

# Měření luminiscence v semiizolačním CdTeSe, CdZnTe a CdZnTeSe

Alžběta Oplištilová

16. 4. 2018

## Obsah

<b>1</b>	<b>Teorie</b>	<b>2</b>
1.1	Rozdělení pevných látek . . . . .	2
1.2	Luminiscence . . . . .	2
1.3	Luminiscenční spektroskopie . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Pomůcky</b>	<b>4</b>
2.1	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ - cadmium zinc telluride . . . . .	5
2.2	Mapovací kryostat . . . . .	5
2.2.1	Cryo Vac . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Postup</b>	<b>6</b>
3.1	Příprava vzorku E67A . . . . .	6
3.2	Měření luminiscenčních spekter CZTS8 a CTS25 . . . . .	6
3.3	Mapování s kryostatem . . . . .	7
3.4	Kalibrace . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Výsledky měření a diskuze</b>	<b>9</b>
4.1	Spektra CZTS8 . . . . .	9
4.2	Spektra CTS25 . . . . .	13
4.3	Mapování E67A . . . . .	19
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>Seznam literatury</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Přílohy</b>	<b>30</b>
7.1	Makro na mapování vzorku . . . . .	30

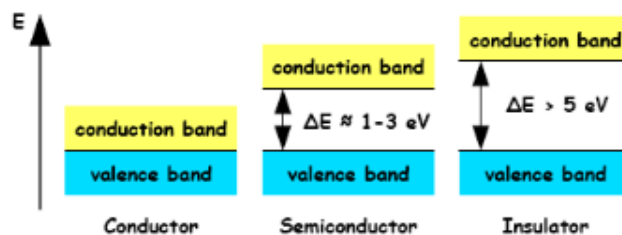
---

# 1 Teorie

## 1.1 Rozdělení pevných látek

Podle šířky zakázaného pásu  $E_g$  se pevné látky dělí na (obr. 1) [1]:

- vodiče (conductors) -  $E_g \leq 0$  - pásy se překrývají,
- polovodiče (semiconductors) -  $0 < E_g < 5$  eV,
- izolanty (insulators) -  $E_g > 5$  eV.



Obrázek 1: Rozdělení pevných látek [1]

Polovodiče se dále dělí podle šířky zakázaného pásu  $E_g$  na úzkopásové ( $0 < E_g < 1$  eV) a širokopásové ( $1 < E_g < 3$  eV).

V pevných látkách se nachází mnoho elektronových pásů, které mohou být obsazeny elektrony. Tyto pásy se mohou vzájemně překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera - zakázaný pás  $E_g$ , kde se nevyskytuje žádný možný stav. Elektrony v látce pak zaplňují elektronové pásy od energeticky nejnižších (nejvýhodnějších) stavů. Poslední elektronový pás obsazený elektrony je nazýván valenční pás podle toho, že jej tvoří valenční elektrony z jednotlivých atomů krystalu. První neobsazený elektronový pás je nazýván vodivostní pás.

## 1.2 Luminiscence

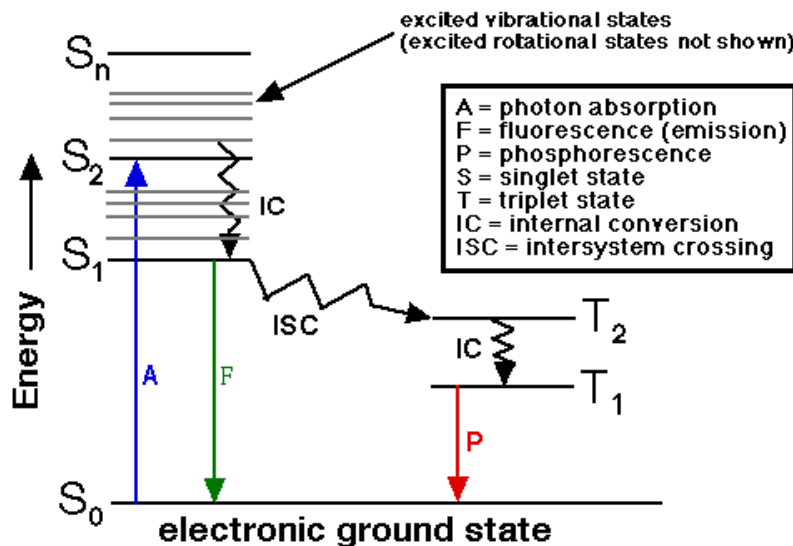
Luminiscencí (od latinského slova lumen = světlo) pevných látek rozumíme přebytek elektromagnetického (světelného) záření, které látka vysílá, nad zářením rovnovážným popsáním Planckovým vyzařovacím zákonem. Toto záření má podstatně delší dobu dohasínání než je perioda světelných oscilací ( $10^{-14} - 10^{-15}$  s). Z termodynamického hlediska se jedná o nerovnovážné záření. Látce je tedy zapotřebí dodat energii – nadbytek oproti té, co si těleso vyměňuje se svým okolím pomocí rovnovážného elektromagnetického záření. Nadbytečná energie se v látce přemění na světelné luminiscenční záření. Luminiscenční děje se klasifikují následovně [2]:

- Fotoluminiscence - buzena světlem o vlnové délce  $\lambda_{ex}$ , která je kratší než luminiscenční emisní vlnová délka  $\lambda_{em}$ , relace  $\lambda_{ex} \leq \lambda_{em}$  se nazývá Stokesův zákon
- Elektroluminiscence - vzniká po přiložení elektrického pole a průchodem elektrického proudu látkou
- Chemiluminiscence - vzniká v důsledku chemických reakcí - uvolněné reakční teplo či jeho část se vyzáří ve formě světla

- Bioluminiscence - doprovázena fyziologickými biochemickými reakcemi
- Katodoluminiscence - vzniká při dopadu vysokoenergetického ( $10^2 - 10^3$  eV) elektronového svazku na stínítko
- Mechanoluminiscence - světlo, které se uvolňuje při mechanické deformaci pevné látky
- Termoluminiscence - těleso je nejprve ochlazené na nízkou teplotu, je ozařováno krátkovlnným elektromagnetickým zářením a jeho teplota se postupně zvyšuje, čímž dochází k emisi luminiscenčního záření
- Rentgenoluminiscence - excitována rentgenovým zářením
- Sonoluminiscence - buzena akustickými či ultraakustickými kmity
- Triboluminiscence - luminiscence vznikající třením, apod.

Luminiscence se od rozptylů odlišuje konečnou dobou dohasínání. Sekundární záření vznikají jako akty velmi rychlé interakce fotonu s hmotou. U rozptylů nedochází k výměně energie mezi dopadajícím fotonem a elektronovým systémem pevné látky. Naopak při luminiscenci jsou excitovány elektrony do vyšších energetických stavů, dochází tedy k absorpci elektronové excitační energie v látce a její postupné transformaci, což vede k tomu, že posloupnost všech dějů trvá relativně dlouho - po přerušení dodávky excitační energie dohasíná luminiscence ještě po jistou dobu.

Luminiscence zahrnuje jak fosforescenci (dlouhodobá emise světla po ukončení budícího záření) tak fluorescenci (emise světla s neměřitelně krátkým dohasínáním po ukončení excitace).

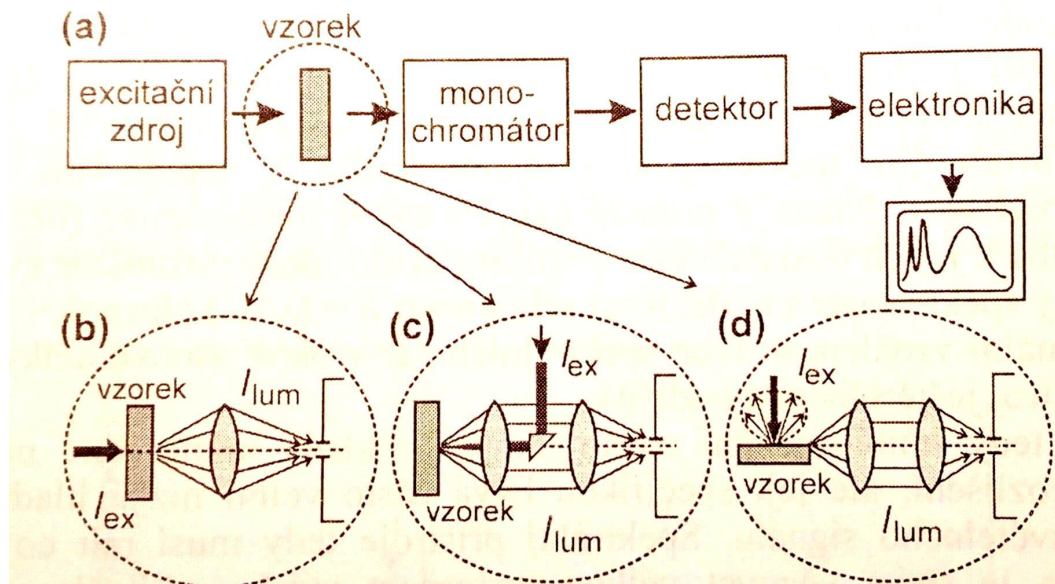


Obrázek 2: Typické schéma excitace pro molekuly

### 1.3 Luminiscenční spektroskopie

Úkol experimentální luminiscenční spektroskopie spočívá v rozložení studovaného záření ve spektrum. Excitační zdroj dodává budící energii do studovaného vzorku, emitované luminiscenční záření je rozkládáno ve spektrálním přístroji, detektor převádí optický signál na signál

elektrický, který je dále zpracován elektronickými obvody a měřicím softwarem. Výstup ve tvaru grafické závislosti intenzity luminiscence  $I_{lum}$  na vlnové délce  $\lambda_{em}$  se nazývá emisní spektrum. Spontánní luminiscenční záření vystupuje ze vzorku všemi směry, i když v řadě případů nemusí jít o dokonale izotropní zářič. K optickému sběru emitovaného záření se používají různé geometrie (např. obr. 3). Fotoluminiscence je jedním z důležitých nástrojů, jak charakterizovat polovodičový materiál, především mělké a hluboké hladiny vytvořené defekty a nečistotami.



Obrázek 3: (a) Blokové schéma luminiscenčního experimentu, (b) geometrie „na průchod“, (c) geometrie „na zpětný odraz“, (d) sběr luminiscence z hrany vzorku s využitím efektu totálního odrazu na povrchu vzorku [2]

## 2 Pomůcky

- Vzorky: E67A (CdZnTe dopovaný indiem), CZTS8 (CdZnTeSe), CTS25 (CdTeSe) - 5% selenu
- Drátěná pila s diamantovým drátem
- Vosk
- Chladicí kapalina
- Xylen
- Brusivo SiC - hrubost 1000
- 3% brom
- Ethylenglykol
- Hedvábná látka
- Methanol, isopropanol

- 
- Heliový kryostat Leybold
  - Mapovací kryostat Cryo Vac
  - Kapalné helium
  - Spektrometr
  - Počítač s programy OPUS, MapyCorvusCOM9, OriginPro9 (Academic)
  - Křemíkový detektor
  - Germaniový detektor
  - Hranové filtry: Semrock 808 nm, Semrock 830 nm, LWF 900 nm, Notch 635 nm
  - Lasery: Coherent Radius635 o energii fotonů 1,95 eV (vlnová délka 635 nm), laditelný titan-safírový laser Spectra Physics 3900S (vlnová délka  $\sim$  700–1000 nm), Spectra Physics Millennia Pro o energii fotonů 2,33 eV sloužící k buzení
  - Zrcátka na sestavené optické dráhy
  - Žárovka na seřízení optické dráhy
  - Měřič tlaku
  - Měřič teploty
  - Pumpy rotační a turbomolekulární pro čerpání kryostatů a rotační pro čerpání plynného helia
  - Kapalný dusík

## 2.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ - cadmium zinc telluride

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  je významný materiál na výrobu detektorů záření gamma a Roentgenova záření. Mapování nízkoteplotní luminiscence CZT destiček je vyvíjející se technika pro získání více informací o příměsích a defektech v krystalu, jakož i o průběhu růstu krystalů. Mapuje se při velmi nízké teplotě - jako chladicí médium se použije helium.

## 2.2 Mapovací kryostat

Kryostat je zařízení pomocí kterého se měřený objekt udržuje při nízké teplotě pomocí vnějšího chladicího zdroje. Podle druhu chladicího média se kryostaty dělí na dusíkové, argonové a heliové. Mapovací kryostat Cryo Vac patří k heliovým kryostatům.

---

### 2.2.1 Cryo Vac

Do mapovacího kryostatu se tedy jako chladicí medium zavádí helium, to jde do měděného palce, ten se ochladí nejdříve a následně dochází k ochlazování vzorku. Dále se v mapovacím kryostatu nachází stínící (radiační) skla, která vzorek odstíní od okolí. Posun vzorku je umožněn díky motoru uvnitř vakuové nádoby kryostatu. Motorek se ovládá programem Mapy Corus s portem COM9. Automatické mapování se nastavuje pomocí makra (viz např. zdrojový kód 1). Vzorek se mapuje posuny po osách x a y (lze nastavit výchozí pozici), je možné zmapovat i plochu 40 x 40 mm. Mapování funguje tak, že se popojede motorkem, změří se spektrum, to se uloží a opět se motorek posune na další místo - změří a posune se. Velikost kroků posunu lze nastavit, takže kolem místa, kde je vzorek zajímavý, se posuny mohou provádět podrobněji.

Na kryostatu Cryo Vac se nachází několik vstupů/výstupů: konektor na ovládání motorků, otvor na čerpání a odvádění vakuua k dosažení nízkého tlaku (v řádek  $10^{-3}$  Pa), ke kterému se připojuje vlnovec, konektor k měření teploty (jako teploměr slouží křemíková dioda) a regulaci teploty (elektrické topení). V kryostatu musí být vakuum, aby bylo možno zchladit.

## 3 Postup

### 3.1 Příprava vzorku E67A

Na mapování kryostatem jsme připravili vzorek E67A o rozměrech 11 x 16 mm (viz obrázek 4) - materiál je významný jako detektor. Na rozřezání vzorku jsme použili drátěnou pilu s diamantovým drátem, který se namáčel v chladicí kapalině. Vzorek jsme do pily připevnili pomocí vosku, který jsme z materiálu po rozřezání odstranili pomocí xylenu.

Další část přípravy vzorků bylo chemicko-mechanické leptání. Jako brusivo jsme použili zrna SiC s průměrem 4,5  $\mu\text{m}$ . Chemické leptání jsme provedli pomocí 3% bromu v etylenglykolu na hedvábné látce. Každou stranu jsme leptali po dobu 45 vteřin a poté jsme vzorek umyli v methanolu a isopropanolu. Nakonec jsme materiál vysušili stlačeným vzduchem.



