

Laura Marchini

Mobilità di breve durata (Short Term Mobility) Bando 2010

Svolto Presso: Brookhaven National Laboratory (BNL), NY, Ottobre 2010



Durante il soggiorno presso il Brookhaven National Laboratory (BNL), finanziato del CNR nell'ambito del progetto "Mobilità di breve durata (Short term Mobility) 2010, sono stati analizzati diversi campioni di CdZnTe cresciuti presso l'istituto IMEM di Parma.

Sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione, alcune delle quali, presso la struttura NSLS (National Synchrotron Light Source). I risultati sono stati confrontati, in modo da ottenere una migliore comprensione del ruolo dei difetti nel funzionamento dei dispositivi basati sul CdZnTe.

Il lavoro svolto può essere schematizzato nei seguenti punti:

- Introduzione: obiettivo del progetto
- CdZnTe: vantaggi e principali limitazioni del materiale.
- Misura del prodotto $\mu\tau$ (mobilità e tempo di vita dei portatori): confronto dei risultati ottenuti con una sorgente di particelle alpha e una sorgente di raggi X (emissione gamma a 59.5KeV di ^{241}Am)
- Microscopia IR: studio della distribuzione delle inclusioni di Te all'interno del materiale
- Analisi delle inclusioni di Te (distribuzione in funzione della dimensione e ricostruzione 3D)
- NSLS: Mappatura della risposta X su scala micrometrica
- WXDT (white beam X-ray diffraction topography): studio dei difetti estesi
- Conclusioni

Introduzione: obiettivo del progetto

L'obiettivo principale del progetto è l'identificazione e lo studio dei difetti presenti nel CdZnTe. Tali difetti hanno un ruolo attivo nel limitare la raccolta di carica nei dispositivi.

L'identificazione dei difetti è stata svolta utilizzando un ampio numero di tecniche presenti presso il gruppo di ricerca presso il BNL. Il gruppo ha a disposizione avanzate strumentazioni ottiche e elettroniche. Inoltre ha a disposizione una beamline presso il sincrotrone, interamente dedicata allo studio dei rivelatori in CdZnTe, non che accesso regolare ad altre due linee ad alta energia per lo studio della topografia a raggi X.

Il secondo passo è la correlazione dei risultati ottenuti con le varie tecniche, per avere un quadro completo degli effetti dei singoli difetti sul funzionamento dei dispositivi. La raccolta di carica, da parte dei rivelatori, è infatti limitata dalla presenza di inclusioni di Te, che sono una conseguenza delle condizioni di crescita, e dalla presenza di difetti estesi, principalmente dislocazioni e bordi di grano. Per fare ciò, sono state eseguite, mappe di risposta X con risoluzioni di 25 micron. In questo modo, si ha una chiara correlazione tra la presenza dei difetti e la locale degradazione del segnale di risposta del dispositivo. Per ogni punto interrogato nella mappa viene acquisito uno spettro di risposta ai raggi X. La radiazione utilizzata è un fascio monocromatico a 24 KeV.

Dalle misure fatte è possibile ottenere importanti informazioni, che verranno poi utilizzate al fine di settare i parametri di crescita.

CdZnTe: vantaggi e principali limitazioni del materiale

Il Tellururo di Cadmio e Zinco (CdZnTe) è un materiale semiconduttore di grande interesse per la realizzazione di sensori per radiazione X e gamma, ed in particolare per le applicazioni nel campo medico (SPECT e CT), della sicurezza (controllo portuale e aeroportuale) e per il monitoraggio ambientale (controllo dell'inquinamento). Un altro importante settore in cui il CdZnTe trova applicazioni è in astrofisica, come detector per la rivelazione nei telescopi a raggi X.

