

Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Anna Hajdusianek

Badania głębokich poziomów

w

$\text{Cd}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}:\text{In}$ metodą DLTS.

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem

Prof. dr hab. Jana Misiewicza

w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 1999.

Panu Profesorowi Janowi Misiewiczowi składam
serdeczne podziękowania za trud włożony w kierowanie
moją pracą i opiekę podczas jej realizacji.

Spis treści.

I. Wstęp	5
1. Płytkie i głębokie poziomy w półprzewodniku	8
2. Relaksacja sieci.....	15
3. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na głębokie poziomy	21
4. Charakterystyka głębokich poziomów w CdTe i $Cd_{1-x}Mn_xTe$...	26
4.1. Podstawowe własności CdTe i $Cd_{1-x}Mn_xTe$	26
4.2. Głębokie poziomy w CdTe oraz $Cd_{1-x}Mn_xTe$	29
4.3. Centra DX w CdTe i $Cd_{1-x}Mn_xTe$	33
II. Metoda pomiarowa.	
5. Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS)	42
5.1. Przeładowanie głębokiego poziomu	42
5.2. Technika pomiarowa DLTS.....	47
5.3. Metoda DDLTS.	54
6. Wyznaczanie parametrów charakteryzujących głębokie poziomy metodą DLTS	58
6.1. Energia i przekrój czynny na pułapkowanie.....	58
6.2. Koncentracja i jej profil głębokościowy	61
6.3. Zależność szybkości termicznej emisji od pola elektrycznego.	62
III. Przedstawienie wyników pomiarów.	
7. Podstawowe parametry próbek $Cd_{1-x}Mn_xTe$	65
7.1 Wykonanie i przygotowanie próbek.....	65
7.2. Własności złącza metal-półprzewodnik	66
7.3. Wyznaczanie koncentracji płytkich donorów	69

8. Pomiary sygnału DLTS w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	72
8.1. Ogólna analiza widma sygnału DLTS	72
8.2. Wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji.....	79
8.3. Przekrój czynny, termiczna bariera energetyczna na pułapkowanie.....	85
8.4. Koncentracje głębokich domieszek.....	87
8.5. Energie aktywacji głębokich poziomów.....	91
9. Badanie efektu PPC (trwałego fotoprzewodnictwa).....	94
IV. Interpretacja wyników pomiarów.	
10. Analiza właściwości głębokich poziomów w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$..	93
10.1. Poziom E1	93
10.2. Poziom E2	94
10.3. Poziom E3	97
10.4. Poziom E4	100
10.5. Poziom E5	101
11. Dyskusja otrzymanych wyników	102
11.1. Efekt PPC oraz centra metastabilne	102
11.2. Pułapki "wysokotemperaturowe"	113
V. Podsumowanie wyników pracy.....	117
VI. Literatura	120

Wstęp

Półprzewodnikowe materiały półmagnetyczne, nazywane często DMS (diluted magnetic semiconductors) lub SMS (semimagnetic semiconductors), są badane już od kilkudziesięciu lat. Początkowo szczególnie popularne były kryształy mieszane $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ oraz $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Intensywne badania nad tymi materiałami prowadzone były w latach osiemdziesiątych w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Materiały te były wykorzystywane do produkcji detektorów na podczerwień [90].

Obecnie intensywniej rozwijają się badania kryształów mieszanych na bazie telurku kadmu, do których wprowadza się jony Mn^{++} lub jony Mg^{++} . $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ należą także do klasy półprzewodników półmagnetycznych. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ jest materiałem stosowanym w technologii urządzeń półprzewodnikowych. Wykorzystuje się go na przykład jako podłoże w technologii MBE

Głębokie defekty, które obecne są prawie we wszystkich materiałach półprzewodnikowych zmieniają własności oraz wywierają wpływ na pracę urządzeń elektronicznych oraz optoelektronicznych. Większość zjawisk niepożądanych w urządzeniach elektronicznych, takich jak szумы, niestabilność oraz rozrzut parametrów, związane są z niekontrolowaną obecnością defektów. Dlatego badania głębokich poziomów w półprzewodnikach są interesujące nie tylko z poznawczego punktu widzenia, ale także mają praktyczne zastosowanie w przemyśle elektronicznym. Badania takie powinny więc dostarczyć informacji potrzebnej do identyfikacji defektów, określić ich struktury mikroskopowe i wpływ na własności półprzewodnika. Nie są to jednak łatwe zagadnienia. Mimo wieloletnich badań istnieje mała liczba defektów punktowych, których parametry zostały

określone z zadawalającą precyzją. W ostatnim czasie intensywnie badane są stany metastabilne z próbą wykorzystania ich do optycznego zapisu informacji [73].

Systematyczne badanie głębokich poziomów w półprzewodnikach prowadzi się od początku lat sześćdziesiątych. Na przestrzeni lat zmieniły się jednak metody badań. Początkowo największą popularnością cieszyły się pomiary: temperaturowej zależności współczynnika Halla, termicznie stymulowanego prądu, niskotemperaturowych widm absorpcji, luminescencji i fotoprzewodnictwa, widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR - Electron Paramagnetic Resonance) oraz pomiary widm podwójnego rezonansu elektronowo-jądrowego (ENDOR - Electron-Nuclear Double Resonance). Przełomowym odkryciem w metodologii badań głębokich poziomów w materiałach niskorezystywnych było zaproponowanie w 1974 roku przez Langa [1] metody DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) - niestacjonarnej pojemnościowej spektroskopii głębokich poziomów. Na podstawie badań temperaturowych zależności szybkości emisji nośników ładunku można wyznaczyć ich energię oraz przekrój czynny na pułapkowanie. W ostatnim okresie metoda ta była wielokrotnie doskonalona. Powstało wiele technik pomiaru sygnału DLTS: box-car, metoda korelacyjna czy lock-in. Ukazało się również kilka odmian metody pomiarowej DLTS. Ostatnio dużą popularność zdobywają metoda Fourierowska DLTFs (Deep Level Transient Fourier Spectroscopy) oraz metoda polegająca na analizie izotermicznych zmian pojemności przy użyciu transformaty Laplace'a (tzw. Laplacea-Transform-DLTS). Metody te charakteryzują się znacznie lepszą rozdzielczością niż tradycyjny DLTS i umożliwiają natychmiastowe (bezpośrednio podczas pomiaru) wyznaczenie, takich parametrów, jak koncentracja głębokiego poziomu, energia poziomu, czy przekrój czynny na wychwyt nośników [3,86,8,24].

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań głębokich poziomów w materiale $\text{Cd}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ domieszkowanym indem. Pokazuje, że w półprzewodniku $\text{Cd}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ występuje cały szereg głębokich poziomów energetycznych ze szczególnym uwzględnieniem defektów metastabilnych. Celem tej pracy było wyznaczenie parametrów głębokich poziomów występujących w $\text{Cd}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ domieszkowanym indem oraz zbadanie ich podstawowych właściwości, wykorzystując metodę niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS. Głębokie poziomy w $\text{Cd}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}:\text{In}$ nie były do tej pory badane.

Część wyników pomiarów zamieszczonych w pracy zostało opublikowane w pracy [78].

1. Głębokie poziomy w półprzewodniku.

Większość znanych półprzewodników posiada strukturę krystaliczną blendy cynkowej lub diamentu (na przykład krzem lub german krystalizują w strukturze diamentu, natomiast arsenek galu, telurek kadmu lub $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w strukturze blendy cynkowej).

Rzeczywiste kryształy półprzewodnikowe mają naruszoną idealną symetrię poprzez obecność defektów struktury. Takimi defektami zaburzającymi idealną periodyczność kryształu mogą być na przykład wprowadzone celowo lub przypadkowo domieszki, rodzime defekty, itp.

Defekty struktury są to zakłócenia spowodowane nieprawidłowym rozmieszczeniem niektórych atomów w sieci krystalicznej. Do najczęściej występujących w półprzewodnikach defektów punktowych można zaliczyć:

- *atomy międzywęzłowe*, czyli 'dodatkowe' atomy znajdujące się w położeniach, które w idealnej sieci nie powinny być obsadzone,
- *obce atomy (domieszki)*, czyli obce atomy wprowadzane do półprzewodnika, zastępujące w węzłach sieci atomy własne, lub zajmujące położenia międzywęzłowe,
- *luki węzłowe*, często nazywane są także wakansami, są to nie obsadzone węzły sieci krystalicznej.

Natomiast najczęściej występującymi defektami rozciągłymi są *dyslokacje*, czyli zaburzenia ciągłości sieci, polegające na przesunięciu części sieci w stosunku do reszty.

Ważnym defektem strukturalnym jest także powierzchnia kryształu, na której urywa się periodyczna struktura sieci krystalicznej.

Zakłócenie periodyczności sieci krystalicznej wywołane przez defekty powoduje pojawienie się w strukturze pasmowej półprzewodnika dodatkowych gęstości stanów. W półprzewodniku występują dodatkowe poziomy energetyczne, którym odpowiadają energie leżące w przerwie

energetycznej lub w poszczególnych pasmach. Poziomy energetyczne dzieli się na dwie grupy o zasadniczo różnych właściwościach: poziomy płytkie oraz poziomy głębokie. Defekty odpowiedzialne za utworzenie płytkiego poziomu, często nazywa się płytkimi defektami, analogicznie defekty tworzące głębokie poziomy - defektami głębokimi.

Płytkie defekty, są to takie defekty, które wprowadzają dodatkowo długozasięgowy wolnozmienny potencjał. W takim przypadku struktura energetyczna opisywana może być w przybliżeniu masy efektywnej [25,9,10].

W przeciwieństwie do defektów płytkich, *głębokie defekty* są to takie defekty, których struktura energetyczna znacznie odbiega od przewidywań teorii masy efektywnej [9, 10]. Wiążą one nośniki ładunku wskutek silnego potencjału krótkozasięgowego. Głębokie defekty zaburzają jedynie niewielki obszar kryształu (o promieniu rzędu 0.1 do 0.3 nm [25]). Własności głębokich defektów są w dużym stopniu zróżnicowane. Defektem głębokim może być neutralne centrum takie, jak na przykład domieszka izoelektronowa. Domieszkę tę stanowi atom, który ma taką samą liczbę elektronów walencyjnych co atom półprzewodnika, w którego miejsce się podstawia. Rdzenie tych atomów różnią się jednak między sobą zarówno rozmiarami, jak i rozkładem potencjału. Konsekwencją takiej zamiany atomów jest wytworzenie się w kryształ silnie zlokalizowanej studni potencjału, która może wiązać elektron.

Głębokie defekty występujące w półprzewodnikach mogą być pułapkami, centrami rekombinacyjnymi lub centrami generacyjnymi.

Szybkość termicznej emisji $e_{n,p}$ elektronu lub dziury oraz szybkość wychwyty $c_{n,p}$ elektronu lub dziury są parametrami określającymi zmiany koncentracji nośników na poziomie pułpkowym. Szybkość wychwyty $c_{n,p}$ oznacza ilość nośników schwytyanych przez pułpkę w jednostce objętości, oraz w jednostkowym czasie, analogicznie szybkość termicznej emisji $e_{n,p}$

elektronu lub dziury określa ilość nośników wyemitowanych z pułapek w jednostce objętości, oraz w jednostkowym czasie.

Wychwyt elektronów z pasma przewodnictwa jest to proces, w którym elektron z pasma przewodnictwa może przejść na nieobsadzony poziom pułapkowy. Zjawisko lokalizowania elektronów lub dziur na centrach pułapkowych nazywa się *pułapkowaniem*. Ponieważ natura defektów jest różna, to również wychwytywanie elektronów lub dziur przez głębokie poziomy może być różne. Dlatego w celu liczbowego ujęcia procesu pułapkowania wprowadzono wielkość nazywaną przekrojem czynnym na pułapkowanie, czyli na wychwyt elektronów lub dziur przez centrum pułapkowe. *Przekrój czynny* σ jest miarą prawdopodobieństwa zajścia wychwytu nośników przez centrum defektowe.

Korzystając z zasady równowagi szczegółowej można pokazać, że szybkość termicznej emisji nośników jest następującą funkcją energii termicznej jonizacji E_T , przekroju czynnego na wychwyt nośników σ oraz temperatury [15,20]:

$$e_{n,p} = \sigma_{n,p} V_{th} N_{c,v} \exp\left[\frac{-E_T}{kT}\right] \quad (1.1)$$

gdzie:

$e_{n,p}$ - oznacza szybkość termicznej emisji elektronu (dziury) do pasma przewodnictwa (walencyjnego),

k - stałą Boltzmana,

T - temperaturę w skali bezwzględnej.

$\sigma_{n,p}$ - przekrój czynny na pułapkowanie elektronów, dziur,

V_{th} - średnia termiczna prędkość elektronów (dziur)

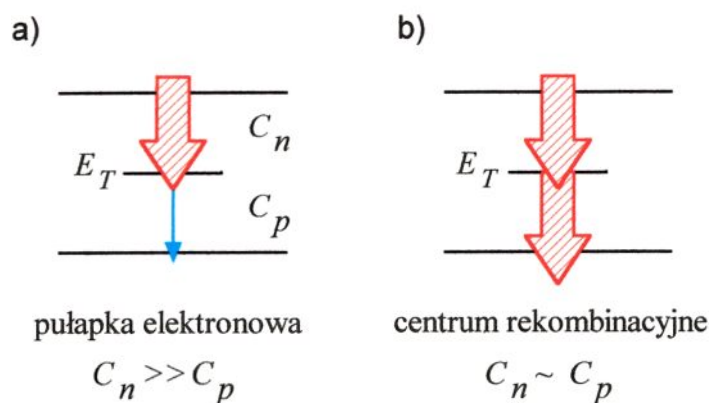
$N_{c,v}$ - efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa, lub walencyjnym, która się wyraża się równaniem:

$$N_{C,V} = \frac{2(2\pi m_{ef} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (1.2)$$

m_{ef} - masa efektywna elektronu lub dziury,

h - stała Plancka.

W zależności od wzajemnej relacji c_p i c_n defekt może być pułapką elektronową, pułapką dziurową albo centrum rekombinacyjnym. *Pułapka elektronowa* jest zdefiniowana jako defekt, dla którego szybkość wychwytu elektronu c_n jest dużo większa niż szybkość wychwytu dziury c_p . Schemat pułapki elektronowej narysowano na rysunku 1.1a. Dla pułapki dziurowej szybkość wychwytu dziury c_p jest dużo większa niż szybkość wychwytu elektronu c_n . *Centrum rekombinacyjne* natomiast jest defektem dla którego szybkość wychwytu zarówno dziury, jak i elektronu jest porównywalna (rysunek 1.1b). Na rys.1.1. schematycznie zaznaczono głęboki poziom o energii E_T .



Rys. 1.1. Schemat pułapki elektronowej (rysunek a) oraz centrum rekombinacyjnego (rysunek b) [2].

Szybkość wychwytu elektronu lub dziury zależy od koncentracji tych nośników, ich średniej prędkości termicznej oraz przekroju czynnego:

$$c_n = \sigma_n V_{th} n \quad (1.3.a)$$

$$c_p = \sigma_p V_{th} p \quad (1.3.b)$$

gdzie:

$c_{p,n}$ - oznacza szybkość wychwytu elektronu (dziury),

n - koncentrację elektronów,

p - koncentrację dziur,

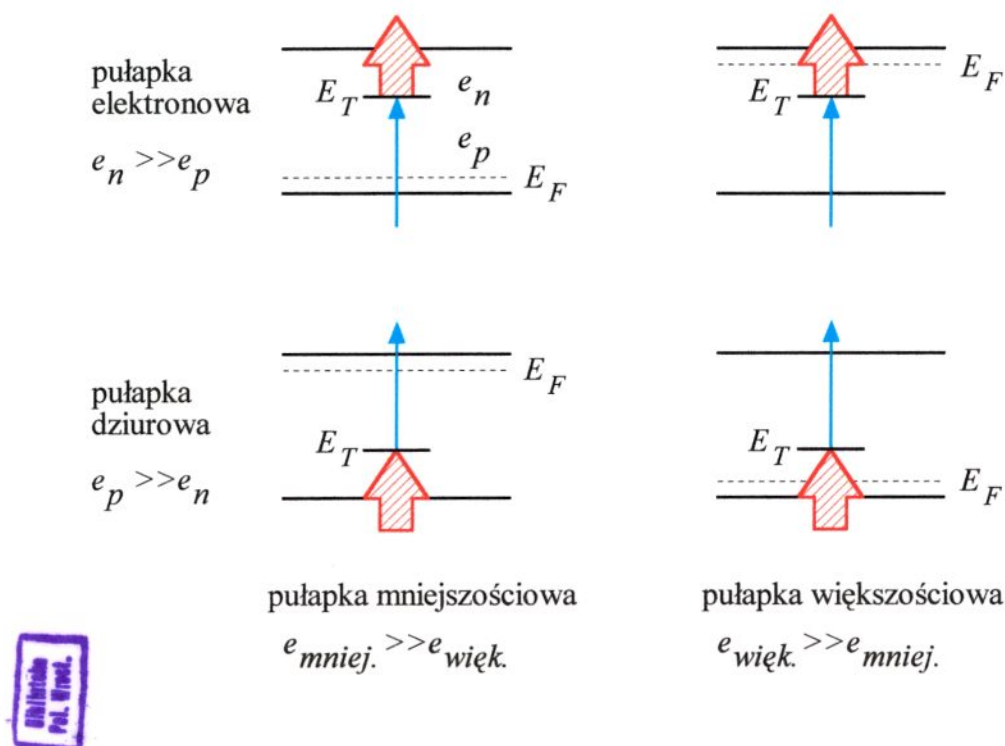
$\sigma_{n,p}$ - przekrój czynny na wychwyt elektronów (dziur).

V_{th} - średnia termiczna prędkość elektronów (dziur) i wyraża się zależnością:

$$V_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{ef}}} \quad (1.4)$$

A więc decydujący wpływ na to czy w konkretnym przypadku jakiś defekt jest pułapką czy centrum rekombinacyjnym ma przede wszystkim wielkość koncentracji nośników ładunku oraz przekrój czynny na wychwyt nośników.

W zależności od wzajemnej relacji pomiędzy e_n i e_p można wyróżnić dwie główne klasy defektów : większościowe i mniejszościowe pułapki. Pułapka większościowa jest to taki defekt, dla którego szybkość termicznej emisji nośników większościowych występujących w badanym materiale jest dużo większa niż szybkość termicznej emisji nośników mniejszościowych. Jeżeli mamy elektronową pułapkę większościową to dla takiej pułapki $e_n \gg e_p$. Natomiast dla pułapki dziurowej większościowej $e_n \ll e_p$.



Rys.1.2 Schemat pułapek elektronowych i dziurowych, większościowych i mniejszościowych [2].

Pułapki elektronowe i dziurowe, większościowe i mniejszościowe zaznaczono na rysunku 1.2. Schematycznie zaznaczono głęboki poziom o energii E_T oraz położenie energii Fermiego E_F .

Jeżeli dla badanego defektu szybkość termicznej emisji dziur i elektronów jest porównywalna to taki defekt jest centrum generacyjnym.

Określenie wielkości przekroju czynnego na pułapkowanie oraz jego zależności od temperatury pomaga określić mechanizm odpowiedzialny za wychwyt swobodnych nośników poprzez głębokie centra. Na przykład duża wartość przekroju czynnego na pułapkowanie ($\gg 10^{-15} \text{cm}^2$) występująca przy przyciąganiu kulombowskim chwytanej cząstki przez centrum defektowe sugeruje, że mechanizm pułapkowania związany jest z procesami kaskadowymi [26,27]. W przypadku, gdy zachodzi proces kaskadowy

przekrój czynny na pułapkowanie nośników zależy od temperatury w następujący sposób:

$$\sigma_n \approx T^{-m}$$

Liczba m występująca w tym wzorze zmienia się od 2.5 do 4 w zależności od natury materiału i domieszki. Gdy natomiast wzrost przekroju czynnego jest wprost proporcjonalny do wzrostu temperatury:

$$\sigma_n \approx T$$

może to sugerować zachodzenie procesów Auger'a [26,27]. Jeżeli przekrój czynny na pułapkowanie zależy eksponencjalnie od temperatury można spodziewać się oddziaływania defektu z siecią krystaliczną.

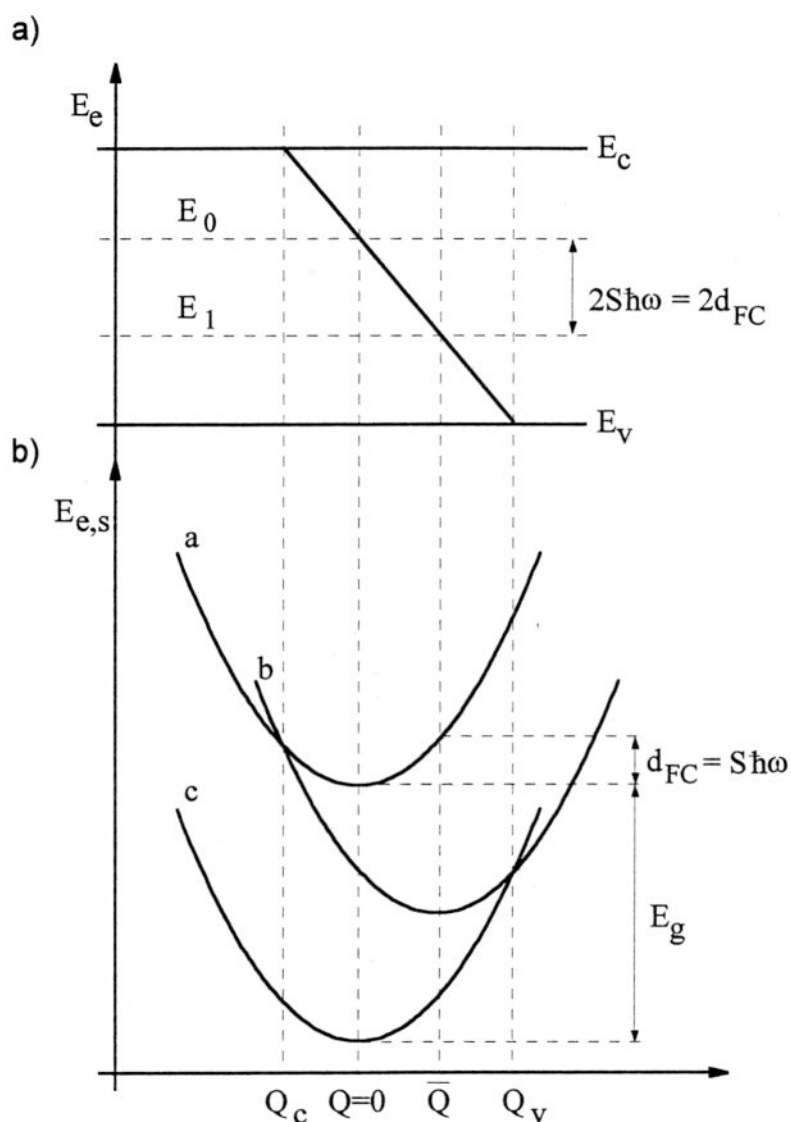
2. Relaksacja sieci.

W wyniku silnego oddziaływania elektronów z fononami, przejściu elektronu swobodnego do stanu związanego z głębokim centrum pułapkowym może towarzyszyć zmiana położenia atomów leżących w pobliżu tego centrum. Opisywany proces nazywa się *relaksacją sieci*.

W modelu relaksacji sieci zakłada się, że atomowa konfiguracja centrum pułapkowego i otaczającej go sieci zależy od stanu ładunkowego głębokiego centrum. Zmiana stanu ładunkowego może spowodować zmianę struktury wiązania lub na przykład konfiguracji elektronowej atomu.

Zgodnie z *regułą Franck'a-Condon'a* szybciej ulega zmianie konfiguracja elektronowa niż konfiguracja atomowa. Spowodowane jest to dużo mniejszą masą elektronów w porównaniu do masy jąder atomowych [15,26].

Model relaksacji sieci wygodnie jest przedstawić na tak zwanym diagramie konfiguracyjno-koordynacyjnym, na którym pokazana jest zależność energii całkowitej (to znaczy energii elektronu i energii sprężystej sieci) w funkcji współrzędnych uogólnionych Q . Zmiana współrzędnej konfiguracyjnej może oznaczać zmianę konfiguracji atomowej. Energia atomu domieszki jest minimalna w położeniu równowagi i odpowiada jej pewna wartość współrzędnej konfiguracyjnej (może być nią odległość atomu domieszki od najbliższego sąsiada w sieci krystalicznej).



Rys.2.1. Diagram konfiguracyjny centrum defektowego - układ z małą relaksacją sieci [21] (E_e - energia elektronu; $E_{e,s}$ - energia całkowita tzn. energia elektronu i energia sprężysta sieci, E_g - szerokość przerwy energetycznej, a - stan wzbudzony, b - stan podstawowy, c - elektron w paśmie walencyjnym).

Rozpatrzmy centrum pułapkowe, dla którego występuje słaba relaksacja sieci. Diagram konfiguracyjny tego centrum przedstawiono na rys.2.1.

Energia wiązania elektronu w centrum defektowym zależy w ogólności od jego współrzędnej konfiguracyjnej. Na skutek drgań o dostatecznie dużej amplitudzie możliwy jest wychwyt elektronu, bez zmiany jego energii,

z pasma przewodnictwa. Następnie centrum osiąga stan równowagi poprzez emisję fononów [26]. W podobny sposób elektron może przejść do pasma walencyjnego.

Energia elektronowa E_e jest funkcją chwilowego położenia atomu. W przybliżeniu Huang'a-Rhys'a [21], E_e zależy liniowo od współrzędnej konfiguracyjnej Q [21] (rys 2.1a):

$$E_e = E_0 - bQ \quad (2.1)$$

gdzie E_0 i $Q=0$ odpowiadają położeniu równowagi atomu, którego elektron znajduje się w paśmie przewodnictwa.

Zgodnie z prawem Hook'a energia sprężysta zmienia się z kwadratem współrzędnej konfiguracyjnej. Zatem całkowita energia, będąca sumą energii elektronu oraz energii sprężystej sieci wyraża się zależnością [21]:

$$E_{e,s} = E_e + \frac{1}{2} KQ^2 = E_0 - bQ + \frac{1}{2} KQ^2 \quad (2.2)$$

Położenie równowagi musi korespondować z minimum energii potencjalnej dla ruchu danego atomu. Różniczkując wyrażenie (2.2) ze względu na współrzędną konfiguracyjną Q otrzymamy:

$$\frac{dE_{e,s}}{dQ} = -b + KQ \quad (2.3)$$

Czyli dla położenia równowagi $\bar{Q}$:

$$b = K\bar{Q} \quad (2.4)$$

Zmiana energii elektronowej przy przejściu z położenia $Q=0$ do położenia $Q=\bar{Q}$ wynosi (rys. 2.1):

$$\Delta E_e = E_0 - E_1 = K\bar{Q}^2 \quad (2.5)$$

Natomiast zmiana całkowitej energii (sprężystej i elektronowej) jest, zgodnie z (2.2), tylko połową tej wartości:

$$\Delta E_{e,s} = \frac{1}{2} K \overline{Q^2} \equiv d_{FC} = S \hbar \omega \quad (2.6)$$

gdzie:

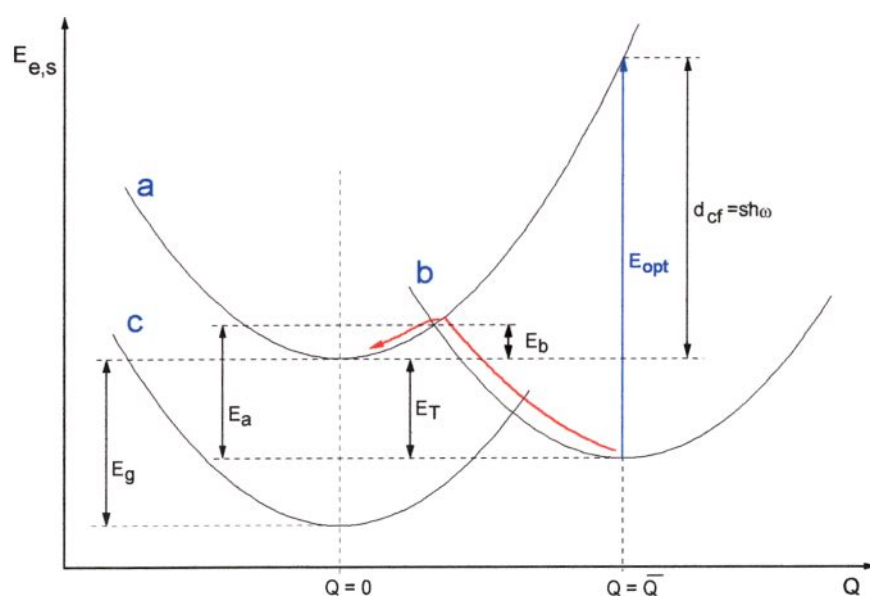
d_{FC} - oznacza przesunięcie Franck'a-Condon'a,

S - współczynnik Huang'a- Rhys'a,

$\hbar \omega$ -kwant energii wibracji.

Zmiany zarówno energii elektronowej, jak i całkowitej zaznaczono na rysunku 2.1.

Układ, w którym występuje duża relaksacja sieci został pokazany na rysunku 2.2. Proste przejście emisji lub absorpcji z minimum jednej paraboli do drugiej jest niemożliwe, czyli jest to układ z *dużą relaksacją sieci*. Układ z dużą relaksacją sieci jest metastabilny co oznacza, że nie ma powrotu do stanu podstawowego za pomocą przejścia prostego [15].