Obrázek 4: Vzorek E67A původní (vlevo) a oříznutý do obdélníku (vpravo)

### 3.2 Měření luminiscenčních spekter CZTS8 a CTS25

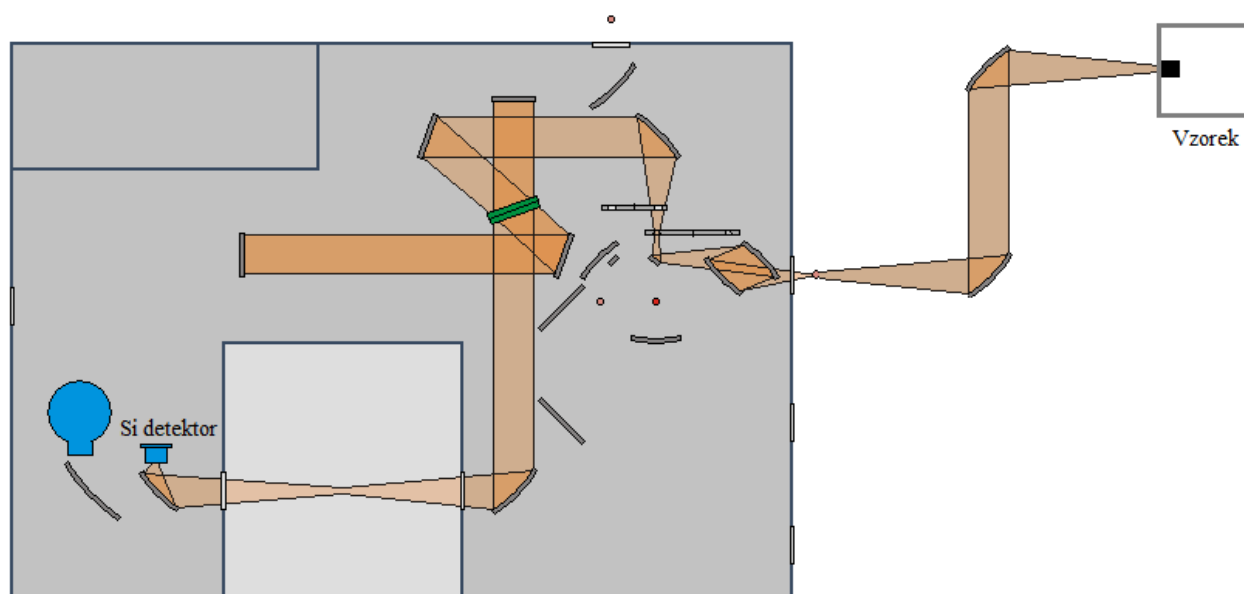
Do heliového kryostatu Leybold jsme umístili vzorek, seřídili jsme optickou cestu a zapnuli chlazení. Pomocí programu OPUS jsme měřili luminiscenční spektra v závislosti na různých podmínkách (excitační energie, teplota).

### 3.3 Mapování s kryostatem

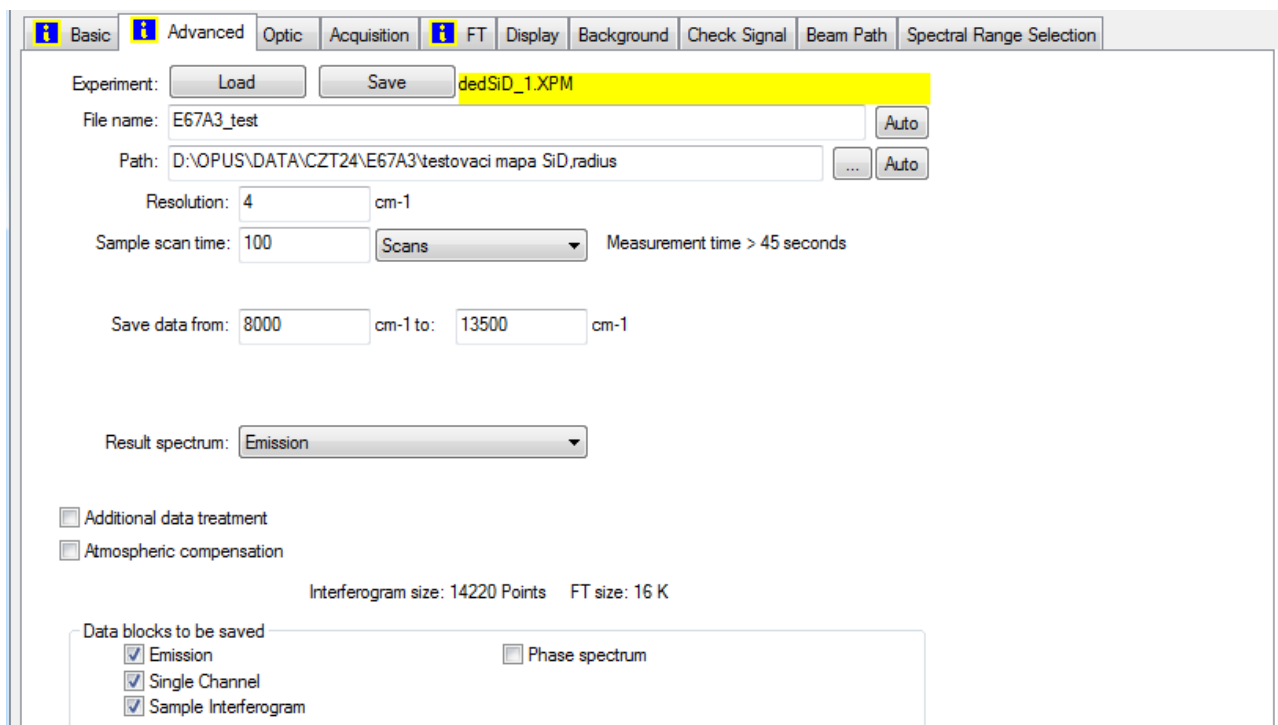
Do kryostatu jsme vložili vzorek a přitlačili jej sklíčkem sklíčkem s cílem zlepšit přenos tepla mezi vzorkem a chlazeným palcem kryostatu. Nastavení optické cesty mapovacího kryostatu (obr. 5) se provádí pomocnou žárovkou, která je umístěna v ohnisku ve vzorkovém prostoru uvnitř spektrometru. Svazek světla ze žárovky musí projít optickou cestou a zobrazit se na vzorku - vychází ze spektrometru, prochází přes parabolické zrcadlo, které utvoří rovnoběžný svazek, a rovinná zrcadla. Cesta se nastavuje optickým výtahem a paprsek se pomocí hýbání s výškou zrcátek zfokusuje na vzorek. Do stejného místa na vzorku je nutné nasměrovat laserový svazek.

Laser excituje v polovodiči elektrony a díry a signál se z daného místa sbírá do interferometru. Mapování luminiscence za nízkých teplot se používá k retrospektivnímu sledování procesů během růstu krystalů.

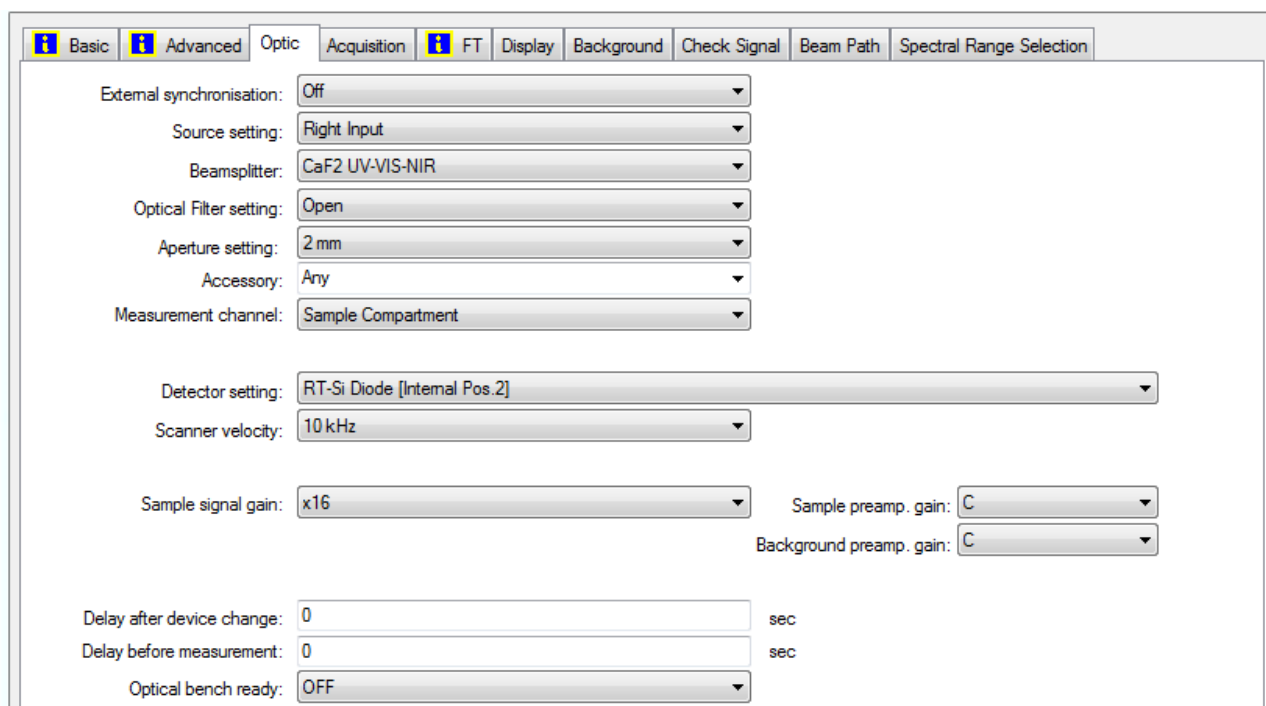
Do mapovacího kryostatu jsme umístili planární vzorek o ploše 16 x 11 mm, na část vzorku jsme položili papírek, abychom zabránili interferenci mezi vzorkem a přitlačným sklem a připevnili jsme na něj pomocí šroubů přitlačné sklo. Kryostat jsme zašroubovali a odsáli jsme vzduch, aby vzniklo vakuum - tlak v řádech  $10^{-3}$  Pa. Kryostat s nádobou helia jsme propojili sifonem a soustavu se vzorkem jsme procházejícím héliem zchladili na teplotu kolem 5 K. Po zchlazení soustavy jsme spustili automatické mapování 2D mřížky s krokem 1 x 1 mm pomocí křemíkového detektoru nastaveného podle obrázků 6 a 7 s optickou cestou viz obrázek 5. Získali jsme celkem 204 spektra. Další měření jsme provedli na germaniovém detektoru, který jsme zaměřili na hluboké hladiny.



Obrázek 5: Cesta paprsku



Obrázek 6: Nastavení měření - advanced



Obrázek 7: Nastavení měření - optic



---

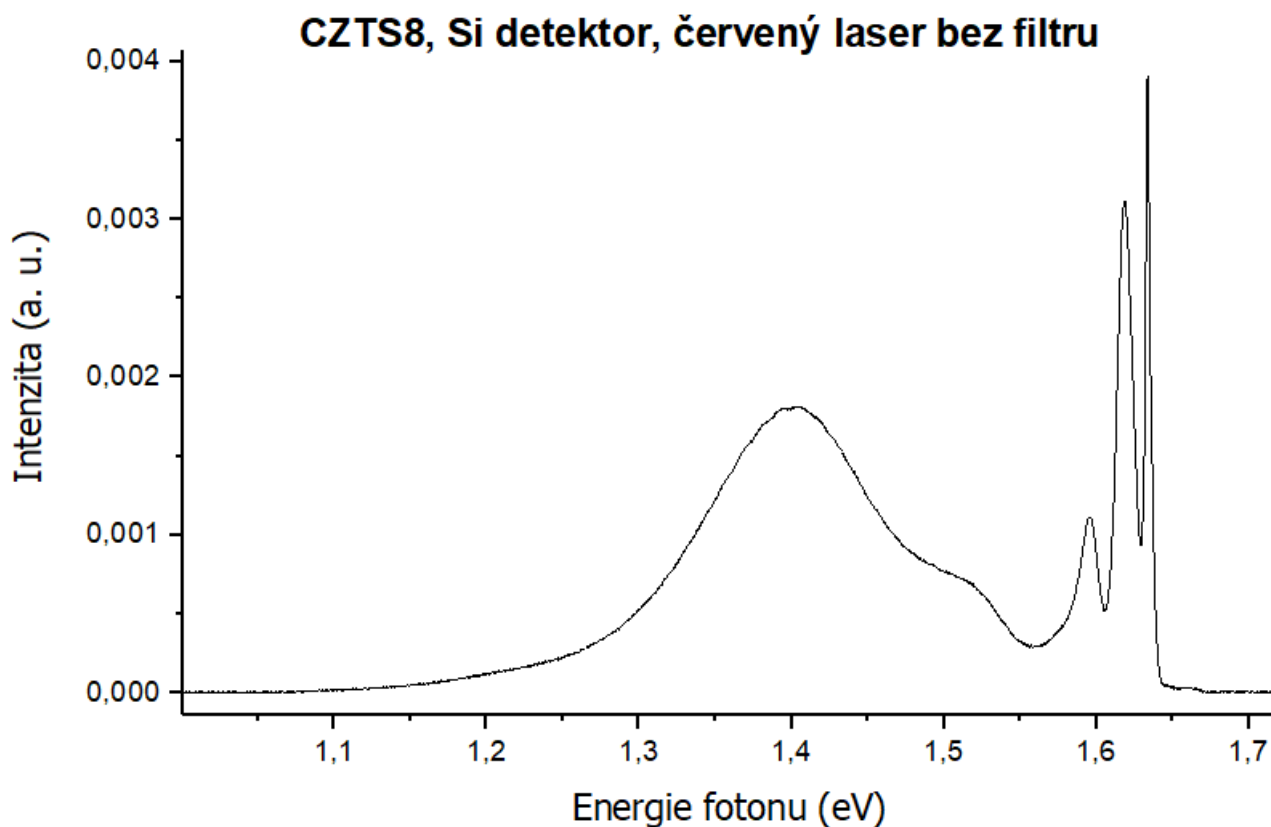
### 3.4 Kalibrace

Pomocí laseru Spectra Physics 3900S jsme provedli kalibraci křemíkového detektoru (SiD) - graf 21 pro polohu motorku 12 až 24 (převedeno na excitační energii: 1,25 - 1,75 eV). V těchto polohách motorku jsme prováděli následující měření - hodnoty sloužily k převodu polohy motorku na excitační energii.

