



Politechnika Wroclawska

Właściwości elektrooptyczne struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe

Eunika Zielony

Rozprawa doktorska

wykonana w Instytucie Fizyki Politechniki Wroclawskiej
pod kierunkiem **dr hab. Ewy Płaczek-Popko, prof. ndzw.**

WROCLAW 2012



Wrocław University of Technology

Electrooptical properties of
semiconductor structures based on
ZnTe with CdTe quantum dots

Eunika Zielony

Doctoral Thesis

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Science at
Institute of Physics of Wrocław University of Technology
under supervision of **Assoc. Prof. Ewa Popko**

WROCLAW 2012

Introduction

Quantum dots (QDs) have attracted much attention recently due to their unique optical and electronic properties and promising application in optoelectronic devices such as, e.g. low threshold semiconductor lasers, single-photon sources, detectors for tunneling devices, infrared detectors and many others. Most of the work concerning self-assembled quantum dots has been done on III–V materials such as InAs/GaAs and IV–IV materials such as Ge/Si [1, 2]. The quantum-dot systems based on II–VI materials are less explored, because there is no evidence of Stranski-Krastanow (SK) growth mode of II-VI quantum dots. The interplay of SK and strain-driven mechanisms is not completely understood in the case of II-VI compounds, that is why many researchers report more complicated and different island formation mechanisms [3-5]. Both the atomic force microscope and photoluminescence data reveal the absence of a wetting layer (WL) in such systems, excluding a standard SK growth transition here [5-7]. For these arguments it is anticipated that the carrier transport between the QDs and their host material should be different in comparison with InAs/GaAs QD system. In spite of a number of problems yet to be solved, II-VI compounds are very interesting because of their wide bandgap and the high exciton binding energy [8, 9]. These structures promise to be the most successful candidates for green laser diodes. In this respect, II-VI QD structure are extensively studied [10-12].

Among the many kinds of quantum dot systems, wideband-gap CdTe/ZnTe QD structures are of current interest because of their potential applications in green optoelectronics. It is well known that the valence band offset for the CdTe/ZnTe heterostructure interface exhibits the type II of alignment [13-15]. However in the case of QD structures the strain accompanying QD formation may affect both conduction band and valence band offsets leading to the band alignment of I type [16, 17]. So far mainly optical experiments were carried out on the CdTe/ZnTe QD system confirming this notion [3, 6, 7, 9]. Therefore, there is a need of continuing of research of these structure, to enhance the knowledge about this system.

Objectives of dissertation

The aim of this dissertation is the characterization of CdTe quantum dots – ZnTe matrix heterointerface band-offset. To achieve the goal p^+ -ZnTe layers were grown by MBE technique on GaAs substrate, in the next step ZnTe/CdTe/ZnTe quantum dot structures were grown with the use of the same method. The processed samples differ from each other in the number of CdTe monolayers, the thickness of a capping layer and material of the Schottky contact. The research tasks were realized with the use of a broad

spectrum of experimental methods, such as: atomic force microscopy (AFM), micro-Raman, photoluminescence technique (PL) and deep level transient spectroscopy (DLTS).

Summary and conclusions

Atomic force microscopy was used for characterization of surface morphology of obtained structures. The topography image of the exemplary sample covered with CdTe monolayers exhibits characteristic nanoobjects which were not observed in the case of a reference sample, without dots. These nanoobjects were identified as CdTe quantum dots (QDs). Based on AFM measurements the surface density of the QDs were estimated, and it equals to $\sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$.

The photoluminescence measurements confirmed the presence of quantum dots in all of the investigated CdTe/ZnTe structures. In the PL spectrum of QD samples a broad emission line was observed. The broad band was ascribed to the exciton recombination in the ensemble of CdTe quantum dots. Thus, it was proved that the CdTe quantum dots – ZnTe matrix heterointerface exhibits the type I of alignment. Based on photoluminescence measurements of QD samples the activation energy of excitons in quantum dots was determined. Obtained activation energy value is in the order of 20 meV and it does not depend on the number of CdTe monolayers or the thickness of the capping layer. Moreover, the PL measurement proved that:

- the mechanisms of radiative recombination of excitons in quantum dots are stimulated by the redistribution of the carriers between the dots of various diameters;
- the spectral range of emitted light by the dots depends on their diameters and the thickness of the capping layer that covers the nanodots. In the first case a characteristic red-shift of the emission line ascribed to quantum dots was observed, providing that the increase of the diameters of the nanodots (the thickness of CdTe layer) causes the shift of the optical transition energy toward infrared. The PL spectra of structures with thicker capping layer exhibited a shift of the emission line, related to the dots towards higher energies. It is assumed that the shift is caused by strain in the structure, further confirmed by the Raman spectra measurements performed for the same samples.

The micro-Raman technique was applied for the characterization of structural properties of obtained structures and for investigation of strain in the quantum-dot layer. The results of Raman measurements proved, that there is a compressive strain in the QD layer. Its value depends on the thickness of CdTe layer and the thickness of the capping layer. The presence of the strain on the heterointerface CdTe quantum dots - ZnTe matrix is responsible for the transformation of its band structure from the type II of alignment into

type I. The analysis of the strain, determined for samples that differ in the thickness of CdTe layer showed, that the increase of the thickness of the CdTe layer results in the release of the strain in the structure. The obtained results are in the agreement with the predictions contained in work [18]. In the case of structures with a thicker capping layer the obtained strain was bigger, in accordance with the results of photoluminescence measurements for the same structures.

Moreover, the micro-Raman measurements exhibited, that the laser illumination has a destructive influence on the surface of investigated samples, causing holes in it. The damage-degree depends on the laser exposure time and its power. Based on the measurements of Raman Stokes- and anti-Stokes lines for various laser powers, the local temperature of irradiated surface area was estimated. It was proved that the bigger laser power, the higher local temperature of irradiated area, resulting in increasing amount of crystalline tellurium aggregates created on the surface.

In order to enable electrical measurements of structures based on CdTe/ZnTe QD system, Schottky contacts were processed on the top of the samples. Measurements of current-voltage characteristics of Schottky junctions confirmed a good quality of obtained contacts and guaranteed the possibility of performing other electrical measurements. On the other hand, the I - V measurements revealed high values of the ideality factors of investigated junctions, that are indicative of current transport due to some other mechanisms than pure thermionic emission. Excess current may be due to generation-recombination or tunneling currents at the junction or carrier trapping by the surface states at the metal-ZnTe interface. The value of the barrier height, determined from the I - V measurements, also indicates the presence of surface states in the examined junctions, because its value does not depend on the metal used for Schottky contact.

Detailed analysis of the electrical properties of investigated junctions was performed with the use of the capacitance-voltage (C - V) technique and deep level transient spectroscopy, DLTS. The above-mentioned electrical methods were applied for structures, that differ in the material of a Schottky contact and the thickness of the capping layer (WP). The investigations, performed with the use of C - V technique confirmed also the presence of quantum dots in the examined junctions. The C - V curves exhibit characteristic „plateau”, that informs about the charge accumulation on discrete levels of quantum dots. Furthermore, the free carriers concentration profiles, determined from C - V measurements, exhibited the presence of a QD layer in the investigated structures in the place, where their growth was planned.

The DLTS method was applied to determine the binding energies of holes in CdTe/ZnTe quantum dots, and electrical parameters of defects related to the dots. The DLTS measurements of samples with QDs of capping layer thickness equal to 0.11 and 0.6 μm , revealed the presence of three hole-related signals, labeled as *H1*, *H2* and *H3*. For the reference diode only the *H3* signal was clearly observed. The low-temperature peak *H1* was also visible but, because of its low amplitude only the *H3* DLTS signal was analyzed. From the DLTS measurements the activation energies, capture cross sections, depth profiles and concentrations of hole traps were determined for junctions, that revealed presence of above-mentioned trapping levels. Based on the analysis of obtained parameters and depth profiles of deep traps, it was found that:

- the *H1* trap of activation energy of 0.15 eV, present in DLTS spectra of QD samples and reference structure, is probably related to the zinc vacancy commonly observed in ZnTe

- the *H3* trap of activation energy in the range of 0.4 \div 0.47 eV, that is observed in DLTS spectra of reference sample and junctions with quantum dots, can be attributed to extended defects in the ZnTe layer, or defects on metal-ZnTe interface, or ZnTe-ZnTe interface (in the case of reference samples), or ZnTe-CdTe interface (in the case of QD samples)

- the *H2* trap of hole binding energy in the range of 0.16 \div 0.18 eV, that is present only in the junctions with quantum dots, can be either associated directly with CdTe quantum dots or with other point defects located close to the CdTe layer.

DLTS measurements of junctions containing three monolayers of CdTe and of capping layer thickness equal to 0.3 μm exhibited electrical activation of CdTe/ZnTe quantum dots. Detailed analysis of obtained results was performed for the exemplary QDs diode with Ti/Au Schottky contacts. The DLTS measurements of above-mentioned structure revealed the presence of low-temperature maximum, labeled as *H0*, which was not observed for the other structures with quantum dots. The presence of *H0* peak was associated with the direct emission of holes from the discrete levels in quantum dots to the valence band of ZnTe matrix. Based on the DLTS measurements results, the hole binding energy in the QD valence band of CdTe/ZnTe system was determined, and it equals to 0.12 eV. The obtained result is in accordance with the value determined from the *C-V* simulations, performed for this sample. Using the measurements of photoluminescence spectra, performed for the same structure, the quantum dot binding energy for electrons in the conduction band was estimated, and it equals to 0.1 eV.

Apart from DLTS signals originating from hole traps, there were also observed broad peaks that appear in the DLTS spectra of samples with nanodots of capping layer thickness WP equal to 0.3 μm and the corresponding reference structures. It was found that the broad DLTS signal may originate from the surface states present on the ZnTe-metal interface, or from extended defects, created as a result of strain accompanying quantum dots formation. The presence of surface states confirmed the results of *I-V* measurements of investigated junctions.

The results of DLTS measurements proved, that presence of CdTe quantum dots in the semiconductor structures based on ZnTe leads to the creation of new defects and enhances the concentration of defects already present in ZnTe. The increased concentration of the defects in QD structures seems to be a product of the big strain on CdTe-ZnTe interface, which is expected to be much higher compared with the strain in the case of ZnTe-ZnTe interface in the reference samples.

Identification of defects directly related to quantum dots allowed to determine the energy of hole states in CdTe quantum dots with respect to the valence band of ZnTe matrix. Knowledge of the binding energy for holes in quantum dots, enabled the determination of the binding energy for electrons with respect to the conduction band of ZnTe.

The summary presented above proves, that the aim of this dissertation has been fully achieved. Thanks to the use of complementary measurement techniques, characterization of the CdTe quantum dots – ZnTe matrix heterointerface band-offset was accomplished. It was found that the band structure of heterointerface CdTe quantum dots - ZnTe matrix exhibits I-type of alignment. The transformation of the band structure from the type II of alignment into I-type results from a compressive strain on the heterointerface. Moreover, the strain is responsible for the creation of new defects and enhancement of the concentration of defects already present in ZnTe. Finally, the binding energy of electrons and holes on discrete levels in quantum dots was determined for properly designed structure.

„Duża wiedza czyni skromnym, mała zarozumiałym.

*Puste kłosa dumnie wznoszą się ku niebu,
kłosa pełne ziarna w pokorze chylą się ku ziemi.”*

Caldwell Erskine

Podziękowania

Przede wszystkim chciałabym podziękować mojej promotorce, **Pani dr hab. Ewie Płaczek-Popko**, za umożliwienie mi wykonania pracy doktorskiej w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej, stworzenie optymalnych warunków do pracy laboratoryjnej, naukowej i dydaktycznej, za wprowadzenie mnie w świat półprzewodnikowych nanostruktur, jak również za optymizm, motywację, nieograniczone pokłady cierpliwości na każdym etapie pracy i wszelką pomoc przy redagowaniu niniejszej dysertacji.

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim pozostałym osobom, z którymi miałam przyjemność współpracować podczas wykonywania pracy doktorskiej:

prof. Grzegorzowi Karczewskiemu z IF PAN w Warszawie za wyhodowanie struktur na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe

dr inż. Markowi Guziewiczowi z ITE w Warszawie oraz **mgr Krzysztofowi Kopalko** z IF PAN w Warszawie – za wykonanie kontaktów elektrycznych do struktur na bazie CdTe/ZnTe

prof. Andrzejowi Suchockiemu z IF PAN w Warszawie za umożliwienie mi wykonania pomiarów widm fotoluminescencji struktur na bazie CdTe/ZnTe

mgr Piotrowi Nowakowskiemu z IF PAN w Warszawie za wykonanie pomiarów widm fotoluminescencji struktur na bazie CdTe/ZnTe

mgr inż. Danielowi Kopcowi z Zakładu Metrologii Mikro- i Nanostruktur Politechniki Wrocławskiej za wykonanie pomiarów AFM struktur na bazie CdTe/ZnTe.

Ogromne podziękowania należą się moim koleżankom i kolegom z zespołu: mgr inż. Paulinie Kamyczek, dr inż. Zbigniewowi Gumiennemu, dr inż. Janowi Szatkowskiemu, dr inż. Kazimierzowi Sierańskiemu, dr inż. Annie Hajdusianek oraz prof. Januszowi Pawlikowskiemu – za stworzenie sympatycznej atmosfery naukowej w pracy.

Dziękuję również koleżankom i kolegom z oddziału ON.4 IF PAN w Warszawie za gościnność oraz mile przyjęcie podczas mojego dwumiesięcznego stażu naukowo-dydaktycznego w IF PAN.

Szczególne podziękowania składam mojemu mężowi, rodzicom, rodzeństwu oraz teściom – za wiarę w moje siły, psychiczne wsparcie oraz stworzenie wspianiałych warunków do pracy w domu.

Niniejsza praca doktorska była częściowo realizowana w ramach projektu badawczego N N 202 0911 33, "*Aktywność elektryczna półprzewodnikowych nanokropek kwantowych*", finansowanego przez MNiSW (2007-2010).

Praca naukowa była współfinansowana przez stypendia naukowe i wyjazdowe, uzyskane w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki („Rozwój Potencjału dydaktyczno-naukowego Młodej Kadry Akademickiej Politechniki Wrocławskiej”).

Spis treści

Wykaz oznaczeń.....	11
1. Wprowadzenie	14
2. Struktury półprzewodnikowe – podstawowe właściwości fizyczne oraz metody wytwarzania	18
2.1. Złącze metal – półprzewodnik.....	18
2.1.1. <i>Model idealnego złącza metal – półprzewodnik.....</i>	18
2.1.2. <i>Model rzeczywistego złącza metal – półprzewodnik</i>	20
2.1.3. <i>Mechanizmy transportu nośników ładunku w złączu metal – półprzewodnik..</i>	21
2.1.4. <i>Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza metal – półprzewodnik</i>	22
2.1.5. <i>Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza metal – półprzewodnik..</i>	25
2.2. Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe.....	27
2.2.1. <i>Fizyka niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych</i>	28
2.2.2. <i>Kropki kwantowe. Struktura pasmowa kropki kwantowej.....</i>	32
2.2.3. <i>Technologia struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi</i>	34
2.2.4. <i>Właściwości i zastosowanie struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi.....</i>	39
3. Defekty w strukturach półprzewodnikowych	44
3.1. Defekty punktowe.....	44
3.2. Rozciągłe defekty - dyslokacje	46
3.3. Głębokie i płytkie poziomy defektowe. Parametry defektów	48
4. Metody pomiarowe wykorzystane w ramach pracy.....	53
4.1. Mikroskopia Sił Atomowych (AFM)	53
4.2. Technika fotoluminescencji (PL)	55
4.3. Technika Ramana	59
4.3.1. <i>Wyznaczanie naprężeń za pomocą spektroskopii Ramana.....</i>	63
4.4. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V)	65
4.5. Pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (C-V)	66
4.5.1. <i>Technika C-V w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z nanokropkami</i>	66
4.6. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS).....	70
4.6.1. <i>Kinetyka pojemności w metodzie DLTS.....</i>	70
4.6.2. <i>Sygnal DLTS.....</i>	72
4.6.3. <i>Metoda lock-in DLTS</i>	74
4.6.4. <i>Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów z wykorzystaniem metody DLTS</i>	75
4.6.5. <i>Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów z dopasowania sygnału DLTS</i>	78
4.6.6. <i>Wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji nośników</i>	79
4.6.7. <i>Technika DLTS w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z nanokropkami</i>	81
5. Podstawowe informacje na temat badanych materiałów	84
5.1. Wybrane właściwości kryształów półprzewodnikowych CdTe i ZnTe	84
5.2. Półprzewodnikowe kropki kwantowe CdTe/ZnTe.....	89
5.2.1. <i>Wytwarzanie kropek kwantowych CdTe w matrycy ZnTe</i>	89
5.2.2. <i>Struktura pasmowa kropek kwantowych CdTe/ZnTe</i>	90
5.2.3. <i>Opis badanych próbek</i>	92
5.2.4. <i>Wyniki pomiarów AFM.....</i>	93
6. Pomiary optyczne struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe.....	96
6.1. Wyniki pomiarów widm fotoluminescencji	96
6.1.1. <i>Temperaturowa zależność widm fotoluminescencji badanych struktur</i>	97

6.1.2.	<i>Widma fotoluminescencji dla struktur o różnej wielkości kropek kwantowych</i>	101
6.1.3.	<i>Widma fotoluminescencji dla struktur o różnej szerokości warstwy przykrywającej nanokropki</i>	102
6.2.	Wyniki pomiarów widm Ramana	104
6.2.1.	<i>Pomiary widm ramanowskich w funkcji czasu ekspozycji lasera</i>	111
6.2.2.	<i>Pomiary widm ramanowskich w funkcji mocy lasera</i>	113
7.	Pomiary elektryczne struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe	118
7.1.	Wyniki pomiarów charakterystyk I-V	118
7.2.	Wyniki pomiarów charakterystyk C-V	122
7.2.1.	<i>Charakterystyki C-V dla próbek o cienkiej warstwie przykrywającej nanokropki</i>	122
7.2.2.	<i>Charakterystyki C-V dla próbek o grubej warstwie przykrywającej nanokropki</i>	125
7.3.	Wyniki pomiarów DLTS	127
7.3.1.	<i>Aktywność elektryczna defektów dekorujących kropki kwantowe CdTe/ZnTe</i>	127
7.3.2.	<i>Aktywność elektryczna kropek kwantowych CdTe/ZnTe</i>	143
8.	Podsumowanie i wnioski końcowe	153
	Dodatek A – Układ do pomiarów widm fotoluminescencji	158
	Dodatek B – Układ do pomiarów widm Ramana	159
	Dodatek C – Układy do pomiarów charakterystyk I-V oraz C-V	162
	Dodatek D – Układ do pomiarów DLTS	163
	Dodatek E – Dorobek naukowy autorki	165
	Bibliografia	169

Wykaz oznaczeń

- A – amplituda sygnału DLTS
 a_s – potencjał deformacyjny na ścinanie
 A^* – efektywna stała Richardsona
 A_∞ – amplituda sygnału DLTS w nasyceniu
 B – stała, opisująca stosunek prawdopodobieństwa przejścia promienistego do niepromienistego
 C – pojemność złącza
 C_{klj} – tensor sztywności
 C_{3D} – pojemność materiału objętościowego
 C_{QD} – pojemność odnosząca się do warstwy z kropkami kwantowymi
 c_n – szybkość wychwytu elektronów
 c_p – szybkość wychwytu dziur
 ΔC – różnica pojemności pomiędzy wartością pojemności w chwili początkowej (C_0) przy zadanej polaryzacji, a pojemnością po powrocie do wyjściowej polaryzacji złącza
 $D(E)$ – gęstość stanów w funkcji energii
 E_a – energia termicznej aktywacji nośników ładunku
 E_A – energia poziomu akceptorowego
 E_B – energia bariery na pułapkowanie
 $E_{bi}(e)$ – energia wiązania elektronów w kropce kwantowej
 $E_{bi}(h)$ – energia wiązania dziur w kropce kwantowej
 E_C – krawędź pasma przewodnictwa
 E_C^{bar} – krawędź pasma przewodnictwa bariery
 E_D – energia poziomu donorowego
 E_F – energia poziomu Fermiego
 $E_{F,m}$ – energia poziomu Fermiego w metalu
 $E_{F,s}$ – energia poziomu Fermiego w półprzewodniku
 E_g – przerwa energetyczna półprzewodnika
 E_k – wartości własne energii, obliczone dla wektora falowego \vec{k} elektronu
 E_g^{bar} – przerwa energetyczna bariery
 E_g^{QD} – przerwa energetyczna materiału, z którego formują się kropki kwantowe (QDs)
 E_n – energia n-tego stanu dyskretnego w studni kwantowej (drucie kwantowym lub kropce kwantowej)
 e_n – szybkość emisji termicznej elektronów
 e_p – szybkość emisji termicznej dziur
 E_V – krawędź pasma walencyjnego
 E_V^{bar} – krawędź pasma walencyjnego bariery
 E^{3D} – całkowita energia własna elektronu swobodnego w kryształcie objętościowym
 E^{2D} – całkowita energia własna elektronu swobodnego w studni kwantowej
 E^{1D} – całkowita energia własna elektronu swobodnego w drucie kwantowym
 E^{0D} – całkowita energia własna elektronu swobodnego w kropce kwantowej
 E_t – energia poziomu pułpkowego
 E_{QD} – energia dyskretnego poziomu związanego w nanokropce
 e_{QD} – szybkość termicznej emisji nośników z dyskretnych poziomów w kropkach kwantowych
 ΔE – energia wiązania nośników ładunku
 ΔE_a – zmiana energii termicznej aktywacji nośników ładunku (tzw. poszerzenie Gaussa)

- ΔE_C – nieciągłość krawędzi pasma przewodnictwa
- ΔE_{PF} – zmiana energii aktywacji wywołana efektem Poole’a-Frenkla
- ΔE_V – nieciągłość krawędzi pasma walencyjnego
- F – natężenie pola elektrycznego
- f_r – częstotliwość repetycji
- g_0 – współczynnik degeneracji nieobsadzonego poziomu pułapkowego
- g_1 – współczynnik degeneracji obsadzonego poziomu pułapkowego
- ΔG – potencjał termodynamiczny, nazywany energią swobodną Gibbsa
- h – stała Plancka
- \hbar – stała Diraca
- $\Delta H_{n(p)}$ – entalpia jonizacji głębokiego poziomu elektronowego (dziurowego)
- I – całkowita intensywność luminescencji
- I_{AS} – intensywność linii anty-Stokesa
- I_{m-s} – gęstość prądu nośników z metalu do półprzewodnika
- I_{s-m} – gęstość prądu nośników z półprzewodnika do metalu
- I_S – prąd nasycenia
- $I_{St.}$ – intensywność linii Stokesa
- I_0 – współczynnik proporcjonalności, opisujący intensywność luminescencji w niższych temperaturach
- k – wektor falowy
- k_B – stała Boltzmanna
- $k_{x(y, z)}$ – składowe wektora falowego wzdłuż osi x (y, z)
- $L_{x(y, z)}$ – rozmiary struktury
- m_e^* – masa efektywna elektronu
- m_h^* – masa efektywna dziury
- m_0 – masa elektronu swobodnego
- n – współczynnik idealności złącza / koncentracja elektronów
- n_k – początkowe obsadzenie modu fononowego o wektorze falowym k
- $n_{x(y, z)}$ – liczby kwantowe wzdłuż osi x (y, z)
- N – liczba atomów w komórce elementarnej kryształu
- $N_{A(D)}$ – koncentracja akceptorów (donorów)
- N_C – efektywna gęstość stanów na dnie pasma przewodnictwa
- N_{CV} – koncentracja zjonizowanych domieszek, wyznaczana z pomiarów $C-V$
- N_t – koncentracja pułapek
- N_V – efektywna gęstość stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego
- p – koncentracja dziur
- p_{dot} – gęstość nośników wyemitowanych z kropek kwantowych
- $2r$ – szerokość studni potencjału
- R – odległość donora od akceptora
- R_S – rezystancja szeregową złącza
- S – powierzchnia kontaktu Schottky’ego
- S_{ijkl} – tensor odkształceń
- S_{DLTS} – sygnał DLTS
- $\Delta S_{n(p)}$ – zmiana entropii jonizacji głębokiego poziomu elektronowego (dziurowego)
- T – temperatura
- t_d – czas opóźnienia impulsu zapełniającego pułapki (V_I)
- t_G – tzw. „czas martwy”, tj. czas, w którym lock-in jest odłączony od badanej próbki
- t_p – czas zapełniania poziomów pułapkowych (lub poziomów w kropkach kwantowych)
- t_r – czas repetycji impulsu zapełniającego pułapki
- T_r – okres impulsów depolaryzujących złącze

u	– amplituda drgań
q	– ładunek elementarny
ΔQ	– zmiana ładunku przestrzennego w złączu
Q_{3D}	– ładunek przestrzenny w materiale objętościowym
Q_{QD}	– ładunek przestrzenny w warstwie z kropkami kwantowymi
V_{bi}	– potencjał wbudowany
V_F	– napięcie w kierunku przewodzenia
V_p	– różnica potencjałów między położeniem poziomu Fermiego a E_V
V_R	– napięcie w kierunku zaporowym
V_I	– impuls napięciowy zapełniający pułapki (kropki kwantowe)
$v_{n(p)}$	– średnia prędkość termiczna elektronów (dziur)
w	– szerokość warstwy zubożonej złącza
$W(t)$	– funkcja wagowa, przyjmująca wartości ± 1
x_{QD}	– odległość warstwy kropek kwantowych od powierzchni złącza
$X_{n(p)}$	– współczynnik, równy $X_{n(p)} = \exp(\Delta S_{n(p)} / k_B)$ (por. wzór (4.6.4.3))
$\hat{\epsilon}$	– tensor odkształceń
ϵ_0	– przenikalność dielektryczna próżni
ϵ_s	– przenikalność dielektryczna półprzewodnika
ϕ_m	– praca wyjścia elektronów z metalu
ϕ_s	– praca wyjścia elektronów z półprzewodnika
Φ_B	– bariera potencjału
Ψ_k	– funkcja falowa
δ	– delta Diraca
γ	– współczynnik Gruneisena
$\gamma_{n(p)}$	– parametr materiałowy (por. wzór (4.6.4.1))
χ	– powinowactwo elektronowe dla półprzewodnika
ω	– częstotliwość rozproszonego fotonu / częstotliwość sygnału próbującego złącze
ω_d	– częstotliwość linii fononowej dubletowej
ω_L	– częstotliwość wiązki laserowej
ω_{PL}	– częstotliwość wypromieniowanego fotonu
ω_{sc}	– częstotliwość fononu pochłoniętego lub wyemitowanego
ω_s	– częstotliwość linii fononowej singletowej
ω_0	– częstotliwość padającego fotonu
ω_{LO}	– częstotliwość fononu optycznego podłużnego
$\Delta\omega_{LO}$	– przesunięcie linii fononu optycznego podłużnego
ω_{TO}	– częstotliwość fononu optycznego poprzecznego
$\Delta\omega_{TO}$	– przesunięcie linii fononu optycznego poprzecznego
$\Delta\Omega$	– przesunięcie związane ze składową jednoosiową tensora naprężenia
$\Delta\Omega_H$	– przesunięcie związane ze składową hydrostatyczną tensora naprężenia
$\hat{\sigma}$	– tensor naprężeń
$\sigma_{n(p)}$	– rzeczywisty przekrój czynny na pułapkowanie elektronów (dziur)
$\sigma_{n(p),eff}$	– efektywny przekrój czynny na pułapkowanie elektronów (dziur)
σ_∞	– przekrój czynny na pułapkowanie w granicy, gdy $T \rightarrow \infty$
τ	– stała czasowa emisji nośników z głębokich poziomów pułapkowych

1. Wprowadzenie

Przedmiotem badań niniejszej dysertacji są struktury półprzewodnikowe na bazie ZnTe, zawierające kropki kwantowe CdTe.

Tellurek kadmu jest półprzewodnikiem wykorzystywanym m.in. do budowy baterii słonecznych oraz detektorów promieniowania [19-21]. Z kolei tellurek cynku znalazł zastosowanie w optoelektronice jako materiał na diody LED emitujące światło zielone [22, 23]. Nadal są jednak trudności technologiczne, które powodują, że diody LED na bazie ZnTe nie są produkowane masowo a prace nad tymi urządzeniami nie opuszczają laboratoriów naukowych. Przypuszcza się, że podobnie jak w przypadku układu InAs/GaAs czy Si/Ge wprowadzenie kropek kwantowych CdTe do obszaru zubożonego diody LED na bazie ZnTe podniesie wydajność jej świecenia. W tym celu niezbędne jest zbadanie podstawowych właściwości układu kropek kwantowych CdTe/ZnTe. Większość prac dotyczących samorosnących kropek kwantowych (ang. self assembled quantum dots, SAQDs) wykonano w oparciu o materiały z grupy III-V, takie jak InAs/GaAs, oraz IV-IV, jak np. Si/Ge [1, 2]. Jak wiadomo półprzewodnikowe kropki kwantowe związków III-V oraz IV-IV powstają w procesie Stranskiego-Krastanowa, w którym to wyspy narastają na bardzo cienkiej dwuwymiarowej warstwie, tak zwanej warstwie zwilżającej (ang. wetting layer). Układy kropek kwantowych na bazie związków II-VI są mniej udokumentowane w literaturze, ponieważ nie wykazują one wyraźnego wzrostu typu Stranskiego-Krastanowa, a proces powstawania nanokropek w tych materiałach jest złożony i nie do końca zrozumiały [8, 9, 24]. Jednakże, ze względu na interesujące właściwości tych związków, jak np.: szeroka przerwa wzbroniona oraz wysoka energia wiązania ekscytonów w nanokropkach [8, 9] – są one intensywnie badane. Przykładem są struktury z nanokropkami CdSe/ZnSe [8, 25-27]. Układ kropek kwantowych CdSe/ZnSe, dzięki dużej wydajności luminescencji wydaje się być najlepszym kandydatem na zielone diody laserujące [10, 11]. Jeden z pierwszych laserów na kropkach kwantowych CdSe/ZnSe został wykonany przez grupę prof. D. Hommela z Uniwersytetu w Bremie [12].

System kropek kwantowych CdTe/ZnTe posiada również wiele interesujących właściwości. Niedopasowanie sieciowe pomiędzy CdTe/ZnTe jest podobne jak w przypadku układu InAs/GaAs, czy CdSe/ZnSe [24, 28]. Jego wartość wynosi ok. 6.2%, można by więc spodziewać się podobnego mechanizmu powstawania samoorganizujących się kropek kwantowych jak w przypadku materiałów III-V. Jednak okazuje się, iż mechanizm wzrostu kropek CdTe/ZnTe jest inny niż dla systemu InAs/GaAs. Proces powstawania kropek kwantowych z pierwiastków grupy II-VI wykazuje brak

spontanicznego formowania się wysp [3] i jest on bardziej skomplikowany niż w półprzewodnikach III-V [4, 5]. Ponadto przypuszcza się, iż w przypadku nanokropek CdTe/ZnTe nie ma warstwy zwilżającej, co potwierdzają rezultaty pomiarów topografii powierzchni odkrytych kropek mikroskopem sił atomowych oraz pomiary widm fotoluminescencji [5-7]. Dlatego można się spodziewać, iż proces transportu nośników pomiędzy kropkami a materiałem objętościowym matrycy w tych układach będzie zupełnie inny niż w przypadku interfejsu InAs/GaAs, gdzie proces wymiany nośników ładunku odbywa się za pośrednictwem warstwy zwilżającej. Porównując wyżej wymienione właściwości dotyczące układów kropek kwantowych CdTe/ZnTe oraz InAs/GaAs warto zauważyć, iż obydwa materiały stanowią dla siebie bardzo interesującą alternatywę.

Do tej pory kropki kwantowe CdTe/ZnTe były badane jedynie metodami optycznymi [3, 6, 7, 9]. Brakuje doniesień na temat charakteryzacji tego układu metodami elektrycznymi. Niniejsza praca stanowi próbę wypełnienia tej luki, ponieważ jest poświęcona głównie badaniom właściwości elektrycznych niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe. Niemniej należy zaznaczyć, że badania optyczne stanowią istotną komplementarną część pracy.

Głównym celem niniejszej dysertacji jest charakteryzacja tzw. band-offsetu heterointerfejsu kropek kwantowych CdTe wbudowanych w matrycę ZnTe typu *p*. Aby osiągnąć ten cel zrealizowane zostały diody Schottky'ego na bazie struktur CdTe/ZnTe, a następnie przeprowadzone zostały badania właściwości elektrycznych wyhodowanych próbek przy użyciu techniki stacjonarnej i niestacjonarnej pojemności DLTS. Technika DLTS jest powszechnie stosowana do badania kinetyki procesów emisji termicznej ze stanów pułpkowych. Jednakże jak wiadomo, kropki kwantowe w eksperymencie DLTS manifestują się również jak głębokie pułpki. Zatem zastosowanie techniki DLTS umożliwiło charakteryzację defektów w badanych strukturach a w szczególności identyfikację defektów bezpośrednio związanych z kropkami kwantowymi. Pozwoliło to na wyznaczenie energii stanów dziurowych w nanokropkach CdTe w odniesieniu do matrycy ZnTe. Znając energię wiązania dla dziur w kropkach kwantowych określono energię wiązania dla elektronów w nanokropkach. To ostatnie było możliwe dzięki temu, że przeprowadzono również badania optyczne tych samych struktur na bazie których wytworzono złącza Schottky'ego. Charakteryzacja właściwości optycznych została zrealizowana w oparciu o technikę fotoluminescencji (PL). Przede wszystkim widma fotoluminescencji potwierdziły fakt uformowania się kropek kwantowych w badanych

strukturach. Wyznaczona została energia przejść między stanami związanymi w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe oraz energia dysocjacji ekscytonu.

Do realizacji celu pracy wykorzystano ponadto takie techniki eksperymentalne, jak:

- mikroskopia sił atomowych (AFM) – do zbadania morfologii wyhodowanych próbek

- technika mikro-Ramana – do charakteryzacji właściwości strukturalnych próbek oraz do zbadania naprężeń w warstwie kropek.

Wyniki otrzymane przy użyciu tych technik stanowią integralną część pracy, bez której interpretacja rezultatów badań PL i DLTS nie byłaby możliwa.

Układ pracy jest następujący:

W rozdziale 1 przedstawiono krótkie wprowadzenie do niniejszej pracy oraz określono motywację i główne cele dysertacji.

W rozdziale 2 omówiono podstawowe właściwości fizyczne struktur półprzewodnikowych. W szczególności opisana została fizyka zjawisk zachodzących w złączu metal-półprzewodnik oraz niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, jak również przedstawiono najważniejsze technologie wytwarzania oraz zastosowanie struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi, które są tematem przedkładanej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 3 został poświęcony rozważaniom na temat parametrów oraz właściwości wybranych kategorii defektów, występujących w strukturach półprzewodnikowych.

Rozdział 4 stanowi opis wszystkich technik pomiarowych, wykorzystanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Omówione zostały zarówno metody elektryczne jak i optyczne w odniesieniu do pomiarów półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi. W rozdziale tym przedstawiono także szczegółową analizę wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji termicznej nośników ładunku, jak również omówiono sposób wyznaczania najważniejszych parametrów korzystając z poszczególnych metod pomiarowych.

Rozdział 5 zawiera podstawowe informacje na temat badanych struktur, w szczególności opis badanych próbek oraz wstępne wyniki pomiarów uzyskane za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). W rozdziale tym omówiono również właściwości fizyczne kryształów objętościowych CdTe i ZnTe oraz właściwości systemu kropek kwantowych CdTe/ZnTe wraz z technologią ich wytwarzania.

Oryginalne wyniki badań autorki zostały przedstawione w rozdziałach 6 i 7. Paragraf 8 stanowi podsumowanie całej pracy.

Na końcu rozprawy umieszczono dodatki, zawierające opisy wszystkich układów pomiarowych, wykorzystywanych w badaniach eksperymentalnych oraz dorobek naukowy autorki i bibliografię.

2. Struktury półprzewodnikowe – podstawowe właściwości fizyczne oraz metody wytwarzania

W niniejszym rozdziale zostanie opisana fizyka zjawisk zachodzących w strukturach półprzewodnikowych, na przykładzie złącza metal-półprzewodnik oraz niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, które są tematem przedkładanej rozprawy doktorskiej. Wyjaśnienie podstaw fizycznych w przypadku wyżej wymienionych struktur jest niezbędne do zrozumienia zasady ich działania.

2.1. Złącze metal – półprzewodnik

Pierwsze urządzenie półprzewodnikowe zostało wynalezione w roku 1904. Był to prostujący kontakt metal-półprzewodnik, który został wykonany w prosty sposób: ostrze metalowe zostało dociśnięte do powierzchni półprzewodnika. Urządzenie to od chwili wynalezienia znalazło wiele zastosowań. W r. 1938 Schottky zasugerował, że prostujące właściwości takiego złącza wynikają z pojawienia się tzw. bariery potencjału w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika, związanej z obecnością ładunku przestrzennego w tym materiale. Od tego czasu prostujące złącze metal-półprzewodnik zwane jest złączem Schottky'ego i do dzisiaj wszystkie modele opisujące fizykę zjawisk występujących w takim złączu stanowią jedynie modyfikację modelu stworzonego przez Schottky'ego.

2.1.1. Model idealnego złącza metal – półprzewodnik

Złącze metal-półprzewodnik ($m-s$) może być kontaktem omowym lub kontaktem prostującym. Właściwości kontaktu $m-s$ głównie zależą od różnicy prac wyjścia elektronów z metalu i półprzewodnika oraz od energetycznych stanów powierzchniowych półprzewodnika. Praca wyjścia elektronu oznacza pracę, jaką należy wykonać, aby przenieść elektron z poziomu Fermiego do poziomu próżni.

Rozpatrując model idealnego złącza metal-półprzewodnik, zakładamy, że w półprzewodniku nie występują stany powierzchniowe. Zatem o charakterze złącza metal-półprzewodnik decyduje jedynie różnica prac wyjścia elektronów z metalu ϕ_m i półprzewodnika ϕ_s oraz rodzaj przewodnictwa półprzewodnika. W związku z tym istnieją następujące możliwości:

półprzewodnik typu n

1. $\phi_m < \phi_s$

2. $\phi_m > \phi_s$

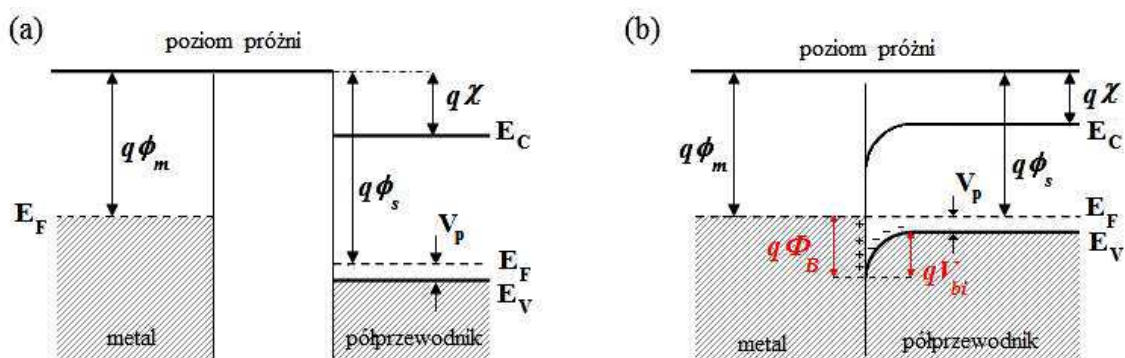
półprzewodnik typu p

3. $\phi_m < \phi_s$

4. $\phi_m > \phi_s$

W przypadkach 1. i 4. złącze $m-s$ jest kontaktem omowym, natomiast w przypadkach 2. i 3. kontaktem Schottky'ego (kontaktem prostującym).

Rozpatrzmy złącze metalu z półprzewodnikiem typu p , które jest kontaktem prostującym, tzn. $\phi_m < \phi_s$. Ten przypadek zostanie szerzej omówiony, ponieważ tego typu złącze było przedmiotem badań niniejszej pracy. Poniżej został przedstawiony przykładowy energetyczny model pasmowy metalu i półprzewodnika typu p przed połączeniem materiałów (Rys. 2.1.1.1a), oraz po ich połączeniu (Rys. 2.1.1.1b). Poszczególne oznaczenia na rysunkach opisują odpowiednio: E_C – krawędź pasma przewodnictwa, E_V – krawędź pasma walencyjnego, E_F – energię poziomu Fermiego oraz $q\chi$ – powinowactwo elektronowe dla półprzewodnika.



Rys. 2.1.1.1. Energetyczny model pasmowy metalu i półprzewodnika typu p : (a) przed połączeniem, (b) po połączeniu materiałów.

Jak wynika z Rys. 2.1.1.1a, poziom Fermiego dla półprzewodnika leży poniżej poziomu Fermiego dla metalu, ponieważ praca wyjścia elektronów z metalu (ϕ_m) jest mniejsza od pracy wyjścia elektronów z półprzewodnika (ϕ_s). Oznacza to, że po połączeniu obydwu materiałów więcej elektronów przejdzie z metalu do półprzewodnika niż w kierunku odwrotnym. W związku z tym, w obszarze złącza półprzewodnik naładuje się ujemnie (powstanie warstwa ujemnego ładunku przestrzennego nieskompensowanych elektrycznie akceptorów) a metal – dodatnio. Pomiędzy obydwooma materiałami pojawi się różnica potencjałów i pole elektryczne F , blokujące dalsze przemieszczanie się nośników ładunku, które będzie trwało aż do momentu ustalenia się równowagi termodynamicznej, czyli do chwili wyrównania się poziomów Fermiego w obydwu materiałach.

W wyniku przepływu ładunku, na granicy złącza metalu z półprzewodnikiem tworzy się tzw. **bariera potencjału**, której wysokość widziana od strony metalu jest równa $q\Phi_B$, zaś od strony półprzewodnika qV_{bi} . Potencjał V_{bi} nazywany jest **potencjałem wbudowanym** złącza (ang. built-in potential). Dla złącza metalu z półprzewodnikiem typu p [29] wzory określające wartości $q\Phi_B$ oraz qV_{bi} są następujące:

$$q\Phi_B = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (2.1.1.1)$$

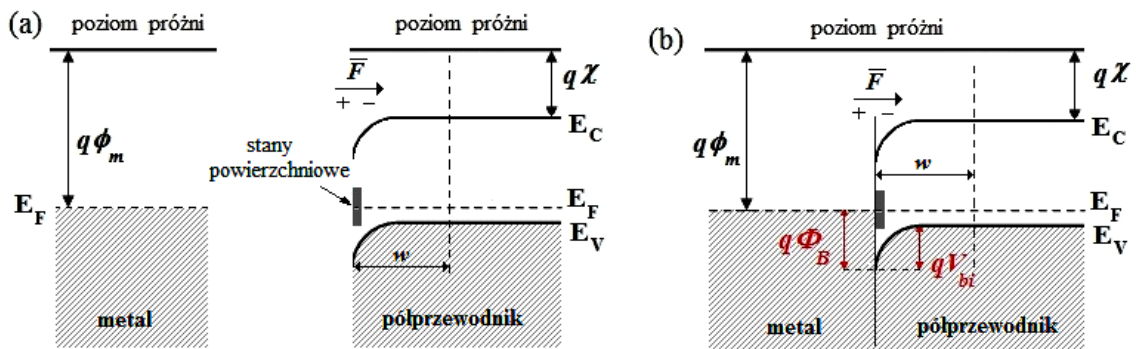
$$qV_{bi} = q\Phi_B - qV_p \quad (2.1.1.2)$$

gdzie E_g – oznacza przerwę energetyczną półprzewodnika ($E_g = E_C - E_V$) oraz V_p – różnicę potencjałów między położeniem poziomu Fermiego a E_V (Rys. 2.1.1.1). Wysokość bariery potencjału można wyznaczyć m.in. z pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V) lub pojemnościowo-napięciowych (C - V). Zarówno obie metody pomiarowe jak i sposób wyznaczania $q\Phi_B$ opisano w kolejnych podrozdziałach.

Powyższe rozważania na temat styku metal-półprzewodnik dotyczyły przypadku, w którym został pominięty wpływ stanów powierzchniowych na właściwości takiej struktury. Uproszczony model złącza metal-półprzewodnik wykorzystano w celu zrozumienia najbardziej zasadniczych aspektów jego pracy.

2.1.2. Model rzeczywistego złącza metal – półprzewodnik

Okazuje się, że właściwości rzeczywistego złącza metal-półprzewodnik w małym stopniu zależą od różnicy prac wyjścia. Rozpatrując model rzeczywistego złącza m - s należy uwzględnić wpływ tzw. **stanów powierzchniowych** półprzewodnika. Stany powierzchniowe tworzą poziomy energetyczne występujące na styku metal-półprzewodnik, związane z zerwanymi wiązaniami sieci krystalicznej lub zanieczyszczeniami powierzchni półprzewodnika. Tworzą one dodatkowe centra pułapujące elektrony lub dziury, stąd mogą mieć charakter donorowy lub akceptorowy. Charakter akceptorowy mają jonizując się ujemnie, tj. przechwytyując elektrony; z kolei charakter donorowy mają jonizując się dodatnio – przechwytyując dziury. Rys. 2.1.2.1 przedstawia model rzeczywistego złącza metalu z półprzewodnikiem typu p z uwzględnieniem stanów powierzchniowych.



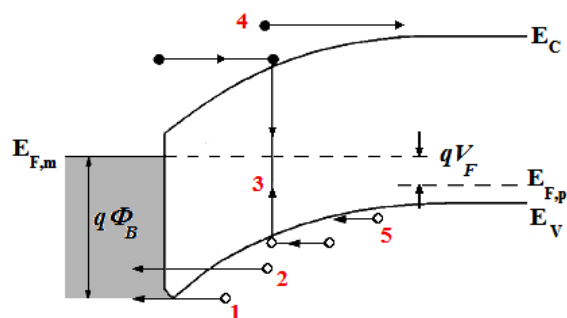
Rys. 2.1.2.1. Ilustracja stanów powierzchniowych w złączu metalu z półprzewodnikiem typu p , (a) przed połączeniem, (b) po połączeniu materiałów; w - oznacza szerokość obszaru ładunku przestrzennego. Rysunek według [30].

Wymiana nośników ładunku pomiędzy warstwami metalu i półprzewodnika, w rzeczywistym złączu Schottky'ego odbywa się za pośrednictwem stanów powierzchniowych, obecnych w półprzewodniku. Rys. 2.1.2.1 przedstawia przypadek graniczny dla złącza metalu z półprzewodnikiem typu p , tj. taki, w którym gęstość stanów powierzchniowych półprzewodnika jest bardzo duża. W takiej sytuacji, nawet przed połączeniem obydwu materiałów (Rys. 2.1.2.1a) tworzy się warstwa ładunku przestrzennego (w) w półprzewodniku [30]. Ze względu na dużą gęstość stanów powierzchniowych poziom Fermiego jest związany z poziomem stanów powierzchniowych (ang. Fermi level pinning) (por. Rys. 2.1.2.1a). Elektronów spływają do półprzewodnika, w związku z tym na granicy półprzewodnik-powietrze powstaje pole elektryczne \vec{F} , które powoduje zagięcie pasm w półprzewodniku, jak przedstawia Rys. 2.1.2.1a. Po połączeniu obydwu materiałów (Rys. 2.1.2.1b) powstaje bariera potencjału $q\Phi_B$, która wynika z zagięcia pasm w półprzewodniku. Przy dużej gęstości stanów powierzchniowych półprzewodnika jej wysokość nie zależy od pracy wyjścia elektronów z metalu [30].

2.1.3. Mechanizmy transportu nośników ładunku w złączu metal – półprzewodnik

W przeciwieństwie do złącza $p-n$, gdzie o transporcie prądu decydują nośniki mniejszościowe, dla złącza metal-półprzewodnik decydującą rolę w transporcie prądu odgrywają nośniki większościowe [29]. Badając mechanizmy transportu nośników ładunku w złączu $m-s$ uwzględnia się wpływ polaryzacji zewnętrznej na właściwości elektryczne złącza. Rozważania na temat zostały szerzej opisane w kolejnym podrozdziale, zaś procesy transportu prądu zostaną omówione na przykładzie złącza Schottky'ego z półprzewodnikiem typu p .

Rys. 2.1.3.1 przedstawia schematycznie mechanizmy transportu nośników ładunku w złączu metalu z półprzewodnikiem typu p , przy polaryzacji złącza w kierunku przewodzenia napięciem dodatnim V_F .



Rys. 2.1.3.1. Mechanizmy transportu nośników ładunku w złączu metalu z półprzewodnikiem typu p , spolaryzowanym w kierunku przewodzenia; $E_{F,m}$ – poziom Fermiego po stronie metalu, $E_{F,p}$ – poziom Fermiego po stronie półprzewodnika.

Przepływ prądu w kierunku przewodzenia, w złączu metalu z półprzewodnikiem typu p , odbywa się za pośrednictwem dziur. Wyróżnia się pięć podstawowych procesów transportu nośników ładunku [29]:

- 1 – termoemisja dziur ponad barierą potencjału
- 2 – tunelowanie dziur przez barierę potencjału
- 3 – rekombinacja dziur i elektronów w obszarze warstwy ładunku przestrzennego
- 4 – dyfuzja elektronów
- 5 – dyfuzja dziur.

W rzeczywistym złączu metal-półprzewodnik mogą płynąć jeszcze inne prądy, związane z procesami transportu nośników ładunku, które zachodzą na granicy złącza. Należą do nich: powierzchniowe prądy upływności, prądy związane z procesami pułapkowania nośników ładunku z udziałem stanów powierzchniowych lub innych defektów występujące na interfejsie złącza.

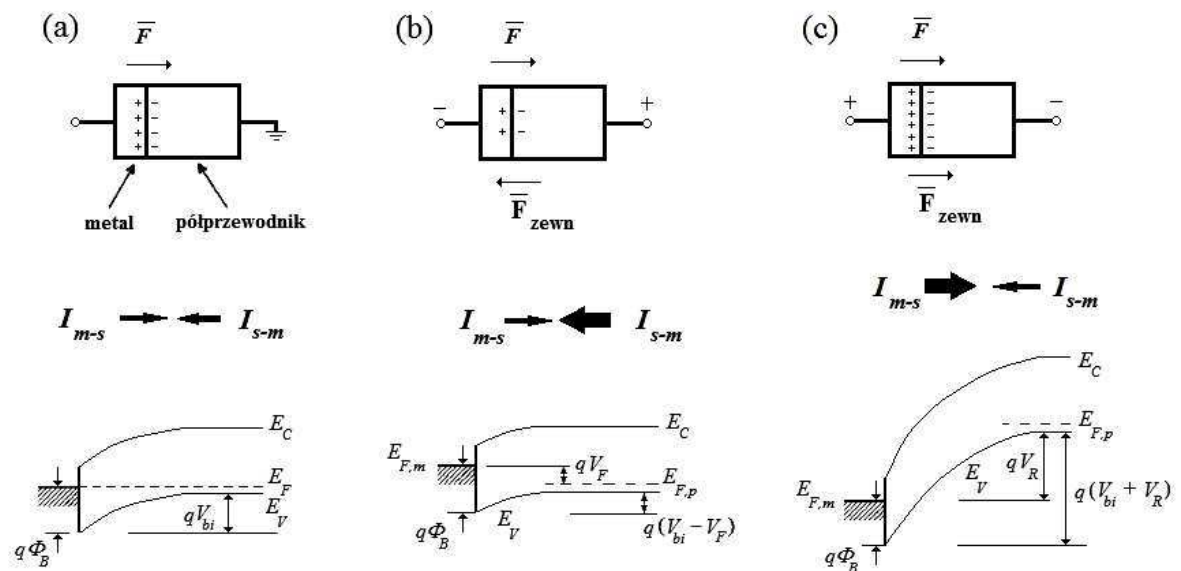
2.1.4. Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza metal – półprzewodnik

W celu wstępnej charakteryzacji złączy, oceny ich jakości, wykonuje się pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V) oraz pojemnościowo napięciowych (C - V), które zostaną omówione w następnym podrozdziale. Z pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej złącza metal-półprzewodnik można wyznaczyć szereg parametrów

charakteryzujących złącze pod względem jego właściwości elektrycznych. Należą do nich bariera potencjału od strony metalu $q\Phi_B$ i półprzewodnika qV_{bi} , oporność szeregową R_S , prąd nasycenia I_S oraz współczynnik idealności złącza n .

W podrozdziale opisano wpływ zewnętrznej polaryzacji na model pasmowy złącza metal-półprzewodnik, zależność strumieni nośników od napięcia zewnętrznego, oraz zaprezentowano sposób wyznaczenia poszczególnych parametrów złącza.

Rozważmy złącze metalu i półprzewodnika typu p . Na Rys. 2.1.4.1a przedstawiono je jeszcze raz w stanie równowagi termodynamicznej. W tej sytuacji przez złącze płynie stale prąd dziurowy z metalu do półprzewodnika (I_{m-s}) i równoważący go prąd dziurowy płynący od półprzewodnika do metalu (I_{s-m}). Jeśli spolaryzujemy złącze tak, jak to pokazano na Rys. 2.1.4.1b, to pole elektryczne zewnętrzne będzie miało zwrot przeciwny do wbudowanego pola elektrycznego F i w efekcie bariera potencjału obniży się i będzie równa $q(V_{bi} - V_F)$. Przez złącze popłynie duży prąd I_{s-m} – oznacza to, że złącze jest spolaryzowane w kierunku przewodzenia. Natomiast jeśli złącze spolaryzujemy tak jak na Rys. 2.1.4.1c, to pole elektryczne zewnętrzne będzie miało zwrot taki sam jak F i bariera potencjału wzrośnie do wartości $q(V_{bi} + V_R)$. Prąd I_{s-m} jest wówczas bardzo mały, wypadkowy prąd też ma małą wartość – oznacza to, że złącze jest spolaryzowane w kierunku zaporowym.



Rys. 2.1.4.1. Złącze m-s w trzech sytuacjach: (a) w stanie równowagi termodynamicznej, (b) spolaryzowane w kierunku przewodzenia, (c) spolaryzowane w kierunku zaporowym. Rysunek według [29].

Wypadkowy prąd (I) płynący przez rzeczywiste złącze metal-półprzewodnik zmienia się w funkcji napięcia polaryzującego w następujący sposób [29]:

$$I = I_S \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right\}, \quad (2.1.4.1)$$

gdzie: I_S – to prąd nasycenia, q – ładunek elementarny, R_S – rezystancja szeregową złącza, k_B – stała Boltzmann, T – temperatura, n – współczynnik idealności złącza. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, w rzeczywistym złączu metal-półprzewodnik mogą płynąć jeszcze inne prądy, jak np.: prąd generacji – rekombinacji, prąd tunelowy czy prąd upływności itd. Przepływ tych prądów powoduje, że charakterystyka I - V jest zmodyfikowana i konieczne jest uwzględnienie współczynnika idealności złącza. Dla $n=1$, mamy do czynienia z procesem termioemisji nośników ładunku w złączu. Jednakże w rzeczywistości n ma wartość większą od jedności, ponieważ odgrywają rolę inne procesy transportu prądu.

Prąd nasycenia wyraża się następującym wzorem:

$$I_S = SA^* T^2 \exp \left(\frac{-q\Phi_B}{k_B T} \right), \quad (2.1.4.2)$$

gdzie: S jest powierzchnią kontaktu Schottky'ego, A^* – efektywną stałą Richardsona. Stała Richardsona związana jest z masą efektywną dziury m_h^* w półprzewodniku typu p i dana jest wyrażeniem:

$$A^* = \frac{4\pi q \frac{m_h^*}{m_0} k^2}{h^3}, \quad (2.1.4.3)$$

gdzie m_0 – jest masą elektronu swobodnego, h – stałą Plancka.

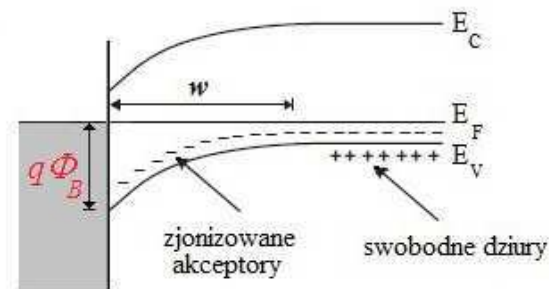
Bezpośrednio z zależności $I = f(V)$ można wyznaczyć oporność szeregową R_S . Z kolei współczynnik idealności złącza n oraz I_S można wyznaczyć z charakterystyki $\ln(I) = f(V)$ [29]. Mając wartość prądu nasycenia oraz znając stałą Richardsona A^* dla danego półprzewodnika i powierzchnię kontaktu Schottky'ego S , można wyznaczyć barierę potencjału od strony metalu $q\Phi_B$ korzystając z przekształconego wzoru (2.1.4.2):

$$q\Phi_B = -k_B T \cdot \ln \left(\frac{I_S}{SA^* T^2} \right). \quad (2.1.4.4)$$

Barierę potencjału od strony metalu można również wyznaczyć z pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (C-V). Dlatego też, ta metoda zostanie opisana w kolejnym podrozdziale.

2.1.5. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza metal – półprzewodnik

Rozważmy złącze metalu i półprzewodnika typu *p* w stanie równowagi termodynamicznej. W obszarze złącza po stronie półprzewodnika, istnieje ujemny ładunek przestrzenny zjonizowanych akceptorów, który rozprzestrzenia się na pewien obszar tzw. **warstwy zubożonej** złącza o szerokości *w* (Rys. 2.1.5.1). Ten ujemny ładunek równoważony jest przez dodatni ładunek jonów metalu, a więc w obszarze złącza mamy do czynienia z obecnością nieruchomego ładunku przestrzennego, podobnie jak w obszarze między okładkami naładowanego kondensatora.



Rys. 2.1.5.1. Model pasmowy złącza metalu i półprzewodnika typu *p*, w którym znajdują się poziomy zjonizowanych domieszek.