Rys.2.2. Diagram konfiguracyjny centrum defektowego - układ z dużą relaksacją sieci (a - stan wzbudzony, b - stan podstawowy, c - elektron w paśmie walencyjnym, oznaczenia energii w tekście).

Przy dużej relaksacji sieci przejście elektronu z głębokiego stanu pułpkowego możliwe jest poprzez termiczną ekscytację z centrum pułpkowego do punktu przecięcia obu parabol (na rys.2.2 rekombinację tą zaznaczono kolorem czerwonym). A więc emisja termiczna elektronu z głębokiego stanu pułpkowego do pasma przewodnictwa możliwa jest po pokonaniu przez elektron bariery równej wartości energii aktywacji E_a (energię tą można wyznaczyć na podstawie wykresu Arrhenius'a - rozdział 6.1), natomiast powrót do głębokiego poziomu może nastąpić po przekroczeniu bariery energetycznej na pułpkowanie E_b . Energia termicznej jonizacji centrum pułpkowego wynosi :

$$E_T = E_a - E_b \quad (2.7)$$

gdzie:

E_T - oznacza energię termicznej jonizacji głębokiego poziomu,

E_a - energię aktywacji ,

E_b - barierę energetyczną pułpkowania.

Wszystkie opisywane energie zostały zaznaczone na rysunku 2.2.

W przypadku kiedy występuje relaksacja sieci, przekrój czynny na wychwyt nośników zależy od temperatury i nie można go wyznaczyć na podstawie wykresu Arrhenius'a, prostą metodą opisaną w rozdziale 6.1. Przekrój czynny na wychwyt elektronu w takim procesie jest proporcjonalny do iloczynu trzech prawdopodobieństw $P1 \times P2 \times P3$ [26]. $P1$ jest to prawdopodobieństwo wystąpienia drgania sieci o dostatecznie dużej amplitudzie, takiej aby poziom energetyczny stanu związanego "przeciął" zajęty poziom w paśmie przewodnictwa. To prawdopodobieństwo jest zależne od wysokości bariery energetycznej na pułpkowanie. $P2$ jest prawdopodobieństwem, że w czasie przecięcia się poziomów nastąpi przejście elektronu między nimi. Natomiast $P3$ określa prawdopodobieństwo,

że po przejściu elektronu w stan zlokalizowany nie zostanie on reemitowany do innego pustego poziomu w paśmie przewodnictwa [26] .

Przekrój czynny na wychwyty nośników w przypadku występowania dużej relaksacji sieci wyraża się zależnością [28,29,53]:

$$\sigma_n = \sigma_n^\infty \exp \frac{-E_b}{kT} \quad (2.8)$$

gdzie:

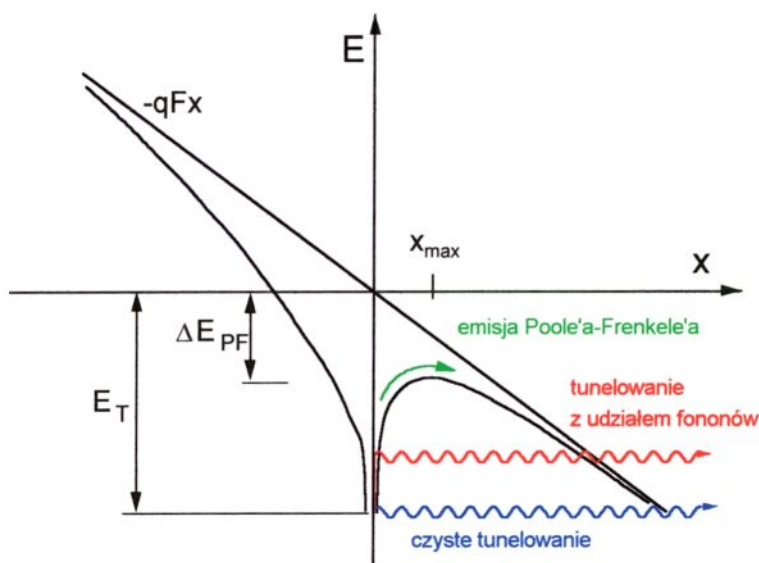
σ_n^∞ - wysokotemperaturowy przekrój czynny (dla T dążącej do nieskończoności).

Równanie 2.8 pozwala wyznaczyć zarówno barierę energetyczną pułapkowania E_b , jak i wysokotemperaturowy przekrój czynny σ_n^∞ .

Inną możliwością przejścia elektronu z głębokiego centrum jest, zaznaczona na rysunku 2.2 kolorem niebieskim, optyczna ekscytacja. Ponieważ zmiana w elektronowej konfiguracji centra pułpkowego występuje dużo szybciej niż zmiany w konfiguracji atomowej, dlatego optyczna ekscytacja elektronu do pasma przewodnictwa musi być przejściem prostym. Energia optycznej ekscytacji E_{opt} może być dużo większa od termicznej ekscytacji.

3. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na głębokie poziomy.

Pod wpływem pola elektrycznego zmienia się potencjał kulombowski wokół centrum pułpkowego. Wraz ze wzrostem pola, bariera potencjału obniża się. Powoduje to zwiększenie prawdopodobieństwa termicznej emisji nośników z centrum pułpkowego. W silnych polach zaczyna dominować zjawisko tunelowania nośników poprzez barierę. Natomiast w bardzo silnych polach elektrycznych obniżenie bariery potencjału staje się rzędu kT i wtedy pułpka w ogóle nie jest w stanie związać nośników[18].



Rys.3.1. Schemat mechanizmów emisji pod wpływem pola : efekt Poole'a-Frenkel'a, tunelowanie z udziałem fononów, czyste tunelowanie[19].Opis oznaczeń w tekście.

Obserwując procesy wychwytu i emisji w polu elektrycznym i ich zależności temperaturowe można wyróżnić trzy główne zjawiska zachodzące w zdefektowanych półprzewodnikach:

- efekt Poole'a-Frenkel'a (rys 3.1, kolor zielony),
- tunelowanie z udziałem fononów (rys 3.1, kolor czerwony),
- czyste tunelowanie (rys 3.1, kolor niebieski).

Efekt Poole'a-Frenkel'a polega na termicznej emisji nośników ze zlokalizowanych stanów w obecności zewnętrznego pola elektrycznego F [16,17]. Przykładane pole elektryczne zwiększa szybkość emisji poprzez obniżenie kulombowskiej energii potencjalnej otaczającej defekt. Schemat potencjału głębokiego centrum został przedstawiony na rys 3.1, termoemisję (efekt Poole'a-Frenkel'a) zaznaczono w kolorze zielonym.

Założmy, że defekt umieszczony jest w obszarze, w którym działa pole elektryczne F . Jeżeli przykładowo elektron zostanie wyemitowany termicznie z donoru to będzie on poruszał się w polu złożonym z pola pochodzącego od zjonizowanego donoru oraz zewnętrznego pola elektrycznego F . Potencjał w jakim będzie znajdował się elektron można wyrazić następującym wzorem :

$$V_{PF}(x) = \frac{zq}{4\pi\epsilon\epsilon_0 x} + Fx \quad (3.1)$$

gdzie:

ϵ_0 - oznacza przenikalność dielektryczną próżni,

ϵ - względna przenikalność dielektryczna półprzewodnika,

F - natężenie pola elektrycznego,

x - odległość (współrzędna) elektronu od centrum defektowego skierowana wzdłuż pola,

z - stan ładunkowy defektu po emisji elektronu,

Różniczkując powyższe wyrażenie względem współrzędnej x , można znaleźć maksimum potencjału, które znajduje się w punkcie $x=x_{max}$ (rys.3.1) o wartości :

$$x_{max} = \sqrt{\frac{zq}{4\pi\epsilon\epsilon_0 F}} \quad (3.2)$$

Wartość potencjału w punkcie $x=x_{max}$, określa wysokość o jaką obniży się bariera potencjału po przyłożeniu pola elektrycznego (rys. 3.1), wynosi ona:

$$\Delta E_{PF} = qV(x_{max}) = q\sqrt{\frac{zqF}{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (3.3)$$

$$\Delta E_{PF} = \alpha_{PF} \times \sqrt{F} \quad (3.4)$$

gdzie : α_{PF} - oznacza stałą Poole'a-Frenkel'a i wynosi ona :

$$\alpha_{PF} = q\sqrt{\frac{zq}{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (3.5)$$

Zgodnie z zależnością (3.3) zmiana wysokości bariery ΔE_{PF} nie zależy od temperatury.

Konsekwencją obniżenia bariery potencjału jest zmiana termicznej szybkości emisji w wyniku przykładanego pola elektrycznego. Dla efektu Poole'a-Frenkel'a wynosi ona:

$$e_n^{PF} = e_{n_0} \exp \frac{\Delta E_{PF}}{kT} \quad (3.6)$$

gdzie :

e_{n_0} - oznacza szybkość termicznej emisji bez obecności pola elektrycznego,

e_n^{PF} - szybkość termicznej emisji w polu elektrycznym,

Podstawiając do zależności (3.6) wzór na szybkość termicznej emisji bez obecności pola elektrycznego otrzymujemy:

$$e_n^{PF} = N_c V_{th} \sigma_n \exp \frac{-(E_T - \Delta E_{PF})}{kT} \quad (3.7)$$

Energia głębokiego poziomu pod wpływem pola elektrycznego zmienia się w następujący sposób:

$$E_T(F) = E_{T0} - \alpha_{PF} \times \sqrt{F} \quad (3.8)$$

gdzie E_{T0} oznacza energię aktywacji głębokiego poziomu w zerowym polu elektrycznym.

Tunelowanie z udziałem fononów polega na absorpcji energii termicznej sieci przez nośniki i ich tunelowaniu poprzez barierę.

Przykładane pole elektryczne powoduje zmianę szybkości emisji nośników z centrum pułapkowego, jednak emisja elektronów jest zależna od pola tylko wtedy, kiedy pole elektryczne przekracza pewną krytyczną wartość pola F_c [23]:

$$F_c = 2kT \frac{S\hbar\omega}{\hbar q} \left(\frac{2m_{ef}}{E_T} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

gdzie: $S\hbar\omega$ - oznacza przesunięcie Franck'a-Condon'a (rozdział 2.),

m_{ef} - masa efektywna.

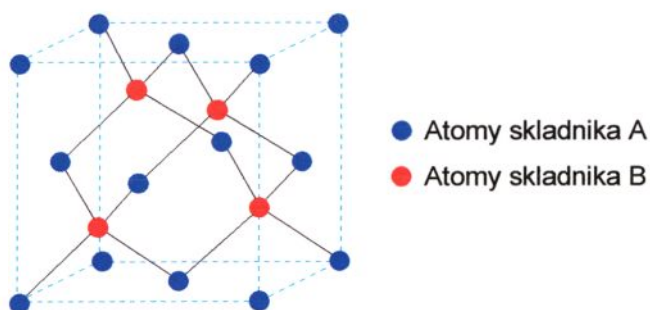
Szybkość termicznej emisji w określonym polu elektrycznym zależy silnie od temperatury. Opis teoretyczny tunelowania z udziałem fononów został szerzej przedstawiony w pracy [21].

Gdy do badanej próbki przyłożymy silne pole elektryczne ($F \approx 10^7 V/cm$) może ono spowodować tunelowanie elektronu poprzez barierę potencjału (bez udziału fononów). Szybkość tunelowania wzrasta gwałtownie ze wzrostem natężenia pola elektrycznego. Opis teoretyczny tunelowania elektronu poprzez studnię potencjału w kształcie trójkąta do pasma przewodnictwa został szerzej opisany w pracy [20].

4. Charakterystyka głębokich poziomów w CdTe i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

4.1. Podstawowe własności CdTe i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Tellurek kadmu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej (ZnS). Struktura ta składa się z dwóch wzajemnie przenikających się, płasko centrowanych, regularnych sieci Bravais'ego, przesuniętych względem siebie wzdłuż głównej przekątnej komórki sześciennej o jedną czwartą długości tej przekątnej. Można ją również traktować jako płasko centrowaną sieć regularną z dwupunktową bazą: 0 oraz $1/4$ "a" (x+y+z), gdzie "a" oznacza stałą sieci. Schemat tej struktury przedstawia rysunek 4.1.

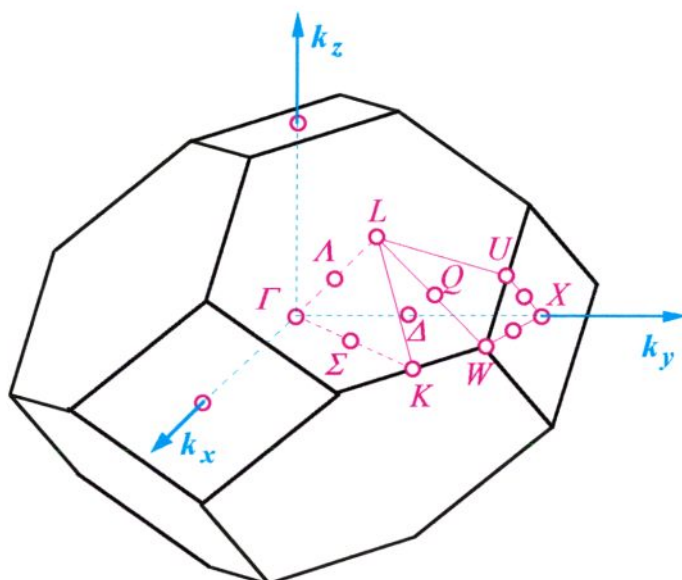


Rys.4.1. Struktura krystaliczna blendy cynkowej [22].

Tellurek kadmu CdTe jest związkiem dwuskładnikowym AB typu II - VI. Atomy kadmu Cd zajmują miejsca zaznaczone na rysunku 4.1 kolorem niebieskim (A), są nazywane kationami, natomiast atomy telluru Te podstawiają się w miejsce atomów zaznaczonych na rysunku 4.1 kolorem czerwonym (B) i są nazywane anionami. Każdy kation ma dwa elektrony walencyjne, natomiast każdy anion ma sześć takich elektronów. Wiązania między nimi są głównie kowalencyjno-jonowe (ze względu na różny ładunek między atomami kadmu i telluru), przy czym składowej kowalencyjnej jest

około 70%, a jonowej 30%. Stała sieciowa CdTe wynosi $6.48 \text{ \AA}$, a odległość pomiędzy atomami $2.8 \text{ \AA}$ [34].

Grupą symetrii sieci blendy cynkowej jest Td. Strefa Brillouina struktury blendy cynkowej jest przedstawiona na rys.4.2.



Rys.4.2. Pierwsza strefa Brillouina struktury blendy cynkowej [22].

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury blendy cynkowej jest czternastościanem. Główne kierunki są określone indeksami kierunkowymi, których cyfry są równe wskaźnikom Millera w sieci kubicznej. Główne punkty i linie symetrii są zaznaczone zwyczajowymi symbolami (rys.4.2.) [34,35,22].

Półprzewodnik półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ powstaje z CdTe poprzez zastąpienie części atomów kadmu, jonami manganu Mn^{++} . Zapełniona do połowy powłoka $\text{Mn}^{++} 3d^5$ składa się z pięciu elektronów z uporządkowanymi spinami dającymi każdemu jonowi moment magnetyczny. Opis własności magnetycznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ można znaleźć w literaturze [32,33,34].

Elektryczne i optyczne właściwości półprzewodników półmagnetycznych w zerowym polu magnetycznym nie zależą wyraźnie od jonów magnetycznych w sieci. Własności tych związków są jakościowo podobne do

ich niemagnetycznych "rodziców" składowych. Dlatego rozpatrując mechaniczne, elektryczne lub optyczne właściwości $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ można zauważyć duże podobieństwo do CdTe [32,33].

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ krystalizuje również tak, jak i tellurek kadmu w strukturze blendy cynkowej, gdy $0 \leq x \leq 0.70$ [32,33].

W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ szerokość przerwy energetycznej jest uzależniona od zawartości manganu w związku. Zmianę szerokości przerwy E_g można opisać w sposób przybliżony następującymi zależnościami [54]:

$$E_g = 1.528 + 1.316 \cdot x \quad \text{w temperaturze 300K,} \quad (4.1.1)$$

$$E_g = 1.586 + 1.500 \cdot x \quad \text{w temperaturze 80K.} \quad (4.1.2)$$

Zawartość manganu w związku wpływa również na stałą sieciową. Wraz ze wzrostem ilości manganu stała sieciowa "a" maleje według następującej zależności [55]:

$$a = (1-x) \cdot 6.48 + x \cdot 6.34 \quad [\text{\AA}]$$

Niedomieszkowane kryształy, zarówno $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, jak i tellurku kadmu są wysokooporowymi półprzewodnikami typu p. Wprowadzając obce atomy (domieszki) na przykład takie, jak miedź, potas, azot, złoto, srebro, czy lit do omawianych związków uzyskuje się w nich wzrost koncentracji dziur [34].

Monokryształy CdTe oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ typu n można uzyskać poprzez domieszkowanie pierwiastkami z grupy III układu okresowego: indem, galem czy glinem. Zarówno ind, gal, jak i glin wbudowują się w sieć $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w miejsce kadmu. Powoduje to powstawanie płytkich donorowych poziomów [83]. Monokryształy CdTe oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ typu n można także uzyskać poprzez domieszkowanie pierwiastkami z grupy VII układu okresowego takimi jak chlor, brom czy jod [60,84,58,87,88,89].

4.2. Głębokie poziomy w CdTe oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

W materiale CdTe typu n występuje kilkanaście głębokich poziomów. Są one zazwyczaj związane z rodzimymi defektami struktury krystalicznej, lub wprowadzonymi zanieczyszczeniami (domieszkami). Opublikowano wiele prac opisujących ich własności [34÷42].

Przypuszcza się na przykład, że głębokie poziomy donorowe leżące poniżej dna pasma przewodnictwa, mające energię od około 0.2 eV do 0.4 eV związane są z rodzimymi defektami struktury krystalicznej lub domieszkami. Sitter [40], Bikbaev [37], Khattak [39] uważają, że za badane przez nich głębokie poziomy odpowiedzialny jest międzywęzłowy kadm Cd_i . Ido w pracy [38] zauważa, że koncentracja pułapek rośnie w miarę zwiększania zawartości donoru - indu w próbce i sugeruje podobnie jak Khattak [39], że pułapki te związane są z obecnością donoru, indu.

Wakans tellurowy V_{Te} lub międzywęzłowy kadm Cd_i powoduje powstanie głębokich poziomów około 0.33 eV - 0.38 eV [40]. Możliwe jest również, że te poziomy są związane z domieszkami podstawiającymi się za kadm w sieci krystalicznej tellurku kadmu. A więc pułapki te również mogą być związane z obecnością indu [38,36,39].

Wakans kadmowy lub międzywęzłowy tellur związany jest z poziomami o energiach około 0.6 - 0.9 eV. Możliwe jest również występowanie kombinacji tych defektów z atomami domieszki na przykład powstanie kompleksu $V_{\text{Cd}}X_+$, gdzie V_{Cd} jest wakansem kadmowym, natomiast X jest donorem z III lub VII kolumny układu okresowego pierwiastków [39,38,37,40].

Występowanie głębokich poziomów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zostało potwierdzone w materiałach domieszkowanych indem, galem oraz bromem.

W materiałach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych indem w pracy [56] badano głębokie poziomy - centra DX metodą transportową (roz.4.3).

Głębokie poziomy były badane w $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}:\text{Ga}$ metodą DLTS [44,64,70,72,75,77]. W omawianym materiale znaleziono siedem głębokich pułapek E1-E7 o energiach aktywacji zamieszczonych w tabeli 4.2.1. Energie aktywacji określono na podstawie wykresu Arrhenius'a. Pole elektryczne wpływa na szybkość emisji elektronów z pułapek E1 i E4 (efekt Frankel'a-Poole'a). W tabeli 4.2.1. przedstawiono wartości stałej α Frankel'a-Poole'a oraz energię aktywacji w zerowym polu elektrycznym dla poszczególnych pułapek. Dla pułapki E2 i E5 podano barierę energetyczną na pułapkowanie E_b [44,64,70,72,75,77].

W półprzewodniku $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ domieszkowanym galem znaleziono dwa głębokie poziomy o energiach oraz przekrojach czynnych opisanych w tabeli 4.2.2 [43,45].

W $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ znaleziono cztery głębokie pułapki o energiach termicznej aktywacji E_a i przekrojach czynnych σ zamieszczonych w tabeli 4.2.3. W pracy [71] podano, że przekrój czynny na pułapkowanie dla pułapki E2 i E3 jest zależny od temperatury i dla tych pułapek wyznaczono także energie bariery. Nie stwierdzono także wpływu pola na szybkość termicznej emisji dla opisanych pułapek [71].

Wszystkie znalezione w literaturze dane o głębokich poziomach w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ zebrano w tabelach 4.2.1 - 4.2.3.

Oznaczenia przyjęte w tabelach:

E_a - energia aktywacji,

E_{T0} - energia aktywacji w zerowym polu elektrycznym,

E_b - bariera energetyczna na pułapkowanie,

σ_{arh} - przekrój czynny "pozorny", wyznaczony na podstawie wykresu Arrheniusa,

σ_{∞} - wysokotemperaturowy przekrój czynny,

α - stała Frankel'a-Poole'a,

"+" / "-" - szybkość termicznej emisji pułapki zależy / nie zależy od pola.

Tabela 4.2.1.

Cd _{0.99} Mn _{0.01} Te:Ga [44,64,70,72,75,77]						
pułapka	E _a [eV]	E _b [eV]	σ _{arh} [cm ²]	zal. od pola elektryczn.	α [$((eV)^2 cm/V)^{0.5}$]	E _{T0} [eV]
E1	0.13*	-		+	4.5x10 ⁻⁴	0.28
E2	0.24	0.20	3.3 x 10 ⁻¹²	-	-	-
E3	0.36*	-	5.5 x 10 ⁻¹⁵	+	1x10 ⁻⁴	0.39
E4	0.40*	-	3 x 10 ⁻¹⁵	+	3.3x10 ⁻⁴	0.51
E5	0.63	0.21	2 x 10 ⁻¹²	-	-	
E6	0.65					
E7	0.74					

*Pomiary wykonano w polu elektrycznym F=1.2x10⁵V/cm.

Tabela 4.2.2.

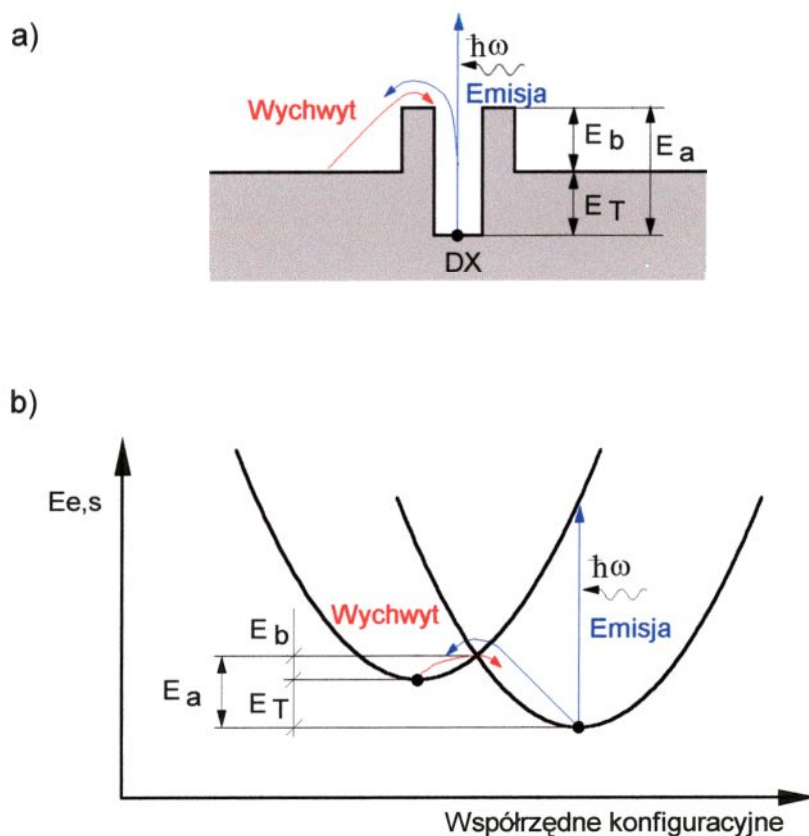
Cd _{0.97} Mn _{0.03} Te:Ga				
[45,43]				
pułapka	E _a [eV]	E _b [eV]	σ _{arh} [cm ²]	σ _∞ [cm ²]
E1	0,25	0,11	7,7 x 10 ⁻¹⁵	1 x 10 ⁻¹⁶
E2	0,43	-	5,6 x 10 ⁻¹⁴	

Tabela 4.2.3.

Cd _{0.95} Mn _{0.05} Te:Ga				
[71]				
pułapka	E _a [eV]	E _b [eV]	σ _{arh} [cm ²]	σ _∞ [cm ²]
E2	0.26	0,15	6 x 10 ⁻¹⁴	4.8 x 10 ⁻¹²
E3	0.53	0,23	8 x 10 ⁻¹³	7.4 x 10 ⁻¹⁴
E4	0.55	-	2 x 10 ⁻¹⁵	
E5	0.81	-	7 x 10 ⁻¹⁴	

4.3. Centra DX w CdTe i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Specyficznym rodzajem głębokich defektów są centra DX. Cechą charakterystyczną centrum DX jest występowanie bariery energetycznej na pułapkowanie nośników E_b , oraz występowanie różnicy pomiędzy energią pobudzenia optycznego oraz energią pobudzenia termicznego. Schemat centrum DX z zaznaczonymi charakterystycznymi energiami, oraz diagram konfiguracyjny centrum przedstawiono na rys.4.3.1 [15].



Rys. 4.3.1. a) Schemat centrum DX z zaznaczonymi energiami:

E_b - bariera energetyczna na pułapkowanie, E_a - energia termicznej aktywacji,

E_T - energia termicznej jonizacji,

b) diagram konfiguracyjny centru DX, model dużej relaksacji sieci.

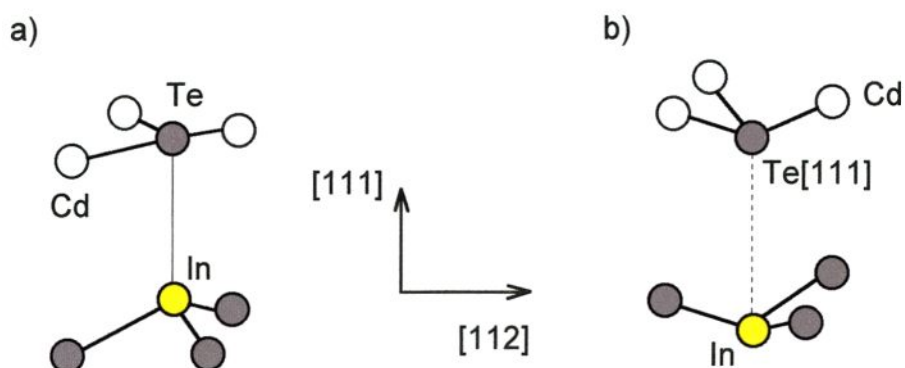
Materiały półprzewodnikowe, w których występują centra DX są w ostatnim czasie intensywnie badane między innymi z powodu możliwości ich wykorzystania w urządzeniach optoelektronicznych, czy w holografii. W kryształach zawierających takie defekty można modyfikować współczynnik załamania światła [73]. Zmiana współczynnika załamania światła jest wynikiem uwalniania elektronów z głębokiej pułapki - centrum DX do pasma przewodnictwa, zależy od wysokości bariery na wychwyt E_b i temperatury [73].

Początkowo centra DX były badane w związkach III-V (głównie w GaAs, AlGaAs). Dziś już wiadomo, że centra DX występują także w związkach II-VI.

Obecność centrów DX w CdTe oraz w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ potwierdzono zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie. W obu tych związkach centra DX są tworzone poprzez domieszki "pochodzące" z III lub VII kolumny układu okresowego pierwiastków.

Dla domieszek pochodzących z III kolumny układu okresowego pierwiastków takich jak Ga, In lub Al w CdTe lub $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mikroskopowa struktura centrum DX jest podobna do centrów w związkach III-V [60,61].

Donory indu w CdTe mogą istnieć w dwóch różnych konfiguracjach, zależnych od stanu ładunkowego. Atom indu może podstawić się w miejsce kationu - kadmu w węźle. Konfigurację tą zaprezentowano na rys.4.3.2a. Ind będzie w takiej konfiguracji płytkim donorem. Ind może także zająć położenie międzywęzłowe. Sytuację taką przedstawiono na rys.4.3.2b. Atom indu jest przesunięty o 1,89 Å wzdłuż kierunku [111]. Jedno z czterech wiązań ind - telur wzdłuż kierunku [111] jest "zerwane". Odległość pomiędzy indem i telurem wynosi 4.54 Å, podczas gdy odległość wiązania niezerwanego ind-telur wynosi 3.04 Å. Wiązania tworzą kąt 69° z kierunkiem [111] [60].



Rys.4.3.2. Schemat atomowej konfiguracji CdTe [61],

a) donor w pozycji węzłowej,

b) donor w pozycji międzywęzłowej.

Przejście donoru podstawionego w pozycji węzłowej w centrum DX można zapisać następującą reakcją [15]:

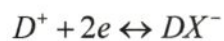


gdzie:

d^0 - oznacza neutralny donor podstawiony w pozycję węzłową,

DX^- - naładowane ujemnie centrum DX.