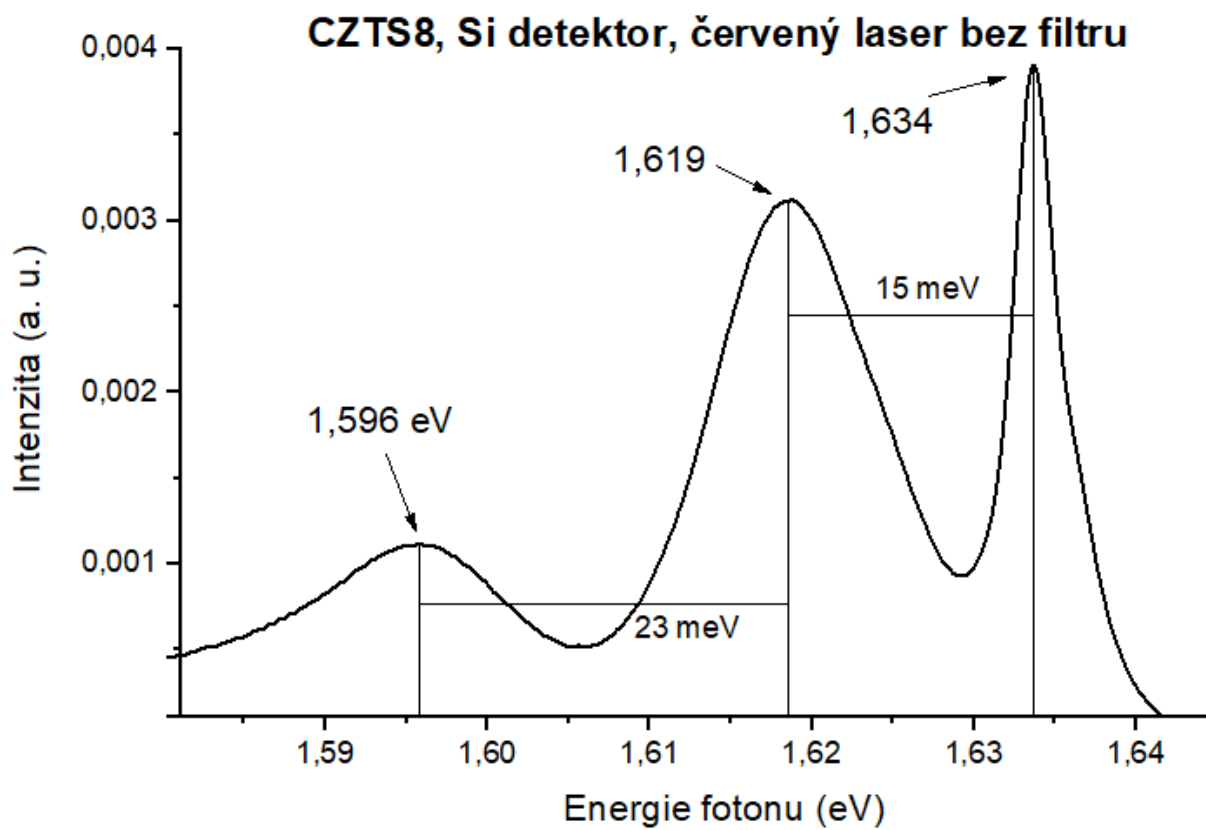
## 4 Výsledky měření a diskuze

Měření luminiscence jsme provedli na třech vzorcích: CTS25 ( $\text{CdTe}_{0,95}\text{Se}_{0,05}$  dopované indiem), CZTS8 ( $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}_{0,96}\text{Se}_{0,04}$  dopované indiem) a E67A, přičemž vzorek E67A ( $\text{CdZnTe}$  dopovaný indiem) jsme zmapovali pomocí mapovacího kryostatu.

### 4.1 Spektra CZTS8

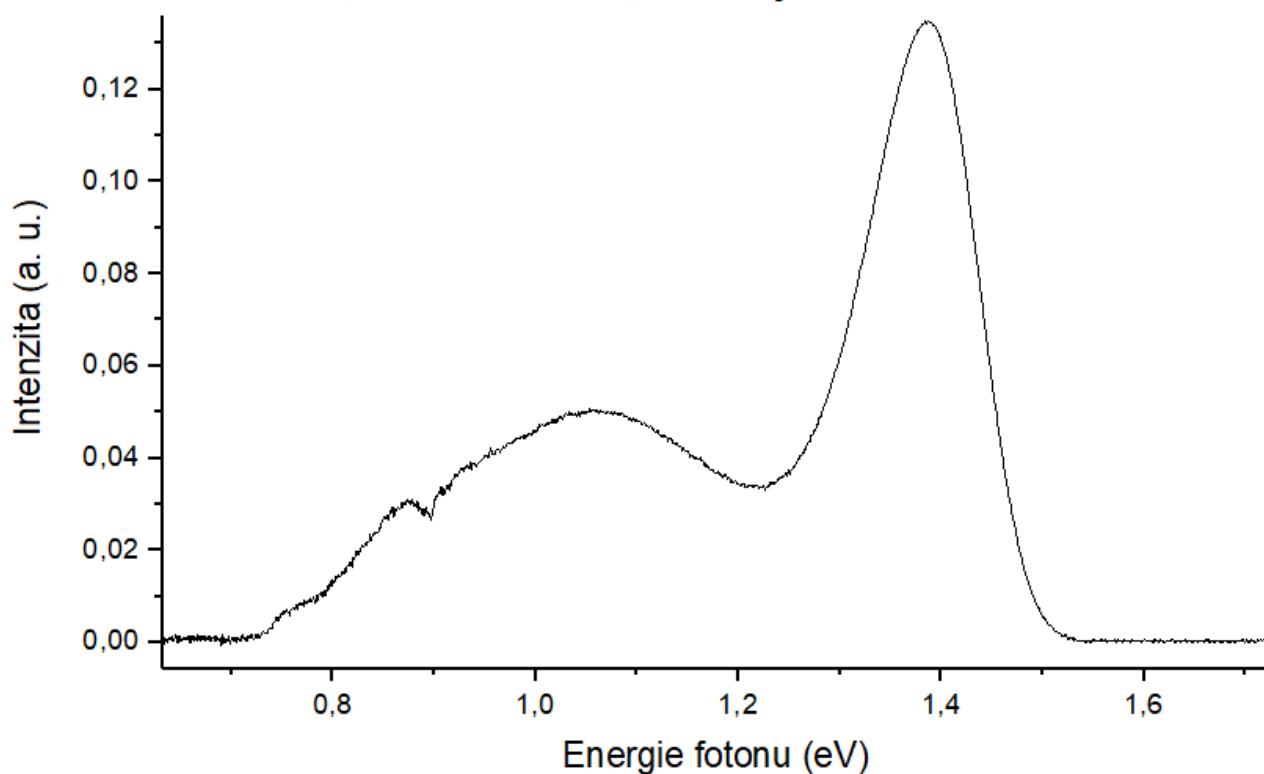


Obrázek 8: Luminiscenční spektrum CZTS8 - laser Coherent Radius635 (vlnová délka 635 nm) s excitačním výkonem 300 mW)



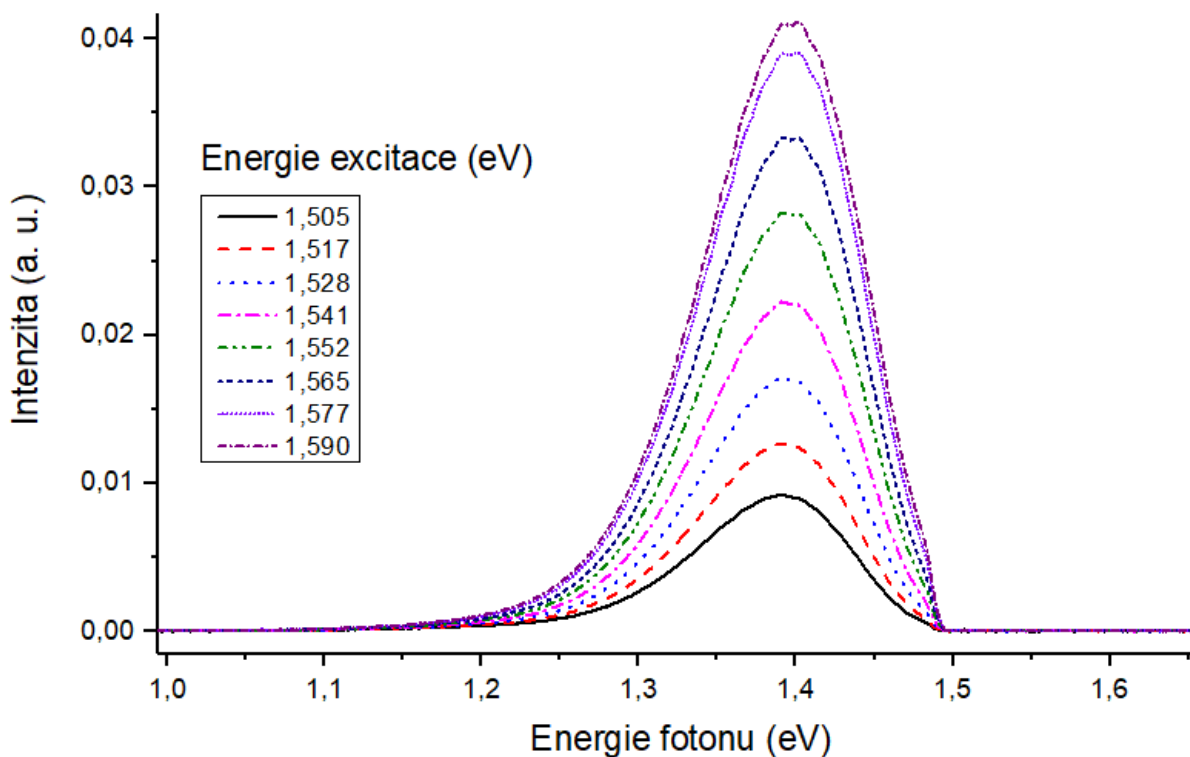
Obrázek 9: Luminiscenční spektrum CZTS8 - laser bez filtru, detail 1,58 - 1,64 eV

### CZTS8, detektor GeLN, červený laser s filtrem Semrock

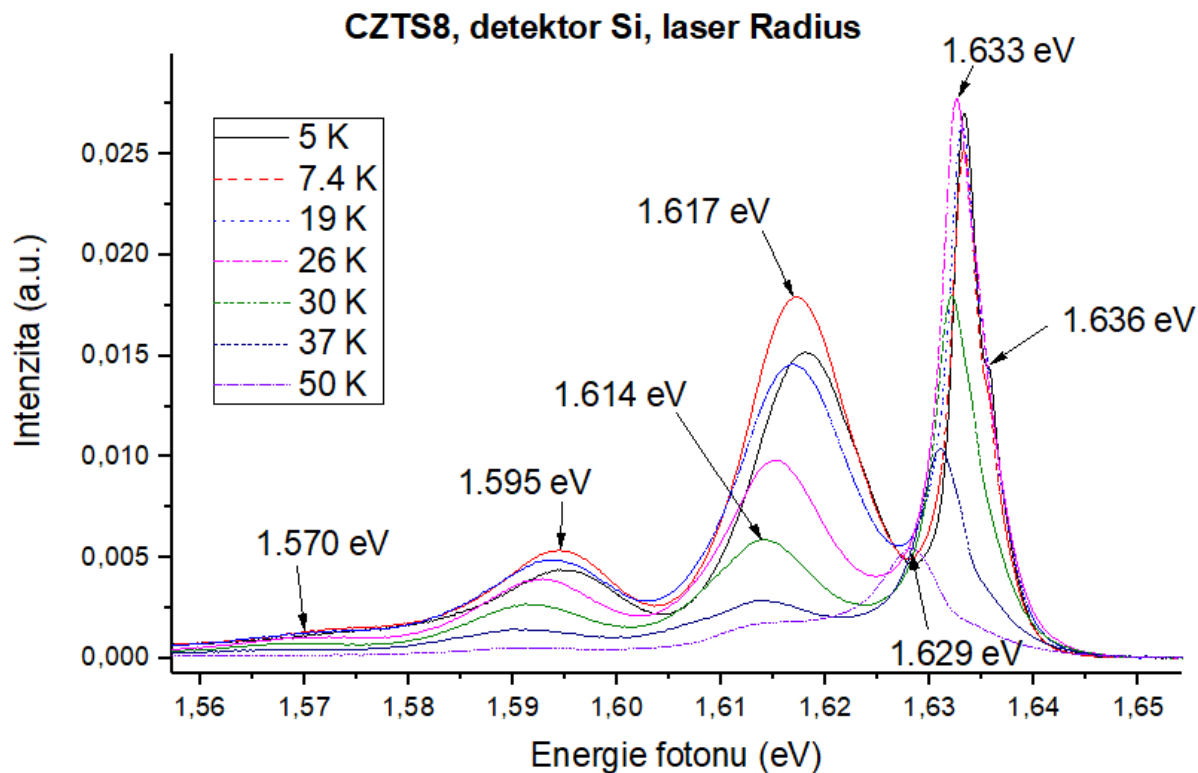


Obrázek 10: Luminiscenční spektrum CZTS8 - celé spektrum

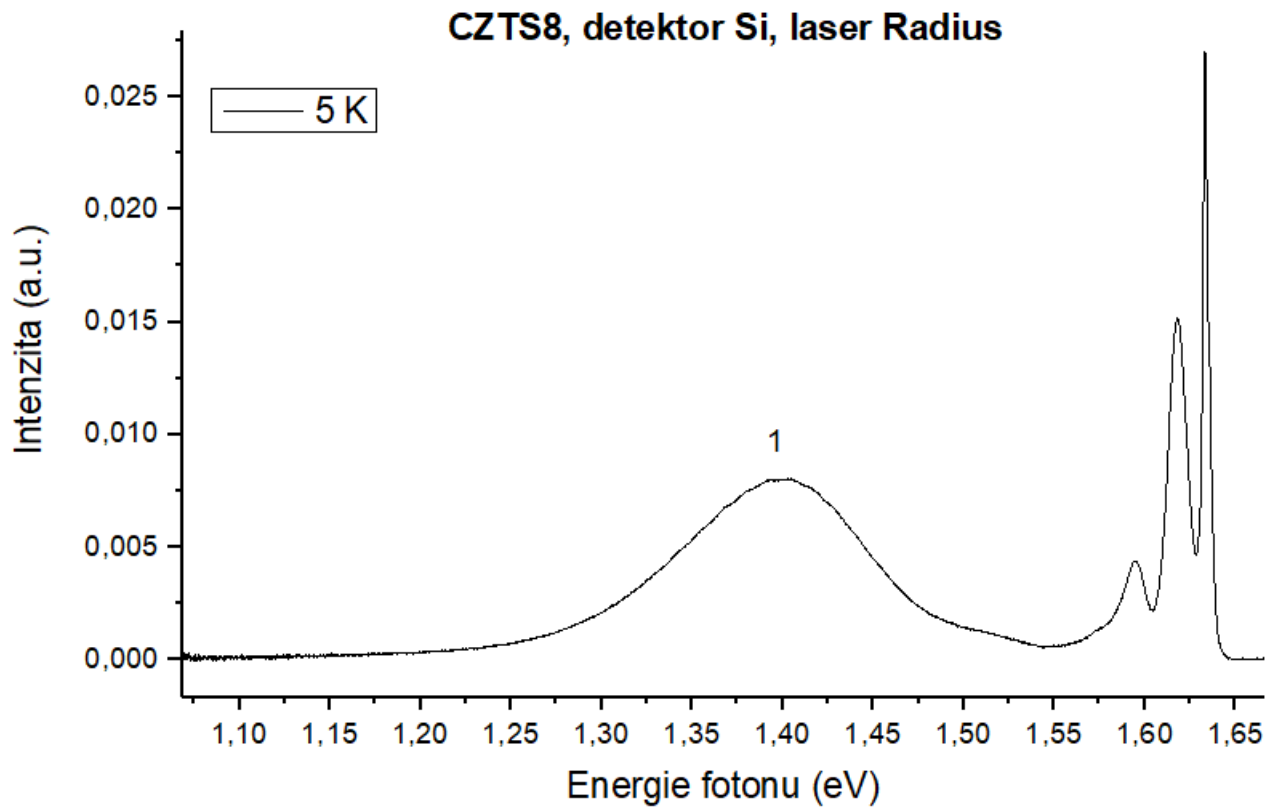
### CZTS8, Si detektor, červený laser s filtrem Semrock



Obrázek 11: Luminiscenční spektrum CZTS8 - excitační závislost



Obrázek 12: Luminiscenční spektrum CZTS8 - teplotní závislost, detail 1,56 - 1,64 eV.



