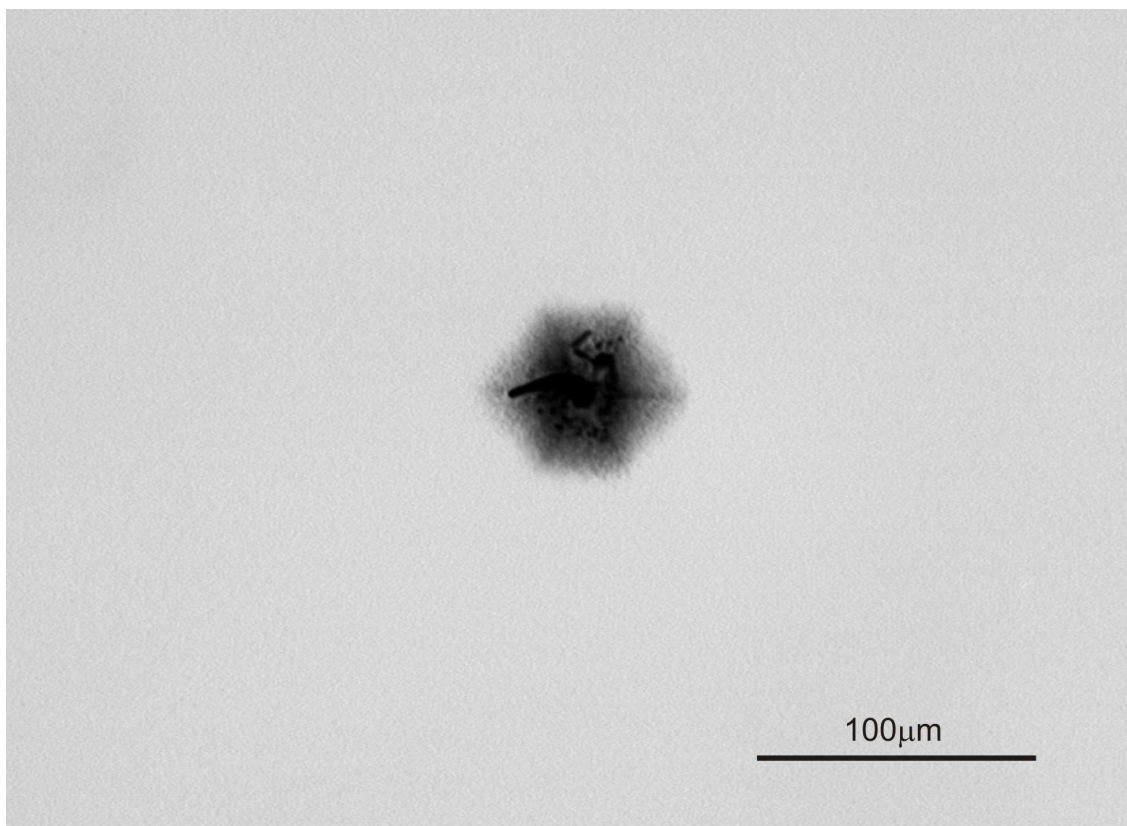
Snímka 9.7a: Snímka kadmiovej inklúzie pred žiňaním v parách telúru pri teplote 600°C.



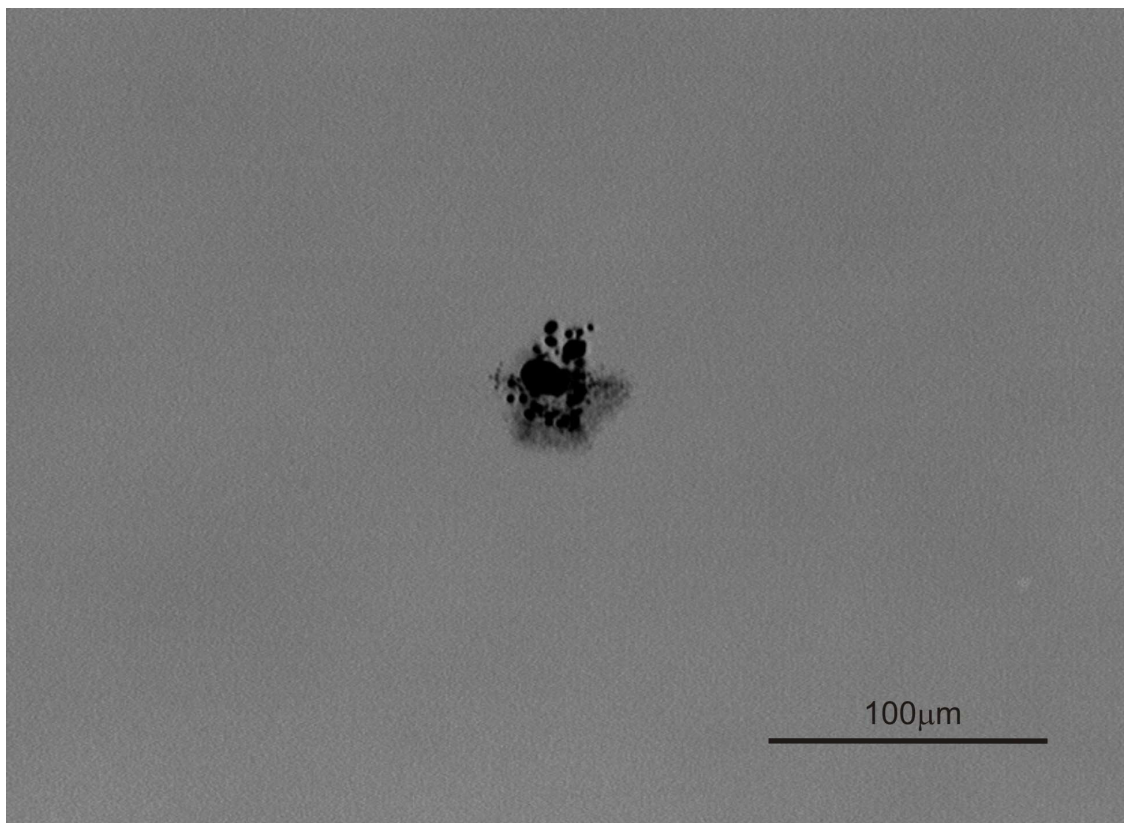
Snímka 9.7b: Snímka kadmiovej inklúzie po žiňaní v parách telúru pri teplote 600°C po dobu 20 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 520°C. Z inklúzie zostalo iba jadro nesymetrického tvaru.