Pojemność złącza *m-s*, spolaryzowanego napięciem *V* wyraża się następującym wzorem:

$$C = S \sqrt{\frac{q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_{CV}}{2(V_{bi} \pm V)}}, \quad (2.1.5.1)$$

gdzie: N_{CV} odnosi się do koncentracji akceptorów, ε_0 – to przenikalność dielektryczna próżni, ε_s – przenikalność dielektryczna półprzewodnika. Znak (+) we wzorze (2.1.5.1) odnosi się do polaryzacji w kierunku zaporowym a (-) do polaryzacji w kierunku przewodzenia.

Korzystając z równania Poissona można pokazać, że zależność między szerokością obszaru zubożonego w a potencjałem wbudowanym V_{bi} dla spolaryzowanego złącza $m-s$ jest następująca [31]:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s}{qN_{CV}} \cdot (V_{bi} \pm V)}. \quad (2.1.5.2)$$

Zatem analizując wzór (2.1.5.2) można zauważyć, że przy polaryzacji napięciem w kierunku zaporowym szerokość warstwy zubożonej rośnie, natomiast polaryzując złącze napięciem w kierunku zaporowym – maleje.

Jeśli podnieść obydwie strony równania (2.1.5.1) do kwadratu i policzyć S^2/C^2 to otrzymamy następujące wyrażenie:

$$\frac{S^2}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_s N_{CV}} \cdot (V_{bi} \pm V). \quad (2.1.5.3)$$

Jak wynika z powyższego równania zależność $S^2/C^2 = f(V)$ jest linią prostą o współczynniku nachylenia $\frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_s N_{CV}}$, przecinającą oś odciętych w punkcie o współrzędnych $V = V_{bi}$. Tak więc z pomiarów charakterystyki $C-V$ złącza $m-s$ można wyznaczyć koncentrację zjonizowanych domieszek N_{CV} oraz potencjał wbudowany V_{bi} . Należy jednak zwrócić uwagę, że wyznaczona wielkość V_{bi} będzie prawidłowa, jeśli współczynnik idealności złącza n wyznaczony z pomiaru $I-V$ będzie miał wartość bliską jedności. Natomiast jeśli współczynnik idealności będzie większy od jedności, wówczas potencjał wbudowany wyznaczony z charakterystyki $C-V$ będzie tzw. potencjałem „pozornym”. Wtedy rzeczywistą wartość V_{bi} otrzyma się poprzez podzielenie „pozornego” potencjału wbudowanego przez wartość współczynnika idealności złącza [29].

Znając koncentrację zjonizowanych domieszek N_{CV} można wyznaczyć V_p (różnicę potencjałów między położeniem poziomu Fermiego a E_V):

$$V_p = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \frac{N_V}{N_{CV}}, \quad (2.1.5.4)$$

gdzie N_V jest efektywną gęstością stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego i wyraża się wzorem:

$$N_V = 2 \left(2\pi \frac{m_h^*}{m_0} k_B T \right)^{3/2} \cdot h^{-3}. \quad (2.1.5.5)$$

Jeśli znamy V_p oraz V_{bi} , możemy, korzystając ze wzoru (2.1.1.2), wyznaczyć wysokość bariery potencjału od strony półprzewodnika qV_{bi} a także barierę potencjału na kontakcie metal-półprzewodnik, $q\Phi_B$:

$$q\Phi_B = q(V_{bi} + V_p). \quad (2.1.5.6)$$

Podsumowując, pomiary charakterystyk C - V złącza Schottky'ego służą do wyznaczenia koncentracji płytkich domieszek w półprzewodnikach, a także do wyznaczenia wysokości bariery potencjału widzianej od strony metalu i półprzewodnika. Zwykle pomiary C - V wykonuje się polaryzując złącze w kierunku zaporowym, ponieważ dla tej polaryzacji omawiany model jest słuszny w szerokim zakresie napięć.

W przypadku, gdy rozkład domieszek w obszarze złącza nie jest jednorodny, zależność S^2/C^2 nie jest liniowa. Można wówczas wyznaczyć profil koncentracji domieszek w funkcji szerokości warstwy zubożonej złącza $N_{CV}(w)$, jeśli obliczy się lokalne nachylenie krzywej C - V dla napięć w kierunku zaporowym [29]:

$$N_{CV}(w) = - \frac{C^3}{S^2 q \epsilon_0 \epsilon_s \left(\frac{dC}{dV} \right)}, \quad (2.1.5.7)$$

przy czym w opisuje wzór (2.1.5.2).

2.2. Niskowymiarowe struktury półprzewodnikowe

Proces gwałtownie postępującej redukcji rozmiarów struktur półprzewodnikowych został po raz pierwszy zauważony w roku 1965 przez G. Moore'a [32] i trwa do dnia dzisiejszego.

Historia niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych rozpoczęła się na początku lat siedemdziesiątych, kiedy to prawie równocześnie w IBM [33] oraz Laboratoriach Bella [34] wykonano pierwsze *studnie kwantowe*. Okazało się, że istotna odmienność geometryczna i topologiczna takiego układu prowadzi do jakościowo nowych zjawisk fizycznych, dlatego też badania w dziedzinie nanotechnologii rozwijały się niezwykle

intensywnie, doprowadzając do powstania nowych materiałów, którymi w dalszej kolejności były *druty kwantowe*.

Związanie elektronów w kwazijednowymiarowym drucie kwantowym powiodło się po raz pierwszy na początku lat osiemdziesiątych [35], dzięki opanowaniu precyzyjnych technik litograficznych. Pierwsze druty kwantowe wykonywane były w postaci miniaturowych pasków wytrawianych w próbce zawierającej studnię kwantową.

Wreszcie, całkowite zamrożenie swobodnego ruchu elektronów przez zamknięcie ich w kwazierowymiarowej *kropce kwantowej* zademonstrowała kilka lat później grupa M. Reeda w Laboratoriach Texas Instruments [36], a w ślad za nią poszły kolejne zespoły badawcze w Laboratoriach Bella AT&T [37, 38] oraz Communication Research [39]. Średnice najmniejszych spośród pierwszych nanokrotek wynosiły ok. 30 nm.

Badania nad niskowymiarowymi układami półprzewodnikowymi są przeprowadzane do chwili obecnej, w celu zwiększenia szybkości obliczeń oraz pojemności pamięci komputerowych. Trwają prace nad konstrukcją coraz to mniejszych układów scalonych, aby zmniejszyć ich koszt oraz zużycie energii. Konsekwencją zmniejszenia rozmiarów układu fizycznego jest zmiana jego właściwości fizycznych, prowadząca do pojawienia się efektów kwantowych, których nie da się wytłumaczyć za pomocą podstawowych praw fizyki klasycznej, dlatego też do opisu zachodzących zjawisk konieczne jest już stosowanie metod mechaniki kwantowej. Prawa mechaniki kwantowej są niewątpliwie istotne w układach. Dlatego też, kolejne podrozdziały zostały poświęcone omówieniu najważniejszych aspektów fizyki i technologii niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych. Przegląd pojęć związanych z kwantową teorią półprzewodników jest niezbędny do zrozumienia zasady działania nanostruktur, poznania ich budowy oraz właściwości fizycznych.

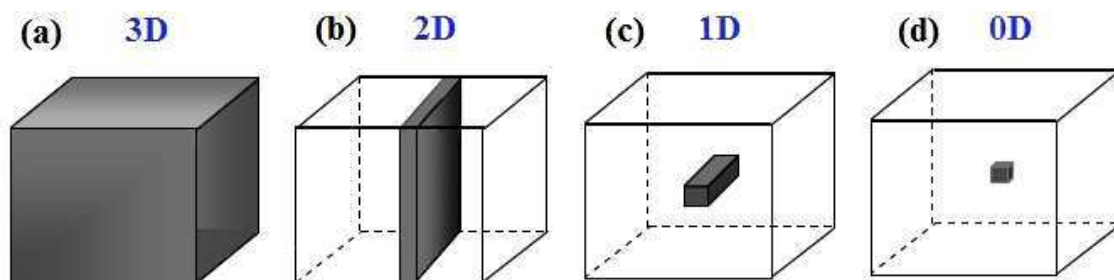
2.2.1. *Fizyka niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych*

W kryształach objętościowych nie ma ograniczenia ruchu nośników w żadnym kierunku. W niskowymiarowych strukturach półprzewodnikowych ruch nośników ładunku (elektronów albo innych cząstek i kwazicząstek) jest ograniczony chociażby w jednym kierunku. Skutkiem ograniczenia ruchu cząstek jest tak zwany efekt kwantowania rozmiarowego. Efekty kwantowe są obserwowane wówczas, gdy obszar ograniczający ruch cząstek jest rzędu długości fali de Broglie'a. Ograniczenie ruchu cząstek w strukturze niskowymiarowej, wskutek czego powstają dyskretne dozwolone stany energetyczny i niezerowa minimalna energia, nazywany jest **ograniczeniem kwantowym** (ang. quantum

confinement). Wyróżniamy trzy rodzaje niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, w których ruch nośników jest skwantowany. Należą do nich:

- dwuwymiarowe (2D) studnie kwantowe, w których ruch nośników ładunku jest ograniczony w jednym kierunku
- jednowymiarowe (1D) druty kwantowe, w których ruch nośników ładunku jest ograniczony w dwóch kierunkach
- zerowymiarowe (0D) kropki kwantowe, w których ruch nośników jest ograniczony we wszystkich trzech kierunkach.

Rys. 2.2.1.1 przedstawia schematycznie budowę kryształów półprzewodnikowych o różnej wymiarowości.



Rys. 2.2.1.1. Schemat budowy kryształów półprzewodnikowych o różnej wymiarowości: (a) materiał objętościowy, (b) studnia kwantowa, (c) drut kwantowy, (d) kropka kwantowa.

Oprócz ograniczenia przestrzennego ruchu nośników ładunku, zmniejszenie skali kryształów półprzewodnikowych prowadzi do kwantyzacji energii elektronu, a także do zmiany funkcji gęstości stanów elektronowych, która opisuje liczbę dozwolonych stanów na jednostkę energii. Równanie Schrödingera dla swobodnego elektronu ma postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_k(\vec{r}) = E_k \Psi_k(\vec{r}), \quad (2.2.1.1)$$

gdzie: \hbar – stała Diraca (równa $h/2\pi$, h – stała Plancka), m_e^* – masa efektywna elektronu, $\Psi_k(\vec{r})$ – funkcja falowa, E_k – wartości własne energii, obliczone dla wektora falowego \vec{k} elektronu.

Rozwiązaniem równania Schrödingera jest zespolona fala płaska:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (2.2.1.2)$$

Podstawiając wyrażenie (2.2.1.2) do równania (2.2.1.1) znajdujemy energię E_k elektronu o wektorze falowym \vec{k} , która jest równa:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (2.2.1.3)$$

gdzie k_x , k_y i k_z – składowe wektora falowego wzdłuż osi x , y , z . Zatem ostatecznie można zapisać, że całkowita energia własna elektronu swobodnego jest opisana następującą zależnością [40]:

$$E^{3D}(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (2.2.1.4)$$

Gęstość stanów elektronowych w funkcji energii $D^{3D}(E)$ dla litego materiału jest określona wzorem [40]:

$$D^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}. \quad (2.2.1.5)$$

Energia własna elektronu znajdującego się w układzie dwuwymiarowym (np. studni kwantowej o szerokości L_z), wyraża się wzorem [40]:

$$E_{n_z}^{2D}(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left[\left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 + (k_x^2 + k_y^2) \right], \quad (2.2.1.6)$$

gdzie n_z – liczba kwantowa, przyjmująca wartości $n_z = 1, 2, 3, \dots$

Gęstość stanów w dwuwymiarowej studni kwantowej ma następującą postać:

$$D^{2D}(E) = \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2} = \text{const.}, \quad (2.2.1.7)$$

Dla druta kwantowego [40]:

$$E_{n_x, n_z}^{1D}(k_y) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^*} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_e^*}, \quad (2.2.1.8)$$

gdzie: n_x, n_z – liczby kwantowe, L_x, L_z – rozmiary struktury.

$$D^{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}}, \quad (2.2.1.9)$$

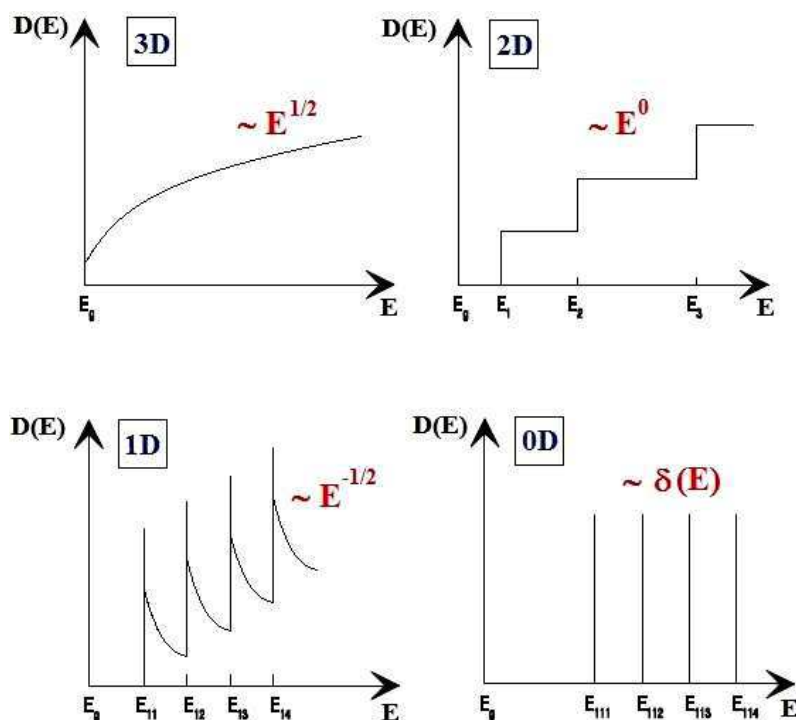
Dla kropki kwantowej [40]:

$$E_{n_x, n_y, n_z}^{0D} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{(m_e^*)^2} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right], \quad (2.2.1.10)$$

$$D^{0D}(E) = \sum_{n=1} \delta(E - E_n), \quad (2.2.1.11)$$

gdzie: E_n – energia n-tego dyskretnego stanu w kropce kwantowej, $n = 1, 2, 3 \dots$

Rys. 2.2.1.2 przedstawia zależność gęstości stanów od energii w układach o różnej liczbie wymiarów przestrzennych.



Rys. 2.2.1.2. Zależność gęstości stanów od energii w układach o różnej liczbie wymiarów przestrzennych: 3D – lity półprzewodnik, 2D – studnia kwantowa, 1D – drut kwantowy, 0D – kropka kwantowa. Rysunek według [28].

Jak wynika z powyższego rysunku, dla litego półprzewodnika gęstość stanów ma charakter ciągły i jest pierwiastkiem kwadratowym z energii, dla studni kwantowej jest funkcją schodkową, dla druta kwantowego – ma już osobliwości typu odwrotność pierwiastka z energii, natomiast w przypadku kropki kwantowej – ma postać funkcji delty Diraca (δ) i przyjmuje formę dyskretnych wartości odpowiadającym poszczególnym stanom energetycznym.

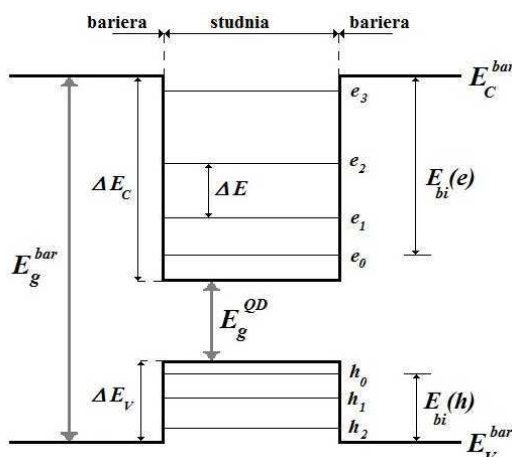
Ponieważ niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań właściwości elektro-optycznych półprzewodnikowych kropek kwantowych, najbliższe trzy paragrafy będą poświęcone kluczowym właściwościom samych kropek kwantowych, a także technikom ich wytwarzania.

2.2.2. *Kropki kwantowe. Struktura pasmowa kropki kwantowej*

Półprzewodnikowe kropki kwantowe to niewielkie rejony półprzewodnika, ograniczone w trzech wymiarach barierami potencjału, w których ruch nośników ładunku jest w trzech kierunkach skwantowany. Ograniczenie ruchu nośników prowadzi do całkowitej kwantyzacji energii tych układów, podobnie jak to zachodzi w atomach. Dlatego kropki kwantowe określa się często mianem sztucznych atomów. W odróżnieniu od swoich naturalnych odpowiedników, nanokropki wytwarzane technologicznie oferują bogactwo kształtów (kule, dyski, kostki, piramidy itp.) i rozmiarów (od kilku do kilkudziesięciu nanometrów).

Rys. 2.2.2.1 przedstawia schematycznie diagram pasmowy pojedynczej kropki kwantowej. Jak wynika z Rys. 2.2.2.1, półprzewodnikową kropkę kwantową stanowi niewielki kryształ materiału studni zanurzony w materiale bariery. Bariera, która otacza wnętrze kropki, jest wykonana z półprzewodnika o szerszej przerwie wzbronionej (E_g^{bar}), natomiast materiał z którego formują się nanokropki, posiada węższą przerwę energetyczną (E_g^{QD}). Ponieważ półprzewodniki tworzące kropkę kwantową różnią się między sobą szerokością przerwy energetycznej, ma to bezpośredni wpływ na tworzenie się w obszarze złącza tzw. nieciągłości krawędzi pasma walencyjnego (ΔE_V) (ang. valence band-offset) oraz przewodnictwa (ΔE_C) (ang. conduction band-offset). Samo wnętrze kropki kwantowej stanowią dyskretne poziomy energetyczne dziurowe (h_0, h_1, h_2) oraz elektronowe (e_0, e_1, e_2, e_3). Poziom h_0 jest tzw. dziurowym stanem podstawowym w kropce kwantowej (ang. hole ground state), z kolei e_0 – elektronowym poziomem podstawowym (ang. electron ground state). Pozostałe poziomy (h_1, h_2, e_1, e_2, e_3) tworzą tzw. dyskretne stany wzbudzone (ang. discrete excited states) odpowiednio dziurowe oraz elektronowe.

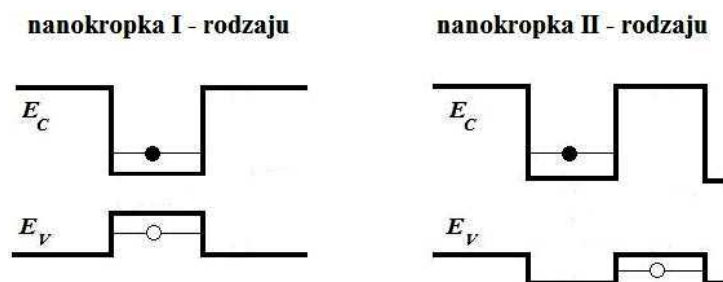
Energie poziomów dziurowych oraz elektronowych w kropce kwantowej rosną w kierunku od h_0 do h_2 (dziurowych) oraz od e_0 do e_3 (elektronowych). Odległość pomiędzy poszczególnymi poziomami (ΔE) zależy od wielkości samych kropek kwantowych. Jednakże, aby było możliwe ich rozróżnienie, odległość między nimi musi być większa od energii termicznej, co implikuje relację: $\Delta E \gg k_B T$.



Rys. 2.2.2.1. Schemat diagramu pasmowego pojedynczej półprzewodnikowej kropki kwantowej: E_g^{bar} - przerwa energetyczna bariery, E_g^{QD} - przerwa energetyczna materiału, z którego formują się nanokropki (QD), E_V^{bar} - energia pasma walencyjnego bariery, E_C^{bar} - energia pasma przewodnictwa bariery, ΔE_V - nieciągłość krawędzi pasma walencyjnego, ΔE_C - nieciągłość krawędzi pasma przewodnictwa, ΔE - odległość między dyskretnymi poziomami energetycznymi w kropce kwantowej, $E_{bi}(h)$ - energia wiązania dziur, $E_{bi}(e)$ - energia wiązania elektronów w kropce kwantowej.

Poziomy w kropce kwantowej są zajęte przez elektrony i dziury, które są w niej związane, ponieważ bariera energetyczna zapobiega wnikaniu nośników z materiału o węższej przerwie wzbronionej do materiału o szerszej przerwie energetycznej. Energia wiązania dziur (ang. hole binding energy) w odniesieniu do pasma walencyjnego bariery oznaczona jest przez $E_{bi}(h)$, natomiast energia wiązania elektronów - $E_{bi}(e)$. Przemieszczanie się ładunków pomiędzy poziomami kropki może być wywołane zewnętrznym polem elektrycznym lub światłem. Dlatego też, kropka kwantowa może być efektywnie wykorzystana jako obszar aktywny w półprzewodnikowych diodach laserowych. Należy jednak podkreślić, iż kropki kwantowe mogą zawierać tylko skończoną, względnie małą liczbę elektronów w pasmie przewodnictwa, lub dziur w pasmie walencyjnym. Ułożenie tychże nośników na odpowiednich poziomach kropki nie jest przypadkowe, gdyż obowiązuje tzw. blokada Coulomba. Mówi ona o wzajemnym oddziaływaniu sąsiadujących ze sobą ładunków i o odległości, w jakiej powinny się one znajdować.

Diagram pasmowy kropki kwantowej przedstawiony na Rys. 2.2.2.1 dotyczył tzw. kropek kwantowych I-rodzaju. Takie nanokropki wiążą równocześnie i dziury i elektrony. Taki system kropek tworzy m.in. układ InAs/GaAs. Poprzez analogię do heterozłącza II-rodzaju, istnieje jeszcze drugi rodzaj kropek kwantowych i są to tzw. kropki kwantowe II-rodzaju, w których nie ma związanych ekscytonów w studni. Rys. 2.2.2.2 przedstawia schematycznie porównanie struktur pasmowych dla kropki I-rodzaju i II-rodzaju.



Rys. 2.2.2.2. Diagramy pasmowe kropki kwantowej I-rodzaju i II-rodzaju.

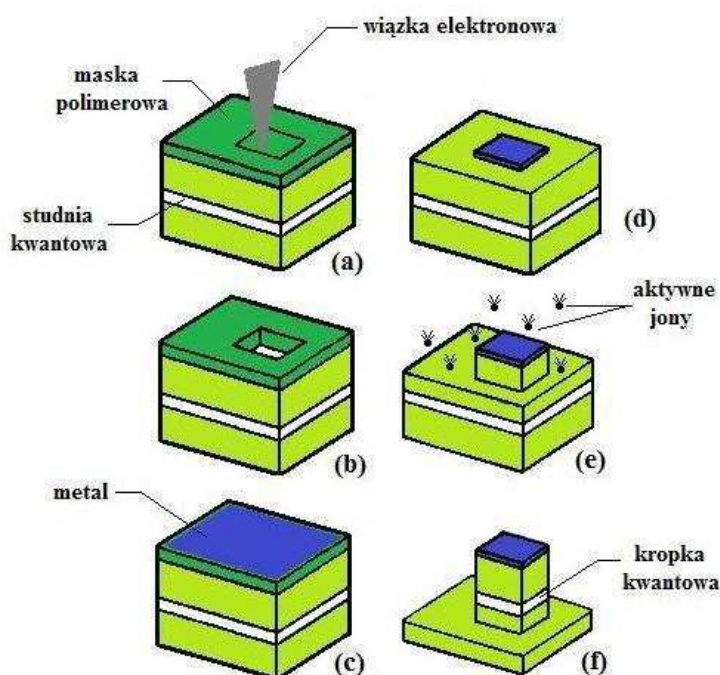
Kropki kwantowe II-rodzaju wiążą tylko jeden typ nośników – np. dziury, odpychając jednocześnie elektrony, lub na odwrót. Elektrony spływają wówczas do jednej warstwy, a dziury do drugiej. Bariera dla elektronów jest studnią dla dziur i odwrotnie [41]. System kropek II-rodzaju wiążących dziury i odpychających jednocześnie elektrony tworzą np. układy GaSb/GaAs [42] lub Ge/Si [43], z kolei konfigurację kropek II-rodzaju wiążących elektrony, odpychając jednocześnie dziury można zaliczyć kropki InP/InGaP [44] lub InP/GaAs [45]. Ponadto, warto tutaj podkreślić, iż zaobserwowano, że naprężenia w kropkach kwantowych są tak silne, że mogą doprowadzić do przekształcenia struktury pasmowej kropki II-rodzaju do konfiguracji I-rodzaju, lub na odwrót [46, 47].

2.2.3. *Technologia struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi*

Wytwarzanie kropek kwantowych o zadanych parametrach wymaga wyrafinowanej technologii. Istnieje wiele metod wzrastania półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi, przy czym w niniejszej pracy zostaną opisane jedynie te najbardziej popularne.

Najwcześnieszą metodą uzyskiwania kropek kwantowych była **litografia**, czyli ich wytrawianie w studni kwantowej zawierającej dwuwymiarowy gaz elektronowy lub dziurowy [36]. Kolejne etapy procesu wytrawiania kropki przedstawia Rys. 2.2.3.1. Powierzchnię próbki zawierającą jedną lub kilka studni kwantowych pokrywa się maską (np. cienką warstwą polimeru), a następnie naświetla wzór odpowiadający kształtowi

tworzonej nanostruktury (Rys. 2.2.3.1a). Istnieje kilka sposobów naświetlania maski. Można wykorzystać wiązkę elektronową lub jonową oraz wiązkę laserową. Z miejsc naświetlonych próbki usuwa się fragmenty maski (Rys. 2.2.3.1b), a następnie pokrywa całą powierzchnię warstwą metalu (Rys. 2.2.3.1c). Za pomocą specjalnego roztworu usuwa się warstwę polimeru razem z pokrywającą warstwą metalu, w wyniku czego czystą powierzchnię próbki uzyskuje się jedynie w nienaświetlonych wcześniej obszarach, pokrytych cienką warstwą metalu (Rys. 2.2.3.1d). Następnie trawiąc chemicznie obszary nie chronione metalową maską (Rys. 2.2.3.1e) uzyskuje się wąskie słupki zawierające wycięte fragmenty studni kwantowych (Rys. 2.2.3.1f). W ten sposób ruch elektronów, pierwotnie zamkniętych w płaszczyźnie studni, ograniczany jest do małego słupka o średnicy 10 - 100 nm. Należy tutaj podkreślić, iż technika litografii jest jedyną metodą, w której można mieć wpływ na kształt, wielkość i rozmieszczenie kropek kwantowych, co jest niemożliwe do osiągnięcia we wszystkich innych metodach.

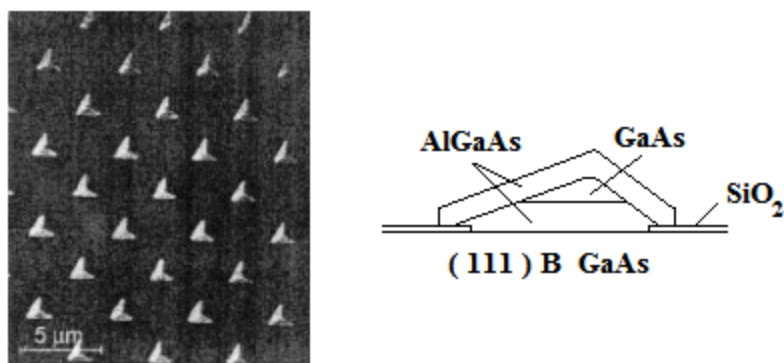


Rys. 2.2.3.1. Proces litografii – wytrawiania kropki kwantowej.

Kolejną techniką wytwarzania kropek kwantowych może być metoda kontrolowanych wytrąceń półprzewodnika w matrycy szklanej lub organicznej, która pozwala na otrzymanie nanokryształów półprzewodnikowych o rozmiarach poniżej 100 nm. Sposób otrzymania tego rodzaju kropek kwantowych opisał po raz pierwszy Ekimova i in. [48]. Proces technologiczny polegał na tym, że wygrzewano szkło krzemianowe z dodatkiem ok. 1% półprzewodnika (CdS, CuCl, CdSe, CuBr) w temperaturze kilkuset stopni

Celsjusza przez okres kilku godzin, co doprowadziło do wytrącenia się nanokryształów półprzewodnikowych. Średnice uzyskanych kropek zależały od temperatury oraz czasu wygrzewania i zmieniały się w zakresie 1- 38 nm.

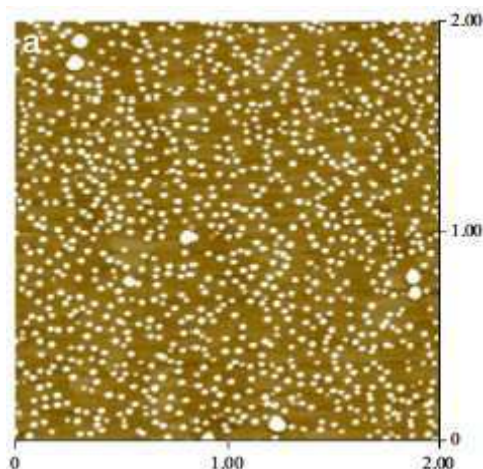
Kropki kwantowe udaje się także wytworzyć przez selektywny wzrost związku półprzewodnikowego o węższej przerwie energetycznej (np. GaAs) na powierzchni związku o szerszej przerwie (np. AlGaAs) [49]. Ograniczenie wzrostu do wybranych obszarów uzyskuje się przez pokrycie powierzchni próbki maską SiO₂ o odpowiednich kształtach a następnie jej wytrawieniu. Na powierzchni nie osłoniętej maską przeprowadza się wzrost metodą epitaksji przez rozkład związków metalo-organicznycch (ang. metal-organic chemical vapour deposition – MOCVD). Powstające w ten sposób kryształy osiągają rozmiary rzędu 100 nm. Zdjęcia takich kropek, a także układ warstw GaAs/AlGaAs pokazano na Rys. 2.2.3.2.



Rys. 2.2.3.2. Kropki kwantowe wytworzone na powierzchni GaAs w procesie selektywnego wzrostu metodą MOCVD. Pokazano również układ warstw w pojedynczej nanokropce [49].

Najczęściej stosowaną techniką wytwarzania kropek kwantowych jest metoda wzrostu **spontanicznego (samoorganizowanego)**, która prowadzi do krystalizacji nanokropek bez użycia maski [50]. Metoda ta polega na nanoszeniu kolejnych warstw atomowych związków półprzewodnikowych, np. metodą epitaksji z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epitaxy – MBE), różniących się od siebie stałymi sieciowymi (np. InAs i GaAs, dla których różnica stałych sieciowych wynosi ok. 7%). Przy znacznej różnicy stałych sieciowych nanoszonych półprzewodników tylko pierwsze nakładane warstwy krystalizują w formie warstwy epitaksjalnej, przyjmując strukturę podłoża. Po przekroczeniu krytycznej grubości, wynoszącej zazwyczaj 1-2 warstw atomowych, powstają silne naprężenia na granicy warstw dwóch różnych półprzewodników, które powodują załamanie uporządkowanej struktury krystalicznej prowadząc w rezultacie do spontanicznego utworzenia wysp. W ten sposób powstałe nanokropki nazywamy

kropkami samoorganizującymi się (ang. self assembled dots). Rys. 2.2.3.3 przedstawia rzeczywistą topografię powierzchni z samoorganizującymi się kropkami kwantowymi InAs/GaAs.



Rys. 2.2.3.3. Topografia powierzchni z samoorganizującymi się kropkami InAs/GaAs [51] Obszar skanowanej powierzchni próbki wynosił $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

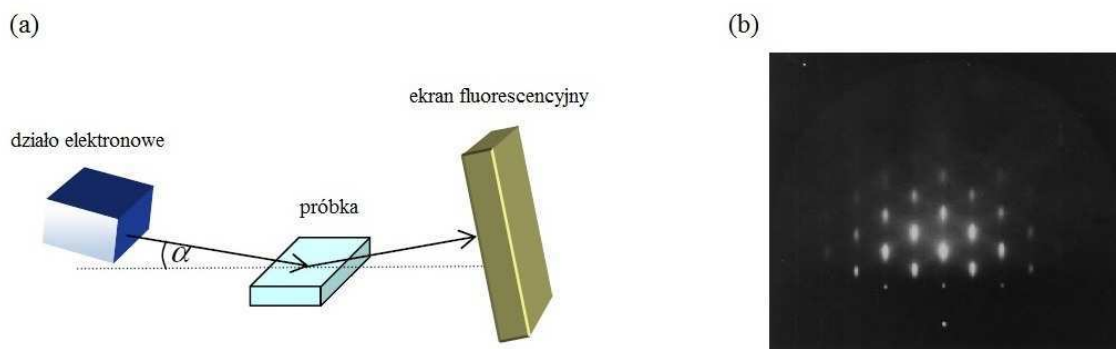
Kształt i wielkość nanokropek zależą głównie od naprężeń w warstwie, z której powstają, a także temperatury oraz szybkości ich wzrostu. Większe rozmiary kropek można uzyskać zwiększając temperaturę wzrostu oraz czas procesu, natomiast gęstość kropek kwantowych zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury procesu [52].

W epitaksji z wiązki molekularnej bardzo ważna jest kontrola jakości powierzchni kryształu w czasie wzrostu. Wykorzystuje się do tego tzw. odbiciowy dyfraktometr RHEED (ang. Reflection High Energy Electron Diffraction) z wiązką wysokoenergetycznych elektronów. Na ekranie fluorescencyjnym ogląda się obraz dyfrakcyjny wytworzony przez wiązkę elektronów skierowaną pod niewielkim kątem na powierzchnię kryształu w czasie wzrostu (Rys. 2.2.3.4a). Obraz w formie prążków świadczy o dyfrakcji na obiekcie dwuwymiarowym – atomowo gładkiej powierzchni. Jeżeli powierzchnia staje się nierówna, otrzymujemy obraz w formie plamek świadczący o trójwymiarowym charakterze dyfrakcji (Rys. 2.2.3.4b).

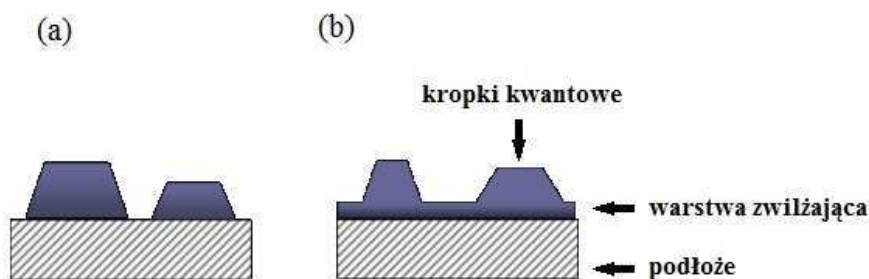
Rozróżnia się dwa rodzaje przejść fazowych w procesie spontanicznego wzrostu od struktury epitaksjalnej do układu kropek kwantowych:

(a) **Volmera–Webera (V-W)** [54] – wzrost typu wyspowego. W tym procesie występują silne oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi ze sobą atomami osadzanych warstw. W przypadku dużego niedopasowania sieciowego nanoszonych warstw dochodzi do spontanicznego formowania się wysp (Rys. 2.2.3.5.a).

(b) **Straskiego–Krastanowa (S-K)** [55] – wzrost mieszany, warstwowo - wyspowy. Kropki kwantowe wytworzone w tym procesie formują się na bardzo cienkiej dwuwymiarowej warstwie, tak zwanej warstwie zwilżającej, zbudowanej z tego samego półprzewodnika co nanokropki, nie przekraczającej grubości zwykle dwóch warstw atomowych (Rys. 2.2.3.5.b).



Rys. 2.2.3.4. (a) – Schemat przedstawiający metodę odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), (b) – przykładowy obraz trójwymiarowych obiektów z dyfraktometru RHEED [53].



Rys. 2.2.3.5. Układy kropek kwantowych powstałych w różnych procesach wzrostu epitaksjalnego: (a) Volmera – Webera, (b) – Straskiego – Krastanowa.

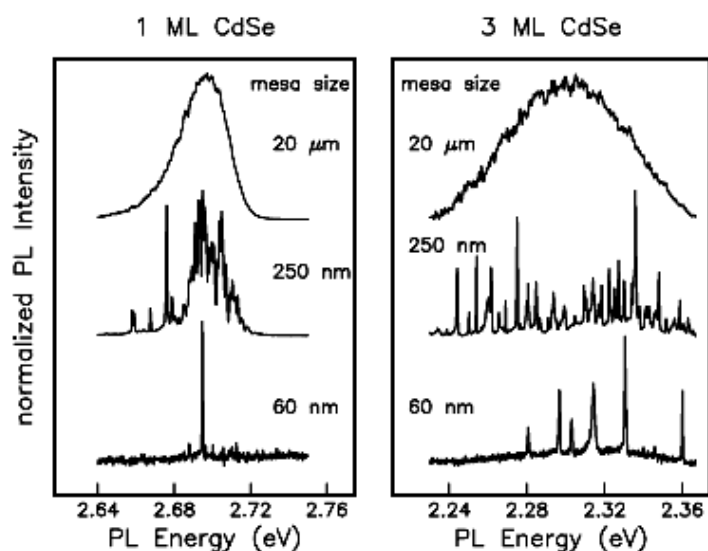
Metoda samoorganizowanego wzrostu jest obecnie najczęściej stosowaną techniką wytwarzania kropek kwantowych. Największymi zaletami samorosnących kropek kwantowych jest ich spontaniczny charakter tworzenia, który nie wymaga wykonywania dodatkowych czynności, jak nanoszenia masek czy precyzyjnego trawienia. Z kolei główną wadą tej metody jest brak kontroli nad procesem samego wzrostu kropek. Kropki samoorganizujące cechuje duży rozrzut rozmiarów i kształtów oraz przypadkowe rozmieszczenie na powierzchni. Dlatego też, pobudzając optycznie bądź elektrycznie różne obszary powierzchni z samoorganizującymi nanokropkami, należy spodziewać się, że różne zbiory kropek kwantowych dadzą różne odpowiedzi.

2.2.4. *Właściwości i zastosowanie struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi*

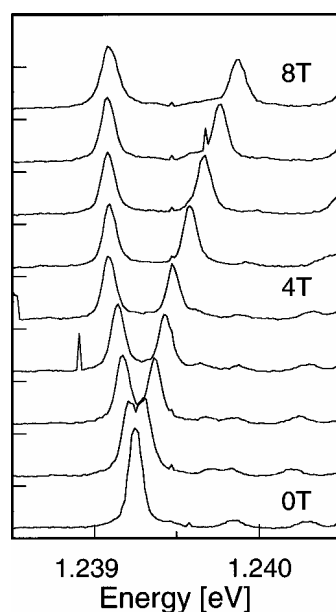
Właściwości półprzewodnikowych kropek kwantowych zależą w dużym stopniu od właściwości półprzewodnika, z którego są utworzone oraz od materiału otaczającej ich bariery. Ponadto, jak wspomniano w poprzednim paragrafie, parametry technologiczne wzrostu nanokropek mają również wpływ na ich właściwości strukturalne. To pozwala na manipulację strukturą pasmowej a także liczby związanych nośników w nanokropkach w szerokim zakresie.

Udowodniono, iż liczba dostępnych poziomów energetycznych związanych w kropkach kwantowych zależy od ich rozmiaru. Okazuje się, iż im większa kropka kwantowa tym więcej w niej stanów związanych [56]. Ograniczenie przestrzenne nośników ładunku w kropkach kwantowych objawia się w widmie fotoluminescencji nanokropek, które podobnie jak w atomie, składa się z dyskretnych linii widmowych. Jednak poszczególne kropki powstające w procesie spontanicznego wzrostu epitaksjalnego nieco różnią się rozmiarami i kształtem, dlatego widmo fotoluminescencji próbki zawierającej takie nanokropki ma postać szerokiego maksimum powstałego ze zlania się wielu linii. Aby uzyskać świecenie od pojedynczej kropki kwantowej, można ograniczyć obszar obserwacji, a więc i liczbę jednocześnie obserwowanych kropek. Im mniejszy obszar pobudzania, tym mniej obserwuje się linii widmowych (Rys. 2.2.4.1). Selekcji przestrzennej (spektralnej) można dokonać np. metodą litograficzną stosując maskę aluminiową o odpowiedniej średnicy (tzw. mesa), lub za pomocą obiektywu mikroskopowego o bardzo małej aperturze.

Pomiary fotoluminescencji kropek kwantowych są prowadzone bardzo intensywnie w wielu laboratoriach. Świecące nanokropki stanowią bardzo atrakcyjny ośrodek laserujący o wyjątkowo dobrych parametrach. Prowadzi się również badania widm luminescencji nanokropek w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. W tego typu pomiarach pojawiają się dodatkowe linie emisyjne, które nie są widoczne w standardowych pomiarach widm fotoluminescencji, bez pola magnetycznego. Nowe linie emisyjne wiążą się z obecnością dodatkowych stanów metastabilnych ekscytynu związanego w kropce kwantowej [58]. Rys. 2.2.4.2 pokazuje przykładowe widma fotoluminescencji z pojedynczej kropki kwantowej InAs/GaAs, zmierzone w różnych polach magnetycznych.



Rys. 2.2.4.1. Widmo fotoluminescencji kropek kwantowych CdSe/ZnSe w zależności od wielkości obszaru obserwacji [57]. Kropki kwantowe powstałe z jednej monowarstwy atomowej (ang. monolayer – ML) CdSe dają mniejszą liczbę linii emisyjnych niż kropki uformowane z 3 ML CdSe.

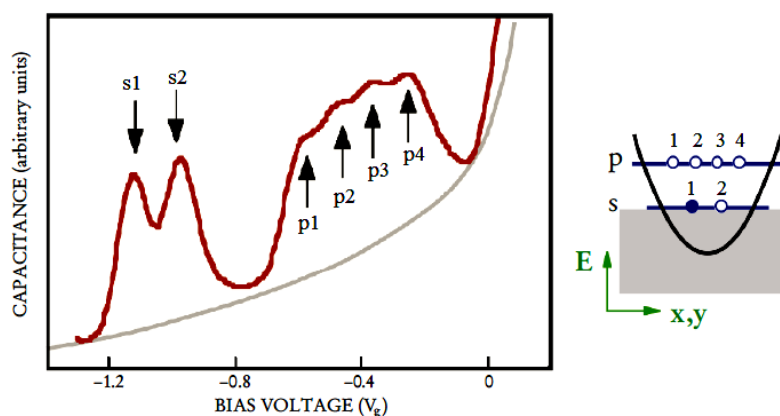


Rys. 2.2.4.2. Widma fotoluminescencji pojedynczej kropki kwantowej InAs/GaAs, zmierzone w różnych polach magnetycznych [59].

Pojawienie się stanów metastabilnych w kropkach kwantowych stwarza nowe możliwości dla małych kropek, zawierających najwyżej dwa elektrony – możliwe bowiem jest uzyskanie układu trzypoziomowego ze stanem metastabilnym, co można wykorzystać do strojenia laserów na kropkach kwantowych za pomocą pola magnetycznego [41].

Właściwości fizyczne układów z kropkami kwantowymi bada się nie tylko metodami optycznymi, ale wykorzystuje się również metody elektryczne. Przykładem mogą być

pomiary charakterystyk pojemnościowo – napięciowych ($C-V$). Tego typu pomiary wymagają odpowiedniego przygotowania próbki. Najczęściej stosowaną procedurą jest umieszczenie kropek w złączach Schottky’ego, czyli w próbce z domieszkowanym tylnym kontaktem, kropkami w warstwie zubożonej i warstwą metalu na powierzchni. W pomiarach $C-V$ mierzona jest pojemność próbki z nanokropkami w funkcji napięcia polaryzującego strukturę. Zmiana napięcia w diodzie Schottky’ego modyfikuje kształt pasm i ich położenie względem poziomu Fermiego przez co wpływa na stan ładunkowy kropki. W ten sposób można zmieniać obsadzenie poszczególnych poziomów energetycznych w kropkach. Rys. 2.2.4.3 przedstawia przykładową charakterystykę $C-V$ próbki z kropkami InAs/GaAs, na której widoczny jest tzw. efekt ładowania kropek kwantowych.



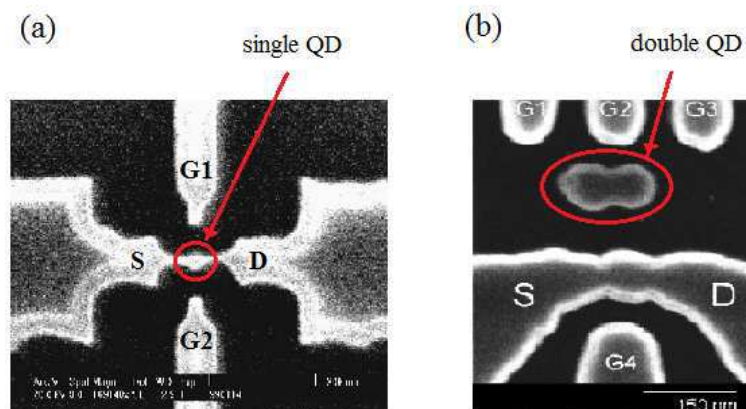
Rys. 2.2.4.3. Charakterystyka $C-V$ próbki z kropkami InAs/GaAs, na której widoczny jest efekt ładowania kropek kwantowych elektronami. Rysunek obok charakterystyki przedstawia schematycznie diagram pasmowy poziomów energetycznych w nanokropkach [60].

Zmiana polaryzacji złącz Schottky’ego z kropkami kwantowymi pozwala nie tylko na sterowanie stanem ładunkowym nanokropek, co ma fundamentalne znaczenie dla wielu zastosowań kropek w spintronice i kwantowym przetwarzaniu informacji, ale także dostarcza ogromnej ilości informacji o podstawowych właściwościach kropek wynikających z ich morfologii. Szczegóły odnośnie stosowania techniki $C-V$ w badaniach właściwości elektrycznych półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi zostaną omówione w rozdziale 4.5.

Ze względu na unikatowe właściwości elektro-optyczne kropek kwantowych, znalazły one szereg zastosowań w różnych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak: detektory promieniowania, ogniwa słoneczne, pamięci optyczne o wysokiej gęstości upakowania, czy tranzystory jednoelektronowe. Kropki kwantowe mogą być stosowane jako materiały

absorbujące lub emitujące światło o dowolnej długości fali, dlatego m.in. znalazły zastosowanie w laserach. Lasery na kropkach kwantowych w porównaniu z laserami półprzewodnikowymi odznaczają się lepszymi parametrami sprawnościowymi, mogą pracować w wysokich temperaturach, niedostępnych dla konstrukcji opartych na studniach kwantowych czy półprzewodnikach. Ponadto mogą być łatwo i w szerokim zakresie przestrajalne, dzięki właściwościom świecącym kropek kwantowych. Ograniczenie optycznie aktywnej przestrzeni nanokropek, pozwala na znaczne zmniejszenie mocy progowej, jaką należy dostarczyć do układu w celu wywołania akcji laserowej. Materiałami, które okazały się być dobrymi kandydatami na struktury laserujące z kropkami kwantowymi, są: InAs/GaAs [61, 62], InGaAs/GaAs [63, 64], InP/GaInP [65, 66], GaN/AlGaIn [67], GaInN/GaN [68, 69] oraz CdSe/ZnSe [12, 70, 71].

Obecnie trwają prace nad tranzystorami jednoelektronowymi na kropkach kwantowych, które mają stać się podstawowymi przyrządami nanoelektroniki. Przykładowe konstrukcje takiego tranzystora prezentuje Rys. 2.2.4.4.



Rys. 2.2.4.4. Konstrukcje tranzystora jednoelektronowego zawierającego pojedynczą kropkę kwantową [72] (a) oraz podwójną kropkę kwantową [73] (b).

Działanie tranzystora jednoelektronowego oparte jest – jak sama nazwa wskazuje – na elektronie znajdującym się w kropce kwantowej. W standardowych tranzystorach prąd przepływający między drenem a źródłem jest strumieniem milionów elektronów, które powodują szybkie nagrzewanie się tych elementów, co w efekcie może doprowadzić do ich szybszego zniszczenia. Spodziewane jest, że zastosowanie tranzystorów jednoelektronowych przyniesie duże korzyści, ponieważ sterowanie przepływem prądu za pomocą jednego elektronu zwiększyłoby żywotność urządzeń elektronicznych.

Szczególnie interesujące wydaje się zastosowanie kropek kwantowych przy wykorzystaniu ich własności jako źródeł pojedynczych fotonów w kryptografii kwantowej [74, 75], która może stanowić rozwiązanie problemu bezpiecznego przekazu danych.

Ponadto, kropki kwantowe zawierające jony o właściwościach magnetycznych, można zastosować w komputerach kwantowych wykorzystujących do operacji kwantowych spin elektronów w kropkach kwantowych [76, 77].

Oprócz wyżej wymienionych zastosowań, kropki kwantowe mogą również znaleźć zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych. Spodziewane jest, iż obecność nanokropek w fotoogniwach podniosłaby ich wydajność. Szacowana sprawność takich ogniw mogłaby wynosić od ok. 31% do ok. 66% [78, 79].

Wszystkie wyżej wymienione argumenty wskazują na fakt, że odkrycie półprzewodnikowych kropek kwantowych stanowi przełom w przemyśle optoelektronicznym. Ponadto kropki kwantowe są doskonałym materiałem do badań podstawowych. Związek pomiędzy postępem technologicznym a teoretycznym zrozumieniem zasady działania, możliwościami wytwarzania i zbytu na rynkach światowych produktów zaawansowanych technologii ma istotne znaczenie dla rozwoju gospodarczego. Rozwój badań nad nanostrukturami półprzewodnikowymi oczywiście nie jest zakończony, dlatego istnieje potrzeba dalszych badań.

3. Defekty w strukturach półprzewodnikowych

Rozwój współczesnej mikro- i optoelektroniki oparty jest na układach warstwowych oraz wieloskładnikowych. Wykorzystuje się je do produkcji najróżniejszych przyrządów półprzewodnikowych takich jak diody LED, diody laserowe, fotodiody, tranzystory czy baterie słoneczne i wiele innych. Struktury półprzewodnikowe nadają się do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych tylko wtedy, gdy charakteryzują się jak najmniejszą koncentracją defektów strukturalnych, które powstają w procesie technologicznym wzrostu kryształu, na skutek różnicy w stałych sieciowych różnych półprzewodników lub po wprowadzeniu intencjonalnych i nieintencjonalnych domieszek obcych atomów, etc. Wszelkie odstępstwa od specyficznego dla danej struktury krystalicznej periodycznego rozmieszczenia atomów bądź jonów nazywa się defektami. Defekty manifestują się w postaci dodatkowych poziomów energetycznych, które występują w obszarze przerwy wzbronionej półprzewodnika lub w poszczególnych jego pasmach. W związku z tym, wykazują aktywność elektro-optyczną i mogą działać jako centra rekombinacji niepromienistej lub jako pułapki nośników ładunku, pogarszając właściwości optoelektroniczne oraz materiałowe półprzewodnika. Mają zatem decydujący wpływ na właściwości kryształów.

Niniejszy rozdział zostanie poświęcony rozważaniom na temat właściwości wybranych kategorii defektów, występujących w strukturach półprzewodnikowych. Jak wiadomo, każda odmiana technologii wytwarzania struktur półprzewodnikowych ma istotny wpływ na rodzaj defektów kreowanych w hodowanym kryształe. Obecność kropek kwantowych w strukturach półprzewodnikowych może również przyczynić się do wykreowania nowych defektów w kryształe, z uwagi na naprężenia sieci krystalicznej powstające w trakcie formowania się kropek [80-82]. Dlatego poznanie mechanizmów fizycznych defektów jest kluczowe aby w pełni zrozumieć ich zachowanie, określić źródło ich pochodzenia, by móc potem kontrolować procesy otrzymywania struktur półprzewodnikowych wolnych od defektów.

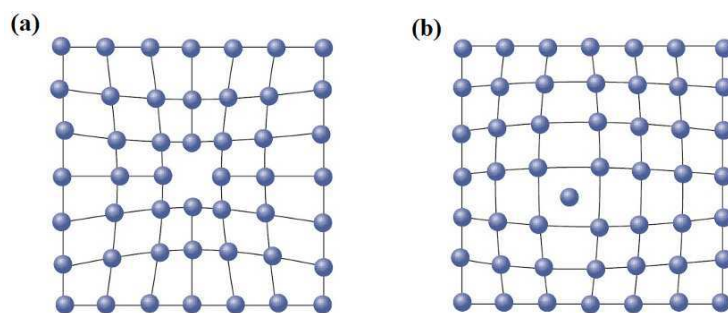
3.1. Defekty punktowe

Defektami punktowymi nazywa się zakłócenia budowy krystalicznej umiejscowione wokół punktu. Rozróżnia się dwie grupy defektów punktowych: samoistne oraz wprowadzone przez domieszki.

Defekty samoistne powstają na skutek błędnego rozmieszczenia atomów sieci krystalicznej. Te defekty należą do defektów punktowych rodzimych, ponieważ nie są związane z obecnością obcych atomów. Zakładając, że sieć krystaliczna jest zbudowana z atomów A, do grupy defektów samoistnych zaliczane są:

- **luki (wakanse)** – braki atomu w węźle sieci (Rys. 3.1.1a), oznaczane symbolicznie V_A
- **atomy międzywęzłowe (wtrącenia)** – nadmiarowe atomy, które lokują się pomiędzy atomami regularnej struktury (Rys. 3.1.1b), oznaczane jako I_A

Wakanse powstają przede wszystkim wskutek drgań cieplnych sieci, które są tym większe, im wyższa jest temperatura. Przy określonej amplitudzie drgań termicznych sieci, atom może opuścić pierwotne położenie w węźle sieci a następnie zająć pozycję międzywęzłową. Powstaną wówczas jednocześnie dwa defekty punktowe: wakans i atom wtrącony międzywęzłowo. Oba wywołują lokalne zakłócenia budowy sieciowej, gdyż obecność wakansu powoduje większe od normalnego zbliżenie sąsiednich atomów (Rys. 3.1.1a), natomiast atom międzywęzłowy powoduje rozsuniecie sąsiednich atomów na odległość większą od normalnej.

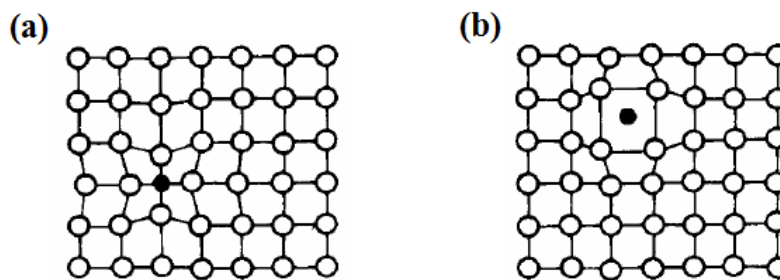


Rys. 3.1.1. Rodzime defekty punktowe: (a) – wakans (luka), (b) – atom międzywęzłowy.

Wakanse wraz z atomami międzywęzłowymi tworzą tzw. pary Frenkla ($V_A + I_A$), które mogą zrelaksować jeśli nie są daleko od siebie. Wówczas sieć krystaliczna powraca do stanu równowagi.

Jak wcześniej wspomniano, punktowe defekty sieci tworzą również znajdujące się w niej obce atomy, np. pochodzące od domieszek. Oznaczając atomy domieszki przez X, rozróżnia się tutaj dwie grupy defektów. Jedną grupę stanowią atomy domieszek zajmujące pozycje międzywęzłowe (ang. interstitial impurities), oznaczane symbolicznie jako I_X . Wywołują one lokalne rozsuniecie sąsiednich atomów i powiększenie parametrów sieci (Rys. 3.1.2a). Drugą grupę stanowią atomy domieszek zajmujące pozycje węzłowe. Są to tzw. defekty podstawieniowe (ang. substitutional defects), oznaczane symbolicznie jako

X_A . Defekty podstawieniowe wywołują lokalne zbliżenie atomów i co za tym idzie – zmniejszenie parametrów sieci krystalicznej (Rys. 3.1.2b).



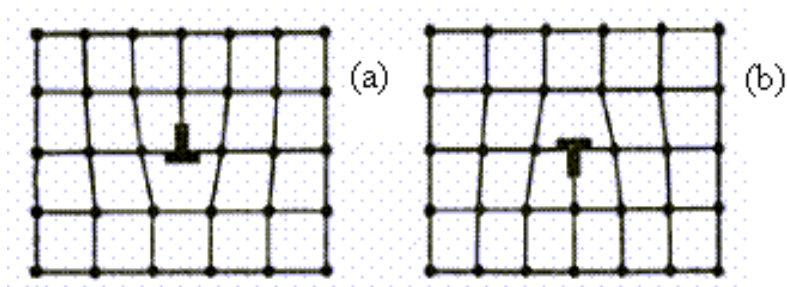
Rys. 3.1.2. Defekty punktowe utworzone przez wprowadzenie atomów domieszek, zajmujących pozycję: (a) węzłową, (b) międzywęzłową.

Warto podkreślić, iż domieszkując półprzewodnik intencjonalnie na typ p lub n , wprowadza się atomy akceptorów lub donorów, które decydują o typie przewodnictwa elektrycznego kryształu. Atomy tych domieszek zajmują na ogół pozycje węzłowe, dlatego w odróżnieniu od domieszek międzywęzłowych, domieszka podstawieniowa charakteryzuje się dużą aktywnością elektryczną.

3.2. Rozciągle defekty - dyslokacje

Defekty rozciągle, jak sama nazwa wskazuje, mają większy zasięg w kryształach niż defekty punktowe. Należą one do grupy tzw. defektów liniowych, których rozmiary sięgają kilku odległości atomowych. Do defektów rozciąglonych zalicza się tzw. **dyslokacje**, czyli liniowe zniekształcenia sieci krystalicznej wynikające z jej przzerwania bądź przesunięcia warstw atomowych. Rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje dyslokacji: krawędziową i śrubową.