Obrázek 13: Luminiscenční spektrum CZTS8 - teplotní závislost pro 5 K

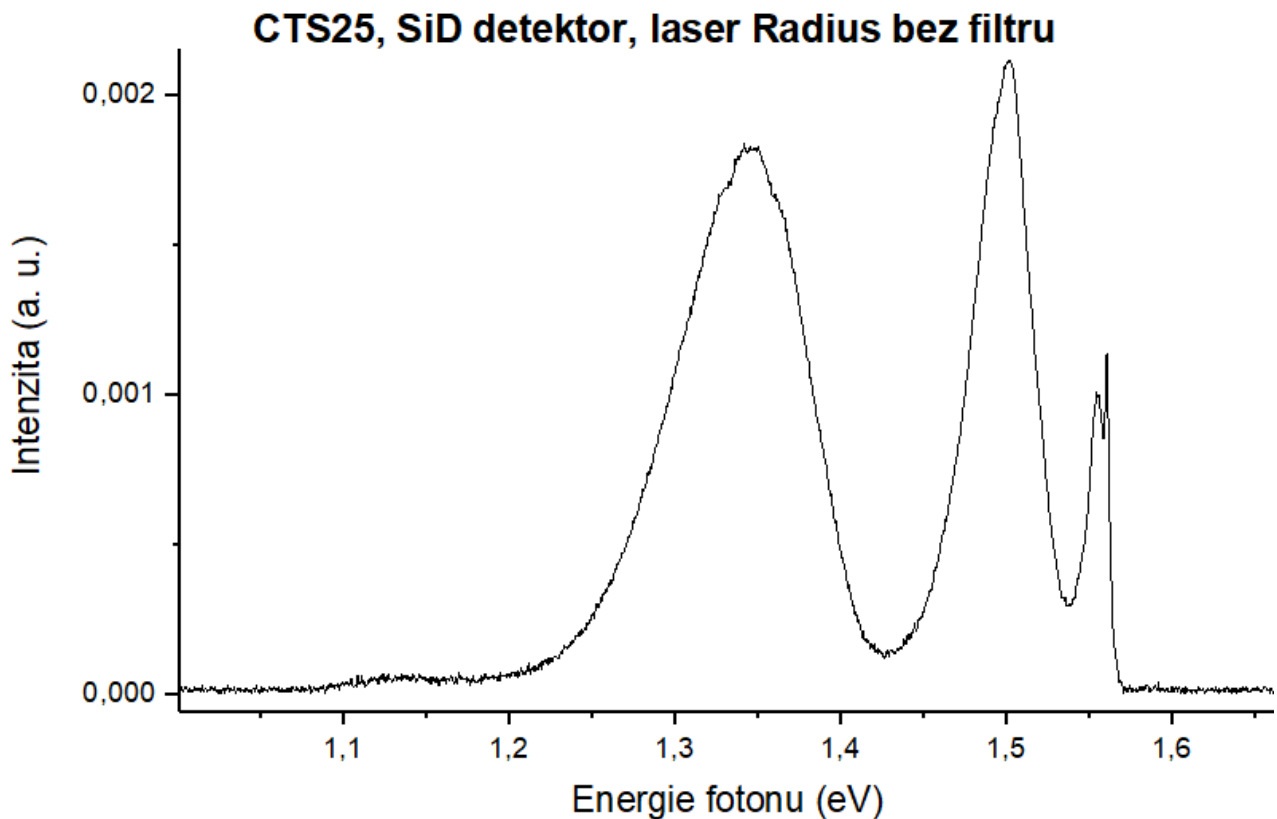
Měření CZTS8 jsme prováděli křemíkovým detektorem (SiD), s rozlišením  $4 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,5 \text{ meV}$ ) a laserem Coherent Radius635 o vlnové délce  $635 \text{ nm}$  a výkonu  $300 \text{ mW}$ . Luminiscenční spektrum 8 je změřeno bez filtru, v luminiscenčním spektru 9 je detailní zobrazení spektra v rozmezí  $1,58$  až  $1,64 \text{ eV}$ . Na grafu jsou znázorněny vzdálenosti pásů. Posun CZTS vůči CdTe je daný rozdílnou šířkou zakázaného pásu  $E_g$ , který je v případě CZTS širší.

Následně jsme provedli měření spekter s filtrem Semrock  $830 \text{ nm}$ . Luminiscenční spektrum 10 ukazuje celé spektrum, kde se při energii fotonů  $0,9 \text{ eV}$  objeví ve spektru zářez kvůli absorpci světla na vodních parách - částečně by vymizel po vydělení spektra citlivostí detektoru. Luminiscenční spektrum 11 znázorňuje excitační závislost, která je monotónní - se stoupající excitační energií stoupá intenzita spektra.

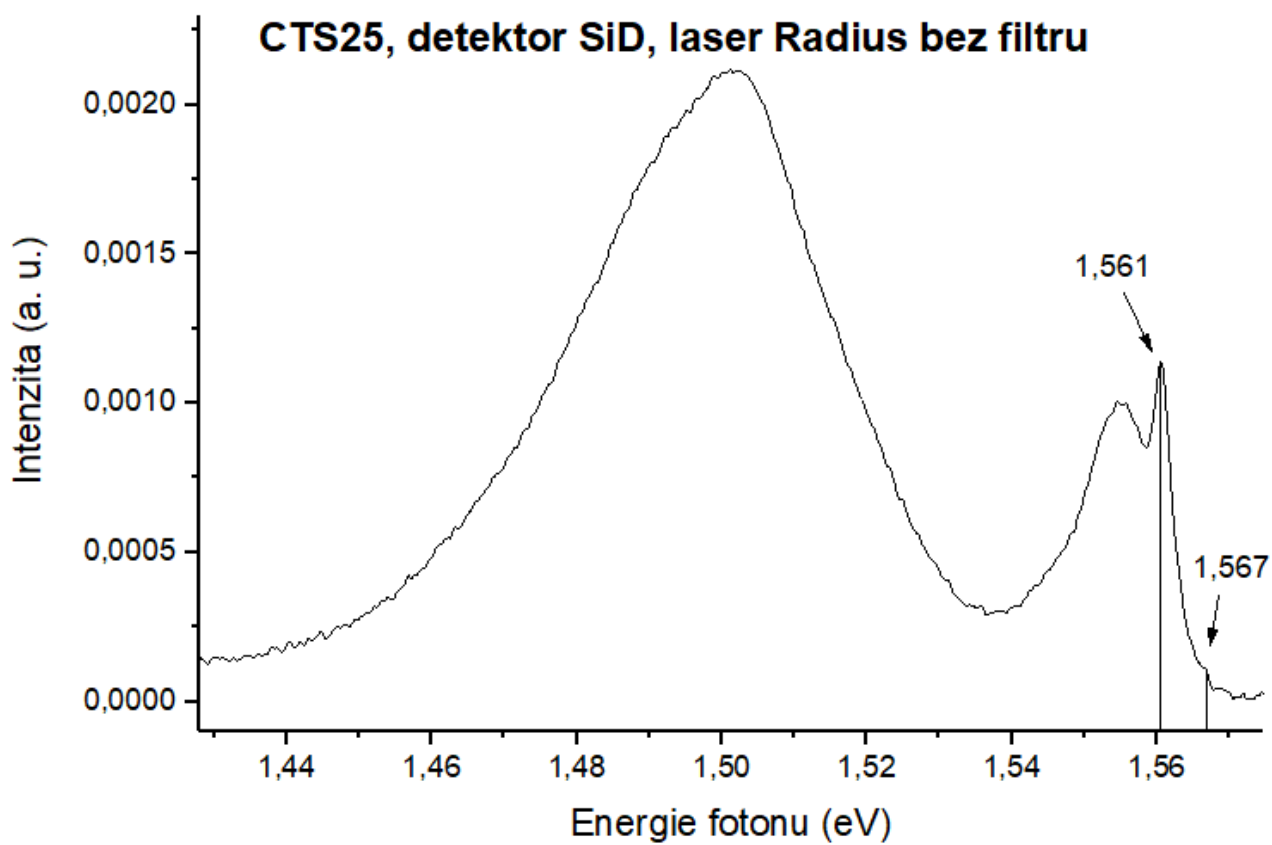
Na luminiscenčním spektru 12 je vykreslena teplotní závislost v oblasti  $1,56 - 1,64 \text{ eV}$ . Maximum  $1,636 \text{ eV}$  má význam volného excitonu FX, v místě  $1,636 \text{ eV}$  je vidět mírný zářez, u maxima  $1,633 \text{ eV}$  intenzita s rostoucí teplotou klesá a posouvá se, takže se jedná o neutrální donor ( $D^0 - X$ ). Maximum  $1,617 \text{ eV}$  jsme interpretovali jako C-čáru,  $1,595 \text{ eV}$  jako C-LO a  $1,570 \text{ eV}$  jako C-2LO [3].

Luminiscenční spektrum 13 znázorňuje závislost pro  $5 \text{ K}$ . Maximum označené číslem 1 znamená fononové repliky A-centra, které nebylo možné nafilovat. Interpretovali jsme ho jako  $V_{\text{Cd}}\text{-In}_{\text{Cd}}$  vakance kadmia - indium na místě kadmia (v mřížce chybí atom kadmia - záporně nabitě, místo kadmia je atom india - kladné).

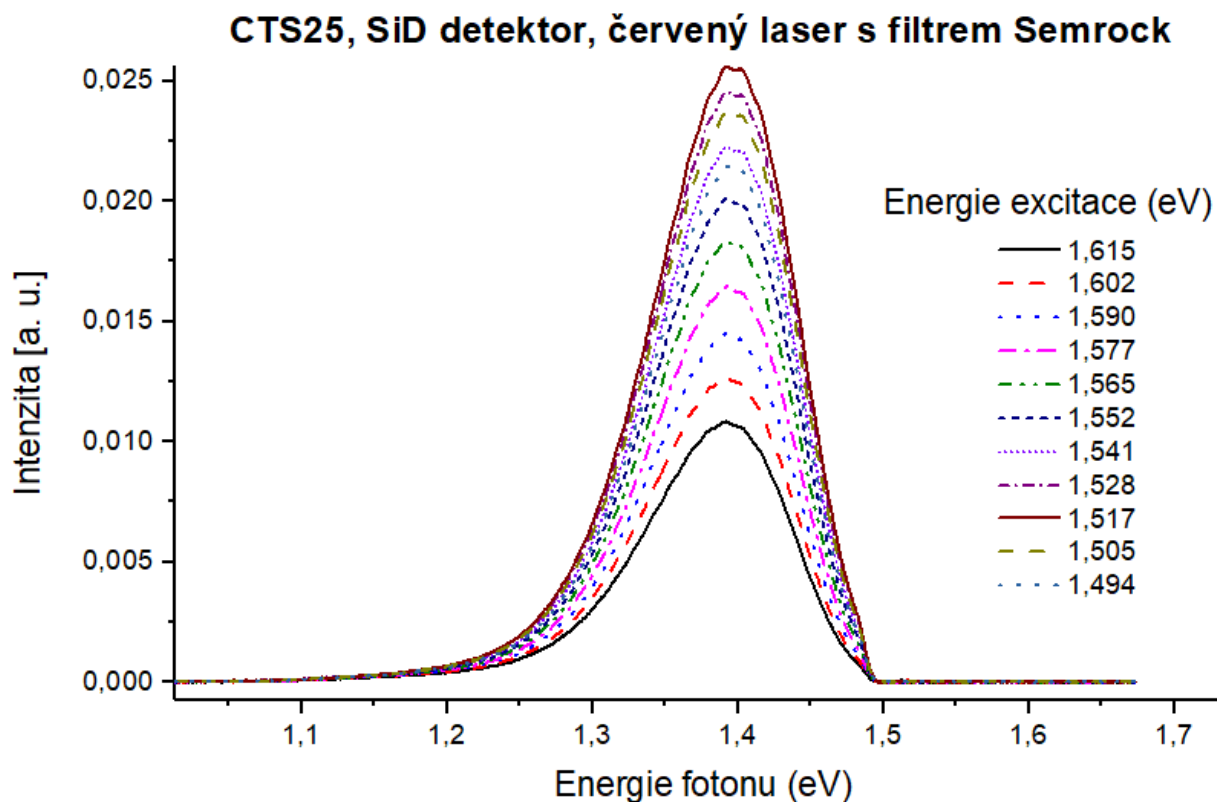
## 4.2 Spektra CTS25



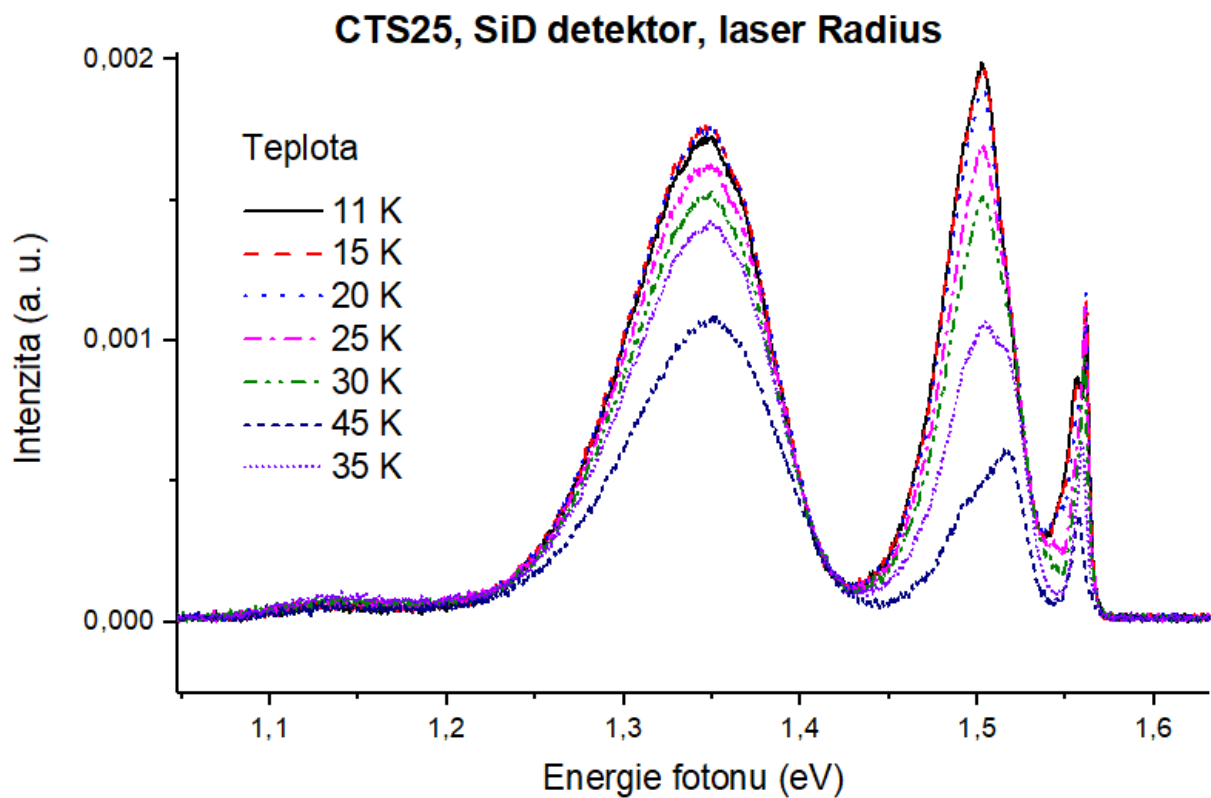
Obrázek 14: Luminiscenční spektrum CTS25 - celé spektrum