W przypadku zjonizowanego płytkiego donoru D^+ przejście w centrum przebiega z wychwytem dwóch elektronów [15]:



Energie wiązań obliczone metodą pseudopotencjału z pierwszych zasad przez D.J. Chadi, C.H. Park [60,81] dla poszczególnych donorów pochodzących z III kolumny układu okresowego pierwiastków w CdTe przedstawiono w tabeli 4.3.1.

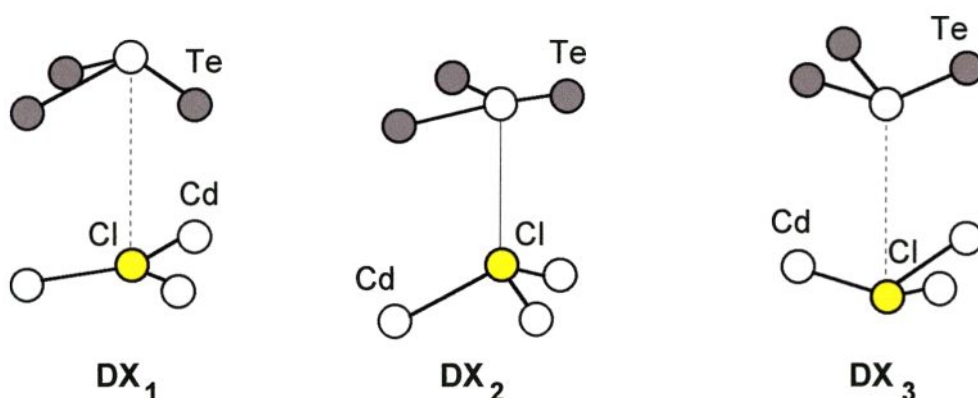
Tabela 4.3.1 [60].

	gal	aluminium	ind
energia wiązania[eV]	0.08	-0.42	-0.04

Znak "-" oznacza, że stan płytkiego donoru jest bardziej stabilny niż centrum DX.

Energię centrum DX w CdTe:In wyznaczono także doświadczalnie. Wykazano, że stan DX w CdTe:In w ciśnieniu normalnym $p=0$ GPa jest stanem rezonansowym z pasmem przewodnictwa, leży 0.125eV nad jego dnem. Współczynnik ciśnieniowy dla tego stanu wynosi 100meV/GPa. Udowodniono również, że stan ten jest związany z domieszką indową. Ponadto, pomiary transportowe w ciśnieniu hydrostatycznym wykazały, że w niskich temperaturach (poniżej 110 K) omawiany stan jest metastabilny [63, 91-96].

Zupełnie inaczej przedstawia się sytuacja dla donorów tworzących centrum DX i pochodzących z VII kolumny układu okresowego pierwiastków takich jak bor, chlor, lub jod. Tworzą one trzy typy dużej relaksacji sieci z symetrią trygonalną [60,61], są to konfiguracje prawie równoważne energetycznie. Na rys.4.3.3 przedstawiono trzy struktury tworzone przez centra.



Rys.4.3.3. Trzy różne struktury centrum DX w CdTe domieszkowanym chlorem [61].

Strukturę DX₁ pokazano na rys.4.3.3.a. Dla tej struktury odległość pomiędzy atomem donoru i jego najbliższym sąsiadem - atomem Cd[111] jest największa, na przykład dla chloru podstawionego w miejsce donoru wynosi ona 5.10 Å [60].

Drugą strukturą przedstawioną na rys.4.3.3.b jest centrum DX₂. Odległość pomiędzy atomem domieszki a Cd[111] w tym przypadku jest najmniejsza i wynosi na przykład dla chloru 2.45 Å [60].

Na rys.4.3.3.c przedstawiono strukturę DX₃. Odległość pomiędzy atomem chloru w tym przypadku wynosi 3.10 Å [60].

Energie wiązań obliczone również metodą pseudopotencjału z pierwszych zasad przez Chadi i Park [60] dla poszczególnych donorów pochodzących z VII kolumny układu okresowego pierwiastków w CdTe przedstawiono w tabeli 4.3.2 . Energie wiązań w tabeli 4.3.2 podano w elektronowoltach [eV].

Tabela 4.3.2.[60]

	chlor	bor	jod
DX ₁	-0.32	-0.31	-0.16
DX ₂	-0.20		
DX ₃	-0.11	-0.16	-0.82

Cechą charakterystyczną centrum DX jest występowanie w niskiej temperaturze efektu PPC (persistent photoconductivity) - trwałego fotoprzewodnictwa. Po schłodzeniu i oświetleniu próbki następuje w niej wzrost koncentracji nośników w stosunku do koncentracji w nieoświetlonym materiale. Koncentracja nośników pozostaje wysoka i nie maleje (do wartości koncentracji w nieoświetlonym materiale) przez dłuższy czas, po wyłączeniu światła. Koncentracja nośników maleje, gdy ogrzejemy próbkę. Zmiana koncentracji nośników pociąga automatycznie za sobą zmianę przewodnictwa badanego materiału.

Występowanie efektu PPC jest dowodem istnienia bariery uniemożliwiającej wychwyt elektronów w centrum DX (w niskiej temperaturze), tak że próbka nie może powrócić do stanu równowagi termodynamicznej. Zmiana wysokości bariery lub pobudzenie termiczne nośników ma wpływ na ich szybkość wychwytu.

Oświetlenie próbki w niskiej temperaturze powoduje przenoszenie elektronów z głębokiej pułapki do pasma przewodnictwa. W niskiej temperaturze elektrony w paśmie przewodnictwa nie mają energii wystarczającej do pokonania bariery wychwytu i powrotu do głębokiego stanu. Pozostają więc w paśmie przewodnictwa. Zwiększenie temperatury

materiału, czyli dostarczenie energii powoduje szybki powrót elektronów i obsadzenie głębokiej domieszki.

Centra DX oraz efekt PPC zaobserwowano w materiałach II-VI. Wykryto i zbadano je między innymi w CdTe, który został poddany ciśnieniu hydrostatycznemu, w CdTe z dodatkiem cynku, manganu lub magnezu oraz w czteroskładnikowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y\text{:In}$ [62,43].

W tellurku kadmu poddanemu ciśnieniu hydrostatycznemu stany metastabilne związane z domieszką indu zaobserwowano już w 1972r [65]. Kilkanaście lat później w warstwach CdTe wykonanych techniką MBE i domieszkowanych indem zaobserwowano centra DX [63]. Udowodniono, że centra te są powiązane z indem i ich koncentracja jest ściśle związana z koncentracją płytkich donorów. Koncentracja defektów wzrasta, wraz ze wzrostem przykładanego ciśnienia hydrostatycznego [63]. Zauważono także, że energia wiązania centrum DX związanego z indem jest zależna od ciśnienia hydrostatycznego. Energia wiązania centrum DX zmienia się około 10.4 meV/kbar [60,81].

W związkach trójskładnikowych na bazie CdTe takich jak $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [85], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ [58], również zaobserwowano występowanie stanów DX.

W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ domieszkowanym bromem i chlorem [58] zaobserwowano także, że energia centrum DX występującego w tym związku, zależy od zawartości magnezu w związku, oraz wielkości przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego. Wykazano, że ze wzrostem koncentracji magnezu energia centrum DX rośnie [58]. W materiale tym występuje bardzo silny efekt PPC w temperaturze poniżej 180K [58].

Metastabilne centra były badane także w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ [62,43]. Badano różne składy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ z domieszką indu lub galu : $x=0.1$, $y=0.08$ [62] oraz $x=0.1$, $y=0.03$ [43], oraz $x=0.1$, $y=0.05$ [43].

W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$: In o składzie $x=0.1$ i $y=0.08$ [62] wykryto dwa metastabilne centra, oba prawdopodobnie związane z indem.

W półprzewodnikach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych galem występuje wyraźny efekt fotoprzewodnictwa PPC [70]. Badania dowodzą istnienia kilku elektronowych pułapek, których przekrój czynny jest silnie zależny od temperatury. W tabeli 4.3.3 zestawiono energie aktywacji E_T oraz energetyczne bariery na wychwyt E_b wybranych pułapek występujących w półprzewodnikach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych galem.

Pułapki E2(K1), E2(K5) i E3(K5) (tabela 4.3.3.) oraz pułapki w $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ wyjaśnia się w oparciu o model centrum DX występujący w warunkach dużej relaksacji sieci. Przypuszcza się, że to właśnie one są odpowiedzialne za efekt fotoprzewodnictwa PPC w odpowiednich związkach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [43,45,59,70]. Zauważono także [70], że położenie tych pułapek, w przerwie energetycznej jest związane z ilością manganu zawartego w półprzewodniku $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ według następującej zależności:

$$E_{T2} = 0.235 + 0.5x \quad [\text{eV}] \quad \text{dla pułapek E2,} \quad (4.3.1)$$

tabela.4.3.3

	$\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ K1		$\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ K3		$\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ K5	
	lit. [70,77]		lit. [45,43]		lit. [70]	
pułapka	E_T [eV]	E_b [eV]	E_T [eV]	E_b [eV]	E_T [eV]	E_b [eV]
E2	0.24	0.2	0.25	0.11	0.26	0.15
E3					0.53	0.23
E5	0.63	0.21				

W półprzewodnikach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych indem także występuje wyraźny efekt fotoprzewodnictwa PPC [56]. W pracy [56] metodami transportowymi zmierzono energie termicznej jonizacji centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: o różnych składach molowych. Wartości tych energii przedstawiono w tabeli 4.3.4 [56].

tabela.4.3.4

skład x [%]	Energia centrum DX [meV]
4,22	2,42
5,38	8,19
6,28	16,73
7,30	20,27
9,40	55,80
9,99	63,14
12,6	151,80

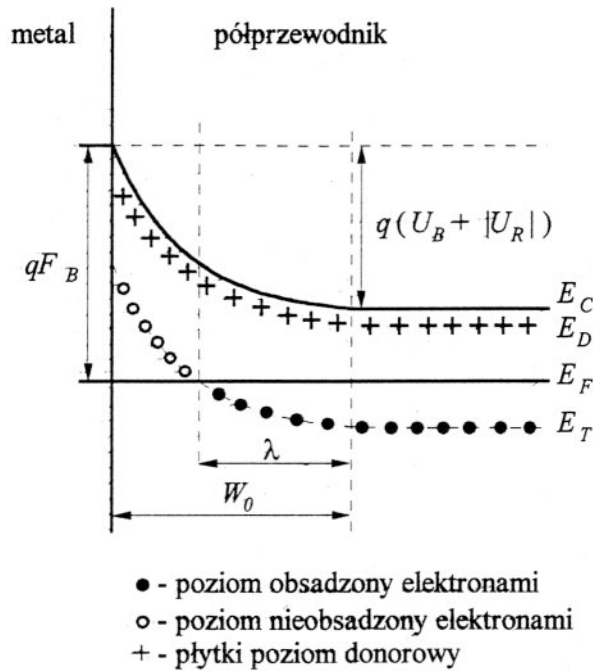
II. Metoda pomiarowa.

5. Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa

Spektroskopia głębokich poziomów metodą niestacjonarnej pojemności (DLTS - Deep Level Transient Spectroscopy) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod przy badaniu głębokich poziomów w półprzewodnikach. Jest to metoda, która umożliwia wyznaczenie parametrów głębokich poziomów takich, jak energie termicznej lub optycznej aktywacji, czy przekroje czynne na wychwyt nośników. Metodą DLTS można badać warstwę zubożoną zarówno w złączach Schottky'ego, złączach p-n jak i w strukturach MIS. Głęboki poziom w danej strukturze jest wykrywany poprzez swój wkład do pojemności złącza, związany ze zmianą stanu ładunkowego. Zmiana ta może być wywoływana impulsem elektrycznym lub światłem o określonej energii.

5.1. Przeładowanie głębokiego poziomu.

Założmy, że badamy warstwę zubożoną złącza Schottky'ego dla półprzewodnika typu n. Półprzewodnik posiada głęboki poziom o energii E_T położony w górnej połowie przerwy energetycznej. Struktura pasmowa złącza została przedstawiona na rysunku 5.1.1. Na rysunku zaznaczono, także zjonizowany płytki poziom donorowy o energii E_D oraz energię Fermiego E_F .



Rys.5.1.1. Struktura elektronowa złącza Schottky'ego dla półprzewodnika typu n, spolaryzowanego zaporowo napięciem U_R , F_B - oznacza wysokość bariery potencjału na granicy metal-półprzewodnik od strony metalu.

Szerokość warstwy zubożonej zaznaczonej na rys.5.1.1 symbolem W_0 wyraża się zależnością [20,4]:

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_D}(U_B + |U_R|)} \quad (5.1.1)$$

gdzie:

U_B - oznacza wysokość bariery potencjału od strony półprzewodnika (rys.5.1.1),

U_R - napięcie zaporowe,

N_D - koncentracja płytkich donorów,

q - ładunek elementarny,

ε - względna przenikalność dielektryczna półprzewodnika ,

ε_0 - przenikalność dielektryczna próżni.

Na rys.5.1.1 symbolem λ zaznaczono szerokość obszaru w warstwie zubożonej, w którym głęboki poziom o energii E_T jest wypełniony elektronami. Szerokość ta wynosi [20,51]:

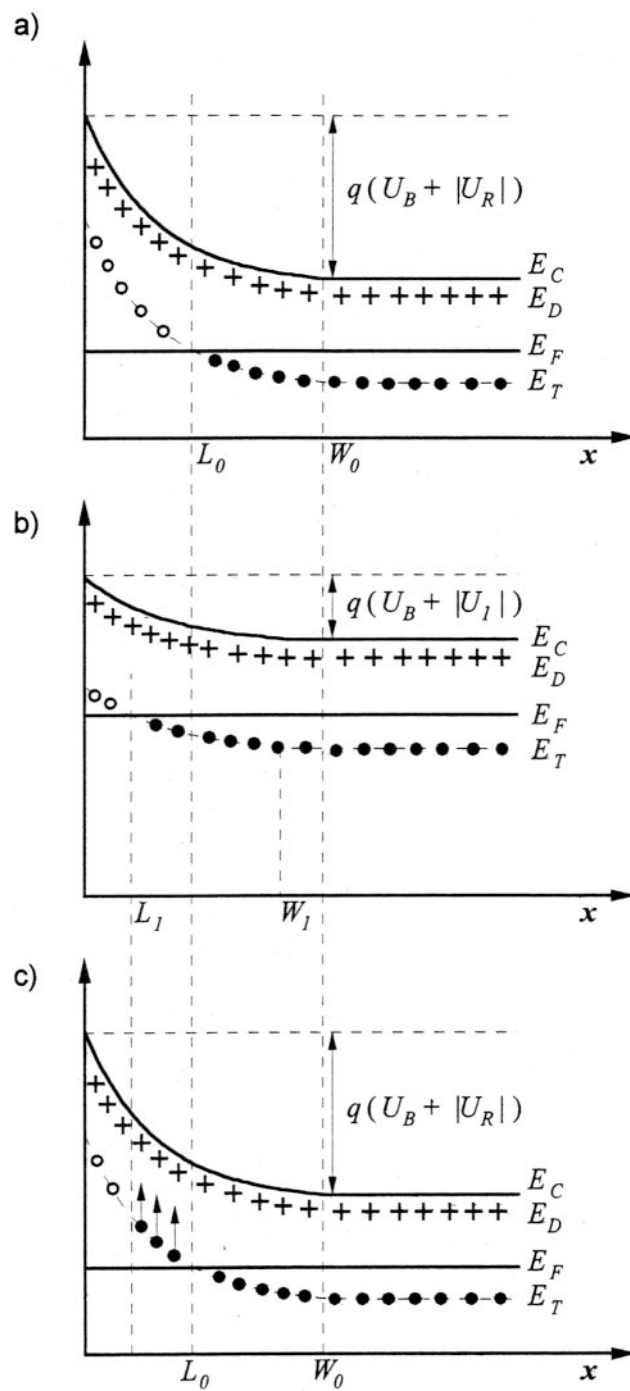
$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_D}(E_F - E_T)} \quad (5.1.2)$$

Niestacjonarna spektroskopia pojemnościowa (DLTS) polega na pomiarze zmian pojemności złącza.

Spolaryzujemy złącze w kierunku zaporowym przez przyłożenie napięcia o wartości U_R . Szerokość warstwy zubożonej dla złącza spolaryzowanego zaporowo impulsem U_R wynosi W_0 (zależność 5.1.1). Natomiast przez L_0 oznaczmy współrzędną x , przy której poziom pułapki o energii E_T przecina poziom Fermiego E_F (rys.5.1.2.a).

Po zredukowaniu napięcia zaporowego do wartości U_1 warstwa zubożona zwęża się do wartości W_1 i badany poziom E_T wypełnia się elektronami z pasma przewodnictwa, ponieważ w obszarze $L_1 < x < L_0$ będzie znajdował się poniżej poziomu Fermiego (a $c_n \gg c_p$) (rys.5.1.2.b). W stanie stacjonarnym głęboki poziom nie jest obsadzony elektronami w obszarze od $0 < x < L_0$

Ponowne przyłożenie napięcia zaporowego U_R do próbki spowoduje termiczną emisję elektronów z poziomu pułapkowego do pasma przewodnictwa (rysunek 5.1.2.c)



Rys. 5.1.2. Schematyczne przedstawienie przeładowania głębokiego poziomu.

Konsekwencją tego zjawiska jest zmniejszenie się koncentracji elektronów $n_T(t)$ na poziomie E_T . Zmiany te, zachodzące w czasie t można opisać w sposób wykładniczy [15, 20]:

$$n_T(t) = n_T(0)[1 - \exp(-e_n t)] \quad (5.1.3)$$

gdzie:

$n_T(t)$ - oznacza koncentrację elektronów na poziomie E_T ,

$n_T(0)$ - koncentracja elektronów na poziomie E_T po przywróceniu napięcia zaporowego.

Zmiany obsadzenia poziomu E_T pociągają za sobą zmiany pojemności ΔC złącza metal-półprzewodnik, które można opisać następującą zależnością [1]:

$$\Delta C(t) = C_0 \exp(-e_n t) \quad (5.1.4)$$

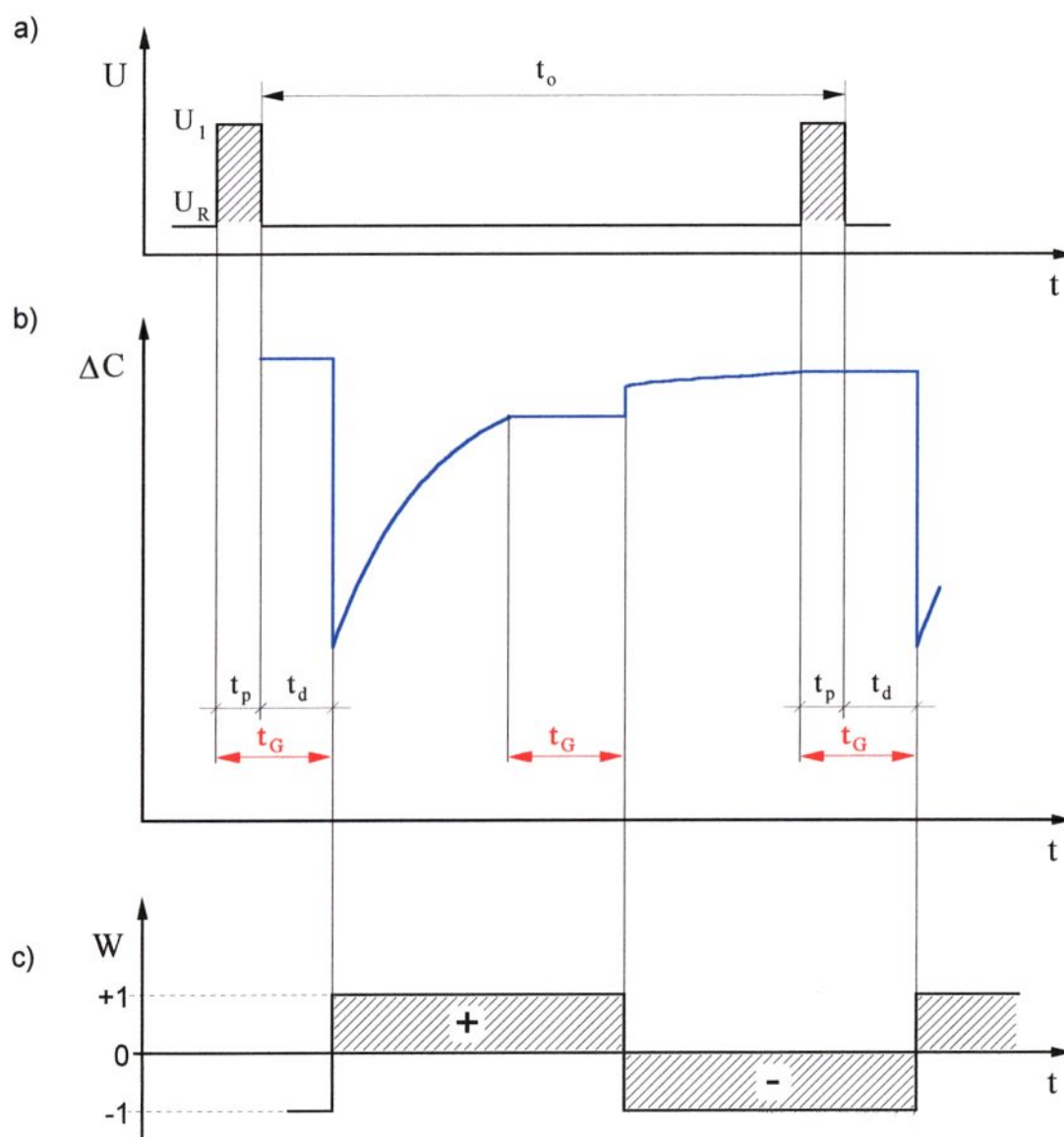
gdzie:

$\Delta C(t)$ - oznacza zmianę pojemności złącza metal-półprzewodnik ,

C_0 - różnica pomiędzy wartością pojemności złącza w danym momencie czasu a pojemnością gdy do złącza jest przyłożone napięcie U_R ,

5.2. Technika pomiarowa DLTS.

Pomiary głębokich poziomów metodą niestacjonarnej pojemności były wykonane za pomocą spektrometru typu DLS 82E wyprodukowanego przez węgierską firmę SemiTrap. Spektrometr DLS 82E działa w oparciu o metodę "lock-in". Podstawy tej metody zostały opisane w literaturze [7,2,4,8].



Rys.5.2.1. Wykres górny -a) ilustruje sekwencję napięć przykładanych do złącza w metodzie pomiarowej DLTS, na rys. b) zaznaczono przebieg zmian pojemności pomnożony przez funkcję wagową, natomiast na rys.c) funkcję wagową.

Ilustracja techniki pomiarowej DLTS została przedstawiona na rysunku 5.2.1.

Złącze spolaryzowane jest zaporowo napięciem U_R i sekwencyjnie, co stałą wartość czasu t_0 - zwanym czasem repetycji, złącze to pobudzone jest impulsem napięciowym o zadanej wartości amplitudy U_1 (rys.5.2.1a). Odwrotność czasu repetycji nazywana jest częstotliwością repetycji f :

$$f = \frac{1}{t_0} \quad (5.2.1)$$

gdzie f - oznacza częstotliwość repetycji,

t_0 - czas repetycji (rys.5.2.1).

Czas trwania impulsu napięciowego U_1 wynosi t_P (rys.5.2.1). Długość tego czasu z przyczyn technicznych związanych z aparaturą pomiarową musi spełniać następujący warunek:

$$t_P \leq 0.05t_0 \quad (5.2.2)$$

Zmianę pojemności ΔC w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 5.2.1.b kolorem niebieskim.

W spektrometrze DLS 82E do analizy temperaturowych zmian sygnału niestacjonarnej pojemności ΔC używa się wzmacniacza typu " lock-in ". W metodzie pomiarowej wprowadzono tzw. " czas martwy " t_G , to znaczy czas, w którym miernik pojemności jest odłączony od próbki (na rys. 5.2.1 zaznaczono czas martwy kolorem czerwonym). Czas ten jest niezbędny do uniknięcia przesterowania miernika pojemności.

Czas martwy " t_G " składa się z czasu trwania impulsu pobudzającego t_P i czasu opóźnienia t_d . (rys.5.2.1). Długość czasu opóźnienia t_d jest proporcjonalna do czasu repetycji t_0 i wynosi ona:

$$t_d = \frac{t_0}{20} \quad (5.2.3)$$

"Czas martwy " t_G występuje dwukrotnie na początku i w drugiej połowie okresu (rys.5.2.1). Próbkę jest więc w ciągu całego jednego cyklu pomiarowego dwukrotnie odłączana od miernika pojemności.

W opisywanej metodzie " lock-in " sygnał DLTS otrzymywany jest poprzez scałkowanie niestacjonarnego sygnału zmian pojemności $\Delta C(t)$ pomnożonego przez funkcję wagową $h(t)$:

$$S = \frac{1}{t_0} \int_{t_d}^{t_0+t_d} \Delta C(t) h(t) dt \quad (5.2.5)$$

gdzie: S - oznacza sygnał DLTS

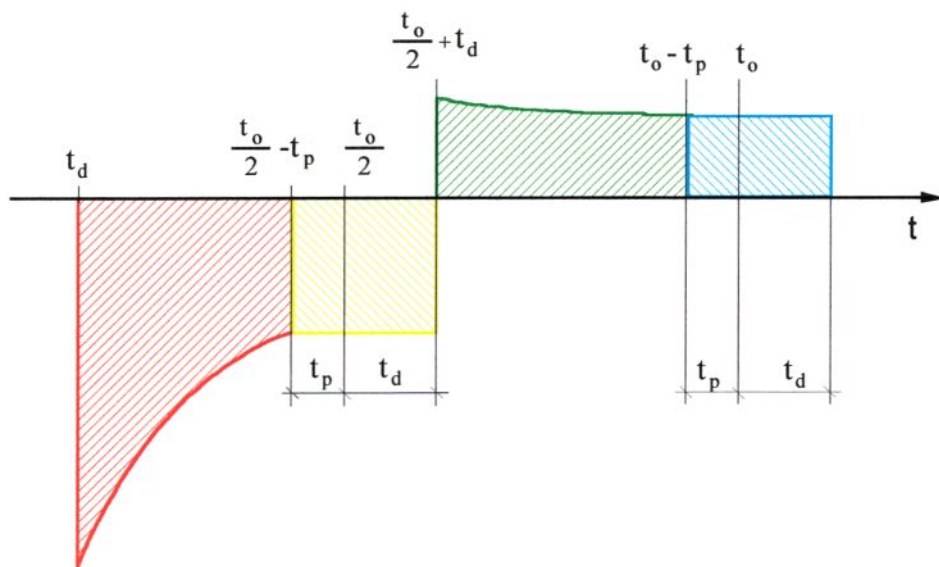
$\Delta C(t)$ - niestacjonarny sygnał zmian pojemności ,

$h(t)$ - funkcję wagową przedstawioną na rysunku 5.2.1c i opisaną następującą zależnością :

$$h(t) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } t_d < t < \frac{t_0}{2} + t_d \\ -1 & \text{gdy } \frac{t_0}{2} + t_d < t < t_0 + t_d \end{cases} \quad (5.2.4)$$

gdzie t_d - oznacza czas opóźnienia.

Zastosowanie funkcji wagowej opisanej równaniem (5.2.4) w metodzie "lock-in " powoduje, że sygnał niestacjonarnej pojemności jest całkowany w



Rys.5.2.2. Schemat niestacjonarnego sygnału zmian pojemności $\Delta C(t)$ pomnożony przez funkcję wagową $h(t)$.

Na rysunku 5.2.2. przedstawiono sygnał zmian pojemności pomnożony już przez funkcję wagową $h(t)$. Sygnał DLTS zdefiniowany zależnością (5.2.5) stanowi sumę wszystkich powierzchni zakreskowanych na opisywanym rysunku, podzieloną w celu znormalizowania, przez wartość czasu repetycji t_0 :

$$S(e_n, t_0, t_p, t_d, T) = \frac{1}{t_0} \left[\int_{t_d}^{\frac{t_0}{2} - t_p} C_0 e^{-e_n t} dt + C_0 e^{-e_n (\frac{t_0}{2} - t_p)} \cdot (t_d + t_p) - \int_{\frac{t_0}{2} + t_d}^{t_0 - t_p} C_0 e^{-e_n t} dt - C_0 e^{-e_n (t_0 - t_p)} \cdot (t_d + t_p) \right]$$

(5.2.6.)

(5.2.6.)