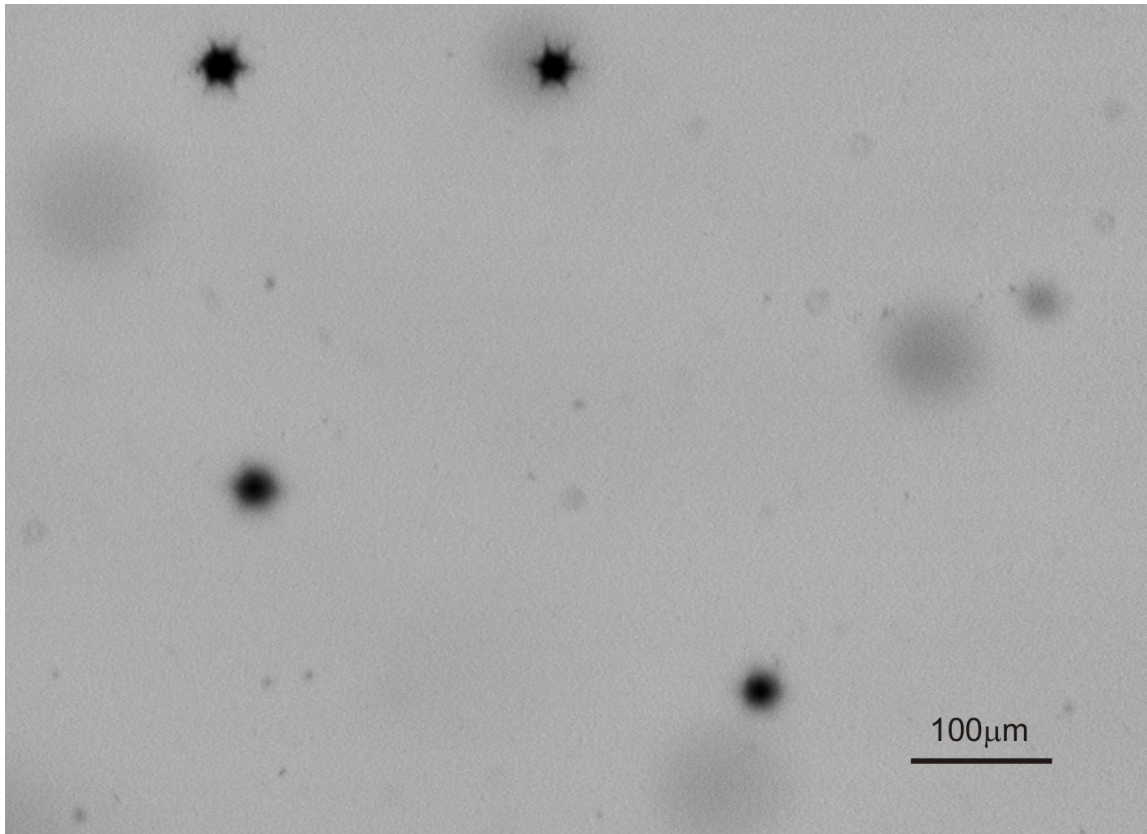
Snímka 9.8a: Snímka kadmiovej inklúzie pred žihaním v parách telúru pri teplote 650°C.



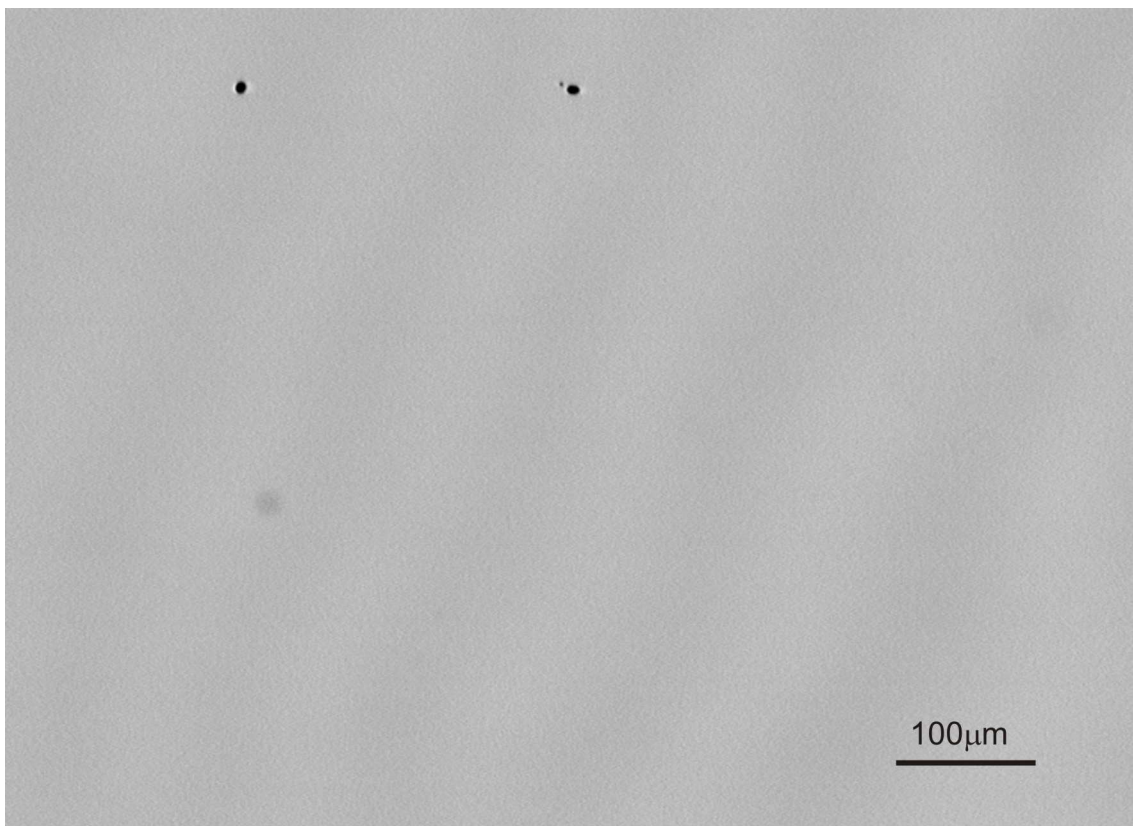
Snímka 9.8b: Snímka kadmiovej inklúzie po prvom žihaní v parách telúru pri teplote 650°C po dobu 10 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 550°C. Snímka bola vytvorená pri veľkej intenzite osvietenia vzorky. Z inklúzie zostalo jadro nesymetrického tvaru a časť koróny, ktorá nestihla oddifundovať z okolia jadra.