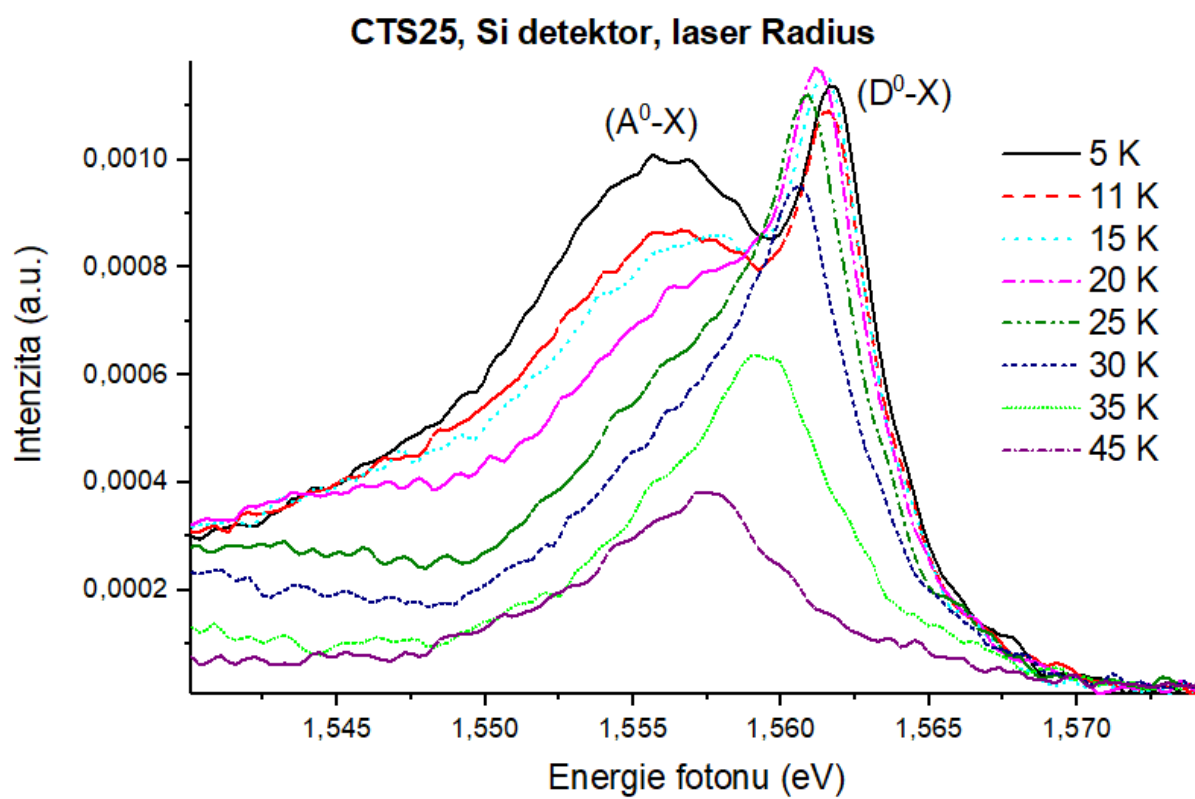
Obrázek 15: Luminiscenční spektrum CTS25 - detail 1,43 - 1,57 eV



Obrázek 16: Luminiscenční spektrum CTS25 - excitační závislost

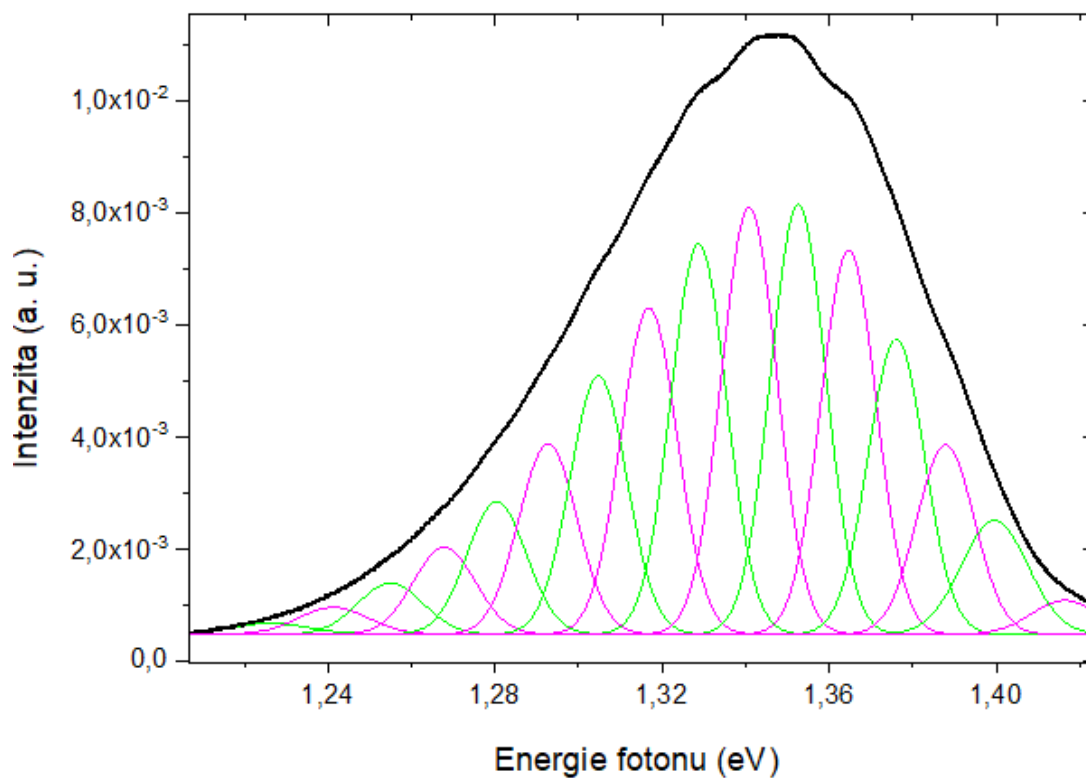


Obrázek 17: Luminiscenční spektrum CTS25 - teplotní závislost

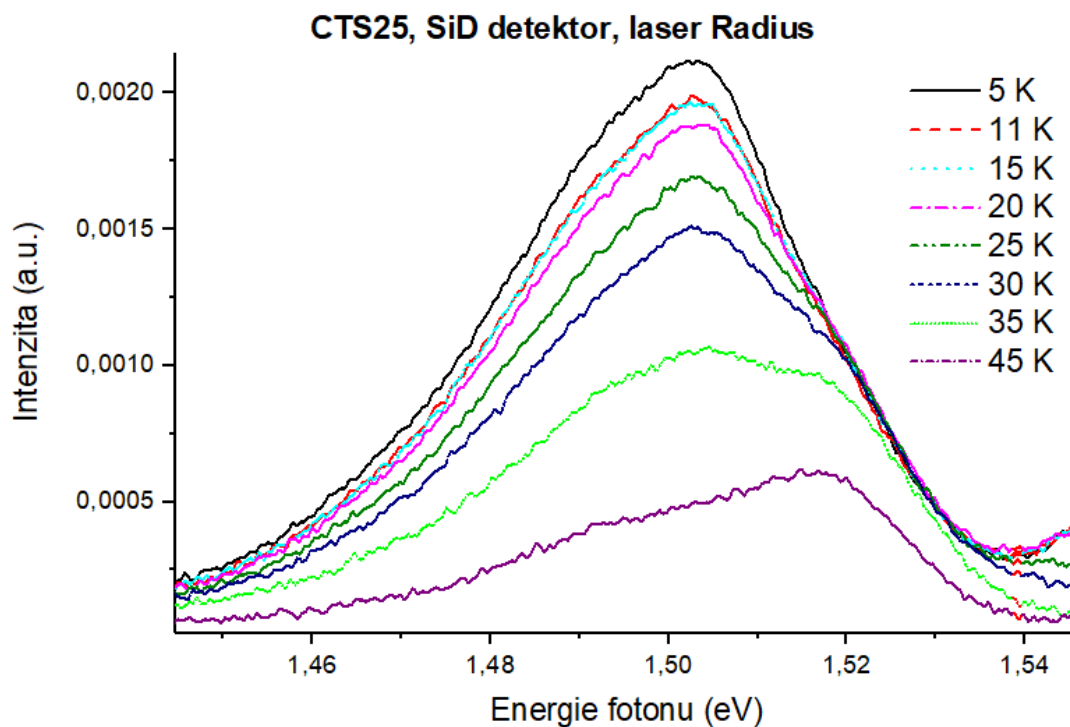


Obrázek 18: Luminiscenční spektrum CTS25 - teplotní závislost, 1,54 - 1,57 eV





Obrázek 19: Luminiscenční spektrum CTS25 - teplotní závislost, fononové repliky



Obrázek 20: Luminiscenční spektrum CTS25 - teplotní závislost, 1,44 - 1,54 eV

---

Měření CTS25 jsme prováděli křemíkovým detektorem (SiD), s rozlišením  $1 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,12 \text{ meV}$ ) a laserem Coherent Radius635 s výkonem  $300 \text{ mW}$ . Luminiscenční spektrum 14 je změřeno bez filtru, přičemž detail v oblasti  $1,43 - 1,57 \text{ eV}$  je vykreslený v luminiscenčním spektru 15.

Následně jsme s filtrem Semrock  $830 \text{ nm}$  změřili excitační závislost - luminiscenční spektrum 16. Ze spektra je patrné, že nejprve s klesající excitační energií intenzita rostla, maximální byla při excitační energii  $1,517 \text{ eV}$  a následně intenzita klesala. Na germaniovém detektoru GeLN s laserem Radius jsme zjišťovali teplotní závislost - luminiscenční spektrum 17. Intenzita při teplotách  $11, 15$  a  $20 \text{ K}$  byla téměř stejná a od  $25 \text{ K}$  klesala.

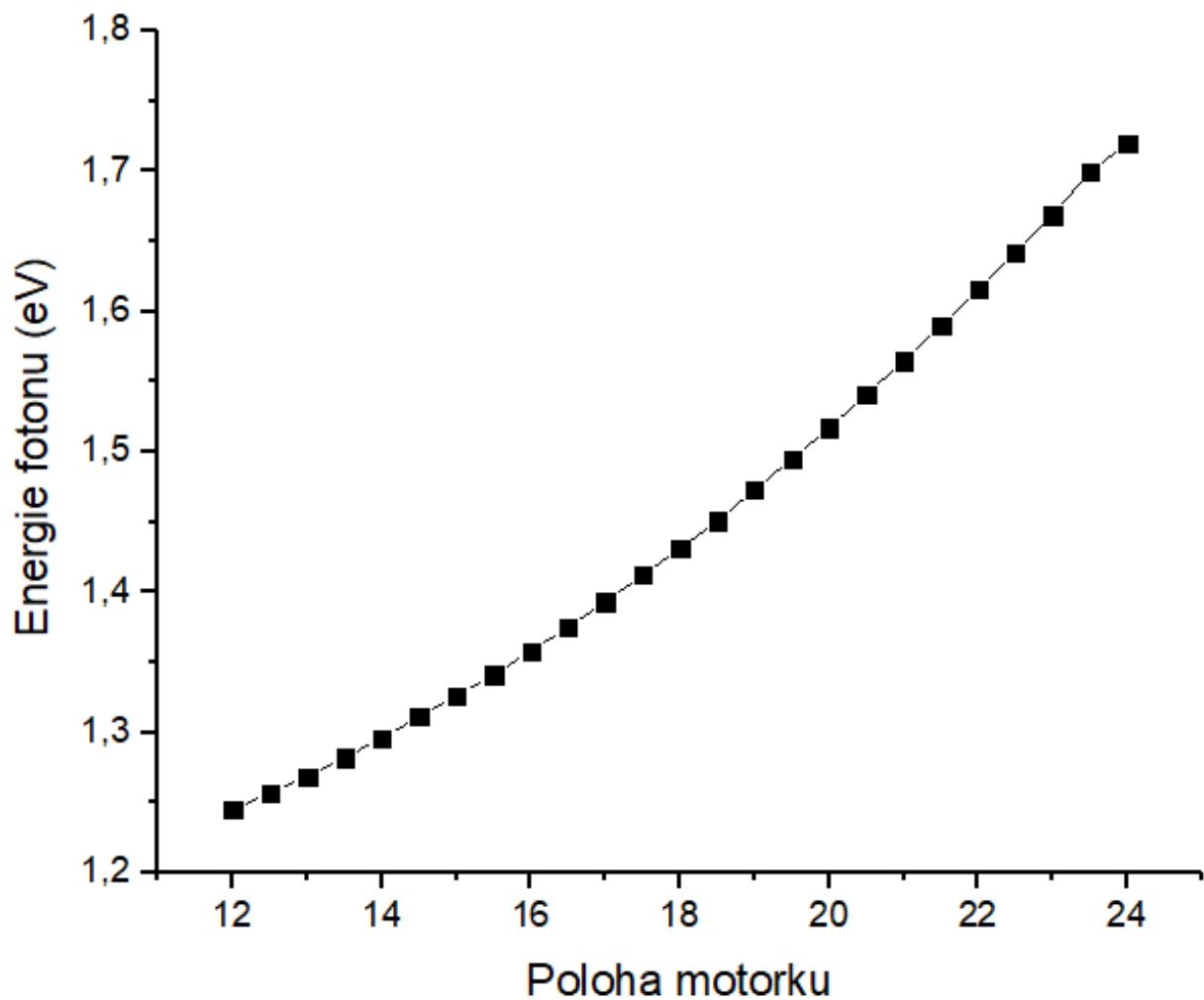
V luminiscenčním spektru 18 je přiblížena oblast  $1,54 - 1,57 \text{ eV}$ . Z grafu je patrné, že právě maxima mají při vyšších teplotách zhruba stejnou polohu a s klesající teplotou se posouvají do nižších energií. Toto chování je typické pro neutrální donory ( $D^0 - X$ ). Levé maximum s rostoucí teplotou zaniká a odpovídá neutrálním akceptorům ( $A^0 - X$ ).