Le principali qualità richieste ad un materiale da impiegare come rivelatore di raggi X sono:

- Alto numero atomico (Z) per un'efficiente interazione con la radiazione. La sezione di cattura dell'assorbimento fotoelettrico, per un materiale di numero atomico Z , va come Z^n , con $4 < n < 5$.
- Grande intervallo proibito di energia (energy gap) per garantire alta resistività ($> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) e bassa corrente di leakage. Le correnti di leakage vanno controllate per garantire un basso rumore nei dispositivi. La alta resistività è invece fondamentale per avere un materiale con bassa concentrazione di portatori intrinseci e per controllare i difetti intrinseci ed estrinseci in modo da bloccare il livello di Fermi a metà gap.
- L'intervallo di energia proibita deve essere allo stesso tempo non troppo grande, in modo che l'energia di ionizzazione delle coppie elettrone-lacuna sia piccola ($< 5 \text{ eV}$).
- Alto valore del prodotto $\mu\tau$ intrinseco. La lunghezza di diffusione dei portatori è data dal prodotto $\mu\tau E$, dove μ è la mobilità dei portatori, τ è il tempo di vita dei portatori ed E il campo elettrico applicato. La raccolta di carica è determinata dalla frazione di elettroni e lacune fotogenerati che

riescono ad attraversare lo spessore del rivelatore, nell'intervallo di tempo in cui viene raccolta la carica.

- Il materiale deve essere altamente puro, omogeneo e, per quanto possibile, privo di difetti, il dispositivo deve inoltre avere area e spessore sufficientemente grandi: idealmente 1 cm^2 di area e 1.5 o 2 mm di spessore.
- La superficie deve avere una resistività superficiale abbastanza alta da garantire una bassa conduzione superficiale. La superficie deve essere stabile nel tempo in modo che le correnti di perdita del dispositivo siano limitate in tutto il tempo di vita del rivelatore. È inoltre importante che le linee di campo non terminino sulla superficie non contattata del rivelatore, così da formare cariche libere superficiali.

Considerando le caratteristiche elencate il CdZnTe emerge come materiale particolarmente adatto alla realizzazione dei rivelatori di raggi X e gamma.

Questo materiale presenta infatti molte delle caratteristiche sopra evidenziate. Ad esempio è un materiale ad alto numero atomico (48 per il Cd, 30 per lo Zn e 52 per il Te), tramite il drogaggio è possibile crescere cristalli ad alta resistività ($> 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$), ha un energy gap sufficientemente grande da garantire alta resistività e basse correnti di perdita, ma abbastanza piccolo da avere basse energie di ionizzazione delle coppie elettrone-lacuna (per un coefficiente stechiometrico di Zn $x=0.1$ si hanno valori intorno a 1.6 eV).

Misura del prodotto $\mu\tau$

Un buon indicatore della capacità di raccolta delle cariche è il prodotto $\mu\tau$, mobilità e tempo di vita dei portatori rispettivamente. La lunghezza di diffusione dei portatori λ è infatti data da

$$\lambda = \mu\tau E$$

dove E è il campo elettrico all'interno del materiale.

Nel CdZnTe la lunghezza di diffusione è accettabile per gli elettroni, mentre ha un valore molto basso per le lacune. Considerando un campo di 1000 V/cm, la tipica tensione operativa per un dispositivo in CdZnTe, il valore di λ è dell'ordine dei cm per gli elettroni, mentre per le lacune è solo poche centinaia di micron.

Il calcolo del prodotto $\mu\tau$ viene effettuato misurando la posizione, in canali, del fotopicco relativo ad una sorgente X al variare della tensione nel dispositivo.

Lo spostamento del fotopicco è legato ad un miglioramento della efficienza di raccolta di carica. Il fotopicco si sposterà fino a raggiungere un valore di saturazione in cui tutte le cariche vengono raccolte, esclusi i fenomeni di ricombinazione e trapping.

Fittando la curva ottenuta, in cui in ordinata è indicata la posizione in canali del fotopicco e in ascissa la tensione applicata al rivelatore, si ottiene il valore di $\mu\tau$.

L'equazione da cui si ricava il valore, nota come equazione di Echt per, per il $\mu\tau$ degli elettroni può essere semplificata in:

$$\eta(x) = \frac{V}{D^2} (\mu\tau)_e \left(1 - e^{-\frac{D-x}{(\mu\tau)_e V}} \right)$$

Dove $\eta(x)$ è la quantità di carica raccolta, rappresentata dalla posizione in canali, D è lo spessore del campione, V la tensione e x è la profondità di interazione tra il fotone e il materiale rivelatore.

Il prodotto mobilità e tempo di vita dei portatori può essere misurato sia utilizzando una sorgente di particelle alpha, sia con una sorgente di raggi X standard, utilizzando un fotopicco a bassa energia (come i 60 KeV dell' ^{241}Am), al fine di limitare la penetrazione dei fotoni ai primi strati superficiali.