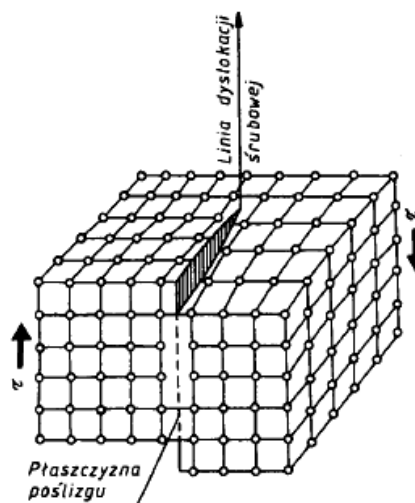
Dyslokację krawędziową posiada kryształ, z którego usunięto lub do którego dodano fragment półpłaszczyzny atomowej. Pojawienie się dodatkowej półpłaszczyzny powoduje powstanie lokalnych naprężeń sieci krystalicznej, co prowadzi do deformacji kryształu. W zależności od położenia dodatkowej półpłaszczyzny, dyslokacje krawędziowe mogą być dodatnie i ujemne. Rodzaj dyslokacji krawędziowej oraz położenie półpłaszczyzny określa tzw. wektor Burgersa (\vec{b}), który jest prostopadły do linii dyslokacji krawędziowej i leży w płaszczyźnie poślizgu. W przypadku dyslokacji krawędziowych dodatnich wektor Burgersa jest oznaczany symbolem \perp , z kolei w przypadku dyslokacji krawędziowych ujemnych – \top . Rys. 3.2.1 przedstawia schemat dyslokacji krawędziowej dodatniej i ujemnej.



Rys. 3.2.1. Schemat dyslokacji krawędziowej dodatniej (\perp) oraz ujemnej (∇).

Dyslokacje krawędziowe mają możliwość poruszania się w tzw. płaszczyźnie poślizgu pod wpływem naprężeń wewnętrznych lub zewnętrznych, bądź mogą też przemieszczać się w kryształach przez wspinanie, polegające na odłączeniu się atomów od krawędzi dodatkowej półplaszczyny i ich migracji do wakansów. Możliwe jest także zjawisko odwrotne, polegające na opuszczaniu pozycji węzłowych przez atomy i ich dołączaniu do krawędzi półplaszczyny.

Drugim prostym rodzajem dyslokacji są dyslokacje śrubowe, które powstają wskutek przemieszczania się fragmentu płaszczyzny atomowej kryształu wokół osi, którą jest linia dyslokacji śrubowej. Wektor Burgersa (\vec{b}) w przypadku dyslokacji śrubowej jest równoległy do linii dyslokacji. Dyslokacja śrubowa przekształca kolejne płaszczyzny atomowe w powierzchnie śrubowe, z czego wywodzi się jej nazwa. Rys. 3.2.2 przedstawia schemat dyslokacji śrubowej.



Rys. 3.2.2. Schemat dyslokacji śrubowej [83].

W zależności od kierunku przemieszczania się półplaszczyny dyslokacji, rozróżnia się dyslokacje śrubowe prawoskrętne oraz lewoskrętne. Podobnie jak dyslokacje krawędziowe, dyslokacje śrubowe mogą się przemieszczać pod wpływem naprężeń

w kryształach. Przemieszczanie się dyslokacji w kryształach jest bardziej intensywne w wyższych temperaturach i powoduje, że są one elektrycznie aktywne, tzn. wpływają na koncentrację nośników prądu. Jest to czynnik o podstawowym znaczeniu technologicznym dla konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych.

3.3. Głębokie i płytkie poziomy defektowe. Parametry defektów

Głębokie oraz płytkie poziomy tworzą poziomy energetyczne leżące w przerwie energetycznej półprzewodnika lub w poszczególnych jego pasmach. Podział defektów na płytkie lub głębokie zależy od charakteru potencjału wiążącego nośniki przez dany defekt. Domieszkę lub defekt nazywa się płytką, jeżeli elektron lub dziura opisuje długi zasięgowy potencjał wiążący. Ponadto, z reguły płytkie poziomy defektowe leżą w niewielkiej odległości (kilka do kilkudziesięciu meV) poniżej dna pasma przewodnictwa lub powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Do tego rodzaju defektów zalicza się zazwyczaj atomy domieszek akceptorowych lub donorowych. W przypadku głębokich poziomów potencjał wiążący ma charakter silnie zlokalizowany. Głębokie defekty wiążą nośniki ładunku wskutek silnego potencjału krótkozasięgowego. Energia jonizacji głębokich poziomów jest dużo większa od energii jonizacji płytkich poziomów. Z głębokimi defektami może być związanych wiele poziomów energetycznych, zarówno w obrębie przerwy wzbronionej jak i w obrębie obu pasm: przewodnictwa i walencyjnego. Do występujących w półprzewodnikach głębokich poziomów defektowych zalicza się centra generacyjno – rekombinacyjne i pułapki.

W celu scharakteryzowania głębokich poziomów stosuje się takie parametry, jak:

- szybkość pułapkowania elektronów c_n lub dziur c_p (ang. capture rate)
- szybkość emisji termicznej elektronów e_n lub dziur e_p (ang. emission rate).

Wielkości te z definicji są równe odwrotności prawdopodobieństwa wystąpienia procesu pułapkowania/emisji.

Szybkość pułapkowania elektronów wyraża się następującym wzorem [84]:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n, \quad (3.3.1)$$

natomiast szybkość pułapkowania dziur:

$$c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p, \quad (3.3.2)$$

gdzie: $\sigma_{n(p)}$ to rzeczywisty przekrój czynny na pułapkowanie elektronów (dziur), który jest miarą prawdopodobieństwa wychwytu swobodnych nośników przez głęboki poziom, $v_{n(p)}$ – średnia prędkość termiczna elektronów lub dziur dana wzorem $\langle v_{n(p)} \rangle = (3k_B T / m_{e(h)}^*)^{-1/2}$, $n(p)$ – koncentracja elektronów (dziur). W związku z powyższym, głębokie poziomy są klasyfikowane jako:

- centra generacyjno – rekombinacyjne, jeśli $c_n \approx c_p$
- pułapki elektronowe, jeśli $c_n \gg c_p$
- pułapki dziurowe, jeśli $c_n \ll c_p$.

Weźmy teraz pod uwagę pułapkę elektronową o koncentracji N_t oraz energii E_t . Na podstawie zasady równowagi szczegółowej można pokazać, jaki jest związek pomiędzy szybkością wychwytu elektronów (c_n) przez tę pułapkę a szybkością ich emisji termicznej (e_n) [84]:

$$e_n N_t f(E_t) = c_n N_t [1 - f(E_t)], \quad (3.3.3)$$

gdzie: $f(E_t)$ oznacza prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu pułapkowego, które jest określone funkcją rozkładu Fermiego-Diraca [84]:

$$f(E_t) = \frac{1}{1 + \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_t - E_F}{k_B T}\right)}. \quad (3.3.4)$$

Symbole g_0 i g_1 we wzorze (3.3.4) są tzw. współczynnikami degeneracji poziomu pułapkowego nieobsadzonego (g_0) oraz obsadzonego przez elektrony (g_1). Podstawiając do równania (3.3.3) zależność (3.3.4) i (3.3.1), oraz uwzględniając wzór opisujący koncentrację elektronów $n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)$, uzyskujemy wyrażenie na szybkość emisji termicznej elektronów [84]:

$$e_n = \sigma_n \langle v_n \rangle N_C \frac{g_0}{g_1} \exp\left[-\frac{(E_C - E_t)}{k_B T}\right], \quad (3.3.5)$$

gdzie: N_C – efektywna gęstość stanów w pasmie walencyjnym, dana wzorem

$$N_C = 2 \left(2\pi \frac{m_e^*}{m_0} k_B T \right)^{3/2} \cdot h^{-3}. \text{ Zwykle } g_0 / g_1 \approx 1 \text{ [84].}$$

Analogiczne wyrażenie na szybkość emisji termicznej uzyskuje się dla pułapki dziurowej [84]:

$$e_p = \sigma_p \langle v_p \rangle N_V \frac{g_1}{g_0} \exp\left[-\frac{(E_t - E_V)}{k_B T}\right], \quad (3.3.6)$$

gdzie: N_V – efektywna gęstość stanów w pasmie walencyjnym, wyrażona wzorem (2.1.5.7). W tym przypadku g_1 oznacza degenerację poziomu obsadzonego przez dziury, $g_1/g_0 \approx 1$ [84]. Zatem, głębokie poziomy można klasyfikować również na podstawie szybkości emisji termicznej, wówczas:

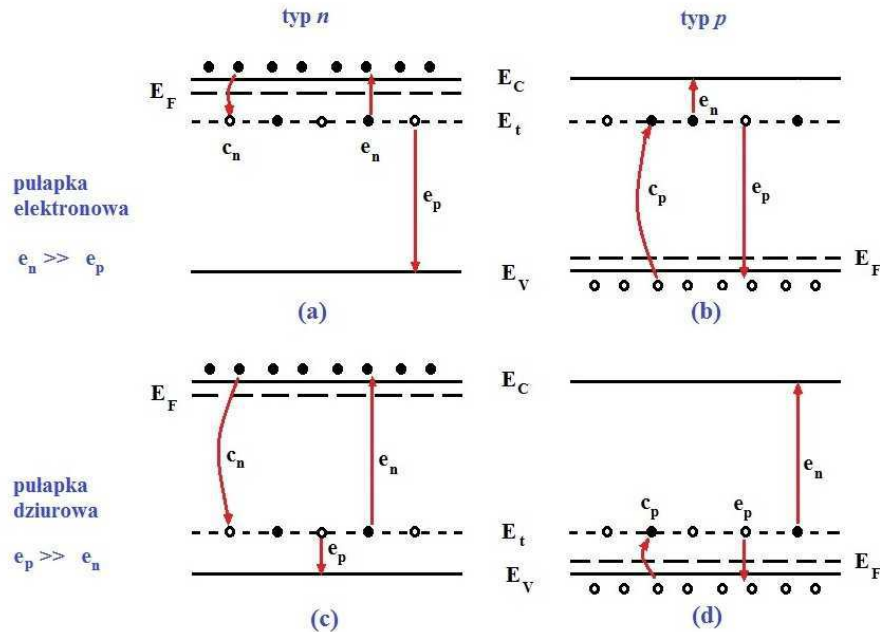
- dla centrów generacyjno – rekombinacyjnych $e_n \approx e_p$
- dla pułapek elektronowych $e_n \gg e_p$
- dla pułapek dziurowych $e_n \ll e_p$.

Szczegółowa dyskusja dotycząca szybkości emisji będzie zawarta w rozdziale 4.6.4. Odwrotność szybkości termicznej emisji nośników ładunku nazywana jest stałą czasową emisji nośników z głębokich poziomów pułapkowych i wyraża się zależnością:

$$\tau = \frac{1}{e_{n(p)}}. \quad (3.3.7)$$

Reasumując, zmiany koncentracji nośników na poziomie pułapkowym określane są za pomocą szybkości termicznej emisji nośników oraz szybkości pułapkowania nośników ładunku. Na Rys. 3.3.1 przedstawiono schematycznie procesy emisji i pułapkowania elektronów i dziur w półprzewodniku typu p i n , zachodzące z udziałem głębokiego poziomu o energii E_t . W półprzewodniku typu n z pułapką elektronową szybkość wychwytu elektronów z pasma przewodnictwa na poziom pułapkowy jest większa od szybkości termicznej emisji dziur z poziomu pułapkowego do pasma walencyjnego ($c_n > e_p$) (Rys. 3.3.1 a). Elektrony z pasma przewodnictwa mogą przejść na nieobsadzony poziom pułapkowy (tzn. obsadzony przez dziury) w procesie wychwytu elektronów. Następnie, spułapkowane elektrony mogą powrócić do pasma przewodnictwa w procesie emisji elektronów z głębokiego poziomu do pasma przewodnictwa. W półprzewodniku typu p z pułapką elektronową dziury mogą przejść z pasma walencyjnego na poziom pułapkowy w procesie wychwytu dziur przez poziom pułapkowy (Rys. 3.3.1 b). Wychwycone dziury mogą powrócić do pasma walencyjnego w procesie emisji dziur z głębokiego poziomu, jednakże ten proces jest mniej prawdopodobny, ponieważ w przypadku występowania

w półprzewodniku typu p pułapki elektronowej – większe prawdopodobieństwo zajścia mają procesy termicznej emisji elektronów z poziomu pułpkowego do pasma przewodnictwa. Procesy wychwytu i emisji nośników w półprzewodniku typu n i p z udziałem pułapki dziurowej są analogiczne jak w przypadku pułapki elektronowej, co zostało opisane wyżej.



Rys. 3.3.1. Schemat procesów emisji i wychwytu elektronów i dziur z udziałem głębokiego poziomu zlokalizowanego w półprzewodniku typu n i p [84].

W półprzewodniku oprócz procesów wychwytu i termicznej emisji nośników ładunku z udziałem głębokich poziomów pułpkowych oraz odpowiednich pasm danego półprzewodnika, mogą również zachodzić procesy generacji i rekombinacji nośników z udziałem tego samego poziomu. To znaczy, że np. elektrony wychwycone z pasma przewodnictwa na głęboki poziom mogą być z powrotem wyemitowane do pasma przewodnictwa lub mogą zrekombinować z dziurą z pasma walencyjnego, co jest równoznaczne z procesem wychwytu swobodnej dziury. Sytuacja analogiczna może zajść w przypadku pułpkowania dziur z pasma walencyjnego. Wychwycone dziury mogą powrócić do pasma walencyjnego lub zrekombinować z elektronami z pasma przewodnictwa.

Można założyć, że właściwie wszystkie defekty znajdujące się w obszarze warstwy zubożonej złącza metal-półprzewodnik są pułapkami większościowymi (elektronowymi lub dziurowymi), ponieważ procesy rekombinacji nie zachodzą w obszarze ładunku przestrzennego [85]. Zatem, pułapka elektronowa jest pułapką nośników większościowych

w złączu metalu z półprzewodnikiem typu n . Natomiast, w złączu metalu z półprzewodnikiem typu p , pułapką większościową będzie pułapka dziurowa.

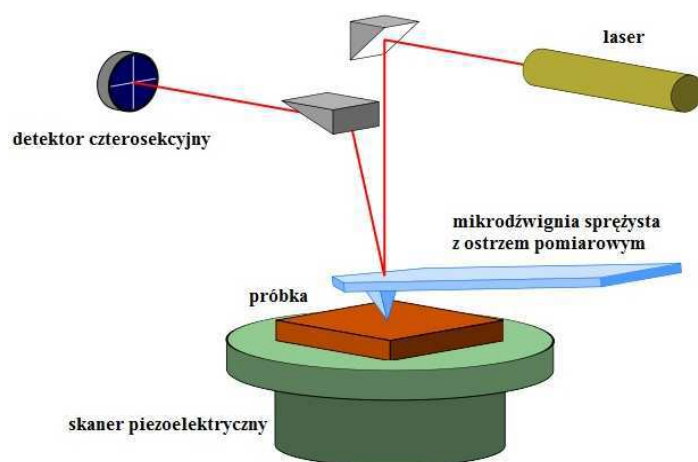
4. Metody pomiarowe wykorzystane w ramach pracy

Niniejszy rozdział został poświęcony opisowi technik pomiarowych, które zostały wykorzystane w badaniach właściwości elektro-optycznych półprzewodnikowych struktur na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe. W rozdziale tym przedstawiono także szczegółową analizę wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji termicznej nośników ładunku, a także omówiono parametry elektro-optyczne, które zostały wyznaczone z poszczególnych pomiarów.

4.1. Mikroskopia Sił Atomowych (AFM)

Pomiary topografii powierzchni badanych próbek z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe wykonywane były za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscope). Poniżej zostanie krótko opisana zasada jego działania.

Pierwszy mikroskop sił atomowych skonstruowany został w laboratoriach IBM w 1986 roku. Twórcami tego mikroskopu byli: G. Binnig, C. F. Quate i Ch. Gerber [86]. Mechanizm działania mikroskopu AFM opiera się na pomiarze siły oddziaływania atomów mikrosondy z atomami powierzchni próbki, podczas jej skanowania. Schemat mikroskopu AFM został przedstawiony na Rys. 4.1.1.

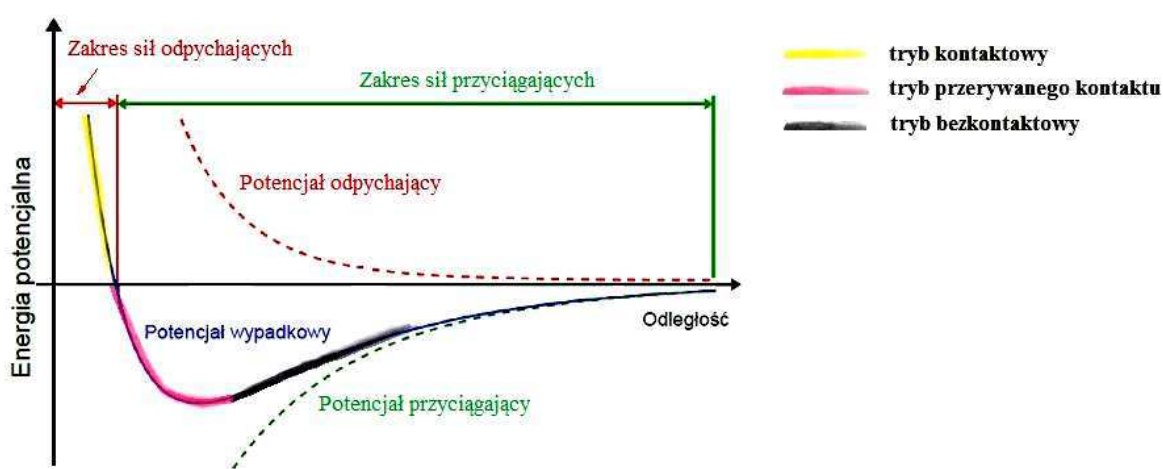


Rys. 4.1.1. Schemat budowy mikroskopu AFM.

Siła, jaka występuje pomiędzy igłą a powierzchnią próbki, powoduje ugięcie dźwigni, z kolei pomiar tej siły dokonywany jest przy pomocy wiązki laserowej, która jest zogniskowana na igle. Odbita od dźwigni wiązka laserowa trafia na detektor czterosekcyjny, który konwertuje zmiany położenia plamki laserowej na impulsy

elektryczne. Impulsy te następnie są przesyłane do komputera i przetwarzane na obraz topograficzny badanej powierzchni. Ruchy próbki (bo to ona się porusza, podczas gdy igła pozostaje w miejscu) realizowane są przez specjalny skaner piezoelektryczny, umożliwiający ruch we wszystkich trzech płaszczyznach.

Ze względu na rodzaj oddziaływania między ostrzem a powierzchnią próbki rozróżnia się trzy tryby pomiarowe: kontaktowy (ang. contact mode), bezkontaktowy (ang. non-contact mode) oraz tryb przerywanego kontaktu (ang. tapping mode) [87]. Rys. 4.1.2 przedstawia ww. tryby pracy mikroskopu AFM na wykresie zależności energii potencjalnej od odległości pomiędzy atomami igły i badanej powierzchni.



Rys. 4.1.2. Trzy tryby pracy mikroskopu AFM na wykresie zależności energii potencjalnej od odległości pomiędzy atomami igły i powierzchni.

Topografia próbek, będących przedmiotem badań niniejszej dysertacji, zmierzona została w trybie kontaktowym mikroskopu AFM. Tryb kontaktowy związany jest z mikroskopią sił odpychających (por. Rys. 4.1.2). Pomiędzy atomami na czubku ostrza a atomami próbki zachodzą bezpośrednie interakcje ich sfer elektronowych, a działające na ostrze siły odpychające powodują ugięcie mikrodźwigni.

Za pomocą mikroskopu sił atomowych można uzyskać mapy z topografią powierzchni badanych próbek, odwzorowujące jej ukształtowanie. W przypadku pomiaru topografii powierzchni próbek zawierających nieprzykryte kropki kwantowe można uzyskać informacje na temat koncentracji powierzchniowej nanokropek, ich kształtu czy rozmiarów.

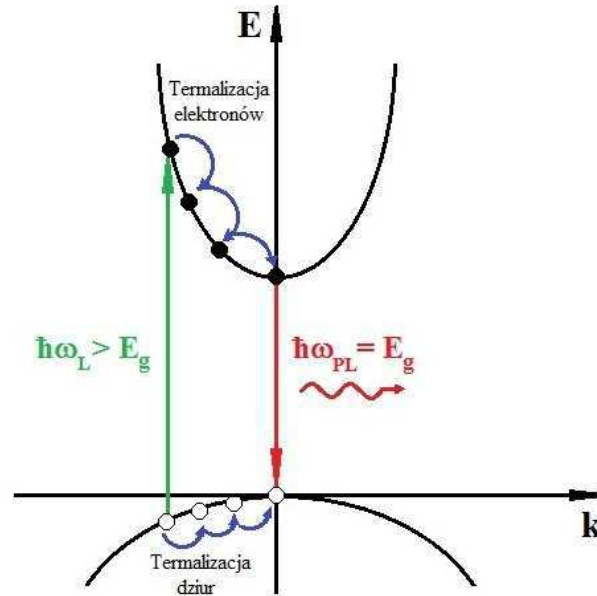
4.2. Technika fotoluminescencji (PL)

Technika fotoluminescencji jest jedną z podstawowych technik eksperymentalnych służących do badania właściwości optycznych struktur półprzewodnikowych. Idea fotoluminescencji opiera się na zjawisku rekombinacji promienistej (emisji) wzbudzonych optycznie nośników ładunku. Jest to proces odwrotny do zjawiska absorpcji, które polega na pochłonięciu kwantu promieniowania elektromagnetycznego i generacji ekscytonu. Absorpcja jest podstawowym warunkiem wystąpienia emisji, ponieważ wówczas badany materiał znajduje się w stanie wzbudzonym i możliwa jest rekombinacja pary elektron – dziura. Taki stan materiału można uzyskać różnymi sposobami. Luminescencję półprzewodnika można uzyskać poprzez wzbudzenie za pomocą prądu elektrycznego (elektroluminescencja), przy bombardowaniu próbki strumieniem elektronów (katodoluminescencja) lub w wyniku mechanicznego czy chemicznego lub biologicznego oddziaływania na materiał. W przypadku fotoluminescencji, fotony wiązki laserowej pobudzają strukturę. Energia tych fotonów musi być większa niż przerwa energetyczna badanego materiału, wówczas wygenerowane kosztem fotonów ekscytony uzyskują nadmiar energii i obsadzają wyższe stany energetyczne w pasmie przewodnictwa i walencyjnym lub określone stany ekscytonowe. Procesy absorpcji i emisji promienistej nośników są rozdzielone procesami przekazywania energii w kryształach, które następują w tzw. przejściach niepromienistych elektronów i dziur, nazywanych procesami termalizacji nośników ładunku. Proces ten polega na rekombinacji niepromienistej elektronów i dziur ze stanów o wyższej energii do stanu podstawowego (o najniższej energii), z którego zachodzi następnie ich rekombinacja promienista. W procesach rekombinacji niepromienistej nośniki tracą nadmiar energii, dlatego emitują fotony o energii mniejszej niż energia pobudzania. Schemat ideowy zjawiska fotoluminescencji przedstawia Rys. 4.2.1.

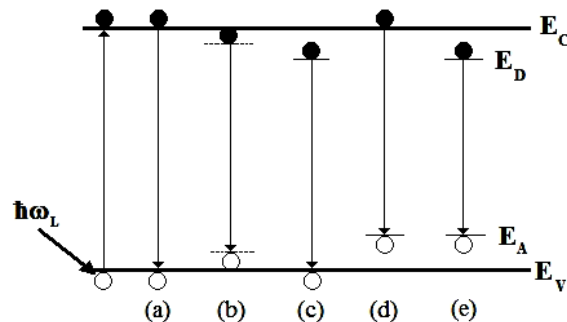
Prosta rekombinacja elektronu i dziury, której towarzyszy wypromieniowanie fotonu, zachodzi, kiedy pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa mają odpowiednio maksimum i minimum dla $\mathbf{k} = 0$. W półprzewodnikach domieszkowych, w których mogą występować nie tylko odmienne atomy, ale również różnego rodzaju defekty, ważną rolę w procesach luminescencji odgrywają lokalne centra, których poziomy energetyczne znajdują się w pasmie zabronionym półprzewodnika. W takich przypadkach luminescencja pochodzi głównie z rekombinacji na lokalnych centrach. Energia takich przejść optycznych dana jest wyrażeniem [88]:

$$\hbar\omega_L = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_S R}, \quad (4.2.1)$$

gdzie R – odległość donora od akceptora (większa od stałej sieci półprzewodnika), E_A – energia poziomu akceptorowego, E_D – energia poziomu donorowego. Ostatni człon w równaniu opisuje oddziaływanie kulombowskie między lokalnymi centrami. Schemat przejść rekombinacji promienistej z udziałem lokalnych centrów przedstawia Rys. 4.2.2.



Rys. 4.2.1. Schemat ideowy zjawiska fotoluminescencji (ω_L – oznacza częstotliwość wiązki laserowej, ω_{PL} – częstotliwość wypromieniowanego fotonu).



Rys. 4.2.2. Rodzaje przejść optycznych z udziałem lokalnych centrów: (a) rekombinacja pasmo-pasmo, (b) rekombinacja na swobodnym ekscytonie (c) rekombinacja donor-pasmo walencyjne, (d) rekombinacja pasmo przewodnictwa-akceptor, (e) rekombinacja donor-akceptor. Rysunek według [89].

Rozróżnia się kilka rodzajów przejść optycznych, podczas których zachodzi rekombinacja promienista nośników, połączona z wyemitowaniem fotonu [89]:

- **Rekombinacja pasmo-pasmo** (Rys. 4.2.2a) – swobodny elektron z pasma przewodnictwa rekombinuje bezpośrednio ze swobodną dziurą z pasma walencyjnego, w wyniku czego wytwarzany jest foton o energii równej lub większej od energii przerwy energetycznej półprzewodnika.

- **Rekombinacja przez płytkie poziomy donorowe lub akceptorowe** – swobodny elektron z pasma przewodnictwa rekombinuje z dziurą na neutralnym poziomie akceptorowym (Rys. 4.2.2d), lub swobodna dziura z pasma walencyjnego rekombinuje z elektronem na neutralnym poziomie donorowym (Rys. 4.2.2c).

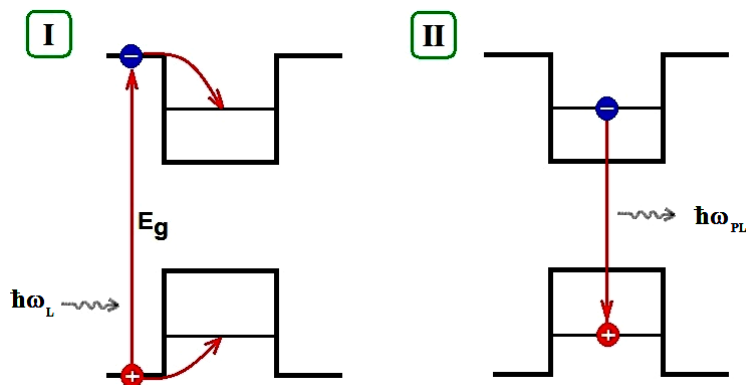
- **Rekombinacja donor-akceptor** (Rys. 4.2.2e) - elektron na neutralnym poziomie donorowym rekombinuje z dziurą na neutralnym poziomie akceptorowym. Energia odpowiadająca temu przejściu zależy od przestrzennej odległości donora i akceptora (por. wzór (4.2.1)).

Innym rodzajem przejść promienistych są przejścia ekscytonowe (Rys. 4.2.2b), występujące w warunkach, gdy przestrzennie związana para elektron-dziura (zwana ekscytonem) tworzy stan wzbudzony, którego energia jest mniejsza niż energia swobodnego elektronu i dziury [89].

Proces fotoluminescencji w przypadku niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi zachodzi pomiędzy odpowiednimi dyskretnymi poziomami związanymi w pasmie walencyjnym i pasmie przewodnictwa kropek kwantowych. Fotoluminescencję z kropek kwantowych można zaobserwować stosując dwa typy pobudzania struktury, tj. poprzez pobudzenie **nierezonansowe** lub **rezonansowe** materiału. W pierwszym typie pobudzania, badana struktura jest oświetlana wiązką lasera o energii większej od przerwy energetycznej bariery otaczającej kropkę (tzw. pobudzenie powyżej bariery), z kolei w drugim typie pobudzania – materiał oświetlany jest wiązką laserową o energii mniejszej od przerwy energetycznej bariery (tzw. pobudzenie poniżej bariery). Stosując rezonansowe pobudzenie struktur zerowymiarowych, można doprowadzić do bezpośredniego wygenerowania ekscytonów w kropkach. Wówczas aby wygenerować ekscytony w kropkach, energia padających fotonów musiała by być dostrojona do odpowiednich dyskretnych stanów związanych w kropce kwantowej.

Schemat przejść optycznych w półprzewodnikowej kropce kwantowej przy pobudzeniu nierezonansowym przedstawia Rys. 4.2.3. Półprzewodnik oświetlony światłem o energii większej od przerwy energetycznej bariery absorbuje padające fotony, wskutek czego w pasmie walencyjnym oraz pasmie przewodnictwa bariery tworzą się odpowiednio dziury i elektrony. Wygenerowane w ten sposób ekscytony termalizują (przechodzą w sposób niepromienisty) na odpowiednie dyskretne stany związane w pasmie walencyjnym

i pasmie przewodnictwa kropki kwantowej, z których w dalszej kolejności zachodzi rekombinacja promienista, połączona z wypromieniowaniem fotonu.



Rys. 4.2.3. Schemat przejść optycznych w półprzewodnikowej kropce kwantowej: **I** – proces absorpcji światła o energii $\hbar\omega_L$, **II** – rekombinacja ekscytonu w kropce kwantowej, połączona z wypromieniowaniem fotonu o energii $\hbar\omega_{PL}$.

W kropkach kwantowych nośniki również mogą przechodzić w drodze rekombinacji niepromienistej z poziomów wzbudzonych do stanu podstawowego. Relaksacja nośników ładunku w kropce kwantowej jest zwykle szybsza niż ich rekombinacja, dlatego też obserwuje się fotoluminescencję ze stanu podstawowego kropki. Emisję z wyższych stanów można zaobserwować, gdy podniesiona zostanie moc pobudzania takiego materiału [90].

W niskowymiarowych strukturach półprzewodnikowych energia wiązania ekscytonu jest znacznie większa niż w materiale litym ze względu na lokalizację i przekrywanie się funkcji falowych elektronu i dziury. Dzięki temu absorpcję i luminescencję ekscytonową w strukturach niskowymiarowych można obserwować również w wysokich temperaturach – w przeciwieństwie do materiałów objętościowych.

W półprzewodnikach natężenie luminescencji maleje wraz ze wzrostem temperatury, tzn. obserwuje się temperaturowe tłumienie promieniowania. Dzieje się tak, ponieważ przy wzroście temperatury zwiększa się prawdopodobieństwo przejść optycznych nośników ładunku z udziałem fononów. Oprócz tego nośniki mogą być przechwytywane przez stany powierzchniowe półprzewodnika, które stają się aktywniejsze w wyższych temperaturach. Taki rodzaj przejść optycznych nośników ładunku nie prowadzi do wypromieniowania fotonu, dlatego też obserwuje się spadek wydajności luminescencji. Zależność intensywności luminescencji w funkcji temperatury opisuje wzór (4.2.2) [91]:

$$I = \frac{I_0}{1 + B \exp(-E_a / k_B T)}, \quad (4.2.2)$$

gdzie: I – całkowita intensywność luminescencji, I_0 – współczynnik proporcjonalności opisujący intensywność luminescencji w niższych temperaturach, E_a – energia aktywacji termicznej nośników, B – stała, opisująca stosunek prawdopodobieństwa przejścia promienistego do niepromienistego. Energia aktywacji nośników opisana równaniem (4.2.2) jest miarą stabilności luminescencji w funkcji temperatury. Im wyższa jest wartość E_a , tym wolniejszy zanik luminescencji obserwuje się wraz ze wzrostem temperatury. Pomiar fotoluminescencji przeprowadza się zwykle w niskich temperaturach, co pozwala na wyeliminowanie rekombinacji niepromienistej nośników ładunku, która wpływa na poszerzenie linii luminescencyjnych.

Podsumowując, pomiary widm fotoluminescencji są szczególnie istotne w badaniach właściwości optycznych struktur półprzewodnikowych. Dostarczają informacji o energiach przejść optycznych, oraz mechanizmach rekombinacji promienistej i niepromienistej. Temperaturowa zależność widm luminescencyjnych określa stabilność oraz wydajność luminescencji struktur półprzewodnikowych, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia ich zastosowań w optoelektronice. Z pomiarów widm fotoluminescencji struktur półprzewodnikowych z kropkami kwantowymi określić można energie ekscytonów w kropkach kwantowych, jak również wyznaczyć ich energie aktywacji.

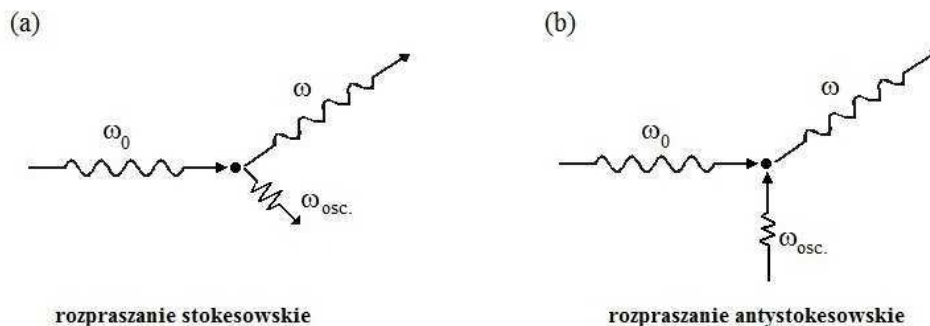
4.3. Technika Ramana

Technika Ramana (spektroskopia ramanowska) dotyczy badań zjawiska rozpraszania światła w kryształach, za co C. V. Raman w 1930 r. otrzymał Nagrodę Nobla. Spektroskopia ramanowska jest uzupełnieniem spektroskopii w podczerwieni, która również bazuje na pomiarach widm oscylacyjnych materiałów. Poniżej zostanie opisane zjawisko rozpraszania światła w kryształach półprzewodnikowych.

Rozpraszanie światła polega na zmianie kierunku rozchodzenia się światła na skutek oddziaływania z materią. Rozpraszanie światła można podzielić na sprężyste oraz niesprężyste. Sprężyste rozpraszanie światła to zjawisko, podczas którego nie następuje zmiana energii (częstotliwości) światła padającego na materiał. Z kolei, w przypadku rozpraszania niesprężystego – zmienia się energia (częstotliwość) światła.

Fotony padającego promieniowania o częstotliwości ω oddziałują z atomami sieci krystalicznej danego materiału. Część padającego światła odbija się od powierzchni

kryształu, część przechodzi, a także ulega rozproszeniu na atomach jego sieci krystalicznej. W rozpraszaniu Ramana biorą udział dwa fotony: foton padający o częstotliwości ω_0 oraz foton rozproszony o częstotliwości ω . Rozpraszaniu towarzyszy emisja lub pochłonięcie fononu o częstotliwości ω_{osc} . (Rys. 4.3.1).

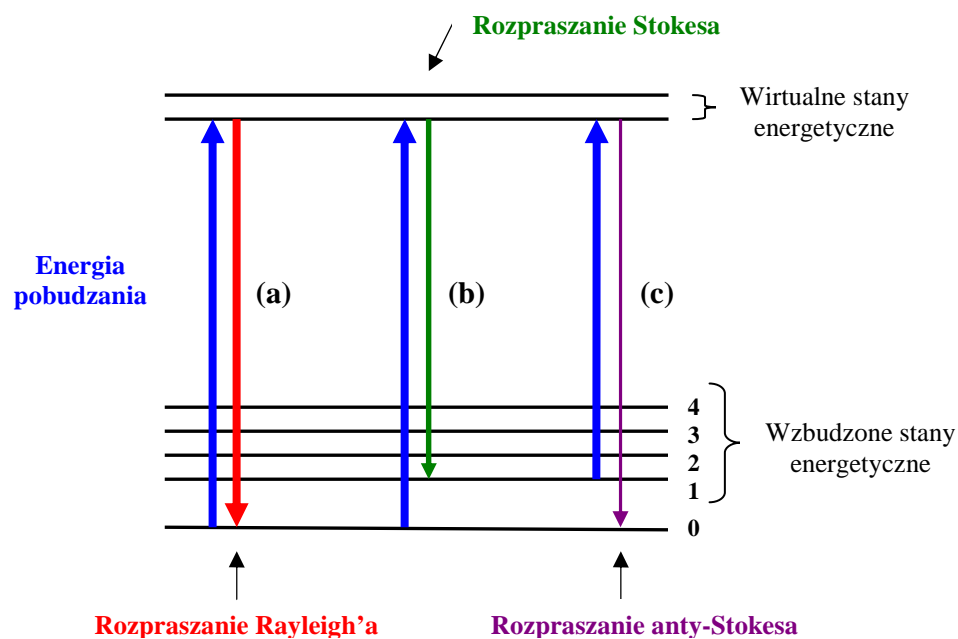


Rys. 4.3.1. Ramanowskie rozpraszanie fotonu z jednoczesną emisją (a) oraz absorpcją fononu (b). Rysunek według [83].

Jeśli w procesie zderzenia dochodzi do emisji fononu, to mamy do czynienia z rozpraszaniem stokesowskim. W tym przypadku, sieć krystaliczna oddaje swą energię do układu w postaci wygenerowanego ciepła. Jeśli z kolei w procesie zderzenia dojdzie do pochłonięcia fononu, to ten rodzaj rozpraszania nosi nazwę antystokesowskiego. Wobec tego, rozróżnia się następujące rodzaje przejść optycznych, związanych z rozpraszaniem światła:

- 1) **Rozpraszanie Rayleigh'a** – w którym częstotliwość (energia) fotonów padających na kryształ pozostaje niezmienną wskutek oddziaływań z atomami sieci (Rys. 4.3.2a).
- 2) **Rozpraszanie Stokesa** – w którym częstotliwość rozproszonych fotonów jest mniejsza od częstotliwości światła padającego na kryształ o różnicę energii drgań oscylacyjnych atomów (Rys. 4.3.2b). Takiemu rozpraszaniu odpowiada linia $\omega_0 - \omega$, zwana linią stokesowską.
- 3) **Rozpraszanie anty-Stokesa** – w którym częstotliwość rozproszonego światła jest większa od częstotliwości światła padającego na kryształ o energię drgań oscylacyjnych atomów (Rys. 4.3.2c). Takiemu rozpraszaniu odpowiada linia $\omega_0 + \omega$, zwana linią antystokesowską.
- 4) **Rozpraszanie Brillouina** – rozpraszanie światła na fali akustycznej. W takim procesie następuje emisja lub absorpcja fononu akustycznego.

Rys. 4.3.2 prezentuje diagram Jabłońskiego przejść optycznych, związanych z rozpraszaniem światła.

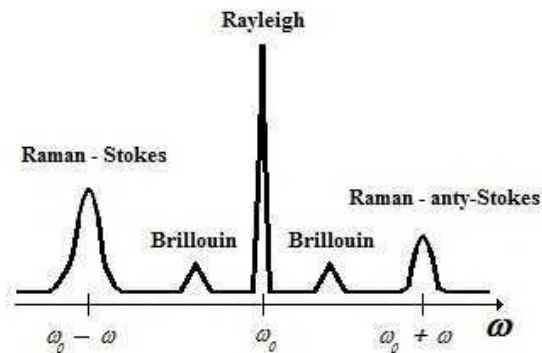


Rys. 4.3.2. Schemat przejść optycznych, związanych z rozpraszaniem Ramana: (a) rozpraszanie Rayleigh'a, (b) – Stokesa, (c) – anty-Stokesa.

Wiązka światła rozproszonego na atomach sieci krystalicznej niesie informację na temat jej drgań oscylacyjnych. Drgania sieci krystalicznej można podzielić na drgania akustyczne (fonony akustyczne) oraz optyczne (fonony optyczne). W pierwszym przypadku atomy w węźle sieci poruszają się w tym samym kierunku, natomiast w drugim przypadku poruszają się w kierunkach przeciwnych. Liczba gałęzi fononowych w zależności dyspersyjnej wynika z liczby stopni swobody atomu. Każdy atom ma trzy stopnie swobody – po jednym wzdłuż kierunku x , y i z . Zatem jeśli w komórce elementarnej jest N atomów, to mamy $3N$ gałęzi w zależności dyspersyjnej. W tym: 3 gałęzie akustyczne i $3(N-1)$ gałęzie optyczne [83]. Dla każdej gałęzi mamy dwa rodzaje fononów: podłużne akustyczne LA (ang. longitudinal acoustical) i poprzeczne akustyczne TA (ang. transverse acoustical), oraz poprzeczne optyczne TO (ang. transverse optical) i podłużne optyczne LO (ang. longitudinal optical). Z drganiami podłużnymi mamy do czynienia wtedy, gdy atomy sieci krystalicznej drgają w kierunku rozchodzenia się fali, natomiast w przypadku drgań poprzecznych atomy drgają prostopadle do kierunku rozchodzenia się tej fali.

Spektroskopia ramanowska umożliwia pomiar drgań oscylacyjnych sieci danego kryształu, jak również ich rejestrację. Widmo Ramana zapisuje się w postaci tzw. modów fononowych o określonej częstotliwości (energii) i przedstawia zależność natężenia promieniowania od częstotliwości tego promieniowania, reprezentowanej przez tzw. przesunięcie ramanowskie (ang. Raman shift). Przesunięcie ramanowskie jest określone przez różnicę odwrotności długości fali padającej i długości fali rozproszonej i jest

mierzone w cm^{-1} . Rys. 4.3.3 przedstawia schematycznie rozkład częstotliwości rozproszonego światła z uwzględnieniem rozpraszania Ramana - stokesowskiego i antystokesowskiego, oraz rozpraszania Rayleigh'a i Brillouina.



Rys. 4.3.3. Rozkład częstotliwości rozproszonego światła z uwzględnieniem rozpraszania Rayleigh'a, Brillouina, oraz Ramana - stokesowskiego i antystokesowskiego. [89].

Przejścia antystokesowskie są słabszymi przejściami, ich linie mają dużo mniejszą intensywność w porównaniu z intensywnością linii stokesowskiej. Dlatego, aby uzyskać informacje na temat drgań oscylacyjnych danego materiału, bada się zwykle przejścia stokesowskie.

Intensywność linii stokesowskiej ($I_{St.}$) określa element macierzowy oscylatora harmonicznego, odpowiadający kreacji fononu [83]:

$$I_{St.} \propto \left| \langle n_k + 1 | u | n_k \rangle \right|^2 \propto n_k + 1, \quad (4.3.1)$$

gdzie: u – amplituda drgań, n_k – początkowe obsadzenie modu fononowego o wektorze falowym k , określone przez funkcję rozkładu Bosego-Einsteina, która jest następującej postaci:

$$n_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (4.3.2)$$

Natężenie linii antystokesowskiej (I_{AS}), związanej z pochłonięciem fononu, jest proporcjonalne do:

$$I_{AS} \propto \left| \langle n_k - 1 | u | n_k \rangle \right|^2 \propto n_k. \quad (4.3.3)$$

Jeśli obsadzenie stanów fononowych jest w równowadze termicznej w temperaturze T , to stosunek natężeń tych dwóch linii wynosi:

$$\frac{I_{AS}}{I_{St.}} = \frac{\langle n_k \rangle}{\langle n_k \rangle + 1} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (4.3.4)$$

Ze stosunku intensywności linii anty-Stokesa/Stokesa można oszacować wartość maksymalnej temperatury, jaka generuje się lokalnie na powierzchni badanego materiału oświetlonego przez laser (patrz wzór (4.3.4)). Uwzględniając fakt, że intensywność rozpraszania światła jest proporcjonalna do ω^4 , dokładna postać wzoru (4.3.4) jest następującej postaci [92, 93]:

$$\frac{I_{AS}}{I_{St.}} = \left(\frac{\omega_L + \omega}{\omega_L - \omega}\right)^4 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (4.3.5)$$

Podsumowując, spektroskopia ramanowska pozwala scharakteryzować właściwości strukturalne danego materiału, poznać jego mikroskopową strukturę oraz zbadać wpływ światła na jego własności materiałowe. Technika ta pozwala również uzyskać informacje o energiach modów fononowych, zbadać maksymalną lokalną temperaturę powierzchni badanej próbki oświetlonej przez laser. Pozwala również na określenie naprężeń na heterointerfejsach. Badania te mają istotne znaczenie z punktu widzenia natury poznawczej danej struktury. Ponieważ naprężenia w danym materiale mają zasadniczy wpływ na właściwości optyczne struktur półprzewodnikowych – m.in. na energię przejść optycznych – dlatego poniższy podrozdział został poświęcony opisowi wyznaczania naprężeń za pomocą spektroskopii ramanowskiej.

4.3.1. Wyznaczanie naprężeń za pomocą spektroskopii Ramana

Spektroskopia ramanowska jest jednym z ważniejszych narzędzi umożliwiających badanie naprężeń w danym materiale [88]. Wolny od naprężeń, niezdefektowany kryształ półprzewodnikowy posiada charakterystyczne linie w widmie Ramana, o częstościach ω_0 , pochodzących od fononów optycznych podłużnych (LO) oraz poprzecznych (TO). Na skutek naprężeń jedno- lub dwuosiowych dochodzi do złamania symetrii danego kryształu, co znajduje odbicie w przesunięciu jego linii ramanowskich [94].

Istnieje kilka rodzajów naprężeń w kryształach półprzewodnikowych. Do najpopularniejszych zaliczyć można: **naprężenia termiczne** (ang. thermal stress) – które

powstają podczas chłodzenia warstw po procesie depozycji i wynikają z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy materiałem podłoża a materiałem nałożonej warstwy, **naprężenia wewnętrzne** - związane z defektami, jak granice ziaren, dyslokacje, zanieczyszczenia, czy wtrącenia, jak również naprężenia wynikające z niedopasowania sieciowego warstw różniących się od siebie stałymi sieci krystalicznej [30]. Ten ostatni rodzaj naprężeń zostanie omówiony szerzej.

Nanoszona warstwa dopasowuje się do podłoża poprzez dwuosiowe naprężenia w płaszczyźnie. Istnieją dwa typy dwuosiowych naprężeń: ściskające (ang. compressive strain) oraz rozciągające (ang. tensile strain). Jeśli nanoszona warstwa posiada większą stałą sieciową od podłoża, wówczas mamy do czynienia z naprężeniami ściskającymi. Natomiast, jeśli posiada mniejszą stałą sieciową od podłoża, to mamy do czynienia z naprężeniami rozciągającymi [30, 95].

Właściwości fizyczne naprężonych struktur zależą od odkształcenia $\hat{\epsilon}$ oraz naprężenia $\hat{\sigma}$ danej warstwy. Związek między tymi wielkościami opisuje prawo Hooke'a, które w zapisie tensorowym ma następującą postać [83]:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (4.3.1.1), \quad \sigma_{kl} = C_{kl ij} \epsilon_{ij} \quad (4.3.1.2)$$

gdzie: S_{ijkl} – tensor odkształceń (ang. compliance tensor), $C_{kl ij}$ – tensor sztywności (ang. stiffness tensor).

Jak wspomniano wcześniej, naprężenia w kryształach można zbadać za pomocą spektroskopii Ramana, na podstawie przesunięć linii fononowych, charakterystycznych dla danego związku półprzewodnikowego. W przypadku naprężeń dwuosiowych w kryształach w kierunku [100] i [010] następuje rozszczepienie poszczególnych linii fononowych LO i TO o częstościach początkowych ω_0 na tzw. singlet (ω_s) – o wektorze własnym równoległym do tensora naprężenia, oraz dublet (ω_d) – o wektorze własnym prostopadłym do tensora naprężenia [94, 96, 97]. Częstości ω_s oraz ω_d są opisane następującymi wyrażeniami [96, 97]:

$$\omega_s = \omega_0 + 2\Delta\Omega_H - \frac{2}{3}\Delta\Omega \quad (4.3.1.3), \quad \omega_d = \omega_0 + 2\Delta\Omega_H + \frac{1}{3}\Delta\Omega, \quad (4.3.1.4)$$

gdzie: $\Delta\Omega_H$ - przesunięcie związane ze składową hydrostatyczną tensora naprężenia σ , $\Delta\Omega$ - przesunięcie związane ze składową jednoosiową tensora naprężenia. Wielkości $\Delta\Omega_H$ i $\Delta\Omega$ są zadane następującymi wzorami [96, 97]:

$$\Delta\Omega_H = -\gamma\omega_0\sigma \cdot (S_{11} + 2S_{12}) \quad (4.3.1.5), \quad \Delta\Omega = a_s\omega_0\sigma \cdot (S_{11} - S_{12}), \quad (4.3.1.6)$$

gdzie: γ - to tzw. współczynnik Gruneisena, a_s – potencjał deformacyjny na ścinanie, S_{11} , S_{12} – składowe tensora odkształceń. Poszczególne wielkości, tj.: γ , a_s , S_{11} , S_{12} są stałymi, charakterystycznymi dla danego materiału, a ich dane dostępne są w literaturze.

Tak więc linia singletowa oraz dubletowa przesuwają się względem linii fononowych LO i TO o częstościach ω_0 . Przesunięciom $\Delta\omega_s$ oraz $\Delta\omega_d$ odpowiadają przesunięcia linii fononowych LO ($\Delta\omega_{LO}$) i TO ($\Delta\omega_{TO}$), obecnych w widmie Ramana danego kryształu odpowiednio, o wartość [98]:

$$\Delta\omega_s = 2\Delta\Omega_H - \frac{2}{3}\Delta\Omega = \Delta\omega_{LO} \quad (4.3.1.7), \quad \Delta\omega_d = 2\Delta\Omega_H + \frac{1}{3}\Delta\Omega = \Delta\omega_{TO}. \quad (4.3.1.8)$$

Znając wartości przesunięcia poszczególnych linii fononowych $\Delta\omega_{LO}$ ($\Delta\omega_{TO}$) względem ich częstości wzorcowej ω_0 (przy braku naprężeń), a także podstawiając wyrażenia (4.3.1.5) i (4.3.1.6) do wzorów (4.3.1.7) i (4.3.1.8), można wyznaczyć wielkość badanego naprężenia σ . W przypadku naprężeń ściskających $\sigma < 0$, natomiast dla naprężeń rozciągających $\sigma > 0$. Należy podkreślić, iż wartości potencjałów deformacyjnych oraz parametrów Gruneisena dla danego kryształu są inne w przypadku fononów LO jak i TO.

4.4. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V)

W celu zbadania właściwości elektrycznych badanych złączy z kropkami kwantowymi wykorzystywana jest m.in. technika DLTS, która zostanie szczegółowo opisana w paragrafie 4.6. Zanim jednak przystąpi się do pomiarów techniką DLTS, badana struktura musi posiadać właściwości dobrej diody. Z tego też powodu, konieczne jest sprawdzenie podstawowych charakterystyk elektrycznych badanego złącza, w celu jego analizy jakościowej. Należą do nich charakterystyki: prądowo-napięciowe (I-V) oraz pojemnościowo-napięciowe (C-V).

Charakterystyki prądowo-napięciowe złącza Schottky'ego zostały szczegółowo opisane w podrozdziale 2.1.4. Dodatek C zawiera krótki opis układu, w którym wykonywano pomiary.

4.5. Pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (C-V)

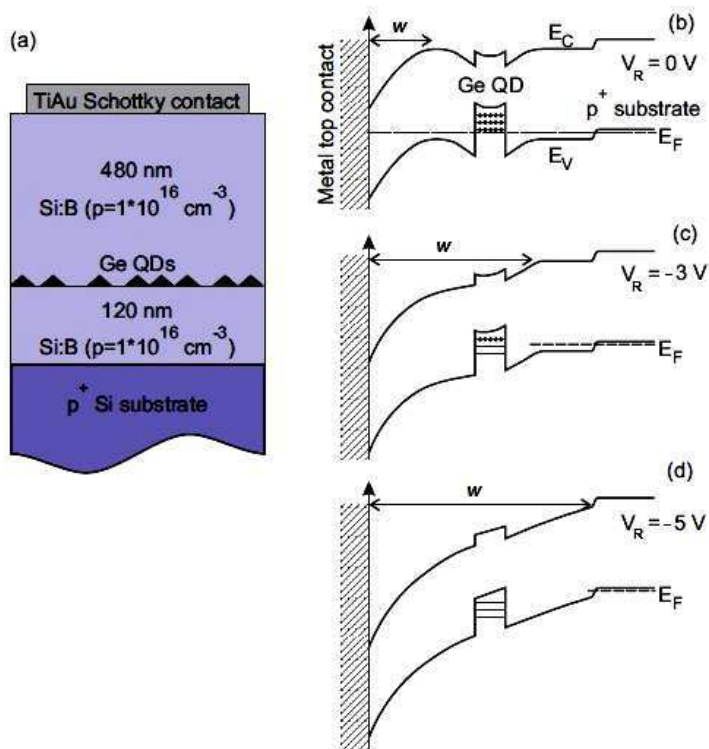
Charakterystykę pojemnościowo-napięciową złącza Schottky'ego opisano w podrozdziale 2.1.5. Dodatek C zawiera krótki opis układu, w którym wykonywano pomiary badanych próbek. W niniejszym podrozdziale omówiony zostanie wpływ obecności kropek kwantowych na pomiary C-V złącza metal-półprzewodnik.

4.5.1. Technika C-V w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z nanokropkami

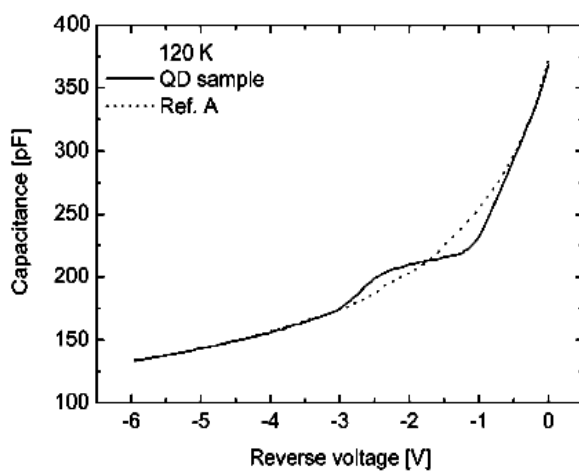
Ze względu na obecność kropek kwantowych w warstwie zubożonej diody Schottky'ego, transport nośników ładunku w złączu odbywa się za pośrednictwem kropek, ponieważ mogą one wiązać nośniki na stanach elektronowych bądź dziurowych prowadząc do zmiany pojemności diody. Stan ładunkowy kropek kwantowych można zmieniać za pomocą techniki C-V. W metodzie tej poprzez zastosowanie odpowiedniej polaryzacji diody, zmienia się położenie poziomu Fermiego w złączu, co powoduje, że zmienia się rozkład ładunku na dyskretnych stanach w kropkach. Kropki kwantowe pułapują bądź emitują nośniki ładunku, dając tym samym wkład do pojemności złącza. Rys. 4.5.1.1 przedstawia obrazowo zmianę obsadzenia dyskretnych poziomów dziurowych w kropkach kwantowych na skutek zmian polaryzacji złącza Schottky'ego na przykładzie układu z nanokropkami Si/Ge [99]. W sytuacji kiedy dioda Schottky'ego nie jest spolaryzowana napięciem zewnętrznym (Rys. 4.5.1.1b), wówczas dziurami obsadzone są dyskretny poziomy w kropkach kwantowych, które znajdują się ponad poziomem Fermiego. Po spolaryzowaniu złącza w kierunku zaporowym napięciem ujemnym (Rys. 4.5.1.1c) kropki, których poziomy znajdują się poniżej poziomu Fermiego emitują nośniki – w tym przypadku dziury – do pasma walencyjnego matrycy Si. Dla coraz większych napięć w kierunku zaporowym następuje całkowite opróżnienie poziomów w nanokropkach (Rys. 4.5.1.1d), wówczas nie dają one wkładu do pojemności złącza. Procesy ładowania i opróżniania poziomów w nanokropkach pokazano m.in. w pracach [100-103].

Cechą, która odróżnia krzywe C-V mierzone dla diod Schottky'ego zawierających kropki kwantowe (np. InAs/GaAs) od wykresów C-V dla zwykłych diod Schottky'ego, jest obecność charakterystycznego plateau (por. Rys. 4.5.1.2). Informuje ono o ładunku zgromadzonym na dyskretnych stanach kropek kwantowych [104-107]. Jego szerokość zależy od rozmiarów kropek kwantowych oraz od gęstości dyskretnych stanów w nanokropkach. Półprzewodnikowe struktury objętościowe nie wykazują plateau na wykresach C-V (por. Rys. 4.5.1.2). Charakteryzują się monotonicznym spadkiem

pojemności wraz ze wzrostem napięcia w kierunku zaporowym. Różnice w charakterystykach $C-V$ dla struktury z kropkami kwantowymi i złącza bez kropek przedstawia Rys. 4.5.1.2.



Rys. 4.5.1.1. (a) – Schemat budowy złącza Schottky’ego Ge/Si, (b)-(d) – diagramy pasmowe złącza, przedstawiające zmianę obsadzenia dyskretnych poziomów dziurowych w kropkach kwantowych na skutek zmian polaryzacji diody (V_R oznacza napięcie w kierunku zaporowym) [99].



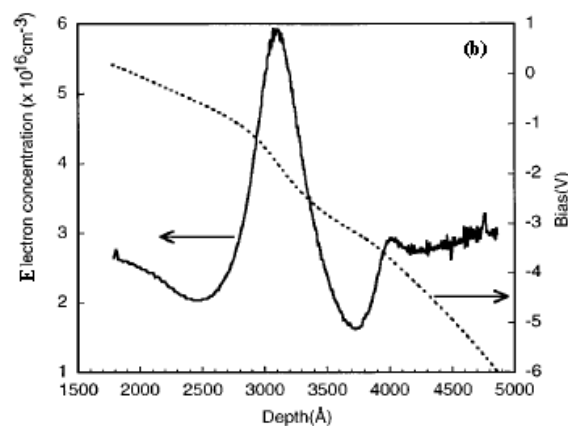
Rys. 4.5.1.2. Porównanie charakterystyk $C-V$ diody z kropkami kwantowymi InAs/GaAs (linia ciągła) oraz struktury referencyjnej, bez kropek (linia przerywana) [106].