V grafu 19 jsou nafitované gaussovskou křivkou fononové repliky od dvou různých akceptorů. Fitováním se repliky podařilo rozložit na 17 maxim, které tvoří 2 série. Mají přibližně ekvidistantní vzdálenost středů a stejnou pološířku, z čehož plyne, že je daná série ze stejného procesu. Vzdálenost středů jedné série (zelené) je  $(24,1 \pm 7) \text{ meV}$  a druhé (růžové)  $(24,0 \pm 6) \text{ meV}$ . Z těchto výsledků plyne, že energie podélného optického fononu ve zkoumaném materiálu Cd-TeSe je  $24 \text{ meV}$ . Do výpočtu nejsou zahrnuty první a poslední dva fity. V jednom případě je pravděpodobně substitučním akceptorem měď [4].

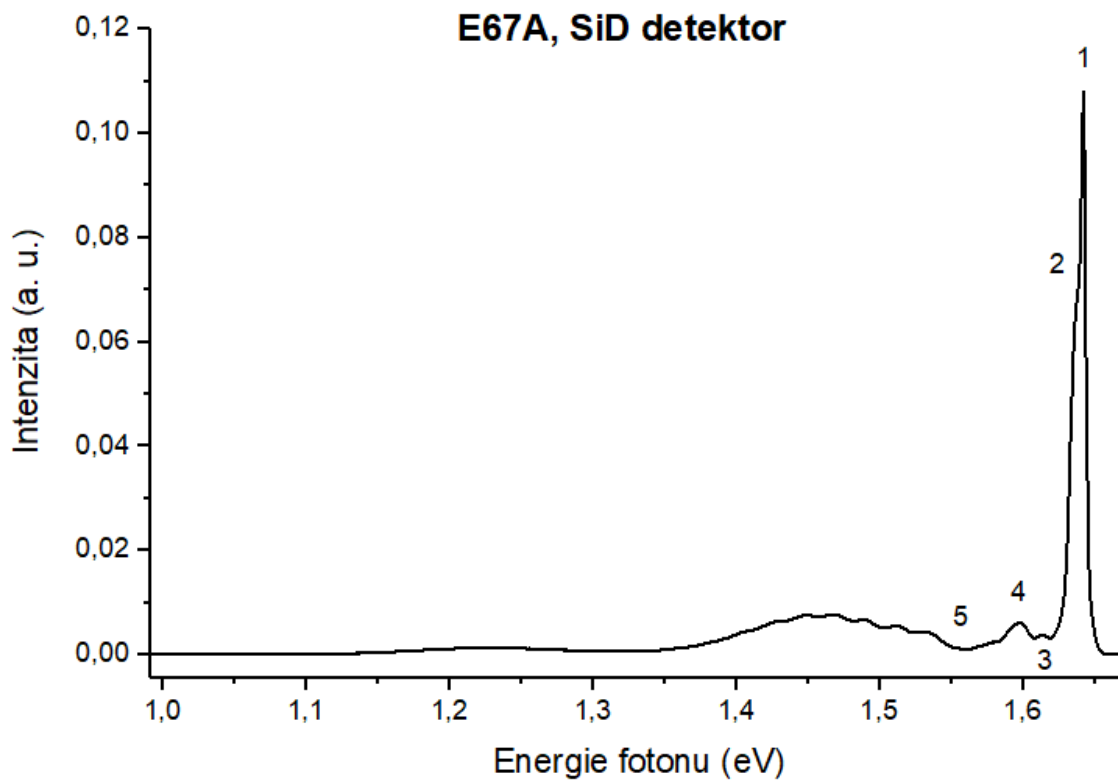
Luminiscenční spektrum 20 zobrazuje teplotní závislost v oblasti  $1,44 - 1,54 \text{ eV}$ . Možnosti substitučních akceptorů v oblasti pro toto maximum jsou  $N_{\text{Te}}$ ,  $\text{Li}_{\text{Cd}}$ ,  $\text{Na}_{\text{Cd}}$  a  $\text{P}_{\text{Te}}$  [4].

---

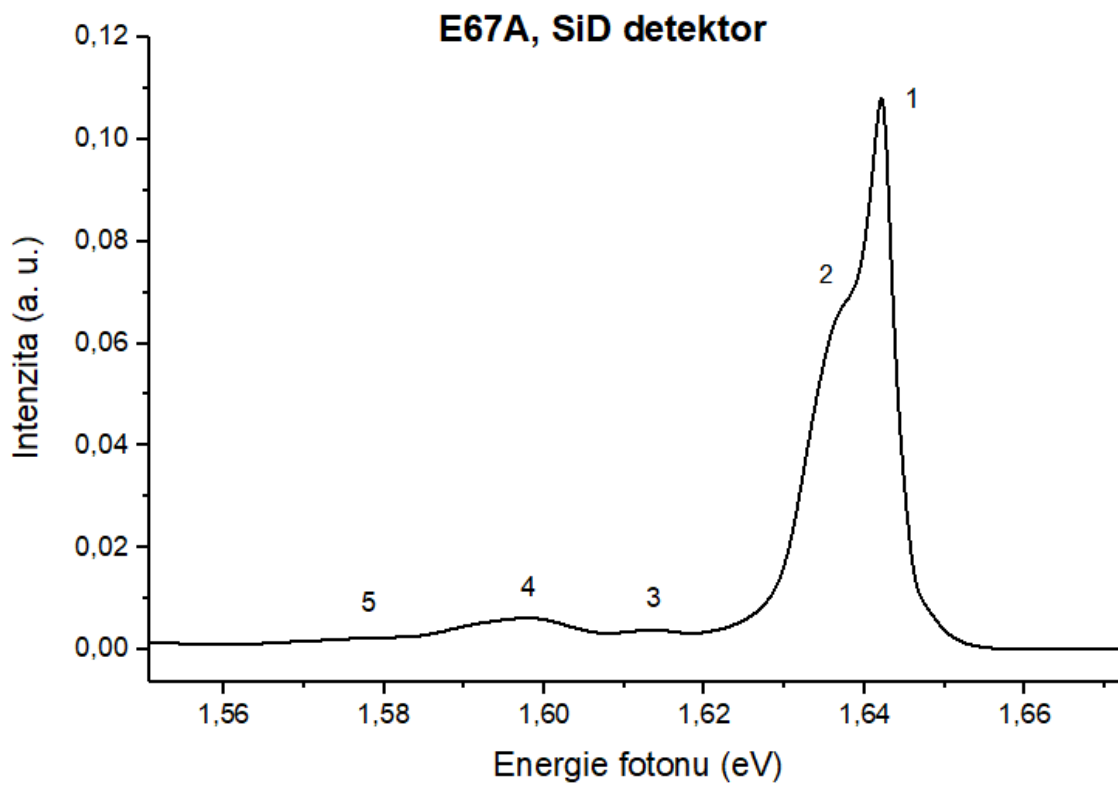
### 4.3 Mapování E67A



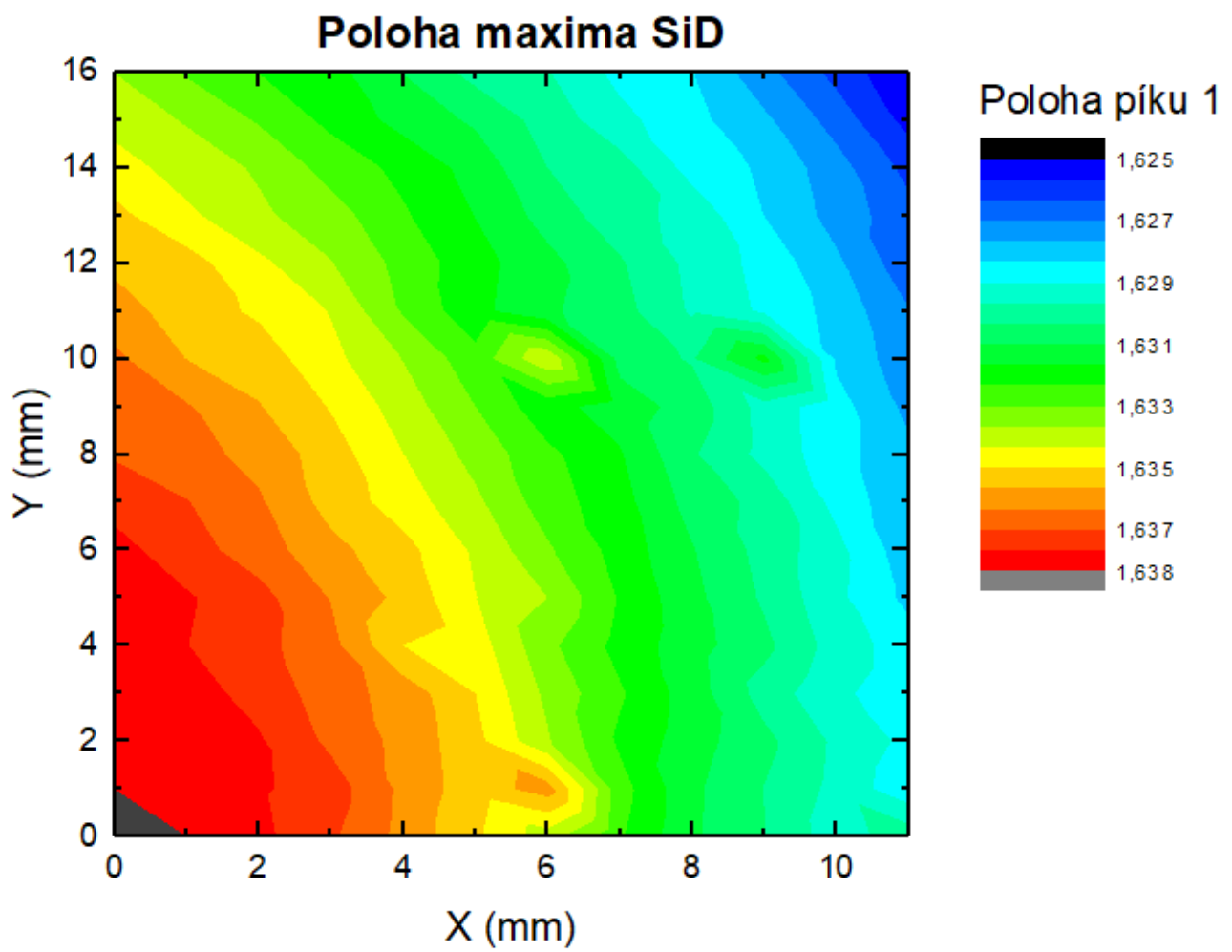
Obrázek 21: Kalibrace vlnové délky (resp. energie fotonu) titan-safírového laseru měřená Si detektorem



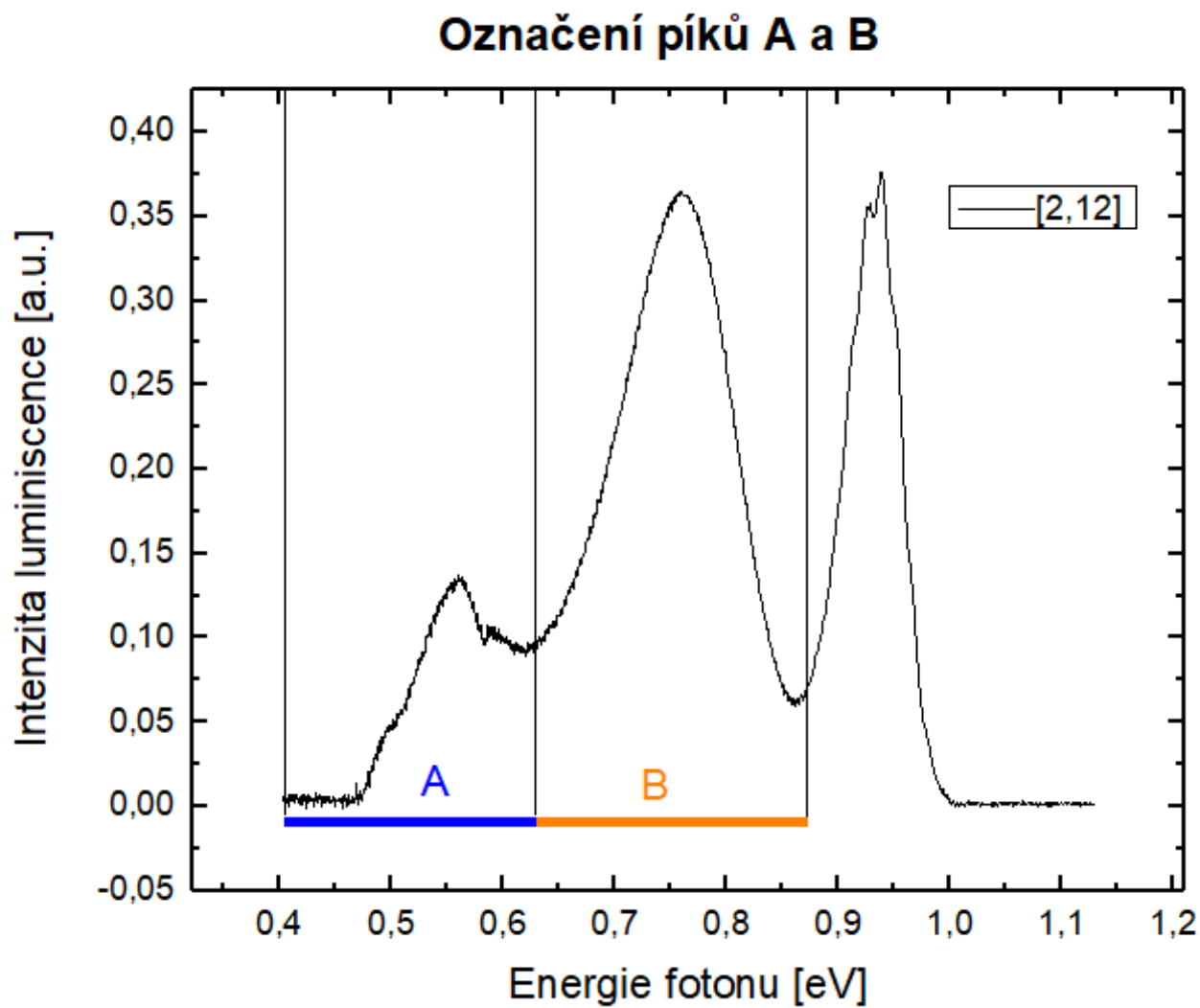
Obrázek 22: Luminiscenční spektrum E67A (CdZnTe) - celé spektrum