Alcune caratteristiche ottenute per i campioni IMEM sono riportate in fig.1.
Il valore ottenuto per il $\mu\tau$ degli elettroni è compreso tra 2 e $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$.

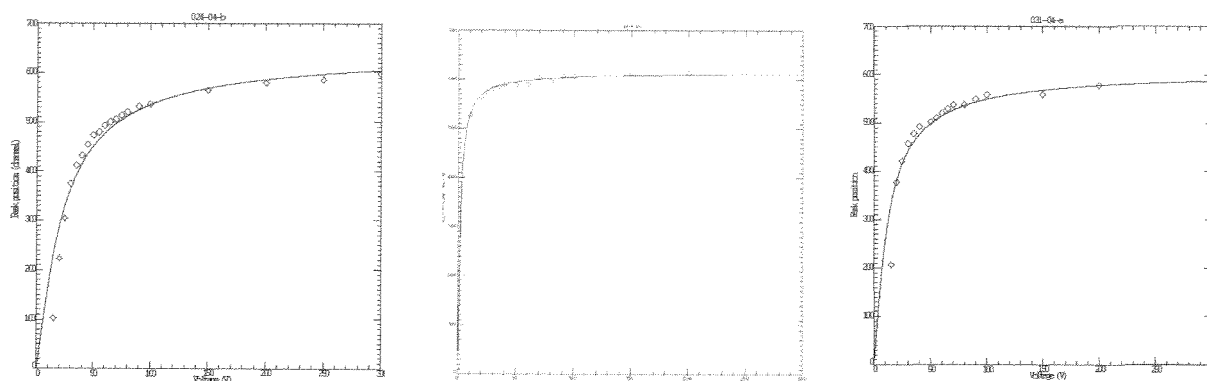


Fig.1 esempi di misura di prodotto mobilità tempo di vita su dei campioni IMEM misurati con una sorgente di particelle alpha

Microscopia IR

Una delle tecniche più versatili nell'identificazione delle inclusioni nel CdZnTe è senza dubbio la microscopia infrarossa in trasmissione. Quando un cristallo di CdZnTe viene investito da radiazione elettromagnetica infrarossa la matrice di appare trasparente all'IR (al di sopra della gap) mentre le inclusioni di Te o Cd risultano opache a tale radiazione.

Si viene così a creare una immagine formata dal contrasto tra le zone chiare, trasparenti alla radiazione, e le zone scure corrispondenti alla presenza di inclusioni. Tuttavia la determinazione della concentrazione delle inclusioni risulta ostacolata dalla limitatezza intrinseca della profondità di campo del microscopio la quale è strettamente connessa all'obiettivo utilizzato e quindi all'ingrandimento.

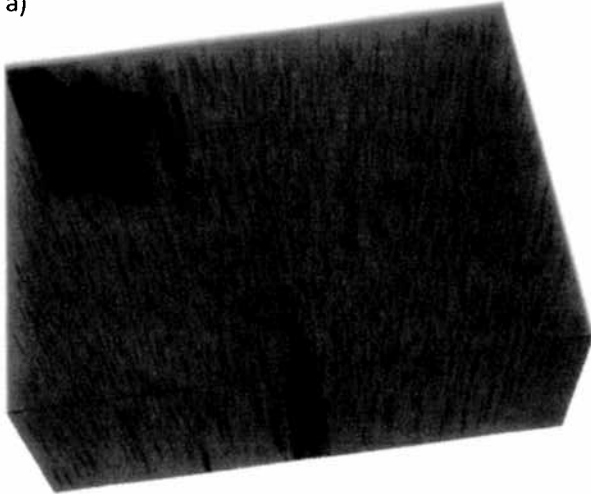
Per ovviare a questo inconveniente si sono sviluppate tecniche di elaborazione che permettono di creare immagini in cui tutti i piani focali vengono messi a fuoco su un unico piano. L'immagine risultante, detta collapsed image, contiene informazioni riguardo tutto il campione.

Il microscopio per le misure IR è dotato di uno stage automatico, per l'acquisizione di grandi immagini, che può coprire un'area di $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$.

Sono state acquisite le immagini relative a diversi campioni.