Całkowita pojemność złącza Schottky'ego z kropkami kwantowymi jest sumą pojemności materiału objętościowego, otaczającego kropki kwantowe, oraz pojemności pochodzącej od warstwy kropek kwantowych [102]:

$$C = C_{3D} + C_{QD} = \frac{dQ_{3D}}{dV} + \frac{dQ_{QD}(E_{QD} - E_F)}{dV}, \quad (4.5.1.1)$$

gdzie: C_{3D} to pojemność materiału objętościowego, C_{QD} – pojemność związana z warstwą z kropkami kwantowymi, E_{QD} – energia dyskretnego poziomu w nanokropce w odniesieniu do poziomu Fermiego w materiale [102]. Jak wynika ze wzoru (4.5.1.1), jeżeli pojemność C_{QD} przewyższa pojemność materiału objętościowego, wówczas obserwowane jest charakterystyczne plateau na krzywych C - V . W przeciwnym wypadku obserwuje się takie samo zachowanie, jak w przypadku materiałów litych. Na podstawie położenia plateau na skali napięcia, dobiera się odpowiednie warunki polaryzacyjne do pomiarów sygnału DLTS złączy zawierających warstwę z kropkami kwantowymi, o czym będzie mowa w rozdziale 4.6.

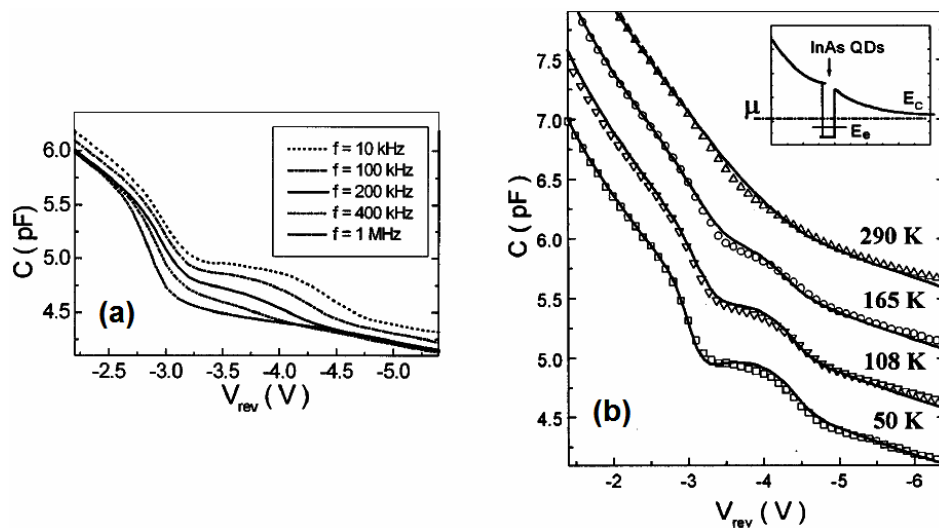
Profil koncentracji swobodnych nośników wyznaczony na podstawie charakterystyk C - V dla struktur z kropkami kwantowymi, określa rozkład swobodnych nośników w obszarze warstwy zubożonej złącza. Zależność pomiędzy koncentracją swobodnych nośników, wyznaczaną z pomiarów C - V (N_{CV}), a szerokością warstwy zubożonej złącza (w) opisuje równanie (2.1.5.9). Rys. 4.5.1.3 prezentuje przykładowy profil koncentracji nośników, uzyskany dla diody z nanokropkami InAs/GaAs.



Rys. 4.5.1.3. Profil koncentracji swobodnych nośników dla diody z kropkami kwantowymi InAs/GaAs (linia ciągła) [108]. Linia przerywana przedstawia zmianę szerokości obszaru zubożonego diody na skutek zmian napięcia polaryzacji.

W przypadku półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi widoczny na Rys. 4.5.1.3 pik informuje o miejscu, w którym gromadzą się nośniki ładunku, tym samym odpowiada lokalizacji warstwy z kropkami kwantowymi. W ten sposób można potwierdzić obecność nanokropek w badanej strukturze, jak również określić koncentrację swobodnych nośników w kropkach kwantowych.

Szybkość emisji termicznej nośników z kropek kwantowych zależy od częstotliwości sygnału elektrycznego, pobudzającego złącze, jak również od temperatury próbki. Zależność tej wielkości od temperatury oraz częstotliwości sygnału próbkującego wykazano m.in. w pomiarach charakterystyk C - V złączy z nanokropkami InAs/GaAs (np. [101, 104, 105]). Rys. 4.5.1.4 przedstawia przykładowe wyniki tych pomiarów.



Rys. 4.5.1.4. Charakterystyki C - V diody z nanokropkami InAs/GaAs zmierzone (a) przy różnych częstotliwościach pomiaru, (b) w różnych temperaturach [105].

Jak wynika z Rys. 4.5.1.4a, im mniejsza częstotliwość sygnału próbkującego, tym plateau na krzywych C - V staje się wyraźniejsze. Jest to związane z relacją między szybkością emisji termicznej nośników z kropek e_n i częstotliwością pomiaru ω [104, 105]. Jeśli szybkość emisji termicznej jest większa od częstotliwości sygnału próbkującego ω , wówczas nośniki są na tyle szybkie, że mogą opuścić kropki kwantowe w procesie emisji i tym samym dać wkład do mierzonej pojemności złącza. Natomiast wraz ze wzrostem częstotliwości sygnału, szybkość emisji termicznej nośników spełnia warunek taki, że $e_p < \omega$, wówczas nośniki nie nadążają za częstotliwością sygnału próbkującego i przez to dają mniejszy wkład do mierzonej pojemności. To w rezultacie manifestuje się zawężaniem plateau na charakterystykach C - V . Z temperaturowych pomiarów charakterystyk C - V (Rys. 4.5.1.4b) wynika, że wraz ze zmniejszaniem się temperatury

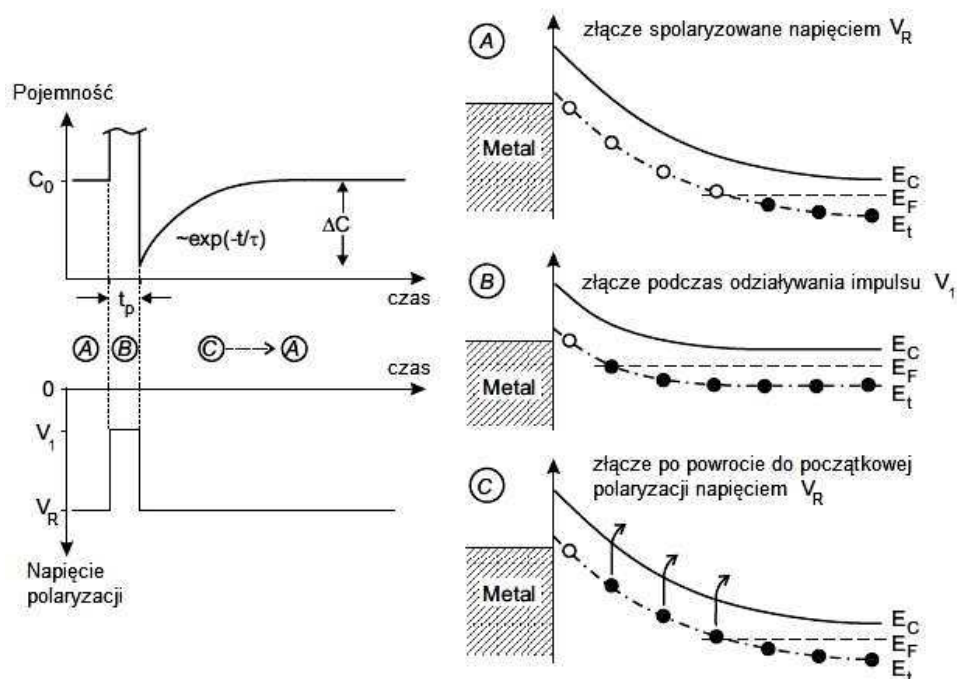
próbki maleje szerokość plateau na krzywych C - V , ponadto przesuwa się ono w kierunku wyższych napięć. Zawężanie się szerokości plateau oraz jego przesuwanie się w stronę wyższych napięć związane jest z wymrażaniem nośników ładunku, które jest tym bardziej efektywne im niższa temperatura [104, 105]. Im niższa temperatura pomiaru, tym mniejsza szybkość emisji termicznej nośników z kropek. Stają się one wolniejsze i dają mały wkład do pojemności złącza, co tłumaczy zachowanie krzywych C - V wraz ze zmniejszaniem temperatury.

4.6. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS)

Technika niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów DLTS (ang. Deep Level Transient Spectroscopy) została wprowadzona przez Langa [85] jako podstawowa technika do badania właściwości głębokich poziomów defektowych, występujących w strukturach półprzewodnikowych, jak np.: złącza p - n czy Schottky'ego. Podstawowym zjawiskiem fizycznym wykorzystywanym w tej technice, jest efekt gromadzenia, przeładowania i emisji nośników ładunku z głębokiego poziomu. Kolejne podrozdziały dotyczą opisu zasady działania techniki DLTS na przykładzie złącza metal-półprzewodnik, jak również w odniesieniu do złącza m - s z kropkami kwantowymi. Ponadto, przedstawiono w nich sposób wyznaczania parametrów głębokich pułapek z wykorzystaniem tej metody.

4.6.1. Kinetyka pojemności w metodzie DLTS

Głęboki poziom w danej strukturze jest wykrywany poprzez swój wkład do mierzonej pojemności złącza, związany ze zmianą swojego stanu ładunkowego, co może być wywołane impulsem elektrycznym lub światłem o określonej energii. Zmiany rozkładu ładunku pod wpływem zmian napięcia polaryzującego złącze mierzone są w obszarze warstwy zubożonej badanego złącza. W celu określenia wpływu głębokich poziomów pułapkowych na pojemność złącza, rozpatrzmy warstwę zubożoną diody Schottky'ego dla półprzewodnika typu n . Półprzewodnik zawiera głęboki poziom o energii E_t , położony w górnej połowie jego przerwy energetycznej. Na Rys. 4.6.1.1 przedstawiono czasowe zmiany pojemności analizowanego złącza, wskutek impulsowych zmian napięcia polaryzacji.



Rys. 4.6.1.1. Schemat przeładowania głębokiego poziomu o energii E_t . Lewa strona rysunku przedstawia czasową zmianę pojemności złącza w sytuacji A, B i C, na skutek impulsowych zmian napięcia polaryzacji. Prawa strona obrazuje strukturę pasmową analizowanego złącza w sytuacji A, B i C: **A** - złącze wyjściowo spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem V_R , **B** - złącze podczas oddziaływania impulsu napięciowego V_I , **C** - złącze po powrocie do wyjściowej polaryzacji. Rysunek według [99].

Na skutek szybkich zmian napięcia polaryzacji, model pasmowy złącza Schottky'ego zmienia się, jak pokazano na Rys. 4.6.1.1. Wyjściowo złącze jest spolaryzowane napięciem w kierunku zaporowym V_R . Takiej polaryzacji odpowiada pojemność złącza C_0 (sytuacja A na Rys. 4.6.1.1). W tej sytuacji, część badanego poziomu pułpkowego, która znajduje się ponad poziomem Fermiego, jest pusta – wobec tego nie obserwujemy żadnych zmian pojemności złącza. Następnie złącze na krótko zostaje pobudzone impulsem napięciowym V_I o bezwzględnej wartości mniejszej od V_R – wobec tego napięcie zaporowe zostaje zredukowane do wartości napięcia V_I (sytuacja B na Rys. 4.6.1.1). W tej sytuacji, pojemność złącza gwałtownie się zmienia, ponieważ ładunek warstwy zubożonej ulega zmianie. Następuje wychwyty nośników ładunku – w tym przypadku elektronów z pasma przewodnictwa na badany poziom pułpkowy, który w pewnym obszarze warstwy zubożonej leży poniżej poziomu Fermiego. Czas oddziaływania impulsu napięciowego określa parametr t_p , który jest nazywany czasem zapełniania poziomów pułpkowych, z kolei impuls napięciowy V_I – impulsem elektrycznym zapełniającym pułpki (ang. filling pulse). Po powrocie do wyjściowej polaryzacji złącza następuje skokowe obniżenie się pojemności złącza do wartości minimalnej (sytuacja C na Rys. 4.6.1.1). Następnie pułpki

leżące ponad poziomem Fermiego emitują elektrony do pasma macierzystego. W tym czasie, pojemność złącza rośnie wykładniczo aż do momentu nasycenia, tj. do osiągnięcia stanu równowagi. Wykładniczy narost pojemności złącza w funkcji czasu w przypadku analizowanej diody Schottky'ego jest spowodowany tym, że zapełniane i opróżniane są pułapki większościowe. Kinetyka pojemności $\Delta C(t)$ złącza metal-półprzewodnik, na skutek zmiany obsadzenia poziomu E_t jest opisana następującą zależnością [85]:

$$\Delta C(t) = \Delta C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.6.1.1)$$

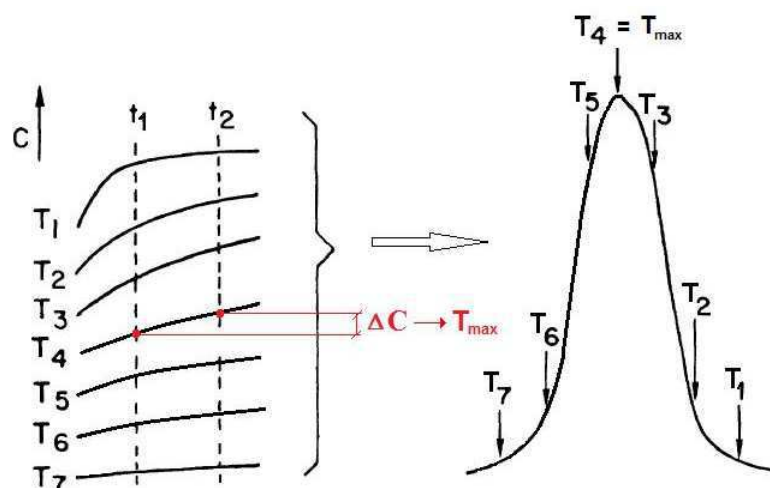
gdzie ΔC – różnica pomiędzy wartością pojemności w chwili początkowej, przy danej polaryzacji w kierunku zaporowym (C_0), a pojemnością po powrocie do wyjściowej polaryzacji złącza, τ to tzw. stała czasowa kinetyki pojemności, będąca odwrotnością szybkości termicznej emisji nośników $e_{n(p)}$, która opisana jest wzorem (3.3.7).

4.6.2. Sygnał DLTS

Sygnał DLTS jest mierzony w funkcji temperatury i odpowiada czasowym zmianom pojemności badanego złącza półprzewodnikowego na skutek impulsowej zmiany napięcia polaryzacji. W technice DLTS zmiana pojemności jest próbkowana w dwóch chwilach, t_1 oraz t_2 . Różnica pojemności mierzonej w chwili t_1 oraz t_2 określa wielkość mierzonego sygnału DLTS w funkcji temperatury ($S_{DLTS}(T)$), który definiuje się następująco [85]:

$$S_{DLTS}(T) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{\Delta C} = \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right). \quad (4.6.2.1)$$

Sygnał DLTS, zgodnie ze wzorem (4.6.2.1), zależy od stałej czasowej kinetyki pojemności τ , tym samym zależy również od szybkości emisji termicznej nośników ładunku $e_{n(p)}$. Ta ostatnia wielkość zależy od temperatury (por. wzory (3.3.5) i (3.3.6)) i jest różna w różnych temperaturach. Na Rys. 4.6.2.1 przedstawiono relaksację pojemności i odpowiadający jej sygnał DLTS w funkcji temperatury dla pułapek większościowych, obecnych w złączu metal-półprzewodnik. W przypadku pułapek większościowych, dla których w procesie emisji nośników odbywa się wzrost pojemności złącza Schottky'ego, sygnał DLTS będzie ujemny, ponieważ dla $t_1 < t_2$, $C(t_1) < C(t_2)$ (por. Rys. 4.6.2.1).



Rys. 4.6.2.1. Relaksacja pojemności w różnych temperaturach dla pułapek większościowych w złączu *m-s* oraz zależność sygnału DLTS od temperatury. Rysunek według [109].

Jak wynika z Rys. 4.6.2.1, w pewnej temperaturze, której wartość zależy od szybkości emisji termicznej, sygnał DLTS osiąga wartość maksymalną. Zmiana pojemności, której odpowiada maksimum amplitudy sygnału DLTS, jest proporcjonalna do koncentracji defektów (pułapek) odpowiedzialnych za głębokie poziomy w półprzewodniku. Ponieważ zmiana pojemności złącza jest związana ze zmianą ładunku można pokazać, że dla jednorodnego rozkładu pułapek, przy założeniu, że ΔC odpowiada całkowitemu obsadzeniu poziomów pułapkowych – spełniona jest zależność [85]:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{N_t}{2N_{D(A)}}, \quad (4.6.2.2)$$

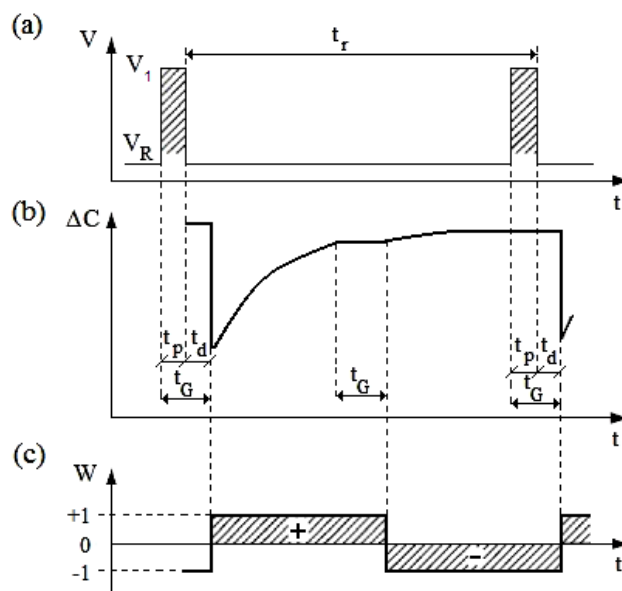
gdzie N_t – koncentracja pułapek, $N_{D(A)}$ – koncentracja donorów (akceptorów); $N_t \ll N_{D(A)}$.

Przedstawiając zależność koncentracji N_t w funkcji szerokości warstwy zubożonej złącza w , przy założeniu, że szybkość emisji nie zależy od pola elektrycznego, można określić tzw. profil koncentracji rozpatrywanych defektów i zarazem analizować ich rozkład przestrzenny. Korzysta się wówczas z dwóch impulsów elektrycznych zapełniających badany poziom pułapkowy. Jest to tzw. metoda DDLTS (ang. double deep level transient spectroscopy), wprowadzona przez Lefevre'a i Schulza [110]. Na podstawie zależności między napięciem polaryzującym złącze a szerokością obszaru zubożonego (wzór (2.1.5.3)) można przyporządkować określonej różnicy amplitud impulsów zapełniających określony fragment szerokości złącza. Następnie po zmianie amplitudy jednego z impulsów aż do wartości przyłożonego napięcia V_R skanuje się cały obszar

zubożony złącza. Pomiar wykonuje się w ten sposób, że ustala się temperaturę, w której występuje maksimum w sygnale DLTS przy zadanej częstotliwości repetycji, następnie wyznacza się zależność koncentracji N_t (obliczonej na podstawie zmian sygnału DLTS – wzór (4.6.2.2)) od odległości mierzonej w głąb obszaru zubożonego do powierzchni kontaktu metal-półprzewodnik. Sygnał ten odzwierciedla profil koncentracji pułapek.

4.6.3. Metoda lock-in DLTS

Jedną z metod pomiaru sygnału DLTS, którą stosowano w niniejszej pracy do wyznaczenia parametrów defektów w badanych materiałach, jest metoda lock-in DLTS [85]. Zasadę działania tej metody pomiarowej pokazano na Rys. 4.6.3.1.



Rys. 4.6.3.1. Zasada działania metody lock-in DLTS: (a) – sekwencja impulsów napięciowych przykładanych do złącza, (b) – przebieg zmian pojemności pomnożony przez funkcję wagową, (c) – przebieg funkcji wagowej. Rysunek według [111].

W metodzie tej złącze jest depolaryzowane sekwencją impulsów V_1 o okresie t_r (Rys. 4.6.3.1a), nazywanym czasem repetycji sygnału. Odwrotność czasu repetycji nazywana jest tzw. częstotliwością repetycji f_r .

Duża zmiana pojemności złącza podczas impulsu zapelniającego pułapki (V_1) może spowodować przeciążenie przetwornika lock-in. W celu uniknięcia takiej sytuacji w metodzie pomiarowej wprowadza się tzw. „czas martwy” t_G (Rys. . 4.6.3.1b). Jest to czas, w którym lock-in jest odłączony od próbki, co umożliwia wyeliminowanie z pomiaru fazy zapelniania pułapek, a także początek fazy emisji. Jak wynika z Rys. 4.6.3.1b czas t_G wynosi:

$$t_G = t_p + t_d, \quad (4.6.3.1)$$

gdzie t_d jest czasem opóźnienia a jego długość jest wprost proporcjonalna do czasu repetycji t_r ($t_d = 0.05 t_r$).

W metodzie lock-in DLTS sygnał DLTS otrzymuje się poprzez scałkowanie niestacjonarnego sygnału zmian pojemności złącza w funkcji czasu $\Delta C(t)$ pomnożonego przez pewną funkcję wagową $W(t)$. Jej przebieg ma kształt prostokątny, który przez pierwszą połowę okresu t_r ma wartość równą +1, a przez drugą -1 (Rys. 4.6.3.1c). Zastosowanie funkcji wagowej do uzyskania sygnału DLTS w metodzie lock-in polepsza stosunek sygnału do szumu. Zatem sygnał DLTS można opisać równaniem:

$$S_{DLTS} = \frac{1}{t_r} \int_{t_d}^{t_r+t_d} \Delta C(t) W(t) dt. \quad (4.6.3.2)$$

Maksimum sygnału DLTS obserwuje się wtedy, gdy częstotliwość repetycji impulsów depolaryzujących złącze jest proporcjonalna do szybkości termicznej emisji nośników z pułapek. W temperaturze odpowiadającej maksimum sygnału DLTS zachodzi prosty związek między szybkością emisji a częstotliwością repetycji. W przypadku aparatury węgierskiej SEMITRAP DLS 82E, którą stosowano do wykonania pomiarów prezentowanych w niniejszej pracy, związek ten jest następujący [112]:

$$e_{n(p)} = \frac{1}{\tau} = 2.17 f_r = 2.12 \cdot \frac{1}{T_r}. \quad (4.6.3.3)$$

Na podstawie pomiaru sygnału DLTS dla różnych częstotliwości repetycji można wyznaczyć szybkości emisji termicznych w różnych temperaturach i skonstruować wykres Arrheniusa, a następnie wyznaczyć przekrój czynny na pułapkowanie i energię aktywacji poziomu pułapkowego. Sposób wyznaczania tych wielkości zostanie omówiony w podrozdziale 4.6.4.

4.6.4. Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów z wykorzystaniem metody DLTS

Z pomiarów sygnału DLTS badanego złącza można wyznaczyć energię aktywacji termicznej głębokiego poziomu, efektywny i rzeczywisty przekrój czynny na pułapkowanie oraz koncentrację defektów, co pokazano w podrozdziale 4.6.2. Sposób

wyznaczania pozostałych parametrów głębokich poziomów zostanie przedstawiony poniżej.

Szybkość emisji termicznej nośników dostarcza informacji o położeniu energetycznym poziomu pułkowego i przekroju czynnym na pułkowanie. Dla pułapek elektronowych opisana jest wzorem (3.3.5), natomiast dla dziurowych równaniem (3.3.6). Jeśli uwzględnimy, że średnia prędkość termiczna nośników $v_{n(p)} \sim T^{1/2}$, zaś gęstość stanów $N_{C(V)} \sim T^{3/2}$ i założymy, że rzeczywisty przekrój czynny $\sigma_{n(p)}$ nie zależy od temperatury, to człon występujący przed eksponentą w równaniach (3.3.5) i (3.3.6) będzie proporcjonalny do kwadratu temperatury. Należy zwrócić uwagę, że we wzorach (3.3.5) i (3.3.6) opisujących szybkość emisji termicznej, czynniki $(E_C - E_t)$ i $(E_t - E_V)$ znajdujące się w wykładniku eksponenty, powinno się zastąpić zmianą potencjału termodynamicznego Gibbsa, ΔG . Wówczas zależność szybkości emisji termicznej nośników od temperatury będzie miała postać [113]:

$$e_{n(p)}(T) = \gamma_{n(p)} T^2 \sigma_{n(p)} \exp\left[-\frac{\Delta G}{k_B T}\right], \quad (4.6.4.1)$$

gdzie: $\gamma_{n(p)}$ to parametr materiałowy, równy $\gamma_{n(p)} = \frac{4\pi n_{e(h)}^* k_B^2}{h^3} \sqrt{6\pi}$. ΔG z definicji wyraża się następującym wzorem:

$$\Delta G = \Delta H_{n(p)} - T\Delta S_{n(p)}, \quad (4.6.4.2)$$

gdzie: $\Delta S_{n(p)}$ – to zmiana entropii jonizacji głębokiego poziomu elektronowego (dziurowego), $\Delta H_{n(p)}$ – entalpia jonizacji głębokiego poziomu, która dla pułapki elektronowej wynosi $\Delta H_n = E_C - E_t$, natomiast dla dziurowej $\Delta H_p = E_t - E_V$. Podstawiając wyrażenie (4.6.4.2) do równania (4.6.4.1) otrzymujemy:

$$e_{n(p)}(T) = \gamma_{n(p)} T^2 \sigma_{n(p)} X_{n(p)} \exp\left[-\frac{\Delta H_{n(p)}}{k_B T}\right], \quad (4.6.4.3)$$

gdzie $X_{n(p)} = \exp(\Delta S_{n(p)} / k_B)$. Iloczyn $\sigma_{n(p)} X_{n(p)}$ w równaniu (4.6.4.3) równy jest tzw. efektywnemu przekrojowi czynnemu na wychwyty, $\sigma_{n(p),eff}$ [89], z kolei $\Delta H_{n(p)}$ określa tzw. energię aktywacji nośników (E_a), czyli energię termicznej jonizacji głębokiego poziomu. Zatem równanie (4.6.4.3) przyjmuje postać:

$$e_{n(p)}(T) = \gamma_{n(p)} T^2 \sigma_{n(p),eff} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]. \quad (4.6.4.4)$$

Po podzieleniu obydwu stron równania (4.6.4.4) przez T^2 , a następnie obustronnym zlogarytmowaniu, otrzymamy równanie:

$$\ln\left(\frac{e_{n(p)}}{T^2}\right) = \ln(\gamma_{n(p)} \sigma_{n(p),eff}) - \frac{E_a}{k_B T}, \quad (4.6.4.5)$$

Zależność (4.6.4.5) przedstawia równanie prostej $\ln(e_{n(p)}/T^2) = f(1/T)$ o współczynniku kierunkowym równym $-E_a/k_B$, przecinającej oś rzędnych w punkcie o współrzędnej $\ln(\gamma_{n(p)} \sigma_{n(p),eff})$. Z wykresu zależności $\ln(e_{n(p)}/T^2) = f(1/T)$, zwanego wykresem Arrheniusa, można wyznaczyć zarówno energię termicznej aktywacji nośników ładunku, jak i efektywny przekrój czynny na pułpowanie.

Powyższe rozważania dotyczyły przypadku, gdy rzeczywisty przekrój czynny nie jest zależny od temperatury. Może się jednak zdarzyć, że $\sigma_{n(p)}$ zależy od temperatury, np. wtedy, gdy defekt, z którym związany jest dany poziom pułpkowy, oddziałuje silnie z otaczającą go siecią. Jeśli rzeczywisty przekrój czynny jest aktywowany termicznie z tzw. barierą energetyczną na pułpowanie E_B , to jego zależność temperaturą przedstawia równanie [114]:

$$\sigma_{n(p)} = \sigma_{\infty} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4.6.4.5)$$

gdzie σ_{∞} jest przekrojem czynnym na pułpowanie w granicy, gdy $T \rightarrow \infty$. Aby wyznaczyć E_B konieczne jest wyznaczenie temperaturowej zależności $\sigma_{n(p)}$. Henry i Lang [115] zaproponowali, jak w tym celu można stosować technikę DLTS. Metoda ta polega na pomiarze amplitudy sygnału DLTS (A) dla różnych szerokości impulsu zapełniającego pułpki t_p . W przypadku defektów punktowych położenie maksimum sygnału DLTS nie zależy od szerokości tego impulsu, jego amplituda zaś jest następującą funkcją szerokości impulsu zapełniającego t_p [115]:

$$A(t_p) = A_{\infty} (1 - \exp(-t_p c_{n(p)})), \quad (4.6.4.6)$$

gdzie: A_{∞} - odpowiada amplitudzie w nasyceniu, $c_{n(p)}$ - jest szybkością pułpkowania elektronów (dziur), opisaną wzorami (3.3.1) oraz (3.3.2).

Jak pokazał Pons [116], po dodatkowym uwzględnieniu, że w tzw. obszarze Debye'a złącza Schottky'ego prawdopodobieństwo pułapkowania jest różne od zera, wzór określający zależność sygnału DLTS od szerokości t_p jest następujący:

$$A(t_p) = C_1(1 - \exp(-t_p c_{n(p)})) + C_2 \ln \frac{t_p}{C_3}, \quad (4.6.4.7)$$

gdzie C_1 , C_2 , C_3 oraz $c_{n(p)}$ są parametrami dopasowania.

Z dopasowania równania (4.6.4.7) do wyników eksperymentalnych, uzyskanych na podstawie pomiarów $A(t_p)$ dla maksimum sygnału DLTS, można m.in. wyznaczyć $c_{n(p)}$, a zatem i rzeczywisty przekrój czynny na pułapkowanie, $\sigma_{n(p)}$. Powtarzając procedurę dopasowania danych eksperymentalnych dla różnych częstotliwości repetycji f_r można wyznaczyć temperaturową zależność $\sigma_{n(p)}$, ponieważ każdej wartości f_r odpowiada inna temperatura maksimum sygnału DLTS. Przedstawiając zależność $\sigma_{n(p)}$, opisaną wzorem (4.6.4.5), w funkcji $1/T$ dostajemy wykres Arrheniusa, z którego przecięcia z osią rzędnych otrzymuje się wartość σ_∞ , natomiast z nachylenia wykresu – barierę na pułapkowanie E_B .

Zatem, jeśli rzeczywisty przekrój czynny na pułapkowanie jest aktywowany termicznie, to energia termicznej aktywacji nośników jest wówczas sumą energii wiązania elektronów bądź dziur na poziomie pułpkowym oraz bariery na pułpkowanie:

$$E_a = E_t - E_V + E_B \text{ – dla pułapki dziurowej,} \quad (4.6.4.8)$$

natomiast dla pułapki elektronowej:

$$E_a = E_C - E_t + E_B. \quad (4.6.4.8)$$

4.6.5. Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów z dopasowania sygnału DLTS

Sygnał DLTS może składać się z dobrze odseparowanych pików, odpowiadających pojedynczym pułpkom, lub szerokich maksimów, które mogą być złożeniem kilku pików. Pojedynczy sygnał DLTS (S_{DLTS}) dla metody lock-in opisany jest wyrażeniem [117]:

$$S_{DLTS}(e_{n(p)}, t_r, t_p, t_d, T) = \frac{1}{e_{n(p)} t_r} C_0 \left[\left(1 - e^{-e_{n(p)} \frac{t_r}{2}} \right) \cdot \left(e^{-e_{n(p)} t_d} - e^{-e_{n(p)} \left(\frac{t_r}{2} - t_p \right)} \right) \right] + \frac{1}{e_{n(p)} t_r} C_0 \left[(t_d + t_p) e^{-e_{n(p)} \left(\frac{t_r}{2} - t_p \right)} \left(1 - e^{-e_{n(p)} \frac{t_r}{2}} \right) \right] \quad (4.6.5.1)$$

Aby wyznaczyć energię termicznej aktywacji nośników E_a oraz efektywny przekrój czynny na pułapkowanie $\sigma_{n(p),eff}$ można wykonać dopasowanie eksperymentalnego sygnału DLTS funkcją opisaną wzorem 4.6.5.1. W celu uzyskania lepszego dopasowania teorii do eksperymentu zakłada się, że energia pułapki nie jest stała, ale przyjmuje wartości zgodnie z rozkładem Gaussa wokół wartości oczekiwanej E_a . Parametrami dopasowania są: E_a , $\sigma_{n(p),eff}$ oraz tzw. poszerzenie Gaussa dla energii aktywacji, ΔE_a .

Jeżeli widmo DLTS składa się z szerokich maksimów, wówczas zakłada się, że sygnał DLTS powstaje od każdego defektu niezależnie, a sygnał całkowity jest sumą tych sygnałów. W celu uzyskania informacji o energiach aktywacji poszczególnych pułapek występujących w danym złączu, należy rozdzielić poszczególne piki wchodzące w skład sygnału DLTS, stosując wyżej opisaną procedurę dopasowania. Metoda ta pozwala oszacować od ilu niezależnych pułapek pochodzi dany sygnał DLTS i tym samym umożliwia wyznaczenie wartości energii termicznej aktywacji pułapek w sytuacji, gdy piki DLTS pochodzące od różnych defektów mają zbliżone parametry.

4.6.6. Wpływ pola elektrycznego na szybkość termicznej emisji nośników

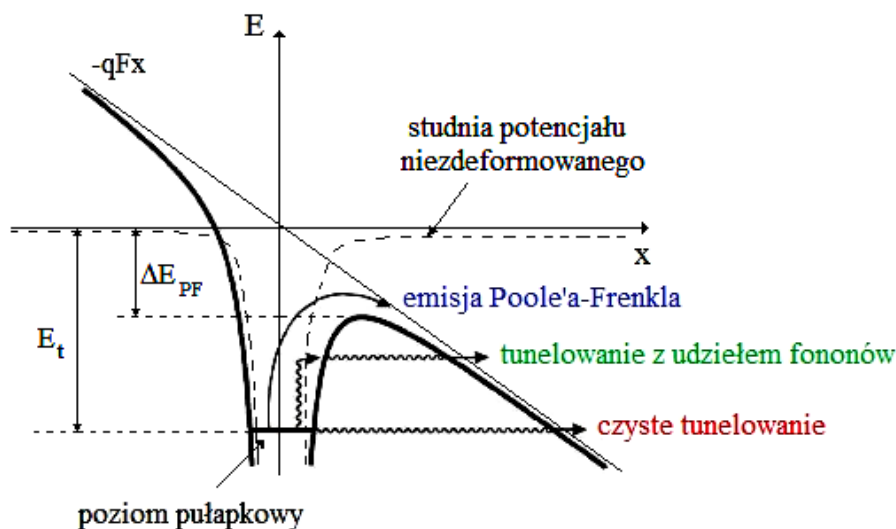
Technika DLTS pozwala na zbadanie wpływu pola elektrycznego na procesy emisji termicznej nośników ładunku, poprzez dobór odpowiednich warunków polaryzacyjnych. Można mierzyć zależność sygnału DLTS przy stałej wartości napięcia polaryzacji V_R , zmieniając w tym czasie wartość impulsu zapełniającego poziomy pułapkowe (V_I), lub odwrotnie. Wykonując pomiary sygnału DLTS w różnych warunkach polaryzacyjnych można dotrzeć do poziomów defektowych, leżących w różnych obszarach warstwy zubożonej złącza. Zmiana amplitudy impulsu zapełniającego poziomy pułapkowe, wywołuje zmianę wbudowanego pola elektrycznego F , istniejącego w obszarze ładunku przestrzennego diody Schottky'ego, o którym była mowa w rozdziale 2.4.1. Zmiana wbudowanego pola elektrycznego w złączu umożliwia zbadanie zależności szybkości termicznej emisji nośników ładunku od natężenia tego pola.

Pola elektryczne o dużym natężeniu silnie deformują potencjał kulombowski wokół centrum pułapkowego obniżając barierę potencjału, którą musi pokonać elektron, aby

opuścić pułapkę. To w efekcie prowadzi do zwiększonego prawdopodobieństwa emisji termicznej nośników, co silnie zmienia charakter obserwowanych zjawisk emisyjnych z udziałem defektów. Wpływ pola elektrycznego na emisję nośników może być rozpatrywany jako wynik jednego z trzech mechanizmów fizycznych, do których należą [84]:

- **efekt Poole'a - Frenkla** – polegający na emisji termicznej nośników ponad barierą potencjału, która obniża się na skutek przyłożonego pola elektrycznego
- **tunelowanie z udziałem fononów** – polegające na emisji tunelowej nośników przez barierę potencjału, która jest połączona ze wcześniejszą absorpcją energii termicznej drgań sieci krystalicznej przez nośniki ładunku
- **czyste tunelowanie** – tj. emisja tunelowa nośników przez barierę potencjału.

Wszystkie wyżej wymienione mechanizmy emisji zostały przedstawione na Rys. 4.6.6.1.



Rys. 4.6.6.1. Schemat deformacji potencjału głębokiej pułapki na skutek oddziaływania pola elektrycznego (linia ciągła). Krzywa oznaczona linią przerywaną odnosi się do potencjału niezdeformowanego – przy braku pola; F – natężenie pola elektrycznego, E_t – energia aktywacji poziomego pułapkowego przy braku pola elektrycznego, ΔE_{PF} – zmiana energii aktywacji wywołana efektem Poole'a-Frenkla. Rysunek według [84].

Efekt Poole'a-Frenkla jest dominującym mechanizmem emisji nośników ładunku z głębokiego centrum na skutek oddziaływania pola elektrycznego. Emisja tunelowa z udziałem fononów, oraz czysta emisja tunelowa – dominują w niskich temperaturach (poniżej 60 K), gdzie termiczna emisja nośników jest mało prawdopodobna.

Rys. 4.6.6.1 pokazuje, że w przypadku emisji Poole'a-Frenkla bariera potencjału pułapki zmniejsza się o wielkość ΔE_{PF} . W wyniku obniżania się bariery potencjału rośnie prawdopodobieństwo emisji nośników. Zatem szybkość termicznej emisji nośników

ładunku $e_{n(p)}$ będzie zależeć od pola elektrycznego o natężeniu F . Zależność $e_{n(p)}(F)$ wyraża się następującym wzorem [118]:

$$e_{n(p)}(F) = e_{n(p)} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{PF}}{k_B T}\right), \quad (4.6.6.1)$$

gdzie ΔE_{PF} oznacza zmianę energii aktywacji pułapki wywołanej efektem Poole'a-Frenkla i dla studni potencjału o szerokości $2r$ dana jest wzorem:

$$\Delta E_{PF} = eFr. \quad (4.6.6.2)$$

Po podstawieniu wyrażenia (4.6.4.4) do wzoru (4.6.6.1) otrzymuje się zależność:

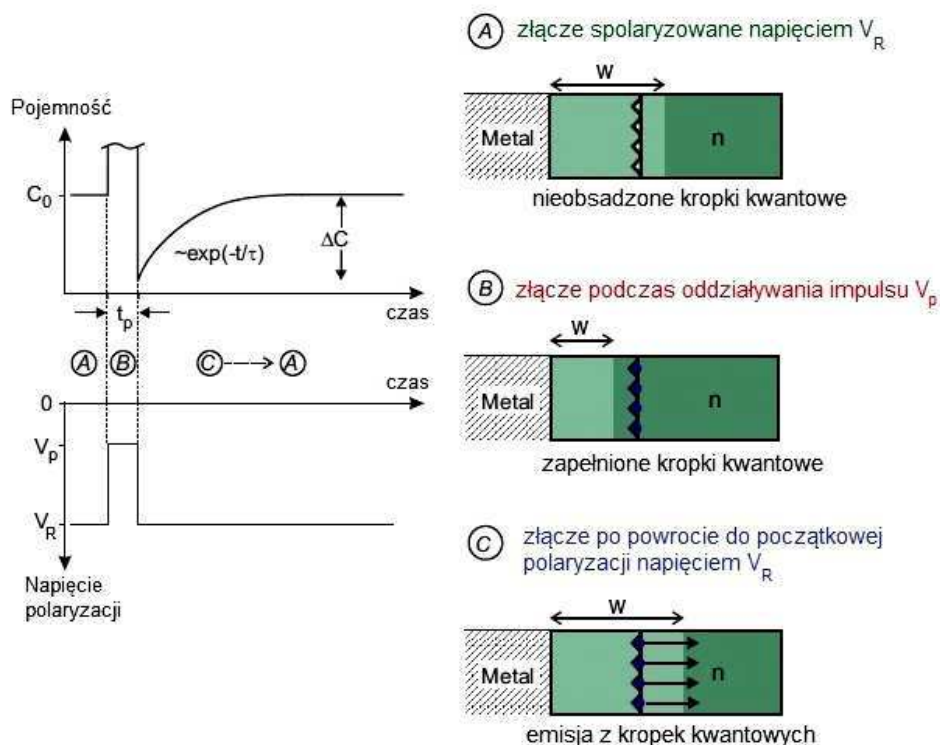
$$e_{n(p)}(F) = \gamma_{n(p)} T^2 \sigma_{n(p),eff} \exp\left[-\frac{E_a - \Delta E_{PF}}{k_B T}\right]. \quad (4.6.6.3)$$

Podsumowując rozważania na temat zależności sygnału DLTS od pola elektrycznego należy zaznaczyć, że jeśli maksimum sygnału DLTS przesuwa się ze wzrostem pola w stronę niższych temperatur, oznacza to, że energia aktywacji wyznaczona z wykresu Arrheniusa maleje. Jeżeli w półprzewodniku typu n (p) szybkość emisji termicznej elektronów (dziur), $e_{n(p)}$ zależy od natężenia pola elektrycznego to pułapka, z której nastąpiła emisja ma charakter donoropodobny (akceptoropodobny). Jeśli natomiast nie obserwuje się wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji, to pułapkę w półprzewodniku typu n można nazwać pułapką akceptoropodobną, natomiast dla półprzewodnika typu p - donoropodobną. Zatem zbadanie wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji umożliwi określenie stanu ładunkowego pułapki [31].

4.6.7. Technika DLTS w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z nanokropkami

Ze względu na obecność potencjału wiążącego nośniki ładunku we wszystkich trzech wymiarach w półprzewodnikowych kropkach kwantowych, można je traktować jako ogromne pułapki, które wychwytyją i emitują nośniki w podobny sposób jak głębokie pułapki [28, 99]. Dlatego też, procesy pułapkowania i emisji nośników w strukturach półprzewodnikowych zawierających kropki kwantowe mogą być badane stosując technikę DLTS [28, 99, 119-122].

W celu omówienia idei metody DLTS w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi, rozważmy złącze Schottky'ego z półprzewodnikiem typu n , w którym znajduje się warstwa kropek kwantowych. Rys. 4.6.7.1 przedstawia schematycznie ideę tej metody w odniesieniu do procesów pułpkowania i emisji nośników z półprzewodnikowych kropek kwantowych, znajdujących się w obszarze warstwy zubożonej diody Schottky'ego. Wartości napięć polaryzujących złącze metal-półprzewodnik zawierające warstwę nanokropek są kluczowe w metodzie DLTS. Przystępując do pomiarów sygnału DLTS badanej próbki, wartości napięcia polaryzującego oraz impulsu napięciowego pobudzającego strukturę dobiera się na podstawie charakterystyki $C-V$, z zakresu napięć, w którym występuje plateau pochodzące od kropek.



Rys. 4.6.7.1. Idea metody DLTS w badaniu procesów pułpkowania i emisji nośników z półprzewodnikowych kropek kwantowych, znajdujących się w obszarze warstwy zubożonej diody Schottky'ego. Lewa strona rysunku przedstawia czasową zmianę pojemności złącza w sytuacji A, B i C, na skutek impulsowych zmian napięcia polaryzacji. Prawa strona obrazuje analizowaną diodę z nanokropkami w sytuacji A, B i C. Rysunek według [99].

Analogicznie jak w przypadku pomiarów sygnału DLTS zwykłej diody Schottky'ego (patrz rozdział 4.6.1), w chwili początkowej złącze z kropkami polaryzowane jest napięciem V_R w kierunku zaporowym. Wartość tego napięcia dobiera się tak, aby badana

warstwa kropek kwantowych znajdowała się w obszarze ładunku przestrzennego (w) złącza. Wówczas nanokropki są nieobsadzone, wobec tego nie obserwuje się żadnych zmian pojemności złącza. Takiej polaryzacji odpowiada pojemność złącza C_0 (sytuacja A na Rys. 4.6.7.1). Następnie złącze jest pobudzone impulsem napięciowym V_I , którego wartość jest mniejsza od wartości napięcia V_R , dlatego też napięcie zaporowe zostaje zredukowane do wartości napięcia V_I (sytuacja B na Rys. 4.6.6.1). Szerokość warstwy zubożonej złącza (w) maleje, co prowadzi do wypełnienia dyskretnych poziomów w kropkach kwantowych nośnikami ładunku – w tym przypadku elektronami. W tej sytuacji, pojemność złącza gwałtownie się zmienia, ponieważ ładunek warstwy zubożonej ulega zmianie. Po powrocie do wyjściowej polaryzacji złącza, szerokość obszaru zubożonego rośnie i następuje emisja elektronów z poziomów w kropkach kwantowych do pasma przewodnictwa (sytuacja C na Rys. 4.6.7.1). Towarzyszy jej wykładniczy narost pojemności złącza.

Czasowa zmiana pojemności $\Delta C(t)$ złącza metal-półprzewodnik zawierającego kropki kwantowe opisana jest zależnością (4.6.7.1) [123]:

$$\Delta C(t) = \Delta C \exp(-e_{QD}t), \quad (4.6.7.1)$$

gdzie e_{QD} odnosi się do szybkości emisji termicznej nośników z dyskretnych poziomów w kropkach kwantowych.

Maksimum amplitudy sygnału DLTS (ΔC) jest proporcjonalne do gęstości nośników wyemitowanych z kropek kwantowych p_{dot} , która wyraża się następującym wzorem [123]:

$$p_{dot} = \frac{\Delta C}{C_0} \cdot \frac{w^2 N_{D(A)}}{x_{QD}}, \quad (4.6.7.2)$$

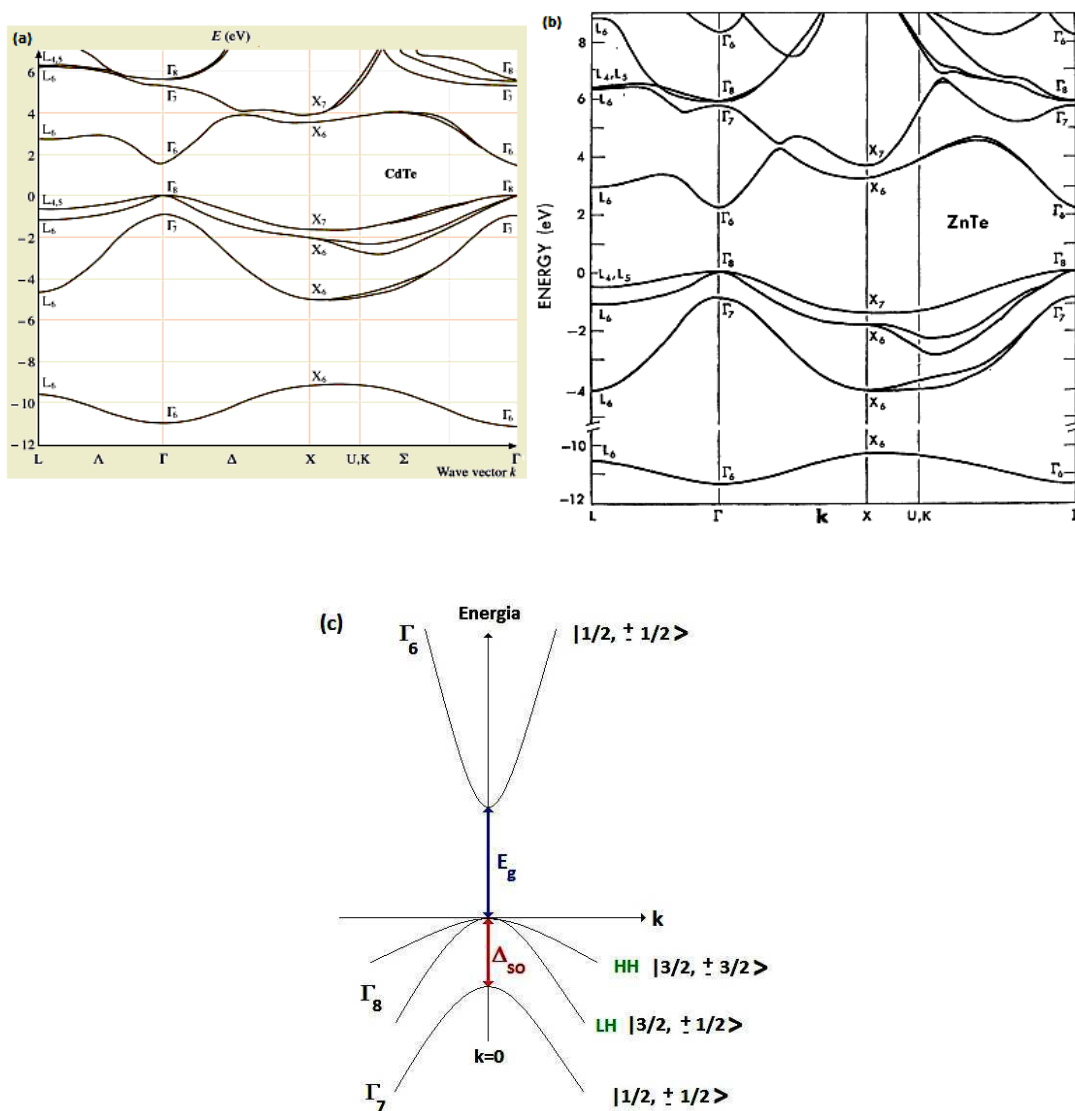
gdzie x_{QD} to odległość warstwy kropek kwantowych od powierzchni złącza.

Podsumowując rozważania na temat metody DLTS w odniesieniu do półprzewodnikowych struktur z kropkami kwantowymi, za pomocą tej techniki można – analogicznie jak w przypadku standardowych złączy – wyznaczyć energię aktywacji termicznej nośników ze studni w kropkach kwantowych, przekrój czynny na pułapkowanie, jak również gęstość nośników wyemitowanych z kropek kwantowych.

5. Podstawowe informacje na temat badanych materiałów

5.1. Wybrane właściwości kryształów półprzewodnikowych CdTe i ZnTe

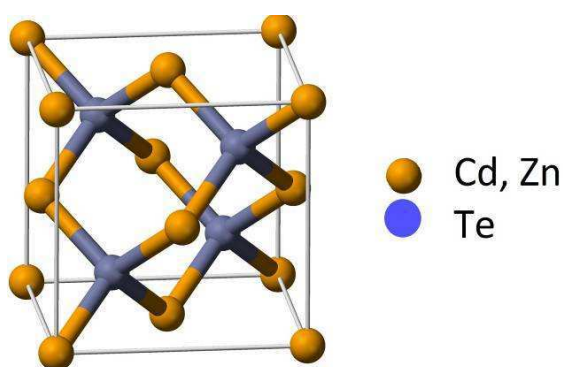
Tellurek kadmu (CdTe) oraz tellurek cynku (ZnTe) są półprzewodnikami, które należą do związków grupy $A^{II}B^{VI}$, charakteryzujących się prostą przerwą wzbronioną (E_g) w punkcie Γ (000), równą 1.6eV w 4.2K (1.45eV w 300K) w przypadku CdTe, oraz 2.39eV w 4.2K (2.26eV w 300K) dla ZnTe [124]. Struktury pasmowe CdTe oraz ZnTe zostały przedstawione na Rys. 5.1.1.



Rys. 5.1.1. Struktura pasmowa CdTe [125] (a), (b) - ZnTe [126], (c) – zależność $E(k)$ w pobliżu punktu Γ z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita, które powoduje rozszczepienie pasma walencyjnego na pasmo o symetrii Γ_8 oraz pasmo o symetrii Γ_7 ; Γ_6 – pasmo przewodnictwa.

Pasma przewodnictwa CdTe i ZnTe leżące w pierwszej strefie Brillouina mają symetrię Γ_6 , całkowity moment pędu $J = \frac{1}{2}$ i są dwukrotnie zdegenerowane. Z kolei pasma walencyjne w obu przypadkach są rozszczepione przez oddziaływanie spin-orbita na pasmo o symetrii Γ_8 i całkowitym momencie pędu $J = \frac{3}{2}$ oraz odszczepione pasmo o symetrii Γ_7 i całkowitym momencie pędu $J = \frac{1}{2}$. Pasma Γ_7 jest dwukrotnie zdegenerowane, natomiast pasmo Γ_8 składa się z czterokrotnie zdegenerowanego pasma dziur ciężkich (HH) o całkowitym momencie pędu $J = \pm \frac{3}{2}$ oraz dwukrotnie zdegenerowanego pasma dziur lekkich (LH) o $J = \pm \frac{1}{2}$. Energia rozszczepienia spin-orbita zarówno dla CdTe jak i ZnTe wynosi $\Delta_{so} = 1 \pm 0.1 \text{ eV}$ [124, 127].

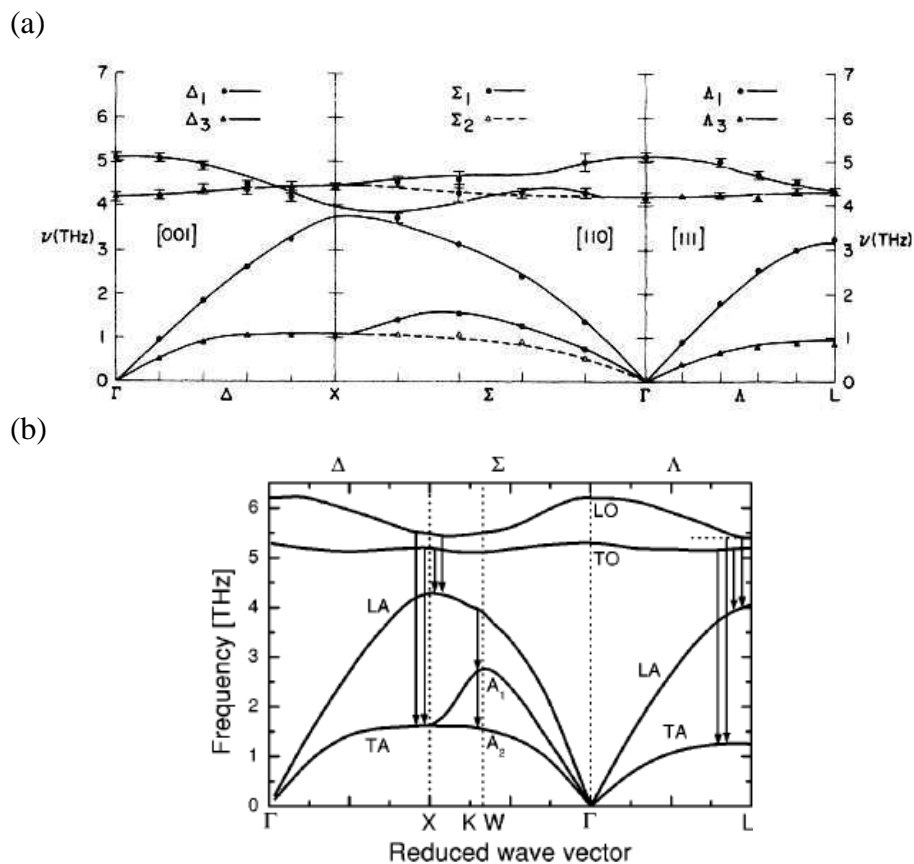
Tellurek kadmu i tellurek cynku, otrzymywane w technologii epitaksji z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy – MBE) krystalizują w strukturze blendy cynkowej. Komórka elementarna CdTe (ZnTe) składa się z dwóch sieci regularnych powierzchniowo centrowanych, złożonych z sieci jonów Te^{2-} , w które wbudowana jest sieć jonów Cd^{2+} (Zn^{2+}), przesuniętych względem siebie o $1/4$ głównej przekątnej. Stała sieci (a_0) dla CdTe w temperaturze pokojowej wynosi 0.648 nm, natomiast w przypadku ZnTe $a_0 = 0.610 \text{ nm}$ w 300 K [128]. Rys. 5.1.2 przedstawia komórkę elementarną CdTe oraz ZnTe.



Rys. 5.1.2. Komórka elementarna CdTe oraz ZnTe.

Zarówno tellurek kadmu jak i tellurek cynku należą do grupy punktowej o symetrii tetraedrycznej T_d^2 . W komórce prymitywnej tych materiałów znajdują się dwa atomy, co

w rezultacie daje sześć gałęzi fononowych: trzy optyczne i trzy akustyczne. Rys. 5.1.3 prezentuje krzywe dyspersji fononów dla objętościowych kryształów CdTe oraz ZnTe.



Rys. 5.1.3. Krzywe dyspersji fononów dla objętościowych kryształów (a) CdTe [129] oraz (b) ZnTe [130].

