

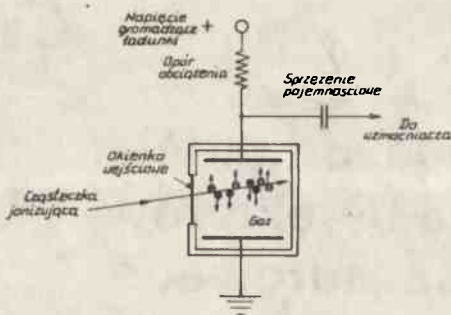
Tellurek kadmu jako materiał do wytwarzania detektorów promieniowania jądrowego

1. KOMORY JONIZACYJNE A DETEKTORY PÓŁPRZEWODNIKOWE . WSPÓLNA ZASADA DZIAŁANIA DETEKTORÓW OBU TYPÓW: GENERACJA, ROZDZIELANIE I GROMADZENIE ŁADUNKÓW

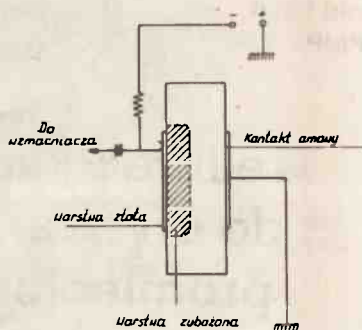
Zainteresowanie nowymi materiałami półprzewodnikowymi do celów detekcji promieniowania jonizującego stanowi konsekwencję charakterystycznej ewolucji, jaką przeszły detektory. Ewolucja ta postępowała od układów, w których wykrywane cząstki α , β , inne nakładane cząstki - produkty przemian jądrowych, fotony promieniowania γ i promieniowania x / powodują jonizację ośrodka gazowego wypełniającego komorę jonizacyjną - do układów, w których jonizacja odbywa się w krystalicznym materiale półprzewodnikowym.

Wspólną cechą działania jonizacyjnych komór gazowych i detektorów na materiałach półprzewodnikowych jest generacja nośników ładunków, formowanie sygnału przez rozdzielanie i gromadzenie generowanych nośników na elektrodach pod wpływem wytworzonego pola elektrycznego i wzmocnienie otrzymywanego w ten sposób sygnału przy zastosowaniu odpowiedniego układu elektronicznego. Generowanymi na skutek działania promieniowania nośnikami ładunków w komorach gazowych są elektrony i jony dodatnie, w detektorach półprzewodnikowych elektrony i dziury. Generacja elektronów i dziur w materiale półprzewodnikowym jest końcowym efektem łańcucha procesów, któremu początek daje wzbudzenie i jonizacja atomów kryształu półprzewodnikowego.

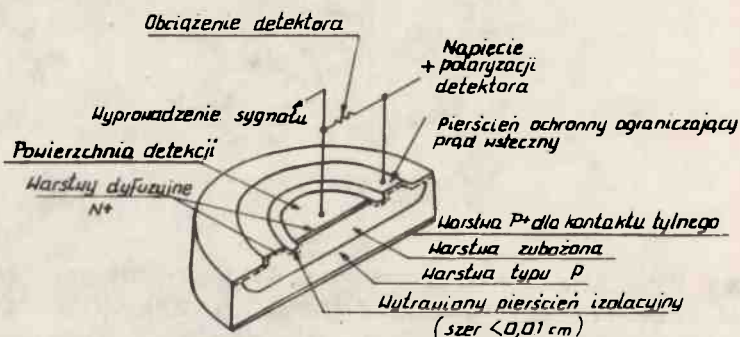
Zasadę działania gazowej komory jonizacyjnej przedstawiono na rys. 1, a schematy omawianych dalej struktur detektorów półprzewodnikowych na rys. 2 i 3.



Rys. 1. Schemat działania gazowej komory jonizacyjnej



Rys. 2. Schemat struktury detektora z barierą Schottky'ego /złoto - krzem typu n/



Rys. 3. Schemat struktury detektora ze złączem n-p na krzemie

2. DETEKTORY SCYNTYLACYJNE; SCYNTYLACJA /FLUOROSCENCJA/ JAKO OGNIWO POŚREDNIE NA DRODZE DO FORMOWANIA SYGNAŁU ELEKTRYCZNEGO DETEKTORA

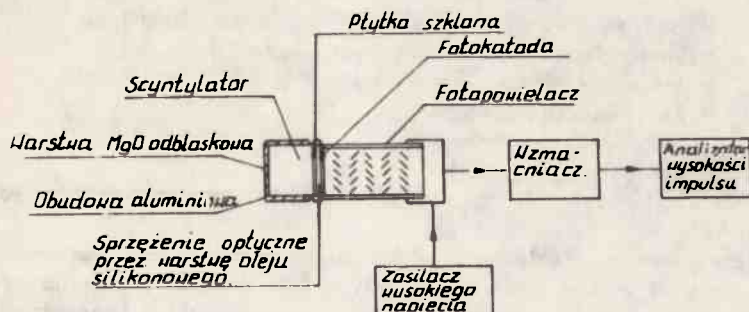
Odmienne przebieg formowania sygnału ma miejsce w detektorach scyntylacyjnych. Stosowanymi tu materiałami są zdolne do luminescencji - wzbudzonej działaniem cząstek jonizujących - aromatyczne węglowodory ze skondensowanymi pierścieniami /np. antracen, stilben, naftalen/, bądź kryształy związków nieorganicznych o własnościach izolatorów, przede wszystkim halogenki alkaliczne zawierające małe ilości domieszek - aktywatorów. Najbardziej rozpowszechniony jest jodek sodu aktywowany talem NaJ/TL/. W charakterze scyntylatorów mogą być też używane materiały półprzewodnikowe, np. ZnS aktywowany srebrem, który wzbudzony wykazuje luminescencję.

W stosunku do jonizacyjnych komór gazowych detektory scyntylacyjne wykazują zalety związane z zastosowaniem do detekcji substancji stałych o dużej gęstości upakowania elektronów. Ośrodki takie umożliwiają absorbcję w stosunkowo małych objętościach - cząstek o dużych energiach, w tym fotonów promieniowania γ /scyntylatory typu NaJ/TL/. Detektory scyntylacyjne dają szybko narastający sygnał i stosunkowo dobrą zdolność rozdzielczą /NaJ/TL/ - 6,6% dla fotonów promieniowania γ o energii 660 keV/.

Formowanie sygnału elektrycznego odpowiadającego wzbudzeniu scyntylatora przez cząstkę jonizującą odbywa się jednak w sposób okrężny, złożony pod względem aparaturowym i mało wydajny /patrz schemat przedstawiony na rys. 4/.