Tramite il software è possibile ricostruire la collapsed image, e l'immagine tridimensionale del campione. In fig. 2 è possibile vedere l'immagine del volume e la collapsed image dello stesso campione. In fig. 3 è invece proposto un ingrandimento dello stesso campione, dove sono chiaramente visibili molte inclusioni di te di diverse dimensioni, omogeneamente distribuite nel campione.

a)



b)

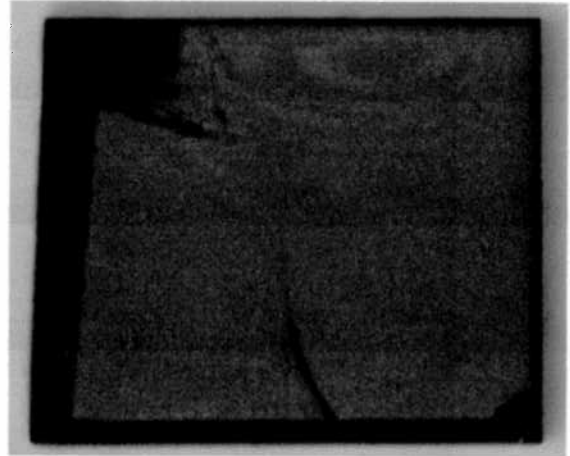


Fig.2 : Ricostruzione tridimensionale a) e collapsed image b) di un campione IMEM

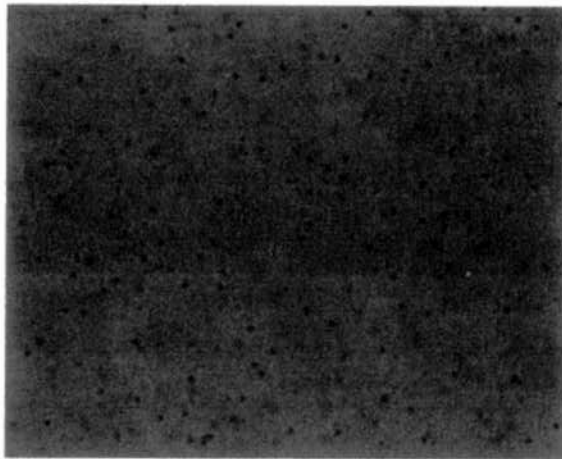


Fig.3 : Ingrandimento di una regione del campione le inclusioni di Te sono omogeneamente distribuite nel campione

Analisi delle inclusioni di Te

Per stabilire la qualità di un cristallo di CdZnTe è molto importante conoscere la concentrazione e le dimensioni delle inclusioni di Te.

La misura di concentrazione di inclusioni viene effettuata su un banco ottico interamente dedicato a questa caratterizzazione.

In Fig.4 viene riportata un'immagine del banco ottico: A è la sorgente luminosa, B è il sistema di movimento automatico del campione in x-y-z, C è la lente (il sistema viene generalmente usato con la lente da 5x, ma sono disponibili diversi ingrandimenti) e D è la CCD, direttamente collegata ad un'interfaccia PC per l'analisi delle immagini.

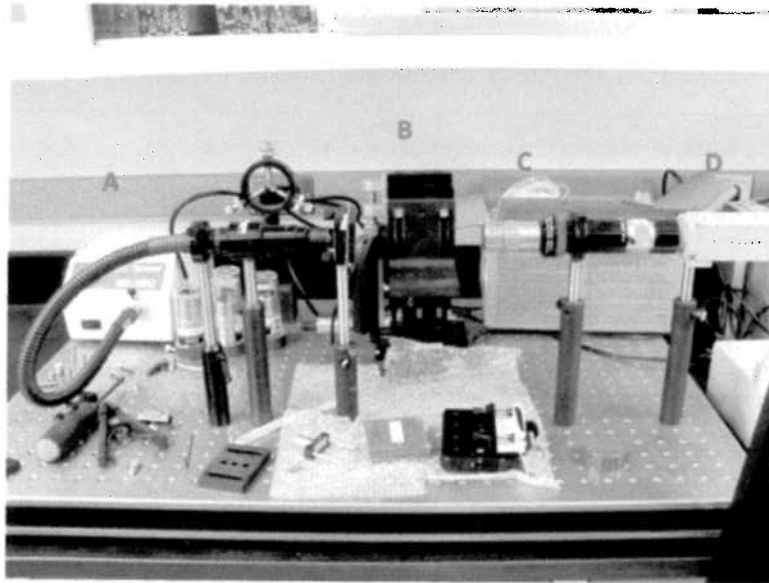


Fig.4 : Immagine del banco ottico utilizzato per la misura delle dimensioni delle inclusioni di Te . A indica la sorgente luminosa, B il sistema automatico di movimento del campione, C è la lente e D indica la CCD

I risultati sui campioni CdZnTe cresciuti all'IMEM evidenziano, una densità di inclusioni ancora alta, ma un buon controllo delle dimensioni delle inclusioni.