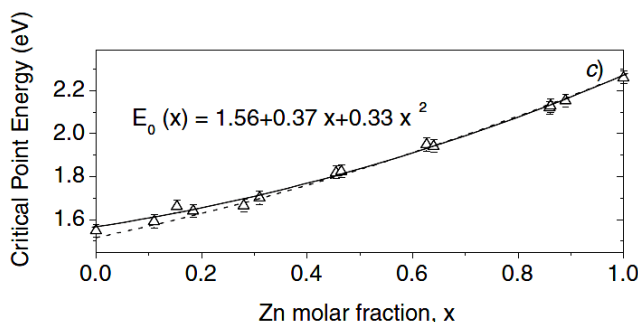
Krzywe dyspersji fononów dla CdTe, przedstawione na Rys. 6.3.1a pokazują, iż w obrębie pierwszej strefy Brillouina, w punkcie Γ ($\mathbf{k} = 0$), mamy dwie gałęzie fononów: akustyczną – dzielącą się na poprzeczną (TA) oraz podłużną (LA), oraz optyczną – dzielącą się również na poprzeczną (TO) oraz podłużną (LO). W pomiarach ramanowskich widoczne są tylko gałęzie fononów optycznych. Ich częstotliwości, wyliczone na podstawie teorii grup, są następujące dla kryształów objętościowych CdTe oraz ZnTe [130]:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{LO,300K} &= 5.08 \text{ THz} \cong 169 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{TO,300K} &= 4.20 \text{ THz} \cong 141 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ dla CdTe}$$

$$\left. \begin{aligned} \omega_{LO,300K} &= 6.25 \text{ THz} \cong 206 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{TO,300K} &= 5.32 \text{ THz} \cong 177 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ dla ZnTe}$$

Związki półprzewodnikowe na bazie CdTe są dostępne zarówno typu p jak i n w postaci niewygrzewanej (ang. as grown). Otrzymanie tellurku kadmu typu p wiąże się z wprowadzeniem domieszek atomów grupy I lub V okresowego układu pierwiastków, natomiast typ n otrzymuje się poprzez dodanie domieszek atomów grupy III lub VI (takich jak Ga lub In) [131]. W przypadku ZnTe, jest on dostępny głównie typu p . Efektywną domieszką akceptorową jest np. azot [132]. Otrzymanie tego materiału o przewodnictwie typu n jest bardzo skomplikowanym zagadnieniem i do dziś istnieje wiele kontrowersji wokół tego tematu. Niektórzy autorzy tłumaczą ten problem *samokompensacją* w stanie równowagi termodynamicznej materiału [133, 134], która polega na kompensacji ładunkowej donorów w ZnTe, wynikającej z obecności defektów lub stanów powierzchniowych w tym związku. Efekt samokompensacji został zaobserwowany również w przypadku wielu innych związków półprzewodnikowych, takich jak tlenek cynku (ZnO) [135] czy w silnie domieszkowanym azotku galu (GaN) [136].

Tellurek kadmu i tellurek cynku wykorzystuje się do produkcji najróżniejszych przyrządów półprzewodnikowych, takich jak m.in.: detektory promieniowania, baterie słoneczne czy diody LED emitujące światło zielone – w przypadku ZnTe. Ponieważ rozwój współczesnej mikro- i optoelektroniki oparty jest na układach warstwowych, konieczna jest wiedza na temat doboru odpowiednich związków półprzewodnikowych, z którymi można łączyć CdTe czy ZnTe w procesach epitaksji, w celu uniknięcia naprężeń sieci krystalicznej, które prowadzą do niepożądanych defektów. Na Rys. 5.1.4 przedstawiono zależność przerwy energetycznej dla $Zn_xCd_{1-x}Te$ od zawartości Zn [137]. Jak wynika z poniższego wykresu, im większa zawartość cynku w takiej heterostrukturze, tym większa jest przerwa energetyczna materiału. Jej wartość rośnie od ok. 1.45 eV (E_g dla CdTe w temperaturze pokojowej) do 2.26 eV (E_g dla ZnTe w temperaturze pokojowej). W tle wykresu podano również równanie opisujące zależność przerwy energetycznej $Zn_xCd_{1-x}Te$ od zawartości Zn. Należy zwrócić uwagę, iż nie jest to zależność liniowa (zaznaczona przerywaną linią na wykresie), tylko kwadratowa.



Rys. 5.1.4. Zależność wielkości przerwy energetycznej $Zn_xCd_{1-x}Te$ od zawartości Zn [137].

Zestawienie najważniejszych parametrów związków półprzewodnikowych dla CdTe oraz ZnTe zawiera Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1. Zestawienie parametrów materiałowych dla CdTe oraz ZnTe [124, 125].

Parametry materiałowe	CdTe	ZnTe
Struktura krystaliczna	Blenda cynkowa	Blenda cynkowa
Stała sieci w 300K [nm]	0.648	0.610
Stała dielektryczna (statyczna)	10.2	8.9
Przerwa energetyczna E_g w $T = 300K$ [eV]	1.45 / prosta	2.26 / prosta
Przerwa energetyczna E_g w $T = 4.2K$ [eV]	1.6 / prosta	2.39 / prosta
Masa efektywna elektronów, $m_0 = 9.109382 \cdot 10^{-31}$ [kg]	0.098 m_0	0.16 m_0
Masa efektywna dziur, $m_0 = 9.109382 \cdot 10^{-31}$ [kg]	0.145 m_0 – dla dziur lekkich 0.81 m_0 – dla dziur ciężkich	0.154 m_0 – dla dziur lekkich 0.63 m_0 – dla dziur ciężkich
Współczynnik załamania n (dla 600nm)	2.7	3
Temperatura topnienia [K]	1365	1568
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α [1/K]	4.96×10^{-6}	8×10^{-6}
Temperaturowy współczynnik przerwy energetycznej $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ [eV/K]	-4×10^{-4}	-4×10^{-4}
Ruchliwość nośników ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	600 (elektrony) 80 (dziury)	200 (elektrony) 40 (dziury)

W przypadku związków p -ZnTe, który stanowi większość struktury w badanych próbkach, pokazano, że domieszkowanie na typ p wprowadza defekty związane z pułpkami dziurowymi w tym materiale. Pomiar elektryczny, przeprowadzony za pomocą spektroskopii głębokich poziomów DLTS wykazały, iż najbardziej popularnym defektem obecnym w tym związku jest wakans cynkowy. Energia aktywacji tego defektu wynosi $0.14 \div 0.15$ eV [138-140]. Ponadto, w widmach DLTS związków p -ZnTe zaobserwowano również sygnały pochodzące od innych pułapek dziurowych, związanych z defektami rodzimymi i/lub domieszkami. Przykładowo, w pracy [141] zarejestrowano, że energie aktywacji takich defektów wynoszą 0.3, 0.38, oraz 0.55 eV powyżej pasma walencyjnego ZnTe. Oprócz tego, należy się spodziewać, że w przypadku diod Schottky'ego na interfejsie metal-ZnTe nieuniknione będzie pojawienie się stanów powierzchniowych, podobnie jak w przypadku diod Schottky'ego metal-CdTe [142]. Potwierdziły to wyniki zaprezentowane w pracach [140, 141]. Jak wspomniano na początku niniejszej dysertacji, spodziewane jest, że oprócz defektów związanych z matrycą

ZnTe, wprowadzenie warstwy CdTe do układu spowoduje powstanie dodatkowych defektów na interfejsie CdTe-ZnTe, ze względu na duże niedopasowanie sieciowe obydwu materiałów lub wzmocnienie tych defektów, które już występują w strukturze. Przegląd literaturowy dokonany w bazie literaturowej ISI Web of Knowledge pokazał, że w literaturze jeszcze nie były raportowane żadne wyniki dotyczące szczegółowej charakteryzacji defektów i wpływu obecności kropek kwantowych CdTe na właściwości struktur na bazie ZnTe, otrzymanych metodą MBE. Dlatego wiedza odnośnie defektów towarzyszących wprowadzeniu nanokropek do obszaru złącza metal-ZnTe jest kluczowa, ze względu na potencjalne zastosowanie tych struktur w optoelektronice.

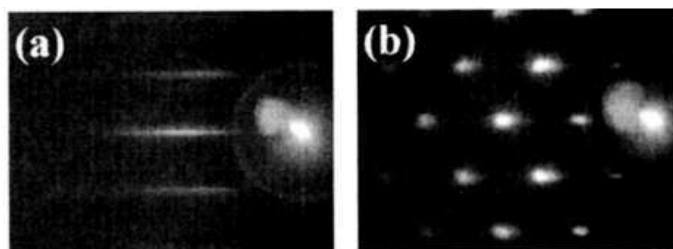
5.2. Półprzewodnikowe kropki kwantowe CdTe/ZnTe

Niniejszy paragraf zawiera opis badanych próbek, w szczególności opis metody wytwarzania półprzewodnikowych kropek kwantowych CdTe w matrycy ZnTe, a także przedstawiono w nim diagram pasmowy układu nanokropek CdTe/ZnTe.

5.2.1. Wytwarzanie kropek kwantowych CdTe w matrycy ZnTe

Jak wspomniano na początku niniejszej dysertacji, wytwarzanie kropek kwantowych w materiałach II-VI jest dużo trudniejsze niż w półprzewodnikach III-V [143]. Na ogół proces formowania się samorosnących kropek kwantowych przebiega w sposób spontaniczny i wywołany jest poprzez naprężenia związane z niedopasowaniem sieciowym między materiałem matrycy (bariery) a materiałem kropek kwantowych. Tworzenie się trójwymiarowych wysp na powierzchni próbki powoduje zmianę jej charakteru z dwuwymiarowego w trójwymiarowy, co można zaobserwować bezpośrednio podczas ich wzrostu korzystając z dyfraktometru RHEED (por. podrozdział 2.2.3). W przypadku kropek kwantowych CdTe/ZnTe proces ich tworzenia się nie przebiega w sposób spontaniczny. Po nałożeniu na niedopasowany sieciowo półprzewodnik matrycy ZnTe kilku warstw atomowych CdTe, z którego mają powstać nanokropki, nie obserwuje się przejścia fazowego w obrazie RHEED [144]. Obserwowane refleksy pozostają podłużne wykazując dwuwymiarowy charakter powierzchni (Rys. 5.3.1.1a). Dlatego, do wytwarzania kropek kwantowych CdTe/ZnTe stosuje się nieco zmodyfikowaną procedurę wzrostu [3, 145, 146]. Polega ona na tym, iż przy obniżonej temperaturze podłoża na naprężoną warstwę CdTe, z której mają powstać kropki, nakłada się amorficzny tellur. Obecność warstwy amorficznego telluru powoduje zmniejszenie pracy potrzebnej do

deformacji powierzchniowej, umożliwiającej powstawanie kropek kwantowych [146]. W kolejnym kroku zwiększa się temperaturę podłoża do temperatury wzrostu ZnTe, co powoduje odparowanie telluru. Procesowi temu towarzyszy formowanie się trójwymiarowych wysp o rozmiarach nanometrowych, którymi są kropki kwantowe. W obrazie RHEED widoczne są charakterystyczne punkty refleksów (Rys. 5.3.1.1b). Wzrost całej struktury zostaje zakończony przykryciem kropek kwantowych warstwą ZnTe, o grubości kilkuset nanometrów. Dokładny opis wpływu amorficznego telluru na proces powstawania kropek kwantowych CdTe/ZnTe został przedstawiony w pracy [146].



Rys. 5.3.1.1. Proces formowania się kropek kwantowych CdTe/ZnTe obserwowany przy użyciu obrazu RHEED: (a) powierzchnia dwuwymiarowa struktury – po nałożeniu naprężonej warstwy CdTe na ZnTe, przed przykryciem powierzchni amorficznym tellurem, (b) obraz trójwymiarowy powierzchni, świadczący o uformowaniu się kropek kwantowych – po nałożeniu i odparowaniu amorficznego telluru z warstwy CdTe [3].

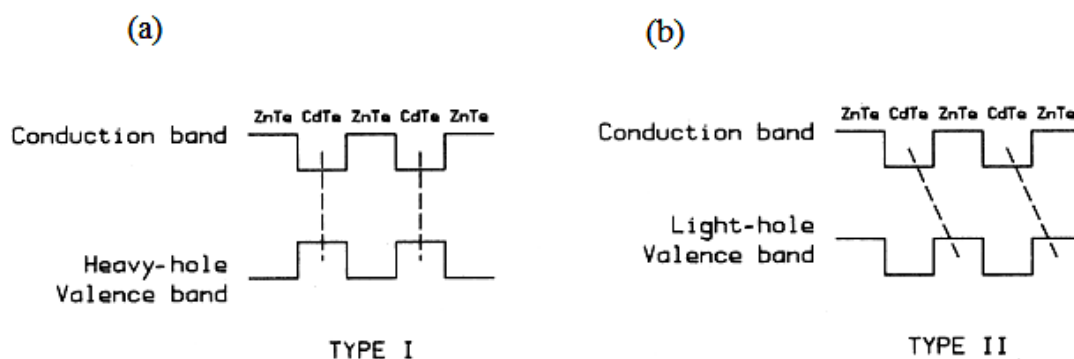
Ciekawym zagadnieniem dotyczącym wzrostu nanokropek CdTe/ZnTe jest to, że przy zastosowaniu metody przykrycia amorficznym tellurem, nie tworzy się cienka warstwa zwilżająca, typowa dla kropek kwantowych wytworzonych z półprzewodników III-V. Brak warstwy zwilżającej potwierdzają rezultaty pomiarów topografii powierzchni odkrytych kropek mikroskopem sił atomowych oraz pomiary widm fotoluminescencji [5-7, 143].

5.2.2. *Struktura pasmowa kropek kwantowych CdTe/ZnTe*

Wiadomo, że heterozłącza oparte na związkach CdTe/ZnTe posiadają strukturę pasmową II-rodzaju [13-15]. Ze względu na dużą różnicę przerw energetycznych pomiędzy ZnTe a CdTe (~ 0.8 eV), należałoby się spodziewać dużego band offsetu zarówno w odniesieniu do pasma przewodnictwa jak i pasma walencyjnego interfejsu CdTe/ZnTe. W rzeczywistości badania pokazały, że praktycznie cały band offset tej heterostruktury przypada na jej pasmo przewodnictwa [16, 147]. Nieciągłość pasma walencyjnego (VBO) w heterozłączu CdTe/ZnTe, wyznaczona teoretycznie i eksperymentalnie, wynosi ok. 0.1 eV [13-15], podczas gdy nieciągłość pasma

przewodnictwa (CBO) – wyznaczona eksperymentalnie – jest równa ok. 0.9 eV [15]. Zatem stosunek VBO/CBO w tej heterostrukturze wynosi 1/9, co wskazuje na to, że tylko niewielka część (10%) nieciągłości przerwy energetycznej interfejsu CdTe/ZnTe przypada na jego pasmo walencyjne [17]. Diagram pasmowy heterozłącza CdTe/ZnTe został przedstawiony w pracy [15]. Warto podkreślić, że zarówno nieciągłość pasma przewodnictwa jak i walencyjnego może ulec zmianie ze względu na naprężenia w strukturze. Naprężenia na interfejsie CdTe/ZnTe redukują band offset pasma przewodnictwa z 90% do 78% [148]. Natomiast w bardzo małym stopniu wpływają na VBO, gdzie obserwuje się różnicę ok. 10 meV [13].

Należy jeszcze raz podkreślić, że heterostruktury na bazie związków CdTe/ZnTe posiadają strukturę pasmową II-rodzaju. Wiadomo jednak, że naprężenia dwuosiowe mają istotny wpływ na pasmo walencyjne struktury półprzewodnikowej [95]. Na skutek naprężeń ściskających modyfikowane jest pasmo walencyjne dziur ciężkich i struktura II-rodzaju przechodzi w strukturę I-rodzaju. Natomiast pasmo dziur lekkich nie ulega modyfikacji. Rys. 5.2.2.1 prezentuje schematycznie diagramy pasmowe I-rodzaju i II-rodzaju dla supersieci ZnTe/CdTe/ZnTe, z uwzględnieniem przejść optycznych zachodzących w obu strukturach.

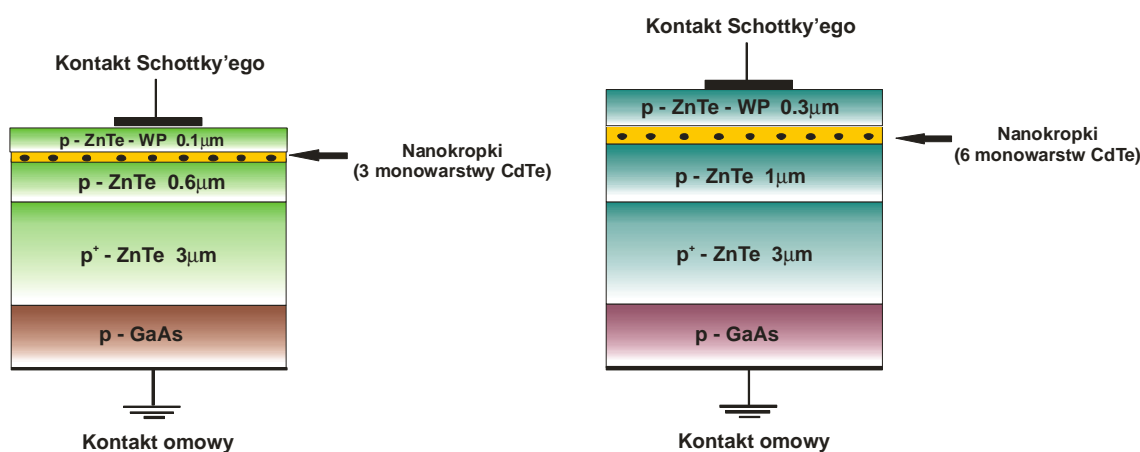


Rys. 5.2.2.1. Schematy diagramów pasmowych supersieci ZnTe/CdTe/ZnTe (a) I-rodzaju oraz (b) II-rodzaju [153]. Linia przerywaną zaznaczono schematycznie przejścia optyczne w supercieciach; conduction band – pasmo przewodnictwa, heavy hole valence band – pasmo walencyjne dziur ciężkich, light hole valence band – pasmo walencyjne dziur lekkich.

Jak wynika z Rys. 5.2.2.1, w przypadku supersieci ZnTe/CdTe/ZnTe dla pasma walencyjnego i pasma dziur ciężkich formuje się struktura pasmowa I-rodzaju. Natomiast struktura pasmowa dla pasma przewodnictwa i pasma dziur lekkich pozostaje strukturą II-rodzaju (Rys. 5.2.2.1b). Zatem przejścia optyczne zachodzą między stanami w pasmie przewodnictwa a poziomami w pasmie walencyjnym dziur lekkich będą dominujące [153].

5.2.3. Opis badanych próbek

Materiałami, które badano w niniejszej pracy były struktury półprzewodnikowe na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe oraz odpowiadające im próbki referencyjne bez kropek kwantowych, o takim samym składzie chemicznym. Wszystkie próbki wykonane były w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Kropki kwantowe powstały w procesie epitaksji z warstw atomowych (ALE), tj. w procesie spontanicznego wzrostu poprzez przykrycie kilku nałożonych na siebie warstw atomowych (monowarstw) CdTe amorficznym tellurem. Grubości oraz kolejność poszczególnych warstw półprzewodnikowych, jak również ich parametry materiałowe zostały tak dobrane, aby przede wszystkim umożliwić pomiary elektryczne próbek techniką DLTS. Przykładowe struktury złączy z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe zostały przedstawione schematycznie na Rys. 5.2.3.1.



Rys. 5.2.3.1. Schematy wybranych próbek z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe.

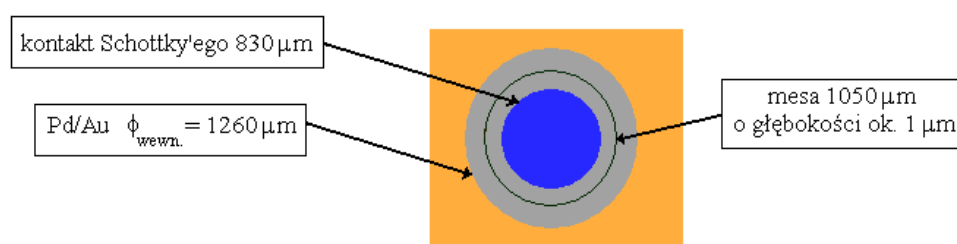
Wszystkie próbki wzrastane były na podłożach GaAs o orientacji (001), domieszkowanych na typ p , na których wyhodowano tzw. warstwy buforowe ZnTe o grubości $3 \mu\text{m}$, domieszkowane silnie na typ p^+ za pomocą strumienia azotu (N) o mocy 300 W . Następnie wyhodowano niedomieszkowane bariery ZnTe typu p : matrycę, w której osadzone były kropki kwantowe CdTe, oraz warstwę przykrywającą nanokropki (WP).

Badane próbki różniły się:

- grubościami matrycy ZnTe: $0.6 \mu\text{m}$ i $1 \mu\text{m}$;
- grubościami warstw przykrywających kropki: $0.11 \mu\text{m}$, $0.3 \mu\text{m}$ i $0.6 \mu\text{m}$; w niektórych strukturach warstwy matrycy p -ZnTe były słabo domieszkowane na typ p (za pomocą strumienia azotu o mocy 25 W);

- grubościami warstw CdTe, z których formowały się kropki kwantowe – próbki zawierały od 2-6 warstw atomowych (monowarstw – ML) CdTe. W kolejnym podrozdziale zostanie przedstawiona topografia powierzchni jednej z próbek z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe, którą zmierzono przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM).

Różne kontakty Schottky’ego były wykonywane po to, aby wyselekcjonować złącza o najlepszych właściwościach prostujących oraz powtarzalnych parametrach elektrycznych, nie ulegających efektom starzeniowym. Grubości warstw przykrywających kropki (WP) zostały dobrane tak, aby dopasować się do szerokości obszaru zubożonego badanych złączy, którą wstępnie oszacowano z pomiarów efektu Halla wykonanych w IF PAN w Warszawie. Oprócz próbek z kropkami kwantowymi wyhodowano również struktury referencyjne ZnTe, o takiej samej budowie, bez warstwy CdTe. Zarówno próbki z kropkami jak i struktury referencyjne wytwarzane były w tym samym procesie technologicznym z tym, że podczas nakładania warstw CdTe, próbki referencyjne zostały przesłonięte. Następnie po uformowaniu się kropek kwantowych CdTe obydwie struktury przykryto warstwą ZnTe o takiej samej grubości. Zatem należy zwrócić uwagę, że próbki referencyjne wzrastane były podczas przerywanego procesu nakładania warstw ZnTe. Do wyhodowanych struktur doprowadzone zostały kontakty: omowe AuZn lub AuZnAu – od spodu próbki, oraz od góry – Schottky’ego: Au(5nm)/Ti(150nm) lub Ti(5nm)/Al(200nm). Schemat kontaktu Schottky’ego, wykonanego metodą fotolitografii w ITE PAN w Warszawie przedstawia Rys. 5.2.3.2.



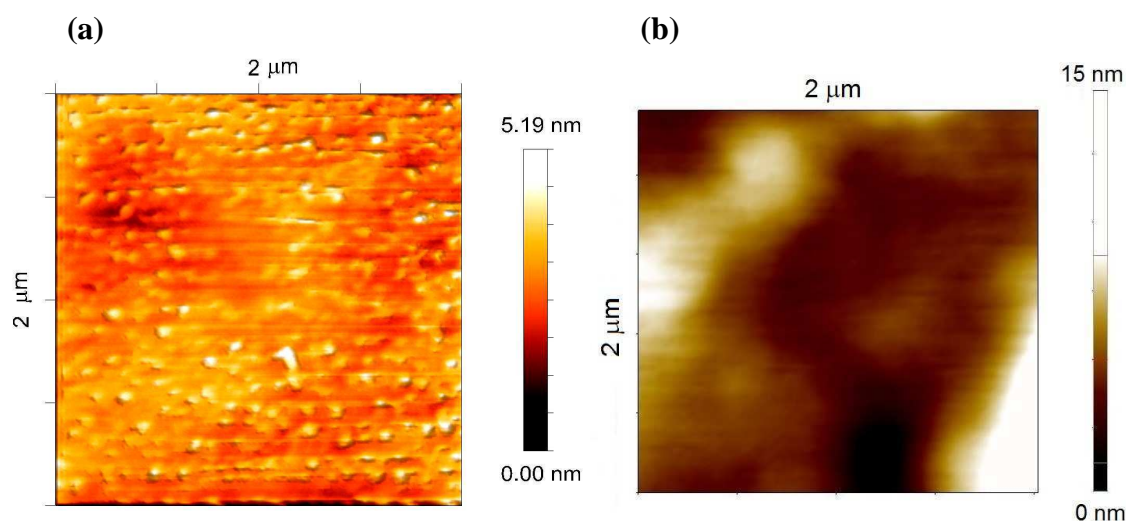
Rys. 5.2.3.2. Schemat kontaktu Schottky’ego.

5.2.4. Wyniki pomiarów AFM

W rozdziale tym przedstawiono wyniki pomiarów topografii powierzchni próbki z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe, wzrastanymi przy użyciu metody przykrycia

amorficznym tellurem. Topografia powierzchni próbki referencyjnej, złożonej tylko z warstw ZnTe, została również zmierzona dla porównania.

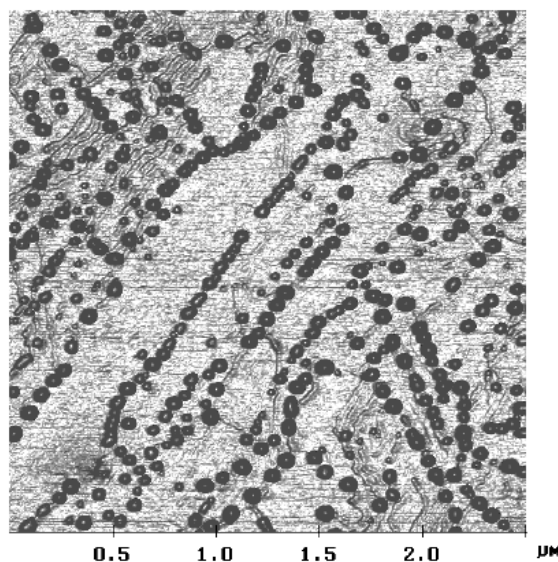
Pomiary AFM próbki z nanokropkami wykonano w modzie kontaktowym, za pomocą autorskiego mikroskopu sił atomowych, zaprojektowanego w Zakładzie Metrologii Mikro- i Nanostruktur, na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej [154, 155]. Do tego celu została przygotowana próbka, w której kropki kwantowe wzrastały w matrycy ZnTe poprzez nałożenie na siebie pięciu warstw atomowych CdTe. Następnie zostały przykryte cienką warstwą ZnTe, o grubości 10 nm, w celu wyeliminowania możliwości osadzania się tlenków na powierzchni próbki, które mogłyby doprowadzić do znacznych zmian w jej morfologii. Zatem należy zauważyć, iż w tym przypadku mikroskop AFM nie daje nam bezpośredniego wglądu w morfologię kropek kwantowych, ponieważ są one zakryte. Dlatego uzyskane obrazy topografii należy traktować jako jakościowe odwzorowanie powierzchni z kropkami kwantowymi. Topografia powierzchni próbki referencyjnej została również zmierzona dla porównania. Wyniki pomiarów AFM dla obydwu struktur przedstawia Rys. 5.2.4.1.



Rys. 5.2.4.1. Topografia powierzchni (a) kropek kwantowych CdTe/ZnTe przykrytych cienką warstwą ZnTe o grubości 10 nm, (b) próbki referencyjnej (bez kropek). Obszar skanowanej powierzchni w obu przypadkach wynosił $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Jak wynika z pomiarów AFM, topografia powierzchni próbki referencyjnej wykazuje niewielkie nierówności (por. Rys. 5.2.4.1b). Natomiast w obrazie topografii powierzchni próbki z kropkami kwantowymi, pojawiają się charakterystyczne nanoobiekty, które najprawdopodobniej związane są z obecnością kropek CdTe, przykrytych cienką warstwą ZnTe (por. Rys. 5.2.4.1a). Struktury te mają różne kształty i rozmiary, ponadto ich rozmieszczenie na powierzchni próbki jest nierównomierne, co jest zgodne z ich

spontanycznym charakterem wzrostu. Wysokość nanoobjektów zmienia się od 1 do ~5 nm, natomiast ich gęstość powierzchniowa wynosi ok. $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Należy jednak zwrócić uwagę na to, iż otrzymana wartość nie odpowiada rzeczywistej gęstości powierzchniowej kropek kwantowych, gdyż są one przykryte 10 nm warstwą ZnTe. Zatem uzyskany wynik należy traktować jako uśredniony. Niemniej jednak otrzymana wartość gęstości powierzchniowej jest typowa dla systemu kropek kwantowych CdTe/ZnTe wzrastanych metodą ALE ($10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [156, 157]. Obraz topografii odkrytych kropek kwantowych CdTe/ZnTe, wykonany bezpośrednio po ich wzroście, przedstawia Rys. 5.2.4.2 [157]. Pomiary AFM odkrytych nanokropek, przedstawione na Rys. 5.2.4.2, dotyczyły tej samej próbki, którą analizowano powyżej.



Rys. 5.2.4.2. Topografia powierzchni odkrytych kropek kwantowych CdTe/ZnTe, wytworzonych metodą przykrycia amorficznym tellurem. Obszar skanowanej powierzchni wynosił $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$. Gęstość powierzchniowa kropek wynosi $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Wysokość kropek zmienia się od 1 do 14 nm, natomiast średnica kropek zawiera się w przedziale od 10 do 40 nm. [157].

Gęstość powierzchniowa odkrytych kropek kwantowych wynosi $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, zatem jest zbliżona do tej, jaką otrzymano dla próbki z przykrytymi kropkami. Reasumując można wywnioskować, iż rezultaty uzyskane z pomiarów AFM potwierdzają obecność kropek kwantowych CdTe/ZnTe w badanej próbce. Ponadto wskazują na spontaniczny charakter wzrostu nanokropek. Fakt ten oznacza, że różne zbiory kropek kwantowych mogą mieć różne właściwości elektro-optyczne. Zatem jakiegokolwiek pomiary przeprowadzane na danym zespole kropek kwantowych dadzą widma, które powinny być traktowane jako efektywna odpowiedź mierzonego układu.

6. Pomiarzy optyczne struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe

W niniejszym rozdziale zostaną omówione najważniejsze wyniki, jakie uzyskano w pomiarach optycznych półprzewodnikowych struktur na bazie ZnTe zawierających kropki kwantowe CdTe. W szczególności zostaną zaprezentowane wyniki pomiarów widm fotoluminescencji oraz mikro-Ramana. Za pomocą ww. technik pomiarowych dokonano wstępnej charakteryzacji właściwości optycznych oraz strukturalnych systemu CdTe/ZnTe.

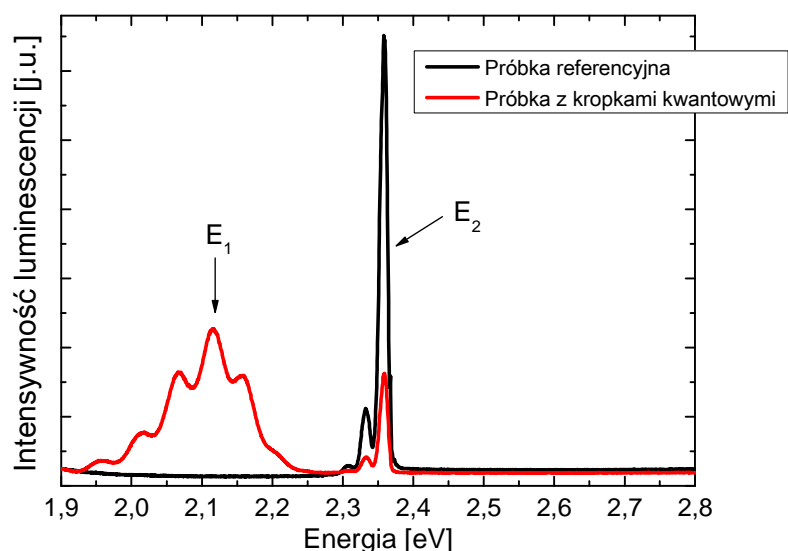
Analiza właściwości optycznych badanych materiałów została przeprowadzona dla wszystkich próbek, o których była mowa w podrozdziale 5.2.3, jednakże w niniejszym paragrafie przedstawiono tylko wybrane wyniki, które są reprezentatywne dla całego zestawu badanych próbek.

6.1. Wyniki pomiarów widm fotoluminescencji

W niniejszym paragrafie zostaną zaprezentowane wyniki pomiarów widm fotoluminescencji dla struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe zawierających kropki kwantowe CdTe. W szczególności przedstawiona zostanie analiza widm fotoluminescencji dla próbek różniących się wielkością kropek kwantowych (tj. liczbą monowarstw CdTe użytych do ich wzrostu) oraz grubością warstwy przykrywającej nanokropki (WP), jak również omówiona zostanie temperaturowa zależność widm fotoluminescencji badanych struktur.

Pomiary widm fotoluminescencji struktur na bazie CdTe/ZnTe wykonano oświetlając badane próbki laserem Ar^{2+} (514.5 nm) oraz laserem He-Cd o długości fali pobudzenia równej 350 nm. Dokładny opis stanowiska do pomiarów widm fotoluminescencji zawiera Dodatek A.

Rys. 6.1.1 przedstawia przykładowe widma fotoluminescencji (PL), zmierzone dla próbki z kropkami kwantowymi zawierającej trzy warstwy atomowe CdTe oraz próbki referencyjnej (bez kropek kwantowych), o takiej samej strukturze. Grubości oraz kolejność poszczególnych warstw nałożonych na podłożu p -GaAs są następujące: p^+ -ZnTe – 3 μm / p -ZnTe – 0.6 μm / p -ZnTe WP – 0.11 μm .



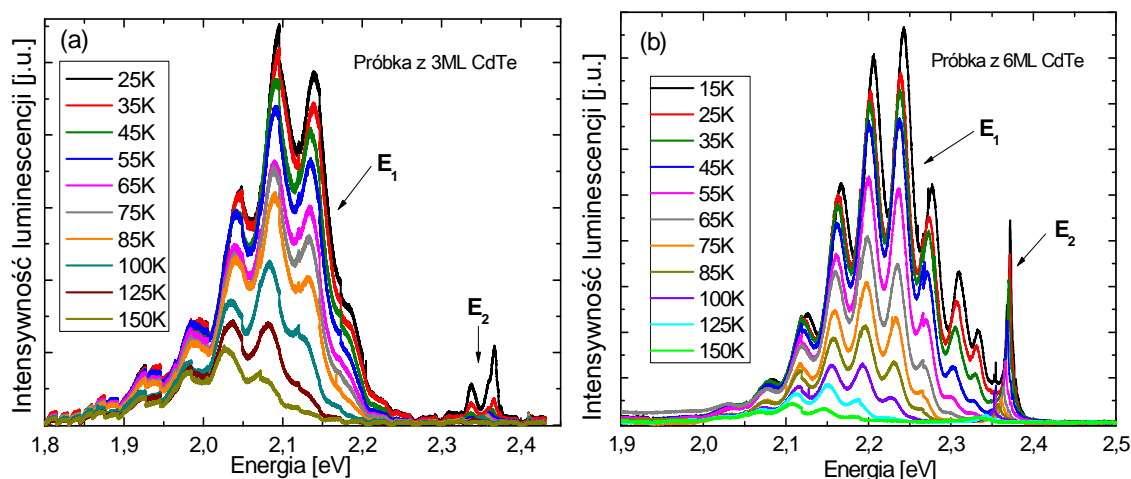
Rys. 6.1.1. Porównanie widm PL próbki referencyjnej oraz struktury z kropkami kwantowymi, zawierającej trzy monowarstwy CdTe. Pomiary wykonano w temperaturze 10 K, pobudzając struktury laserem Ar^{2+} (514 nm) [158].

Na widmach fotoluminescencji dla obydwu próbek widoczna jest wąska linia emisyjna, oznaczona jako E_2 , występująca w temperaturze 10 K przy energii ok. 2.36 eV. W przypadku struktury z kropkami kwantowymi pojawia się dodatkowe maksimum (o sygnaturze E_1), którego nie obserwuje się w widmie fotoluminescencji próbki referencyjnej. Wysokoenergetyczna linia E_2 związana jest z emisją ekscytonów w obszarze bariery ZnTe [158, 159], ponieważ energia tego przejścia odpowiada wartości przerwy energetycznej ZnTe w temperaturze 10 K. Jak zostanie pokazane w kolejnym rozdziale, linia E_1 odnosi się do rekombinacji ekscytonów w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe [7, 158].

Linia E_1 charakteryzuje się względnie dużą szerokością połówkową równą w $T = 10$ K ok. 0.3 eV (Rys. 6.1.1). Oscylacje pojawiające się w maksimum odpowiadającym linii E_1 są wynikiem interferencji Fabry-Perot, która zachodzi pomiędzy wiązką promieni emitowanych przez próbkę oraz odbitych od jej powierzchni. Zatem jest związana z całkowitą szerokością bariery ZnTe [158, 160].

6.1.1. *Temperaturowa zależność widm fotoluminescencji badanych struktur*

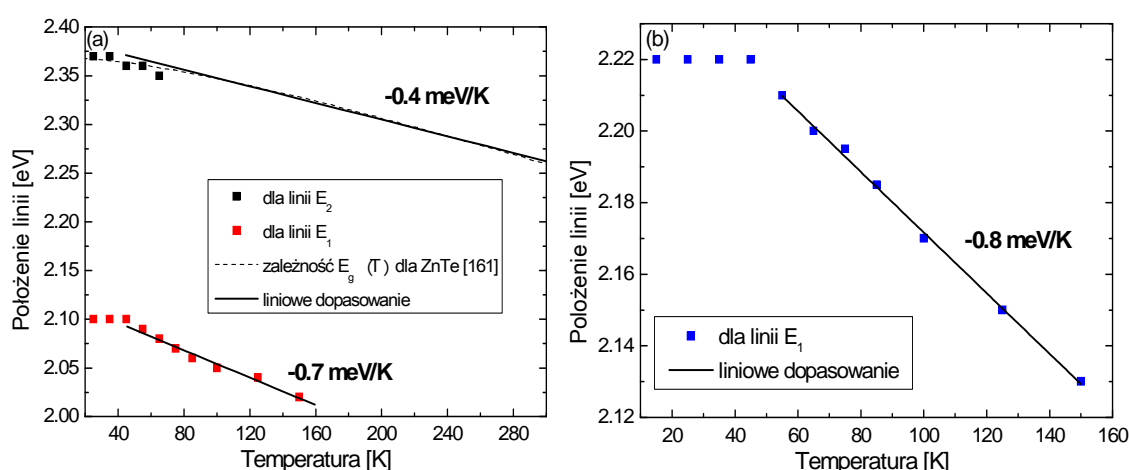
Temperaturowe pomiary widm fotoluminescencji badanych próbek z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe zostały wykonane w zakresie od 15 do 150 K, przy pobudzeniu struktur laserem He-Cd o długości fali równej 350 nm. Przykładowe wyniki pomiarów widm fotoluminescencji w funkcji temperatury dla dwóch wybranych próbek z kropkami kwantowymi przedstawia Rys. 6.1.1.1.



Rys. 6.1.1.1. Widma fotoluminescencji zmierzone w funkcji temperatury dla próbek: (a) z trzema- [158] oraz sześcioma monowarstwami CdTe (b).

Z analizy pomiarów temperaturowych widm PL dla wybranych próbek wynika, że wzrost temperatury pomiaru powoduje nie tylko wyraźny zanik fotoluminescencji, ale także przesunięcie linii E_1 oraz E_2 w stronę niższych energii. Przesunięcie to jest dużo większe dla linii E_1 .

Na Rys. 6.1.1.2 przedstawiono temperaturową zależność położenia energetycznego linii emisyjnych E_1 oraz E_2 dla próbek zawierających trzy (Rys. 6.1.1.2a) oraz sześć warstw atomowych CdTe (Rys. 6.1.1.2b). Wartości energii odpowiadające położeniom maksimum dla danej linii emisyjnej określono dopasowując poszczególne widma funkcją Gaussa.



Rys. 6.1.1.2. Temperaturowa zależność położenia energetycznego linii emisyjnych E_1 oraz E_2 dla próbek zawierających (a) trzy- [158] oraz (b) sześć monowarstw CdTe.

Jak wynika z Rys. 6.1.1.2 linia E_2 zanika przy ok. 65 K, natomiast linia E_1 dopiero powyżej 150 K. Z dopasowania zależności położenia maksimum linii E_1 i E_2 w funkcji

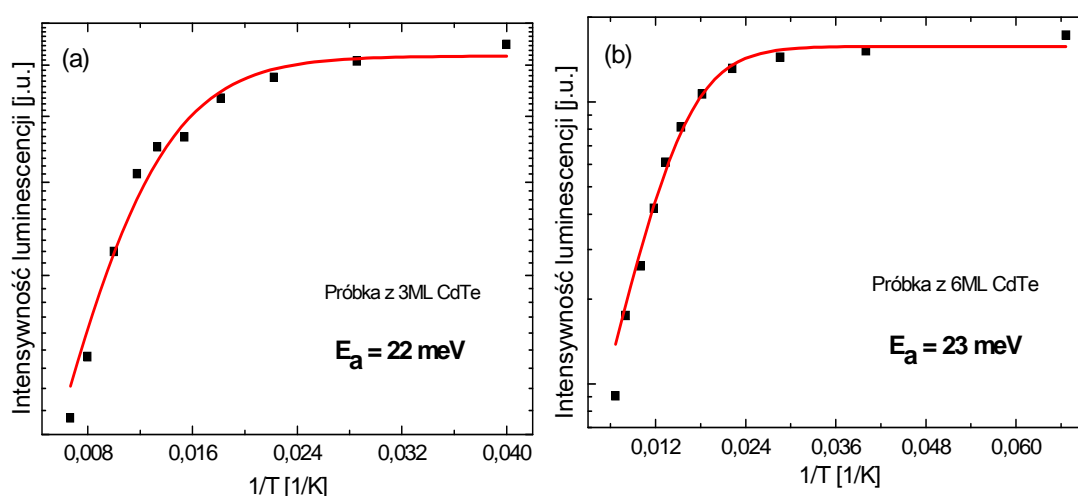
temperatury linią prostą, wyznaczono temperaturowe współczynniki zmian energii dE_1/dT i dE_2/dT . Wiadomo, że wartość temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej ZnTe jest równa -0.4 meV/K (por. *Tabela 1* oraz prace [161, 162]). Zatem wydaje się, że rzeczywiście linia E_2 , dla której $dE_2/dT = -0.4 \text{ meV/K}$, jest związana z emisją ekscytonów w obszarze bariery ZnTe. Powodem zaniku linii E_2 przy temperaturze ok. 65 K jest mała wartość energii dysocjacji ekscytonu dla ZnTe, która wynosi 13 meV [163]. Przerwaną linią na Rys. 6.1.1.2a przedstawiono temperaturową zależność przerwy energetycznej (E_g) dla ZnTe [161], otrzymaną zgodnie z teorią Varshniego [164]. Wydaje się, że dane eksperymentalne dla linii E_2 (Rys. 6.1.1.2a) podążają za zależnością $E_g(T)$ dla ZnTe. Stąd można wnioskować, że przesunięcie tej linii w stronę niższych energii wywołane jest zawężaniem się przerwy energetycznej ZnTe, gdy temperatura próbki rośnie.

Wartość $dE_1/dT = -0.7 \text{ meV/K}$ – dla próbki z 3ML CdTe, zaś dla próbki z 6ML CdTe $dE_1/dT = -0.8 \text{ meV/K}$. Uzyskane wyniki są zbliżone do tych, które prezentują inni autorzy w pracach, dotyczących pomiarów fotoluminescencji systemu kropek kwantowych CdTe/ZnTe [18, 143, 157]. Ponadto, otrzymane wartości dE_1/dT są dużo większe od tych, które uzyskuje się w przypadku studni kwantowych czy materiałów litych, wykonanych na bazie związków CdTe/ZnTe [18, 165]. Jak pokazano w pracy [18], tak wysoka wartość współczynnika zmian energii dla linii E_1 jest związana z przejściami optycznymi w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe [158]. W związku z powyższym, dużą szerokość linii E_1 można wyjaśnić faktem, że odpowiedź optyczna pochodzi od zespołu nanokropek o różnych rozmiarach, emitujących światło w szerokim zakresie spektralnym. Na szerokość linii emisyjnej mogą mieć również wpływ naprężenia występujące w warstwie kropek kwantowych.

Analizując wykresy temperaturowych zależności położenia energetycznego linii emisyjnej E_1 dla wybranych próbek, należy zauważyć, że do temperatury ok. 45÷50 K linia emisyjna E_1 nie przesuwa się (por. Rys. 6.1.1.2 a i b). Taki efekt może być spowodowany emisją tunelową nośników. Prawdopodobieństwo emisji tunelowej jest większe w niższej temperaturze. Czynnikiem powodującym przesunięcie się linii emisyjnej E_1 wraz ze wzrostem temperatury w stronę niższych energii, jest najprawdopodobniej termicznie aktywowana redystrybucja ekscytonów pomiędzy kropkami kwantowymi o różnych rozmiarach [159, 166-168]. Energia wiązania ekscytonów w kropkach maleje wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów nanokropek [56]. Dlatego wzrost temperatury pomiaru powoduje ucieczkę ekscytonów z małych kropek kwantowych do dużych kropek, które emitują światło o mniejszej energii. W rezultacie, wraz ze wzrostem temperatury luminescencja z małych kropek kwantowych zanika, podczas gdy luminescencja z dużych

kropek zaczyna dominować. Stąd widoczne przesunięcie linii emisyjnej E_I w stronę niższych energii, a także zmniejszenie jej szerokości (patrz Rys. 6.1.1.1).

Aby wyjaśnić zjawisko zaniku fotoluminescencji z kropek kwantowych w funkcji temperatury, na Rys. 6.1.1.3 przedstawiona została zależność całkowitej intensywności luminescencji w funkcji odwrotności temperatury dla linii E_I z Rys. 6.1.1.1. Całkowita intensywność luminescencji dla danej temperatury została obliczona poprzez scałkowanie poszczególnych linii emisyjnych E_I . Dane eksperymentalne zostały dopasowane funkcją zadaną wzorem (4.2.2), który opisuje mechanizm temperaturowego tłumienia wydajności luminescencji, wynikający z przejść niepromienistych.



Rys. 6.1.1.3. Temperaturowa zależność intensywności luminescencji dla linii E_I : (a) – dla próbki zawierającej 3ML CdTe [158] oraz próbki zawierającej 6ML CdTe (b).

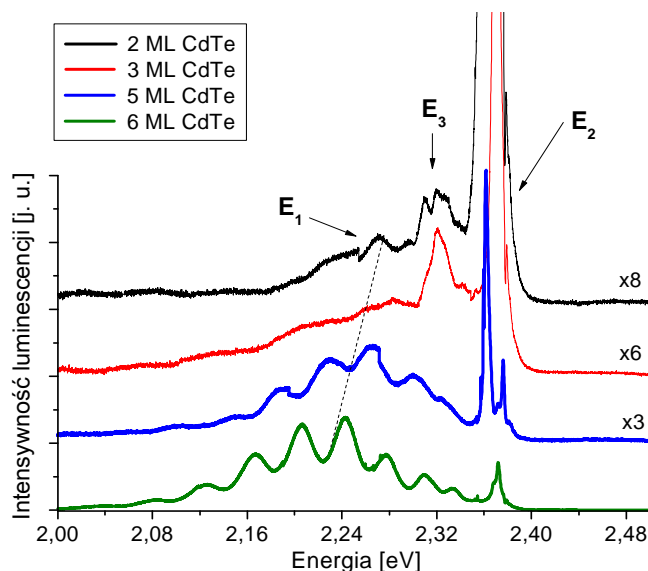
Zanik fotoluminescencji wraz ze wzrostem temperatury może być spowodowany rekombinacją niepromienistą nośników z udziałem fononów, lub też może być wywołany pułapkowaniem nośników przez stany powierzchniowe, które uniemożliwiają ich rekombinację promienistą, pogarszając w ten sposób wydajność luminescencji.

Na podstawie dopasowania danych eksperymentalnych (przedstawionych na Rys. 6.1.1.3 a i b) funkcją (4.2.2) obliczono energię termicznej aktywacji ekscytonów w kropkach kwantowych. Wyznaczona w ten sposób energia aktywacji jest jednocześnie miarą stabilności luminescencji w funkcji temperatury. Zatem dla próbki zawierającej trzy warstwy atomowe CdTe $E_a = 22$ meV, natomiast w przypadku struktury z sześcioma monowarstwami CdTe $E_a = 23$ meV. Identyczną analizę przeprowadzono dla wszystkich struktur z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubościami warstw CdTe oraz grubością warstwy przykrywającej kropki. Otrzymane wartości energii aktywacji nie odbiegają znacząco od siebie i zawierają się w przedziale od 20 do 23 meV.

Kolejny podrozdział zostanie poświęcony analizie widm fotoluminescencji dla struktur z kropkami kwantowymi o różnej grubości warstwy CdTe.

6.1.2. Widma fotoluminescencji dla struktur o różnej wielkości kropek kwantowych

W celu zbadania właściwości optycznych kropek kwantowych CdTe/ZnTe o różnej wielkości wyhodowane zostały struktury, różniące się liczbą warstw atomowych (ML) CdTe, użytych do wzrostu nanokropek. Grubości pozostałych warstw nałożonych na podłoże p -GaAs były takie same we wszystkich próbkach: p^+ -ZnTe – 3 μm / p -ZnTe – 1 μm / od 2ML do 6ML CdTe / p -ZnTe WP – 0.3 μm . Rys. 6.1.2.1 przedstawia widma fotoluminescencji ww. próbek. Wszystkie struktury pobudzone były laserem He-Cd o długości fali równej 350 nm. Pomiar widm wykonano w temperaturze 15 K.



Rys. 6.1.2.1. Porównanie widm PL kropek kwantowych CdTe/ZnTe różniących się wielkością, tj. liczbą warstw atomowych (ML) CdTe użytych do ich wzrostu. Badane próbki zawierały od dwóch do sześciu warstw atomowych CdTe. Poszczególne widma są przesunięte względem osi OY o stałą wartość równą 60 [j.u.].

Z porównania widm fotoluminescencji dla próbek różniących się wielkością kropek kwantowych CdTe/ZnTe (tj. liczbą warstw atomowych CdTe użytych do ich wzrostu) wynika, że im większa grubość warstwy CdTe tym większa szerokość i intensywność linii E_1 , związanej z kropkami kwantowymi. Jednocześnie, ze wzrostem grubości warstwy CdTe maleje intensywność linii E_2 – związanej z emisją ekscytonów z bariery ZnTe. Oprócz tego, w przypadku próbek zawierających dwie- oraz trzy monowarstwy CdTe, pojawia się dodatkowa linia, oznaczona jako E_3 , której nie obserwowano we

wcześniejszych widmach PL, przedstawionych na Rys. 6.1.1. Jej obecność jest najprawdopodobniej związana z emisją ekscytonów z poziomów defektowych, obecnych w warstwie ZnTe [169]. W widmach pozostałych próbek jest ona niewidoczna, gdyż najprawdopodobniej jest przekrywana przez szerokie pasmo E_I .

Im większa grubość warstwy CdTe, z której wzrastały kropki, tym większe ich rozmiary. Większe kropki kwantowe tworzą głębsze stany związane [56], co przyczynia się do silnej lokalizacji nośników w kropkach, tj. do silniejszego ograniczenia kwantowego nośników. W rezultacie ograniczona jest dyfuzja nośników w kierunku nieradiacyjnych centrów rekombinacji i rośnie wydajność luminescencji, co uzasadnia wzrost intensywności linii emisyjnej E_I w przypadku struktur o większych rozmiarach kropek kwantowych.

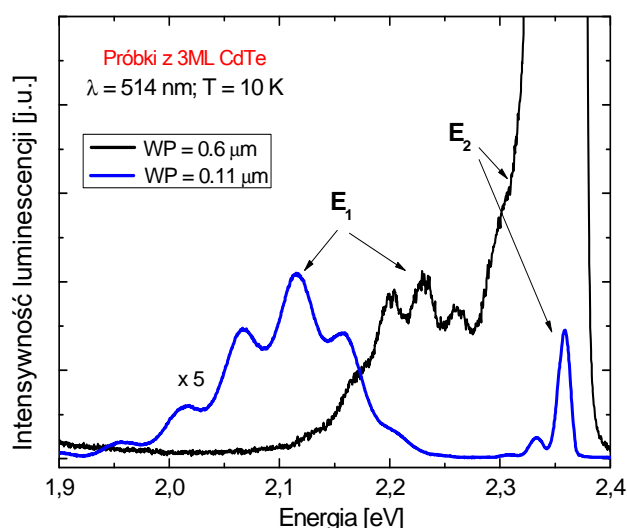
Na Rys. 6.1.2.1 zaobserwować można charakterystyczny „red-shift” linii E_I – tzn. jej przesunięcie w stronę mniejszych wartości energii, wraz ze wzrostem zawartości monowarstw CdTe w danej próbce. Przesunięcie widm emisyjnych w stronę podczerwieni wraz ze wzrostem rozmiarów kropek kwantowych zaobserwowano w przypadku różnych systemów nanokropek, takich jak: InP [170], InAs [171] czy CdSe [172]. Zjawisko to tłumaczone jest w oparciu o efekt kwantowania wymiarowego w układach zerowymiarowych [170-172]. W pracy teoretycznej, dotyczącej nanokropek PbTe/CdTe [173] pokazano, jak energia przejść optycznych w kropkach kwantowych zależy od ich rozmiarów. Efekt kwantowania wymiarowego powoduje, że wraz ze zwiększaniem się rozmiaru kropki, zmniejsza się energia przejść optycznych w nanokropkach. To tłumaczy przesunięcie linii E_I w stronę niższych energii wraz ze wzrostem grubości warstwy CdTe.

6.1.3. Widma fotoluminescencji dla struktur o różnej szerokości warstwy przykrywającej nanokropki

Zakres spektralny światła emitowanego przez kropki kwantowe zależy nie tylko od ich rozmiarów, ale także od grubości warstwy przykrywającej nanokropki.

Rys. 6.1.3.1 pokazuje porównanie widm fotoluminescencji dla próbek o takiej samej liczbie monowarstw CdTe, różniących się grubością warstwy przykrywającej kropki (WP). Porównując widma fotoluminescencji próbek różniących się grubością warstwy przykrywającej kropki kwantowe zauważyć można, iż w przypadku struktury z grubszą warstwą WP (0.6 μm) widoczne jest wyraźne przesunięcie linii emisyjnej związanej z kropkami (E_I) w stronę wyższych energii. Jest to tzw. „blue-shift”, który spowodowany jest naprężeniami w strukturze. Jak pokazano m.in. w pracach [174, 175] im większe naprężenia, tym większa przerwa energetyczna kropek kwantowych i widmo emisji

przesuwa się w stronę wyższych energii. Taką samą tendencję wykazują kropki CdTe/ZnTe badane w niniejszej pracy, co potwierdziły wyniki pomiarów widm ramanowskich dla tych próbek (por. Rys. 6.2.4). Podobny wpływ grubości warstwy przykrywającej nanokropki na energię przejść optycznych zaobserwowano również w innych układach kropek kwantowych, jak np.: InP/GaInP [174, 176], czy CdSe/ZnSe [177].



Rys. 6.1.3.1. Porównanie widm fotoluminescencji dla próbek zawierających trzy warstwy atomowe CdTe, różniące się grubością warstwy przykrywającej kropki (tzw. CAP-u). Pomiary wykonano w temperaturze 10 K, pobudzając struktury laserem Ar²⁺ o długości fali 514 nm.

Jak wynika z Rys. 6.1.3.1, grubość warstwy przykrywającej kropki ma również wpływ na intensywność luminescencji, która jest mniejsza w przypadku próbki o cieńszej warstwie WP. Spadek wydajności luminescencji jest spowodowany pułapkowaniem nośników przez stany powierzchniowe obecne w warstwie ZnTe, przykrywającej nanokropki [160, 175]. Pełnią one rolę centrów rekombinacji niepromienistej, które pogarszają właściwości emisyjne materiału. Zatem im cieńsza warstwa przykrywająca kropki, tym większe prawdopodobieństwo wychwytu nośników przez stany powierzchniowe, których aktywność rośnie w wyższych temperaturach.

• Podsumowanie pomiarów widm PL

Analiza pomiarów widm fotoluminescencji próbek na bazie ZnTe, zawierających kropki kwantowe CdTe potwierdziła obecność nanokropek w badanych strukturach.

1. Na widmach PL próbek z kropkami kwantowymi obserwuje się dwie linie emisyjne E_1 i E_2 . Linia emisyjna E_1 związana jest z rekombinacją ekscytonów w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe, natomiast linia E_2 – z rekombinacją ekscytonów w barierze ZnTe.
2. Pokazano, że temperaturowy współczynnik zmian energii ekscytonów w kropkach zawiera się w przedziale od -0.7 do -0.8 meV/K. Jest to wartość dwukrotnie większa od temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej ZnTe, a także większa od współczynników dE/dT dla studni kwantowych czy materiałów litych, wykonanych na bazie związków CdTe/ZnTe [18, 165]. Tak wysoka wartość współczynnika dE_1/dT wskazuje na to, iż linia emisyjna E_1 , widoczna w spektrach fotoluminescencyjnych wszystkich próbek z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe, pochodzi rzeczywiście od kropek. Tym samym dowiedziono, że heterointerfejs kropki kwantowe CdTe - matryca ZnTe tworzy strukturę pasmową I-rodzaju.
3. Temperaturowe pomiary widm PL dowiodły, iż mechanizmy rekombinacji promienistej ekscytonów w kropkach kwantowych są stymulowane redystrybucją nośników pomiędzy nanokropkami o różnych rozmiarach.
4. Ponadto w pomiarach temperaturowych widm PL badanych próbek, zaobserwowano typowy zanik fotoluminescencji z kropek kwantowych przy temperaturze ok. 150 K. Energia termicznej aktywacji tego zaniku zmienia się w przedziale od 21 do 23 meV i nie zależy od ilości monowarstw CdTe czy grubości warstwy przykrywającej kropki. Jednakże widma PL dla struktur o różnej grubości warstwy CdTe wykazały charakterystyczny „red-shift” linii E_1 świadczący o tym, że zwiększenie rozmiarów nanokropek (grubości warstwy CdTe) powoduje przesunięcie zakresu emitowanego przez nie światła w kierunku podczerwieni.
5. Pokazano również, iż zakres spektralny światła emitowanego przez kropki kwantowe zależy nie tylko od ich rozmiarów, ale także od grubości warstwy przykrywającej nanokropki. Linia emisyjna E_1 na widmie fotoluminescencji próbki o grubszej warstwie WP jest przesunięta w stronę wyższych energii (tzw. „blue-shift”), które spowodowane jest naprężeniami w strukturze.