Po wykonaniu całkowania otrzymujemy następującą zależność [30]:

$$S(e_n, t_0, t_p, t_d, T) = \frac{1}{e_n t_0} C_0 \left[(1 - e^{-e_n \frac{t_0}{2}}) (e^{-e_n t_d} - e^{-e_n (\frac{t_0}{2} - t_p)}) + (t_d + t_p) e^{-e_n (\frac{t_0}{2} - t_p)} \cdot (1 - e^{-e_n \frac{t_0}{2}}) \right]$$

(5.2.7)

gdzie $S(e_n, t_0, t_p, t_d, T)$ - oznacza sygnał DLTS,

Funkcja $S(e_n, t_0, t_p, t_d, T)$ ma ekstremum w temperaturze T_m przy której

$$\frac{dS(e_n, t_0, t_p, t_d, T)}{dT} = 0 \quad (5.2.9)$$

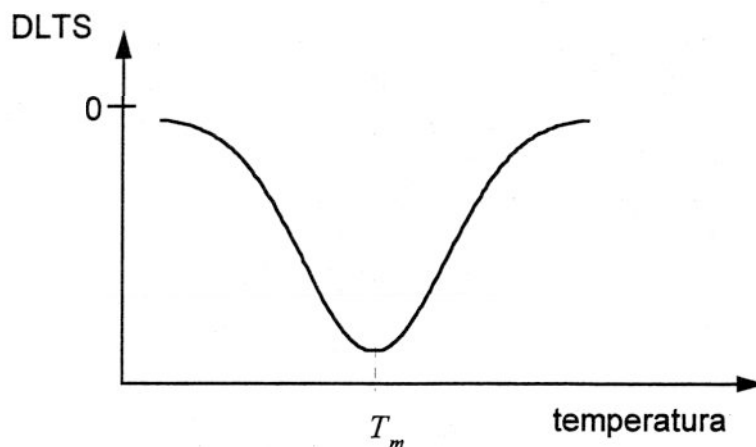
Numeryczne rozwiązanie równania (5.2.9) przedstawione w [30,31] jest następujące :

$$e_n(T_m) = 2.17 \frac{1}{t_0} = 2.17 f \quad (5.2.8)$$

Z zależności (5.2.8), znając częstotliwości repetycji f można obliczyć szybkość termicznej emisji nośników e_n w temperaturze T_m .

Każdej pułapce może odpowiadać inna wartość ekstremum sygnału DLTS.

Założmy, że badamy złącze Schottky'ego typu n spolaryzowane w kierunku zaporowym, napięciem U_R i wykonujemy pomiar sygnału DLTS w funkcji temperatury, przy stałym czasie repetycji t_0 , oraz stałej długości czasu trwania impulsu zapelniającego t_p . Schemat krzywej otrzymanej w wyniku takiego pomiaru zamieszczono na rysunku 5.2.3.



Rys.5.2.3. Schemat krzywej sygnału DLTS w funkcji temperatury, przy stałej częstotliwości repetycji f .

Przedstawiony wykres zawiera w sobie wiele informacji o badanym głębokim poziomie.

Znak ekstremum (maksimum lub minimum) krzywej DLTS jest wskaźnikiem emisji nośników większościowych (-) lub mniejszościowych (+). Na rys.5.2.3 minimum sygnału DLTS ma wartość ujemną a więc należy sądzić, że badana pułapka jest pułapką większościową [1], a ponieważ założyliśmy, że jest to złącze Schottky'ego typu n więc badany defekt jest pułapką elektronową.

Wartość maksymalnej amplitudy sygnału DLTS jest proporcjonalna do koncentracji defektu. (Sposób w jaki wyznacza się tą koncentrację przedstawiono w rozdziale 6.2.) Długość czasu zapełnienia t_p bezpośrednio wpływa na stan obsadzenia elektronami badanej pułapki. Wykonując więc badanie sygnału DLTS przy różnych długościach czasu zapełnienia t_p i obserwując wysokość amplitudy sygnału DLTS możliwe jest oszacowanie czasu, przy którym pułapka zapełnia się prawie całkowicie. Można również obliczyć przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku w danej temperaturze T (patrz rozdział 6.1).

Wykonanie pomiarów sygnału DLTS możliwe jest również w funkcji częstotliwość repetycji f , w stałej temperaturze T . Metoda ta jest analogiczna

do przedstawionej wcześniej. Opis tej metody został zaprezentowany w pracy [10,3].

Jeżeli w badanym materiale występuje więcej niż jedna pułapka sygnał DLTS jest sumą sygnałów DLTS pochodzących od każdego z występujących defektów. Dlatego, gdy w materiale jest dużo pułapek, lub gdy mają one zbliżone właściwości mogą wystąpić trudności z rozseparowaniem sygnałów pochodzących od poszczególnych defektów. Rozwiązanie tego problemu może przynieść zmiana przyjętych warunków pomiarowych. Można zatem zmieniać: wartość napięcia zaporowego U_R lub napięcia zapełniającego U_1 , długość trwania czasu impulsu zapełniającego t_p , lub częstotliwości repetycji f . Każdy z tych parametrów można doświadczalnie dobrać dla badanych pułapek tak, aby sygnał DLTS był jak największy i odseparowany od sygnałów pochodzących od innych pułapek. Zdarza się, że zmiana tylko jednego parametru, na przykład czasu zapełnienia t_p pomaga rozseparować badane piki. Przy wybranym czasie zapełnienia t_p jedne z pułapek mogą być już całkowicie zapełnione, a inne prawie w ogóle nie obsadzone. Efektem tego będzie duży sygnał DLTS od wybranych pułapek, oraz słabo widoczny sygnał od sąsiednich pułapek. Taki dobór parametrów pomiaru pozwoli na wykonanie dokładniejszych pomiarów dla wybranych pułapek eliminując lub minimalizując wpływ na wyniki dla sąsiednich pułapek.

Podobnie można próbować zmieniać impuls napięciowy U_1 oraz napięcie zaporowe U_R .

Staranny dobór parametrów pomiaru dla każdej z badanych pułapek jest pracochłonny, wymaga dużej liczby badań i nie zawsze daje zadowalające rezultaty. Zdarza się, że rozseparowanie kilku pułapek mających zbliżone właściwości jest w ogóle niemożliwe.

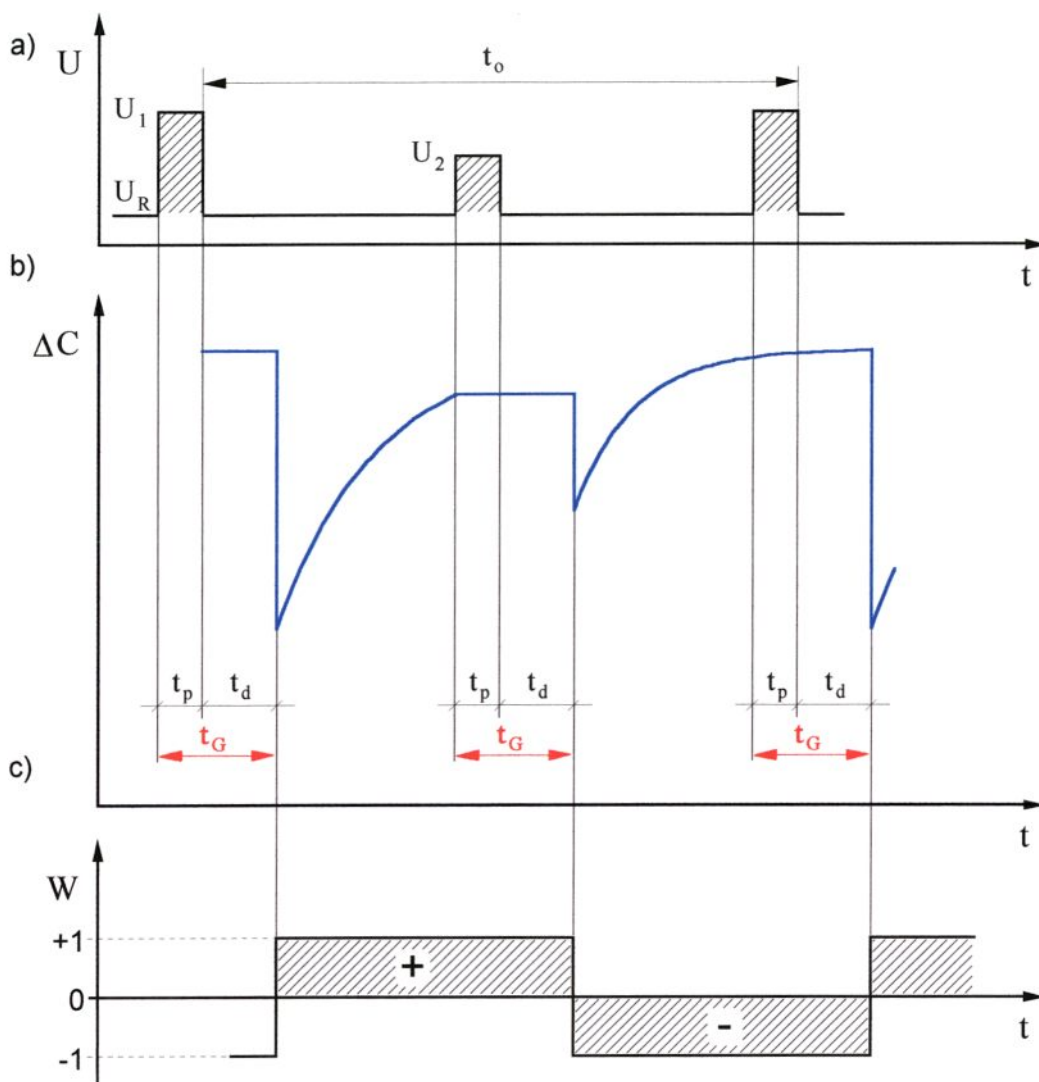
5.3. Metoda DDLTS.

Przy badaniu głębokich domieszek ważne informacje można uzyskać stosując metodę DDLTS (Double Deep Level Transient Spectroscopy) [12, 14].

Jest to odmiana standardowej metody DLTS opisanej w rozdziale 5.2. W metodzie DDLTS badana próbka pobudzana jest dwoma impulsami napięciowymi U_1 i U_2 , a nie jednym, jak to było we wcześniej opisywanej (rozdział 5.2) metodzie DLTS [12,13].

W celu otrzymania sygnału niestacjonarnej pojemności do próbkę przykładają się naprzemiennie dwa impulsy wypełniające U_1 i U_2 o zadanych amplitudach $U_1 > U_2$ w odstępie czasu $t_0/2$. Sekwencję impulsów wypełniających U_1 i U_2 przedstawiono na rysunku 5.3.1a.

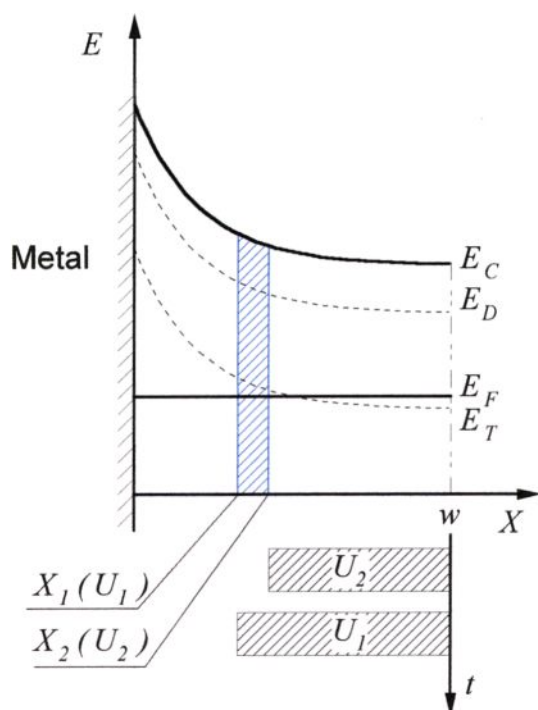
Czas trwania impulsów napięciowych U_1 i U_2 wynosi t_p i spełnia on warunek opisany w rozdziale 5.2. w zależności (5.2.2). Próbkę podobnie jak w standardowej metodzie należy spolaryzować w kierunku zaporowym napięciem U_R . Złącze jest także dwukrotnie odłączane od miernika pojemności, w celu uniknięcia jego przeładowania na czas t_G . Czas t_G zwany czasem martwym, został zdefiniowany w rozdziale 5.2. Sygnał niestacjonarnej pojemności, pomnożony przez funkcję wagową, sumuje się (analogicznie jak, opisany w standardowej metodzie w rozdziale 5.2) w pierwszej i drugiej części okresu i ich sumy się wzajemnie odejmuje (rys. 5.3.1.b). Funkcja wagowa $h(t)$ jest także taka sama, jak opisywana wcześniej, zdefiniowana zależnością (5.2.4.).



Rys. 5.3.1. Wykres górny -a) ilustruje sekwencję napięć przykładanych do złącza w metodzie pomiarowej DDLTS, na rys. b) zaznaczono przebieg zmian pojemności pomnożony przez funkcję wagową, natomiast na rys.c) funkcję wagową.

Pobudzenie próbki dwoma impulsami umożliwia prowadzenie badań w ściśle określonym obszarze warstwy ładunku przestrzennego. Wybór obszaru, w którym zapełniana jest badana pułapka i jego położenie względem

powierzchni uwarunkowane jest wartościami amplitud impulsów napięciowych U_1 i U_2 .



Rys. 5.3.2 Schemat wyznaczenia obszaru w którym wypełniana jest badana pułapka, gdy wartości amplitud impulsów napięciowych wynoszą U_1 oraz U_2 .

Wartość amplitudy U_1 i U_2 wyznacza szerokość obszaru, w którym wypełniana jest badana pułapka (na rysunku 5.3.2 zakreskowano ten obszar kolorem niebieskim), oraz jego położenie względem powierzchni. Zmieniając wartość U_1 i U_2 możemy wybrać miejsce w złączu, w którym zamierza się przeprowadzać badania. Średnią odległość x badanego obszaru od powierzchni złącza wyznacza się na podstawie zależności :

$$x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_D}} \times \left[\sqrt{\frac{|U_1| - |U_2|}{2} - U_B + |U_1|} - \sqrt{\frac{E_F - E_T}{q}} \right] \quad (5.3.1)$$

gdzie $|U_1|$ i $|U_2|$ - oznacza amplitudy impulsów zapełniających,

U_B - wysokość bariery potencjału od strony półprzewodnika,

E_F i E_T - energie Fermiego i badanej pułapki,

N_D - koncentracja płytkich donorów,

q - ładunek elementarny,

ϵ - względna przenikalność dielektryczna półprzewodnika ,

ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni.

Ponieważ opisywana metoda umożliwia pomiar sygnału DLTS w wybranym obszarze warstwy zubożonej, może być używana do wyznaczania profilu głębokościowego koncentracji głębokiego defektu $N_T(x)$. Opis pomiaru profilu głębokościowego znajduje się w rozdziale 6.2.

Innym zastosowaniem opisywanej metody jest możliwość badania wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji nośników ładunku (rozdział 6.3).

6. Wyznaczanie parametrów charakteryzujących głębokie poziomy metodą DLTS.

6.1. Energia i przekrój czynny na pułapkowanie.

W celu określenia energii aktywacji głębokiego poziomu oraz przekroju czynnego na wychwyt nośników σ_n należy wyznaczyć szybkość termicznej emisji e_n dla kilku różnych temperatur. Szybkość termicznej emisji e_n można określić mierząc sygnał DLTS w funkcji temperatury i obserwując ekstrema tego sygnału (rozdział 5.2). Energia termicznej jonizacji E_T , przekrój czynny na wychwyt nośników σ_n oraz szybkość termicznej emisji e_n są związane zależnością (1.1). Na podstawie tej zależności można sporządzić wykres *Arrheniusa* ilustrujący zależność $\ln(e/T^2)$ w funkcji $1/T$ [6,20,15]. Wykres ten może posłużyć do wyznaczenia podstawowych parametrów głębokiej pułapki takich jak energia głębokiego poziomu oraz przekrój czynny na pułapkowanie σ_n . Parametry te wyznacza się za pomocą metody regresji liniowej.

Należy zauważyć, że wyznaczenie E_T oraz σ_n powyższą metodą jest słuszne tylko w przypadku, kiedy przekrój czynny nie zależy od temperatury, a warunek ten nie zawsze jest spełniony.

Gdy występuje zależność przekroju czynnego na pułapkowanie od temperatury z nachylenia wykresu *Arrheniusa* odczytuje się energię aktywacji E_a , która jest większa od energii głębokiego poziomu E_T o wartość bariery energetycznej E_b (zależność 2.7). Różnica pomiędzy energią aktywacji i energią jonizacji została opisana w rozdziale 4 oraz przedstawiona graficznie na rysunku 4.3. Natomiast przekrój czynny odczytany z wykresu *Arrheniusa* nazywany także "pozornym" σ_{arh} jest wielkością ekstrapolowaną przy

temperaturze dążącej do nieskończoności (z dokładnością do czynnika związanego ze zmianą entropii układu).

Gdy wielkość σ_n przekroju czynnego na pułapkowanie nie zależy od temperatury, to $E_T = E_a$ oraz "pozorny" przekrój czynny σ_{arh} jest równy przekrojowi czynnemu σ_n .

Przekroje czynne na wychwyt nośników ładunku mogą być określane z zależności wysokości amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania (szerokości) impulsu napięciowego t_p [28]. Pomiary wykonuje się w ustalonej, temperaturze, odpowiadającej ekstremum sygnału DLTS dla danej częstotliwości repetycji lock-in'a f . Następnie zmieniając częstotliwość f wykonuje się pomiary w innych odpowiadających im temperaturach. Metodę tą stosuje się wtedy, gdy przekrój czynny zmienia się z temperaturą, a więc nie można wyznaczyć σ z wykresu Arrheniusa. Przekrój czynny mierzy się w kilku temperaturach i określa się w jaki sposób zależy od temperatury.

Zmiana szerokości impulsu zaburzającego napięcie zaporowe t_p powoduje różny stopień obsadzenia poziomu pułpkowego poprzez nośniki, a to z kolei pociąga za sobą różny poziom sygnału DLTS, czyli różną amplitudę $A(t_p)$. W zależności od charakterystyki pułpki, powyżej określonego czasu zapełnienia t_p amplituda sygnału DLTS $A(t_p)$ już nie wzrasta, nasycą się i utrzymuje się na stałym poziomie $A(t_p)_{max}$. Oznacza to, że poziom pułpkowy został prawie całkowicie zapełniony i dalsze wydłużanie czasu trwania impulsu t_p jest bezcelowe.

Przekrój czynny na pułapkowanie σ_n , czas zapełnienia t_p oraz wysokość amplitudy DLTS są związane następującymi zależnościami [39]:

$$A(t_p) = A(t_p)_{max} \left(1 - e^{-n\sigma_n V_m t_p} \right) \quad (6.1.1)$$

gdzie:

$A(t_p)$ - oznacza wysokość amplitudy sygnału DLTS mierzoną w stałej temperaturze,

$A(t_p)_{\max}$ - wysokość maksymalnej (nasyconej) amplitudy sygnału DLTS występująca przy t_p dążącym do nieskończoności.

Dopasowując punkty pomiarowe zależnością (6.1.1) można wyznaczyć przekrój czynny na pułapkowanie σ_n w stałej określonej temperaturze T .

Nie zawsze jednak w tak prosty sposób można dopasować punkty pomiarowe i wyznaczyć przekrój czynny na pułapkowanie. Bardziej skomplikowana metoda uwzględniająca tzw. "poszerzenia stopowe" została przedstawiona w pracy [11]. Jeszcze inne podejście do problemu wyznaczenia przekroju czynnego uwzględniające tzw. "ogon Debye'a" prezentowane jest w publikacjach [11,52].

Dla badanego $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w większości pomiarów wysokość amplitudy w funkcji czasu zapełnienia udało się dopasować przy pomocy następującej zależności [11,52]:

$$A(t_p) = D1(1 - \exp(-D3 \cdot t_p)) + D2 \cdot \ln(t_p) \quad (6.1.2)$$

gdzie: $D1$, $D2$, $D3$ są parametrami dopasowania, parametr $D3$ wyraża się zależnością:

$$D3 = \sigma_n n V_{th} \quad (6.1.3)$$

Z zależności tej w prosty sposób można obliczyć przekrój czynny na pułapkowanie w stałej temperaturze.

Zmieniając temperaturę wykonywania pomiarów można określić zależność przekroju czynnego na pułapkowanie σ_n w funkcji temperatury T .

6.2. Koncentracja i jej profil głębokościowy .

Koncentrację pułapki N_T można zmierzyć stosując tradycyjną metodę DLTS (opisaną w rozdziale 5.2) lub metodę DDLTS (przedstawioną w rozdziale 5.3). Wielkość amplitudy sygnału DLTS, a więc także zmiana pojemności złącza Schottky'ego po ustąpieniu sygnału zapełniającego, jest proporcjonalna do koncentracji defektów N_T .

Założmy, że pułapki są rozłożone równomiernie w całej objętości półprzewodnika oraz, że ich koncentracja N_T jest znacznie mniejsza od koncentracji płytkich donorów $N_T \ll N_D$. Jeżeli złącze Schottky'ego spolaryzujemy zaporowo to jego pojemność można określić następującą zależnością [15]:

$$C = A \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 q N_D}{2(U_B + |U_R|)}} \quad (6.2.1)$$

gdzie: A - oznacza powierzchnię złącza Schottky'ego,

U_R - napiecie zaporowe,

U_B - wysokość bariery potencjału,

Natomiast przybliżoną wartość koncentracji pułapki N_T można otrzymać z następującej zależności [1,20] :

$$N_T = 2 N_D \frac{\Delta C}{C} \quad (6.2.2)$$

Dużo więcej informacji można uzyskać mierząc profil głębokościowy defektu. Określa on jak zmienia się koncentracja domieszki w zależności od odległości od powierzchni badanego złącza w obszarze warstwy zubożonej.

Taki pomiar przeprowadza się metodą DDLTS (metoda DDLTS została szerzej opisana w rozdziale 5.3). Badania sygnału DLTS wykonuje się w stałej temperaturze, oraz przy stałej częstotliwości repetycji f . Odległość od powierzchni x zmienia się sterując wysokościami amplitud impulsów wypełniających U_1 i U_2 według zależności (5.3.1) przedstawionej w rozdziale 5.3. Różnica pomiędzy impulsami musi być wartością stałą ($U_1 - U_2 = \text{const}$), względnie małą, aby pomiar był dokładny.

Koncentrację pułapki N_T mierzoną metodą DDLTS w konkretnym punkcie warstwy zubożonej x wyznacza się z następującej zależności :

$$N_T = 2N_D \frac{\Delta C}{C} \frac{|U_R| + U_B}{\Delta U} \quad (6.2.3)$$

gdzie $\Delta U = U_1 - U_2$

Zmieniając odległość x od powierzchni i mierząc koncentrację N_T otrzymuje się profil głębokościowy domieszki.

Zamieszczenie takiego profilu głębokościowego domieszki jest pomocne przy określeniu rodzaju defektu oraz jego identyfikacji.

6.3. Zależność szybkości termicznej emisji od pola elektrycznego.

Wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji e_n można określić eksperymentalnie wykonując pomiary sygnału DLTS metodą DDLTS.

Szybkość termicznej emisji e_n można wyznaczyć poprzez pomiar sygnału DLTS w funkcji temperatury wykonany przy stałej częstotliwości

repetycji f , lub poprzez pomiar sygnału DLTS w funkcji częstotliwości f , przeprowadzony w stałej temperaturze.

Pole elektryczne przyłożone do badanej próbki można regulować zmieniając napięcie zaporowe U_R oraz napięcia U_1 i U_2 , według zależności:

$$F = 1.9 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{N_D}{\varepsilon}} \times \left[\sqrt{U_B + |U_R|} - \sqrt{U_B + \left(\frac{|U_1| + |U_2|}{2} \right)} + \sqrt{\frac{E_F - E_T}{q}} \right] \quad (6.3.1)$$

gdzie:

N_D - oznacza koncentrację donorów,

U_B - wysokość bariery potencjału,

U_R - napięcie zaporowe,

U_1, U_2 - napięcia zapelniające (rozdział 5.3, rys.5.3.1.a),

E_F - energia Fermiego,

Jeżeli zależność szybkość termicznej emisji e_n w funkcji pola elektrycznego F jest funkcją eksponencjalną:

$$e_n^{PF} \approx \exp \frac{\alpha_{PF} \sqrt{F}}{kT} \quad (6.3.2)$$

to należy oczekiwać występowania efektu Poole'a-Frenkel'a (rozdział 3). Można wówczas spróbować wyznaczyć stałą Poole'a-Frenkel'a α_{PF} . Wartość α_{PF} powinno określić się dla kilku różnych temperatur, aby sprawdzić, czy jej wartość nie zmienia się z temperaturą. Jeżeli występuje efekt Poole'a-Frenkel'a to wartość α_{PF} nie powinna zależeć od temperatury.

Stałą Poole'a-Frenkel'a α_{PF} można również obliczyć teoretycznie korzystając z zależności (3.5). Wartości stałej α_{PF} zmierzona oraz obliczona teoretycznie powinny być zbliżone, co potwierdzałoby występowanie efektu Poole'a-Frenkel'a w badanym zakresie pól elektrycznych.

Analiza pomiarów sygnału DLTS w zależności od wartości pola elektrycznego F umożliwia również określenie charakteru badanego defektu (donoropodobny lub akceptoropodobny).

W materiale typu n pułapka jest donoropodobna wtedy, gdy w stanie obsadzonym przez elektron jest elektrycznie obojętna. Natomiast ma charakter akceptorowy wtedy, gdy w stanie obsadzonym przez elektron jest ujemnie naładowana [25].

W przypadku centrum donoropodobnego ekstremum sygnału DLTS mierzonego w funkcji temperatury przesuwa się w stronę niższych temperatur, gdy przykładamy większe pola elektryczne. Pole elektryczne powoduje obniżenie energii aktywacji pułapki (zależność 3.8.), dlatego ekstrema sygnału DLTS danej pułapki obserwuje się w niższych temperaturach.

Gdy natomiast badany jest defekt akceptoropodobny położenie ekstremum krzywych DLTS nie przesuwa się wzdłuż osi temperatur, mimo wzrostu pola elektrycznego. W tym przypadku nie ma przyciągania pomiędzy termicznie wyemitowanym elektronem i neutralnym centrum.

Analogiczne pomiary można przeprowadzić badając sygnał DLTS w funkcji częstotliwości f sygnału zapełniającego w zależności od pola elektrycznego. W materiale typu n gdy pułapka jest donoropodobna ekstrema krzywych DLTS przesuwać się w stronę niższych częstotliwości, gdy natomiast jest akceptoropodobna ich ekstrema nie przesuwać się ze zmianą częstotliwości.

III. Przedstawienie wyników pomiarowych.

7. Podstawowe parametry próbek $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

7.1. Wykonanie i przygotowanie próbek.

Badania, których wyniki zostały przedstawione w tej pracy prowadzono dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych indem o składzie $x=0.2$. Kryształy zostały wykonane metodą Bridgmana przez dr Piotra Beclę w laboratorium Wydziału Inżynierii Materiałowej M.I.T. w Stanach Zjednoczonych.

Po wycięciu plastrów były one szlifowane a następnie wypolerowane do uzyskania lustrzanej powierzchni. Średnica ziaren najdrobniejszego proszku (Al_2O_3) użytego przy polerowaniu wynosiła $0.05\mu\text{m}$. Następnie wypłukano je w płuczce ultradźwiękowej kolejno w tri, metanolu oraz acetonie.

W celu usunięcia warstwy tlenku oraz zdefektowanej powierzchni próbki kryształy były trawione w roztworze 5% bromu w metanolu przez około 5 min, następnie trawione w Na_2SO_4 oraz wypłukane ponownie w metanolu i wodzie destylowanej.

Aby można było wykonać badania głębokich poziomów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ metodą DLTS na tak przygotowanym półprzewodniku zostało utworzone złącze Schottky'ego. Wykonano je naparowując na $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ złoto w próżni ($\sim 10^{-6}\text{Tr}$). Powierzchnia złącza wynosi 1 mm^2 . Natomiast kontakt omowy uzyskano wgrzewając ind.

7.2. Własności złącza metal-półprzewodnik.

W celu określenia jakości wykonanego złącza Schottky'ego oraz wyznaczenia jego podstawowych parametrów zmierzono jego charakterystyki prądowo-napięciowe (I-V). Pomiary wykonano polaryzując złącze w kierunku przewodzenia w kilkunastu temperaturach w zakresie od 90K do 380K. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone w kilku temperaturach zostały zamieszczone na rysunku 7.2.1. Otrzymane dane eksperymentalne przybliżono następującą zależnością teoretyczną [4]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (7.2.1)$$

gdzie :

I - oznacza natężenie prądu płynącego przez złącze,

R_S - oporność szeregową złącza,

n - współczynnik idealności złącza,

I_0 - natężenie prądu nasycenia.