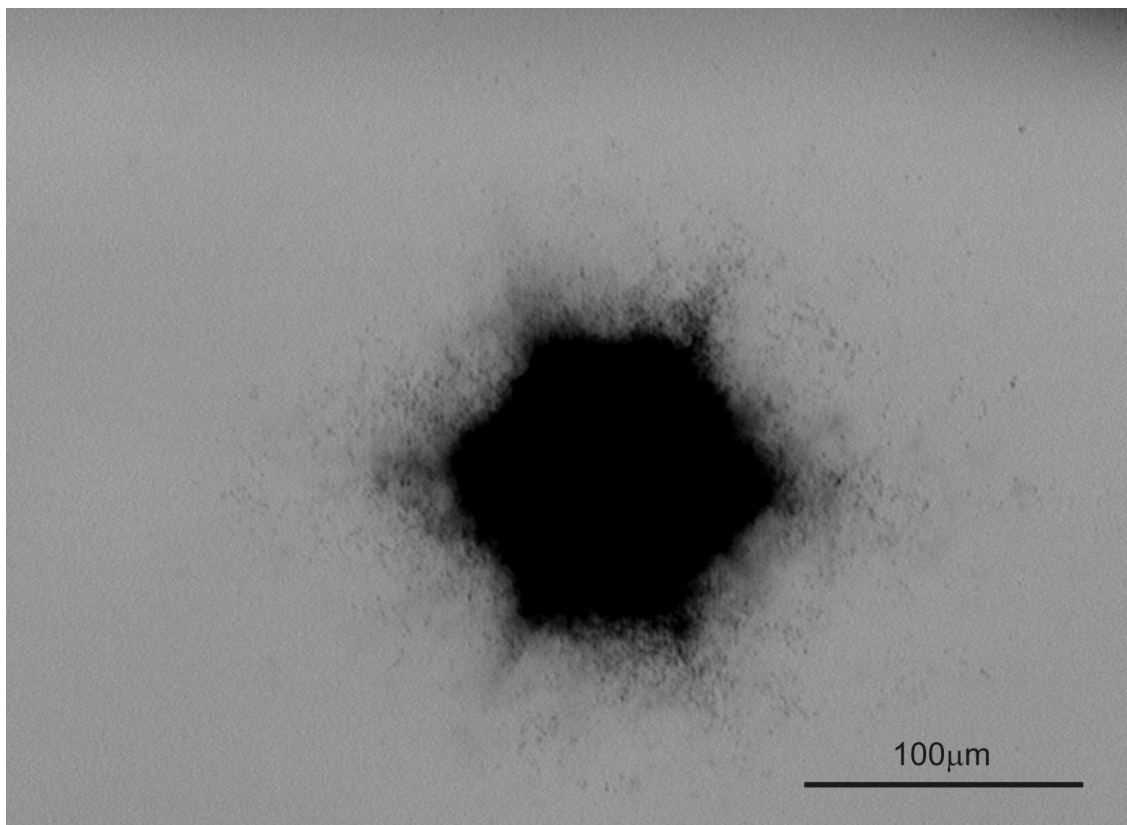
Snímka 9.8c: Snímka kadmiovej inklúzie po druhom žíhaní v parách telúru pri teplote 650°C. Doba druhého žihania bola 50 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 550°C. Koróna inklúzie takmer celá oddifundovala, jadro inklúzie sa značne zaguľatilo.