6.2. Wyniki pomiarów widm Ramana

W niniejszym podrozdziale zostaną opisane wyniki pomiarów widm Ramana dla próbek na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe. Spektroskopia ramanowska została wykorzystana do zbadania ich właściwości strukturalnych, w szczególności do wyznaczenia naprężenia w warstwie kropek CdTe, ponadto zbadano wpływ światła na

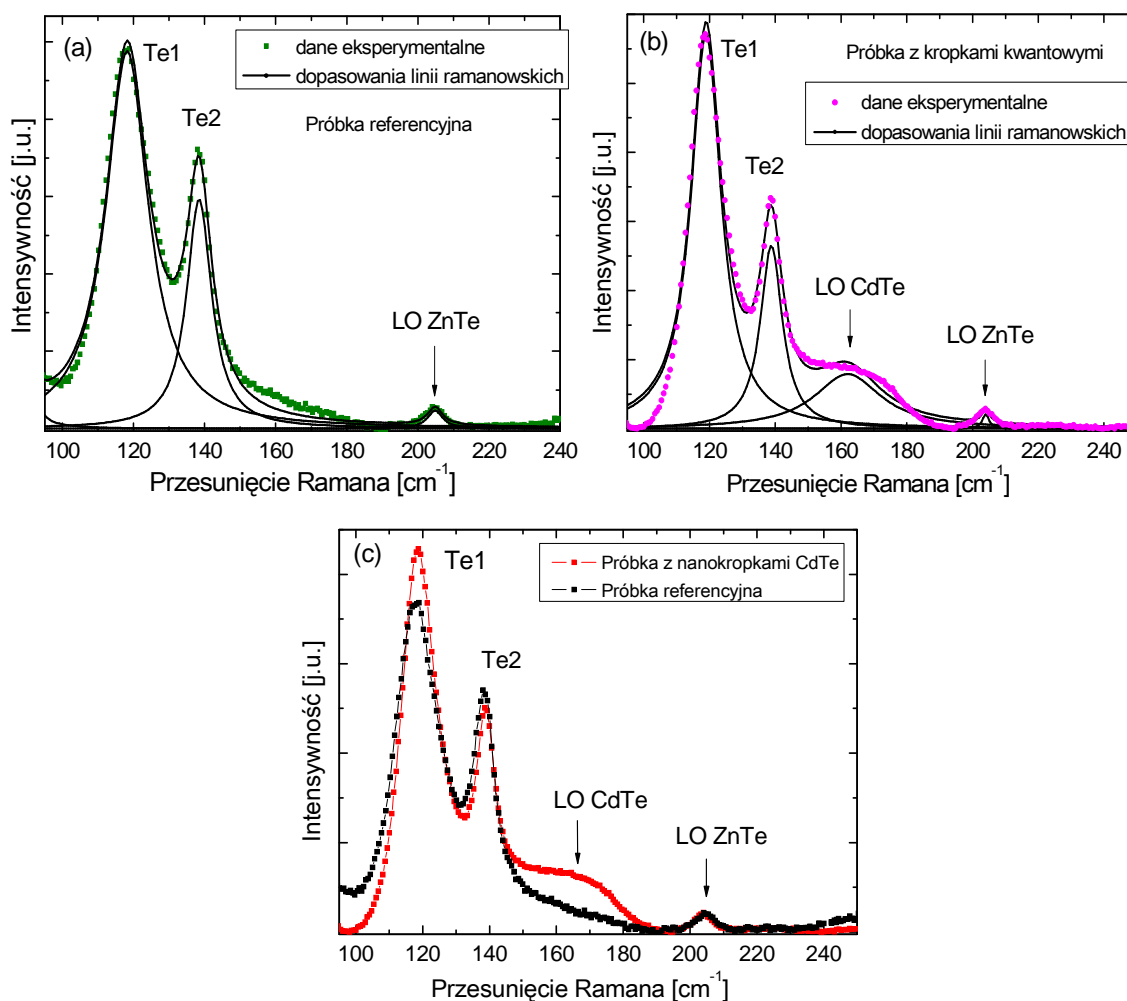
własności materiałowe próbek. Uważa się, że spektroskopia ramanowska jest techniką nieniszczącą. Tymczasem zostanie pokazane, że w przypadku badanych struktur laser działa destrukcyjnie na ich powierzchni.

Pomiary widm mikro-Ramana dla próbek na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe wykonano w temperaturze pokojowej, oświetlając badane struktury laserem Ar^{2+} o długości fali pobudzenia równej 514.5 nm. Średnica plamki wiązki lasera użytego do pomiarów była równa $\sim 2 \mu\text{m}$. Widma ramanowskie mierzone były w funkcji czasu ekspozycji wiązki laserowej oraz w funkcji jej mocy. Dokładny opis stanowiska do pomiarów widm mikro-Ramana zawiera Dodatek B. Częstotliwości poszczególnych linii fononowych dla kryształów objętościowych CdTe oraz ZnTe zostały przedstawione w podrozdziale 5.1.

Rys. 6.2.1 przedstawia przykładowe wyniki pomiarów widm mikro-Ramana dla próbki referencyjnej oraz struktury z kropkami kwantowymi, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe. Obydwa widma zmierzono w tych samych warunkach.

W widmach mikro-Ramana próbki referencyjnej oraz wybranej struktury z kropkami kwantowymi CdTe widać charakterystyczne mody fononowe, które pochodzą od oddziaływań wiązki laserowej z poszczególnymi warstwami danej próbki. Porównując widma ramanowskie próbki referencyjnej i struktury z nanokropkami (Rys. 6.2.1c) można zauważyć, że w obu przypadkach pojawiają się maksima odpowiadające podłużnym fononom optycznym LO związanym z warstwą ZnTe, oprócz tego widoczne są również dwa dodatkowe piki tellurowe (Te), które przypisywane są wytrąceniom tellurowym [178]. Ponadto w przypadku próbki z kropkami kwantowymi pojawia się jeszcze dodatkowy mod fononowy, oznaczony jako LO CdTe, który nie występuje w widmie ramanowskim próbki referencyjnej. Ponieważ jest związany z warstwą kropek kwantowych CdTe, to jego szerokość jest stosunkowo duża, ze względu na niejednorodny rozkład kropek oraz rozrzut ich rozmiarów.

W celu określenia położenia wszystkich obserwowanych modów fononowych, poszczególne maksima dopasowano funkcją Lorentza – piki LO ZnTe i LO CdTe, oraz funkcją Breita-Wignera-Fano – piki Te (Rys. 6.2.1 a i b). Parametrami, jakie otrzymano z dopasowania są położenia modów fononowych (ω) oraz ich szerokości połówkowe ($FWHM$ – ang. full width at half maximum). Wartości poszczególnych parametrów dla próbki referencyjnej oraz struktury z kropkami kwantowymi zebrano w Tabeli 6.2.1.



Rys. 6.2.1. Widma mikro-Ramana dla próbki referencyjnej (a) oraz struktury z kropkami kwantowymi, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe (b); (c) – porównanie widm mikro-Ramana obydwu próbek. Liniją ciągłą na wykresach (a) i (b) oznaczono dopasowania poszczególnych maksimów funkcjami Lorentza – piki LO CdTe i LO ZnTe, oraz Breita-Wignera-Fano – piki Te. Moc wiązki laserowej była równa 12 mW.

Tabela. 6.2.1. Zestawienie parametrów ω oraz $FWHM$ otrzymanych z dopasowań dla poszczególnych modów fononowych, obserwowanych w widmach Ramana próbki referencyjnej i struktury z nanokropkami CdTe.

	Próbka referencyjna ZnTe	Próbka z nanokropkami CdTe
ω_{Te1} [cm ⁻¹]	118	119
ω_{Te2} [cm ⁻¹]	138	139
$\omega_{LO-ZnTe}$ [cm ⁻¹]	205	204
$\omega_{LO-CdTe}$ [cm ⁻¹]	-	162
$FWHM_{Te1}$ [cm ⁻¹]	14.5	11
$FWHM_{Te2}$ [cm ⁻¹]	8.5	8
$FWHM_{LO-ZnTe}$ [cm ⁻¹]	5	2.5
$FWHM_{LO-CdTe}$ [cm ⁻¹]	-	25

Dopasowania widm ramanowskich badanych próbek wykonywane były za pomocą programu Matlab. Z analizy dopasowań dla poszczególnych linii ramanowskich, obecnych w widmach Ramana próbki referencyjnej i z nanokropkami, wynika, że położenia pików Te oraz LO ZnTe są takie same dla obydwu struktur. Ponadto, uzyskane wartości położenia modów fononowych $\omega_{LO-ZnTe}$ są zbliżone do tych, które podaje literatura dla kryształów objętościowych ZnTe [130] (por. Tabela 6.2.2). Oprócz tego należy zwrócić uwagę, że widma ramanowskie obydwu próbek nie wykazują obecności modów pochodzących od fononów poprzecznych (TO), gdyż są one niewidoczne na tle dominujących pików Te oraz szerokiego pasma LO CdTe.

Tabela. 6.2.2. Zestawienie częstości modów fononowych, obserwowanych w widmach ramanowskich kryształów objętościowych CdTe i ZnTe [130].

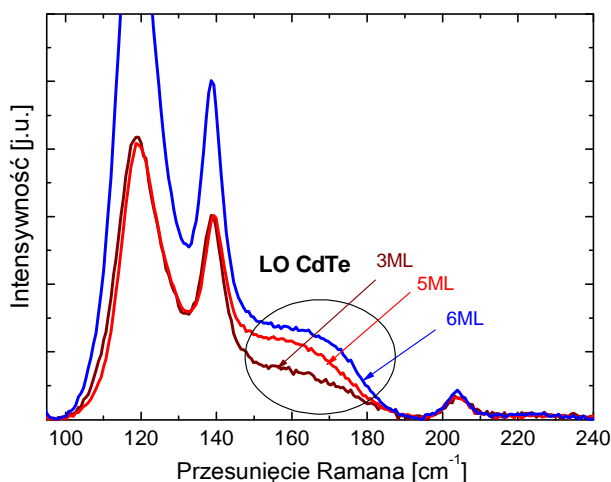
	dla CdTe	dla ZnTe
$\omega_{LO,300K}$ [cm^{-1}]	169	206
$\omega_{TO,300K}$ [cm^{-1}]	141	177

Porównując wartości częstości modów fononowych LO CdTe zamieszczonych w Tabelach 6.2.1 i 6.2.2, zaobserwować można wyraźną różnicę w ich położeniach. Linia ramanowska LO CdTe w przypadku struktury z nanokropkami względem tej samej linii dla kryształu objętościowego jest przesunięta w stronę niższych energii. Przesunięcie pików LO CdTe w widmach Ramana struktur z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe zaobserwowano również w przypadku podobnych próbek [178]. Autorzy pracy [178] zarejestrowali położenie maksimum LO CdTe przy $\sim 163 \text{ cm}^{-1}$, co daje rezultat bliski rezultatowi otrzymanemu w niniejszej pracy. Zatem można wywnioskować, że przesunięcie linii LO CdTe w widmach Ramana struktur z nanokropkami CdTe/ZnTe jest najprawdopodobniej związane z naprężeniami w warstwie kropek kwantowych. Aby je oszacować skorzystano ze wzorów (4.3.1.5), (4.3.1.6) i (4.3.1.7) – por. podrozdział 4.3.1. Do obliczeń przyjęto: $\gamma_{LO-CdTe} = 1.2$ [179], $a_{sLO-CdTe} = 0.6$ [179], $S_{11} = 4.25 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, $S_{12} = -1.73 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ [180] oraz $\omega_0 = 169 \text{ cm}^{-1}$. Na podstawie przesunięcia pików LO CdTe, które wynosi $\Delta\omega_{LO-CdTe} = 7 \text{ cm}^{-1}$ w przypadku analizowanej próbki z nanokropkami, oszacowano naprężenia w warstwie CdTe. Otrzymano wartość naprężeń $\sigma = -0.97 \text{ GPa}$. Należy zaznaczyć, iż wartość σ zależy od przesunięcia linii ramanowskiej LO CdTe. Z drugiej strony położenie tej linii zależy od dokładności wykonanych dopasowań. Ponieważ niepewność dopasowania częstości (wynikająca z użytego programu), $\Delta\omega = \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$, to niepewność $\Delta\sigma = \pm 0.2 \text{ GPa}$.

Poniżej zostanie przeprowadzona analiza naprężeń dla próbek z nanokropkami, różniącymi się grubością warstwy CdTe, z której wzrastały kropki, oraz grubością warstwy przykrywającej kropki (WP).

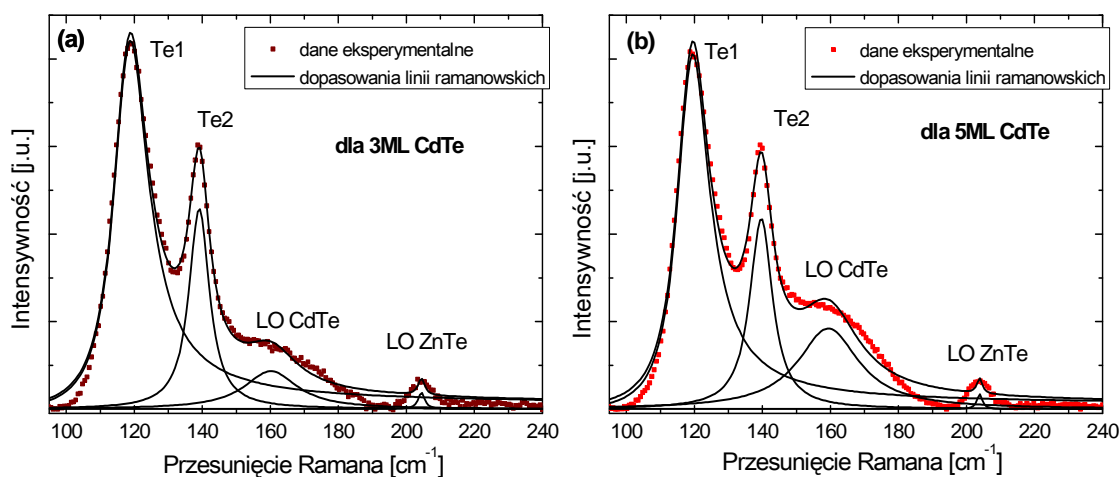
➤ **Analiza naprężeń dla próbek z nanokropkami, różniącymi się grubością warstwy CdTe**

Na Rys. 6.2.2 zaprezentowano porównanie widm ramanowskich dla próbek różniących się grubością warstwy CdTe, z której wzrastały kropki.



Rys. 6.2.2. Porównanie widm ramanowskich dla próbek różniących się grubością warstwy CdTe: 3ML – próbka zawierająca trzy monowarstwy CdTe, 5ML – próbka zawierająca pięć monowarstw CdTe, 6ML – próbka zawierająca sześć monowarstw CdTe. Strzałkami zaznaczono przesunięcie pasma LO CdTe.

Z porównania widm mikro-Ramana, przedstawionych na Rys. 6.2.2 można wnioskować, że im mniejsza liczba monowarstw CdTe w danej próbce, tym bardziej szerokie pasmo LO CdTe przesuwają się w stronę mniejszych wartości częstości. Stąd można przypuszczać, że przyczyną tego przesunięcia są naprężenia w warstwie CdTe. Aby to sprawdzić, oszacowano naprężenia w warstwach CdTe analizowanych próbek. Procedurę obliczeń σ przeprowadzono analogicznie, jak w przypadku próbki z 6ML CdTe. Najpierw wykonano dopasowania dla poszczególnych modów fononowych i wyznaczono ich położenia. Wyniki tych dopasowań przedstawia Rys. 6.2.3. Następnie, znając wartości położenia dla modów LO CdTe, oszacowano przesunięcia tych linii ($\Delta\omega_{LO-CdTe}$) względem $\omega_0 = 169 \text{ cm}^{-1}$. Na podstawie przesunięć, wyznaczono wartości naprężeń w warstwach CdTe. Wyniki dopasowań oraz obliczonych naprężeń dla próbek zawierających trzy, pięć oraz sześć monowarstw CdTe zestawiono w Tabeli 6.2.3.



Rys. 6.2.3. Dopasowania widm ramanowskich funkcjami Lorentza – piki LO CdTe i LO ZnTe, oraz Breita-Wignera-Fano – piki Te dla próbki zawierającej (a) 3ML CdTe oraz (b) – 5ML CdTe.

Tabela. 6.2.3. Zestawienie parametrów $\omega_{LO-CdTe}$, $\Delta\omega_{LO-CdTe}$, oraz σ dla modów fononowych LO CdTe, obserwowanych w widmach Ramana próbek z nanokropkami o grubościach warstwy CdTe różnych: 3ML, 5ML oraz 6ML.

	$\omega_{LO-CdTe}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\omega_{LO-CdTe}$ [cm ⁻¹]	σ [GPa]
próbka z 3ML CdTe	159.0 ± 1.5	10.0 ± 1.5	-1.40 ± 0.20
próbka z 5ML CdTe	160.5 ± 1.5	8.5 ± 1.5	-1.20 ± 0.20
próbka z 6ML CdTe	162.0 ± 1.5	7.0 ± 1.5	-0.97 ± 0.20

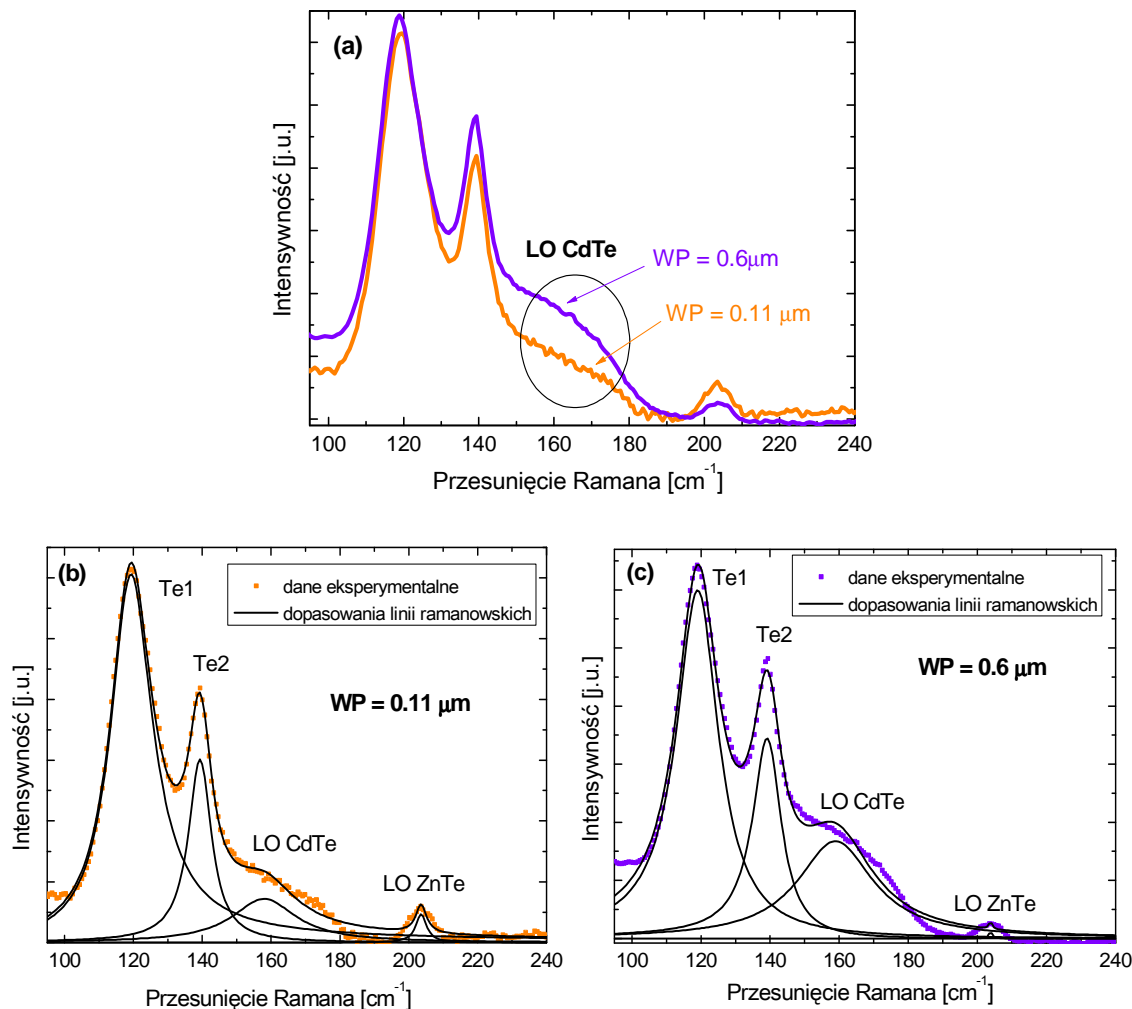
Z analizy wartości naprężeń, wyznaczonych dla próbek z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy CdTe wynika, że większą grubość warstwy nanokrotek charakteryzuje mniejsze naprężenie. Otrzymany wynik pozostaje w zgodzie z przewidywaniami pracy [18].

➤ **Analiza naprężeń dla próbek z nanokropkami, różniącymi się grubością warstwy przykrywającej kropki**

Na Rys. 6.2.4 zaprezentowano porównanie widm ramanowskich dla próbek różniących się grubością warstwy przykrywającej kropki, WP. Liczba warstw atomowych CdTe była taka sama w obydwu próbkach (3ML CdTe).

Z porównania widm mikro-Ramana, przedstawionych na Rys. 6.2.4 wynika, że pasmo LO CdTe jest przesunięte w stronę mniejszych częstości dla grubszej warstwy przykrywającej nanokrotek (WP). Stąd można przypuszczać, że im większa grubość warstwy CdTe tym większe w niej naprężenia, które są przyczyną tego przesunięcia. W celu sprawdzenia tego założenia, oszacowano naprężenia dla analizowanych próbek, biorąc pod uwagę przesunięcie modu LO-CdTe, wyznaczone na podstawie dopasowań

poszczególnych linii ramanowskich funkcją Lorentza. Wyniki dopasowań oraz obliczonych naprężeń dla próbek o grubości warstwy WP równej 0.11 i 0.6 μm , zestawiono w Tabeli 6.2.4.



Rys. 6.2.4. (a) Porównanie widm ramanowskich dla próbek różniących się grubością warstwy przykrywającej kropki. Strzałkami zaznaczono przesunięcie pasma LO CdTe. (b) i (c) – dopasowania poszczególnych widm.

Tabela. 6.2.4. Zestawienie parametrów $\omega_{\text{LO-CdTe}}$, $\Delta\omega_{\text{LO-CdTe}}$, oraz σ dla modów fononowych LO CdTe, obserwowanych w widmach Ramana próbek z nanokropkami o grubości warstwy WP równej 0.11 i 0.6 μm .

Grubość warstwy WP	$\omega_{\text{LO-CdTe}}$ [cm^{-1}]	$\Delta\omega_{\text{LO-CdTe}}$ [cm^{-1}]	σ [GPa]
0.6 μm	158.0 ± 1.5	11.0 ± 1.5	-1.5 ± 0.2
0.11 μm	159.0 ± 1.5	10.0 ± 1.5	-1.4 ± 0.2

Otrzymane wartości naprężeń nieznacznie się różnią dla próbek o różnej grubości warstwy przykrywającej kropki kwantowe. Wydaje się jednak, że im grubsza warstwa WP,

tym większe naprężenia w kropkach. Wynik ten uzasadnia przesunięcie modu LO CdTe na widmach ramanowskich badanych próbek, a także jest w zgodzie z rezultatami pomiarów fotoluminescencyjnych, dotyczących tych samych struktur (por. Rys. 6.1.3.1).

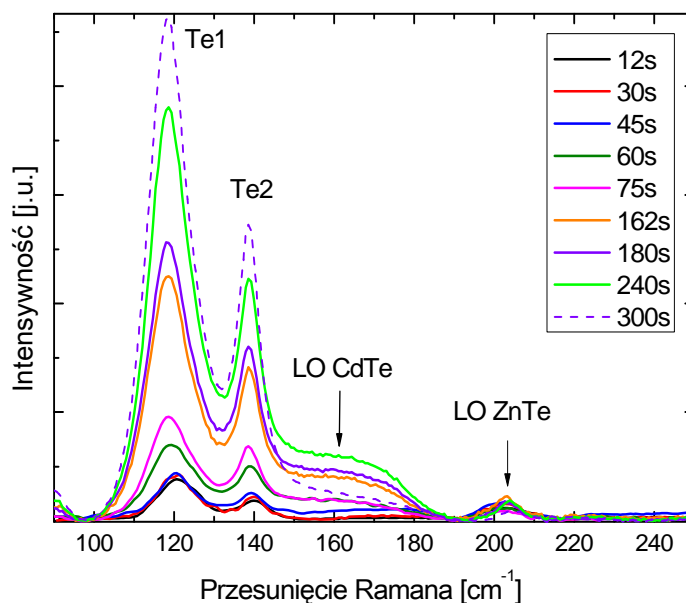
We wszystkich analizowanych przypadkach otrzymano wartości naprężeń $\sigma < 0$, co wskazuje na obecność naprężeń ściskających w warstwach CdTe. Uzyskany wynik jest zgodny z oczekiwaniami. Ponieważ stała sieci tellurku kadmu jest większa od stałej sieci tellurku cynku, który dominuje w całej strukturze, w związku z tym warstwa CdTe powinna dopasować się do ZnTe poprzez dwuosiowe naprężenia ściskające w płaszczyźnie, co potwierdziły zarówno pomiary ramanowskie jak i pomiary widm fotoluminescencji.

Kolejny podrozdział będzie poświęcony analizie pochodzenia pików tellurowych, obserwowanych w widmach mikro-Ramana badanych próbek. Obecność tych linii zaobserwowano badając widma Ramana innych związków II-VI, takich jak: CdTe [181], ZnTe [182] oraz CdZnTe [183]. W celu wyjaśnienia źródła pochodzenia pików Te w widmach Ramana badanych próbek, zbadano wpływ czasu ekspozycji wiązki laserowej oraz jej mocy na powierzchnię oświetlanego materiału.

6.2.1. *Pomiary widm ramanowskich w funkcji czasu ekspozycji lasera*

Na Rys. 6.2.1.1 przedstawiono wyniki pomiarów widm ramanowskich w funkcji czasu ekspozycji wiązki laserowej, oświetlającej powierzchnię próbki z kropkami kwantowymi, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe. Wszystkie pomiary widm były mierzone przy stałej mocy wiązki laserowej, równej 12 mW.

Analizując wyniki pomiarów przedstawione na Rys. 6.2.1.1 można zauważyć, że dla krótkich czasów ekspozycji lasera, tj. od 12 s do 45 s, widma ramanowskie badanej próbki z kropkami kwantowymi nie wykazują obecności modu LO CdTe – związanego z warstwą kropek. Pik ten pojawia się i staje się lepiej widoczny, gdy czas ekspozycji wiązki laserowej rośnie. Jednocześnie amplituda tego modu również rośnie, tak samo jak amplitudy modów Te oraz LO ZnTe. Jednakże przy dostatecznie długich czasach oświetlania próbki (tj. powyżej 240 s), mod fononowy LO CdTe zanika, podczas gdy amplitudy pików tellurowych w dalszym ciągu rosną. Wzrost intensywności pików Te wraz ze wzrostem czasu ekspozycji wiązki laserowej można wytłumaczyć jeśli przyjąć, że laser topi badaną strukturę powodując jej zniszczenie, a pochodzenie modów Te związane jest z klastrami telluru, gromadzącego się na powierzchni próbki [182-184]. Aby potwierdzić to przypuszczenie przeprowadzono następującą analizę.

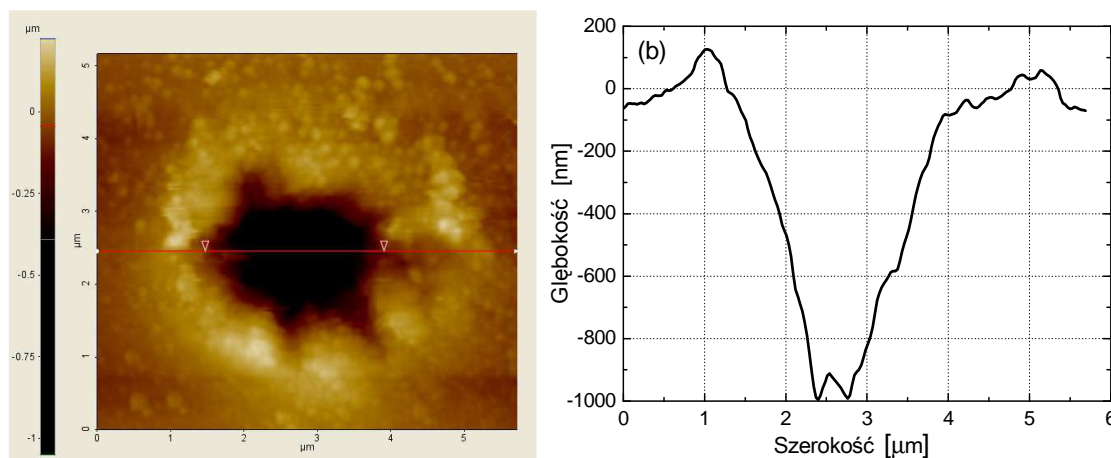


Rys. 6.2.1.1. Widma mikro-Ramana zmierzone w funkcji czasu ekspozycji wiązki laserowej, oświetlającej powierzchnię próbki z kropkami kwantowymi, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe. Moc wiązki laserowej była równa 12 mW.

Wartość współczynnika absorpcji dla ZnTe przy pobudzeniu światłem o długości fali 514 nm wynosi ok. $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [185]. W oparciu o prawo Lamberta-Beera-Bouguera można oszacować głębokość wnikania wiązki laserowej. W przypadku badanej struktury otrzymano, iż jest ona równa ok. $0.2 \text{ }\mu\text{m}$. Biorąc pod uwagę tę wartość można stwierdzić, że dla krótkich czasów ekspozycji lasera jego wiązka jest absorbowana w górnej warstwie badanej próbki – tj. w warstwie ZnTe, przykrywającej kropki kwantowe (strukturę badanej próbki przedstawia Rys. 5.2.3.1). Stąd też widma Ramana zmierzone przy krótkich czasach ekspozycji lasera nie wykazują modu LO CdTe. Ten mod pojawia się dopiero przy dłuższych czasach ekspozycji lasera, co oznacza, że jego wiązka penetruje strukturę głębiej docierając do warstwy CdTe, jednocześnie prowadząc do uszkodzenia powierzchni próbki, które następuje podczas jej naświetlania. Reasumując, wiązka lasera stopniowo dociera do poszczególnych warstw badanej struktury powodując początkowo wzrost intensywności sygnału ramanowskiego związanego z warstwą CdTe, następnie spadek jego amplitudy i w końcu zanik, gdy wiązka lasera dociera do dna warstwy CdTe. Natomiast jeśli chodzi o piki tellurowe, to im większa ich intensywność, tym większe uszkodzenie struktury próbki, co sugeruje zwiększenie ilości krystalicznych aglomeratów tellurowych, tworzących się na jej powierzchni. Dowodem na to są wyniki pomiarów AFM, przeprowadzone na uszkodzonym obszarze powierzchni badanej próbki.

Rys. 6.2.1.2 przedstawia obraz topografii powierzchni próbki, w miejscu, w którym była naświetlana wiązką laserową podczas wykonywania pomiarów ramanowskich.

Pomiary topografii powierzchni badanej próbki, zostały wykonane w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej, za pomocą mikroskopu AFM XE-70 firmy Park Systems.



Rys. 6.2.1.2. (a) – Topografia oświetlonego przez laser obszaru powierzchni badanej próbki, (b) – przekrój poprzeczny przez obszar topografii oznaczony linią czerwoną na rys. (a).

Pomiary AFM wykazały, iż w wyniku oddziaływania światła laserowego z powierzchnią badanej próbki, tworzą się w niej wgłębienia o głębokości ok. 1 μm i szerokości 6 μm (Rys. 6.2.1.2b). Ponadto, analizując obraz topografii przedstawiony na Rys. 6.2.1.2a, można zauważyć pewne skupiska materiału, zgromadzonego na krawędziach obszaru oświetlonego przez laser. Owe skupiska to krystaliczne aglomeraty tellurowe, tworzące się na powierzchni ZnTe. Ich obecność potwierdzają również pomiary widm Ramana. Zatem jest to dowód na to, iż powierzchnia badanej struktury ulega degradacji.

6.2.2. *Pomiary widm ramanowskich w funkcji mocy lasera*

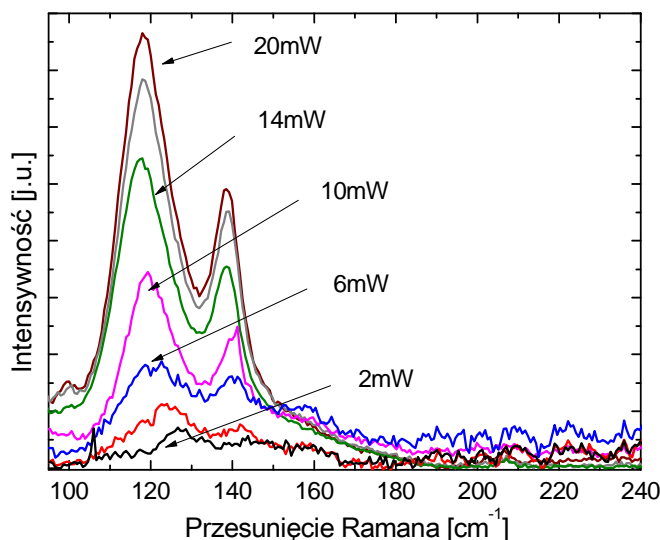
W poprzednim podrozdziale stwierdzono, że oddziaływanie wiązki laserowej podczas wykonywania pomiarów ramanowskich próbek na bazie CdTe/ZnTe wpływa destrukcyjnie na ich powierzchnię. Na przykładzie obrazów AFM wybranej próbki pokazano, że światło laserowe degraduje strukturę tych materiałów, pozostawiając w nich wgłębienia. Pomiary ramanowskie, przeprowadzone w funkcji czasu ekspozycji lasera są kolejnym dowodem na jego destrukcyjny wpływ. Występowanie modów Te w widmach mikro-Ramana analizowanej próbki uzasadniono obecnością aglomeratów tellurowych, tworzących się na powierzchni ZnTe podczas jej oświetlania. Podobne zachowanie zaobserwowano badając widma Ramana innych związków II-VI, takich jak: CdTe [181], ZnTe [182] oraz CdZnTe

[183]. Problem, którego nie wyjaśniono do tej pory, dotyczy przyczyny owej degradacji powierzchni w przypadku tych związków.

Istnieją dwa scenariusze w literaturze, które tłumaczą pojawienie się klastrów tellurowych na powierzchni związków II-VI. Jeden scenariusz zakłada, że zachodzi pewien proces fotochemiczny, wywołany światłem laserowym, który prowadzi do rozerwania wiązań chemicznych w tych związkach i tym sposobem – do uwolnienia telluru, który następnie gromadzi się na ich powierzchni [181, 186]. Według drugiego scenariusza – to proces ablacji tych materiałów jest odpowiedzialny za pojawienie się aglomeratów tellurowych na ich powierzchni [182, 183].

W celu wyjaśnienia przyczyny degradacji powierzchni związków II-VI pod wpływem wiązki światła lasera, wykonano pomiary widm mikro-Ramana struktur z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe w funkcji mocy wiązki laserowej.

Rys. 6.2.2.1 prezentuje widma mikro-Ramana wybranej próbki z kropkami kwantowymi, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe, zmierzone dla różnej mocy lasera. Badaną próbkę pobudzano laserem Ar^{2+} , moc wiązki zmieniano w zakresie od 2 do 20 mW. Pomiary poszczególnych widm wykonywano przy stałej wartości czasu ekspozycji lasera, który wynosił 50 s.

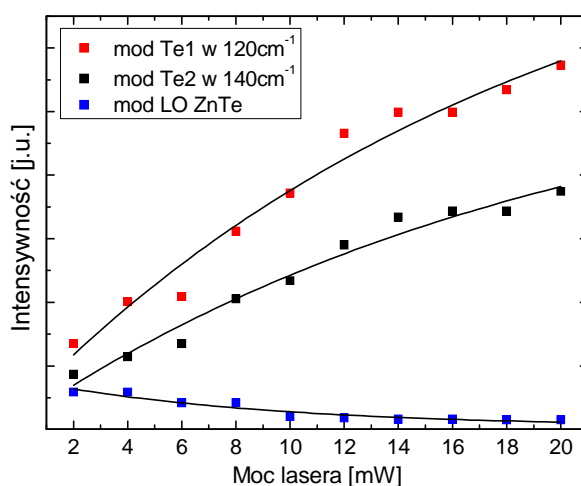


Rys. 6.2.2.1. Widma mikro-Ramana zmierzone w funkcji mocy wiązki laserowej dla próbki z nanokropkami, zawierającej sześć warstw atomowych CdTe.

Jak wynika z Rys. 6.2.2.1 przy mniejszych wartościach mocy lasera (od 6 do 2 mW), linie modów Te przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości (energii). Dla mocy powyżej 6 mW nie obserwuje się zmiany w ich położeniu. Żadnego przesunięcia na skali częstotliwości nie wykazują również mody fononowe LO ZnTe. Jeśli założyć, że wraz ze wzrostem mocy

lasera mamy do czynienia z lokalnym nagrzewaniem się oświetlonego obszaru próbki, to przesunięcie modów Te można wyjaśnić poprzez efekty temperaturowe. W pracach [187, 188] przedstawiono pomiary widm Ramana dla czystego telluru, zmierzone w funkcji temperatury. Przesunięcie modów Te w stronę wyższych energii, które zaobserwowano w zakresie niższych temperatur, powiązano z amorficzną fazą telluru. Natomiast brak przesunięcia tych linii w wyższych temperaturach – uzasadniono krystaliczną fazą telluru. W związku z powyższym można przyjąć, że wykonując pomiary widm mikro-Ramana próbek badanych w niniejszej pracy, przy niższych mocach wiązki laserowej rejestrowane są amorficzne mody telluru – co uzasadnia ich przesunięcie, z kolei w wysokich mocach dominują mody krystaliczne, które nie powodują zmiany położenia pików ramanowskiego.

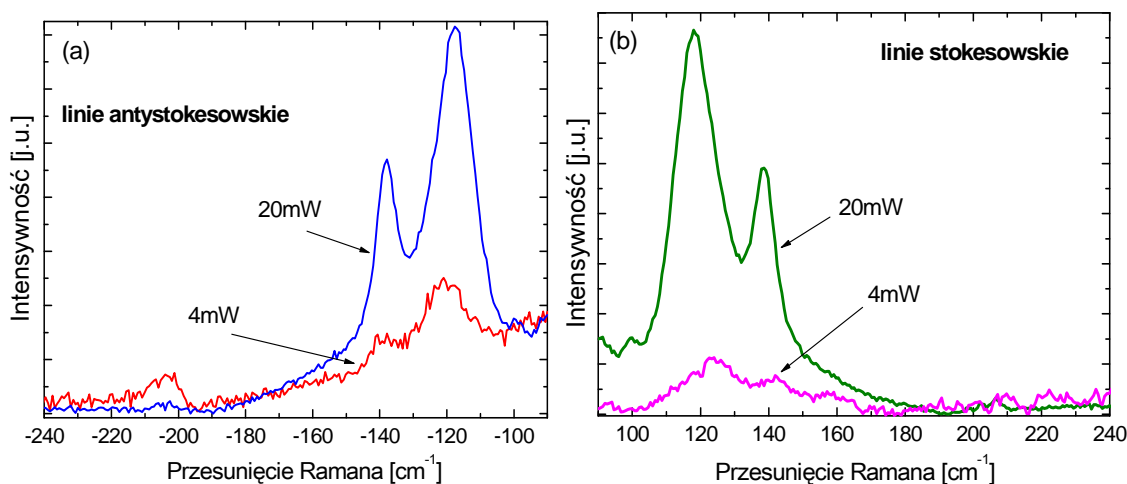
Moc wiązki laserowej ma również wpływ na intensywność poszczególnych linii ramanowskich, przedstawionych na Rys. 6.2.2.1. Zależność intensywności modów Te oraz LO ZnTe w funkcji mocy lasera została zaprezentowana na Rys. 6.2.2.2.



Rys. 6.2.2.2. Zależność intensywności modów Te oraz LO ZnTe w funkcji mocy lasera. Linia ciągła na wykresie przedstawia dopasowania danych pomiarowych funkcją wykładniczą.

Wykres przedstawiony na Rys. 6.2.2.2 potwierdza, iż wraz ze wzrostem mocy lasera intensywność linii Te wykładniczo rośnie, podczas gdy intensywność modów LO ZnTe wykładniczo maleje. Wykładniczy zanik intensywności w przypadku modów LO ZnTe jest najprawdopodobniej spowodowany termicznie aktywowaną dyfuzją cynku [184]. Natomiast jeśli chodzi o wzrost intensywności pików Te, to wiadomo na pewno, że jest on spowodowany degradacją powierzchni badanej próbki, spowodowaną przez laser. Im większa moc lasera, tym większe skupisko telluru na powierzchni badanej próbki, i tym silniejszy sygnał modów Te w widmie Ramana.

Jak wspomniano wcześniej, pojawienie się klastrów tellurowych na powierzchniach związków II-VI tłumaczono procesem fotochemicznym lub ablacją materiału. Aby to zweryfikować, przeprowadzono pomiary widm mikro-Ramana linii stokesowskiej i antystokesowskiej struktur z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe w funkcji mocy wiązki laserowej. Następnie, na podstawie tych pomiarów, dla poszczególnych mocy lasera obliczono temperaturę oświetlonej powierzchni próbki. Rys. 6.2.2.3 przedstawia przykładowe rezultaty tych pomiarów.



Rys. 6.2.2.3. Widma mikro-Ramana otrzymane w pomiarach przejść antystokesowskich (a) oraz stokesowskich (b), zmierzone w funkcji mocy lasera Ar^{2+} oświetlającego próbkę z kropkami kwantowymi, zawierającą sześć warstw atomowych CdTe. Moc wiązki zmieniano w zakresie od 2 do 20 mW. Czas ekspozycji lasera wynosił 50 s.

Temperaturę powierzchni próbki oświetlonej przez laser wyznaczono w oparciu o równanie (4.3.5). Obliczenia wykonano poprzez scałkowanie tellurowych linii stokesowskich oraz antystokesowskich dla wszystkich wartości mocy lasera, jakie wykorzystywano w pomiarach tych widm. Uzyskane na podstawie równania (4.3.5) wartości temperatur zmieniają się w zakresie od ~ 300 K dla 2 mW do ~ 800 K dla 20 mW. Zatem można stwierdzić, że nie przekraczają one temperatury topnienia ZnTe, która wynosi ~ 1568 K [189]. Jednakże w pracy [190] pokazano, że jeśli wziąć pod uwagę Gaussowski rozkład wiązki lasera, wówczas lokalna temperatura oświetlonej powierzchni próbki jest niedoszacowana i powinna być dwa razy większa od tej, którą wyznacza się z równania (4.3.5). W związku z powyższym, przemnażając otrzymane wartości temperatur przez dwa, uzyskuje się temperatury w zakresie od 600 K dla 2 mW do 1600 K dla 20 mW. Zatem przy największych mocach wiązki laserowej przekracza się temperaturę topnienia ZnTe. Wobec tego aglomeraty telluru, gromadzącego się na krawędziach obszaru

oświetlonego przez laser mogą być wynikiem ablacji materiału przy większych mocach lasera.

Podsumowując, pomiary ramanowskie próbek na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe pozwoliły scharakteryzować ich właściwości strukturalne. Udowodniono przede wszystkim, że w warstwie kropek kwantowych CdTe obecne są naprężenia ściskające, będące przyczyną przesunięć linii ramanowskich modu LO CdTe, związanego z warstwą kropek, względem tej samej linii kryształu objętościowego CdTe. Wielkość naprężeń zależy od grubości warstwy CdTe w danej próbce, jak również od grubości warstwy przykrywającej nanokropki. Naprężenia ściskające odpowiedzialne są za zmianę konfiguracji struktury pasmowej heterointerfejsu kropki kwantowe CdTe – matryca ZnTe z II-rodzaju na I-rodzaj, co potwierdziły pomiary fotoluminescencji. Pokazano również, że oddziaływanie lasera ma destrukcyjny wpływ na powierzchnię badanych próbek, jak również określono źródło pochodzenia pików Te w widmach mikro-Ramana badanych struktur. Należy podkreślić, że przyczyna degradacji struktury tych związków nie tkwi w zbyt dużej gęstości mocy wiązki laserowej, ponieważ są to moce, jakie zwykle stosuje się w technice Ramana ($10^5 \div 10^6 \text{ W/cm}^2$). Powodem tej degradacji jest energia światła laserowego, użytego do pobudzania próbek. Udowodniono w przypadku CdTe, że przy pobudzaniu tego związku linią laserową o energii mniejszej od jego przerwy energetycznej, nie obserwuje się modów tellurowych w widmie Ramana [191], które świadczą o ablacji materiału przy większych mocach lasera. Natomiast w naszym przypadku, zastosowano laser Ar^{2+} , o długości fali równej 514.5 nm (tj. $\sim 2.4 \text{ eV}$), co odpowiada pobudzeniu powyżej bariery ZnTe w temperaturze pokojowej. Stąd, większość promieniowania elektromagnetycznego lasera jest pochłaniana przez ten materiał i zamieniana na ciepło.

7. Pomiarы elektryczne struktur półprzewodnikowych na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe

W niniejszym paragrafie zostaną omówione najważniejsze wyniki pomiarów elektrycznych złączy Schottky'ego na bazie ZnTe zawierających kropki kwantowe CdTe. W szczególności zostaną zaprezentowane wyniki pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V), pojemnościowo-napięciowych (C - V), oraz rezultaty pomiarów widm DLTS, uzyskanych za pomocą niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów. Korzystając z ww. technik pomiarowych dokonano charakteryzacji właściwości elektrycznych badanych złączy pod kątem obecności kropek kwantowych jak również defektów w badanych strukturach.

Analiza właściwości elektrycznych badanych złączy została przeprowadzona dla wszystkich próbek, o których była mowa w podrozdziale 5.2.3, aczkolwiek w niniejszym rozdziale przedstawiono tylko wybrane wyniki, które są reprezentatywne dla całego zestawu badanych próbek.

7.1. Wyniki pomiarów charakterystyk I - V

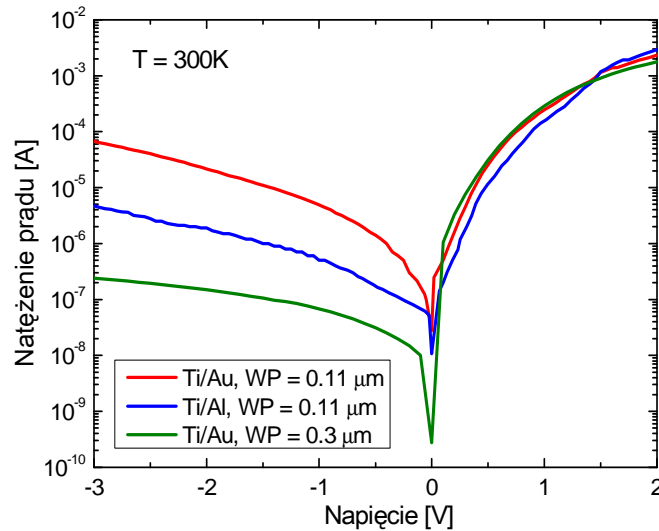
Złącza Schottky'ego na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe zostały wstępnie scharakteryzowane za pomocą pomiarów I - V . Opis stanowiska do pomiarów I - V zawiera Dodatek C. Do przeprowadzenia analizy charakterystyk elektrycznych spośród wszystkich dostępnych próbek z kropkami kwantowymi wybrano złącza różniące się materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky'ego oraz różniące się grubością warstwy przykrywającej kropki kwantowe. Jak wspomniano w podrozdziale 5.2.3, różne kontakty Schottky'ego były wykonywane po to, aby wyselekcjonować złącza o najlepszych właściwościach prostujących oraz powtarzalnych parametrach elektrycznych, nie ulegających efektom starzeniowym. Grubości warstw przykrywających kropki (WP) zostały zaś dobrane tak, aby dopasować się do szerokości obszaru zubożonego badanych złączy, którą wstępnie oszacowano z pomiarów efektu Halla wykonanych w IF PAN w Warszawie.

Opis wybranych próbek jest następujący:

- 1) **złącze z kontaktem Ti (5 nm)/Al (200 nm)**, o strukturze: p -GaAs / p^+ -ZnTe – 3 μm / p -ZnTe – 0.6 μm / 3ML CdTe / p -ZnTe **WP – 0.11 μm**
- 2) **złącze z kontaktem Ti (150 nm)/Au (5 nm)**, o strukturze: p -GaAs / p^+ -ZnTe – 3 μm / p -ZnTe – 0.6 μm / 3ML CdTe / p -ZnTe **WP – 0.11 μm**

2) złącze z kontaktem Ti (150 nm)/Au (5 nm), o strukturze: p -GaAs / p^+ -ZnTe – 3 μm / p -ZnTe – 1 μm / 3ML CdTe / p -ZnTe WP – 0.3 μm .

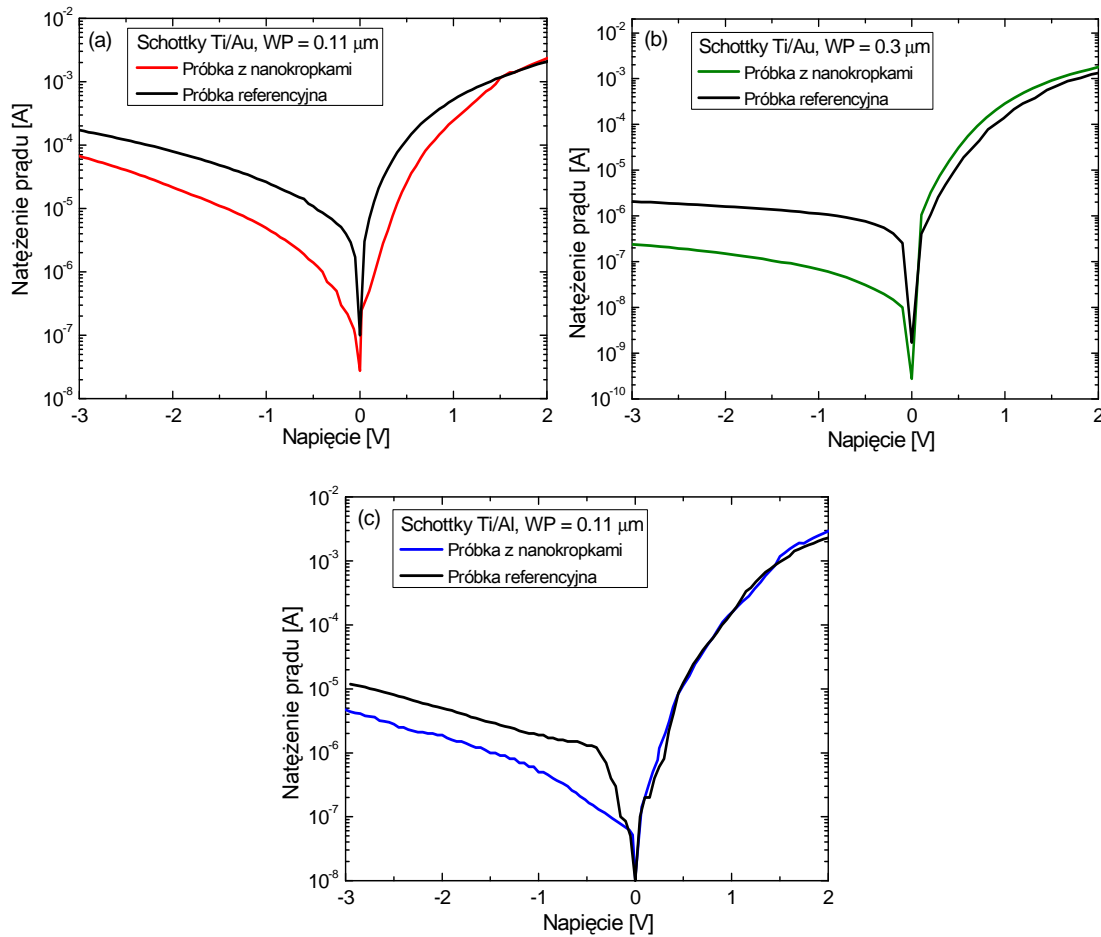
Rys. 7.1.1 przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone w temperaturze pokojowej dla ww. złączy z nanokropkami.



Rys. 7.1.1. Charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzone w temperaturze pokojowej dla złączy różniących się materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky’ego oraz grubością warstwy przykrywającej kropki kwantowe.

Porównując krzywe I - V przedstawione na Rys. 7.1.1 można stwierdzić, iż badane złącza z kropkami kwantowymi posiadają prostujące charakterystyki prądowo-napięciowe. Kiedy diody są spolaryzowane w kierunku przewodzenia, to maksymalny prąd płynący przez struktury jest porównywalny i osiąga wartość 2 mA dla napięcia 2 V. Natomiast różnią się wartością prądu wstecznego, przy polaryzacji w kierunku zaporowym. Najlepsze właściwości prostujące wydaje się mieć złącze z kontaktem Schottky’ego Ti/Au, o grubości warstwy przykrywającej kropki równej 0.3 μm . Stosunek maksymalnego prądu w kierunku przewodzenia do prądu wstecznego dla tej diody wynosi ok. 10^4 przy napięciu równym ± 2 V.

Aby sprawdzić, jaki jest wpływ warstwy kropek kwantowych na właściwości prostujące złączy Schottky’ego wykonano pomiary charakterystyk I - V próbek referencyjnych ZnTe o takiej samej strukturze, tylko bez warstwy CdTe. Na Rys. 7.1.2 przedstawiono porównanie krzywych I - V dla próbek z kropkami kwantowymi oraz odpowiadających im struktur referencyjnych.



Rys. 7.1.2. Porównanie krzywych I - V zmierzonych w temperaturze pokojowej dla próbek z kropkami kwantowymi oraz odpowiadających im struktur referencyjnych: (a) – z kontaktem Schottky’ego Ti/Au oraz $WP = 0.11 \mu\text{m}$, (b) – z kontaktem Schottky’ego Ti/Au oraz $WP = 0.3 \mu\text{m}$, (c) – z kontaktem Schottky’ego Ti/Al oraz $WP = 0.11 \mu\text{m}$.

Z liniowego nachylenia charakterystyk $\ln(I) = f(V)$, przedstawionych na Rys. 7.1.2, dla napięć w kierunku przewodzenia takich, że $V > 3kT/q$ obliczono barierę potencjału od strony metalu $q\Phi_B$, oraz współczynnik idealności złącza n . Z kolei, z liniowego nachylenia charakterystyk $I = f(V)$ wyznaczono oporność szeregową złącza R_S . Sposób wyznaczania ww. wielkości opisano w rozdziale 2.1.4. Wartości poszczególnych parametrów dla wybranych złączy zostały zestawione w Tabelach 7.1 ÷ 7.3.

Tabela 7.1. Parametry złączy z kontaktem Schottky’ego Ti/Au oraz $WP = 0.11 \mu\text{m}$, wyznaczone na podstawie pomiarów I - V przedstawionych na Rys. 7.1.2a.

	R_S	n	$q\Phi_B$
	[Ω]		[eV]
próbka z kropkami	323	3	0.68
próbka referencyjna	334	3	0.61

Tabela 7.2. Parametry złącza z kontaktem Schottky’ego Ti/Au oraz $WP = 0.3 \mu\text{m}$, wyznaczone na podstawie pomiarów $I-V$ przedstawionych na Rys. 7.1.2b.

	R_S	n	$q\Phi_B$
	[Ω]		
próbka z kropkami	415	4	0.62
próbka referencyjna	308	4	0.67

Tabela 7.3. Parametry złącza z kontaktem Schottky’ego Ti/Al oraz $WP = 0.11 \mu\text{m}$, wyznaczone na podstawie pomiarów $I-V$ przedstawionych na Rys. 7.1.2c.