Alcuni risultati riguardo i campioni IMEM sono presenti in figura 5.

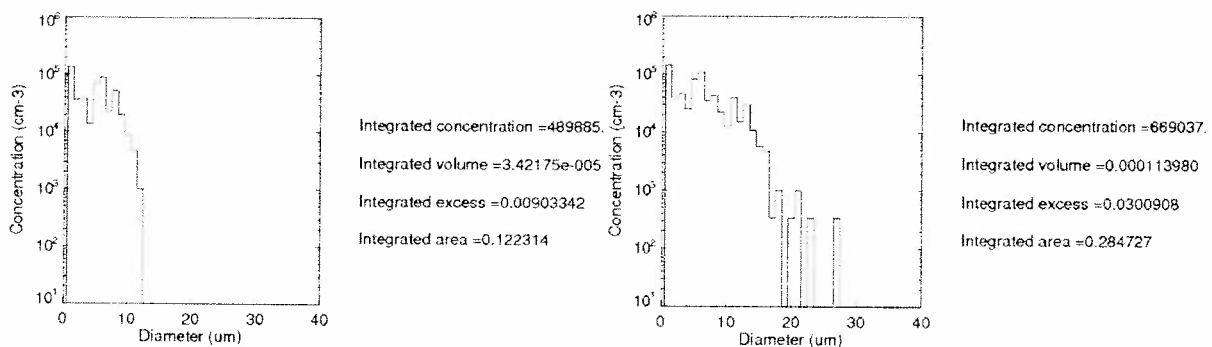


Fig.5 Esempi di distribuzione di inclusioni di Te in funzione delle dimensioni. Le dimensioni massime sono in un range tra 10 e 20 μm . Gli eventi a dimensioni maggiori nella figura sulla destra sono probabilmente dovuti a difetti presenti sulla superficie erroneamente contati come inclusioni.

Mappatura della risposta X su scala micrometrica

La misura di risposta X viene eseguita presso il NSLS (National Synchrotron Light Source). Il set up sperimentale è indicato in figura 6. Il fascio, collimato fino a $20\text{ }\mu\text{m}$, investe il campione, illuminando solo l'area interessata. Un sistema di movimento automatico in x-y permette di scansionare tutta l'area del campione.

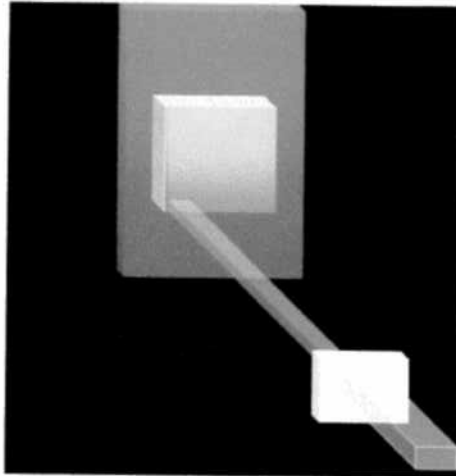


Fig.6: set up sperimentale per la misura dell'uniformità della risposta X

I campioni IMEM hanno dato ottimi risultati, l'omogeneità della risposta è molto buona, come evidenziato dalle mappe presenti in figura 7. Le zone più scure corrispondono a punti con una peggiore risposta del campione. Le parti più chiare, a punti con buona raccolta di carica.