Energia wzbudzenia z udziałem mechanizmów ekscytynowych jest przekazywana do centrów luminescencji /atomy aktywatora w scyntylatorach nieorganicznych/, które wzbudzone emitują impulsy promieniowania luminescencyjnego /scyntylocje/.

Dopiero skierowanie tego promieniowania na fotokatodę fotopowielacza umożliwia utworzenie sygnału w postaci impulsu elektrycznego.



Rys. 4. Schemat zestawu detektora scyntylacyjnego

Energia absorbowana przez scyntylator, niezbędna do wyzwolenia z fotokatody jednego fotoelektronu, wynosi dla NaJ/TL/ co najmniej 300 eV, natomiast dla scyntylatorów organicznych zawiera się w przedziale ok. 1-5 keV.

Detektory półprzewodnikowe dysponując zaletami ośrodków o dużej gęstości upakowania elektronów, zdolnych do absorpcji promieniowania jonizującego o dużych energiach w małych objętościach, pracują zarazem w sposób bez porównania efektywniejszy /dla generacji pary elektron-dziuro niezbędna jest energia rzędu 3-4 eV/.

3. ROLA WARSTWY O ZUBOŻONEJ KONCENTRACJI NOŚNIKÓW JAKO WARSTWY "AKTYWNEJ" DETEKTORA. PODSTAWOWE RODZAJE STRUKTUR DETEKTORÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

W detektorach półprzewodnikowych objętość materiału aktywną w detekcji promieniowania jonizującego stanowi warstwa o zubożonej koncentracji nośników na granicy złącza metal-półprzewodnik z barierą Schottky'ego lub złącza p-n /warstwa ładunku przestrzennego/.

Warstwa taka powstaje w wyniku dyfuzji nośników większościowych z obszaru n do p i z p do n. W warstwie ładunku przestrzennego powstaje wewnętrzne pole, które powoduje rozdzielanie generowanych par elektron-dziura, co umożliwia wytworzenie sygnału. Napięcie polaryzacji przyłożone w kierunku wstecznym rozszerza tę warstwę i umożliwia zbieranie nośników z dłuższej drogi absorpcji.

Schematy struktur z warstwą o zubożonej koncentracji nośników, stanowiącą objętość aktywną detektorów, przedstawiono: dla złącz metal-półprzewodnik z barierą Schottky'ego na rys. 2, dla złącz n-p na rys. 3.

Z zastosowaniem struktur złączonych wiąże się zagadnienie grubości warstwy o zubożonej koncentracji nośników /zwykle rzędu milimetrów/. Warstwy o możliwie dużych grubościach są niezbędne do detekcji przenikliwych rodzajów promieniowania przede wszystkim promieniowania γ .

Grubość warstwy o zubożonej koncentracji nośników w złączach skokowych, dla których $N_D \gg N_A$ /lub alternatywnie $N_A \gg N_D$ / i w złączach z barierą Schottky'ego jest określono zależnością [2, str. 73] :

$$x_{n(p)} = \left(\frac{2 \epsilon V}{q N_D(A)} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(z \epsilon \mu_{n(p)} \rho_{D(A)} V \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

- gdzie: x - grubość warstwy o zubożonej koncentracji ładunków
 ϵ - bezwzględna stała dielektryczna materiału
 q - ładunek elektronu lub dziury
 N - koncentracja nośników
 μ - ruchliwość nośników
 V - napięcie polaryzacji

Oznaczenie n , p , D , A odnoszą odpowiednie parametry do typu rozpatrywanego materiału.

Jak zatem wynika z zależności (1), dla wytworzenia struktur n-p o znaczniejszej grubości warstwy zubożonej, aktywnej w detekcji promieniowania, są potrzebne materiały o dużej oporności, a tym samym o niskiej koncentracji N nośników.

Dla spotykanych w rzeczywistości materiałów mierzone wartości N_A lub N_D odnoszą się do stanu będącego wynikiem wzajemnej kompensacji obecnych w materiale domieszek o przeciwstawnym charakterze elektrycznym:

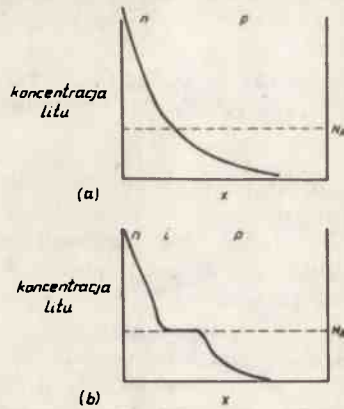
$$N_A = N_A^{\circ} - N_D^{\circ} \quad \text{i} \quad N_D = N_D^{\circ} - N_A^{\circ}$$

gdzie: N_A° i N_D° całkowite koncentracje domieszek akceptorowych i donorowych w stanie zjonizowanym.

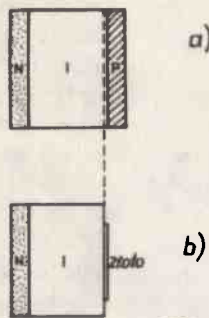
Ponieważ otrzymywanie materiałów o bardzo niskich koncentracjach domieszek wiąże się na ogół ze znacznymi trudnościami technologicznymi, szerokie zastosowanie znalazł sposób otrzymywania na bazie krzemu lub germanu struktur n-i-p z warstwą quasi-samoistną "i" /intrinsic/ znacznej grubości, rzędu centymetrów. Niska koncentracja nośników warstwy quasi-samoistnej jest rezultatem kompensacji, a znaczna grubość warstwy jest możliwa dzięki odpowiedniej technice wprowadzania domieszki kompensującej. Struktury n-i-p otrzymuje się przez dyfuzję atomów litu, spełniających rolę domieszki donorowej, do płytek krzemu lub germanu typu p /co w tej fazie procesu prowadzi do otrzymania struktury z przejściem p-n, o rozkładzie koncentracji litu przedstawionym na rys. 5a, a następnie przez rozprowadzanie /dryf/ zjonizowanych atomów litu w polu elektrycznym przyłożonym w kierunku zaporowym. Uzyskiwanie struktury typu n-i-p jest wynikiem ustalania się specyficznego rozkładu domieszki litu pod działaniem przyłożonego pola elektrycznego. Rozkład ten oraz schemat struktury n-i-p przedstawiają odpowiednio rys. 5b i 6a. Z kolei rys. 6b przedstawia zasadę przekształcenia struktury n-i-p przez mechaniczne usunięcie warstwy p w strukturę metal-półprzewodnik skompensowany /warstwa "i"/ z barierą powierzchniową Schottky'ego. Transformacja ta ma na celu usunięcie warstwy biernej w detekcji i przyczyniającej się do zbytecznej absorpcji promieniowania podlegającego detekcji. Strukturę powyższego typu w wersji użytkowej ilustruje rys. 7.