	R_S	n	$q\Phi_B$
	[Ω]		
próbka z kropkami	331	4.3	0.69
próbka referencyjna	210	4.8	0.68

Analizując wartości parametrów elektrycznych badanych złączy, przedstawione w powyższych tabelach, można zauważyć, że ich współczynniki idealności są bardzo duże – zarówno w przypadku próbek z nanokropkami, jak i struktur referencyjnych. To oznacza, że transport prądu w danym złączu nie jest wynikiem termoemisji nośników ponad barierą potencjału, ponieważ w tym przypadku $n = 1$. Zatem prąd nadmiarowy może być wynikiem procesów generacji – rekombinacji nośników w obszarze warstwy ładunku przestrzennego, lub procesów tunelowania nośników przez barierę potencjału złącza, a także może być rezultatem procesów pułapkowania nośników przez stany powierzchniowe na interfejsie metal-ZnTe [158]. Jak wynika z danych zawartych w Tabelach 7.1 ÷ 7.3 wysokość bariery nie zależy od rodzaju użytego metalu, co wskazuje w istocie na dużą gęstość stanów powierzchniowych. Ponadto, charakterystyki $I-V$, prezentowane na Rys. 7.1.2 dowodzą, że obecność kropek kwantowych nie pogarsza właściwości prostujących złączy a także nie wpływa znacząco na ich parametry elektryczne. Dlatego można przyjąć, że nanokropki nie wpływają również na procesy transportu nośników ładunku w złączach, aczkolwiek ich obecność wpływa na właściwości optyczne tych struktur, co potwierdzają wyniki pomiarów fotoluminescencji (por. Rys. 6.1.1). Widma PL próbki referencyjnej oraz próbki z kropkami kwantowymi, przedstawione na Rys. 6.1.1 pokazują, że intensywność linii E_2 , którą przypisano rekombinacji ekscytonów w barierze ZnTe – jest dużo mniejsza w przypadku próbki z kropkami kwantowymi. To oznacza, że obecność kropek zwiększa koncentrację defektów pełniących rolę centrów rekombinacji niepromienistej, które pogarszają wydajność luminescencji tej próbki. Duża szerokość linii emisyjnej, odnoszącej się do

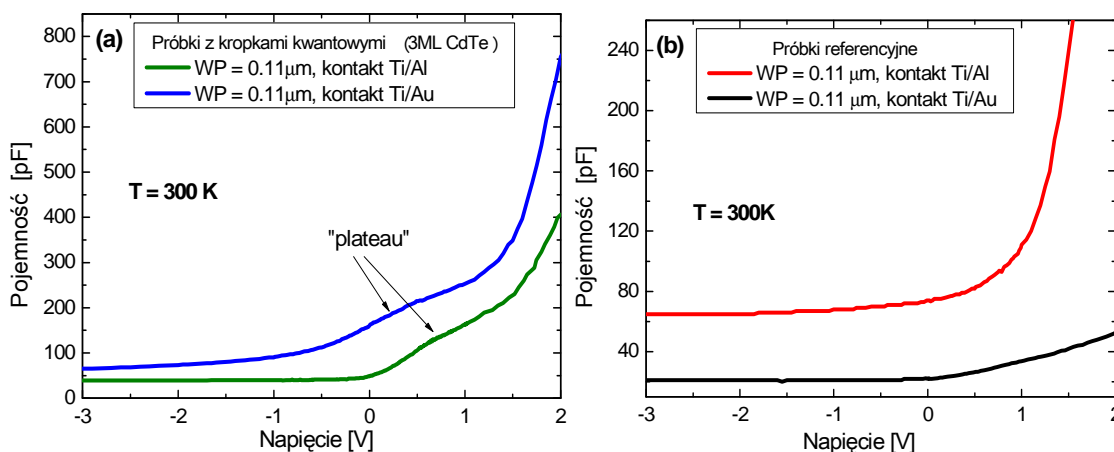
kropek kwantowych, może świadczyć nie tylko o niejednorodnym rozkładzie kropek kwantowych, lecz także o obecności defektów towarzyszącym kropkom [158].

7.2. Wyniki pomiarów charakterystyk C-V

Rezultaty pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych zostaną zaprezentowane dla wybranych próbek z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy przykrywającej kropki. Dla porównania analizowane będą również odpowiadające im struktury referencyjne. Opis stanowiska do pomiarów C-V zawiera Dodatek C.

7.2.1. Charakterystyki C-V dla próbek o cienkiej warstwie przykrywającej nanokropki

Na Rys. 7.2.1.1 przedstawiono charakterystyki pojemnościowo-napięciowe zmierzone w temperaturze pokojowej dla złączy z kropkami kwantowymi o cienkiej warstwie WP (0.11 μm), oraz próbek referencyjnych ZnTe o takiej samej strukturze, bez warstwy CdTe. Badane złącza różnią się materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky'ego. Struktura próbek z kropkami kwantowymi jest następująca: $p\text{-GaAs} / p^+\text{-ZnTe} - 3 \mu\text{m} / p\text{-ZnTe} - 0.6 \mu\text{m} / 3\text{ML CdTe} / p\text{-ZnTe WP} - 0.11 \mu\text{m}$.



Rys. 7.2.1.1. Przykładowe charakterystyki C-V zmierzone w temperaturze pokojowej dla: (a) – złączy z kropkami kwantowymi o warstwie WP = 0.11 μm , oraz (b) – próbek referencyjnych ZnTe o takiej samej strukturze, bez warstwy CdTe. Wybrane próbki różnią się materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky'ego.

Krzywe C-V przedstawione na Rys. 7.2.1.1a dla złączy Schottky'ego z kropkami kwantowymi CdTe wykazują charakterystyczne „plateau” w zakresie napięć dodatnich od

0 do ~ 1.5 V, którego nie obserwuje się w przypadku próbek referencyjnych (por. Rys. 7.2.1.1b). Jego obecność informuje o ładunku zgromadzonym na dyskretnych stanach nanokropek. Zapełnienie poziomów energetycznych kropek następuje wraz ze zmianą napięcia polaryzującego złącze. Wówczas zmienia się także położenie poziomu Fermiego w obszarze warstwy zubożonej złącza. To z kolei powoduje emisję nośników – w tym przypadku dziur – z poziomów kropek, znajdujących się powyżej poziomu Fermiego, do pasma walencyjnego matrycy ZnTe. Z Rys. 7.2.1.1a wynika, że dla napięć poniżej 0 V wszystkie kropki są już opróżnione i pojemność złącza maleje monotonicznie wraz ze wzrostem napięcia w kierunku zaporowym. Ładowanie kropek następuje dla napięć mniejszych od 1.5 V.

Zazwyczaj „plateau” odnoszące się do kropek kwantowych obserwuje się po stronie napięć ujemnych (por. [104-107]). W przypadku badanych próbek pojawia się ono po stronie dodatnich napięć. Takie zachowanie można wyjaśnić porównując odległość warstwy CdTe od powierzchni złącza z szerokością obszaru zubożonego złącza. Kropki kwantowe znajdują się w odległości $0.11 \mu\text{m}$ od powierzchni złącza. Szacując ze wzoru (2.1.5.2) szerokość obszaru zubożonego (przy polaryzacji zerowej złącza) otrzymuje się wartość ok. $0.2 \mu\text{m}$. To oznacza, że wyjściowo znajdują się one w obszarze ładunku przestrzennego. Wobec tego polaryzując złącze w kierunku zaporowym zwiększamy szerokość obszaru zubożonego, co powoduje, że oddalamy się od warstwy kropek kwantowych. Przykładając do złącza napięcia dodatnie próbujemy warstwę kropek, powodując ich zapełnianie i opróżnianie, dopiero wówczas obserwuje się charakterystyczne „plateau” [192].

Z pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych wybranych złączy metal-półprzewodnik obliczono ich potencjały wbudowane V_{bi} , koncentracje zjonizowanych domieszek N_{CV} oraz bariery potencjału na kontakcie metal-półprzewodnik $q\Phi_B$. Sposób wyznaczania tych wielkości opisano w rozdziale 2.1.5. Wartości poszczególnych parametrów dla wybranych złączy zestawiono w Tabelach 7.2.1.1 oraz 7.2.1.2.

Tabela 7.2.1.1. Parametry złączy z kontaktem Schottky’ego Ti/Au oraz $CAP = 0.11 \mu\text{m}$, wyznaczone na podstawie pomiarów C-V przedstawionych na Rys. 7.2.1.1 [192].

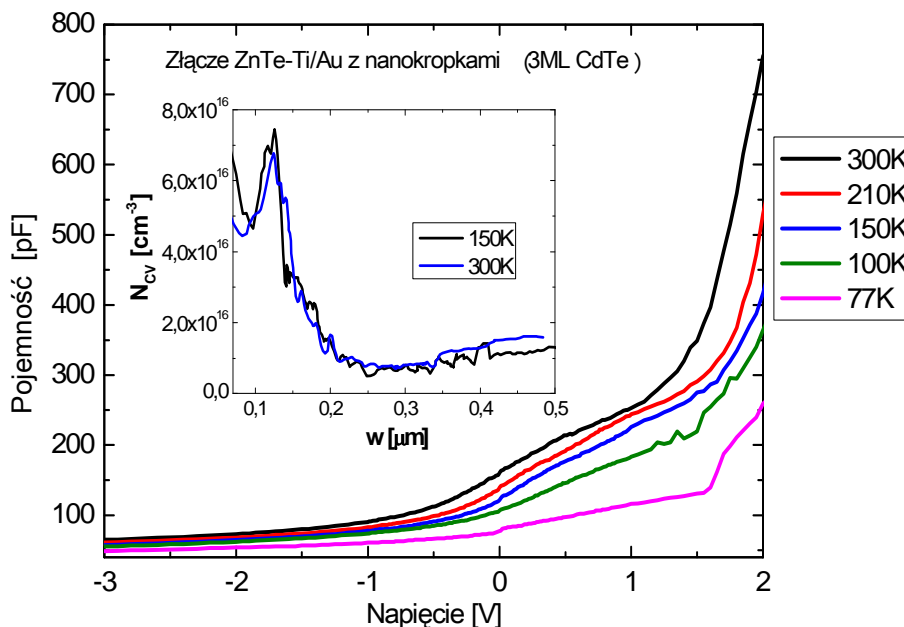
	V_{bi}	N_{CV}	$q\Phi_B$
	[V]	[cm^{-3}]	[eV]
próbka z kropkami	0.4	$7 \cdot 10^{15}$	0.6
próbka referencyjna	1.8	$7 \cdot 10^{15}$	1.9

Tabela 7.2.1.2. Parametry złącza z kontaktem Schottky'ego Ti/Al oraz $CAP = 0.11 \mu\text{m}$, wyznaczone na podstawie pomiarów $C-V$ przedstawionych na Rys. 7.2.1.1

	V_{bi}	N_{CV}	$q\Phi_B$
	[V]	[cm^{-3}]	[eV]
próbka z kropkami	0.5	$1 \cdot 10^{15}$	0.6
próbka referencyjna	1.1	$5 \cdot 10^{15}$	1.2

Analizując wartości poszczególnych parametrów elektrycznych można zauważyć, że koncentracje zjonizowanych domieszek w przypadku wszystkich złączy Schottky'ego są tego samego rzędu, tj. $\sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ponadto, porównując wartości V_{bi} oraz $q\Phi_B$ próbek z kropkami kwantowymi oraz odpowiadających im struktur referencyjnych widać, że te ostatnie charakteryzują się dużo większymi wartościami barier potencjału oraz potencjałów wbudowanych. Zatem lepsze właściwości prostujące posiadają złącza z nanokropkami, co potwierdzają również charakterystyki $I-V$ (por. Rys. 7.1.2).

Na Rys. 7.2.1.2 zaprezentowano charakterystyki pojemnościowo-napięciowe jednego ze złączy z kropkami kwantowymi, zmierzone w funkcji temperatury. Krzywe znajdujące się we wstawce wykresu przedstawiają przykładowe profile koncentracji nośników w strukturze ($N_{CV} = f(w)$), wyznaczone za pomocą wzoru (2.1.5.9), dla charakterystyk $C-V$ zmierzonych w $T = 300\text{K}$ oraz $T = 150\text{K}$.



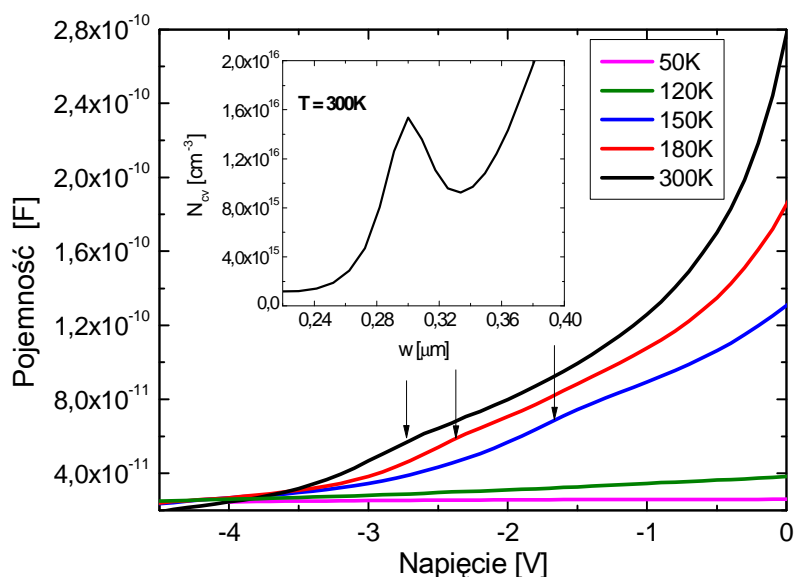
Rys. 7.2.1.2. Charakterystyki $C-V$ złącza z kropkami kwantowymi, zmierzone w funkcji temperatury (plan główny), oraz przykładowe profile koncentracji nośników w strukturze, wyznaczone na podstawie charakterystyk zmierzonych w $T = 300\text{K}$ oraz $T = 150\text{K}$ (we wstawce) [158].

Jak wynika z Rys. 7.2.1.2, wraz ze zmniejszaniem się temperatury próbki maleje szerokość „plateau” na krzywych $C-V$, ponadto przesuwa się ono w kierunku wyższych napięć. Zawężanie się szerokości „plateau” oraz jego przesuwanie się w stronę wyższych napięć związane jest z wymrażaniem nośników ładunku, tym bardziej efektywne im niższa temperatura, oraz z relacją między szybkością emisji termicznej nośników z kropek e_p i częstotliwością pomiaru ω [104, 105]. Pomiary $C-V$ przedstawione na Rys. 7.2.1.2 wykonywane były przy częstotliwości 1 MHz. Aby zaobserwować charakterystyczne „plateau” na krzywych $C-V$, pojemność związana z warstwą z kropkami kwantowymi C_{QD} musi być większa od pojemności materiału objętościowego C_{3D} (por. wzór (4.5.1.1)). Oprócz tego szybkość emisji termicznej nośników musi być większa od częstotliwości pomiaru $\omega = 2\pi f$. Wówczas nośniki są na tyle szybkie, że dają wkład do mierzonej pojemności złącza poprzez ładowanie i opróżnianie poziomów nanokropek. Wraz ze zmniejszaniem się temperatury pomiaru maleje szybkość emisji termicznej nośników z kropek. Wobec tego $e_p < \omega$, co oznacza, że nośniki stają się wolniejsze i nie nadążają za częstotliwością sygnału próbkującego. W ten sposób dają mniejszy wkład do mierzonej pojemności, co w rezultacie manifestuje się zawężaniem „plateau” na charakterystykach $C-V$.

Profile koncentracji nośników w strukturze (wstawka na Rys. 7.2.1.2) odpowiadające charakterystykom $C-V$, wyznaczone w oparciu o wzór (2.1.5.9), wykazują charakterystyczny pik w okolicach $\sim 0.11 \mu\text{m}$ wgłęb złącza, co odpowiada położeniu warstwy CdTe w strukturze [158].

7.2.2. Charakterystyki $C-V$ dla próbek o grubej warstwie przykrywającej nanokropki

Na Rys. 7.2.2.1 przedstawiono charakterystyki pojemnościowo-napięciowe złącza z kropkami kwantowymi o warstwie WP = 0.3 μm , zmierzone w funkcji temperatury. Struktura badanej próbki jest następująca: $p\text{-GaAs} / p^+\text{-ZnTe} - 3 \mu\text{m} / p\text{-ZnTe} - 1 \mu\text{m} / \mathbf{3ML CdTe} / p\text{-ZnTe CAP} - \mathbf{0.3 \mu\text{m}}$. Krzywa znajdująca się we wstawce wykresu przedstawia profil koncentracji nośników w strukturze, wyznaczony na podstawie charakterystyki $C-V$ zmierzonej w $T = 300\text{K}$. Wartości koncentracji zjonizowanych domieszek oraz potencjału wbudowanego złącza obliczone dla tej temperatury wynoszą odpowiednio: $N_{CV} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $V_{bi} = 0.5 \text{ V}$ [47].



Rys. 7.2.2.1. Charakterystyki C - V złącza z kropkami kwantowymi, zmierzone w funkcji temperatury (plan główny), oraz przykładowy profil koncentracji nośników w strukturze, wyznaczony na podstawie charakterystyki zmierzonej w $T = 300\text{K}$ (w tle) [47]. Strzałkami oznaczono kierunek przesuwania się „plateau” na krzywych C - V .

Charakterystyki C - V przedstawione na Rys. 7.2.2.1 wykazują obecność charakterystycznego „plateau” odnoszącego się do kropek kwantowych, które pojawia się tym razem po stronie napięć ujemnych. Biorąc pod uwagę odległość warstwy CdTe od powierzchni złącza, która w tym przypadku wynosi $0.3\ \mu\text{m}$, oraz szerokość jego obszaru zubożonego przy polaryzacji zerowej, tj. $\sim 0.2\ \mu\text{m}$ - to oznacza, że kropki wyjściowo znajdują się poza obszarem ładunku przestrzennego. Przy polaryzacji złącza w kierunku zaporowym zwiększa się szerokość obszaru zubożonego, co powoduje, że pole elektryczne próbkuje warstwę kropek kwantowych, powodując kolejno ich zapełnianie i opróżnianie w miarę wzrostu napięcia. Stąd pojawienie się „plateau” po stronie napięć ujemnych. Profil koncentracji nośników w strukturze, przedstawiony we wstawce wykresu 7.2.2.1, wykazuje charakterystyczny pik, informujący o ładunku zgromadzonym w okolicach $\sim 0.3\ \mu\text{m}$ - tj. w warstwie kropek kwantowych CdTe.

Wraz ze zmniejszaniem się temperatury próbki maleje szerokość „plateau” na krzywych C - V pokazanych na Rys. 7.2.2.1, ponadto przesuwa się ono w kierunku niższych napięć - analogicznie jak pokazano w pracach [102, 104]. Zjawisko zawężania się szerokości „plateau” oraz jego przesuwanie się można wytłumaczyć analogicznie, jak w przypadku analizy krzywych C - V - T , przedstawionych na Rys. 7.2.1.2.

Podsumowując, z analizy pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych wybranych złączy z kropkami kwantowymi wynika, że kropki kwantowe są obecne w badanych strukturach w miejscu, w którym zaplanowany był ich wzrost. Dowodem na to

są profile koncentracji nośników oraz obecność charakterystycznego „plateau”, które manifestują krzywe $C-V$. Ponadto, w tej części pracy pokazano, że aktywność elektryczna kropek kwantowych może być analizowana poprzez pomiary $C-V$. Analiza charakterystyk $C-V$ dostarcza informacji o tym, jakie napięcia należy stosować w przypadku konkretnej próbki, aby móc badać w niej zjawiska ładowania i opróżniania dyskretnych poziomów w kropkach, co jest niezbędne przy wykonywaniu pomiarów metodą DLTS. Kolejny rozdział będzie poświęcony wynikom, uzyskanym za pomocą tej techniki.

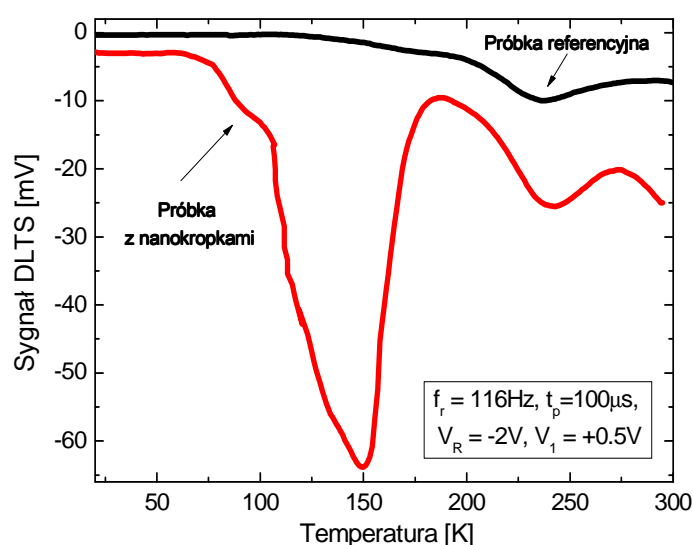
7.3. Wyniki pomiarów DLTS

W tym paragrafie zaprezentowane zostaną rezultaty pomiarów widm DLTS złączy Schottky’ego na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe. W szczególności zostanie omówiona aktywność elektryczna kropek kwantowych systemu CdTe/ZnTe jak również defektów dekorujących nanokropki. Badania aktywności elektrycznej zostały przeprowadzone za pomocą techniki DLTS, która umożliwia zmianę stanu ładunkowego głębokich poziomów, poprzez przyłożenie do złącza odpowiednich impulsów elektrycznych. Dokładny opis tej metody został przedstawiony w rozdziale 4.6. Opis stanowiska do pomiarów $I-V$ zawiera Dodatek D. Wyniki eksperymentalne zostaną przedstawione i przeanalizowane dla wybranych złączy Schottky’ego z nanokropkami, różniącymi się grubością warstwy przykrywającej kropki kwantowe oraz materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky’ego.

7.3.1. Aktywność elektryczna defektów dekorujących kropki kwantowe CdTe/ZnTe

Jak wiadomo, obecność kropek kwantowych w strukturach półprzewodnikowych może przyczynić się do wykreowania nowych defektów w kryształach. Może również spowodować wzrost koncentracji tych defektów, które już istnieją w strukturze [80-82]. Niniejszy podrozdział poświęcony będzie badaniom aktywności elektrycznej defektów towarzyszących kropkom kwantowym CdTe/ZnTe. Obecność takich defektów wykazały wszystkie badane złącza z nanokropkami. Szczegółowe uzasadnienie źródła pochodzenia defektów w tych strukturach będzie przeprowadzone na przykładzie diody ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe z serii złączy Schottky’ego z kontaktami Ti/Au. Odpowiadająca jej struktura referencyjna o takich samych parametrach materiałowych będzie również analizowana dla porównania. Zostaną również podsumowane rezultaty pomiarów DLTS dla innych złączy z kropkami kwantowymi.

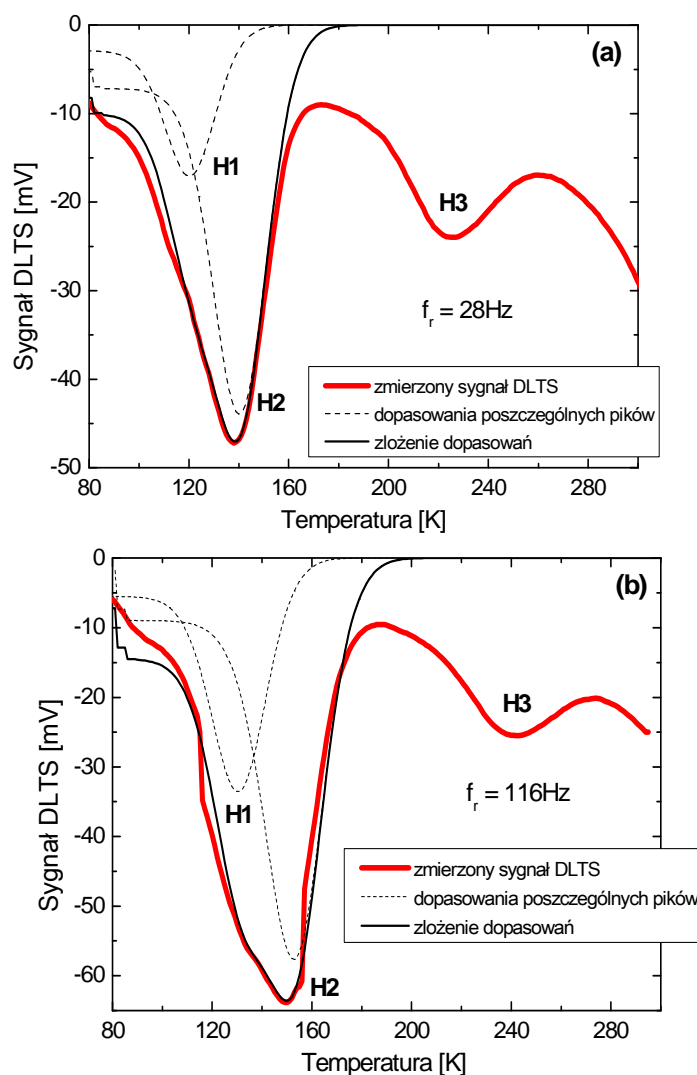
Rys. 7.3.1.1 prezentuje porównanie widm DLTS próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej z kontaktami Schottky'ego Ti/Au. Badane złącza posiadają taką samą grubość warstwy WP, tj. 0.11 μm . Widmo fotoluminescencji wybranej próbki z nanokropkami, potwierdzające obecność warstwy kropek CdTe, przedstawia Rys. 6.1.1 oraz Rys. 6.1.1.1a. Sygnał DLTS był mierzony w zakresie temperatur od 20 do 300 K. Diody były wyjściowo spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem $V_R = -2$ V. Następnie pobudzane były impulsem elektrycznym V_I o wartości 0.5 V. Częstotliwość repetycji impulsu V_I była równa 116 Hz, natomiast czas zapełniania poziomów pułpkowych $t_p = 100$ μs .



Rys. 7.3.1.1. Porównanie widm DLTS próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej z kontaktami Schottky'ego Ti/Au.

Widma DLTS przedstawione na rys. 7.3.1.1 posiadają jednakowy, ujemny znak sygnałów, co sugeruje że zarówno w przypadku próbki z kropkami jak i struktury referencyjnej mamy do czynienia z emisją nośników większościowych. Biorąc pod uwagę typ przewodnictwa – ZnTe typu p – można stwierdzić, że defekty odpowiedzialne za taki sygnał DLTS są pułpami dziurowymi. Porównując widma DLTS wybranej próbki z kropkami kwantowymi oraz odpowiadającej jej struktury referencyjnej można zauważyć, że widmo próbki z nanokropkami wykazuje obecność dwóch maksimum – niskotemperaturowego przy ~ 150 K oraz wysokotemperaturowego przy ~ 226 K, podczas gdy w sygnale DLTS struktury referencyjnej widoczny jest tylko pik wysokotemperaturowy, o niższej amplitudzie. Ponadto, szerokość maksimum niskotemperaturowego jest stosunkowo duża, co oznacza, że może być ono złożeniem kilku pików. W celu sprawdzenia tego założenia, dopasowano eksperymentalny sygnał

DLTS próbki z kropkami kwantowymi funkcją, daną wzorem (4.6.5.1). Założono, że mierzony całkowity sygnał DLTS jest sumą pojedynczych sygnałów, pochodzących od niezależnych defektów. Parametrami dopasowania są energia termicznej aktywacji E_a , efektywny przekrój czynny na pułapkowanie $\sigma_{p,eff}$ oraz tzw. poszerzenie Gaussa (ΔE_a). Rys. 7.3.1.2 przedstawia wynik tego dopasowania dla widma DLTS analizowanej próbki z kropkami kwantowymi, zmierzonego przy częstotliwości repetycji równej 28 Hz (Rys. 7.3.1.2a) i 116 Hz (Rys. 7.3.1.2b).

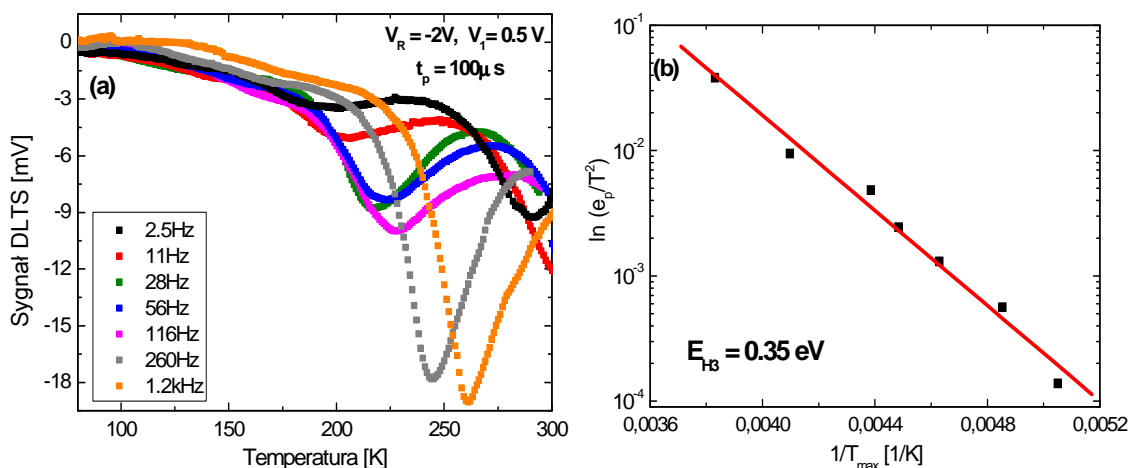


Rys. 7.3.1.2. Dopasowania sygnałów DLTS diody ZnTe-Ti/Au z kropkami kwantowymi CdTe, zmierzonych: (a) przy częstotliwości repetycji $f_r = 28$ Hz, oraz (b) dla $f_r = 116$ Hz [158].

Rezultaty symulacji przedstawione na Rys. 7.3.1.2 potwierdzają, iż niskotemperaturowe maksimum, obserwowane w widmie DLTS próbki z kropkami kwantowymi, jest złożeniem dwóch pików, oznaczonych na rysunku jako H1 i H2. Zatem można wysnuć wniosek, że pochodzą one od dwóch niezależnych defektów (pułapek).

Oprócz tego należy podkreślić, że pułapka *H1* daje znaczący wkład do sygnału DLTS dla wyższych wartości częstotliwości repetycji (por. Rys. 7.3.1.2 a i b). Wartości energii aktywacji oraz efektywnych przekrojów czynnych na wychwyt dla pułapek *H1* i *H2*, otrzymane z dopasowania sygnału DLTS próbki z kropkami kwantowymi, są następujące: $E_{H1} = 0.16 \text{ eV}$, $\sigma_{H1,eff} = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $E_{H2} = 0.2 \text{ eV}$, $\sigma_{H2,eff} = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $E_{H3} = 0.4 \text{ eV}$, $\sigma_{H3,eff} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Parametr ΔE_a wynosił 7 meV.

Pik wysokotemperaturowy, oznaczony jako *H3*, obserwowany w widmie DLTS próbki z nanokropkami i struktury referencyjnej, ma prawdopodobnie takie samo źródło pochodzenia, ponieważ jego położenie na skali temperatury w przypadku obydwu materiałów jest identyczne. Zatem można go powiązać z defektami obecnymi w warstwie ZnTe obydwu próbek. Rys. 7.3.1.3a przedstawia wyniki pomiarów sygnałów DLTS próbki referencyjnej dla różnych częstotliwości repetycji. Maksima sygnałów DLTS przedstawione na Rys. 7.3.1.3a przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem wartości częstotliwości repetycji. Ponadto ich amplituda rośnie. Energia aktywacji oraz efektywny przekrój czynny na wychwyt dla pułapki *H3* zostały wyznaczone z wykresu Arrheniusa, przedstawionego na Rys. 7.3.1.3b. Otrzymane wartości są następujące: $E_{H3} = 0.35 \text{ eV}$ oraz $\sigma_{H3,eff} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Sposób wyznaczania $\sigma_{p,eff}$ oraz E_a z wykresu Arrheniusa został opisany w rozdziale 4.6.4.



Rys. 7.3.1.3. Widma DLTS próbki referencyjnej, zmierzone w funkcji częstotliwości repetycji sygnału V_I (a), oraz (b) – wykres Arrheniusa, otrzymany na podstawie tych pomiarów. Próbka spolaryzowana była napięciem $V_R = -2 \text{ V}$, wartość impulsu elektrycznego V_I zapełniającego pułapki była równa 0.5 V; czas zapełniania poziomów pułapkowych $t_p = 100 \mu s$ [192].

Maksimum sygnału DLTS jest proporcjonalne do koncentracji defektów N_T (por. rozdział 4.6.2, wzór (4.6.2.2)). Koncentracje pułapek *H2* i *H3* wyznaczone na podstawie

tęgo wzoru dla dominujących pików, występujących w widmach DLTS próbki z nanokropkami oraz struktury referencyjnej, są następujące: w przypadku złącza z kropkami kwantowymi $N_{TH2} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ oraz $N_{TH3} = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Natomiast dla struktury referencyjnej $N_{TH3} = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że koncentracja pułapek $H3$ jest większa w przypadku próbki z kropkami kwantowymi.

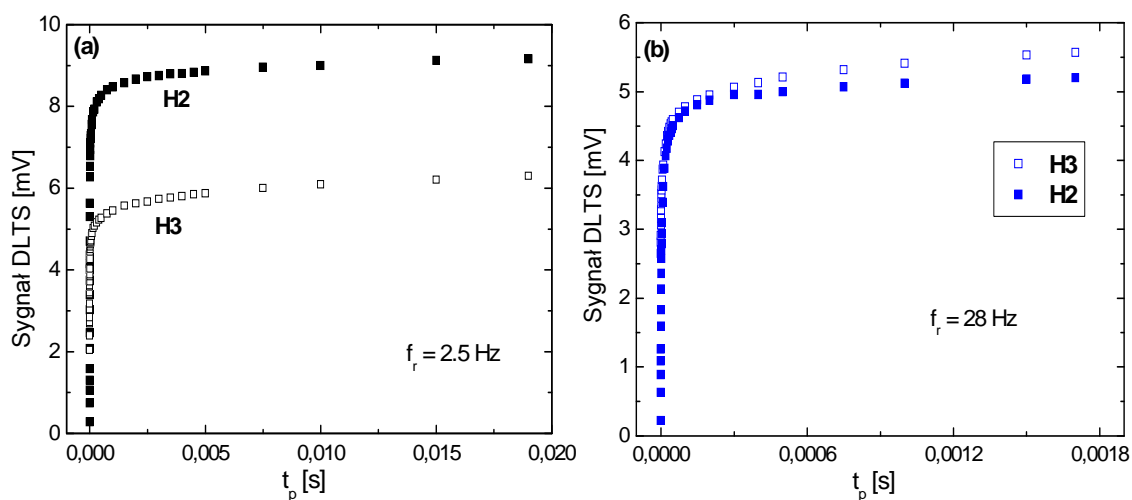
Podsumowując tę część rozdziału należy podkreślić, iż pomiary DLTS próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej wykazały, że obecność kropek kwantowych w badanym złączu powoduje powstanie nowych defektów w strukturze, a także wzrost koncentracji defektów, występujących w warstwie ZnTe. Ów wzrost koncentracji pułapek w strukturze z kropkami kwantowymi może być wynikiem dużych naprężeń na interfejsie CdTe-ZnTe, które są przypuszczalnie większe od naprężeń na interfejsie ZnTe-ZnTe w próbce referencyjnej [158]. Należy zwrócić uwagę, że przerywany proces wzrostu warstw ZnTe/ZnTe może być również przyczyną występowania defektów na ich interfejsie. Powstawanie defektów na interfejsie w wyniku przerywanego procesu wzrostu struktury wykazano w przypadku warstw GaAs/GaAs [193].

Kolejne podpunkty będą dotyczyły szczegółowej analizy pochodzenia defektów zidentyfikowanych w przypadku omawianych złączy. Będzie ona przeprowadzona na podstawie pomiarów sygnału DLTS badanych próbek w funkcji czasu zapełniania poziomów pułapkowych oraz na podstawie profili głębokościowych poszczególnych pułapek.

- Pomiary sygnału DLTS w funkcji czasu zapełniania poziomów pułapkowych

W celu identyfikacji defektów manifestujących się w postaci charakterystycznych pików w widmach DLTS badanych złączy, posłużono się metodą przedstawioną w podrozdziale 4.6.4. Polega ona na pomiarze amplitudy sygnału DLTS (A) w funkcji czasu zapełniania poziomów pułapkowych (t_p). Ten rodzaj pomiarów DLTS musi być prowadzony przy niskich częstotliwościach repetycji, aby móc dobrać wystarczająco długie czasy impulsów zapełniających pułapki. To oznacza, że ta metoda może być zastosowana tylko dla sygnałów DLTS odnoszących się do pułapek $H2$ i $H3$, ponieważ, jak wcześniej pokazano – przy niskich wartościach częstotliwości repetycji pułapka $H1$ daje bardzo mały wkład do mierzonego sygnału (por. Rys. 7.3.1.2a).

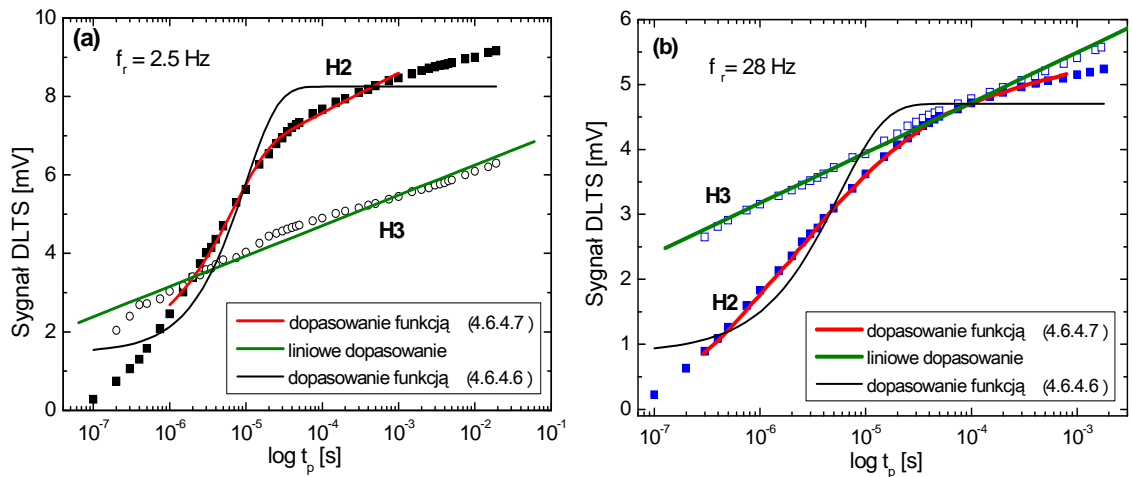
Na Rys. 7.3.1.4 przedstawiono zależność amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu zapełniania dla poziomów $H2$ oraz $H3$ obecnych w analizowanej próbce z kropkami kwantowymi. Przykładowe przebiegi $A(t_p)$, które pokazuje Rys. 7.3.1.4, zarejestrowano przy częstotliwościach repetycji równych 2.5 Hz (Rys. 7.3.1.4a) oraz 28 Hz (Rys. 7.3.1.4b).



Rys. 7.3.1.4. Zależność amplitudy sygnału DLTS od szerokości impulsu zapełniającego t_p zmierzona dla różnych częstotliwości repetycji: (a) 2.5 Hz [158], (b) 28 Hz.

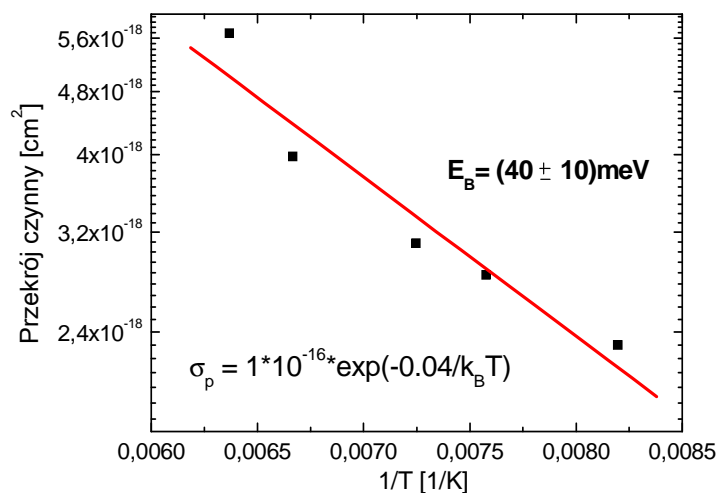
Jak wynika z zależności $A(t_p)$ przedstawionych na Rys. 7.3.1.4 a i b, oba przebiegi nasycają się dla czasów zapełniania rzędu ms. Wydaje się, że przebiegi $A(t_p)$ zarówno dla pułapki $H2$ jak i $H3$ mają charakter wykładniczy, wobec tego mogą być opisane za pomocą wzoru (4.6.4.6). Te same zależności $A(t_p)$ przedstawione w skali półlogarytmicznej (Rys. 7.3.1.5 a i b) różnią się zdecydowanie.

Wykresy zależności amplitudy sygnału DLTS od szerokości impulsu zapełniającego przedstawione na Rys. 7.3.1.5 w skali półlogarytmicznej pokazują, że głęboki poziom $H3$ wykazuje liniową zależność od $\log t_p$, co jest charakterystyczną cechą dla defektu rozciągniętego [194, 195]. Natomiast poziom $H2$ zachowuje wyraźnie niewykładniczy charakter, co przejawia się odchyleniem punktów pomiarowych od ciągłej czarnej linii, reprezentującej zanik wykładniczy, opisany wzorem (4.6.4.6). Funkcja, która dobrze dopasowuje się do danych eksperymentalnych $A(t_p)$ dla pułapki $H2$, jest dana wzorem (4.6.4.7). Wzór ten odnosi się do zależności $A(t_p)$ dla defektu punktowego, w którym pułapkowanie nośników w obszarze Debye'a złącza Schottky'ego odgrywa istotną rolę [116]. Zatem zależność sygnału $H2$ od szerokości t_p wskazuje na to, iż poziom ten pochodzi od defektu punktowego.



Rys. 7.3.1.5. Półlogarytmiczne wykresy zależności amplitudy sygnału DLTS od szerokości impulsu zapełniającego t_p dla różnych częstotliwości repetycji: (a) 2.5 Hz [158], (b) 28 Hz. Linie ciągłe na wykresach są dopasowaniami do punktów eksperymentalnych: czerwone – odnoszą się do dopasowania funkcją zadaną równaniem (4.6.4.7), zielone – dopasowania funkcją liniową. Linie czarne reprezentują przebieg wykładniczy, zadany równaniem (4.6.4.6).

Dopasowując dane eksperymentalne dla $H2$ funkcją opisaną wzorem (4.6.4.7) otrzymano wartości szybkości pułapkowania dziur, c_p . Następnie, biorąc pod uwagę wyrażenie na c_p (wzór (3.3.2)) wyznaczono rzeczywisty przekrój czynny, σ_p . Procedurę dopasowania oraz obliczenia σ_p przeprowadzono dla różnych częstotliwości repetycji, f_r . Każdej wartości f_r odpowiada inna temperatura maksimum sygnału DLTS. W ten sposób uzyskano temperaturową zależność rzeczywistego przekroju czynnego. Rys. 7.3.1.6 przedstawia wykres Arrheniusa zależności $\sigma_p = f(1/T)$ dla poziomu $H2$.



Rys. 7.3.1.6. Temperaturowa zależność rzeczywistego przekroju czynnego dla pułapki $H2$ [158]. Linia ciągła na rysunku jest najlepszym dopasowaniem liniowym do punktów eksperymentalnych. Rzeczywisty przekrój czynny spełnia zależność opisaną wzorem (4.6.4.5).

Z przecięcia wykresu Arrheniusa, przedstawionego na Rys. 7.3.1.6 z osią rzędną otrzymano przekrój czynny odpowiadający $T \rightarrow \infty$, tj. σ_∞ , natomiast z nachylenia wykresu – barierę na pułapkowanie E_B . Wymienione wielkości są równe $\sigma_\infty = 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ oraz $E_B = 0.04 \text{ eV}$.

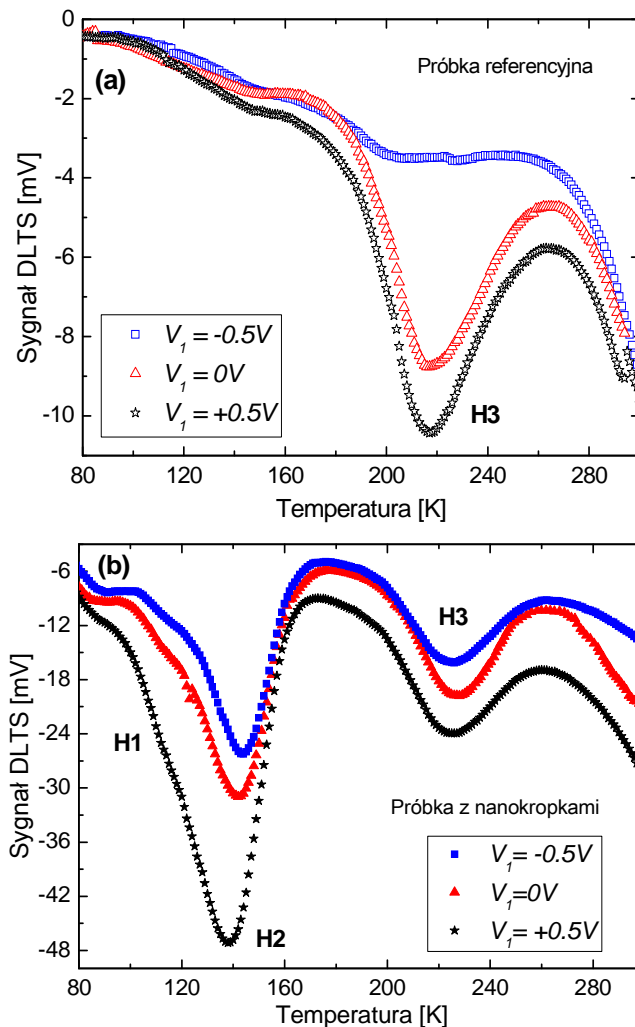
Rezultaty pomiarów zależności amplitudy sygnału DLTS w funkcji czasu zapełniania poziomów pułpkowych pokazały, że poziom $H3$, obecny zarówno w próbce referencyjnej jak i próbce z kropkami, pochodzi od defektu rozciągniętego. Natomiast za sygnał $H2$, obecny w widmie DLTS próbki z kropkami kwantowymi odpowiedzialny jest defekt punktowy. Poziom $H2$ charakteryzuje się termicznie aktywowanym przekrojem czynnym na wychwyty nośników, co oznacza, że defekt, z którym związany jest ten poziom, oddziałuje silnie z otaczającą go siecią. To z kolei oznacza, że jego energia aktywacji, która jest równa 0.2 eV – jest sumą energii wiązania i bariery na pułpkowanie, która wynosi 0.04 eV . Ostatecznie, wartość energii termicznej aktywacji pułpki $H2$ jest równa 0.16 eV [158].

Następny podpunkt dotyczyć będzie analizy profili głębokościowych poziomów defektowych, dominujących w widmach DLTS próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej. Na podstawie profili wyznaczony zostanie przestrzenny rozkład defektów w obszarze warstwy zubożonej danego złącza.

- Profile głębokościowe defektów

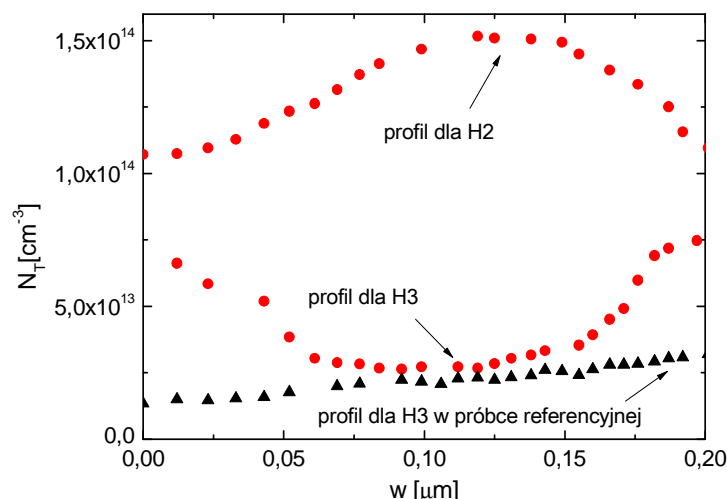
Profil głębokościowy defektów można określić tylko wtedy, kiedy ich sygnał DLTS nie zależy od pola elektrycznego. Wówczas zamiast jednego impulsu zapełniającego badany poziom można użyć sekwencji dwóch impulsów elektrycznych, różniących się amplitudą o stałą wartość napięcia. Jest to tzw. metoda DDLTS, której dokładny opis został przedstawiony w podrozdziale 4.6.2.

Na Rys. 7.3.1.7 a i b przedstawiono zależność sygnału DLTS od pola elektrycznego dla próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej. Pole elektryczne było zmieniane poprzez dobranie różnych wartości impulsów napięciowych V_I , zapełniających badane poziomy defektowe. Złącza spolaryzowane były napięciem $V_R = -2 \text{ V}$, częstotliwość repetycji impulsu napięciowego $f_r = 28 \text{ Hz}$, oraz czas zapełniania poziomów defektowych $t_p = 100 \text{ }\mu\text{s}$.



Rys. 7.3.1.7. Zależność sygnału DLTS od pola elektrycznego dla (a) - próbki referencyjnej oraz (b) - struktury z kropkami kwantowymi [158].

Z zależności sygnału DLTS od pola elektrycznego, przedstawionej na Rys. 7.3.1.7a i Rys. 7.3.1.7b dla próbki referencyjnej oraz struktury z kropkami kwantowymi wynika, że maksimum odnoszące się do pułapek *H3* nie zależy od natężenia pola elektrycznego. Natomiast w przypadku pułapki *H2* widać wyraźne przesunięcie ze zmianą przyłożonego pola. To przesunięcie jest najprawdopodobniej spowodowane obecnością pułapki *H1*, która daje wkład do mierzonego sygnału DLTS. Ponieważ pomiar profilu głębokościowego pułapek odbywa się przy niskiej częstotliwości repetycji aby zapewnić długi czas zapełniania poziomów pułapkowych, to nie można go zmierzyć w przypadku pułapki *H1*. Jak wspomniano wcześniej, dla niższych wartości częstotliwości repetycji wkład pułapki *H1* do mierzonego sygnału DLTS jest znikomy i nie wpływa na widmo pułapki *H2*. Dlatego, dla niskich częstotliwości repetycji można zmierzyć jedynie profile głębokościowe pułapek *H2* oraz *H3*. Rys. 7.3.1.8 przedstawia profile głębokościowe pułapek *H2* i *H3* dla próbki referencyjnej oraz z kropkami kwantowymi.



Rys. 7.3.1.8. Profile głębokościowe pułapek obecnych w wybranym złączu z kropkami kwantowymi ($H2$ i $H3$), oraz w próbce referencyjnej ($H3$) [158].

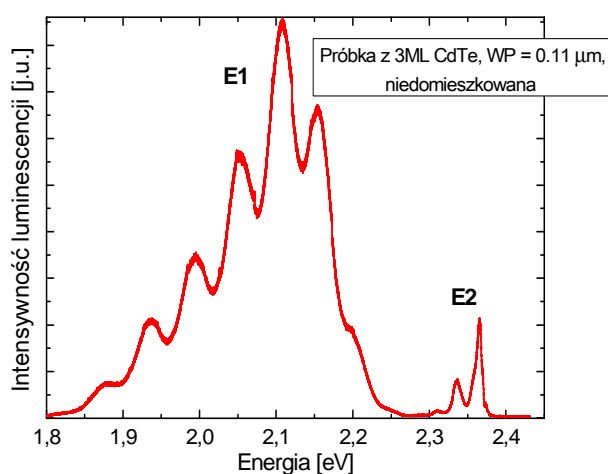
Analizując profil głębokościowy pułapki $H3$ obserwowanej w próbce referencyjnej można zauważyć, że jej koncentracja rośnie nieznacznie w głąb złącza ZnTe-Ti/Au. Koncentracja tej samej pułapki w próbce z kropkami kwantowymi, jest większa w obszarze warstwy przykrywającej kropki, a także w obszarze warstwy ZnTe. Natomiast maleje w obszarze warstwy z nanokropkami, które znajdują się w obszarze zubożonym w złączu na głębokości $0.11 \mu\text{m}$. Na tej podstawie można stwierdzić, iż defekt $H3$, obecny zarówno w złączu z nanokropkami jak i strukturze referencyjnej, jest związany z pułapką obecną w materiale ZnTe. Z kolei koncentracja pułapki $H2$ obecnej w złączu z kropkami jest największa w miejscu, gdzie znajduje się warstwa CdTe, co świadczy o tym, że może być związana z samymi kropkami kwantowymi lub defektami towarzyszącymi kropkom [158].

Zakładając, że pułapka $H2$ jest bezpośrednio związana z emisją nośników z poziomów kropek, obliczono gęstość nośników wyemitowanych z kropek kwantowych p_{dot} , która wyraża się wzorem (4.6.7.2). Do obliczeń przyjęto: $N_{CV} = 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $w \cong 0.17 \mu\text{m}$ oraz $\Delta C / C \cong 0.15$. Otrzymano, że $p_{dot} \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Zatem, jest to wartość zbliżona do gęstości powierzchniowej kropek kwantowych CdTe/ZnTe, jaką uzyskano z pomiarów AFM dla podobnych próbek (por. podrozdział 5.2.4, oraz prace [156, 157]). Ta zgodność wskazuje, że nie można wykluczyć, iż pułapka $H2$ jest bezpośrednio związana z emisją nośników z kropek do pasma walencyjnego ZnTe.

W podsumowaniu dotychczasowych rozważań można stwierdzić, że pomiary DLTS wybranej próbki z kropkami kwantowymi wykazują obecność trzech sygnałów, związanych z pułapkami dziurowymi, oznaczonymi jako $H1$, $H2$ i $H3$. W przypadku struktury referencyjnej tylko sygnał $H3$ jest wyraźnie widoczny, aczkolwiek

niskotemperaturowy pik $H1$, o bardzo małej amplitudzie, pojawia się również na widmach temperaturowych sygnału DLTS, mierzonych dla różnych wartości pola elektrycznego (por. Rys. 7.3.1.7a). Jednakże stosunek koncentracji pułapek $H1$ do $H3$ w przypadku próbki referencyjnej wynosi $N_{TH1}/N_{TH3} \sim 1/5$, stąd analizowany był jedynie sygnał $H3$.

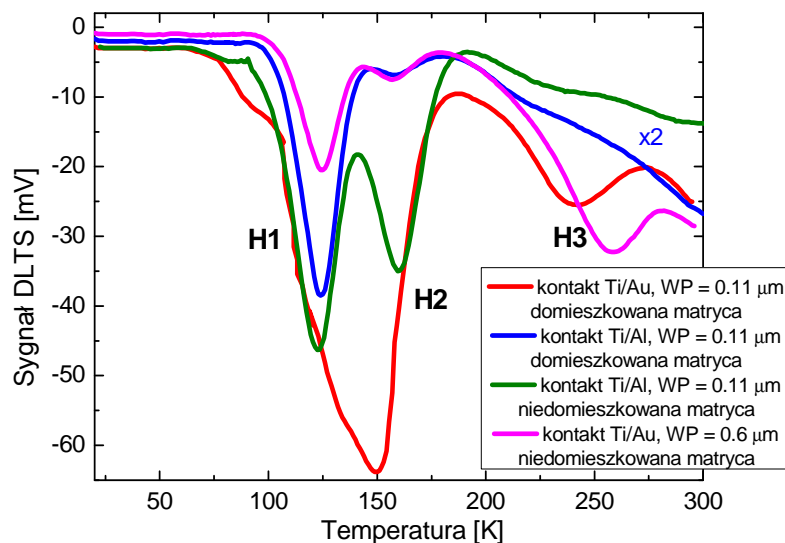
Identyczną analizę pomiarów DLTS przeprowadzono w przypadku wszystkich złączy na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe różniących się materiałem kontaktu Schottky'ego, oraz grubościami warstw przykrywających kropki. Poniżej zostaną przedstawione wyniki sygnałów DLTS dla próbek z nanokropkami o grubościach warstw WP równych: 0.11 μm i 0.6 μm . Złącza o grubości warstwy WP = 0.11 μm różnią się materiałem kontaktu Schottky'ego, ponadto niektóre struktury miały słabo domieszkowane na typ p (strumieniem N o mocy 25W) matryce, w których osadzone były kropki. Widma fotoluminescencji, potwierdzające obecność warstwy kropek CdTe, dla próbek z domieszkowaną matrycą oraz warstwą WP = 0.11 μm zostały przedstawione na Rys. 6.1.1 i Rys. 6.1.1.1a, natomiast dla złącza o grubości warstwy WP = 0.6 μm – na Rys. 6.1.3.1. Widmo PL dla próbki z niedomieszkowaną matrycą oraz warstwą WP o grubości 0.11 μm przedstawia Rys. 7.3.1.9.



Rys. 7.3.1.9. Widmo fotoluminescencji zmierzone w $T = 25$ K dla próbki z niedomieszkowaną matrycą oraz warstwą WP o grubości 0.11 μm . Struktura pobudzana była laserem He-Ne (350 nm).

Badane diody z nanokropkami, o grubościach warstw WP równych: 0.11 μm i 0.6 μm wykazały również obecność poziomów defektowych $H1$, $H2$ i $H3$ w widmach DLTS. Rys. 7.3.1.10 przedstawia porównanie widm DLTS ww. złączy. Sygnał DLTS był mierzony w zakresie temperatur od 20 do 300 K. Wszystkie złącza były wyjściowo spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem $V_R = -2$ V. Następnie pobudzone były impulsem

elektrycznym V_I o wartości 0.5 V. Częstotliwość repetycji impulsu V_I była równa 116 Hz, natomiast czas zapełniania poziomów pułapkowych $t_p = 100 \mu\text{s}$.

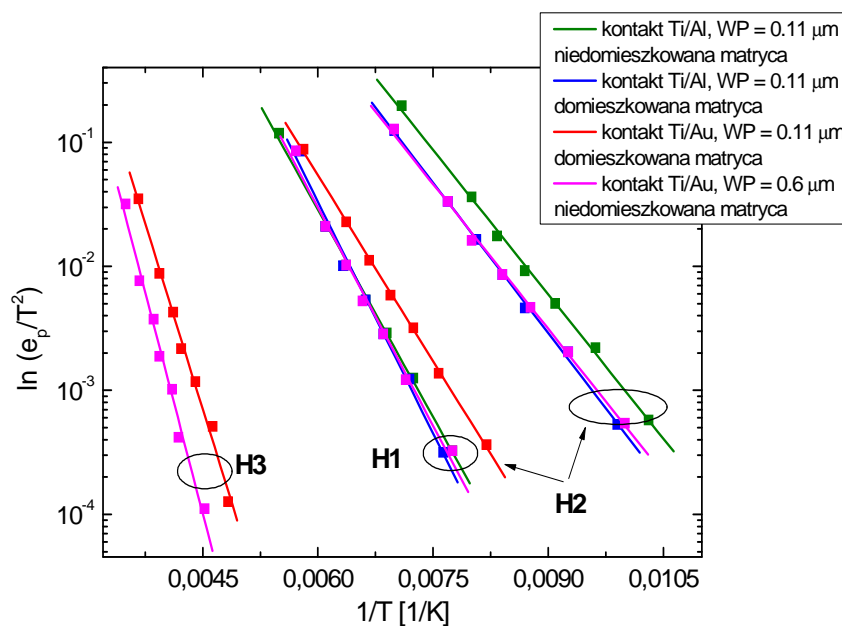


Rys. 7.3.1.10. Porównanie sygnałów DLTS próbek z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy WP oraz materiałem, z którego wykonano kontakty Schottky’ego.