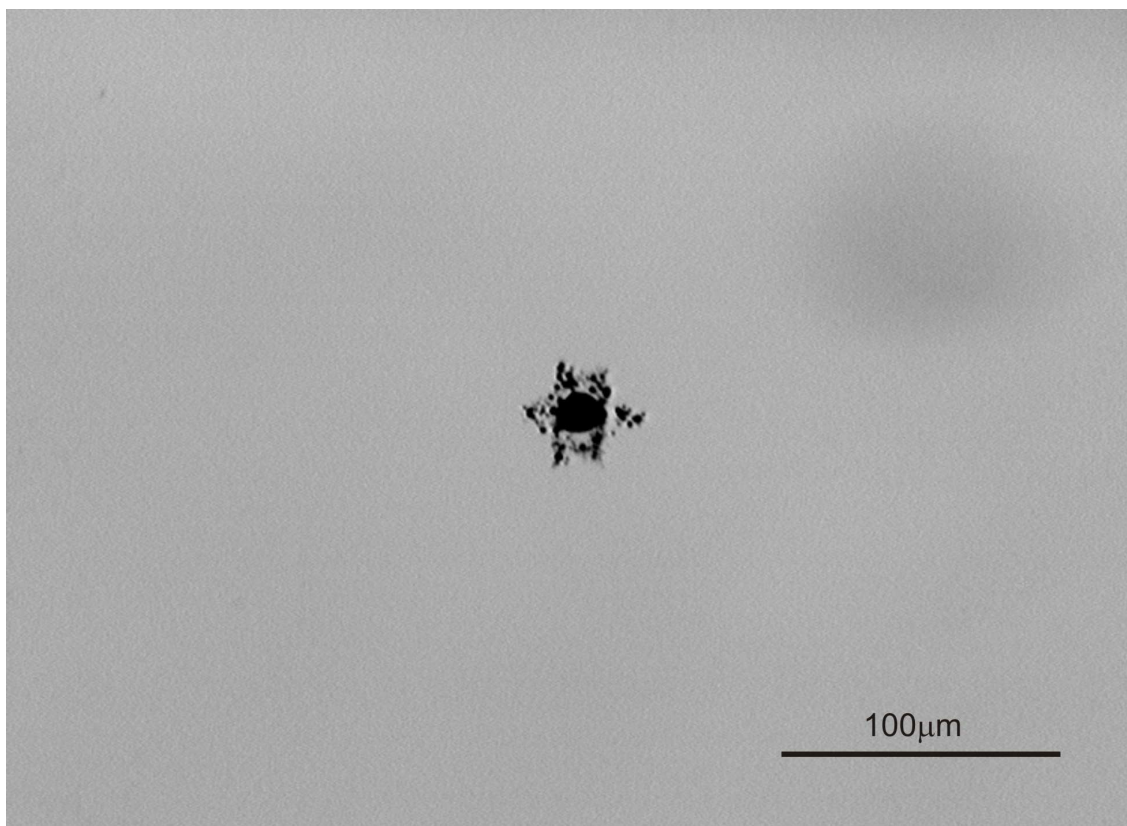
Snímka 9.9a: Snímka kadmiových inklúzií pred žíhaním v parách telúru pri teplote 700°C.



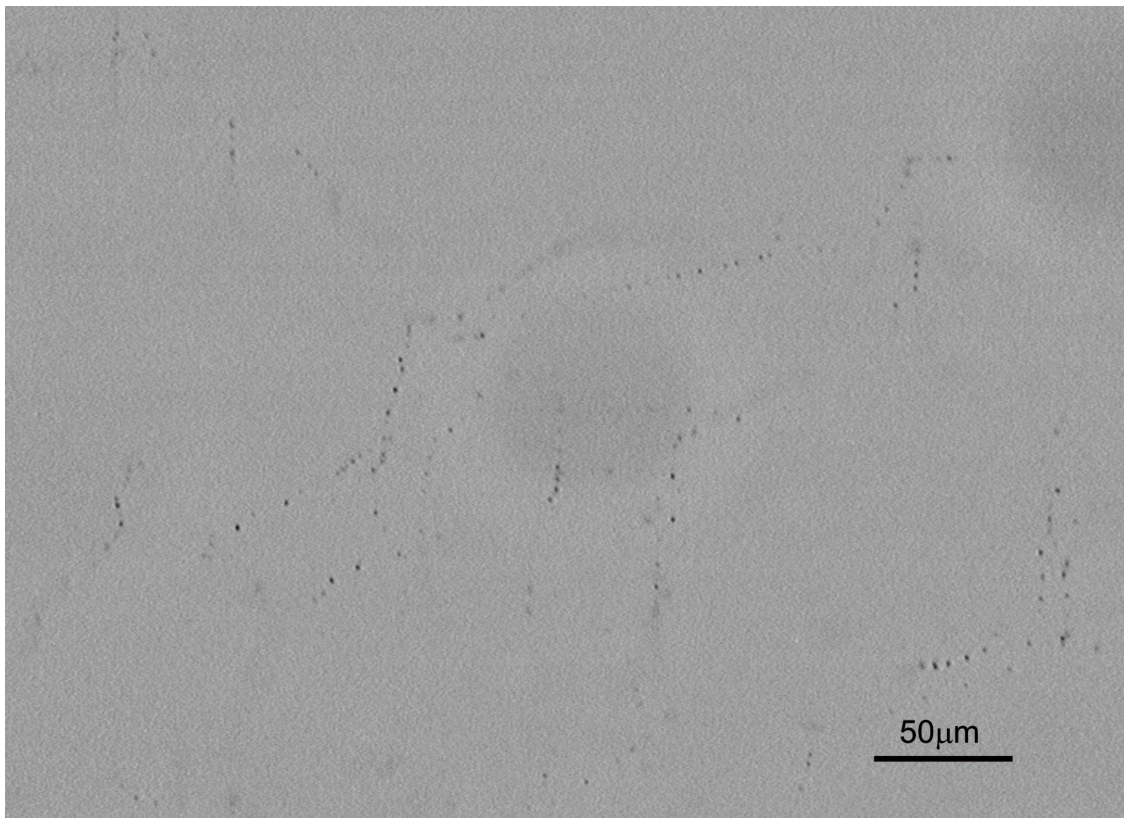
Snímka 9.9b: Snímka kadmiových inklúzií po žíhaní v parách telúru pri teplote 700°C. Doba žíhania bola 50 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 550°C. Koróna inklúzie takmer celá oddifundovala, jadro inklúzie sa značne zaguľatilo.