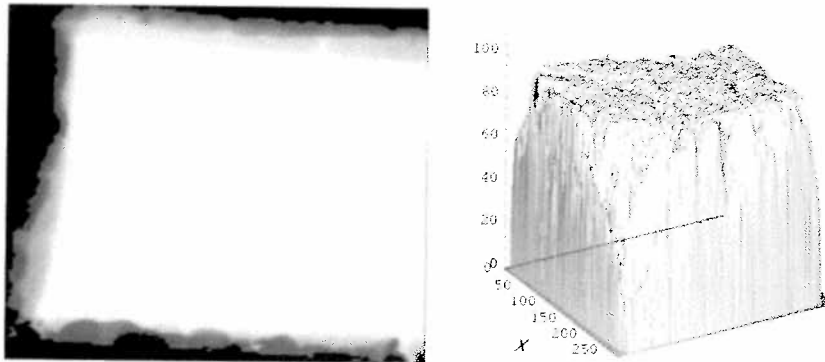


Fig.7: mappe di risposta X: 2D e 3D. Il fascio utilizzato è 24 KeV, il collimatore $20\text{ }\mu\text{m}$

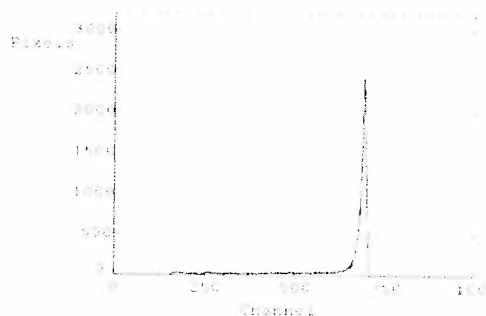


Fig. 8: la risposta è altamente uniforme.
Le fluttuazioni nella risposta del campione sono meno del 2%

La mappa di risposta ai raggi X è sensibile alla presenza di difetti estesi, così come alla presenza di fasi secondarie.

In figura 9 si possono vedere gli effetti di difetti sulla raccolta di carica. La presenza di difetti estesi causa una locale diminuzione della raccolta di carica, che si riflette nella mappa come una zona di colore scuro (il fotopicco è spostato a bassi canali). Nella figura b) sono poi chiaramente visibili anche dei bolli neri, corrispondenti alle inclusioni di Te.

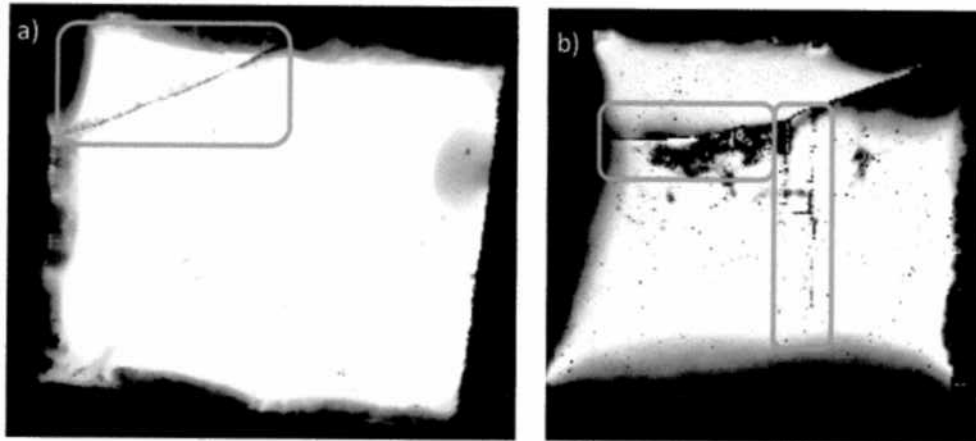


Fig. 9: Effetti sulla raccolta di carica sulla mappa X: la risposta il corrispondenza dei difetti è fortemente degradata

WXDT (White Beam X-ray Diffraction Topography): studio dei difetti estesi

La topografia a raggi X è una tecnica di identificazione dei difetti basata sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Il campione viene irraggiato con un fascio di raggi X bianco, su tutta la sua superficie. Per effetto della legge di Bragg produce molteplici immagini di diffrazione in tutte le direzioni. Tali immagini vengono poi acquisite da una lastra fotografica sensibile ai raggi X e sviluppate.

Il fascio X utilizzato è un fascio bianco con radiazione fino a 50 KeV.

In figura 10 è illustrata schematicamente la geometria utilizzata per l'acquisizione delle immagini di topografia a raggi X.

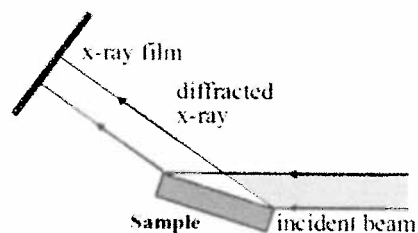


Fig. 10: geometria di acquisizione delle immagini di topografia a raggi X.