W strefie skompensowanej "i" koncentracje elektronów i dziur odpowiadają wartościom materiału samoistnego, natomiast ruchliwości i czasy życia nośników są niższe no skutek oddziaływania domieszek obecnych w materiale. Domieszki powodu-

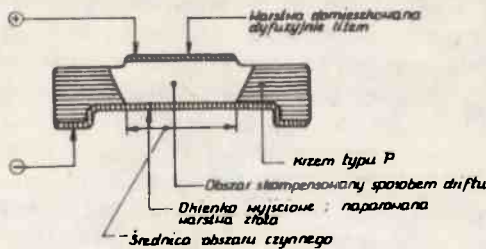
ją także pojawienie się poziomów pułapkowych, których obecność powoduje deformację i obniżenie sygnału elektrycznego wytworzonego przez detektor.



Rys. 5. Rozkład domieszkowy atomów litu przy wytwarzaniu struktury n-i-p: (a) po procesie dyfuzji, (b) po procesie rozprowadzania /dryfu/ domieszki w polu elektrycznym



Rys. 6. Struktury z warstwą skompensowaną "i" na bazie krzemu: (a) schemat struktury typu n-i-p, (b) zasada transformacji struktury n-i-p w strukturę metal-półprzewodnik skompensowany, z barierą powierzchniową Schottky'ego



Rys. 7. Schemat struktury użytkowej typu metal-skompensowany półprzewodnik z barierą powierzchniową Schottky'ego /struktura na bazie krzemu/

Próbie przeciwdziałania przedstawionym trudności stanowi zastosowanie germanu o specjalnie wysokiej czystości /o koncentracji domieszek ok. $10^{10}/\text{cm}^3$, w porównaniu z ok. $10^{12}/\text{cm}^3$ dla Ge czystości konwencjonalnej/.

Ten rodzaj materiału umożliwiłoby otrzymywanie struktur n-p o grubościach warstwy aktywnej większych niż przy użyciu germanu czystości konwencjonalnej, przy jednoczesnej eliminacji ujemnych cech struktur z warstwą skompensowaną.

4. OGRANICZENIA FUNKCJONALNE DETEKTORÓW NA BAZIE KRZEMU I GERMANU; KRYTERIA OCENY PRZYDATNOŚCI NOWYCH MATERIAŁÓW DLA DETEKTORÓW

Rozwój detektorów, znajdujący wyraz w skonstruowaniu i wprowadzeniu do użytkowania detektorów półprzewodnikowych, był dyktowany potrzebą przezwyciężenia ograniczeń właściwych detektorom typu gazowych komór jonizacyjnych i liczników scyntylacyjnych. Ograniczenia te dotyczyły parametrów i własności takich, jak zdolność rozdzielcza, szybkość reakcji, efektywność generacji nośników, zakres zastosowań /zdolność detekcji różnych rodzajów promieniowania/, zawartość konstrukcji, wytrzymałość mechaniczna konstrukcji.

Materiałami, które pierwsze znalazły skuteczne zastosowanie w budowie detektorów półprzewodnikowych były krzem i german. Są to materiały dobrze opracowane zarówno pod względem technologicznym, jak i interpretacji teoretycznej ich własności. Na bazie tych materiałów opracowano konstrukcje i technologie detektorów przedstawionych wyżej schematycznie, o strukturach n-i-p /Si, Ge kompensowane litem/, n-p /Si, Ge o czystości specjalnej/. Jednakże detektory na bazie krzemu i germanu wykazują szereg bardzo istotnych ograniczeń.

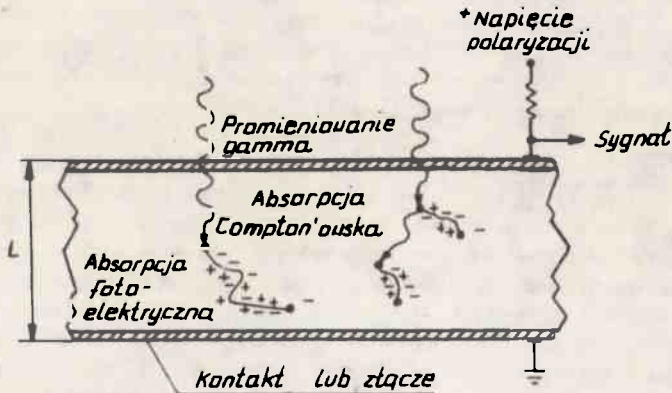
1. Niewielkie liczby atomowe $Z_{Si} = 14$; $Z_{Ge} = 32$ sprawiają, że do detekcji cząstek o większych energiach potrzebne są struktury o znacznych grubościach warstwy aktywnej, ponieważ zdolność absorpcji cząstek jonizujących maleje wraz z liczbą atomową absorbenta i vice versa. Zwłaszcza dla detekcji przenikliwych fotonów promieniowania γ konieczne jest użycie materiału o liczbie atomowej nie mniejszej niż dla germanu $Z_{Ge} = 32$. W przypadku germanu struktury detektorowe przydatne do detekcji i promieniowania γ powinny wykazywać znaczne objętości aktywne /rzędu centymetrów sześciennych/. Struktury takie realizują się zwykle w wersji n-i-p, z warstwą quasi-samoistną "i", uzyskiwaną przez kompensację atomami litu. Struktury te są termicznie nietrwałe i wymagają stałego przechowywania w niskich temperaturach /przynajmniej - 40°C/ dla przeciwdziałania degradacji związanej z ekadyfuzją litu w temperaturze pokojowej.

2. Ze względu na małą wartość przerwy energetycznej $E_g = 0,66$ eV/i związany z tą okolicznością znaczny prąd generacji termicznej płynący w kierunku zaporowym, detektory germanowe wymagają w czasie prócy chłodzenia do temperatury azotowej /77 K/. Co prawda w przypadku struktury n-p na bazie germanu specjalnie wysokiej czystości, nie zachodzi konieczność przechowywania detektorów w niskich temperaturach, ale pozostaje wymóg pracy w temperaturach azotowych. Detektory krzemowe mogą wprawdzie pracować w temperaturze pokojowej $E_g = 1,12$ eV/, podobnie jednak jak detektory germanowe o strukturze n-i-p wymagają przechowywania w niskich temperaturach. Ponadto ze względu na małą liczbę atomową nie znajdują one zastosowania do detakcji promieniowania γ .