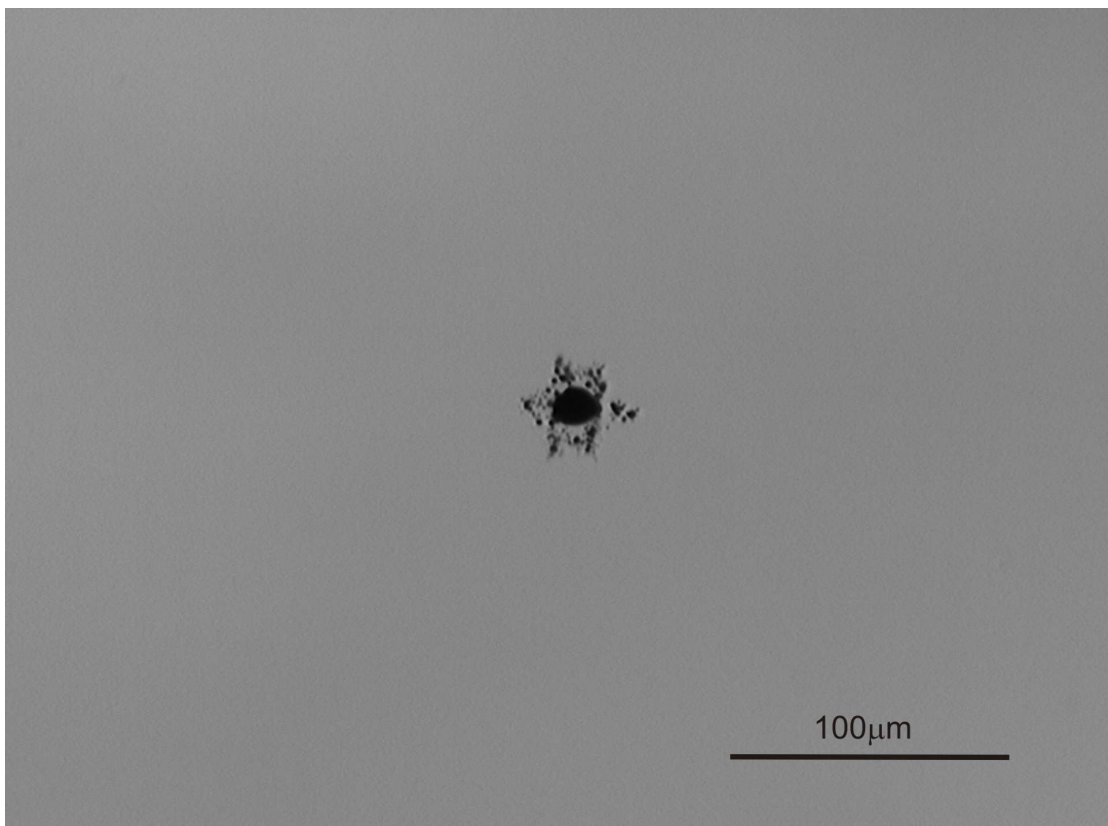
Snímka 9.10a: Snímka kadmiovej inklúzie pred žíhaním v parách telúru a kadmia pri teplote 700°C.



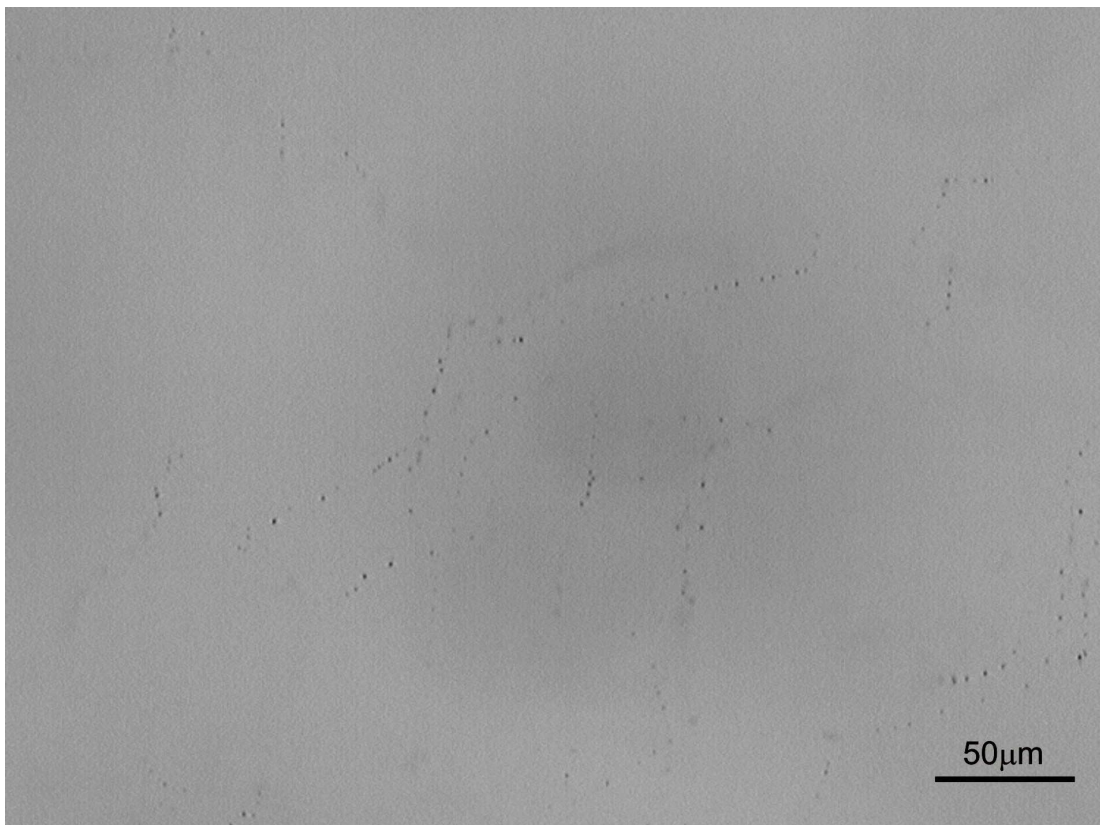
Snímka 9.10b: Snímka kadmiovej inklúzie po žíhaní v parách telúru pri teplote 700°C. Doba žihania bola 20 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 590°C. Koróna inklúzie celá oddifundovala, jadro inklúzie zostalo.