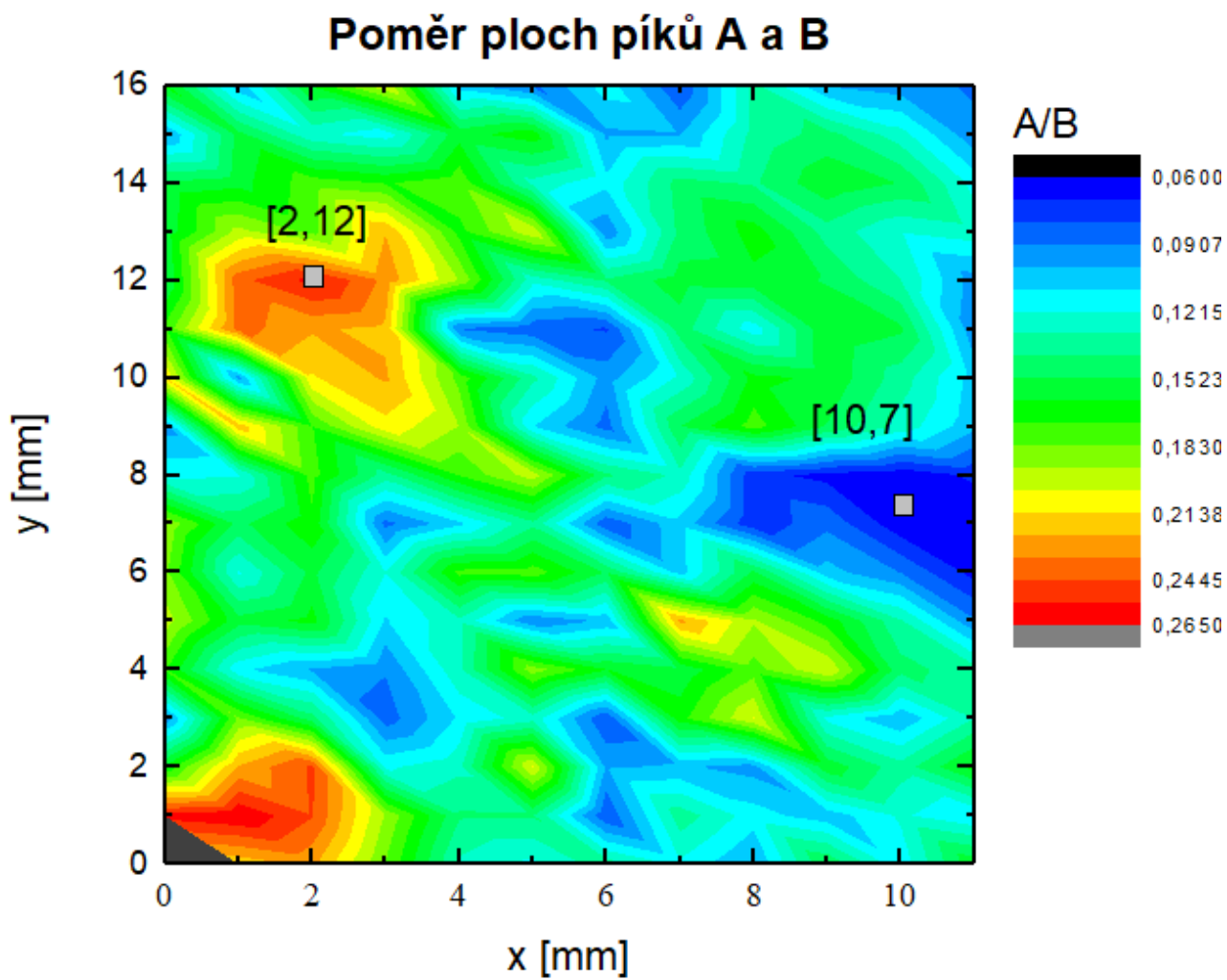
Obrázek 23: Luminiscenční spektrum E67A (CdZnTe) - detail spektra, energie fotonu 1,56 až 1,66 eV



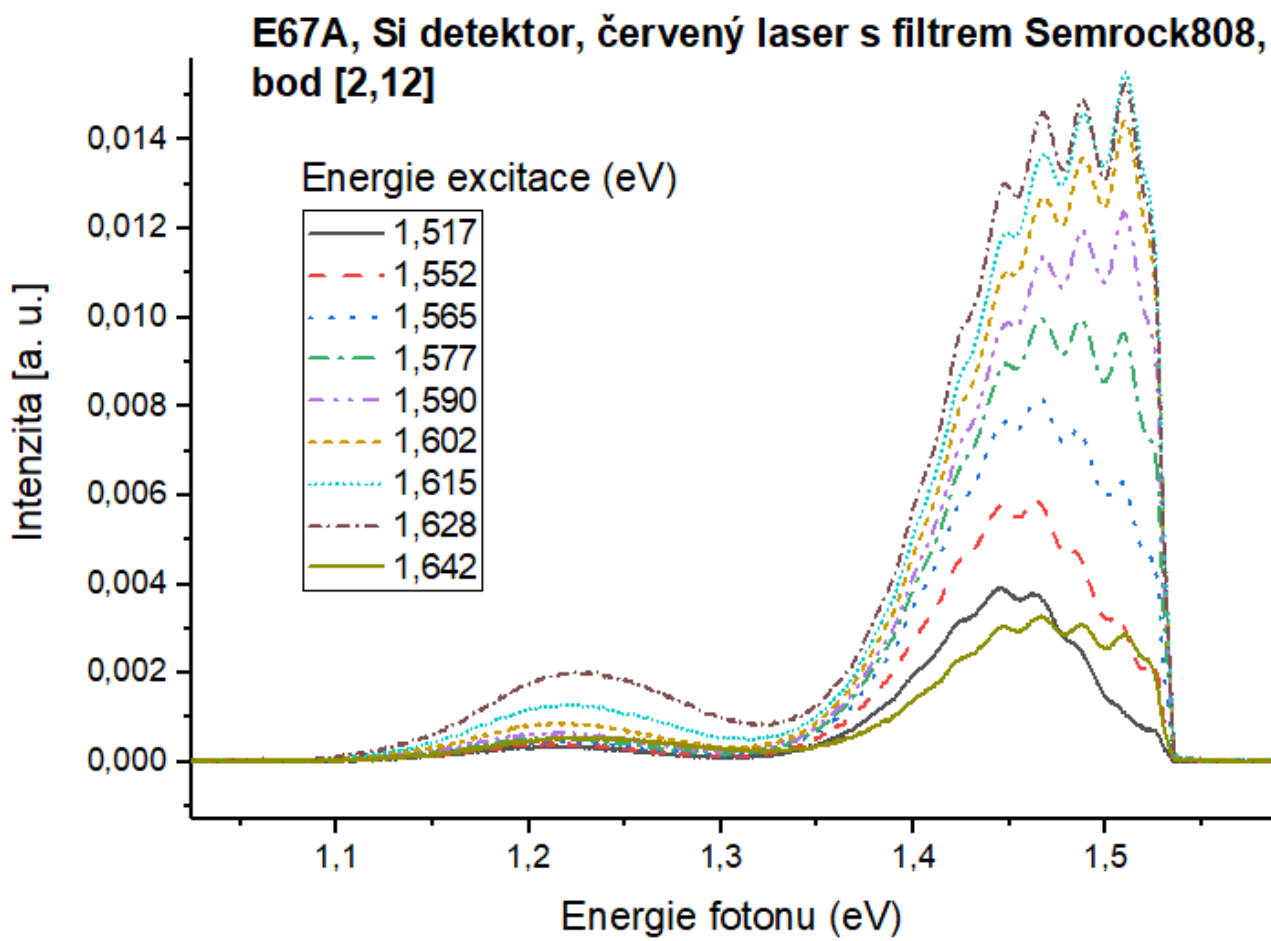
Obrázek 24: Mapa polohy maxima vzorku E67A



Obrázek 25: Luminiscenční spektrum - označení ploch A, B pod maximy, germaniový detektor