Stąd zainteresowanie nowymi materiałami półprzewodnikowymi, które dużą efektywność detekcji łączyłyby z zadowalającą zdolnością rozdzielczą oraz byłyby zdolne do prócy w temperaturze pokojowej, a nawet podwyższonej.

Istnieje szereg kryteriów [1], [2], [4], którymi można się kierować oceniając przydatność materiałów dla celów detekcji i spektroskopii cząstek jonizujących. Są to:

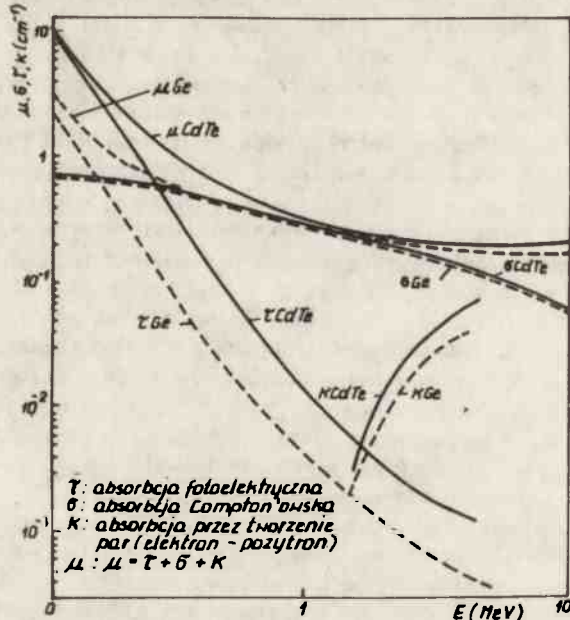
1. Wysoko liczba atomowa Z dla zapewnienia skutecznej absorpcji - cząstek jonizujących. Absorpcja cząstek naładowanych α, β , inne obdarzone ładunkami cząstki - produkty przemian jądrowych/ jest rezultatem utraty ich energii w zetknięciu z materiałem detektora. Podstawowy mechanizm utraty energii cząstek pobudzających polega na jonizacji i wzbudzeniu atomów materiału detektorowego w wyniku oddziaływań Coulombowskich, pędzących naładowanych cząstek. Absorpcja cząstek naładowanych wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomowej Z atomów materiału detektora. Szczególne znaczenie ma jednak liczba atomowa Z w przypadku absorpcji fotonów promieniowania elektromagnetycznego γ lub x . W absorpcji tego promieniowania dominują dwa mechanizmy przedstawione schematycznie na rys. 8: a/ związane ze zjawiskiem fotoelektrycznym, b/ ze zjawiskiem Comptona. W zjawisku fotoelektrycznym foton promieniowania γ lub x o energii E_γ oddziałuje z atomem jako całością, w wyniku czego następuje absorpcja fotonu, powiązana z wyrzuceniem /zwykle z jednej z orbit wewnętrznych atomu/ elektronu o energii E_β . Pobudzony atom wracając do stanu podstawowego emituje promieniowanie x o łącznej energii E_b . Spełniony jest związek: $E_\beta = E_\gamma - E_b$. W zjawisku Comptona foton absorbowanego promieniowania o energii E_γ w zderzeniu ze słabo związanym elektronem atomu absorbenta lub z elektronem swobodnym ulega "rozpraszaniu" przekazując elektronowi część swojej energii i pędu. Foton "rozproszony" o pomniejszonej energii E_γ' zmienia zwykle kierunek swego ruchu w stosunku do kierunku pierwotnego o kąt θ zapewniający spełnienie zasady zachowania pędu w układzie elektron - foton. Proces ten powtarza się wielokrotnie, co przy dostatecznej grubości absorbenta umożliwia całkowitą absorpcję energii pierwotnego fotonu. Generacja par elektron - dziura zarówno w przypadku absorpcji fotoelektrycznej, jak i Comptonowskiej odbywa się za pośrednictwem elektronów, które uzyskały wysokie energie w przebiegu procesów absorpcji. Elektrony te spełniają rolę analogiczną do pierwotnych cząstek naładowanych, reprezentujących nieelektromagnetyczne rodzaje promieniowania jonizującego.



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie detektora, w którym przebiegają procesy absorpcji fotoelektrycznej i absorpcji Comptonowskiej

Trzeci mechanizm jest związany ze zjawiskiem anihilacji fotonów absorbowanego promieniowania, z równoczesnym tworzeniem par elektron - pozyton, a mechanizm ten zaczyna odgrywać istotniejszą rolę dopiero dla fotonów o bardzo dużych energiach.

Udział poszczególnych mechanizmów w całkowitej absorpcji, w funkcji energii absorbowanych fotonów, przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Zmiana współczynników absorpcji w funkcji energii fotonów dla poszczególnych mechanizmów absorbowania

Współczynnik absorpcji związany ze zjawiskiem Comptona, podobnie jak w przypadku cząstek naładowanych, wzrasta wprost proporcjonalnie do liczby atomowej Z . Natomiast w przypadku absorpcji związanej ze zjawiskiem fotoelektrycznym współczynnik absorpcji wzrasta proporcjonalnie do Z^n , przy czym wartość wykładnika n zawiera się pomiędzy 4 a 5. Stąd nawet niezbyt wielki wzrost Z prowadzi do znacznego wzrostu absorpcji i efektywności detekcji.

2. Szerokość " E_a " przerwy energii wzbronionych i średnia energia " w " generacji par elektron - dziura. Użyteczna wartość E_g jest kompromisem pomiędzy dwoma sprzecznymi postulatami. Z jednej strony wartość E_a powinno być na tyle wysoka, aby eliminować szum generacji termicznej i umożliwić pracę detektora w temperaturze pokojowej /a nawet wyższej/. Z tego punktu widzenia wartość E_g powinno być nie mniejsza niż dla krzemu ($E_g(\text{Si}) = 1,12 \text{ eV}$). Z drugiej strony znaczniejszy wzrost wartości E_g jest niepożądany, ponieważ wraz z E_g wzrasta średnia energia " w " tworzenia par elektron - dziura. Wartość " w " jest bowiem własnością sieci krystalicznej i związanej z nią pasmowej struktury energetycznej. Wzrost średniej wartości " w " prowadzi do zmniejszenia wielkości generowanego sygnału elektrycznego. Ponadto wraz z E_g rośnie wielkość fluktuacji statystycznych w ilości nośników generowanych przez zaabsorbowaną cząstkę o określonej energii, co powoduje pogorszenie zdolności rozdzielczej detektora.