Natężenie prądu nasycenia, zwanego także prądem emisji termoelektrycznej, można określić następującą zależnością [4]:

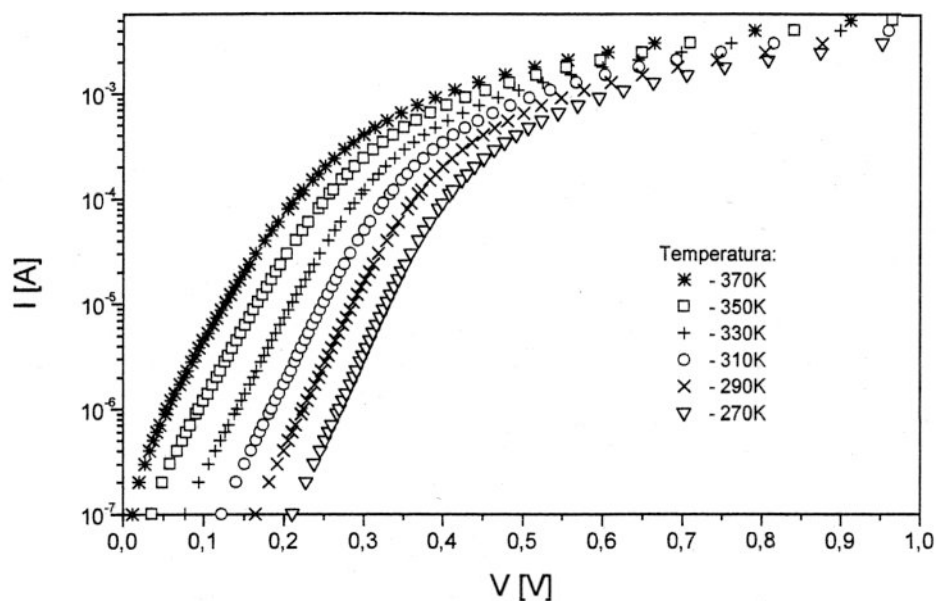
$$I_0 = AA_R T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_B}{kT} \right) \quad (7.2.2)$$

gdzie :

A - oznacza powierzchnię złącza,

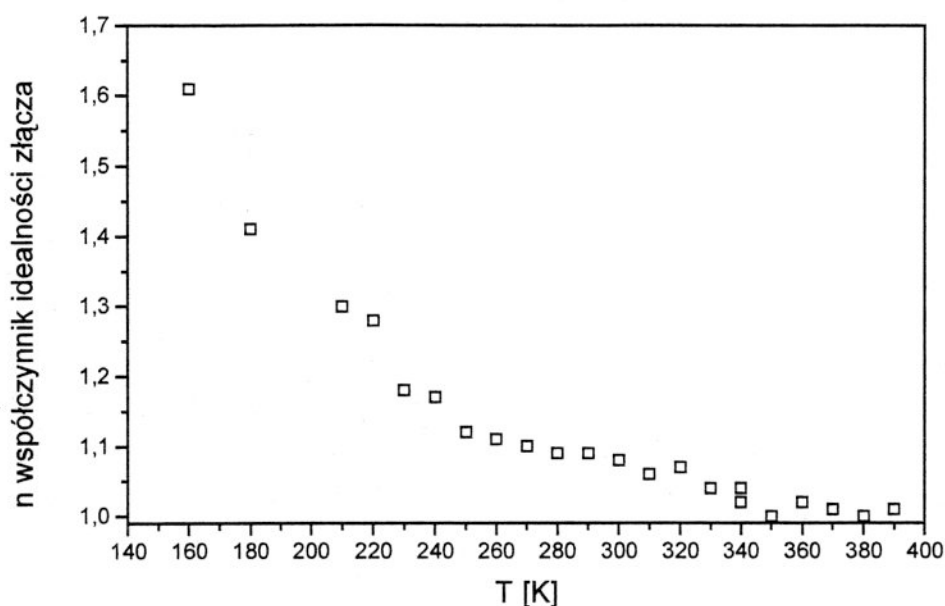
A_R - stałą Richardsona,

Φ_B - wysokość bariery potencjału (rys.5.1.1).



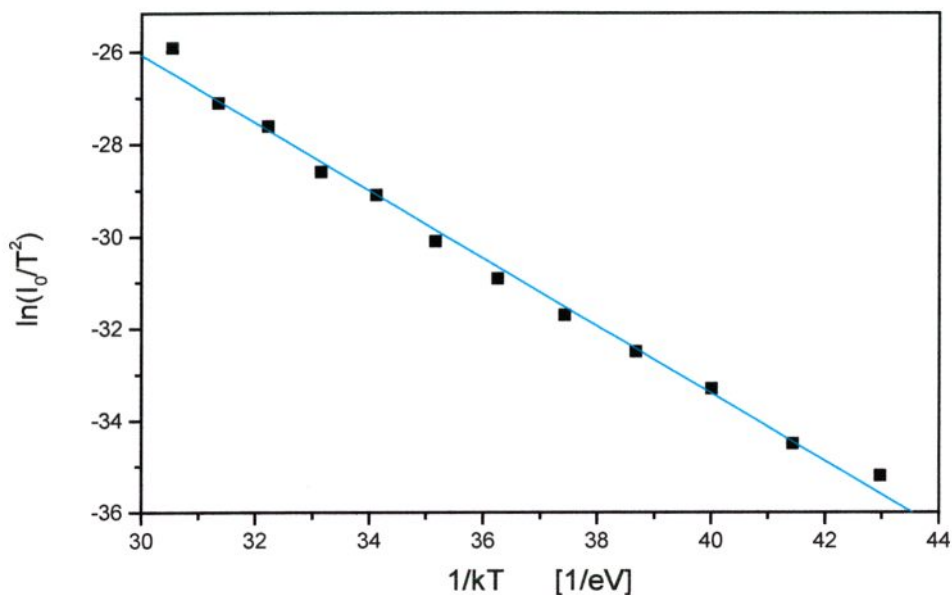
Rys. 7.2.1. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe dla złącza
 $\text{Au/Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te: In.}$

W celu wyznaczenia gęstości prądu nasycenia I_0 , oporności szeregowej R_S , oraz współczynnika idealności diody n dopasowano każdą zmierzoną charakterystykę zależnością teoretyczną 7.2.1. Z dopasowania zależności (7.2.1) do danych eksperymentalnych uzyskano wartość oporności szeregowej R_S równą $100 \, \Omega$. W badanym zakresie wartość ta słabo zmieniała się z temperaturą. Natomiast otrzymana z dopasowania wartość współczynnika idealności złącza n jest bliska jedności i również słabo zmieniała się z temperaturą. Oba te parametry świadczą o dobrej jakości badanego złącza. Zależność współczynnika idealności złącza w funkcji temperatury została przedstawiona na wykresie 7.2.2.



Rys.7.2.2. Zmiany współczynnika idealności złącza w funkcji temperatury.

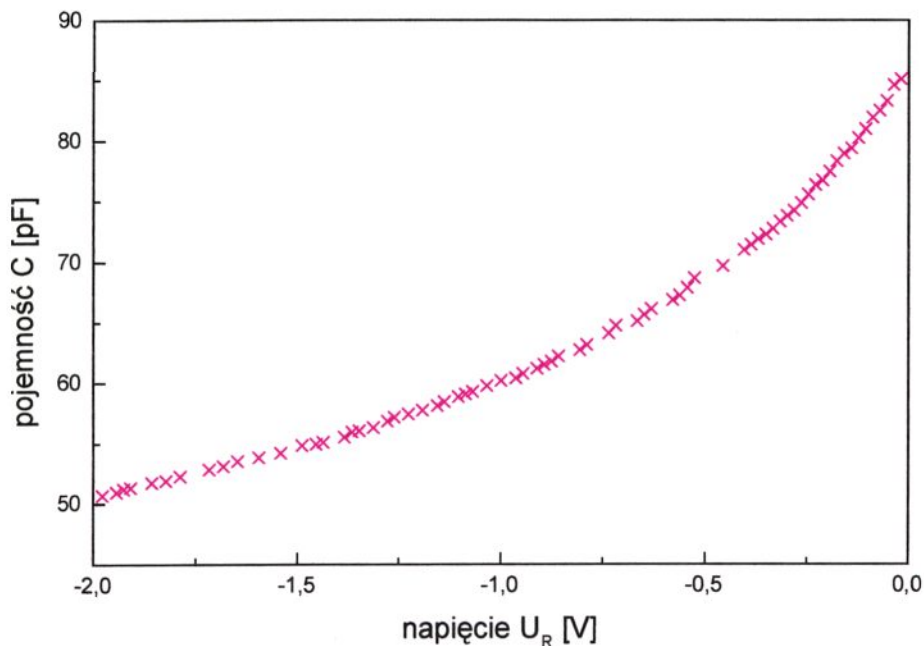
W celu określenia wysokości bariery potencjału ϕ_B z dopasowania charakterystyk prądowo-napięciowych zależnością (7.2.1) wyznaczono prąd nasycenia I_0 w różnych temperaturach. Następnie sporządzono wykres Richardsona, czyli zależność $\ln(I_0/T^2)$ w funkcji $1/kT$ (rys.7.2.3). Z dopasowanych danych eksperymentalnych zależnością (7.2.2) wyznaczono wysokość bariery potencjału ϕ_B równą 0.70 ± 0.05 [eV].



Rys.7.2.3. Wykres Richardсона dla złącza Au/Cd_{1-x}Mn_xTe : In

7.3. Wyznaczanie koncentracji płytkich donorów.

Koncentrację płytkich donorów N_D można określić na podstawie pomiarów pojemnościowo-napięciowych (C-V) złącza. Pomiar taki polega na badaniu pojemności diody C w funkcji napięcia U_R przyłożonego w kierunku zaporowym. Wykonuje się je w stałej temperaturze. Przykładowy wykres pomiarów C-V wykonany w temperaturze pokojowej przedstawiony został na rys. 7.3.1.



Rys.7.3.1. Przykładowy wykres pomiarów pojemnościowo-napięciowych (C-V) złącza $\text{Au/Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} : \text{In}$. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Zależność pojemności diody Schottky'ego w funkcji przyłożonego napięcia w kierunku zaporowym można opisać następującą zależnością [4]:

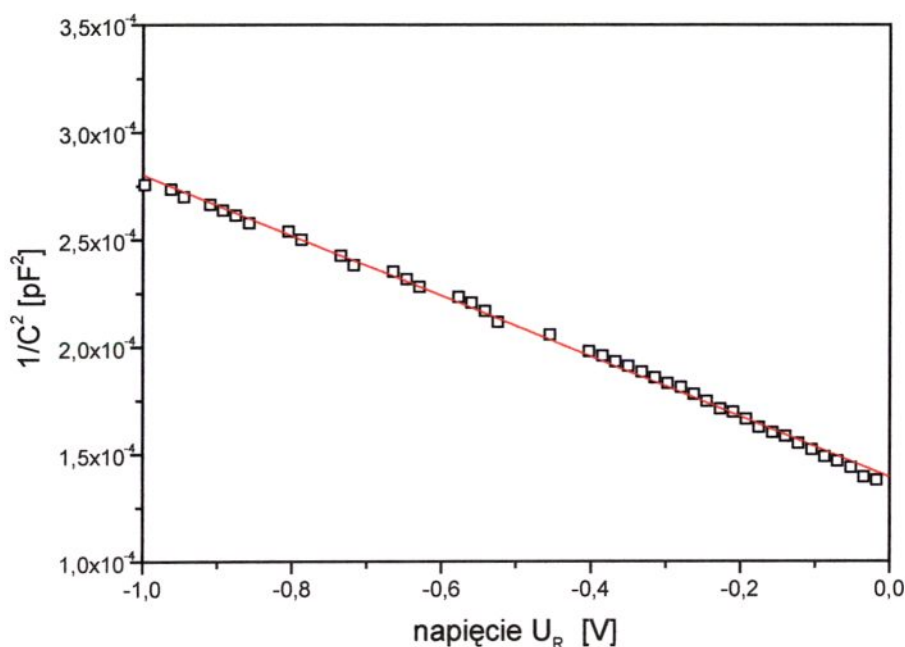
$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{W} = A \left[\frac{\varepsilon \varepsilon_0 q N_D}{2(U_B + |U_R|)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.3.1)$$

gdzie:

- C - oznacza pojemność złącza,
- W - szerokość warstwy zubożonej,
- A - pole powierzchni złącza,
- N_D - koncentracja płytkich donorów,
- U_B - wysokość bariery potencjału na granicy metal-półprzewodnik od strony półprzewodnika, (potencjał dyfuzyjny) (rys.5.1.1).

Sporządzenie wykresu $1/C^2$ w funkcji przykładanego napięcia zaporowego U_R pozwala na wyznaczenie koncentracji płytkich donorów N_D . Przykładowy wykres $1/C^2$ w funkcji U_R zamieszczono na rys.7.3.2.

Koncentracja płytkich donorów N_D wynosi $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja ta prawie nie zmienia się z temperaturą.



Rys.7.3.2. Typowa charakterystyka C^{-2} -V zmierzona w temperaturze 273K.

Z pomiarów pojemnościowo-napięciowych (C-V) dopasowując dane eksperymentalne zależnością (7.3.2) wyznaczono wysokość bariery potencjału U_B równą 0.92 ± 0.05 [eV]. Wartość ta odbiega od wartości Φ_B wyznaczonej na podstawie wykresu Richardsona. Różnica tych wartości może być spowodowana cienką warstwą tlenku powstałego na powierzchni, po trawieniu chemicznym.

8. Pomiary sygnału DLTS w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

8.1. Ogólna analiza widma sygnału DLTS.

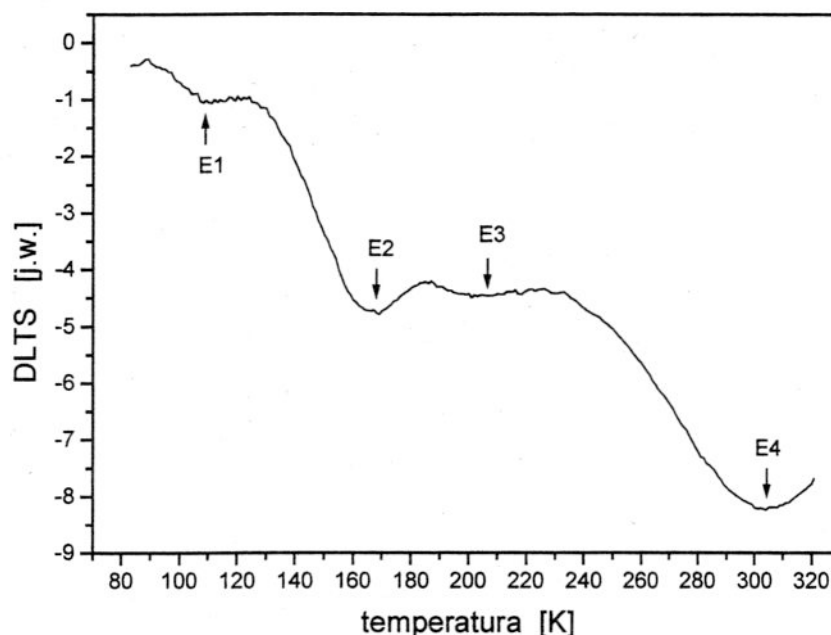
Badania głębokich poziomów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ były przeprowadzane metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS). Podstawy tej metody oraz używana do badań aparatura zostały opisane w rozdziale 5. Natomiast sposób wykonania próbek pomiarowych - złączy Schottky'ego na badanym półprzewodniku $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem przedstawiono w rozdziale 7.

Pomiary sygnału DLTS w funkcji temperatury przeprowadzono w zakresie od temperatury azotowej 77K do 370K. Zakres ten jest uwarunkowany możliwościami technicznymi aparatury użytej podczas pomiarów. Zmiana temperatury odbywała się wolno, tak aby badane złącze i czujnik temperatury były w równowadze termodynamicznej.

Częstotliwość repetycji f , przy których wykonywano pomiary widma sygnału DLTS (parametr ten zdefiniowano w rozdziale 5.2) zawiera się w zakresie od 1Hz do 2500 Hz. Przykładowe wykresy sygnałów DLTS w funkcji temperatury zamieszczono na rysunkach: 8.1.1 i 8.1.2.

W badanym zakresie temperatur to znaczy od 77K do 370 K zaobserwowano ujemny sygnał DLTS z pięcioma wyraźnymi minimami sygnału. Ujemna wartość sygnału z występującymi minimami lokalnymi jest wskaźnikiem emisji nośników większościowych, a każde z pięciu minimów lokalnych odpowiada innemu głębokiemu poziomowi (rozdział 5.2). Ponieważ badania przeprowadzono na złączu Schottky'ego $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Au:In}$ (typu n), więc można przypuszczać, że w badanym półprzewodniku występuje przynajmniej pięć pułapek elektronowych. Pułapki te zostały oznaczone kolejno symbolami od E1 do E5 (rys. 8.1.1 i rys 8.1.2).

Minima sygnału DLTS mierzone przy stałej częstotliwości repetycji f występują w określonej temperaturze T_m (rozdział 5.2). Jeżeli częstotliwość repetycji zmienia się to zmienia się również temperatura przy której występuje minimum sygnału.

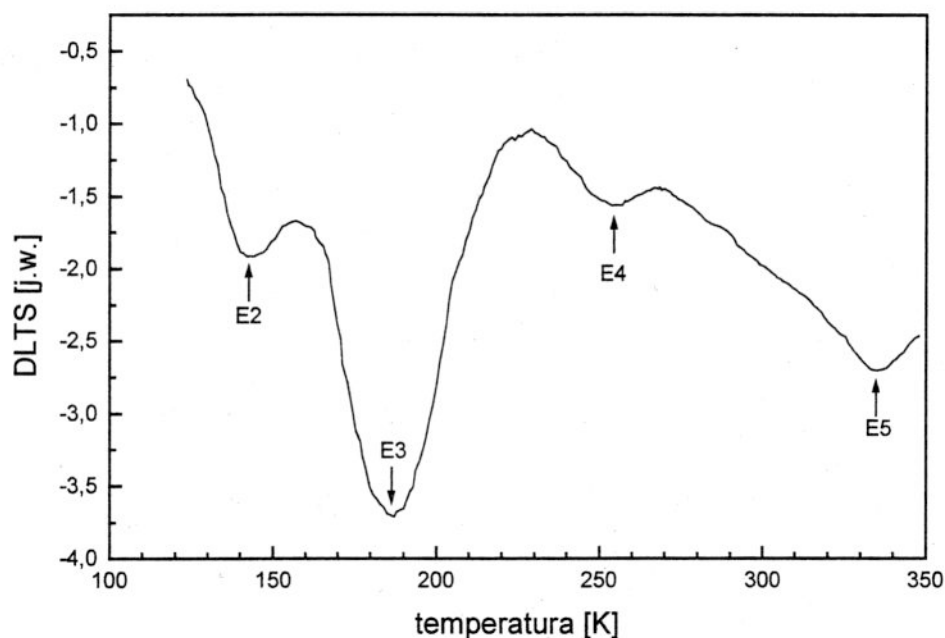


Rys.8.1.1. Przykładowy wykres zależności sygnału DLTS od temperatury wykonany przy częstotliwości $f=600$ Hz , $t_p=50\mu s$.

Zaobserwowano, że minimum sygnału DLTS pochodzące od głębokiego poziomu oznaczonego symbolem E1 jest położone w najniższych temperaturach, w zakresie od 100K do 120K w zależności od wybranej częstotliwości. Pułapka ta najlepiej widoczna jest, gdy pomiar sygnału DLTS prowadzi się przy dużych częstotliwościach repetycji (od 1500Hz do 2500Hz). Nie obserwuje się jej przy niskich częstotliwościach repetycji (niższych od 500Hz).

Minimum sygnału pochodzące od pułapki E2 można zaobserwować w zakresie od 130K do 180K, w zależności od wybranej częstotliwości repetycji przy której wykonywano pomiary sygnału DLTS (rys. 8.1.1).

W zakresie temperatur od około 150K do 220K występują minima sygnału DLTS pochodzące od pułapki E3 (rys. 8.1.2). Zarówno pułapka E2, jak i E3 jest dobrze widoczna dla każdej częstotliwości repetycji (tzn. od 1 Hz do 2500Hz).



Rys.8.1.2. Przykładowy wykres zależności sygnały DLTS w funkcji temperatury wykonany przy częstotliwości: $f=25\text{ Hz}$, $t_p=20\mu\text{s}$.

W wyższych temperaturach można zaobserwować minima sygnału DLTS pochodzące od pułapki E4 i E5. W zakresie od 240K do 330K występują minima pułapki E4 (rys 8.1.1), natomiast powyżej 280K pułapki E5 (rys 8.1.2). Minima pułapki E5 są widoczne jedynie dla niskich częstotliwości pomiarowych, dla wysokich częstotliwości przekraczają temperaturę 370K i nie można ich zmierzyć z powodu ograniczeń aparaturowych.

Zauważono również, że pomiary i wygrzewanie w temperaturze powyżej 340K prowadzą do zmniejszenia amplitudy sygnału DLTS pochodzącego od pułapki E5 i z czasem do stopniowego zaniku sygnału.

Wygrzewanie w granicach temperatur od 340K do 370K nie zmienia, ani wysokości, ani położenia minimów pochodzących od pozostałych pułapek.

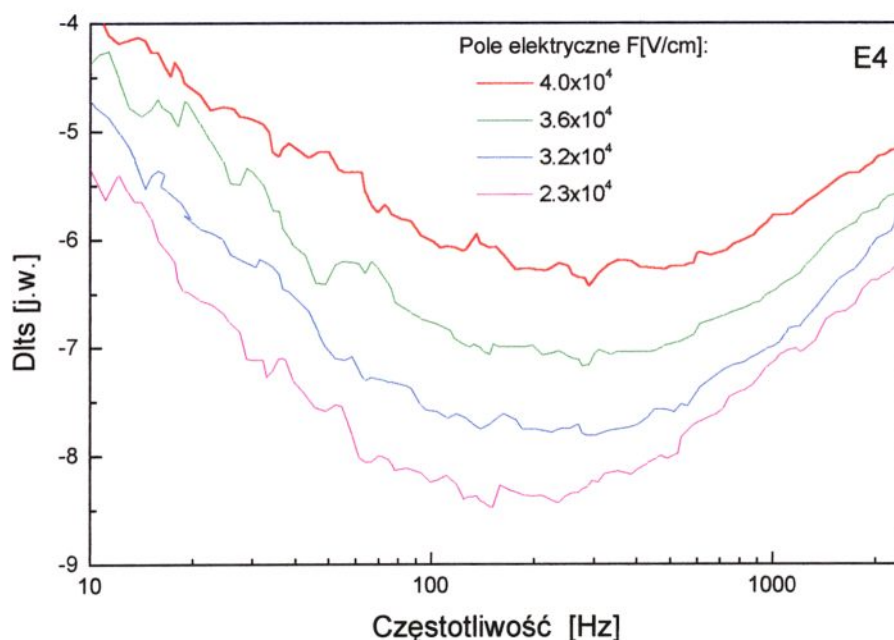
Na wzajemne relacje pomiędzy pikami (minimami) pochodzącymi od poszczególnych pułapek miały znaczny wpływ wybrane parametry pomiaru takie, jak czas zapętnienia t_p oraz napięcie zapętniające U_1 . Odpowiedni dobór tych parametrów pozwala wzmocnić lub wygasić sygnał DLTS pochodzący od konkretnej badanej pułapki.

8.2. Wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji.

Badania wpływu pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji e przeprowadzano mierząc sygnał DLTS w funkcji częstotliwości repetycji f , oraz zmieniając przyłożone pole elektryczne F .

Wyraźny wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji występuje tylko dla pułapki E4.

Przykładowy kształt widma DLTS w funkcji częstotliwości został pokazany na rys.8.2.1. Każda z przedstawionych krzywych zamieszczonych na rysunku zmierzona została dla innego pola elektrycznego F , obliczonego według zależności (6.3.1).



Rys 8.2.1. Przykładowy wykres zależności sygnału DLTS w funkcji częstotliwości.

Badania przeprowadzono w temperaturze 280K przy następujących warunkach:

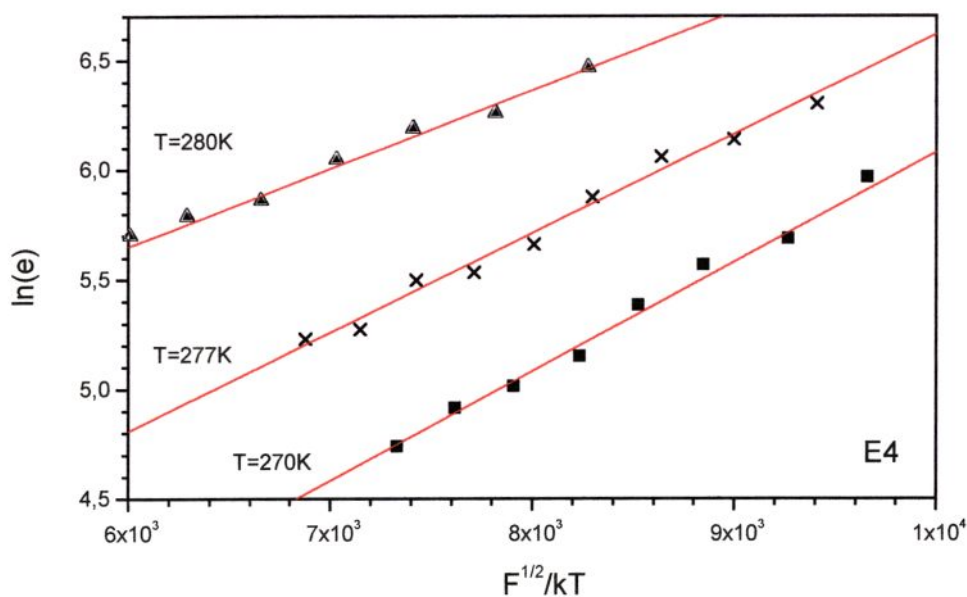
$$U_R = -5V, \quad t_p = 0.5\mu s, \quad \text{dla różnych pól elektrycznych.}$$

Na rys.8.2.1 można zauważyć, że wraz ze wzrostem pola elektrycznego zmniejsza się amplituda sygnału DLTS i minima krzywych stają się coraz

wyraźniejsze. Wartości częstości, przy których występuje minimum funkcji DLTS rosną wraz ze wzrostem przyłożonego pola elektrycznego.

W celu określenia rodzaju zależności polowej charakteryzującej pułapkę E4 wykonano pomiary szybkości termicznej emisji e w funkcji pola elektrycznego F dla kilku różnych temperatur.

Przeprowadzone badania zależności szybkości termicznej emisji e w funkcji pola elektrycznego $F^{1/2}$ wykazują eksponencjalną zależność, co może sugerować występowanie efektu Poole'a-Frenkel'a w badanym zakresie pól elektrycznych. Opierając się na zależności (3.7) oraz (3.3), w celu wyznaczenia stałej Poole'a-Frenkel'a α_{PF} , sporządzono wykres zależności $\ln e$ w funkcji $F^{1/2}/kT$ (rys 8.2.2) dla kilku różnych temperatur. Aproksymując prostymi otrzymane punkty wyznaczono wartość stałej Poole'a-Frenkel'a α_{PF} .



Rys. 8.2.2. Zależność szybkości termicznej emisji od pola elektrycznego dla pułapki E4.

Średnia wartość otrzymanych współczynników α_{PF} dla pułapki E4 wynosi $4.4 \times 10^{-4} ((eV)^2 cm/V)^{1/2}$ i nieznacznie zmienia się z temperaturą.

Teoretyczna wartość stałej Poole'a-Frenkel'a α_T dla $Cd_{1-x}Mn_xTe$ o składzie $x = 0.2$, ($\alpha_T = q \sqrt{\frac{q}{\epsilon \pi}}$) wynosi $\alpha_T = 2.3 \times 10^{-4} ((eV)^2 cm/V)^{1/2}$.

Wartości zmierzonej stałej Poole'a-Frenkel'a oraz obliczonej są zbliżone.

Powyższe badania sugerują występowanie efektu Poole'a-Frenkel'a w badanym zakresie pól elektrycznych.

Pole elektryczne obniża kulombowską barierę potencjału otaczającą naładowany defekt. W konsekwencji szybkość termicznej emisji jest wzmocniona poprzez przyłożone pole elektryczne (3.7). Energia aktywacji głębokiego poziomu zmienia się w zależności od przyłożonego pola elektrycznego (3.8). Energia aktywacji w zerowym polu elektrycznym pułapki E4 wynosi 0.56 eV. Zależność szybkości termicznej emisji od przyłożonego pola elektrycznego ma wpływ na emisję nośników z pułapki. W stanie obsadzonym przez elektron pułapka jest neutralna, natomiast po jego emisji jest zjonizowana. Taka pułapka nazywana jest pułapką donoropodobną.

W tabeli 8.2 zestawiono wartości stałej Poole'a-Frenkel'a oraz energię aktywacji w zerowym polu elektrycznym dla pułapki E4.

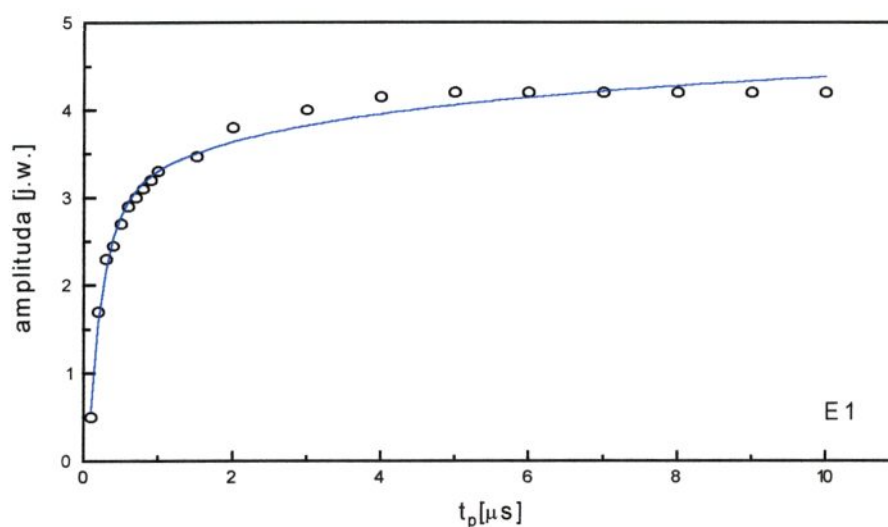
Tabela 8.2.

pułapka	α $((eV)^2 cm/V)^{1/2}$	energia aktywacji w zerowym polu elektrycznym [eV]
E4	4.4×10^{-4}	0.56

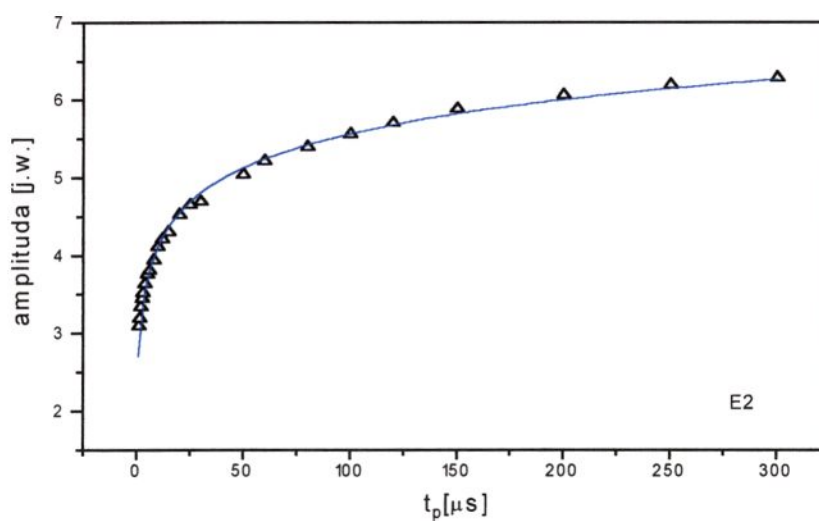
8.3. Przekrój czynny σ , termiczna bariera energetyczna na pułapkowanie E_b .