Le immagini acquisite in riflessione, per l'energia utilizzata, danno informazioni su uno strato di spessore circa 50 μm

Lo studio delle immagini riguarda l'analisi del contrasto. Il contrasto nelle immagini di topografia X può essere diviso in due tipi di contrasto: il contrasto di orientazione, originato dalla presenza di una zona a differente orientazione nel campione che non viene diffratta seguendo lo stesso angolo di Bragg, ed il contrasto di estinzione, originato da una variazione di scattering in presenza di un difetto. In questo caso il difetto può risultare più chiaro rispetto la matrice cristallina, o più scuro, corrispondente ad una sovrapposizione tra due riflessioni attigue.

Questo è un effetto del contrasto di estinzione, che a sua volta dipende dall'orientazione del difetto rispetto la superficie del campione

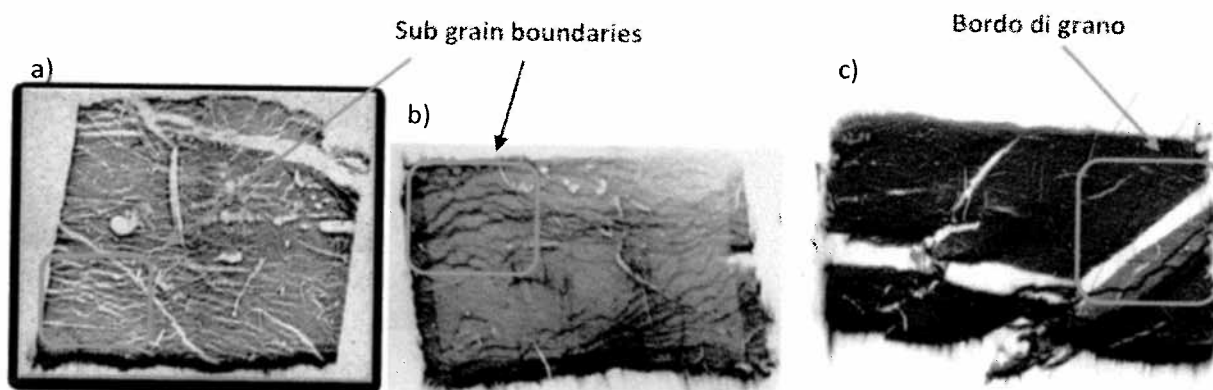


Fig. 11 : Immagini di WXDT su campioni IMEM.

Alcune immagini di topografia a raggi X sono illustrate in figura 11.

In a) e b) le immagini relative a due diversi campioni mostrano come lo stesso tipo di difetto, in questo caso sub grain boundaries, possano dare origine a effetti di contrasto molto diverso. In a) infatti i subgrain boundaries appaiono chiari, mentre in b) sono scuri rispetto la matrice cristallina. In c) è possibile vedere l'effetto del contrasto di orientazione : in presenza di bordi di grano la differente orientazione si traduce in una mancanza di riflessione (area chiara nell'immagine)

Conclusioni

È stata effettuata una vasta analisi dei difetti presenti nei campioni di CZT cresciuti presso l'istituto IMEM-CNR di Parma.

Il risultato delle mappe di risposta X ha dato risultati eccellenti, mostrando che i campioni hanno una ottima risposta, sia per quanto riguarda l'efficienza di raccolta di carica, sia per quanto riguarda l'omogeneità della risposta, le fluttuazioni sono inferiori al 2%.

Le analisi sulla presenza di inclusioni di tellurio hanno dimostrato che la tecnica di crescita adottata all'IMEM consente un buon controllo delle dimensioni delle inclusioni (generalmente inferiori ai 20 μm) e della densità di inclusioni ($4.9 - 6.7 \cdot 10^5 / \text{cm}^3$).

La topografia a raggi X ha permesso di analizzare la struttura cristallografica dei campioni, evidenziando la presenza di bordi di grano e sub grain boundaries. Le dislocazioni, hanno dimensioni troppo ridotte per essere identificate.

Lo studio del prodotto mobilità-tempo di vita (μt) degli elettroni ha dimostrato che il materiale IMEM possiede buone qualità di trasporto. I valori ottenuti sono $2-6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$.