3. Niska koncentracja swobodnych nośników. Niska koncentracja swobodnych nośników warunkuje możliwość zrealizowania warstwy aktywnej detektora o niskim poziomie szumów prądowych. W strukturach n-i-p dla uzyskania warstwy aktywnej "i" o niskiej koncentracji nośników niezbędna jest kompensacja. W detektorach ze strukturami złączowymi im mniejsza jest koncentracja nośników w zostoso-

wonym materiale, tym większa grubość warstwy o zubożonej koncentracji ładunków dla danego napięcia polaryzacji, zgodnie z zależnością (1). I tak np. przy założeniu, że do dyspozycji pozostaje materiał o liczbie atomowej $Z \geq 40$ i że w materiale tym ma zachodzić absorpcja fotonów γ w warstwie o grubości 2 mm, dla rozciągnięcia na tę grubość strefy o zubożonej koncentracji ładunku przy umiarkowanym napięciu 500 V, koncentracja swobodnych nośników w materiale detektorowym powinna wynosić mniej niż $10^{11}/\text{cm}^3$.

4. Duża ruchliwość nośników. Duża ruchliwość nośników jest niezbędna dla zapewnienia krótkiego czasu narastania impulsu i zmniejszenia prawdopodobieństwa przechwyty nośników przez poziomy pułapkowe /prawdopodobieństwa trappingu/. Dla przykładowych warunków podanych w p. 3, w celu zrealizowania przebiegu nośników w czasie nie dłuższym niż 10^{-9} /tj. czasu narastania impulsu $\leq 10^{-9}$ s/ jest niezbędna ruchliwość rzędu $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

5. Mała gęstość poziomów pułapkowych. Występowanie poziomów pułapkowych jest jak wiadomo związane z obecnością domieszek, defektów samoistnych /tym ostatnim w przypadku związków półprzewodnikowych, odpowiadają odchylenia od stechiometrii/ oraz z asocjacjami defektów samoistnych z domieszkami. Wymienione rodzaje defektów lub ich kombinacje wprowadzają odpowiadające im poziomy energetyczne w obszar pasmo wzbronione. Nośniki ładunku mogą być przechwytywane i przetrzymywane na poziomach pułapkowych przez dłuższe lub krótsze okresy czasu, co prowadzi do zmniejszenia ładunku gromadzonego na elektrodach /i tym samym wielkości impulsu/ oraz do pogorszenia zdolności rozdzielczej. Przy małej prędkości detroppingu ładunek uwięziony na poziomach pułapkowych może zmienić rozkład wewnętrzne pola elektrycznego w detektorze, prowadząc do tzw. efektu polaryzacji. Zjawiska trappingu są charakteryzowane przez dwa podstawowe parametry: (a) koncentrację N_T defektów pułapkowych oraz (b) średni czas τ^+ /podczas którego generowany nośnik pozostaje swobodny do momentu przechwycenia przez poziom pułapkowy/. Można stwierdzić, iż przechwytywanie nośników przez defekty pułapkowe nie ma większego wpływu na zachowanie się detektora gdy $N_T < 10^{10}$ i gdy $\tau^+ \geq 10 \mu\text{s}$.

5. TELLUREK KADMU CdTe NOWYM MATERIAŁEM DLA DETEKTORÓW PROMIENIOWANIA JĄDROWEGO

Zestawienie własności materiałów pierwiastkowych i związków o własnościach półprzewodnikowych z punktu widzenia zastosowań detektorowych podano w tabl.1.

Biorąc pod uwagę sformułowane wyżej wymagania oraz możliwości wynikające z zaawansowania technologii - poza stosowanymi już krzemem i germanem - jako nowe materiały rozpatrywane były lub są: arsenek galu GaAs oraz tellurek kadmu CdTe.

Co do GaAs to jedynie w formie warstw epitaksjalnych materiał ten wykazuje koncentrację defektów pułapkowych dostatecznie niską aby mógł być stosowany do wytwarzania detektorów. GoAs w formie kryształów objętościowych warunk tego nie spełnia [9], [10], [6], [12]. Mała grubość warstw epitaksjalnych / $\leq 100 \mu\text{m}$ / w połączeniu z niewysoką średnią liczbą atomową związku / $Z_{gr} = 32$ / stanowią okoliczności, które spowodowały zaniechanie prócy nad stosowaniem GaAs.

Wśród związków wymienionych w tabl. 1, ze względu na znaczne liczby atomowe tworzących go składników, zwraca uwagę jodek rtęci HgJ_2 / $Z_{\text{Hg}} = 80$,

Tablica 1

Półprzewodnik	Szerokość pasma wzbronionego 300 K/eV	Ruchliwość elektronów $300 \text{ K/cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ruchliwość dziur $300 \text{ K/cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Czas życia elektronów / dla typu p/ s	Czas życia dziur / dla typu n/ s	Liczba atomowa	Energia tworzenia par elektron-dziur eV
Si	1,12	1500	600	3×10^{-3}	3×10^{-3}	14	3,61 / 300 K/ 2,96 / 90 K/
Ge	0,67	3900	1800	10^{-3}	10^{-3}	32	
C/dia-							
ment/ GaAs	5,47	2000	1550	10^{-8}	10^{-8}	6	13,2 / 300 K/ 4,27
GaP	1,43	8500	420	10^{-7}	10^{-7}	31-33	7,8
CdS	2,25	300	100	10^{-8}	10^{-8}	31-15	5,3
CdTe	2,42	300	10	10^{-8}	10^{-8}	48-16	1,43 / 300 K/ 1,2
InSb	1,5	1000	80	10^{-6}	10^{-6}	48-52	
GaSb	0,17	78000	750	10^{-7}	10^{-7}	49-51	
InAs	0,67	4000	1400	10^{-8}	10^{-8}	31-51	
InP	0,36	33000	460			49-33	
AlSb	1,27	4600	150			49-15	
Hg ₁₋₂	1,52	200	550			13-51	
	2,1	100	4	10^{-7}	10^{-8}	80-53	4,15 / 300 K/

$Z_j = 53\%$. Jednakże charakterystyczna dla tego materiału, nie związana z defektami struktury bardzo mała ruchliwość dziur /ok. $4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ / nie pozwala na wykorzystanie tego materiału w detekcji i spektrometrii bardziej przenikliwego promieniowania, w tym fotonów γ o energiach wyższych od 150 keV. Wynika to stąd, iż jedynie w detektorach o bardzo małej grubości /ok. 0,1 mm/ możliwe jest gromadzenie wszystkich par elektron-dziura, generowanych przez absorbowane promieniowanie. Tak więc duża wartość liczb atomowych składników związku nie może być w istocie wykorzystana dla zwiększenia efektywności detekcji. Duża reaktywność chemiczna HgJ_2 i znaczna prężność par tego związku stanowią dodatkową przeszkodę natury technologicznej. W tej sytuacji ograniczone perspektywy zastosowania HgJ_2 wiążą się z detekcją mało przenikliwego promieniowania x.