W celu wyznaczenia przekroju czynnego na pułapkowanie nośników σ_n oraz sprawdzenia, czy i w jaki sposób zmienia się on z temperaturą, przeprowadzono pomiary amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu zapętnienia t_p . Zmiana czasu zapętnienia t_p powoduje różny stopień obsadzenia elektronami pułapki i wpływa na wysokość amplitudy sygnału DLTS. Sygnał DLTS nasycą się, gdy głęboki poziom jest całkowicie obsadzony elektronami.

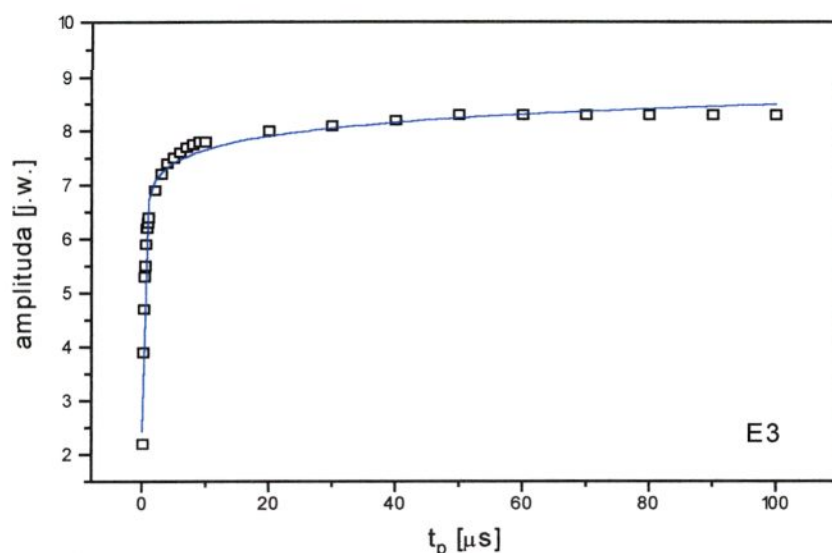
Pomiary amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu zapętnienia t_p przeprowadzono dla pułapki E1, E2 i E3. Na rys. 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3 pokazano przykładowe wykresy wykonanych pomiarów dla poszczególnych pułapek.



Rys.8.3.1. Przykład zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania sygnału zapełniającego t_p dla głębokiego poziomu E1, wykonany w temperaturze $T=119K$. Niebieska linia ciągła przedstawia rezultat dopasowania punktów pomiarowych zależnością teoretyczną (6.1.2).



Rys.8.3.2. Przykład zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania sygnału zapełniającego t_p dla głębokiego poziomu E2, wykonany w temperaturze $T=148K$. Niebieska linia ciągła przedstawia rezultat dopasowania punktów pomiarowych zależnością teoretyczną (6.1.2).



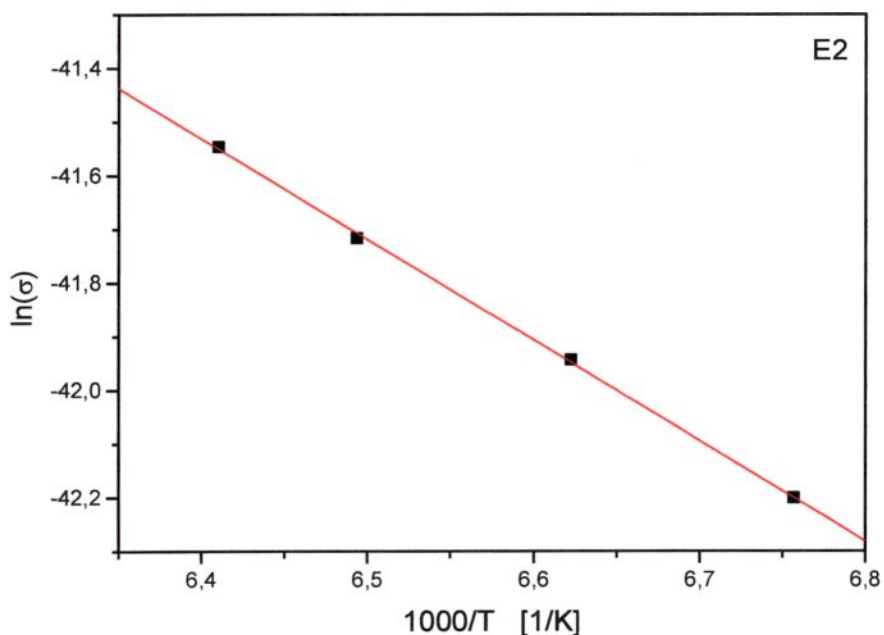
Rys.8.3.3. Przykład zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania sygnału wypełniającego t_p dla głębokiego poziomu E3, wykonany w temperaturze $T=187K$. Niebieska linia ciągła przedstawia rezultat dopasowania punktów pomiarowych zależnością teoretyczną (6.1.2).

Analizując powyższe wykresy można zauważyć, że pułapka E1 jest wypełniana elektronami już przy około $4\mu s$ (rys 8.3.1). Natomiast pułapka E2, aby wypełnić się elektronami potrzebuje dłuższych impulsów napięciowych rzędu $200-300\mu s$ (rys. 8.3.2). Głęboki poziom E3 jest prawie całkowicie wypełniony elektronami dla czasów dłuższych niż $10\mu s$ (rys 8.3.3).

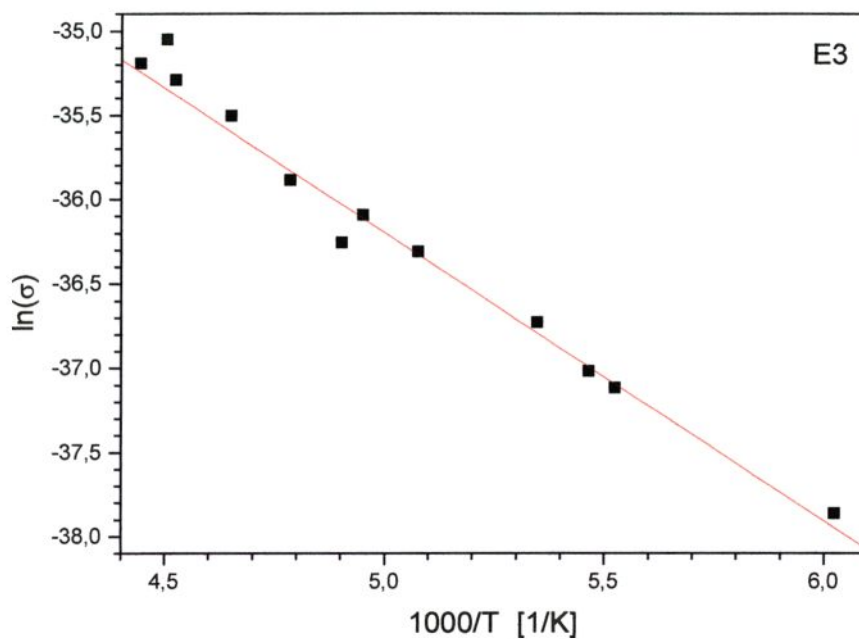
Aby obliczyć przekrój czynny na wychwyt elektronów σ_n dla pułapek E1, E2 i E3 otrzymane punkty pomiarowe próbowano dopasować zależnością eksponencjalną (6.1.1). Jednak dla większości wykresów nie otrzymano zadowalających rezultatów. Dużo lepsze dopasowanie uzyskano aproksymując punkty pomiarowe zależnością (6.1.2.), która pozwoliła na wyznaczenie przekroju czynnego na wychwyt elektronów σ_n . Przykłady takich

dopasowań zostały przedstawione kolorem niebieskim na wcześniej zamieszczonych rys. 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3 .

Zarówno dla pułapki E2, jak i dla pułapki E3 przekrój czynny σ_n zależy eksponencjalnie od temperatury. Może sugerować to występowanie w obu tych przypadkach relaksacji sieci (rozdział 2). Przekrój czynny zmienia się wtedy z temperaturą według zależności (2.8). Dopasowanie punktów pomiarowych taką zależnością pozwala wyznaczyć barierę energetyczną na pułapkowanie E_b oraz wysokotemperaturowy przekrój czynny na wychwytywanie elektronów σ_n^∞ . Na rys.8.3.4 przedstawiono rezultaty opisywanego dopasowania dla pułapki E2, natomiast na rys.8.3.5 dla pułapki E3.



Rys.8.3.4 Zależność przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów w funkcji temperatury dla głębokiego poziomu E2. Linia prosta przedstawia rezultat dopasowania punktów pomiarowych zależnością teoretyczną (2.8).



Rys.8.3.5. Zależność przekroju czynnego na wychwyt elektronów w funkcji temperatury dla głębokiego poziomu E3. Linia prosta przedstawia rezultat dopasowania punktów pomiarowych zależnością teoretyczną (2.8).

W obu przypadkach wyznaczono zarówno barierę energetyczną na pułapkowanie E_b , jak i wysokotemperaturowy przekrój czynny σ_n^∞ . Rezultaty przedstawiono w tabeli 8.3.1.

Tabela 8.3.1

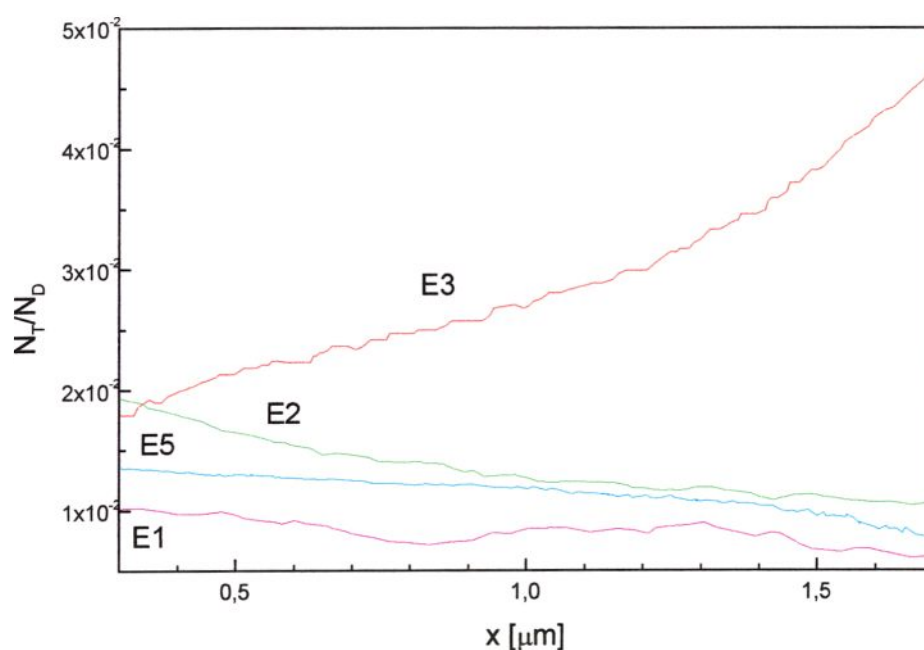
pułapka	E_b [eV]	$\sigma_n^\infty [cm^2]$
E2	0.16	1.3×10^{-13}
E3	0.15	9.8×10^{-13}

Dla bardzo krótkich czasów (około $4\mu\text{s}$) wszystkie pułapki związane z głębokim poziom E1 są prawie całkowicie wypełnione elektronami, dlatego wyznaczenie zależności przekroju czynnego w funkcji temperatury dla tego poziomu sprawiało duże trudności, a otrzymane wyniki są niejednoznaczne. Nie stwierdzono dla tej pułapki wyraźnej zależności przekroju czynnego od temperatury. Wartość przekroju czynnego została podana w rozdziale 8.5 w tabeli 8.5.1.

Stwierdzono, że minima sygnałów funkcji DLTS pochodzące od pułapki E5 leżą powyżej temperatury pokojowej i długotrwałe wygrzewania w trakcie pomiarów rzutują na wysokość amplitud sygnałów DLTS, powodując stopniowe ich zanikanie. Z tego względu odstąpiono od przeprowadzania badań zależność przekroju czynnego na wychwyt elektronów w funkcji temperatury.

8.4. Koncentracje głębokich domieszek.

Koncentrację głębokiej domieszki w funkcji odległości od powierzchni w obszarze warstwy zubożonej zmierzono metodą DDLTS. Sposób pomiaru oraz zależności teoretyczne zostały przedstawione w rozdziale 6.2. Zastosowana metoda umożliwia pomiary profili rozkładu koncentracji tylko dla tych głębokich domieszek, dla których szybkość termicznej emisji e nie zależy od przyłożonego pola elektrycznego F . Na rys.8.4 zamieszczono profile rozkładu koncentracji: pułapki E1 (kolor różowy), pułapki E2 (kolor zielony), pułapki E3 (kolor czerwony), pułapki E5 (kolor niebieski).



Rys.8.4. Zależność koncentracji głębokich poziomów w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ w funkcji odległości od powierzchni. Pomiary wykonano dla następujących warunków: dla pułapki E1 : $U_R = -7\text{V}$, $T = 118\text{K}$, $t_p = 20\mu\text{s}$, $f = 1490\text{Hz}$, dla pułapki E2 : $U_R = -5\text{V}$, $T = 155\text{K}$, $t_p = 200\mu\text{s}$, $f = 240\text{Hz}$, dla pułapki E3 : $U_R = -7\text{V}$, $T = 215\text{K}$, $t_p = 183\mu\text{s}$, $f = 261\text{Hz}$, dla pułapki E5 : $U_R = -4\text{V}$, $T = 316\text{K}$, $t_p = 20\mu\text{s}$, $f = 25.2\text{Hz}$.

Koncentracje głębokich poziomów E1 oraz E5 są około 10^2 razy mniejsze od koncentracji płytkiej domieszki i wynoszą około $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i nieznacznie maleją w funkcji odległości od powierzchni.

Koncentracja głębokiej domieszki E2 zaznaczona na rys.8.4 kolorem zielonym w obszarze bliskim powierzchni wynosi około $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i wolno maleje w funkcji odległości od powierzchni.

Zdecydowanie inny profil rozkładu koncentracji występuje dla pułapki E3. Koncentracja tej pułapki rośnie w funkcji odległości od powierzchni. W obszarze bliskim powierzchni wynosi $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ natomiast na głębokości około $1.7 \mu\text{m}$ wynosi już około $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

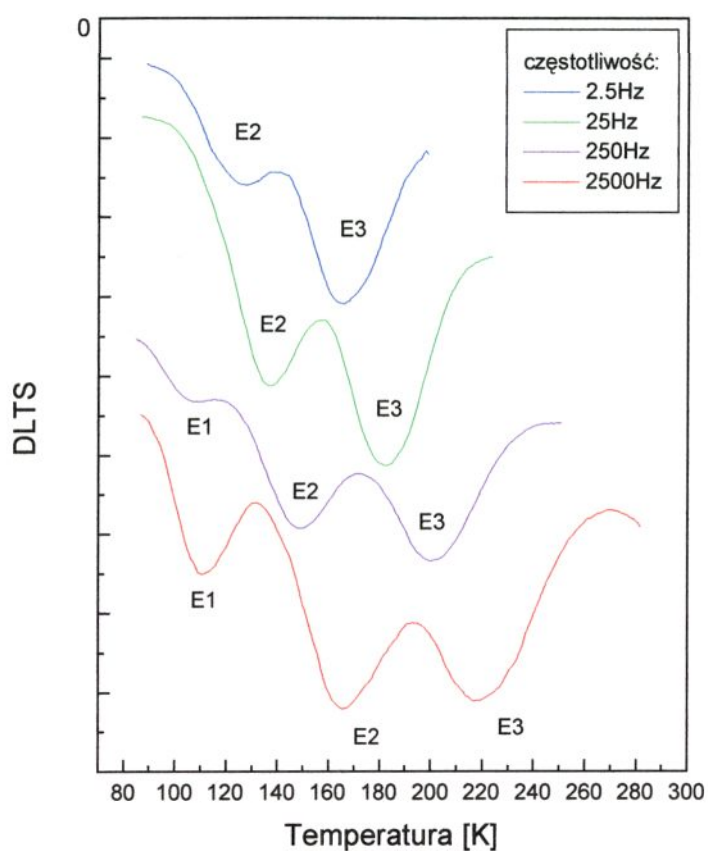
Dla pułapki E4 nie wyznaczono profilu rozkładu koncentracji. Wyznaczenie zależności koncentracji w funkcji odległości od powierzchni metodą DDLTS jest nie możliwe, ponieważ przeprowadzone badania dowodzą, że szybkość termicznej emisji e zależy od przyłożonego pola elektrycznego F (rozdział 8.2).

Analizując profile rozkładu koncentracji zmierzone dla pułapki E1, E2, E3 oraz E5 można zauważyć, że badane pułapki nie są defektami powierzchniowymi.

8.5. Energie aktywacji głębokich poziomów.

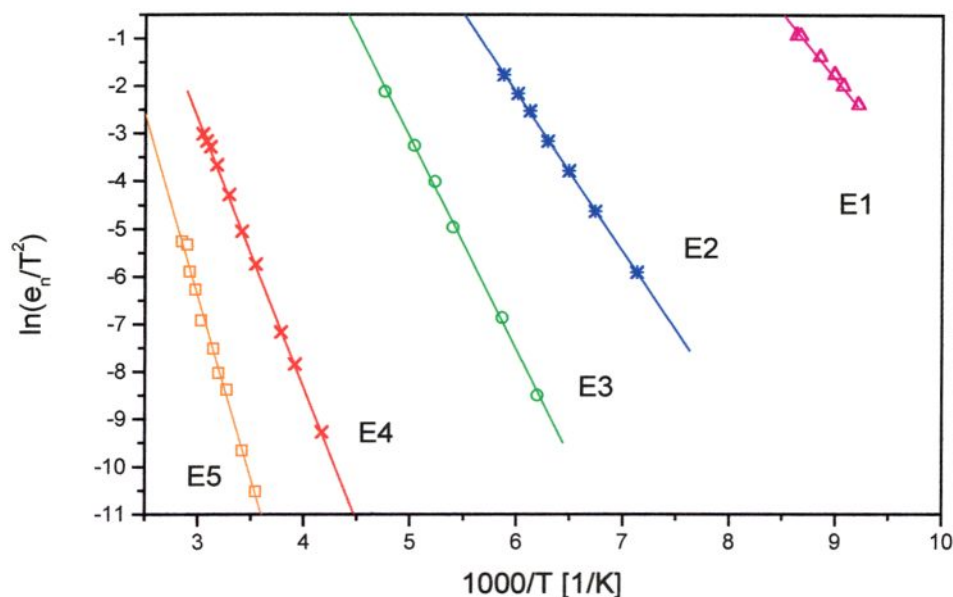
W celu określenia energii aktywacji głębokich poziomów znalezionych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ przeprowadzono badania sygnału DLTS w funkcji temperatury dla różnych częstotliwości repetycji f . Na rys.8.5.1 przedstawiono przykładowe wykresy zależności sygnału DLTS w funkcji temperatury, odpowiednio dla pułapki E2 oraz E3, wykonanych dla różnych częstotliwości repetycji f . Na wykresach można zauważyć, że minima krzywych DLTS pochodzące od obu pułapek przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości repetycji. Na osi rzędnych (sygnał DLTS) celowo nie zachowano skali pomiędzy poszczególnymi wykresami.

Podobnie zachowują się również pozostałe minima sygnału DLTS pochodzące od pułapek E1, E4 i E5.



Rys.8.5.1. Zależność sygnału DLTS od temperatury. Pomiary wykonano dla różnych częstotliwości oznaczonych na rysunku.

Na podstawie pomiarów krzywych DLTS w funkcji temperatury wykonanych odpowiednio dla wszystkich pułapek E1, E2, E3, E4 i E5 sporządzono wykres Arrheniusa (rys.8.5.2). Na jego podstawie określono energię aktywacji oraz "pozorny" przekrój czynny na pułapkowanie σ_{arh} każdego z wymienionych poziomów pułapkowych. Sposób wyznaczania energii i "pozornego" przekroju czynnego σ_{arh} zostały przedstawione rozdziale 6.1.



Rys 8.5.2. Wykres Arrheniusa sporządzony dla pięciu pułapek wykrytych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.2$) domieszkowanym indem.

Aproksymując punkty pomiarowe prostymi bazowano na metodzie regresji liniowej. Punkty pomiarowe oraz ich aproksymację na rys. 8.5.2 dla pułapki E1 zaznaczono kolorem różowym, dla pułapki E2 kolorem niebieskim, dla pułapki E3 kolorem zielonym, dla E5 kolorem żółtym. Punkty pomiarowe pułapki E4, przedstawione na wykresie Arrheniusa (rys.8.5.2) kolorem czerwonym, zostały zmierzone w polu elektrycznym $F = 3.12 \times 10^4 \text{ V/cm}$. (wartość szybkości termicznej emisji e dla pułapki E4 zależy od przyłożonego pola elektrycznego - rozdział 8.2).

Wyznaczone energie aktywacji i "pozorne" przekroje czynne zamieszczono w tabeli 8.5.1.

Błąd z jakim zostały wyznaczone energie aktywacji oszacowano na około 0.02 eV .

tabela 8.5.1.

Poziom	Energia aktywacji E_a [eV]	"Pozorny" przekrój czynny σ_{arh} [cm ²]
E1	0.23	2.5×10^{-11}
E2**	0.28	3.8×10^{-14}
E3**	0.38	3.2×10^{-13}
E4*	0.48	4.5×10^{-15}
E5	0.65	4.2×10^{-14}

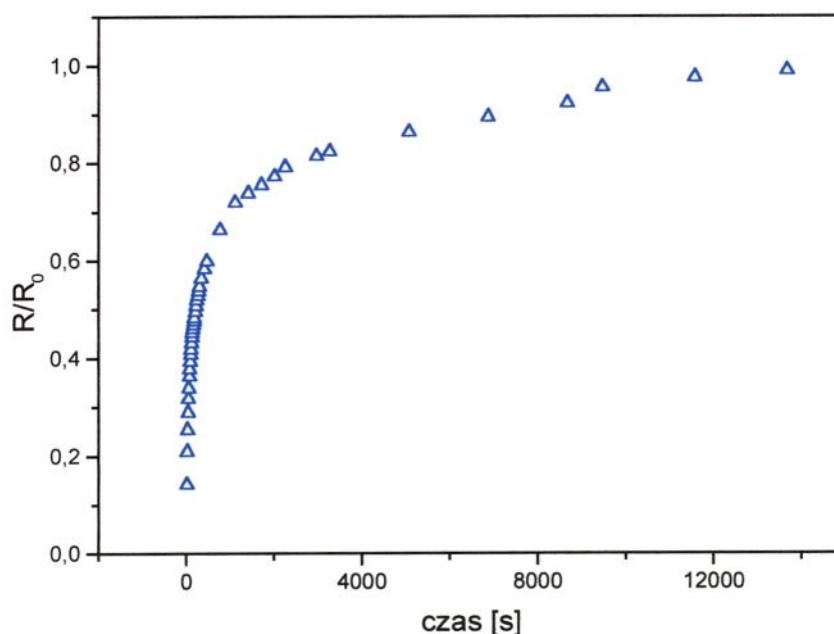
* Punkty pomiarowe pułapki E4 przedstawione na wykresie Arrheniusa (rys.8.5.2) kolorem czerwonym zostały zmierzone w polu elektrycznym $F = 3.12 \times 10^4 \text{ V/cm}$.

** Przekroje czynne pułapek E2 i E3 zależą od temperatury (rozdział 8.3)

9. Badanie efektu PPC (trwałego fotoprzewodnictwa).

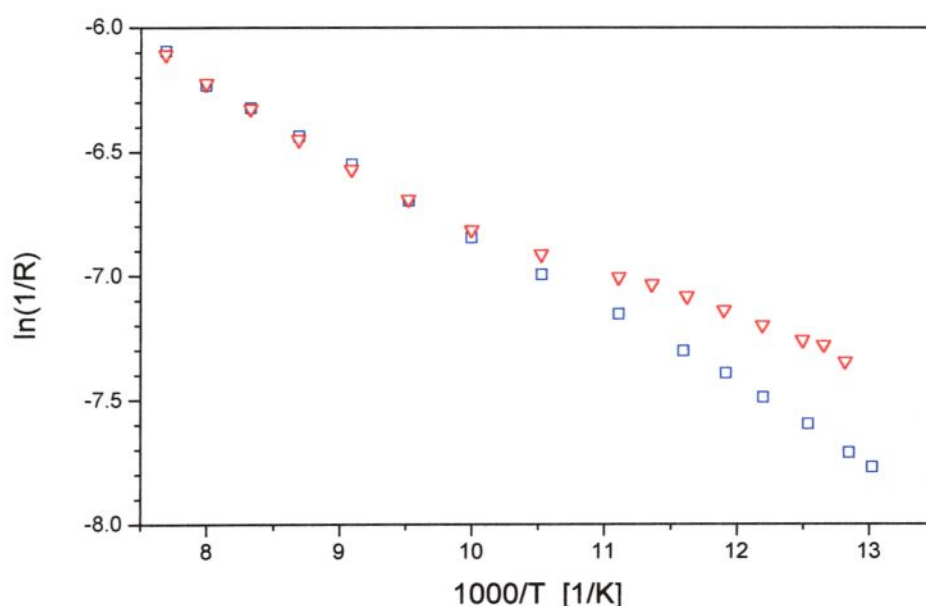
Dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ przeprowadzono badania występowania efektu PPC (persistent photoconductivity). Efekt PPC został opisany w rozdziale 4.3.

Aby określić, czy występuje efekt PPC zmierzono zależność przebiegu zmian wartości rezystancji materiału w funkcji czasu. Umieszczono badaną próbkę $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w ciekłym azocie. Oświetlano próbkę przez kilka minut lampą halogenową, a następnie wyłączono źródło światła. Zaobserwowano, że oświetlana próbka ma większe przewodnictwo w temperaturze ciekłego azotu niż próbka nieoświetlona. Następnie zmierzono rezystancję próbki (po wyłączeniu oświetlenia) i zauważono powolny jej wzrost do wartości rezystancji ciemnej R_0 (rezystancji nieoświetlonego materiału). Na rys.9.1 przedstawiono przebieg zmian wartości rezystancji materiału w funkcji upływającego czasu od chwili wyłączenia lampy oświetlającej próbkę.



Rys 9.1. Przebieg zmian rezystancji próbki, po wyłączeniu oświetlenia, w funkcji czasu. Pomiary przeprowadzono w ciekłym azocie.

W celu określenia zakresu temperatur, w którym występuje efekt PPC wykonano pomiary rezystancji próbki w funkcji temperatury i przedstawiono je na rys.9.2. Pomiary przeprowadzono w następujący sposób: wolno schłodzono próbkę do temperatury ciekłego azotu w ciemności (niebieskie kwadraty na rys. 9.2), następnie oświetlono próbkę (w temperaturze $T=77\text{K}$) przez kilka minut lampą halogenową i bardzo wolno grzano w ciemności, jednocześnie mierząc rezystancję próbki oraz jej temperaturę (czerwone trójkąty na rys.9.2).



Rys.9.2. Zależność zmian rezystancji materiału $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanego indem w funkcji temperatury. Niebieskimi kwadratami zaznaczono dane zmierzone podczas powolnego chłodzenia próbki, czerwonymi trójkątami - zmierzone dane podczas grzania próbki po jej wcześniejszym krótkotrwałym oświetleniu.

Obie krzywe pokrywają się dla temperatur wyższych niż 100 K. Natomiast w niższych temperaturach wyraźnie różnią się od siebie.

IV. Interpretacja wyników pomiarów.

10. Analiza właściwości głębokich poziomów w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$.

W mierzonych próbkach $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ domieszkowanych indem zaobserwowano pięć elektronowych głębokich poziomów i scharakteryzowano je na podstawie pomiarów dokonanych metodą DLTS. Analizując poszczególne wyniki zebrano i usystematyzowano informacje o wszystkich zmierzonych głębokich poziomach obecnych w badanych próbkach $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$.

10.1. Poziom E1.

Poziomem o najniższej energii aktywacji jest poziom E1. Jego energia aktywacji, wyznaczona na podstawie wykresu Arrheniusa, wynosi 0.23 eV, natomiast przekrój czynny $\sigma_{arh} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$.