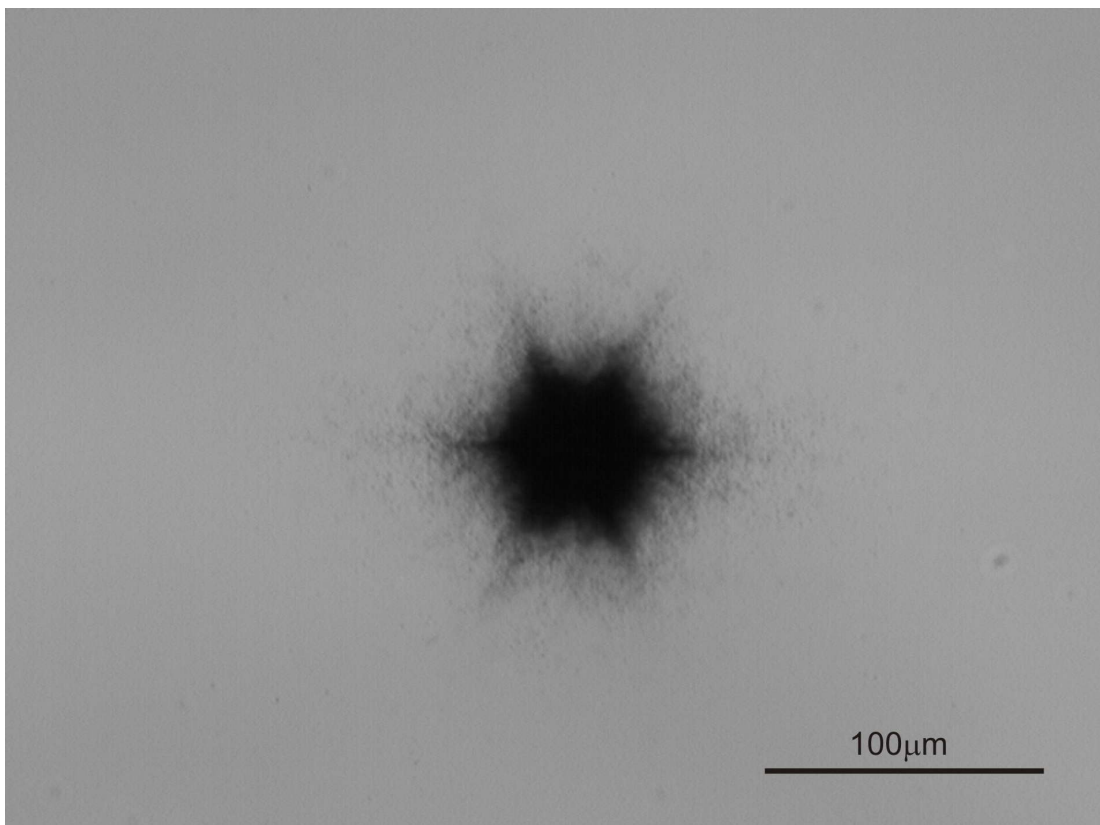
Snímka 9.10c: Snímka vzorky obsahujúcej kadmiové inklúzie po žíhaní v parách telúru pri teplote 700°C. Doba žíhania bola 20 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 590°C. Vo vzorke vznikla sieť telúrových precipitátov.



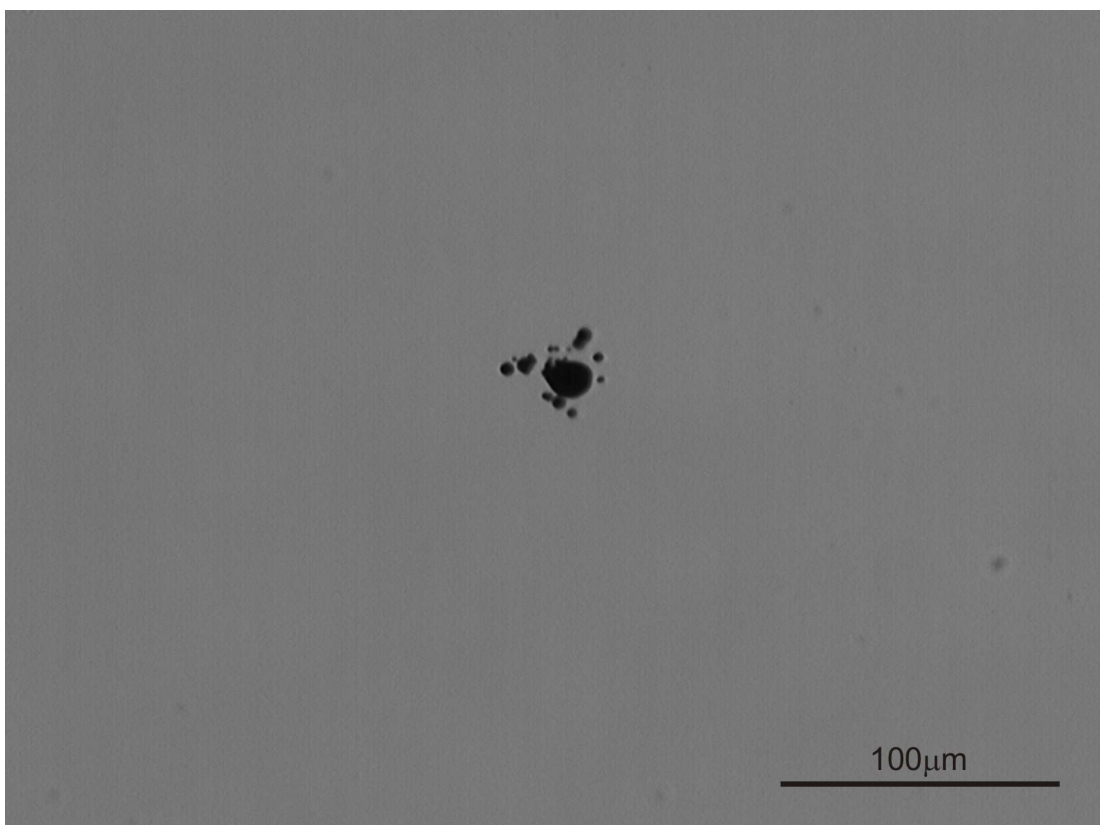
Snímka 9.10d: Snímka kadmiovej inklúzie po žíhaní v parách kadmia pri teplote 700°C. Doba žíhania bola 10 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 590°C. Jadro inklúzie zostalo nezmenené.