Tak więc obecnie jako nowy materiał do celów detekcji i spektrometrii promieniowania jonizującego najlepsze perspektywy ma tellurek kadmu CdTe. Z tej przyczyny, począwszy od lat 1966-1967, materiał ten stał się przedmiotem zainteresowania i badań prawie równocześnie w USA [12], [13], [14], [15] i ZSRR [3]. Powodem zainteresowania są również inne ważne zastosowania CdTe, a mianowicie do wytwarzania elektrooptycznych modulatorów i okien dla laserów pracujących w podczerwieni oraz wytwarzania baterii słonecznych /16 \rightarrow 7/.

Wyrazem intensywności badań prowadzonych nad CdTe jest zorganizowanie w 1971 i 1976 r. międzynarodowych sympozjów poświęconych problematyce badań tego materiału. Publikacje przedstawione na tych sympozjach / [6] - sympozjum 1971, [7] - sympozjum 1976/, dostarczyły bogatych informacji na temat badań nad własnościami, metodyką otrzymywania i zastosowaniami CdTe. W ZSRR co roku ukazuje się zbiór prac [8] pt. "Chalkogenidy cinka, kadmia i rtuti" wydawany przez Moskiewski Instytut Stali i Stopów /Moskowskii Institut Stali i Spławow/. Zbiór ten zawiera zwykle także szereg podstawowych publikacji dotyczących CdTe.

6. PODSTAWOWE INFORMACJE NA TEMAT OTRZYMYWANIA I WŁASNOŚCI TELLURKU KADMU DLA DETEKTORÓW

Otrzymywanie kryształów CdTe obejmuje [17], [18], [20], [13], [22] trzy podstawowe etapy /różnie realizowane w różnych szczegółowych rozwiązaniach technologicznych/:

a/ synteza związku CdTe z pierwiastkowych materiałów wyjściowych /Cd oraz Te zwykle czystości 6N/,

b/ oczyszczanie otrzymanego CdTe,

c/ krystalizację CdTe zwykle z fazy ciekłej wzbogaconej w nadmiar telluru.

W celu otrzymania CdTe o wysokiej oporności, zwołaszcza CdTe przydatnego do detektorów promieniowania γ , proces krystalizacji prowadzi się w taki sposób, aby uzyskać efekt kompensacji. Niezbędność kompensacji wynika z obecności w kryształach CdTe wakancji kadmowych / $10^{16} - 10^{18}/\text{cm}^3$ / głównie $\sqrt{N_{\text{Cd}}} =$, charakterystycznych dla materiału krystalizowanego ze stopu zawierającego nadmiar telluru [23], [24]. Wakancje te są odpowiedzialne za wprowadzenie do pasma wzbronionego poziomów akceptorowych, toteż materiał nieskompensowany byłby materiałem niskooporowym. Rolę domieszki donorowej x mogą spełnić pierwiastki grupy VII układu okresowego /głównie chlor [19], [25], [4]/, lub grupy III /ind [17], [26], aluminium [21], [22]/, przy czym chlorowce podstawiają atomy telluru, a metale grupy III atomy kadmu. Efekty kompensacji realizuje się głównie przez tworzenie neutralnych tripletów $\sqrt{N_{\text{Cd}}} = 2x \sqrt{N_{\text{D}}}$, a także przez zrównoważenie zjonizowanych donorów x^+ równoważną liczbą jednoujemnych dubletów $\sqrt{N_{\text{Cd}}} = x^+ / -$ [22], [24].

Zasadniczo do celów detektorowych otrzymuje się CdTe trzech rodzajów:

1. Wysokooporowych ($10^6 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$):

a/ typu n kompensowany Indem In /otrzymywany np. zmodyfikowanym sposobem Bridgmana, tj. z zastosowaniem zasady zmiennego punktu wyznaczającego ciśnienie par składnika nadmiernego w ampule krystalizacyjnej, lub sposobem gradientowego ochłodzenia stopu zawierającego nadmiar telluru [17]/,

b/ typu p, kompensowany chlorem /otrzymywany sposobem THM-Travelling Heater Method, przez rekrytalizację CdTe otrzymanego sposobem Bridgmana za pośrednictwem wędrującej strefy tellurowej przesuwałcej się w ślad za pierścieniowym grzejnikiem [19], [25], [4]/.

2. Średniooporowy ($10^4 - 10^6$) $\cdot \text{cm}$ typu p, kompensowany glinem /otrzymywany sposobem THM, / zob. p. 1b/ [21], [22].

3. Niskooporowy ($100 - 500 \Omega \cdot \text{cm}$) w zasadzie typu n, otrzymywany sposobem topienia i rekrytalizacji strefowej materiału wstępnie syntezowanego w obecności małej nadwyżki kadmu Cd [20].

CdTe wysokiej i średniej oporności /p. 1, 2/ w odmianach kompensowanych indem i glinem jest stosowany głównie do wytwarzania spektrometrów i liczników promieniowania γ , CdTe niskooporowy /p. 3/ do wytwarzania detektorów promieniowania małej przenikliwości /naładowane cząstki np. α , β oraz miękkie promieniowanie x/. Charakterystyczną cechą CdTe niskooporowego typu n /wg p. 3 wyżej podanej klasyfikacji/ jest bardzo silny wzrost Hallowskiej ruchliwości nośników dla malejących temperatur: od wartości $1000 - 1100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ w temperaturze 300 K do wartości $\sim 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ w temperaturze 32 K [20].