Koncentracja pułapki, odpowiedzialnej za istnienie poziomu E1 jest niższa od koncentracji pozostałych zmierzonych pułapek. Koncentracja omawianej pułapki wynosi około $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ i nieznacznie maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni (rys.8.4).

Amplituda sygnału DLTS pochodzącego od pułapki E1 wzrasta wraz z wydłużeniem się czasu trwania sygnału zapętlającego, aż do nasycenia. Nasycenie amplitudy następuje dla czasu około $4\mu\text{s}$. A więc głęboki poziom E1, jest już prawie całkowicie obsadzony przy czasie trwania sygnału

zapełniającego dłuższego niż $4\mu\text{s}$ (rys. 8.3.2). Pułapka ta zapełnia się najszybciej ze wszystkich badanych pułapek.

Pomiary maksimum amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu trwania sygnału zapełniającego t_P , podobnie jak pozostałe pomiary dotyczące badania głębokiego poziomu E1 przeprowadzono w niskich temperaturach w w obszarze temperatur, dla których następują szybkie zmiany stacjonarnej pojemności złącza i dlatego otrzymane wartości energii oraz przekroju czynnego należy traktować jako szacunkowe.

Dla głębokiego poziomu E1 przeprowadzone badania nie pozwoliły w sposób jednoznaczny wyznaczyć ani termicznej energii aktywacji E_b , ani wysokotemperaturowego przekroju czynnego σ_∞ .

10.2. Poziom E2.

Na podstawie wykresu Arrheniusa (rys.8.5.2) dla głębokiego poziomu E2 wyznaczono energię aktywacji równą 0.28 eV i przekrój czynny na pułapkowanie $\sigma_{arh} = 3.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$.

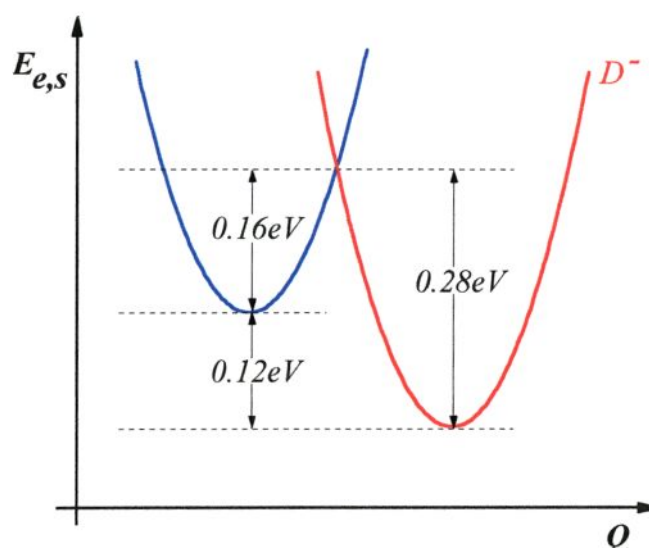
Koncentracja pułapki E2 wolno maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. W obszarze bliskim powierzchni wartość koncentracji N_T wynosi około $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (rys.8.4, kolor zielony).

Amplituda sygnału pochodzącego od pułapki E2 wzrasta powoli, aż do do nasycenia, wraz ze wzrostem czasu trwania sygnału zapełniającego (rys 8.3.2). Następuje to jednak w szerokim zakresie czasów zapełnienia. Pułapka jest już prawie całkowicie zapełniona (obsadzona) dla czasów większych od $250 \mu\text{s}$. Pułapka E2 zapełnia się dużo wolniej niż pułapka E1 oraz E3.

Analiza przeprowadzonych pomiarów maksimum amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu trwania sygnału zapełniającego t_p pozwoliła na wyznaczenie wartości przekroju czynnego dla różnych temperatur. Przekrój czynny na wychwyt elektronów, zależy eksponencjalnie od temperatury, co może świadczyć o silnym oddziaływaniu pomiędzy defektem odpowiedzialnym za dany poziom pułpkowy, w tym przypadku E2, a otaczającą ten defekt siecią krystaliczną [15].

Wyznaczona energetyczna bariera na pułpkowanie (rys.8.3.4) wynosi $E_b=0.16$ eV, natomiast wysokotemperaturowy przekrój czynny dla tej pułpki równa się $\sigma_\infty = 1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ i jest on porównywalny z przekrojem czynnym wyznaczonym na podstawie wykresu Arrheniusa.

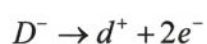
Ponieważ dla głębokiego poziomu E2 szybkość emisji elektronów nie zależy od natężenia pola elektrycznego, można założyć, że w stanie obsadzonym przez elektron pułapka jest naładowana, natomiast po jego emisji stanie się neutralna. Proponowany diagram konfiguracyjny dla pułpki E2 zamieszczono na rys. 10.2.1.



Rys.10.2.1. Proponowany diagram konfiguracyjny dla pułapki E2. Linia niebieska oznacza energię całkowitą pułapki, kiedy elektron znajduje się w paśmie przewodnictwa, natomiast linią czerwoną oznaczono energię całkowitą, kiedy elektron znajduje się na głębokim poziomie.

W stanie podstawowym pułapka wypełniona jest elektronem (czerwona parabola na rys.10.2.1). Emisja elektronu (lub dwóch elektronów) ze stanu podstawowego możliwa jest dopiero po pokonaniu przez elektron bariery równej energii aktywacji $E_a = 0.28 \text{ eV}$ (wartość tą wyznaczono z wykresu Arrheniusa).

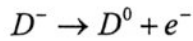
Jeżeli pułapka jest stanem DX to emisja elektronu ze stanu podstawowego przebiega według reakcji:



Temu stanowi ładunkowemu towarzyszy silna relaksacja sieci i nowe położenie paraboli ilustrującej całkowitą energię pułapki oraz otaczającej sieci (niebieska parabola na rys.10.2.1). Po wzbudzeniu defekt nie może powrócić do stanu podstawowego na skutek obecności bariery energetycznej na

pułapkowanie $E_b=0.16$ eV. Dopiero po jej pokonaniu możliwy jest powrót defektu do stanu podstawowego.

Jeżeli głęboki poziom E2 nie jest stanem DX i jest stanem jednoładunkowym wtedy prawdopodobny jest proces :



10.3. Poziom E3

Głęboki poziom E3 jest poziomem o energii aktywacji (wyznaczonej na podstawie wykresu Arrheniusa rys.8.5.2) wynoszącej 0.38eV i przekroju czynnym na pułapkowanie $\sigma_{arh} = 3.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$.

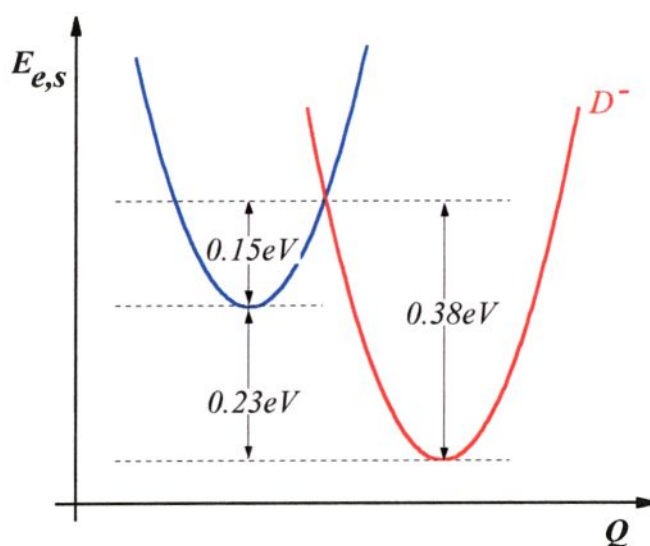
Koncentracja pułapki, odpowiedzialnej za istnienie poziomu E3 wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem odległości od powierzchni, od wartości $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ w warstwie przypowierzchniowej, do około $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ na głębokości około 1.7 μm (rys.8.4 kolor czerwony).

Dla pułapki E3, wartość amplitudy sygnału DLTS wzrasta aż do osiągnięcia wartości nasycenia wraz ze wzrostem długości czasu t_p . Pełne nasycenie następuje dla czasu dłuższego niż 10 μs , a więc dla takich czasów pułapka ta jest już prawie całkowicie obsadzona (rys.8.3.3).

Badając maksimum amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu trwania sygnału zapełniającego t_p , dla różnych temperatur, zauważono, że przekrój czynny na pułapkowanie zależy eksponencjalnie od temperatury. Świadczy to prawdopodobnie o silnym oddziaływaniu pomiędzy defektem E3 a otaczającą ten defekt siecią krystaliczną. Podobny efekt występował dla poziomu E2.

Wyznaczona energia termicznej aktywacji dla pułapki E3 (rys.8.3.5) wynosi $E_b=0.15$ eV, natomiast wysokotemperaturowy przekrój czynny dla tej pułapki równa się $\sigma_\infty = 9.84 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ i jest on porównywalny z przekrojem wyznaczonym z wykresu Arrheniusa.

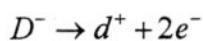
Ponieważ dla głębokiego poziomu E3, podobnie jak dla głębokiego poziomu E2 szybkość termicznej emisji elektronów nie zależy od natężenia pola elektrycznego, więc można założyć, że w stanie obsadzonym przez elektron pułapka jest naładowana, natomiast po jego emisji stanie się neutralna. Proponowany diagram konfiguracyjny dla pułapki E3 zamieszczono na rys. 10.2.2.



Rys.10.2.2. Proponowany diagram konfiguracyjny dla pułapki E3. Linia niebieska oznacza energię całkowitą pułapki, kiedy elektron znajduje się w paśmie przewodnictwa, natomiast linią czerwoną oznaczono energię całkowitą, kiedy elektron znajduje się na głębokim poziomie.

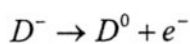
Emisja elektronu (lub dwóch elektronów) ze stanu podstawowego możliwa jest dopiero po pokonaniu przez elektron bariery równej $E_a = 0.38 \text{ eV}$ (wartość tą wyznaczono z wykresu Arrheniusa). Odpowiada to przejściu pułapki w stan wzbudzony. Natomiast powrót elektronu do stanu podstawowego jest możliwy dopiero po pokonaniu bariery energetycznej na pułapkowanie $E_b = 0.15 \text{ eV}$.

Podobnie jak dla pułapki E2 możliwe są dwie sytuacje. Załóżmy że opisywana pułapka E3 jest centrum DX, wtedy emisja elektronu ze stanu podstawowego odpowiada następującemu procesowi:



Temu stanowi ładunkowemu towarzyszy silna relaksacja sieci i nowe położenie paraboli ilustrującej całkowitą energię pułapki oraz otaczającej sieci (niebieska parabola na rys.10.2.2). Po wzbudzeniu defekt nie może powrócić do stanu podstawowego na skutek obecności bariery energetycznej na pułapkowanie $E_b = 0.16 \text{ eV}$. Dopiero po jej pokonaniu możliwy jest powrót defektu do stanu podstawowego.

Jeżeli natomiast głęboki poziom E3 nie jest stanem DX i jest stanem jednoładunkowym wtedy prawdopodobny jest proces :



10.4. Poziom E4.

Głęboki poziom E4 jest poziomem o energii aktywacji wynoszącej 0.48eV i przekroju czynnym na pułapkowanie $\sigma_{arh} = 5.8 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ (punkty pomiarowe pułapki E4, przedstawione na wykresie Arrheniusa (rys.8.5.2) zostały zmierzone w polu elektrycznym $F = 3.12 \times 10^4 \text{ V/cm.}$)

Przeprowadzone pomiary zależności szybkości emisji nośników od wartości przyłożonego pola elektrycznego wykazują wzrost tej szybkości wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego. Eksponencjalny charakter wzrostu szybkości emisji sugeruje, że mechanizmem, który je powoduje jest efekt Frankel'a-Poole'a. Jednakże otrzymana wartość stałej Frankel'a-Poole'a a (rys. 8.2.2) wynosi $4.4 \times 10^{-4} ((eV)^2 \text{ cm/V})^{1/2}$ i jest ona prawie dwukrotnie większa od obliczonej teoretycznie dla CdMnTe (rozdział 8.2.).

Energia aktywacji w zerowym polu elektrycznym dla pułapki odpowiedzialnej za poziom E4 wynosi $E_{T4'} = 0.56 \text{ eV}$ (tabela 8.2).

Charakter wzrostu szybkości emisji w funkcji natężenia pola dla pułapki E4 wskazuje na udział potencjału kulombowskiego w oddziaływaniu elektronu z pułapką.

Wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji nośników świadczy o jej donoropodobnym charakterze.

10.5. Poziom E5.

Głębokim poziomem o największej zmierzonej energii aktywacji jest poziom E5. Jego energia $E_a = 0.65$ eV oraz przekrój czynny $\sigma_{arh} = 4.2 \times 10^{-14}$ cm² zostały wyznaczone na podstawie wykresu Arrheniusa (rys. 8.5.2, tabela 8.5.1))

Profil koncentracji N_T głębokiego poziomu E5 został przedstawiony na rys.8.4. Zaznaczono go kolorem niebieskim. Jak można zauważyć koncentracja N_T tego poziomu bardzo wolno maleje wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. W obszarze przypowierzchniowym wartość koncentracji wynosi około 1.3×10^{13} cm⁻³.

Przeprowadzone badania dla tego głębokiego poziomu nie wykazały zależności szybkości termicznej emisji od przyłożonego pola elektrycznego.

Grzanie próbki w temperaturze powyżej 340K powodowało powolne zmniejszanie się amplitudy sygnału DLTS pochodzącego od pułapki E5, następował stopniowy zanik defektu. Uniemożliwiło to przeprowadzenie badań nad zależnością przekroju czynnego od temperatury.

11. Dyskusja otrzymanych wyników .

11.1. Efekt PPC oraz centra metastabilne.

Wprowadzenie indu do CdTe jest źródłem powstania w tym materiale centrów DX [60,63,81]. W przypadku gdy CdTe typu n jest domieszkowany indem, centra DX zaobserwowano przykładając ciśnienie hydrostatyczne do materiału. Centra DX widoczne są także w związkach skomponowanych na bazie CdTe poprzez dodanie manganu, magnezu lub cynku (na przykład w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$). Zwiększenie ciśnienia hydrostatycznego, podobnie jak zwiększenie zawartości manganu, cynku czy magnezu w związku powoduje poszerzenie przerwy energetycznej. W CdTe:In w normalnych warunkach (bez przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego) stan DX jest stanem rezonansowym w paśmie przewodnictwa. Jego energia wiązania obliczona teoretycznie wynosi -0.04 eV [60,81], doświadczalnie natomiast wyznaczono, że energia ta wynosi -0.125 eV powyżej dna pasma przewodnictwa [94,93]. Poszerzenie przerwy energetycznej powoduje wzrost energii wiązania centrum DX.

Obecność efektu PPC w półprzewodnikach może dowodzić występowania w nich defektów metastabilnych.

Badania potwierdzające występowanie efektu PPC w materiale $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem zaobserwowano i opublikowano w [56]. W pracy [56] zauważono, że efekt PPC występuje w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ o składach większych niż $x=0.07$. Jednak w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ o składach wyższych niż $x=0.12$ efekt PPC nie był wcześniej badany.

Efekt trwałego fotoprzewodnictwa występuje także w materiałach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanych galem. W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ o składzie $x=0.03$ zauważono występowanie silnego efektu PPC w temperaturach

poniżej 100K-150K [59,45]. W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} : \text{Ga}$ o składach $x=0.01$ oraz $x=0.05$ efekt trwałego fotoprzewodnictwa można zauważyć poniżej 115K [70].

W badanym materiale $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ o składzie $x=0.2$ również występuje efekt PPC. Na rys.9.1. przedstawiono wyniki badań potwierdzających obecność trwałego fotoprzewodnictwa w temperaturze ciekłego azotu. Sprawdzono również, że efekt ten przestaje być widoczny w temperaturach wyższych niż 100 K (rys.9.2).

Badany półprzewodnik $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ jest związkiem potrójnym utworzonym na bazie CdTe. Posiada on znaczny procent manganu (20%), co powoduje duże poszerzenie przerwy energetycznej w stosunku do CdTe. Przerwa energetyczna w temperaturze pokojowej wynosi 1.79 eV, a w temperaturze 80 K około 1.89 eV (obliczoną według zależności (4.1.1) i (4.1.2)). W $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ występuje efekt PPC. Dlatego można wnioskować, że w badanym materiale również występuje pułapka o własnościach charakterystycznych dla centrum DX.

Defekt metastabilny, a w szczególności centrum DX jest sprzężony z otaczającą go siecią, co może wyrażać się przekrojem czynnym zależnym od temperatury i obecnością bariery energetycznej na wychwyt.

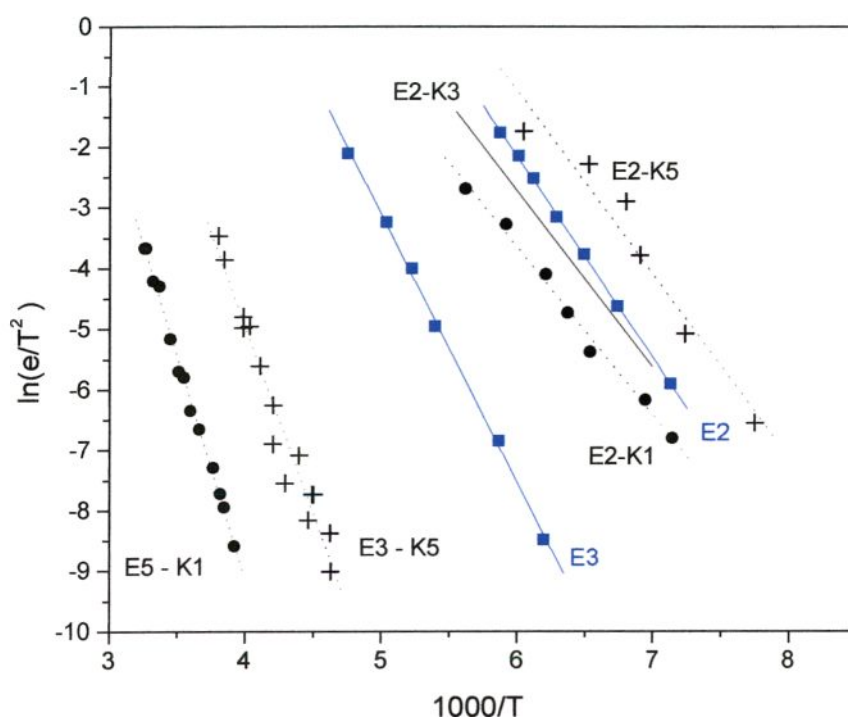
Z pięciu zaobserwowanych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} : \text{In}$ (o składzie $x=0.2$) pułapek tylko dwie spełniają powyższe warunki: pułapka E2 oraz pułapka E3. Parametry obu tych pułapek przedstawiono w tabeli 11.1.1. Pułapki E2 oraz E3 są pułapkami metastabilnymi.

Tabela 11.1.1.

	E_a [eV]	E_b [eV]	σ_n [cm]	t_{pmax} [μs]
E2	0.28	0.16	$1.3 \times 10^{-13} \times \exp(-0.16/kT)$	250
E3	0.36	0.15	$9.8 \times 10^{-13} \times \exp(-0.15/kT)$	10

Stany metastabilne zostały zaobserwowane także w $Cd_{1-x}Mn_xTe$ domieszkowanym galem. W tabeli 4.3.3. zostały zebrane, na podstawie literatury, energie aktywacji oraz bariery energetyczne na pułapkowanie występujących w materiale $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ stanów metastabilnych.

Wykresy Arrheniusa pułapek metastabilnych występujących $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ zamieszczono na rys.11.1.1. Przedstawiono tam wykresy Arrheniusa stanów metastabilnych występujących w $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ (kolor czarny) oraz stanów metastabilnych w $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$ opisywanych w tej pracy (kolor niebieski).



Rys.11.1.1 Stany metastabilne występujące w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Wykres sporządzono na podstawie literatury [72,71,75,45]. Wyniki autorki dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ przedstawiono kolorem niebieskim. Oznaczenia pułapek są takie same jak w tabeli 11.1.1. oraz w tabeli 4.3.3.

Porównując stany metastabilne występujące w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem oraz indem (tabela 11.1.1. oraz tabela 4.3.3.) można zauważyć, że pułapki oznaczone symbolem E2 mają zbliżone energie aktywacji oraz wysokości bariery energetycznej na pułapkowanie. Na wykresie Arrheniusa - rys. 11.1.1. można zauważyć, że wszystkie pułapki E2 występują w podobnym zakresie temperatur.

Jeżeli jednak założymy, że pułapka E2 występująca w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.2$) domieszkowanym indem jest związana z indem - jest centrum DX, to porównywanie jej z centrum DX utworzonym przez gal w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ o

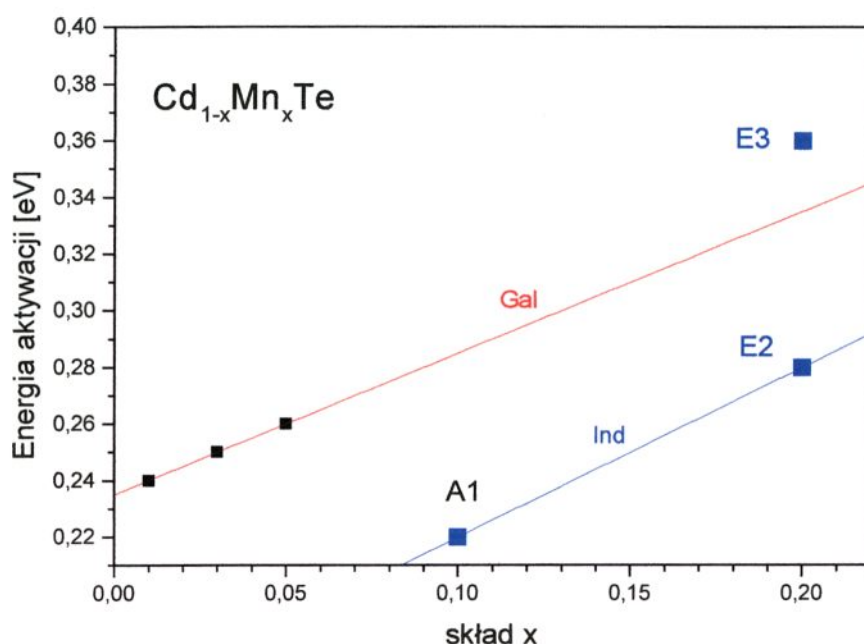
składzie $x \neq 0.2$ jest bezcelowe, gdyż obie te domieszki tworzą różne centra DX. Podobnie jest z pułapką E3.

Udowodnienie, który ze stanów metastabilnych E2, czy E3 zaobserwowanych w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ jest centrum DX, na tym etapie badań jest trudne. Można jedynie rozpatrzyć argumenty i przesłanki "przemawiające" za tym, że pułapka E2 lub E3 jest centrum DX.

- *Argumenty przemawiające za tym, że pułapka E2 jest centrum DX.*

Stwierdzono że stan metastabilny E2 silnie oddziałuje z otaczającą go siecią, (co wyraża się także poprzez stosunkowo długi czas zapełnienia - tabela 11.1.1), przekrój czynny jest zależny od temperatury, oraz istnieje bariera energetyczna na pułapkowanie (o energii równej 0.16 eV). Profil rozkładu koncentracji pułapki E2 w funkcji odległości od powierzchni zmienia się nieznacznie.

Pułapkę E2 porównano z innymi pułapkami, co do których można przypuszczać że są centrami DX - patrz rys 11.1.2.



Rys.11.1.2. Energie aktywacji wybranych stanów metastabilnych występujących w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w funkcji składu x (opis w tekście).

Na rys.11.1.2. zamieszczono energie aktywacji wybranych stanów metastabilnych występujących w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w funkcji składu x. Czarnymi kwadratami zaznaczono na podstawie literatury [70] energie aktywacji pułapek - prawdopodobnych centrów DX występujących w materiale $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem. Punkty te aproksymowano prostą (kolor czerwony) o równaniu (4.3.1) przedstawionym w rozdziale 4.3. Natomiast niebieskimi kwadratami zaznaczono stany metastabilne w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem. Pułapki E2 oraz E3 zaznaczone na rys. 11.1.2 kolorem niebieskim zostały zmierzone w badanym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ o składzie $x=0.2$. Natomiast stan metastabilny A1 o energii aktywacji 0.22 eV występuje w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ o składzie $x=0.1$ [79], punkt ten również został naniesiony na rys.11.1.2.

W pracy [60] obliczono, że w CdTe centra DX związane z galem mają wyższe energie niż centra DX związane z indem. Można przypuszczać,

że centra DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zachowują się podobnie. Ponieważ centra DX związane z galem w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ o składzie $x=0.2$ jeszcze nie były badane doświadczalnie, wyliczono energię aktywacji hipotetycznego centrum DX związanego z galem w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ dla składu $x=0.2$, korzystając z równania (4.3.1), wynosi ona około 0.34 eV. Porównując otrzymaną wartość energii aktywacji hipotetycznego centrum DX związanego z galem z wartościami energii aktywacji stanu metastabilnego E2 oraz E3 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ dla składu $x=0.2$ (tabela 11.1.1), można zauważyć że pułapka E2 ma niższą energię niż centrum DX związane z galem. Jest więc bardziej prawdopodobnym stanem DX związanym z indem niż pułapka E3.

Przez punkty E2 oraz A1 zaznaczone na rys. 11.1.2 przeprowadzono prostą (w kolorze niebieskim) o równaniu:

$$y = 0.16 + 0.6x$$

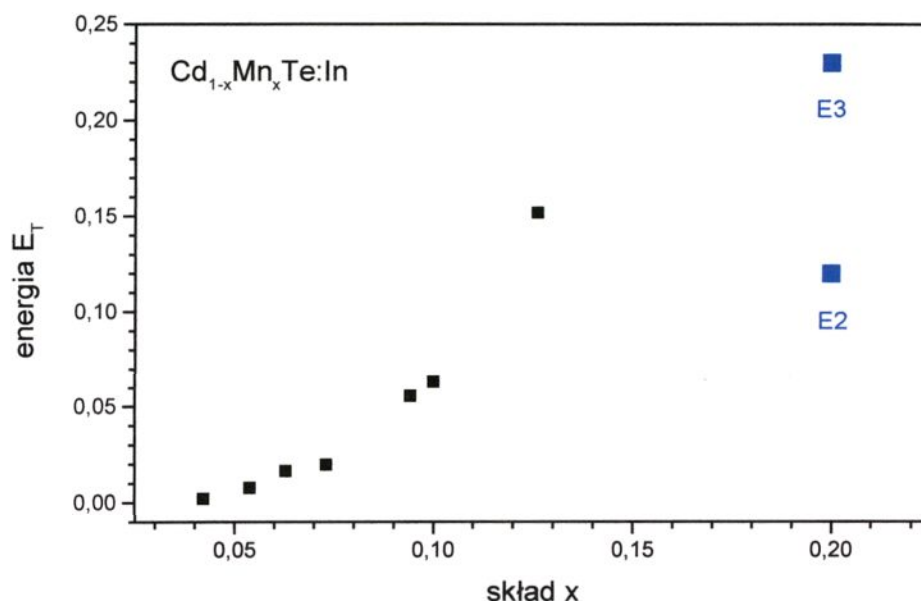
Prosta ta przechodzi przez dwa punkty łączące stany metastabilne w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$. Prawdopodobne jest, że są to właśnie centra DX, ale jest jednak stanowczo za mało punktów eksperymentalnych aby można przeprowadzać głębszą analizę.

- *Argumenty przemawiające za tym, że pułapka E3 jest centrum DX.*

Wykazano, że pułapka E3 ma przekrój czynny zależny od temperatury, oraz barierę energetyczną na pułapkowanie (o energii równej 0.15 eV - tabela 11.1.1).

Pułapkę E3 porównano z innymi defektami metastabilnymi opisywanymi w literaturze. Występowanie defektów metastabilnych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem zaprezentowano w pracy [56]. Dla $x=0.2$ badania nie zostały do tej pory opublikowane (poza wynikami przedstawionymi w tej pracy

i częściowo opublikowanymi w [78]). W pracy [56] zamieszczono energie centrów DX w funkcji składu x w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ otrzymane na podstawie badań transportowych.

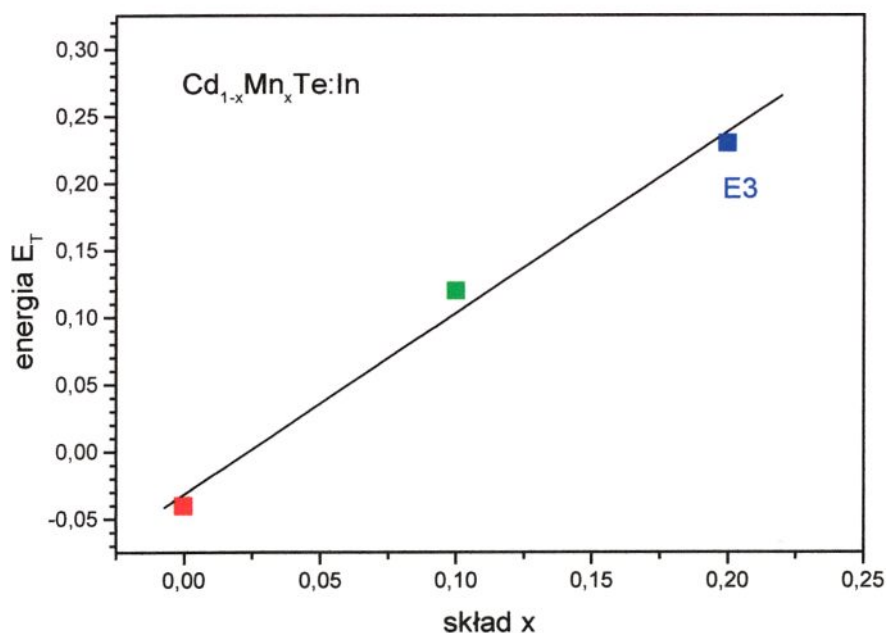


Rys.11.1.1. Zależność energii wiązania centrów DX w funkcji składu x w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$. Czarnymi punktami oznaczono energie centrów opublikowanych w pracy [56], niebieskimi punktami wyznaczone przez autorkę energie E_T pułapek metastabilnych E2 oraz E3.