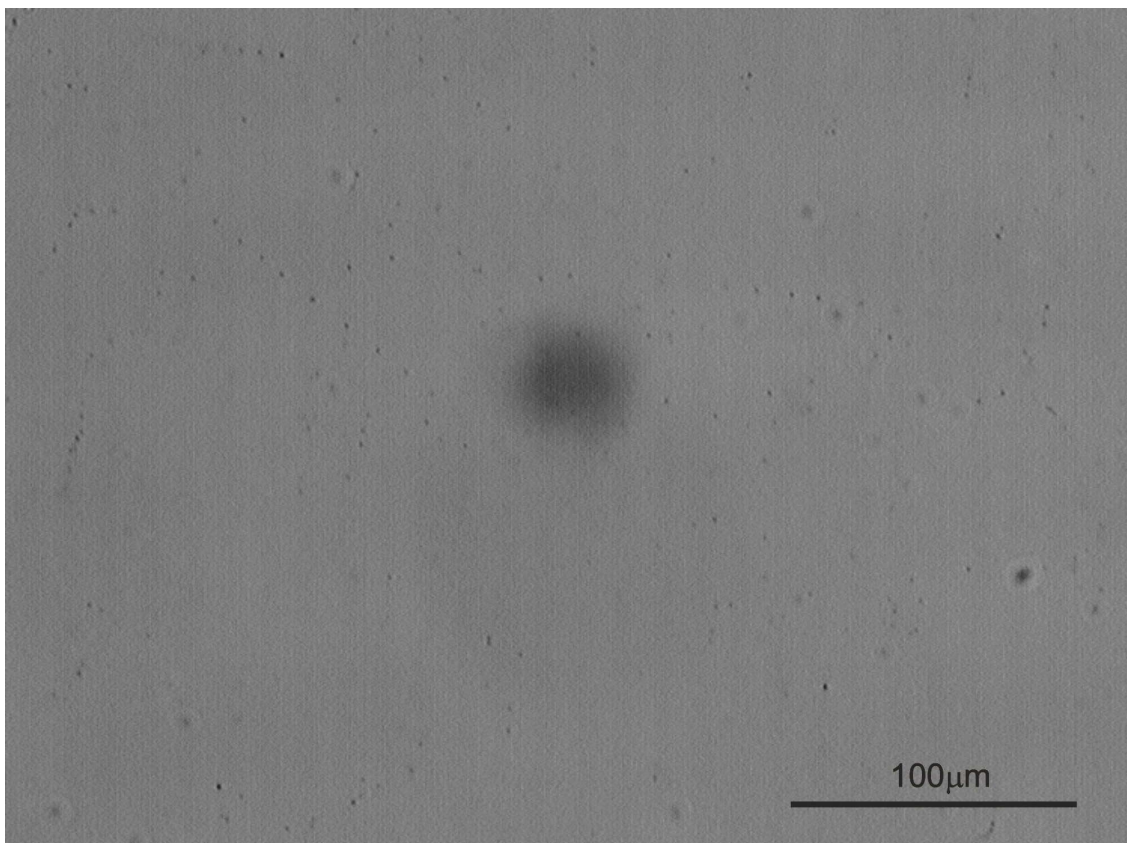
Snímka 9.10e: Snímka vzorky obsahujúcej sieť telúrových precipitátov po žíhaní v parách kadmia pri teplote 700°C. Doba žíhania bola 10 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 590°C. Sieť telúrových precipitátov sa po žíhaní v parách kadmia mierne zmenšila.



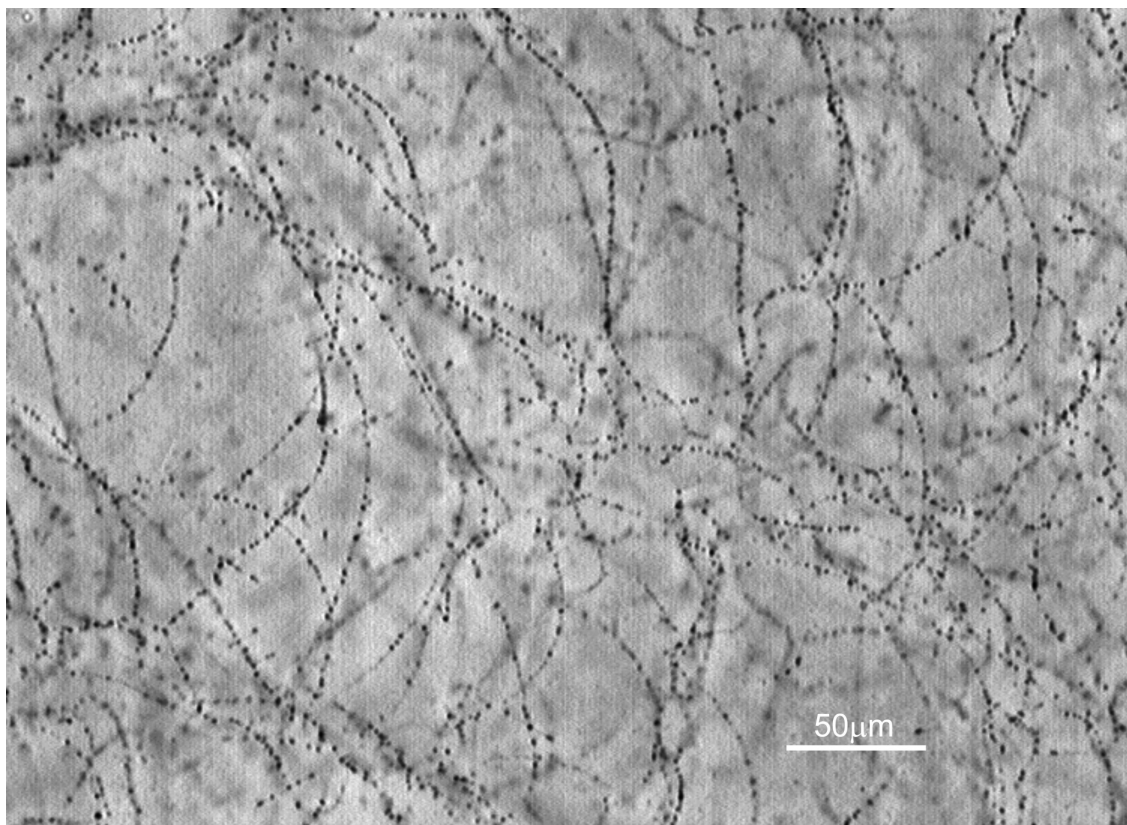
Snímka 9.11a: Snímka kadmiovej inklúzie pred žíhaním v parách telúru pri teplote 750°C.