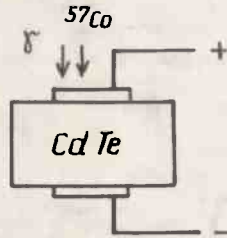
Ruchliwość Hallowsko dziur w CdTe typu p domieszkowanym Al rośnie umiarkowanie od wartości $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ w temperaturze 300 K do ok. $220 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ przy 160 K, przy czym pomiary ruchliwości Hallowskiej dla niższych temperatur są ograniczone trudnościami w wykonaniu kontaktów zachowujących omowość w niskich temperaturach. CdTe wysokooporowy kompensowany indem i chlorem, dla którego wykonanie kontaktów omowych sprawia zasadniczą trudność, charakteryzuje się przeto przez określenie ruchliwości dryfowej /drift mobility/. Wyznacza się ją na podstawie pomiaru czasu przelotu w strukturach detektorowych CdTe nośników generowanych działaniem cząstek jonizujących i gromadzonych na elektrodach pod wpływem przyłożonego napięcia polaryzującego. Określone na takiej zasadzie ruchliwości dryfowe wynoszą dla materiałów domieszkowanych glinem /CdTe średniooporowy/ oraz indem i chlorem /CdTe wysokooporowy/ około $70 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dla dziur i ok. $1100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dla elektronów. Podczas gdy ruchliwość dryfowo elektronów przy zmniejszeniu temperatury wzrasta, to ruchliwość dryfowo dziur maleje gwałtownie przy obniżaniu temperatury poniżej 250 K [22]. Malenie ruchliwości dryfowej dziur przy obniżaniu temperatury jest związane z procesami trappingu-detrappingu zachodzącymi na poziomie wprowadzonym przez dublet $\sqrt{V_{Cd}} = x^+ / -$ [30]; [31], [22].

Czas życia nośników τ + /zależny w znacznym stopniu od perfekcji kryształu i koncentracji zanieczyszczeń/ jest rzędu 10^{-6} s, co daje wartość iloczynów $\mu\tau$ rzędu $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ dla elektronów i rzędu $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ dla dziur.

7. WAŻNIEJSZE WŁASNOŚCI DETEKTORÓW NA BAZIE TELLURKU KADMU CdTe

Element detektorowy na bazie CdTe w najprostszym rozwiązaniu ma postać /rys. 10/ płytki grubości 0,5-2 mm i powierzchni 20-100 mm². Na przeciwległe

mechanicznie wypolerowane powierzchnie płytek nanosi się przez naparowanie kontakty aluminiowe o powierzchni 7-100 mm². Tak wykonany element detektorowy na bazie CdTe kompensowanego glinem pracuje przy napięciu polaryzacji 400-500 V [4], [5], [22].



Rys. 10. Schemat najprostszej struktury detektorowej na bazie CdTe

Efektywność detekcji promieniowania γ , wyrażającą się wielkością impulsu wytwarzanego przez detektor przy absorpcji fotonu promieniowania γ , jest ściśle związana ze zdolnością absorpcji fotoelektrycznej lub wielokrotnej absorpcji Comptonowskiej, prowadzącej do całkowitej absorpcji energii fotonu. Okazuje się [30], [5], [22], iż efektywność detekcji /dla fotonów γ o energii 66 keV/ detektorów na bazie CdTe jest 5 do 6 razy wyższa niż detektorów na bazie germanu o czystości specjalnej /Ge HP/ i tej samej grubości warstwy aktywnej, a nieporównanie wyższe /ok. 70 razy/ niż detektorów krzemowych.

Zdolność rozdzielcza detektora należy do tych jego własności, które rozstrzygają o zakresie jego zastosowań. W detekcji promieniowania γ , w porównaniu z kryształami CdTe kompensowanymi chlorem i indem, najlepszą zdolność rozdzielczą wykazują kryształy kompensowane glinem. Dla promieniowania γ o energiach fotonów 122 keV /źródło - izotop kobaltu ⁵⁷Co/ i 637 keV /źródło - izotop cezu ¹³⁷Cs/ - zdolność rozdzielcza mierzona szerokością impulsu przy 1/2 jego wysokości w punkcie maksimum /FWHM* / - wynosi odpowiednio 4,5 keV i 8,5 keV [21], [22].

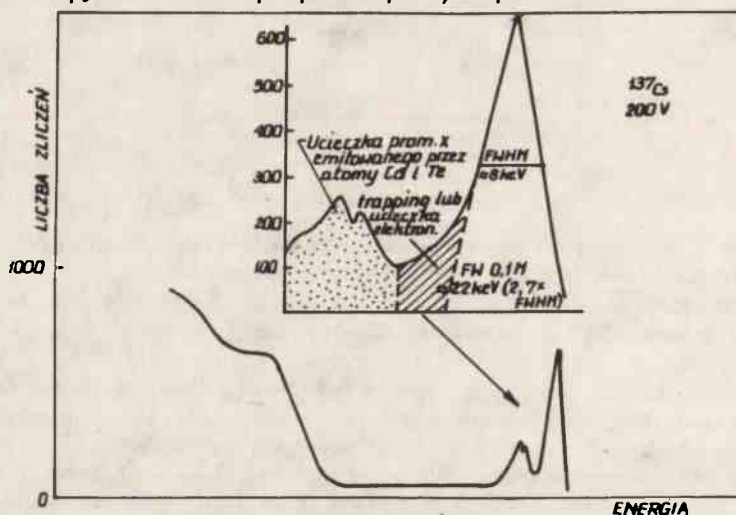
Widmo odpowiadające absorpcji fotonów o energii 637 keV /źródło ¹³⁷Cs/ dla detektora na bazie CdTe kompensowanego glinem podano na rys. 11 [22]. W widmie obok piku odpowiadającego pełnej absorpcji energii fotonów γ jest widoczne pasmo odpowiadające absorpcji niepełnej, związanej z ucieczką niereabsorbowanego promieniowania X wzbudzonych atomów Cd i Te oraz pasmo związane ze zjawiskami trappingu i ucieczki wzbudzonych elektronów. W przypadku CdTe na szerokość piku pełnej absorpcji w małym stopniu wpływają fluktuacje statystyczne w ilości generowanych nośników. Podstawową rolę odgrywa niepełne gromadzenie nośników na elektrodach na skutek trappingu i małej wartości iloczynu $\mu\tau^+$ dla dziur.

Zdolność rozdzielcza /FWHM/ detektorów na bazie CdTe kompensowanego chlorem dla fotonów γ o energii 637 keV wynosi 40 keV dla objętości aktywnych 0,5 cm³ [5], [37].

Z CdTe kompensowanym chlorem - przynajmniej przy aktualnym stanie technologii CdTe i detektorów - jest związane tzw. zjawisko polaryzacji przejawiające się w postępującym zmniejszeniu się wielkości impulsu generowanego w detektorze

* Full Width at Half Maximum

pod działaniem absorbowanej cząstki w miarę upływu czasu, w ciągu którego detektor pozostaje pod wpływem przyłożonego napięcia polaryzacji. Zjawisko to nie występuje dla CdTe kompensowanego indem i glinem, a przypisywane / [22], [27], [28], [29] / transformacji wewnętrznego pola elektrycznego detektora w wyniku trappingu na poziomach związanych z wakancjami V_{Cd} = , utrudnia zastosowanie CdTe kompensowanego chlorem w spektrometrii promieniowania γ . Prowadzi się prace zmierzające do eliminacji zjawiska polaryzacji.