Na rys.11.1.1. czarnymi punktami zaznaczono energie centrum DX zbadane w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ i opublikowane w pracy [56], niebieskimi punktami zaznaczono pułapki metastabilne zmierzone w $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te:In}$ i opisane w niniejszej pracy doktorskiej. Energie centrów DX (czarne punkty) zostały wyznaczone metodami transportowymi [56], natomiast energie pułapek metastabilnych E2 oraz E3 metodą DLTS (niebieskie punkty). Korelacja pomiędzy przedstawionymi na rys.11.1.1 energiami jest trudna do określenia. Porównując jednak wartości energii przedstawione na rys. 11.1.1. wydaje się

że bardziej prawdopodobne jest, aby centrum DX była pułapka E3, ponieważ ma większą energię niż pułapka E2. A według obliczeń C.H.Park'a i D.J.Chadi'ego w [60] energia centrum DX powinna wzrastać wraz ze wzrostem przerwy energetycznej.

Na rys. 11.1.2 przedstawiono wybrane energie wiązania pułapek występujących w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$. Pułapkę E3 spróbowano również porównać z innymi pułapkami - prawdopodobnymi centrami DX. Czerwony punkt reprezentuje energię wiązania centrum DX obliczoną przez C.H.Park'a oraz D.J. Chadi'ego metodą pseudopotencjału z pierwszych zasad w pracy [60,81]. Dla $\text{CdTe}:\text{In}$ wynosi ona -0.04eV . Energię pułapki metastabilnej - prawdopodobnego centrum DX występującego w $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ zaznaczono kolorem zielonym [79]. Natomiast kolorem niebieskim zaznaczono na rys.11.1.2 pułapkę obecną w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$.



Rys.11.1.2. Energie wybranych pułapek występujące w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ oraz $\text{CdTe}:\text{In}$ w funkcji składu (opis w tekście).

Energie pułapek aproksymowano linią prostą. Stosując metodę najmniejszych kwadratów wyznaczono równanie opisujące tę prostą:

$$y = 1.35x - 0.03$$

Być może wszystkie te pułapki łączy wspólne pochodzenie związane z domieszką indu w materiale. Na prostej (rys.11.1.2) jest jednak zbyt mało punktów, aby można było przeprowadzić głębszą analizę. Nie można także wykluczyć, że wybrane punkty leżą przypadkowo na jednej prostej i nic je ze sobą nie łączy.

- *Argumenty przemawiające za tym, że pułapka E3 nie jest centrum DX.*

Analizując profil rozkładu koncentracji pułapki E3 można zauważyć, że koncentracja tej pułapki wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. Gdyby opisywany stan metastabilny był centrum DX, jego pochodzenie związane byłoby z domieszką indu obecną w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Koncentracja indu w badanej próbce jest stała, (można to zauważyć na wykresie 7.3.2 przedstawiającym charakterystyki pojemnościowo-napięciowe złącza), więc koncentracja defektu związanego z domieszką indu nie powinna zmniejszać się przy powierzchni próbki.

Czas zapełnienia t_{pmax} , potrzebny do prawie całkowitego obsadzenia pułapki E3 przez elektrony, nie jest zbyt długi, wynosi około $10\mu\text{s}$. Długość czasu zapełnienia nie jest jednak jednoznacznym kryterium obecności centrów DX, gdyż w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ były już obserwowane stany metastabilne - prawdopodobnie centra DX, dla których czas zapełnienia t_{pmax} , potrzebny do prawie całkowitego obsadzenia pułapki był porównywalny do przedstawionego i wynosił około $20\mu\text{s} - 40\mu\text{s}$ [71].

Ze względu na obie opisywane cechy, to znaczy profil rozkładu koncentracji pułapki, oraz długość czasu zapełnienia t_{pmax} potrzebnego do prawie całkowitego obsadzenia pułapki, stan metastabilny E3 nie jest prawdopodobnie centrum DX.

Tak wyraźny spadek koncentracji pułapki E3 przy powierzchni próbki może być na przykład związany z lukami po tellurze. Przy powierzchni próbki luki zapełniane są, w wyniku dyfuzji, tellurem z powierzchni próbki, gdzie może istnieć jego nadmiar spowodowany trawieniem próbki w bromometanolu [82]. Pułapkę o podobnym rozkładzie koncentracji badano w CdTe, wyniki badań przedstawiono w pracy [36]. Autorzy publikacji [36] przypuszczają, że badany przez nich poziom E4 o energii aktywacji wynoszącej 0.33 eV, jest związany z wakansem tellurowym lub kadmem międzywęzłowym. W opisywanej pracy nie zamieszczono jednak badań dotyczących obecności bariery energetycznej na wychwyt.

- *Argumenty przemawiające za tym, że oba stany metastabilne są związane z $indem$.*

Istnieje także możliwość że oba stany metastabilne występujące w $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ są związane z domieszką indu wprowadzoną do tego materiału.

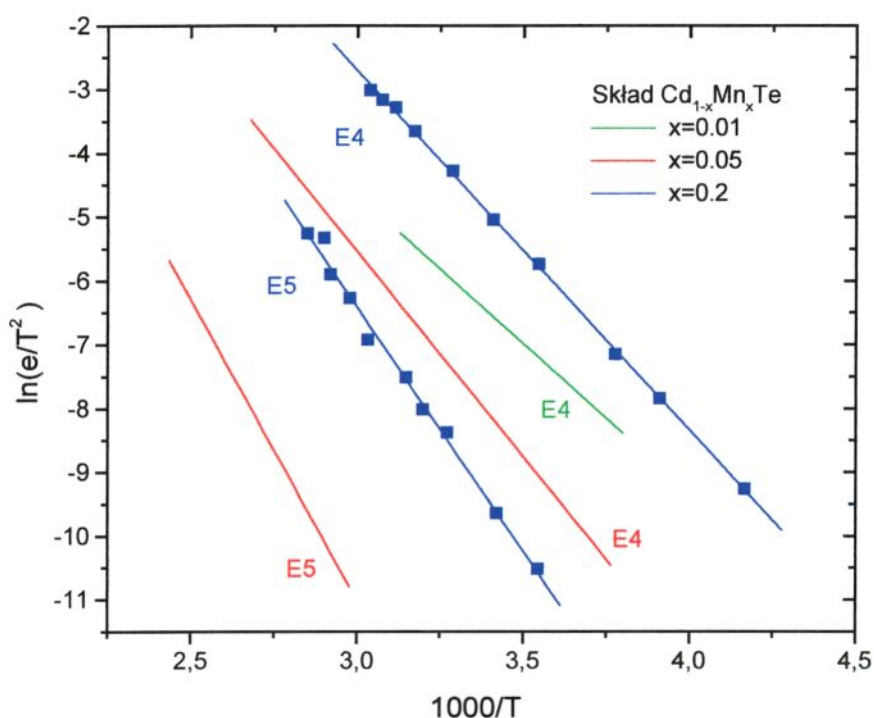
Podobnie dwa centra DX zaobserwowano także w $Cd_{1-x}Mn_xTe_{1-y}Se_y$: In dla składu $x=0.1$ i $y=0.08$ [62]. Oba stany mają różne energie aktywacji oraz bariery na wychwyt elektronu. Autorzy publikacji [62] przypuszczają, że są one związane z domieszką indu występującą w materiale.

- *Uogólnienie*

Większość przedstawionych argumentów budzi jednak pewne wątpliwości. Na tym etapie badań nie można definitywnie stwierdzić, które z badanych pułapek (E2 i E3) są lub nie są centrami DX (mimo iż nie przedstawiono argumentów przeciwko tezie, iż E2 jest centrum DX). Przeprowadzenie badań próbek $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ o różnej koncentracji indu mogłoby pomóc w okręśleniu właściwości tych pułapek.

11.2. Pułapki "wysokotemperaturowe"

Przegląd energii termicznej aktywacji pułapek występujących w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w temperaturach pokojowych i wyższych zamieszczono na rys.11.2.1. Wykres sporządzono na podstawie własnych wyników oraz literatury [71,72,75] Niebieskim kolorem zaznaczono pułapki badane w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ (opisywane w tej pracy), zielono zaznaczono pułapki występujące w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ o składzie $x=0.01$, natomiast na czerwono zaznaczono pułapki występujące w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ o składzie $x=0.05$.



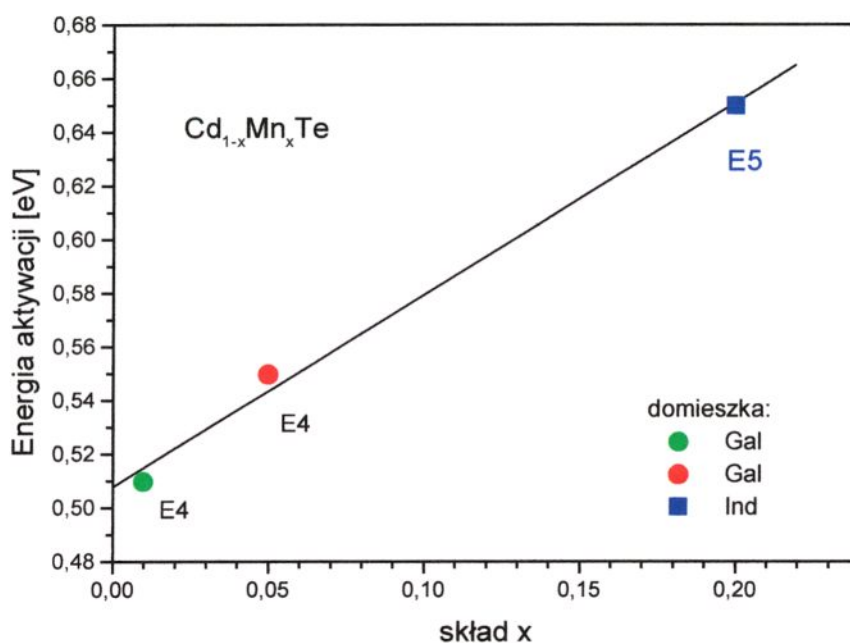
Rys.11.2.1. Zestawienie pułapek "wysokotemperaturowych" zmierzonych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem o składzie $x=0.01$ (kolor zielony) [72,75], domieszkowanym galem o składzie $x=0.05$ (kolor czerwony) [71] oraz w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem (kolor niebieski)

Wszystkie przedstawione na rys.11.2.1 zależności dla pułapek w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zarówno domieszkowanych galem, jak i indem mają porównywalny przekrój czynny wyznaczony na podstawie wykresu Arrheniusa. Jego wartość mieści się w granicach od 10^{-14} cm^2 do 10^{-15} cm^2 . Energie termicznych aktywacji pułapek obecnych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ zamieszczono w tabeli 4.2.1 oraz w tabeli 4.2.2.

Na rys.11.2.2 przedstawiono energie aktywacji wybranych pułapek występujących w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w funkcji składu molowego. Zauważono że punkty oznaczające energię pułapki E4 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ dla składu $x=0.01$ (punkt koloru zielonego), pułapki E4 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ dla składu $x=0.05$

(punkt koloru czerwonego) oraz pułapki E5 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ dla $x=0.2$ (punkt koloru niebieskiego) są położone na prostej. Punkty aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów i otrzymano następujące równanie prostej:

$$y = 0.51 + 0.72x$$



Rys.11.2.2. Zestawienie wybranych energii aktywacji pułapek "wysokotemperaturowych" w funkcji składu (opis w tekście).

Nie jest wykluczone, że takie ułożenie się punktów na wykresie 11.2.2 jest spowodowane wspólnym pochodzeniem tych wszystkich pułapek. Gdyby tak było to taki defekt musiałby być nie związany z domieszkami wprowadzonymi do materiału, a jedynie z samym materiałem $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Taka głęboka pułapka mogłaby być na przykład defektem rodzimym.

Istnieją jednak pewne wątpliwości związane z właściwościami omawianych defektów. Szybkość termicznej emisji pułapki E4

w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ dla $x=0.01$ zależy od przyłożonego pola elektrycznego (na wykresie zamieszczono wartość energii aktywacji w zerowym polu elektrycznym), natomiast nie zaobserwowano wpływu pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji pułapki E4 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ dla składu $x=0.05$ (badania przeprowadzono w słabym polu [71]). Szybkość termicznej emisji pułapki E5 również w słabym polu nie zależy od pola elektrycznego. Nie jest jednak wykluczone, że w wyższym polu elektrycznym szybkość termicznej emisji pułapki E5 zależałaby od pola.

Przyjęcie hipotezy o wspólnym pochodzeniu wymienionych pułapek wymaga jednak przeprowadzenia większej ilości badań. Przy ich obecnym stanie nie można również wykluczyć, że ułożenie się punktów na prostej na rys.11.2.2. jest przypadkowe i omawiane pułapki nie są ze sobą powiązane.

V. Podsumowanie wyników pracy.

Wszystkie pomiary opisane w niniejszej pracy były wykonywane na złączach Schottky'ego, które utworzono naparowując złoto na półprzewodnik $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ domieszkowany indem. Koncentrację płytkich donorów wyznaczono na podstawie pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych i otrzymano $N_D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \pm 0.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Złącza $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te} / \text{Au}$ badano metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej. Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 77K do 370K.

W badanych próbkach półprzewodnika $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ na podstawie wykonanych badań:

- zaobserwowano występowanie pięciu pułapek elektronowych,
- wyznaczono ich energię aktywacji oraz przekrój czynny na pułapkowanie,
- dla pułapek, których przekrój czynny był zależny od temperatury wyznaczono barierę energetyczną na wychwyt,
- określono wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji,
- oszacowano czas potrzebny do całkowitego zapełnienia pułapek elektronami,
- wyznaczono koncentracje głębokich domieszek, oraz określono jak zmienia się profil ich koncentracji w zależności od głębokości,
- stwierdzono występowanie efektu PPC (trwałego fotoprzewodnictwa).

Własności i parametry pułapek zaobserwowanych w $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ zamieszczono w tabeli 12.1.

Tabela 12.1.

Nazwa pułapki	energia aktywacji E_a [eV]	bariera energet. E_b [eV]	przekrój czynny [cm ²]	koncentra cja $N_T/N_D \times 10^{-2}$	zależność od pola
E1	0.23	-	2.5×10^{-11}	0.9	
E2	0.28	0.16	$1.3 \times 10^{-13} \times \exp(-0.16/kT)$	1.4 - 1.9	
E3	0.38	0.15	$9.8 \times 10^{-13} \times \exp(-0.15/kT)$	1.8 - 4.5	
E4	0.48* (0.56**)	-	4.5×10^{-15}		+
E5	0.65	-	4.2×10^{-14}	1.4	

*energia aktywacji w polu elektrycznym $F = 3.12 \times 10^4 \text{ V/cm}$.

**energia aktywacji w zerowym polu elektrycznym

Pułapki E2 oraz E3 są pułapkami metastabilnymi, prawdopodobnie odpowiedzialnymi za występowanie w materiale efektu PPC. Jednak jednoznaczne wskazanie, która z tych pułapek jest centrum DX na tym etapie badań jest trudne.

Dla pułapki E4 szybkość emisji nośników wzrasta wraz z wartością natężenia pola elektrycznego. Jest to pułapka donoropodobna.

Otrzymane rezultaty badań porównano z podobnymi uzyskanymi dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$, CdTe:In , oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y\text{:In}$.

Głębokie poziomy w półprzewodniku $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}:\text{In}$ nie były do tej pory badane. Literatura dotycząca opisu i charakterystyki głębokich poziomów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ jest niewielka i niepełna. Przeprowadzone badania oraz otrzymane wyniki stanowią mały "krok" w kierunku poznania istoty i właściwości głębokich domieszek w tym materiale.

Problem głębokich poziomów w półprzewodnikach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ jest niewątpliwie interesujący. Pełne zrozumienie natury głębokich poziomów w tym materiale wymaga jednak bez wątpienia dalszych badań.

Literatura.

1. D.V. Lang, *J.Appl.Phys* 45, 3023 (1974).
2. G.L.Miller, D.V.Lang, L.C.Kimerling, *Ann.Rev.Mater.Sci.*, 7, 377 (1977).
3. A.Oleś, Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993, str.132-147.
4. S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York, John Wiley and Sons, 1981,
5. T.Takebe, T.Hirata, J.Saraie, H.Matsunami, *J. Phys. Chem Solids*. 43(1),5, (1982)
6. A.Mitonneau, G.M.Martin,A.Mircea, *Electron. Lett.*,13, 666 (1977),
7. Y.Tokuda, N.Shimiru, A.Usari, *Jap. J.Appl.Phys.* 18,309 (1979),
8. L.Dobaczewski, P.Kaczor, M.Missous, A.R.Peaker, Z.R.Żytkiewicz, *Phys. Rev.Letters*, 68, 2508 (1992),
9. P.J.Dean, *Postępy Fizyki*, 36,119 (1985).
10. J.M.Langer, *Postępy Fizyki*, 39, 245 (1988).
11. D.Pons, *J.Appl.Phys.* 55, 3644 (1984),
12. G.Ferenczi, C.A.Londos, T.Pavelka, M.Somogyi, *J.Appl.Phys.* 63, 183 (1988).
13. G.Ferenczi, P.Krispin, M.Somogyi, *J.Appl.Phys.* 54, 3902 (1983)
14. H.Lefever, M.Schulz, *Appl.Phys.* 12, 45 (1977).
15. E.F.Szubert, *Doping in III - V Semiconductors*, Cambridge University Press. 1995,
16. J.Frenkel, *Phys. Rev.* ,54, 647 (1938).
17. J.L.Hartke ,*J.Appl.phys.*, 39,4871 (1968).
18. M.Martini , T.McMath, *Solid-State Electronics*, 16,129 (1973).
19. P.A.Martin , B.G.Streetman, K.Hess , *J.Appl.phys.*, 52, 7409 (1981).

20. J.Bourgoin, M.Lannoo, Point Defect in Semiconductors II. Experimental Aspects, Springer-Verlag Berlin, Heldelderg, New York, 1983
21. D. Pons , S.Makram-Ebeid, Journal de Physique, 40, 1161 (1979),
22. Landolt - Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships,, volume17, Springer-Verlag Berlin, Heldelderg, New York, 1982
23. M.Zazoui, S.L. Feng, J.C.Bourgoin, *Semicond.Sci.Technol.*, 6, 973, (1991)
24. L.Dobaczewski, J.D.Hawkins, P.Kaczor, M.Missous, I.Pool, A.R.Peaker, *ICDS 16, Materials Science Forum*, 83-87, 769 (1991).
25. J.Hennel, Podstawy elektroniki półprzewodnikowej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986, str.208-210.
26. T.Figielski, Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach, PWN, Warszawa 1980
27. W.L.Boncz-Brujewicz, S.G.Kałasznikow, Fizyka Półprzewodników, PWN, Warszawa 1985,
28. C.H.Henry , D.V.Lang , *Phys. Rev. B*, 15, 989 (1977).
29. D.V.Lang , C.H.Henry , *Phys. Rev. Letters* , 35 ,22 (1977),
30. K.Dmowski, *J.Appl.Phys.* , 74, 3936 (1993).
31. K.Dmowski, *J.Appl.Phys.* . 71, 2259 (1992).
32. R.R.Gałązka, *J. of Crystal Growth*, 72, 364 (1985).
33. J.K.Furdyna , *J.Appl.Phys.* ., 53, 7637 (1982).
34. K.Zanio, Semiconductors and Semimetals, vol.13 Cadmium Telluride, New York, Acadeemic Press Inc. (1978).
35. D.Verity, D.Shaw, F.J.Bryant, *J.Phys.C: Solid State Phys.* 15, L573 (1982)
36. M.Tomitori, S.Ishii, M.Kuriki, S.Hayakawa, *Jap. J.Appl.Phys.* 24, 1488, (1985),

37. V.Bikbaev, P.Pranaitis, S.Singh, J.Vaitkus, *phys. stat. sol.*, (a) 132, K39 (1992),
38. T.Ido, A.Heurtel, R.Triboulet, Y.Marfaing, *J.Phys. Chem. Solids*, 48, 781 (1982),
39. G.M.Khattak, C.G.Scott, *J.Phys.:Condens.Matter*, 3, 8619 (1991),
40. H.Sitter, H.Heinrich, K.Lischka, A.Lopez-Otero, *J.Appl.Phys.* 53, 4948 (1982),
41. D.J.As, L.Palmetshofer, *Journal of Crystal Growth*, 72, 246 (1985),
42. A.Zerrai, G.Marrakchi, G.Bremond, J.Y.Moisan, G.Martel, M.Gauneau, B.Lambert, P.Gravey, N.Wolffer, A.Aoudia, YMarfaing, R.Triboulet, J.M.Koebel, M.Hadj-Ali, P.Siffert, *Journal of Crystal Growth*, 161, 264, (1996),
43. T.Wójtowicz, G.Karczewski, N.G.Semaltianos, S.Koleśnik, I.Miotkowski, M.Dodrowolska, J.K.Furdyna, *Materials Science Forum*, 143-147,1203 (1994),
44. B.Bieg, Praca doktorska, Właściwości elektronowe powierzchni i warstwy przypowierzchniowej $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} : \text{Ga}$, Instytut Fizyki, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1995,
45. N.G.Semaltianos, G.Karczewski, B.Hu, T.Wójtowicz, J.K. Furdyna, *Phys. Rev. B*, 51, 17499 (1995).
46. T.Takebe, T.Hirata, J.Saraie, H.Matsunami, *J.Phys. Chem. Solids*, 43, 5 (1982),
47. L.C.Isset, Pranab K.Raychaudhuri, *J.Appl.Phys.* , 55 (10), 3605 (1984),
48. G.Ferenczi, J.Kiss, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 50, 285 (1981),
49. G.Ferenczi, J.Boda, T.Pavelka, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 94, K119 (1986),
50. D.V.Lang, *J.Appl.Phys* 45, 3014 (1974),

51. Y. Zotha, M.O.Watanabe, *J.Appl.Phys* 53,1809 (1982),
52. D.Stievenard,J.C.Bourgoin, M.Lannoo, *J.Appl.Phys* 55, 1477 (1984)
53. S.Ozder,I.Atilgan, *Semicond.Sci.Technol.*,10,1510 (1995),
54. Y.R.Lee, A.K.Ramdas, *Solid State Commun.*, 51, 861 (1984),
55. J.K.Furdyna, W.Giriat, D.F.Mitchell, G.Sproule, *J. Solid State Chem.* 46, 349 (1983),
56. I.Terry, T.Penney, S.von Molnar, J.M.Rigotty, P.Becla, *Solid State Commun.*, 84, 235 (1992),
57. G.Karczewski, A.K.Zakrzewski, L.Dobaczewski, W.Dodrowolski, E.Grodzicka, J.Jaroszyński, T.Wojtowicz, J.Kossut, *Thin Solid Films*, 267, 79 (1995),
58. A.Waag, F.Fischer, J.Gerschutz, S.Scholl, G.Landwehr, *J.Appl.Phys* 75,1368 (1994),
59. N.G.Semaltianos, G.Karczewski, T.Wójtowicz, J.K. Furdyna, *Phys.Rev. B*, 47,12540 (1993),
60. C.H. Park, D.J. Chadi, *Phys. Rev. B*, 52, 11884 (1995).
61. D.J. Chadi, C.H. Park, *Materials Science Forum*, 196-201, 285 (1995),
62. A.Suchocki, B.Koziarska-Glinka, M.Ponder, T.Wojtowicz, I.Miotkowski, Aveiro, *Materials Science Forum*, 258-263, pp.1407 (1997).
63. A.K.Zakrzewski, L.Dobaczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut, G.Karczewski, *Proc. 23rd Intern.Conf. on the Physics of Semicond. Eds M.Scheffler, R.Zimmerman. Berlin Germany, July 21-26, 1996, 4, Singapore: World Scientific*, pp. 3005-3008 (1996)
64. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, *Materiały Konferencyjne, Technologia Elektronowa ELTE'97*, edytor E. Schabowska-Osiowska, str.327(1997),

65. G.W.Iseler, J.A.Kafalas, A.J.Strauss, H.F.MacMillan, R.H.Bube, *Solid State Commun.*, 10, 619 (1972).
66. D.Wasik, J.Przybytek, M.Baj, G.Karczewski, T.Wójtowicz, J.Kossut, *Journal of Crystal Growth*, 159, 392,(1995).
67. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, P.Fiałkowski, A.Hajdusianek, B.Bieg, *Materials Science Forum*, 258-263, pp.1413-1418 (1997).
68. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, A.Hajdusianek, B.Bieg, *Inst. Phys.Conf.Ser.*, 152, 793-796 (1998).
69. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, A.Hajdusianek, B.Bieg, *Proc. Int. Conf. European Mat. Res. Soc. Spring Meeting,E-MRS'98, June 16-19, (1998)*
70. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, "Metastable defects in CdMnTe:Ga" in *Proc. 24th Int.Conf.on Phys. Semicond.*,August 2-7, 1998 Jerusalem, Israel,
71. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, *Journal of Crystal Growth*, 197, 684 (1999).
72. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, *Acta Phys. Polonica A*, 94, 575 (1998),
73. R.A.Linke, I.Redmond, T.Thio, D.J.Chadi, *J.Appl.Phys* 83, 661 (1998),
74. T.Wojtowicz, S.Koleśnik, I.Miotkowski,J.K.Furdyna, *Phys. Rev. Letters* , 70, 2317 (1993),
75. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, A.Hajdusianek, P.Becla, *Journal of Crystal Growth*, 161, 282 (1996),
76. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, *IEE Elect. Dev. Conf. Ser.* w druku,

77. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, B.Bieg, *Proc. 23rd Intern. Conf. on the Physics of Semicond. Eds M.Scheffler, R.Zimmerman. Berlin Germany, July 21-26, 1996, 4, Singapore: World Scientific, pp. 2997 (1996)*
78. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, A.Hajdusianek, P.Becla, *Proc. XIII Int. Conf. on Solid State Crystals, Materials, Science and Applications, Zakopane 6-10 XII 1998,*
79. J.Szatkowski, E.Płaczek-Popko, K.Sierański, J. Wróbel, P.Becla, J.Fiałkowski, *Physica. w druku,*
80. E.R.Weber, Imperfections in III/V Materials, Semiconductors and Semimetals, volume 38, Academic Press, 1993, (K.J.Malloy, K.Khachaturyan, DX and Related Defects in Semiconductors, str.235-285)
81. C.H. Park, D.J. Chadi, *Appl.Phys.Lett.*, 66,3167 (1995),
82. D.E.Aspens, H.Arwin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2,1309, (1984).
83. J.L.Pautrat, J.M.Francou, N.Magnea, E.Molva, K.Saminadayar, *Journal of Crystal Growth*, 72,194 (1985)
85. K.Khachaturyan, M.Kamińska, E.R.Weber, P.Becla, R.A.Street, *Phys.Rev.B* 40, 6304 (1989),
86. S.Weiss, R.Kassing, *Solid State Electr.* 31,1733 (1988),
87. N.C.Giles, J.Lee, *J.Appl.Phys* 73, 4541 (1993),
88. C.Canali, G.Ottaviani, *J. Phys. Chem Solids.* 35, 1405 (1974),
89. J.Szczytko, D.Wasik, J.Przybytek, M.Baj, *Acta Phys. Polonica A*, 88, 933 (1995)
90. J.M. Pawlikowski, *Infrared Phys.*, 4, 295 (1990),
91. A.K.Zakrzewski, L.Dobaczewski, G.Karczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut, *Acta Phys. Polonica A*, 88, 961 (1995),

92. G.Karczewski, T.wojtowicz, *Acta Phys. Polonica A*, 90, 635 (1996),
93. C.Skierbiszewski, P.Wiśniewski, E.Litwin-Staszewska, T.Suski,
Z.Wilamowski, A.K.Zakrzewski, G.Karczewski, W.Jantsch, *Acta Phys.
Polonica A*, 90, 927 (1996),
94. C.Skierbiszewski, P.Wiśniewski, Z.Wilamowski, W.Jantsch,
G.Karczewski, *Materials Science Forum*, 258-263, 1353 (1997),
95. G.Karczewski, A.K.Zakrzewski, M.Kutrowski, J.Jaroszyński,
W.Dobrowolski, E.Grodzicka, E.Janik, T.Wojtowicz, J.Kossut, A.Barcz,
Acta Phys. Polonica A, 87, 241 (1995),
96. T.Suski, P.Wiśniewski, E.Litwin-Staszewska, D.Wasik, J.Przybytek,
M.Baj, G.Karczewski, T.Wojtowicz, A.K.Zakrzewski, J.Kossut, , *Acta
Phys. Polonica A*, 88, 929 (1995),