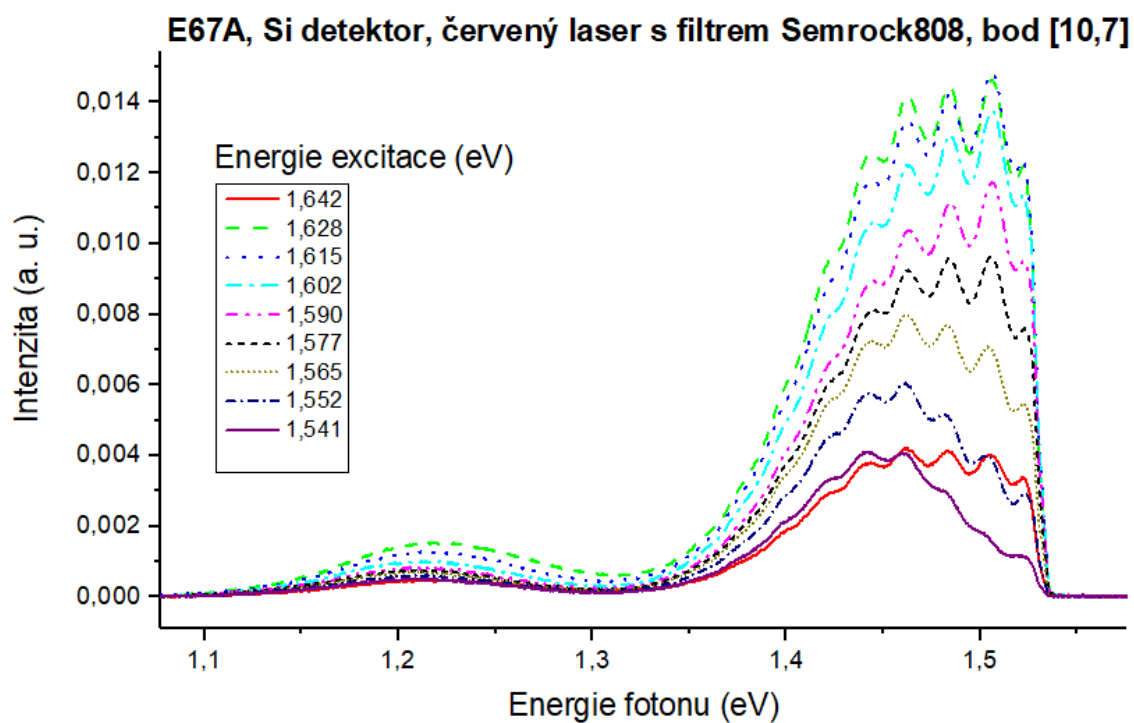


Obrázek 26: Mapa poměru ploch maxim A, B

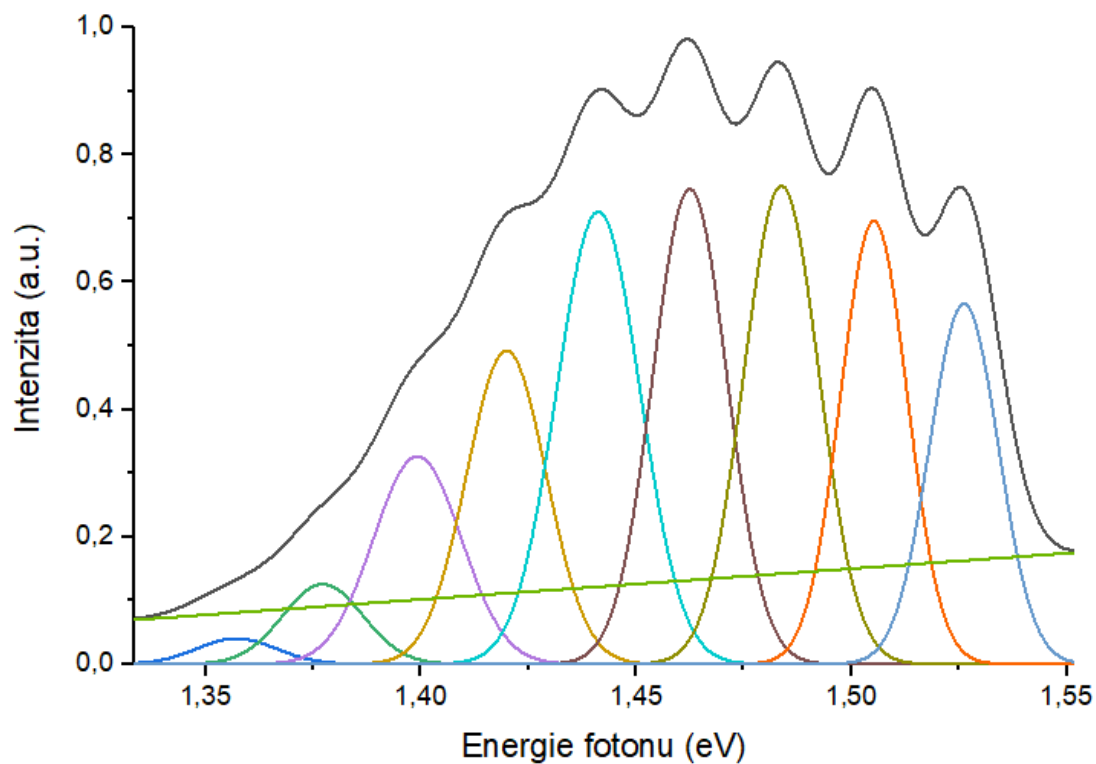


Obrázek 27: Luminiscenční spektrum - bod [12,2], křemíkový detektor

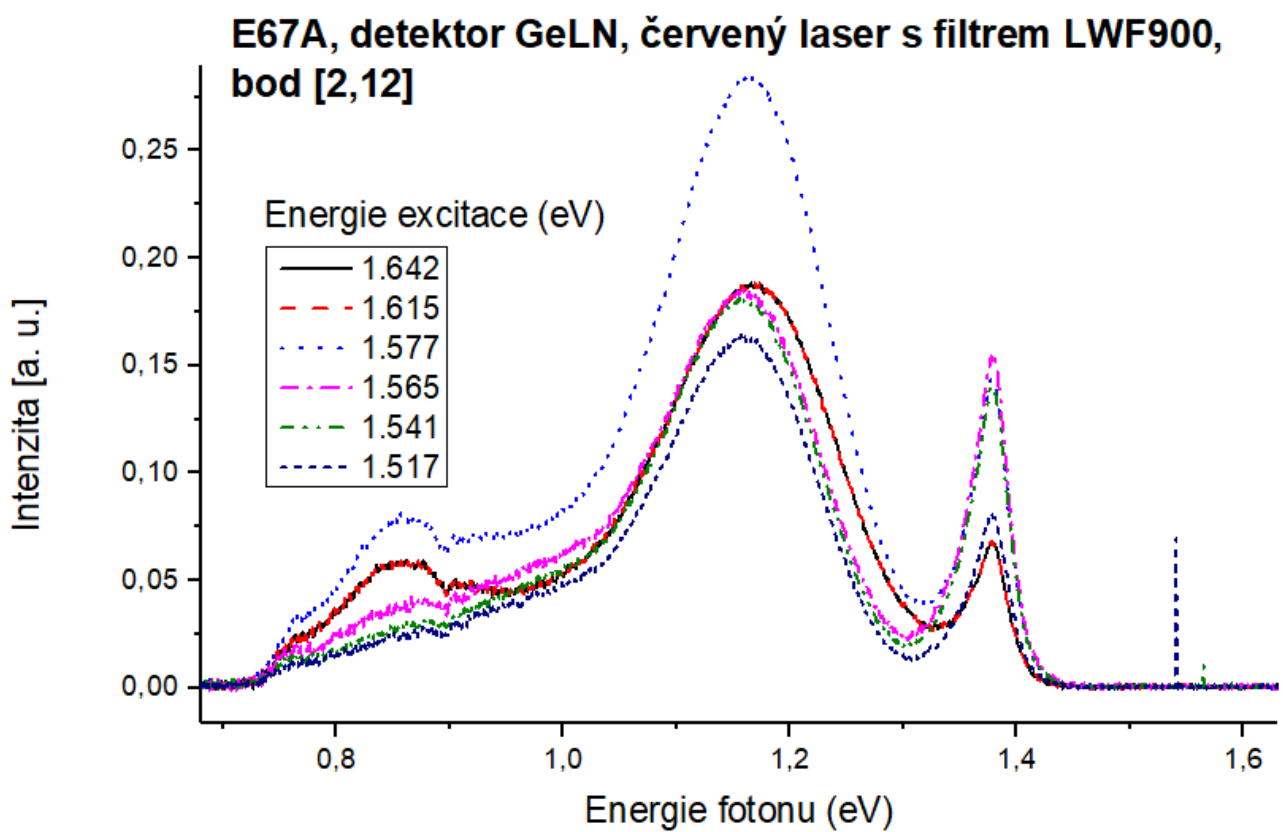




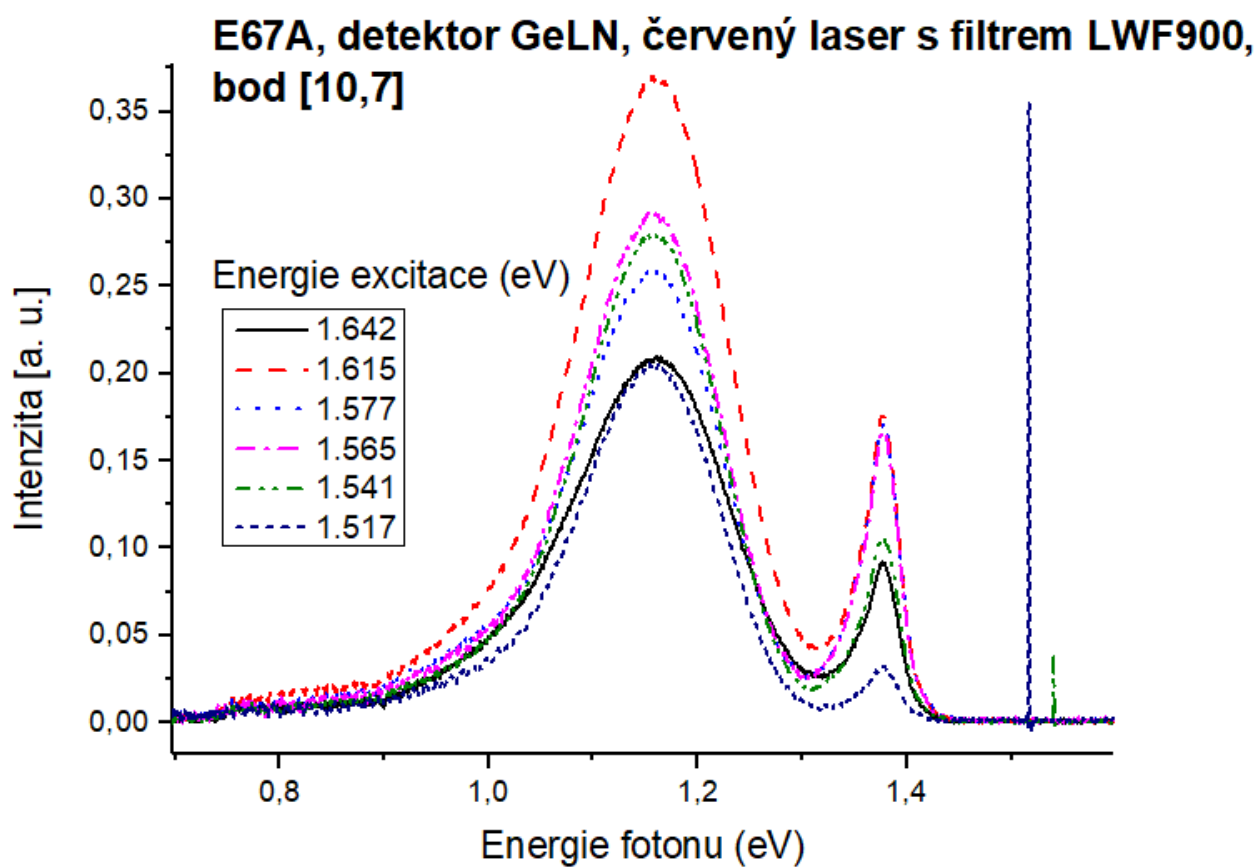
Obrázek 28: Luminiscenční spektrum - bod [10,7], křemíkový detektor



Obrázek 29: Luminiscenční spektrum - fit fononových replik



Obrázek 30: Luminiscenční spektrum - bod [2,12], germaniový detektor



Obrázek 31: Luminiscenční spektrum - bod [10,7], germaniový detektor

Luminiscenční spektrum 22 zobrazuje celé spektrum vzorku E67A změřené křemíkovým detektorem. V oblasti 1,60 až 1,65 eV se nachází pět maxim, z nichž 1. je nejvýraznější. V oblasti 1,40 až 1,55 eV se nachází A-centrum s fononovými replikami, kterým jsme se věnovali v dalších měření. Luminiscenční spektrum 23 zobrazuje detail spektra v rozmezí energie fotonu 1,56 - 1,66 eV. Maximum 1 má pravděpodobně význam neutrálního donoru ( $D^0 - X$ ), maximum 2 neutrálního akceptoru ( $A^0 - X$ ). Maximum tři je replikou ( $A^0 - X - L0$ ), maximum 4 jsme interpretovali jako  $V_{Cl-Cl_{Te}}$  a maximum 5 je replikou maxima 4  $L0$  [4].

Posuny nejvyššího maxima v eV podle polohy na vzorku E67A jsou zobrazeny na mapě 24. Z mapy vidíme, jak krystal radiálně narůstal, je patrný vliv segregace zinku. Zinek má segregací koeficient 1,35. Jeho koncentrace postupně klesá, jak tavenina tuhne. Z grafu je vidět, že krystal tuhl ze středu na kraj. Snížení koncentrace zinku se projevilo v posunu zakázaného pásu, který je funkcí koncentrace.

Během mapování vzorku se zaměřením na hluboké hladiny pomocí germaniového detektoru jsme pozorovali dvě různá chování - vždy se ve spektru nacházelo velké maximum B, ale výrazně se měnila intenzita maxima A (spektrum 25).

Výsledky měření jsme zpracovali tak, že jsme porovnali poměr integrálů maxim A a B. Z výpočtů jsme vytvořili mapu 26. Čím je výsledek poměru menší, tím je ve spektru méně zastoupena luminescence od hladiny A. Červená barva na mapě tedy značí výraznější maximum A, modrá barva znamená, že maximum A na spektru nalezen téměř nebyl. Z mapy jsou patrné dva významné body: hladina A je vůči hladině B nejvýraznější v bodě [2,12] a nejméně je výrazná v bodě [10,7].

Při následujících měření jsem se zaměřili právě na body [2,12] a [10,7] a změřili jsme spektrum replik. Křemíkovým detektorem, laditelným titan-safírovým laserem s filtrem Semrock 808 nm při výkonu 300 mW jsme získali luminiscenční spektrum 27 v bodě [12,2] a luminiscenční spektrum 28 v bodě [10,7] - excitační závislosti. Ve spektru bodu [12,2] s výjimkou měření v krajní energii excitace 1,642 eV intenzita s rostoucí excitační energií rostla. V bodě energie fotonu 0,75 eV je patrné maximum od energie excitace 1,577 eV. Je pravděpodobné, že v tomto bodě jsou 2 A-centra vzdálené o energii fononu - vzdálenost mezi dvěma maximy. Při nižší energii se budí první A-centrum a následně se od energie 1,57 eV budí i druhé A-centrum. V bodě [10,7] rovněž intenzita, s výjimkou krajního měření o energii excitace 1,642 eV, s rostoucí excitační energií rostla.

Luminiscenční spektrum 29 zobrazuje fity fononových replik gaussovskou křivkou - maximum s přibližně stejnou vzdáleností středů a pološířkou. Byla nalezena jen jedna série vztahující se pravděpodobně k A-centru s Indiem. Průměrná šířka maxima je  $(21, 2 \pm 0, 6)$  meV. Tato střední hodnota energie odpovídá energii podélného optického fononu v CdZnTe.

Na měření hlubokých hladin jsme použili germaniový detektor. Měření jsme prováděli s filtrem LWF 900 nm při výkonu 30 mW. V bodě [12,2] jsme získali luminiscenční spektrum 30 - nejvyšší intenzita byla dosažena při energii excitace 1,577 eV a nejnižší při energii excitace 1,517 eV. V bodě [10,7] jsme naměřili luminiscenční spektrum 31. Excitační závislost opět nebyla monotónní - nejvyšší intenzita byla dosažena u energie excitace 1,615 eV a nejnižší, stejně jako v bodě [2,12], u energie 1,517 eV.

## 5 Závěr

Změřili jsme luminiscenční spektra vzorků CZTS8 (CdZnTeSe), CTS25 (CdTeSn) a E67A (CdZnTe), přičemž u vzorku E67A jsme provedli i mapování pomocí mapovacího kryostatu Cryo Vac. Používali jsme křemíkový a germaniový detektor. Získali jsme excitační i teplotní závislosti.

---

Na spektru vzorku CZTS8 je vidět zářez kvůli absorpci světla na vodních parách. Zjistili jsme také, že excitační závislost je monotónní - intenzita stoupá s rostoucí excitační energií. Podle teplotní závislosti jsme maximum v oblasti 1,633 eV interpretovali jako neutrální donor, jelikož jeho intenzita s rostoucí teplotou klesala a maxima se posouvala do nižších energií.

Z excitační závislosti vzorku CTS25 jsme zjistili, že s klesající excitační energií nejprve intenzita rostla, maxima dosáhla při energii elektronu 1,517 eV a následně klesala. Z teplotní závislosti vyšlo, že intenzita byla při nižších teplotách přibližně stejná a od 25 K začala klesat. Podle teplotní závislosti jsme interpretovali jedno maximum jako neutrální donor - maxima se s rostoucí teplotou posouvala do nižších energií, a druhý, který s rostoucí teplotou zanikal, jako neutrální akceptor. Maximum, které odpovídalo fononovým replikám od dvou různých A center jsme nafitovali 17 gaussovskými maximy, která tvořila dvě série.

Výsledky z mapovacího kryostatu jsme zpracovali pomocí mapy, kde je patrný vliv segregace zinku (segregační koeficient Zn je 1,35). Germaniovým detektorem jsme se následně zaměřili na hluboké hladiny a získali jsme spektrum se dvěma významnými maximy. Z poměrů ploch pod těmito maximy jsme vytvořili mapu, ze které jsou patrná dvě místa, kde jsou hraniční hodnoty poměrů maxim. V těchto dvou místech jsme křemíkovým a germaniovým detektorem měřili excitační závislosti. Při měření germaniovým detektorem jsme došli k závěru, že u energie fotonu 0,85 eV jsou dvě A centra. Při nižší energii excitace je patrné nejprve jedno a se zvyšování energie dochází k buzení druhého. Z teplotní závislosti jsme opět určili, které maximum odpovídá donoru a které akceptoru. Fotonové repliky jsme nafitovali gaussovskými křivkami.

## 6 Seznam literatury

- [1] Nové materiály a technologie - Eduard Belas. [http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/prednove2\\_e411mwd.pdf](http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/prednove2_e411mwd.pdf). citováno: 2018-02-19.
- [2] Valenta J. Pelant, I. *Luminiscenční spektroskopie*. Academia, 2006.
- [3] Abastillas V. N. Inabe K. Höschl P. Seto S., Suzuki K. Compensating related defects in in-doped bulk cdte. *J CRYST GROWTH*, 3(214):974, 2005.
- [4] Jan Procházka. *Fotoluminiscence krystalů CdTe*. PhD thesis, Fyzikální ústav Univerzity Karlovy v Praze, 2012.
- [5] Grill R. Hlídek P. Höschl P. Horodyský P., Franc J. Impurity segregation in cdznte by photoluminiscence mapping. *InterScience*, 3(4):730–733, 2005.

---

## 7 Přílohy

### 7.1 Makro na mapování vzorku

Zdrojový kód 1: Makro na mapování vzorku

VARIABLES SECTION

```
STRING <File List> = '';  
STRING <File> = 'listopad';  
STRING <Path> = 'D:\OPUS\DATA\mapy test data';  
NUMERIC <Count1> = 1;  
NUMERIC <Index> = 0;  
FILE <$ResultFile 1> = Spec;  
FILE <$ResultFile 2> = ScSm;
```

```
NUMERIC <Count2> = 0;  
FILE <$ResultFile 3> = ScSm;  
FILE <$ResultFile 4> = ScSm;
```

```
NUMERIC <StepX> = 5;  
NUMERIC <StepY> = 5;  
NUMERIC <StepXBack> = 0;
```

PROGRAM SECTION

```
RS232 (0, {CO1='COM9', CO2='57600,N,8,1', RSR=3, RTX='0 0 m', RRL=13,  
RRT=13, RWT=13, TIO=7000, R00='0 0 m'});
```

```
<Count1> = 3;  
<Count2> = 1;
```

```
<StepXBack> = -<StepX>*<Count1>;
```

```
StartLoop (<Count2>, 2);  
StartLoop (<Count1>, 1);
```

```
<$ResultFile 3> = MeasureSample (0, {EXP='Emise-Si_diod-test_mapa.XPM',  
XPP='D:\OPUS\EXP eriment\mapy test'});  
RS232 (0, {CO1='COM9', CO2='57600,N,8,1', RSR=3, RTX='<StepX> 0 r',  
RRL=13, RRT=13, RWT=13, TIO=500, R00='<StepX> 0 r'});  
Unload ([<$ResultFile 3>:ScSm], {});
```

```
EndLoop (1);  
RS232 (0, {CO1='COM9', CO2='57600,N,8,1', RSR=3, RTX='<StepXBack> 0 r',  
RRL=13, RRT=13, RWT=13, TIO=10000, R00='<StepXBack> 0 r'});  
RS232 (0, {CO1='COM9', CO2='57600,N,8,1', RSR=3, RTX='0 <StepY> r',  
RRL=13, RRT=13, RWT=13, TIO=500, R00='0 <StepY> r'});
```

---

EndLoop (2);

REM RTX='a b m' a R00='a b m' a, b jsou souradnice cisla . m pohyb  
na souradnici, r pohyb o udany krok

PARAMETER SECTION

QMA=10.000000;  
CO1=COM9;  
CO2=57600,N,8,1;  
RSR=3;  
RTX=0 0 m;  
RRL=13;  
RRT=13;  
RWT=13;  
TIO=5000;  
R00=0 0 m;