Rys. 11. Widmo odpowiadające absorpcji fotonów γ o energii 637 keV dla detektora na bazie CdTe kompensowanego glinem

8. PODSUMOWANIE

Reasumując, CdTe w dziedzinie detekcji i spektrometrii promieniowania jonizującego, a w szczególności promieniowania γ jest materiałem, który umożliwia przewyższenie podstawowych ograniczeń związanych z wymogiem eksploatacji w niskich temperaturach dotychczasowych detektorów półprzewodnikowych germanowych i krzemowych. Aczkolwiek detektory CdTe ustępują co do zdolności rozdzielczej detektorem germanowym^{**}, to przewyższając pod względem zasady działania /jako detektory półprzewodnikowe/ i pod względem zwartości konstrukcji detektory scyntylacyjne, wykazują jednocześnie w odniesieniu do fotonów γ lepszą zdolność rozdzielczą niż te ostatnie. Detektory na bazie tellurku kadmu nie tylko nie wymagają w czasie eksploatacji ochładzania do temperatury ciekłego azotu, ale przeciwnie - są zdolne do pracy w szerokim zakresie temperatur, w tym także w temperaturach podwyższonych. I tak detektory na bazie CdTe kompensowanego indem mogą pracować [5] w przedziale temperatur $-40 \pm 60^\circ\text{C}$, zaś detektory na bazie CdTe kompensowanego glinem - w przedziale temperatur $-140 \pm 50^\circ\text{C}$ [5], [21]. Mimo zatem gorszej zdolności rozdzielczej w stosunku do detektorów germanowych, detektory CdTe górują zdecydowanie dzięki wielokrotnie wyższej efektywności detekcji oraz zdolności do pracy bez ochładzania oraz w temperaturach podwyższonych.

^{**} Zdolność rozdzielcza detektorów germanowych o strukturze planarnej grubości paru milimetrów jest rzędu 1 keV [5]

Zespół tych własności sprawił, iż obecnie detektory z CdTe wchodzą w okres szerokiego zastosowania w dziedzinach takich, jak spektrometria nuklearna /np. [21], [33 → 7]/, ochrona przed promieniowaniem jonizującym /np. [5]/, badania kosmiczne /np. [35 → 7]/, kontrola materiałów rozszczepialnych w urządzeniach reaktorowych /[34 → 7]/, działy medycyny związane z użytkowaniem w celach diagnostyki i terapii radioizotopów i innych źródeł promieniowania jonizującego /[36 → 7]/.

LITERATURA

A. Literatura monograficzna i przeglądowa

1. G. Dearnley, D.C. Northrop: Semiconductor Counters for Nuclear Radiation. Londyn 1966
2. Editors: G.Bertolini, A.Coche: Semiconductor Detectors. Amsterdam 1968. G.W.Mayer: Search for Semiconductor Materials for Gamma - ray Spectroscopy
3. Tellurid Kadmija. Zbiór prac firmowany przez Fizyčeskiej Institut im. P.N.Lebiediewa. Moskwa, Izd. "Nauka" 1968
4. A.Cornet: Elaboration et Caracterisation de Tellure de Cadmium. Etude des Spectrometres Nucleaires. These L'Universite L. Pasteur de Strasbourg 1976
5. P.Siffert et al.: Detecteurs de rayonnements nucleaires á semicontucteurs. L'Onde Electrique 5. 5, 1976, 281-297

B. Materiały z sympozjów i zbiory prac wydawane periodycznie

6. P.Siffert, A.Cornet (ed.) : Proceedings of the International Symposium on Cadmium Telluride. Strasbourg 1971
7. Revue de Physique Appliquée 12, 2, 1977.
2nd International Symposium on Cadmium Telluride. Strasbourg 1976
8. Chalkogenidy cinka, kadmija i rtuti. Sbornik. Izd. "Metallurgija"

C. Artykuły

9. J.E.Eberhardt et al.: Appl. Phys. Lett 17, 1970, 427
10. J.E.Eberhardt et al.: w Proc. Int. Symp. on Cadmium Telluride 1971 /zob. poz. 6/
11. T.Kobayashi et al.: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS19, 3, 324
12. W.L.Brown, S.Wagner.: Rapport 1966, Meeting on Semiconductor Materials for Gamma Ray Detectors, New York
13. J.W.Meyer: J.Appl. Phys. 38, 1967, 296
14. K.R.Zanio et al.: Appl. Phys. Lett. 11, 1967, 5
15. J.W.Meyer: 2nd Intern. Symp. on Nucleonics in sersospace. Plenum Press 1967
16. Rozdział pt. Optical applications of CdTe w 2nd International Symposium on CdTe /zob. poz. 7/
17. N.R.Kyle: J.Electrochem. Soc 118. 11, 1971, 1790-1797
18. R.O.Bell. F.Wald: w Proc. Int. Symp. on Camium Telluride 1971 /zob. poz. 6/
19. F.V.Wald. R.O.Bell: Nature Physicol Science 237, 1972, 13
20. R.Triboulet, Y.Marfaing: J.Electrochem. Soc. 120, 1973, 1260-1265
21. R.Triboulet, Y.Marfaing et al.: J.Appl. Phys. 45, 1974, 2759-2765
22. P.Siffert et al.: IEEE Trans. on Nucl. Sci. NS-22. 1975, 211-224
23. D. de Nobel: Philips Res. Repts. 14, 1959, 361-399; Philips Res. Repts. 14, 1959, 436-492
24. R.Stuck et al.: J.Phys. Chem. Solids 37, 1976, 987-997
25. H.B.Serraze et al.: IEEE Trans. on Nucl. Sci. NS-21, 1974, 404-407
26. K.Zanio, H.Montano: Appl. Phys. Lett. 17, 1976, 49
27. H.E.Molm, M.Martini: IEEE Trans.Nucl.Sci. NS-21, 1, 1974, 322
28. R.O.Bell: Nucl. Instr. Meth. 117, 1974
29. V.P.Karpenko et al.: Sov. Phys. Semicond. 4, 1971, 1492
30. P.Siffert et al.: Nucl. Instr. Meth. 115, 1974, 13
31. R.O.Bell et al.: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21, 1, 1974, 331
32. N.V.Agrinskaya et al.: Sobiet Phys. Semicond. 5, 1971, 767
33. J.Chwaszczewska et al. Rev. Phys. Appl. 12, 2, 1977, 297-302
34. L.T.Jones, ibidem p. 379-384
35. R.B.Lyons, ibidem p. 385-389
36. G.Entine et al. ibidem p. 355-359
37. K.Zanio et al.: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21, 1, 1974, 315