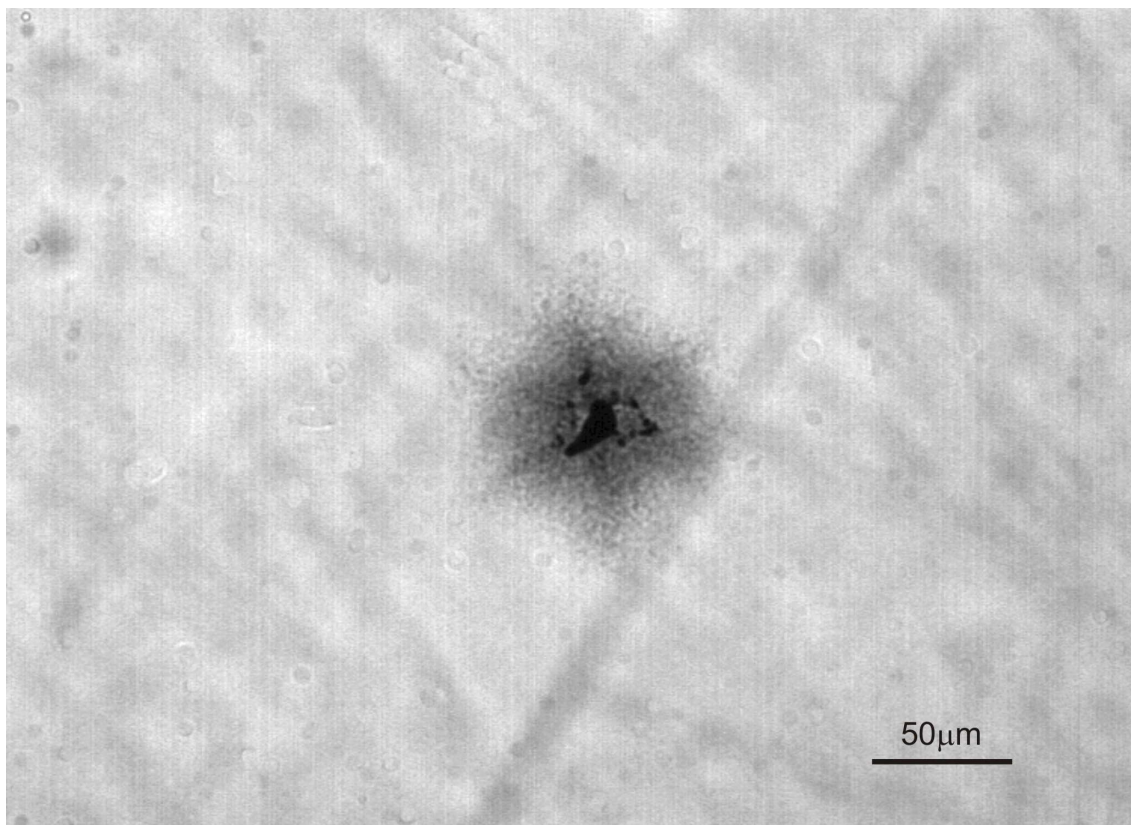
Snímka 9.11b: Snímka kadmiovej inklúzie po žíhaní v parách telúru pri teplote 750°C. Doba žíhania bola 50 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 700°C. Koróna inklúzie celá oddifundovala, asymetrické jadro sa zaguľatilo.



Snímka 9.11c: Snímka vzorky obsahujúcej kadmiové inklúzie po žíhaní v parách telúru pri teplote 750°C. Doba žíhania bola 50 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 700°C. Snímka zachytáva rovnakú oblasť vzorky ako snímka 24, ale v inej hĺbke. Vo vzorke vznikla sieť telúrových precipitátov.



Snímka 9.12: Snímka vzorky obsahujúcej kadmiové inklúzie po žíhaní v parách telúru pri teplote 850°C. Doba žíhania bola 24 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 780°C. Vo vzorke vznikla sieť telúrových precipitátov.



Snímka 9.13: Snímka vzorky obsahujúcej kadmiové inklúzie po žíhaní v parách kadmia pri teplote 900°C. Doba žíhania bola 24 hodín, teplota v najchladnejšom mieste ampule bola 780°C. Z inklúzií zostali asymetrické jadrá, koróna inklúzií čiastočne oddifundovala.