Analizując widma DLTS przedstawione na Rys. 7.3.1.9 dla złączy z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy WP oraz materiałem kontaktu Schottky’ego, należy zaznaczyć, iż żadne z nich nie wykazuje sygnału DLTS poniżej 80 K. Porównując sygnały DLTS badanych próbek w odniesieniu do analizowanej wcześniej diody (czerwona krzywa) można zauważyć, że struktury z kontaktem Ti/Al (zielona i niebieska krzywa) oraz dioda o grubości warstwy WP = 0.6 μm (różowa krzywa) – wykazują wyraźną obecność pułapki *H1*. Z kolei defekt oznaczony jako *H3* nie jest wyraźnie widoczny w widmach DLTS próbek z kontaktem Ti/Al ze względu na szeroki sygnał w zakresie wyższych temperatur. Ponadto, nie wszystkie materiały dają silny sygnał *H2*, odnoszący się do kropek kwantowych lub defektów związanych z kropkami.

Porównując widma DLTS złączy z kropkami kwantowymi posiadającymi domieszkowane matryce ZnTe z matrycami niedomieszkowanymi (por. Rys. 7.3.1.9) można wywnioskować, że domieszkowanie strumieniem azotu o mocy 25W nie przyczynia się do wykreowania nowych defektów w strukturach.

Na Rys. 7.3.1.11 zaprezentowano wykresy Arrheniusa dla badanych złączy z kropkami kwantowymi, wykonane na podstawie pomiarów sygnału DLTS przy różnych częstotliwościach repetycji.



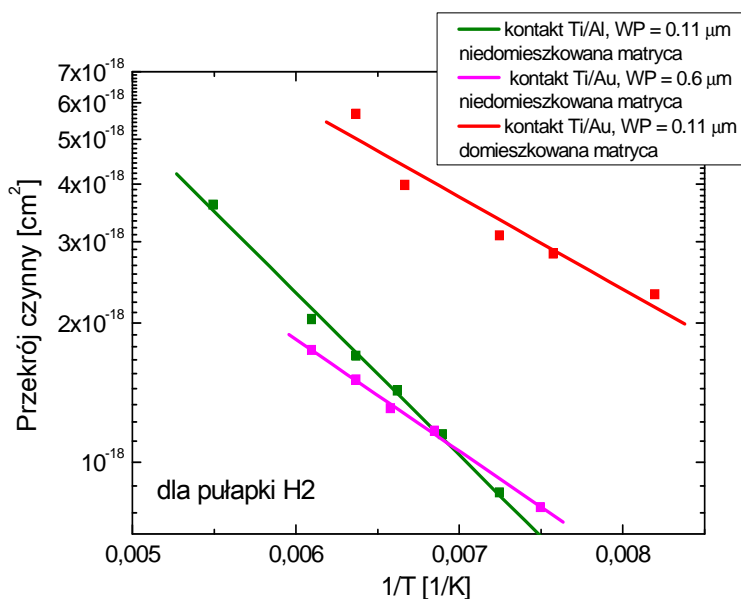
Rys. 7.3.1.11. Wykresy Arrheniusa otrzymane na podstawie pomiarów DLTS złączy z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy WP oraz materiałem kontaktu Schottky’ego. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie punktów eksperymentalnych funkcją liniową.

Wartości energii aktywacji nośników, jakie otrzymano z wykresów Arrheniusa, przedstawionych na Rys. 7.3.1.11 dla poszczególnych pułapek, obserwowanych w badanych złączach, są następujące:

$$\begin{aligned}
 E_{aH1} &\in (0.15 \div 0.16)eV \\
 E_{aH2} &\in (0.20 \div 0.25)eV \\
 E_{aH3} &\cong \in (0.4 \div 0.47)eV
 \end{aligned}$$

Rozbieżność w wartościach energii aktywacji poszczególnych pułapek, obecnych w analizowanych złączach z nanokropkami, mogą być spowodowane niejednorodnością kropek kwantowych. Należy podkreślić, że pomiary elektryczne dają efektywną odpowiedź mierzonego układu. Sygnał elektryczny zbierany jest z pewnego obszaru próbki, znajdującego się pod powierzchnią badanego kontaktu Schottky’ego. Zatem uzyskane wyniki należy traktować jako uśrednione, ponieważ przeprowadzone zostały na różnych zespołach samoorganizujących się kropek kwantowych CdTe.

Na Rys. 7.3.1.12 przedstawiono wykresy Arrheniusa temperaturowych zależności rzeczywistych przekrojów czynnych dla pułapek H2, występujących w sygnałach DLTS złączy z kropkami, różniącymi się grubością warstwy WP oraz materiałem kontaktu Schottky’ego.



Rys. 7.3.1.12. Wykresy Arrheniusa zależności $\sigma_p = f(1/T)$ dla poziomów H_2 , występujących w sygnałach DLTS badanych złączy z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy WP oraz materiałem kontaktu Schottky'ego. Rzeczywisty przekrój czynny spełnia zależność opisaną wzorem (4.6.5.5).

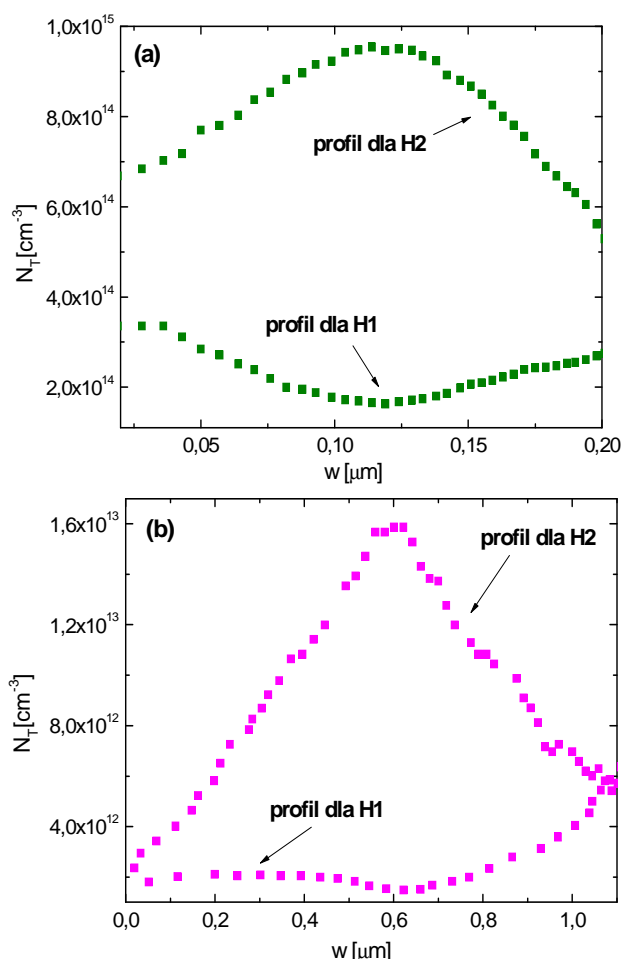
W Tabeli 7.3.1.1 zebrano wartości energii aktywacji E_a , bariery na pułapkowanie E_B i przekroje czynne σ_∞ odpowiadające $T \rightarrow \infty$ dla pułapki H_2 , dla której stwierdzono zależność przekroju czynnego od temperatury. W tabeli przedstawiono także wartości energii wiązania ΔE , obliczone z różnicy między energią aktywacji wyznaczoną z wykresu Arrheniusa (Rys. 7.3.1.10) i energią bariery: $\Delta E = E_a - E_B$.

Tabela 7.3.1.1. Wartości energii aktywacji E_a , bariery na pułapkowanie E_B , przekroje czynne σ_∞ i energie wiązania ΔE pułapki H_2 , dla której stwierdzono zależność rzeczywistego przekroju czynnego od temperatury.

Złącze	E_a	E_B z $\ln \sigma_{p,eff} = f(1/T)$	$\Delta E = E_a - E_B$	σ_∞
	[eV]	[eV]	[eV]	cm^2
kontakt Ti/Au, WP = 0.11 μm	0.20	0.04	0.16	$1 * 10^{-16}$
kontakt Ti/Al, WP = 0.11 μm	0.25	0.07	0.18	$1 * 10^{-16}$
kontakt Ti/Au, WP = 0.6 μm	0.23	0.05	0.18	$2 * 10^{-16}$

Jak wynika z Tabeli 7.3.1.1, wartości energii wiązania oraz przekrojów czynnych σ_∞ dla pułapki H_2 , obecnej we wszystkich złączach z kropkami kwantowymi, są zbliżone.

Rys. 7.3.1.13 przedstawia profile koncentracji pułapek H_1 oraz H_2 , dla diod z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy przykrywającej kropki oraz materiałem kontaktu Schottky'ego.



Rys. 7.3.1.13. Profil koncentracji pułapek *H1* oraz *H2*, obecnych w widmie DLTS złączy z kropkami kwantowymi: (a) – z kontaktem Ti/Al oraz grubością warstwy WP = 0.11 μm , (b) – z kontaktem Ti/Au oraz WP = 0.6 μm .

Analogicznie jak w przypadku analizowanej wcześniej diody Ti/Au z kropkami kwantowymi, profile koncentracji pułapek, przedstawione na Rys. 7.3.1.13, dla złączy, różniących się materiałem kontaktu Schottky’ego oraz grubością warstwy przykrywającej kropki świadczą o tym, iż koncentracja pułapki *H1* jest w obu przypadkach większa w obszarze warstwy WP oraz w warstwie ZnTe. Natomiast koncentracja pułapki *H2* jest największa w warstwie CdTe lub w pobliżu tej warstwy, tj. w obszarze $\sim 0.11 \mu\text{m}$ – dla złącza ZnTe-Ti/Al (Rys. 7.3.1.13a), oraz w obszarze $\sim 0.6 \mu\text{m}$ dla złącza ZnTe-Ti/Au (Rys. 7.3.1.13b).

- Podsumowanie pomiarów DLTS

Technika niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (DLTS) została zastosowana do zbadania właściwości elektrycznych oraz do wyznaczenia parametrów defektów dekorujących kropki kwantowe CdTe w złączach Schottky’ego na bazie ZnTe.

Przedmiotem szczegółowej analizy wyników pomiarów DLTS było złącze ZnTe-Ti/Au z kropkami kwantowymi, o grubości warstwy WP = 0.11 μm . Dioda referencyjna, bez kropek kwantowych, była również analizowana dla porównania. Ponadto, identyczną analizę pomiarów DLTS przeprowadzono w przypadku wszystkich złączy na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe różniących się materiałem kontaktu Schottky'ego, oraz grubościami warstw przykrywających kropki.

Podsumowując wyniki pomiarów DLTS badanych złączy Schottky'ego na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe można wysunąć następujące wnioski:

1) Profil głębokościowy dla pułapki *H1* o energii aktywacji równej ~ 0.15 eV, obecnej w widmach DLTS zarówno próbek z nanokropkami jak i struktury referencyjnej, wskazuje na to, że jest ona związana z defektami w ZnTe. Defekt o takich parametrach jest powszechnie obserwowany w ZnTe i jest związany z wakansem cynkowym [138-140, 158].

2) Pułapka *H3* o energii aktywacji $0.4 \div 0.47$ eV, która jest obecna w widmach DLTS próbki referencyjnej oraz złącza ZnTe-Ti/Au z kropkami kwantowymi, o grubościach warstwy WP 0.1 μm i 0.6 μm - jest również defektem występującym w warstwie ZnTe, ponieważ:

- profil głębokościowy próbki referencyjnej, odnoszący się do tej pułapki, wskazuje na to, iż jej koncentracja rośnie w głąb złącza ZnTe-Ti/Au

- profile głębokościowe diod z kropkami kwantowymi pokazują, że koncentracja tej pułapki jest większa w obszarze warstwy ZnTe oraz warstwy przykrywającej nanokropki.

Pułapka *H3* jest związana z defektami rozciągniętymi, występującymi w materiale ZnTe, bądź na interfejsie metal-ZnTe lub ZnTe-ZnTe, ponieważ charakteryzuje się liniową zależnością amplitudy sygnału DLTS w funkcji szerokości impulsu zapełniającego poziomy pułapkowe [158].

3) Poziom *H2*, obecny w złączach z kropkami kwantowymi, może być związany bezpośrednio z kropkami kwantowymi CdTe lub może również pochodzić od defektów usytuowanych blisko warstwy kropek. Dowodem na to są:

- profile koncentracji pułapki *H2*, wskazujące na to, iż poziom ten leży w warstwie CdTe lub w pobliżu tej warstwy

- termicznie aktywowane przekroje czynne na pułapkowanie dla poziomu *H2* – które są cechą charakterystyczną dla defektów silnie oddziałujących z otaczającą je siecią. Takie zachowanie mogą wykazywać zarówno dyskretne stany związane w nanokropkach jak i defekty dekorujące kropki kwantowe.

- gęstość powierzchniowa kropek kwantowych, wyznaczona na podstawie pomiarów DLTS sygnału $H2$, jest zgodna z wynikami, uzyskanymi za pomocą mikroskopu AFM. Ten wynik przemawia za tym, że możliwość przypisania sygnału $H2$ bezpośredniej emisji dziur z poziomów kropek do bariery ZnTe jest bardzo prawdopodobna.

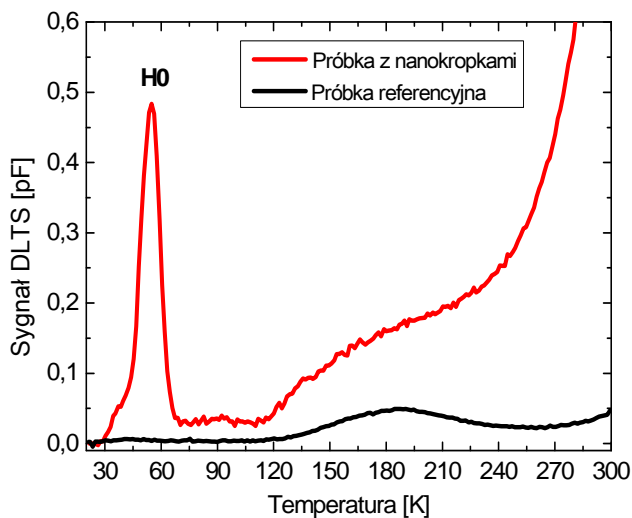
Należy jeszcze raz podkreślić, że obecność kropek kwantowych CdTe w strukturach półprzewodnikowych na bazie ZnTe przyczynia się do wykreowania nowych defektów w kryształach ($H2$), jak również powoduje wzrost koncentracji defektów występujących w warstwie ZnTe ($H1$ i $H3$). Wzrost koncentracji pułapek w strukturach z kropkami kwantowymi może być wynikiem dużych naprężeń na interfejsie CdTe-ZnTe, które są przypuszczalnie większe od naprężeń na interfejsie ZnTe-ZnTe w próbce referencyjnej. Pułapki $H2$ oraz $H3$, obecne w strukturach z kropkami kwantowymi na bazie CdTe/ZnTe, mogą być traktowane jako centra rekombinacji niepromienistej, które powodują spadek wydajności luminescencji w tych materiałach [158].

7.3.2. Aktywność elektryczna kropek kwantowych CdTe/ZnTe

Poprzedni podrozdział poświęcony był analizie aktywności elektrycznej defektów towarzyszących kropkom kwantowym CdTe/ZnTe. Obecność takich defektów wykazały wszystkie złącza z nanokropkami, co potwierdziły pomiary DLTS omawiane we wcześniejszym podrozdziale. W niniejszym paragrafie zostaną omówione wyniki pomiarów DLTS złączy Schottky'ego z kropkami, o grubości warstwy WP = 0.3 μm , które wykazały aktywność elektryczną kropek kwantowych CdTe/ZnTe. Szczegółowa analiza otrzymanych rezultatów dla tych struktur będzie przeprowadzona na przykładzie diody ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe z serii złączy Schottky'ego z kontaktami Ti/Au. Odpowiadająca jej struktura referencyjna o takich samych parametrach materiałowych będzie również analizowana dla porównania.

Rys. 7.3.2.1 prezentuje porównanie widm DLTS wybranej próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej z kontaktami Schottky'ego Ti/Au. Badane złącza posiadają taką samą grubość warstwy przykrywającej nanokropki, tj. 0.3 μm . Sygnał DLTS był mierzony w zakresie temperatur od 20 do 300 K. Obydwa złącza były wyjściowo spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem $V_R = -3.5$ V – dioda z nanokropkami, a próbka referencyjna napięciem $V_R = -2.5$ V. Następnie pobudzone były impulsem elektrycznym $V_I = 0$ V, o szerokości $t_p = 100$ μs . Częstotliwość repetycji impulsu V_I była równa 20 Hz. Warunki polaryzacyjne dla złącza z nanokropkami zostały dobrane tak, aby móc pobudzać obszar, w którym znajdują się kropki kwantowe. W tym

celu skorzystano z zakresu napięć, w którym występuje charakterystyczne „plateau” na krzywych $C-V$, zmierzonych dla tej próbki (por. Rys. 7.2.2.1).

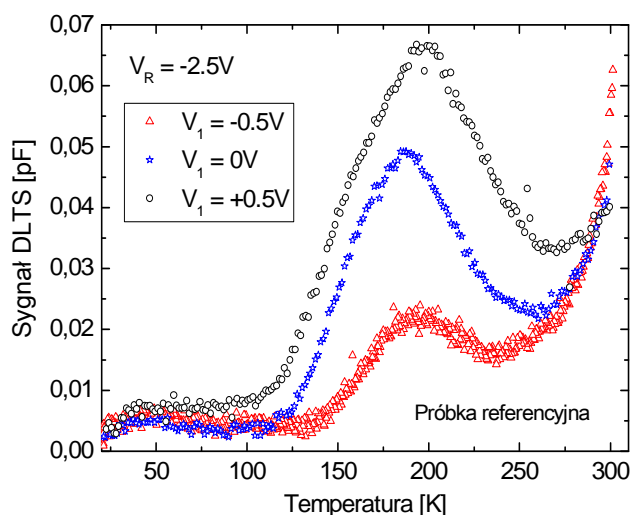


Rys. 7.3.2.1. Porównanie widm DLTS próbki z kropkami kwantowymi oraz struktury referencyjnej z kontaktami Schottky’ego Ti/Au, o grubości warstwy WP = 0.3 μm [47, 196].

W widmie DLTS próbki z kropkami kwantowymi, przedstawionym na Rys. 7.3.2.1, przy ~ 55 K widoczny jest niskotemperaturowy pik $H0$, którego nie obserwuje się w sygnale DLTS próbki referencyjnej, ani w sygnałach DLTS wcześniej analizowanych złączy. Ponadto, widma DLTS obydwu struktur wykazują obecność szerokiego maksimum w zakresie temperatur od 120 do 240 K. Aby zbadać jego pochodzenie wykonano pomiary sygnału DLTS próbki referencyjnej dla różnych wartości impulsów napięciowych V_I , zapełniających poziomy pułapkowe. Wyniki tych pomiarów prezentuje Rys. 7.3.2.2. Czas trwania impulsów V_I wynosił 100 μs , wartość napięcia polaryzującego badane złącze była równa -2.5 V, częstotliwość repetycji $f_r = 50$ Hz.

Analizując widma DLTS, przedstawione na Rys. 7.3.2.2 można zauważyć, że amplituda sygnału DLTS rośnie wraz ze wzrostem impulsu napięciowego w kierunku zaporowym, tj. w kierunku napięć ujemnych. To oznacza, że defekty odpowiedzialne za ten sygnał są czułe na zmiany pola elektrycznego. Zależność położenia pików od natężenia pola elektrycznego nie wskazuje na efekt Poole’a-Frenkla. Maksimum przesuwa się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem pola. Tymczasem zgodnie ze wzorem (4.6.6.3) powinno się przesuwać w stronę niższych temperatur. Przesuwanie się położenia pików w stronę wyższych temperatur ze wzrostem pola elektrycznego i rosnącym wkładem do sygnału od warstwy bliskiej powierzchni świadczy raczej o tym, że to stany powierzchniowe na interfejsie ZnTe-metal są odpowiedzialne za to maksimum. Szerokość

połówkowa sygnału jest stosunkowo duża, co jest dodatkowym argumentem za tym, iż pochodzi on od kontinuum poziomów energetycznych, występujących na styku ZnTe-metal. Również szerokie maksimum, pojawiające się w widmie DLTS próbki z nanokropkami w zakresie wyższych temperatur, może być sygnałem zarówno od stanów powierzchniowych obecnych na interfejsie ZnTe-metal lub od defektów rozciągniętych, powstałych na skutek naprężeń towarzyszących formowaniu się kropek kwantowych [47].



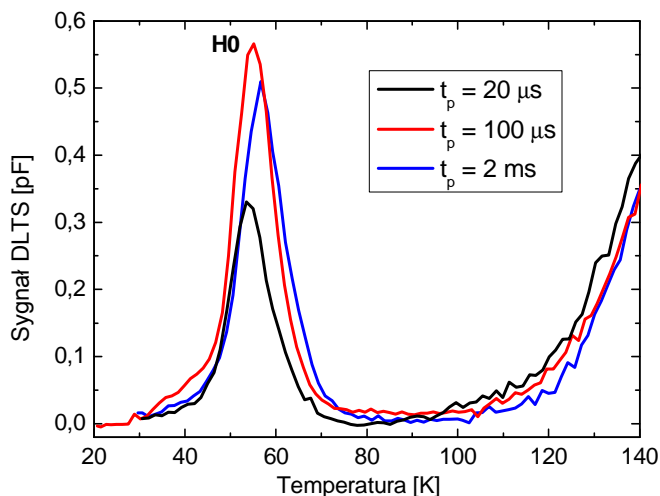
Rys. 7.3.2.2. Widma DLTS próbki referencyjnej, zmierzone dla różnych wartości impulsów napięciowych V_1 , zapewniających poziomy pułpki [47].

Obecność niskotemperaturowego piku $H0$ może być związana bezpośrednio z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe, ponieważ występuje on wyłącznie w widmie DLTS złącza z nanokropkami (Rys. 7.3.2.1). Na Rys. 7.3.2.3 zaprezentowano wyniki pomiarów amplitudy sygnału DLTS $H0$ w funkcji czasu zapełniania poziomów dziurowych. Złącze spolaryzowane było napięciem $V_R = -2.5$ V, wartość impulsu elektrycznego zapełniającego poziomy, $V_1 = 0$ V, zaś częstotliwość repetycji impulsu V_1 była równa 20 Hz.

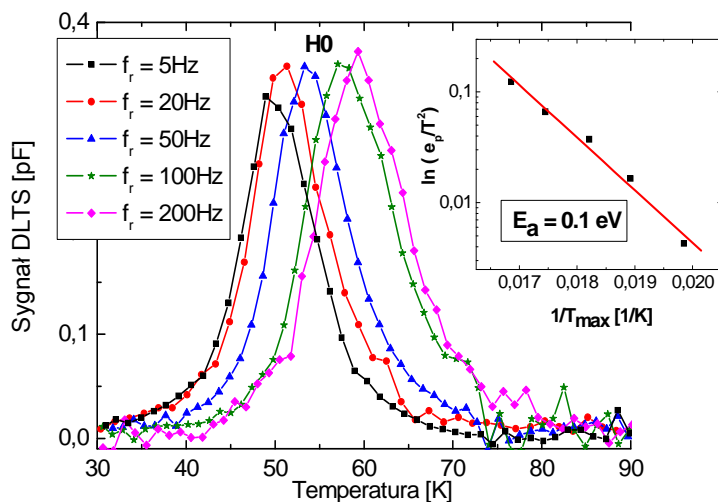
Z Rys. 7.3.2.3 wynika, iż amplituda sygnału DLTS złącza z nanokropkami nasycy się przy szerokości impulsu napięciowego równej 100 μ s, co wskazuje na całkowite zapełnienie poziomów dziurowych defektów/kropek odpowiedzialnych za sygnał $H0$.

Aby wyznaczyć energię aktywacji termicznej głębokich poziomów defektowych odpowiedzialnych za pik $H0$, wykonano szereg pomiarów sygnału DLTS dla różnych częstotliwości repetycji (f_r). Wyniki tych pomiarów prezentuje Rys. 7.3.2.4. Złącze spolaryzowane było napięciem $V_R = -2$ V, wartość impulsu elektrycznego zapełniającego poziomy w kropkach była równa 0 V, a jego szerokość wynosiła 100 μ s. Należy podkreślić, że szerokość impulsu pobudzającego badaną strukturę (100 μ s) została dobrana

intencjonalnie, aby spełniony został warunek całkowitego zapełnienia wszystkich poziomów defektowych.



Rys. 7.3.2.3. Widma DLTS próbki z nanokropkami, zmierzone w funkcji czasu zapełniania poziomów dziurowych HO.

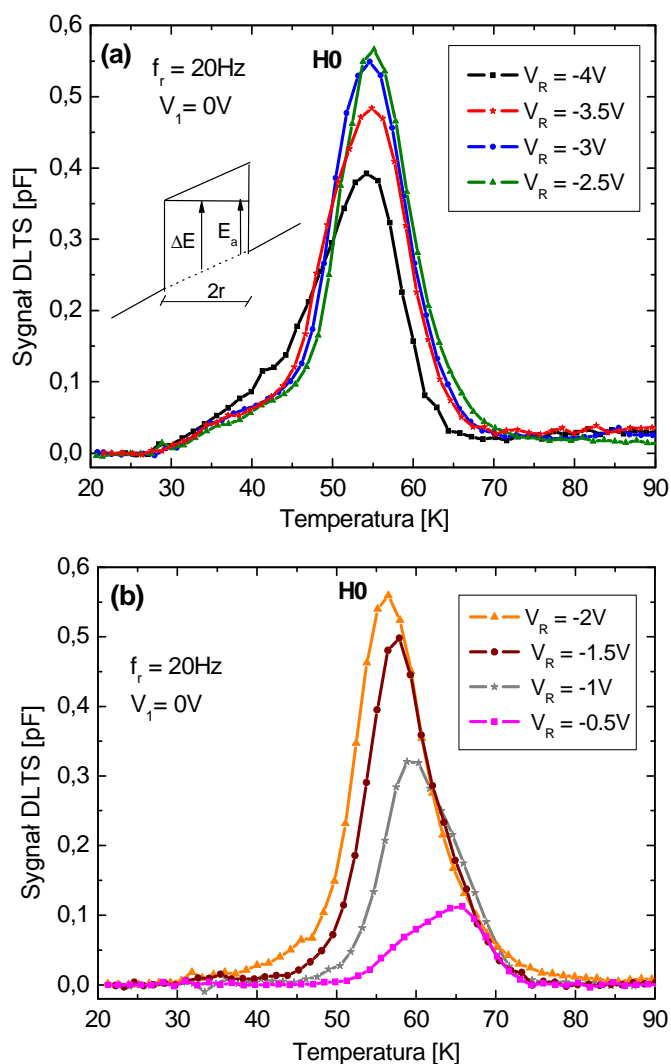


Rys. 7.3.2.3. Widma DLTS próbki z kropkami kwantowymi, zmierzone dla różnych częstotliwości repetycji (główny plan), oraz wykres Arrheniusa, otrzymany na podstawie tych pomiarów (we wstawce) [47, 196].

Maksyma sygnału DLTS struktury z kropkami kwantowymi, przedstawione na Rys. 7.3.2.3, przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości repetycji. Na podstawie tych pomiarów wykonano wykres Arrheniusa, z którego wyznaczono energię termicznej aktywacji oraz efektywny przekrój czynny na wychwytywanie nośników. Obliczone wartości są następujące: $E_a = 0.1 eV$ oraz $\sigma_{p,eff} = 7.2 \times 10^{-15} cm^2$. Otrzymana wartość energii aktywacji może odnosić się do emisji termicznej dziur

z dyskretnych poziomów w kropkach do pasma walencyjnego ZnTe lub z poziomów defektowych dekorujących kropki kwantowe do pasma walencyjnego ZnTe.

Aby dokładniej poznać naturę poziomów dziurowych odpowiedzialnych za obecność niskotemperaturowego piku, pojawiającego się w widmie DLTS diody z kropkami kwantowymi, przeprowadzono pomiary sygnału DLTS dla różnych napięć V_R polaryzujących złącze w kierunku zaporowym. Rys. 7.3.2.4 prezentuje rezultaty tych pomiarów. Impuls V_I był równy zeru.



Rys. 7.3.2.4. Widma DLTS próbki z kropkami kwantowymi, zmierzone dla różnych napięć V_R polaryzujących złącze: (a) dla V_R od -4 V do -2.5 V co 0.5 V, (b) – dla V_R od -2 V do -0.5 V co 0.5 V [47].

Poprzez zmianę napięcia polaryzującego złącze można próbować jego obszar zubożony. Dla badanego złącza odległość warstwy CdTe od powierzchni złącza wynosi $0.3\ \mu\text{m}$ zaś szerokość jego obszaru zubożonego przy polaryzacji zerowej jest równa $\sim 0.2\ \mu\text{m}$. Oznacza to, że kropki wyjściowo znajdują się poza obszarem ładunku

przestrzennego. Wobec tego polaryzując diodę w kierunku zaporowym coraz większym napięciem V_R zwiększamy szerokość obszaru zubożonego, co sprawia, że docieramy do warstwy kropek kwantowych, powodując kolejno ich zapełnianie i opróżnianie.

Analizując widma DLTS próbki z kropkami kwantowymi, przedstawione na Rys. 7.3.2.4 można zauważyć, iż położenie piku HO zmienia się wraz ze zmianą napięcia polaryzującego złącze w kierunku zaporowym. Ponadto, zmianie ulega również amplituda sygnału. Dla napięć V_R od -0.5 do $-2V$ amplituda sygnału rośnie, następnie osiąga maksimum przy $V_R = -2.5 V$, poczym znowu maleje przy dalszym wzroście napięcia polaryzacji do $-4 V$. Wzrost oraz spadek amplitudy sygnału DLTS jest skorelowany ze zmianami pojemności badanego złącza (por. Rys. 7.2.2.1). Wobec tego, gdy amplituda sygnału rośnie, to oznacza, że próbkowany jest obszar nanokropek. Spadek amplitudy świadczy o tym, że obszar kropek pozostaje już poza oknem pomiarowym. Ponieważ zmiany w sygnale DLTS są skorelowane ze zmianami pojemności badanego złącza na charakterystykach $C-V$, stąd można przypuszczać, iż niskotemperaturowy pik o energii aktywacji $0.1 eV$, jest związany z emisją dziur z dyskretnych poziomów w kropkach kwantowych do pasma walencyjnego ZnTe [47].

Przesunięcie maksimum HO w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem napięcia polaryzacji można wytłumaczyć obniżaniem się bariery potencjału studni dla dziur, na skutek wpływu pola elektrycznego (F) na szybkość emisji termicznej nośników. Jest to tzw. efekt Poole'a-Frenkla, który opisano szerzej w podrozdziale 4.6.4. Efekt Poole'a-Frenkla powoduje, że energia aktywacji nośników maleje na skutek oddziałującego pola elektrycznego (por. rysunek na tle wykresu 7.3.2.4a). Wobec tego wartość energii ΔE związanej z emisją dziur ze studni w kropce kwantowej do pasma walencyjnego ZnTe przy zerowym polu elektrycznym zależy od zmierzonej energii aktywacji E_a oraz od natężenia pola elektrycznego F zgodnie ze wzorem (por. wzór (4.6.6.2)):

$$\Delta E = E_a + eFr, \quad (7.3.2.1)$$

gdzie $2r$ jest szerokością studni w kropce kwantowej. Zatem, natężenie pola elektrycznego F można obliczyć ze wzoru:

$$F = \frac{eN_A(w - x_{QD})}{\epsilon_0 \epsilon_S}, \quad (7.3.2.2)$$

gdzie: w – szerokość obszaru zubożonego złącza, x_{QD} – odległość warstwy kropek kwantowych od powierzchni złącza (odpowiadająca grubości warstwy przykrywającej

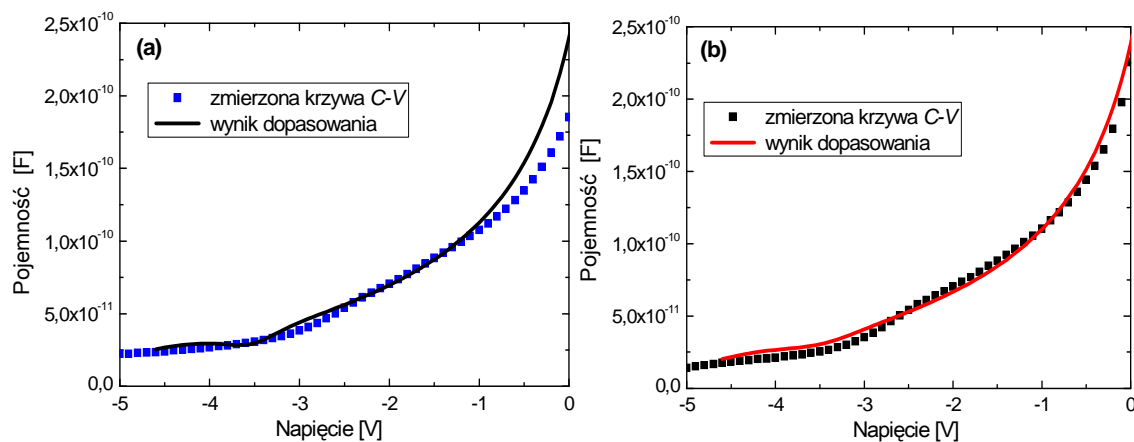
kropki). Przyjmijmy, że $E_a = 0.1$ eV, która została wyznaczona z wykresu Arrheniusa (Rys. 7.3.2.3) przy $V_R = -2$ V, jest poziomem odniesienia. Szerokość obszaru zubożonego przy tej polaryzacji złącza $w(V_R = -2V) \cong 0.5 \mu\text{m}$. Podstawiając tę wartość do równania (7.3.2.2), uwzględniając $N_{CV} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_s(\text{ZnTe}) \approx 9$ oraz $x_{QD} = 0.3 \mu\text{m}$, otrzymuje się wartość natężenia pola $F = 3.7 \times 10^4 \text{ V/cm}$. Po podstawieniu tej wartości F do równania (7.3.2.1) otrzymujemy wartość energii aktywacji bez pola elektrycznego $\Delta E = 0.12$ eV, przy założeniu, że szerokość studni w kropce kwantowej $2r = 10$ nm (co odpowiada rozmiarom kropek [157]) [47].

Model diagramu pasmowego dla supersieci ZnTe/CdTe/ZnTe I-rodzaju (por. Rys. 5.2.2.1a, podrozdział 5.2.2) pokazuje, że studnia potencjału dla elektronów jest głębsza w porównaniu ze studnią potencjału dla dziur. Poprzez analogię do supersieci I-rodzaju spodziewane jest, że model pasmowy w przypadku kropek kwantowych, wykonanych na bazie tych samych związków, będzie indentychny. W związku z tym, odległości między poszczególnymi stanami dziurowymi w nanokropkach CdTe/ZnTe są dużo mniejsze niż odległości między stanami elektronowymi. Stąd trudno jest określić, czy otrzymana z pomiarów DLTS energia aktywacji odpowiada energii aktywacji stanu podstawowego czy wzbudzonego dziurowego w kropkach kwantowych. Z drugiej strony można przypuszczać, że głębokość studni jest niewielka i raczej nie należy się spodziewać, że możliwe jest powstanie związanych stanów wyższych aniżeli stan podstawowy.

W celu potwierdzenia założenia, że pik HO o energii aktywacji 0.1 eV jest związany z kropkami, wykonano dopasowania do charakterystyk C - V , zmierzonych dla tej próbki (patrz podrozdział 7.2.2, Rys. 7.2.2.1), na podstawie których wyznaczono energię wiązania dziur w kropkach kwantowych. Do modelowania zmierzonych charakterystyk C - V wykorzystano procedurę, opartą na rozwiązaniu równań Poissona dla różnych wartości napięć polaryzujących próbkę w kierunku zaporowym [102, 197]. To pozwoliło wyznaczyć zmianę ładunku przestrzennego ΔQ w strukturze na jednostkę powierzchni.

Następnie pojemność próbki liczona była jako pochodna $C = \frac{dQ}{dV}$. Parametrami użytymi do dopasowania krzywych C - V były: koncentracja kropek kwantowych na jednostkę powierzchni (N_{QD}), odległość warstwy CdTe od powierzchni złącza ZnTe-metal (x_{QD}), potencjał wbudowany złącza (V_{bi}), koncentracja zjonizowanych domieszek (N_{CV}) oraz energia wiązania dziur (ΔE). Najlepsze dopasowania do krzywych C - V uzyskano przy założeniu, że: $N_{QD} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $x_{QD} = 0.25 \mu\text{m}$, $V_{bi} = 0.6$ V, $N_{CV} = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz

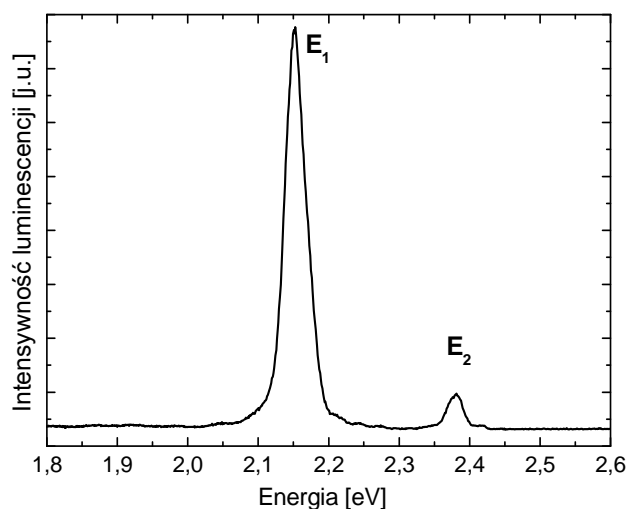
$\Delta E = (0.12 \pm 0.03)eV$. Rys. 7.3.2.5 przedstawia przykładowe rezultaty tych dopasowań, które wykonano dla krzywych $C-V$ zmierzonych w temperaturach 180 i 240 K.



Rys. 7.3.2.5. Krzywe $C-V$, zmierzone w temperaturach (a) 180 K i 240 K (b) dla próbki z kropkami kwantowymi. Linie ciągłe na wykresach są wynikiem symulacji, opartych na modelu równań Poissona [47].

Porównując wartości energii wiązania dziur (ΔE) w kropkach kwantowych, otrzymanych na podstawie pomiarów DLTS oraz symulacji krzywych $C-V$ za pomocą równań Poissona, można zauważyć, że są one do siebie zbliżone. Zatem można uznać, iż energia wiązania dziur w kropkach kwantowych systemu CdTe/ZnTe wynosi ~ 0.12 eV.

Na podstawie wyników pomiarów DLTS oraz fotoluminescencji dla analizowanej próbki, można wyznaczyć energię wiązania elektronów w kropkach kwantowych. Widmo fotoluminescencji tej próbki przedstawia Rys. 7.3.2.6. Należy zauważyć, że linia emisyjna E_I , związana z kropkami CdTe/ZnTe, jest przesunięta względem tej samej linii na widmie PL dla próbki o identycznej strukturze (por. Rys. 6.1.2.1 dla próbki o liczbie warstw CdTe równej 3ML oraz grubości warstwy WP = 0.3 μm). Przyczyna tego przesunięcia tkwi najprawdopodobniej w mocy lasera, którym pobudzano daną próbkę. W analizowanym przypadku była to dioda laserująca o długości fali równej 405 nm i mocy 5 mW, natomiast źródłem pobudzania próbki, której widmo PL przedstawia Rys. 6.1.2.1, był laser He-Cd o długości fali 350 nm i mocy 20 mW. Jak pokazano w pracy [144], dotyczącej podobnych struktur, wraz ze wzrostem mocy pobudzania rośnie energia przejść optycznych, co manifestuje się przesunięciem linii emisyjnej związanej z kropkami na widmach PL w stronę fal krótszych, co uzasadnia przesunięcie linii E_I w przypadku przedstawionym na Rys. 7.3.2.6.



Rys. 7.3.2.6. Widmo fotoluminescencji badanej próbki z kropkami kwantowymi CdTe/ZnTe, zmierzone w $T = 10$ K. Struktura pobudzana była diodą laserującą o długości fali równej 405 nm, oraz mocy 5 mW.

Biorąc pod uwagę wartość energii, związanej z rekombinacją ekscytonów w kropkach, wyznaczonej na podstawie pomiarów fotoluminescencji analizowanej próbki która jest równa ~ 2.15 eV w $T = 10$ K (patrz Rys. 7.3.2.6), oraz uwzględniając przerwę energetyczną ZnTe w tej samej temperaturze $E_g = 2.37$ eV – oszacowano wartość energii wiązania elektronów w pasmie przewodnictwa na ok. 0.10 eV dla badanej struktury. Należy przypuszczać, iż w tym przypadku jest to energia stanu wzbudzonego, gdyż studnia w pasmie przewodnictwa jest głębsza niż studnia w pasmie walencyjnym.

Podsumowując, niniejszy podrozdział dotyczył analizy wyników pomiarów DLTS złączy Schottky’ego z kropkami kwantowymi, o grubości warstwy WP = 0.3 μm , które wykazały aktywność elektryczną kropek kwantowych CdTe/ZnTe. Szczegółowa analiza otrzymanych rezultatów przeprowadzona została na przykładzie diody ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe z serii złączy Schottky’ego z kontaktami Ti/Au. Odpowiadająca jej struktura referencyjna o takich samych parametrach materiałowych była również analizowana dla porównania. Pomiar DLTS ww. struktury z kropkami kwantowymi wykazały obecność niskotemperaturowego maksimum przy ~ 55 K, którego nie zaobserwowano w tym samym zakresie temperatur w przypadku struktur z nanokropkami o grubości przykrywającej kropki równej 0.11 μm i 0.6 μm . Obecność niskotemperaturowego piku powiązano z bezpośrednią emisją dziur z dyskretnych poziomów związanych w kropkach kwantowych do pasma walencyjnego matrycy ZnTe.

Badania mechanizmów emisji elektronów z nanokropek w przypadku systemu InAs/GaAs pokazały, iż jest to proces czystej emisji tunelowej nośników lub emisji tunelowej z udziałem fononów [1, 123]. Jednakże w przypadku dziur, proces tunelowania

jest tłumiony, ponieważ posiadają one dużo większą masę efektywną w porównaniu z masą efektywną elektronów. Dlatego można stwierdzić, że otrzymana energia (0.12 eV) jest związana z termicznie aktywowaną emisją dziur z dyskretnych poziomów związanych w kropkach kwantowych do pasma walencyjnego ZnTe, jak pokazuje Rys. 7.3.2.4a. Ponadto uzyskany wynik można traktować, jako energię wiązania dziur w pasmie walencyjnym kropek kwantowych systemu CdTe/ZnTe, co potwierdziły symulacje charakterystyk *C-V*. Biorąc pod uwagę otrzymaną wartość energii wiązania dziur równą 0.12 eV, oraz wyniki pomiarów widm fotoluminescencji dla tej próbki, oszacowano wartość energii wiązania elektronów w pasmie przewodnictwa nanokropek, która wynosi 0.10 eV w przypadku badanej struktury.

8. Podsumowanie i wnioski końcowe

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest charakteryzacja tzw. band-offsetu heterointerfejsu kropek kwantowych CdTe wbudowanych w matrycę ZnTe typu *p*. Aby zrealizować cel pracy, metodą MBE wyhodowano na podłożu GaAs warstwy p^+ -ZnTe a następnie struktury z nanokropkami kwantowymi ZnTe/CdTe/ZnTe. Wytworzone zostały struktury różniące się ilością monowarstw CdTe, grubością warstwy przykrywającej kropki oraz materiałem kontaktu Schottky'ego. Do realizacji postawionych zadań wykorzystano szeroki wachlarz technik eksperymentalnych, m.in: mikroskopię sił atomowych (AFM), technikę mikro-Ramana i fotoluminescencji, oraz spektroskopię głębokich poziomów DLTS.

Mikroskopia sił atomowych została zastosowana w celu wstępnej charakteryzacji morfologii wyhodowanych struktur. W obrazie topografii powierzchni przykładowej próbki z przykrytymi kropkami kwantowymi, pojawiły się charakterystyczne nanoobiekty, których nie zaobserwowano w przypadku próbki referencyjnej, bez kropek. Nanoobiekty utożsamiono z kropkami kwantowymi. Na podstawie pomiarów AFM oszacowano ich gęstość powierzchniową na ok. 10^{10}cm^{-2} .

Pomiary widm fotoluminescencji również potwierdziły obecność nanokropek we wszystkich badanych strukturach CdTe/ZnTe. Na widmach fotoluminescencji badanych próbek zaobserwowano szeroką linię emisyjną, którą przypisano rekombinacji ekscytonów w kropkach kwantowych. Tym samym dowiedziono, że heterointerfejs kropki kwantowe CdTe - matryca ZnTe tworzy strukturę pasmową I-rodzaju. Na podstawie pomiarów widm fotoluminescencji próbek z nanokropkami wyznaczono energie aktywacji ekscytonów w kropkach. Otrzymano wartość energii aktywacji rzędu 20 meV niezależnie od ilości monowarstw CdTe czy grubości warstwy przykrywającej kropki. Ponadto, pomiary widm fotoluminescencji dowiodły, że:

- mechanizmy rekombinacji promienistej ekscytonów w kropkach kwantowych są stymulowane redystrybucją nośników pomiędzy nanokropkami o różnych rozmiarach

- zakres emitowanego światła przez kropki kwantowe zależy od ich rozmiarów, jak również od grubości warstwy przykrywającej nanokropki. W pierwszym przypadku zaobserwowano, że zwiększenie rozmiarów nanokropek (grubości warstwy CdTe) powoduje przesunięcie energii przejść optycznych w kropkach w kierunku podczerwieni. Natomiast widma PL struktur o grubszej warstwie przykrywającej nanokropki wykazały „blue-shift”, czyli przesunięcie linii emisyjnej, związanej z kropkami w stronę wyższych

energii, które spowodowane jest naprężeniami w strukturze, co potwierdziły wyniki pomiarów widm ramanowskich tych samych próbek.

Technika mikro-Ramana została zastosowana do charakteryzacji właściwości strukturalnych wyhodowanych próbek oraz do zbadania naprężeń w warstwie kropek kwantowych. Wyniki pomiarów ramanowskich dowiodły, że w warstwie kropek kwantowych CdTe obecne są naprężenia ściskające, których wielkość zależy od grubości warstwy CdTe oraz grubości warstwy przykrywającej nanokropki. Naprężenia na heterointerfejsie kropki kwantowe CdTe - matryca ZnTe są odpowiedzialne za transformację heterostruktury z II-rodzaju na I-rodzaj. Analiza naprężeń, wyznaczonych dla próbek z kropkami kwantowymi, różniącymi się grubością warstwy CdTe, wykazała, że większą grubość warstwy nanokropek charakteryzuje mniejsze naprężenie. Otrzymany wynik pozostaje w zgodzie z przewidywaniami pracy [18]. Natomiast w przypadku struktur o większej grubości warstwy przykrywającej kropki, otrzymano większe wartości naprężenia w warstwie kropek, co jest w zgodzie z rezultatami pomiarów fotoluminescencyjnych, dotyczących tych samych struktur. Ponadto pomiary ramanowskie wykazały, że oddziaływanie lasera ma destrukcyjny wpływ na powierzchnię badanych próbek, powodując w niej wgłębienia, które są wynikiem ablacji materiału na skutek oświetlania przez laser powierzchni badanych próbek. Stopień degradacji materiału zależy od czasu ekspozycji lasera oraz jego mocy. Na podstawie pomiarów linii ramanowskich Stokesa i anty-Stokesa w funkcji mocy lasera oszacowano maksymalną lokalną temperaturę powierzchni badanych próbek oświetlonej przez laser. Udowodniono, że im większa moc wiązki laserowej, tym większa temperatura lokalnie oświetlonej powierzchni próbek, i tym większe skupisko telluru na powierzchni badanych próbek.

Aby umożliwić przeprowadzenie pomiarów elektrycznych struktur na bazie CdTe/ZnTe wykonane zostały kontakty Schottky'ego do badanych próbek. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych złączy Schottky'ego potwierdziły dobrą jakość wykonanych kontaktów oraz zagwarantowały możliwość przeprowadzenia innych pomiarów elektrycznych. Z drugiej strony pomiary $I-V$ wykazały, że badane złącza charakteryzuje duża wartość współczynnika idealności, co uzasadniono tym, że prąd nadmiarowy może być wynikiem procesów generacji-rekombinacji nośników w obszarze warstwy ładunku przestrzennego, lub procesów tunelowania nośników przez barierę potencjału złącza, a także pułapowania nośników przez stany powierzchniowe na interfejsie metal-ZnTe. Wysokość bariery potencjału, wyznaczona z pomiarów $I-V$, wskazuje również na obecność stanów powierzchniowych w badanych złączach, ponieważ jej wartość nie zależy od metalu użytego na kontakt Schottky'ego.

Szczegółowej analizie właściwości elektrycznych badanych złączy dokonano za pomocą techniki pojemnościowo-napięciowej $C-V$ oraz spektroskopii głębokich poziomów DLTS dla struktur, różniących się materiałem kontaktu Schottky'ego, oraz grubością warstw przykrywających kropki (WP). Badania, przeprowadzone techniką $C-V$ potwierdziły również, że w złączach z nanokropkami obecne są kropki kwantowe, ponieważ krzywe $C-V$ manifestowały charakterystyczne „plateau”, które informuje o ładunku zgromadzonym na dyskretnych stanach nanokropek. Ponadto, profile koncentracji swobodnych nośników w strukturze, wyznaczone na podstawie pomiarów $C-V$, wykazały obecność warstwy kropek kwantowych w badanych strukturach w miejscu, w którym zaplanowany był ich wzrost.

Metoda DLTS została zastosowana do wyznaczenia energii wiązania dziur w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe, jak również parametrów elektrycznych defektów związanych z kropkami. Pomiar DLTS próbek z kropkami kwantowymi o grubości warstwy przykrywającej kropki 0.11 i 0.6 μm , wykazały obecność sygnałów, związanych z pułapkami dziurowymi, oznaczonymi jako $H1$, $H2$ i $H3$. W przypadku struktury referencyjnej tylko sygnał $H3$ był wyraźnie widoczny. Niskotemperaturowy pik $H1$ pojawiał się również, aczkolwiek ze względu na jego małą amplitudę, analizowany był jedynie sygnał $H3$. Z pomiarów DLTS wyznaczono energie aktywacji termicznej, przekroje czynne na pułpkowanie, profile głębokościowe oraz koncentracje pułapek dziurowych, których sygnały obserwowano w widmach DLTS badanych próbek. Na podstawie analizy wyznaczonych parametrów oraz profili głębokościowych pułapek ustalono, że:

- pułapka $H1$ o energii aktywacji 0.15 eV, rejestrowana na widmach DLTS próbek z kropkami kwantowymi i struktury referencyjnej, jest najprawdopodobniej związana z powszechnie obserwowanym w ZnTe wakansom cynkowym

- pułapka $H3$ o energii aktywacji $0.4 \div 0.47$ eV, która jest obserwowana na widmach DLTS próbki referencyjnej oraz w złączach z kropkami kwantowymi, jest defektem rozciągniętym, występującym w warstwie ZnTe, bądź na interfejsie metal-ZnTe lub interfejsie ZnTe-ZnTe (dla próbek referencyjnych) bądź ZnTe-CdTe (dla próbek z kropkami)

- pułapka $H2$ o energii wiązania dziur $0.16 \div 0.18$ eV, która występuje tylko w złączach z nanokropkami, może być związana bezpośrednio z kropkami kwantowymi CdTe bądź też może pochodzić od innych defektów punktowych, usytuowanych blisko warstwy kropek.

Pomiar DLTS złączy zawierających trzy warstwy atomowe CdTe, o grubości warstwy przykrywającej kropki 0.3 μm wykazały aktywność elektryczną kropek kwantowych

CdTe/ZnTe. Szczegółowa analiza otrzymanych rezultatów przeprowadzona została na przykładzie diody ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe z serii złączy Schottky'ego z kontaktami Ti/Au. Na widmach DLTS ww. struktury z kropkami kwantowymi zaobserwowano niskotemperaturowe maksimum, oznaczone jako $H0$, którego nie zawierały widma DLTS dla pozostałych struktur z nanokropkami. Obecność pików $H0$ powiązано z bezpośrednią emisją dziur z dyskretnych poziomów związanych w kropkach kwantowych do pasma walencyjnego matrycy ZnTe. Na tej podstawie wyznaczono energię wiązania dziur w pasmie walencyjnym kropek kwantowych systemu CdTe/ZnTe, która wynosi 0.12 eV. Otrzymany wynik potwierdziły symulacje charakterystyk $C-V$, wykonane dla tej próbki. Korzystając z pomiarów widm fotoluminescencji, wykonanych dla ww. struktury, oszacowano wartość energii wiązania elektronów w pasmie przewodnictwa nanokropek, która wynosi 0.1 eV.

Oprócz sygnałów DLTS, pochodzących od pułapek dziurowych, zaobserwowano również szerokie maksima, pojawiające się w widmach DLTS próbek z nanokropkami o grubości warstwy WP równej 0.3 μm oraz odpowiadających im struktur referencyjnych. Stwierdzono, że szeroki sygnał DLTS może pochodzić zarówno od stanów powierzchniowych obecnych na interfejsie ZnTe-metal lub od defektów rozciągniętych, powstałych na skutek naprężeń towarzyszących formowaniu się kropek kwantowych. Dodatkowym argumentem, przemawiającym za stanami powierzchniowymi, są wyniki uzyskane z pomiarów $I-V$ badanych złączy.

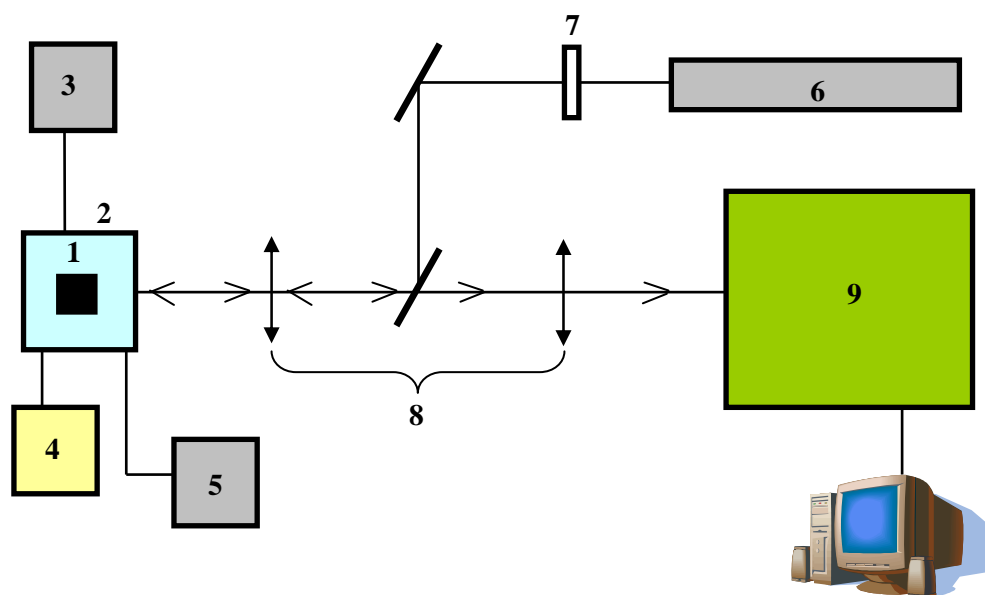
Wyniki pomiarów DLTS dowiodły, że obecność kropek kwantowych CdTe w strukturach półprzewodnikowych na bazie ZnTe przyczynia się do wykreowania nowych defektów w kryształach, jak również powoduje wzrost koncentracji defektów występujących w warstwie ZnTe. Wzrost koncentracji pułapek w strukturach z kropkami kwantowymi może być wynikiem dużych naprężeń na interfejsie CdTe-ZnTe, które są przypuszczalnie większe od naprężeń na interfejsie ZnTe-ZnTe w próbce referencyjnej. Przede wszystkim jednak zidentyfikowano defekty bezpośrednio związane z kropkami kwantowymi co pozwoliło na wyznaczenie energii stanów dziurowych w nanokropkach CdTe w odniesieniu do pasma walencyjnego matrycy ZnTe. Znając energię wiązania dla dziur w kropkach kwantowych określono energię wiązania dla elektronów w odniesieniu do pasma przewodnictwa ZnTe.

Przedstawione powyżej podsumowanie dowodzi, że założony cel rozprawy został w pełni osiągnięty. Dzięki zastosowaniu komplementarych technik pomiarowych, dokonano charakteryzacji band-offsetu heterointerfejsu kropek kwantowych CdTe wbudowanych w matrycę ZnTe typu p . Stwierdzono, że heterointerfejs kropki kwantowe

CdTe - matryca ZnTe tworzy strukturę pasmową I-rodzaju. Transformacja heterostruktury z II-rodzaju na I-rodzaj wynika z naprężeń ściskających na heterointerfejsie. Ponadto naprężenia są odpowiedzialne za wykreowanie nowych defektów i wzrost koncentracji defektów występujących w warstwie ZnTe. Wreszcie dla odpowiednio zaprojektowanej struktury określono energię wiązania dziur i elektronów na dyskretnych stanach w nanokropkach.

Dodatek A – Układ do pomiarów widm fotoluminescencji

Pomiary przeprowadzono w układzie do badań temperaturowych luminescencji w laboratorium optycznym ON 4.1, w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Układ pomiarowy składał się z: kompresora, pompy turbomolekularnej, kriostatu Leybold RD 580, kontrolera temperatury LTC 60, zestawu soczewek skupiających, światłowodowego monochromatora Horiba Jobin-Yvon FHR 1000B z detektorem CCD, lasera He-Cd HCCL-15UM firmy Plasma oraz komputera sterującego. Schemat układu przedstawiono na Rys. 1A.

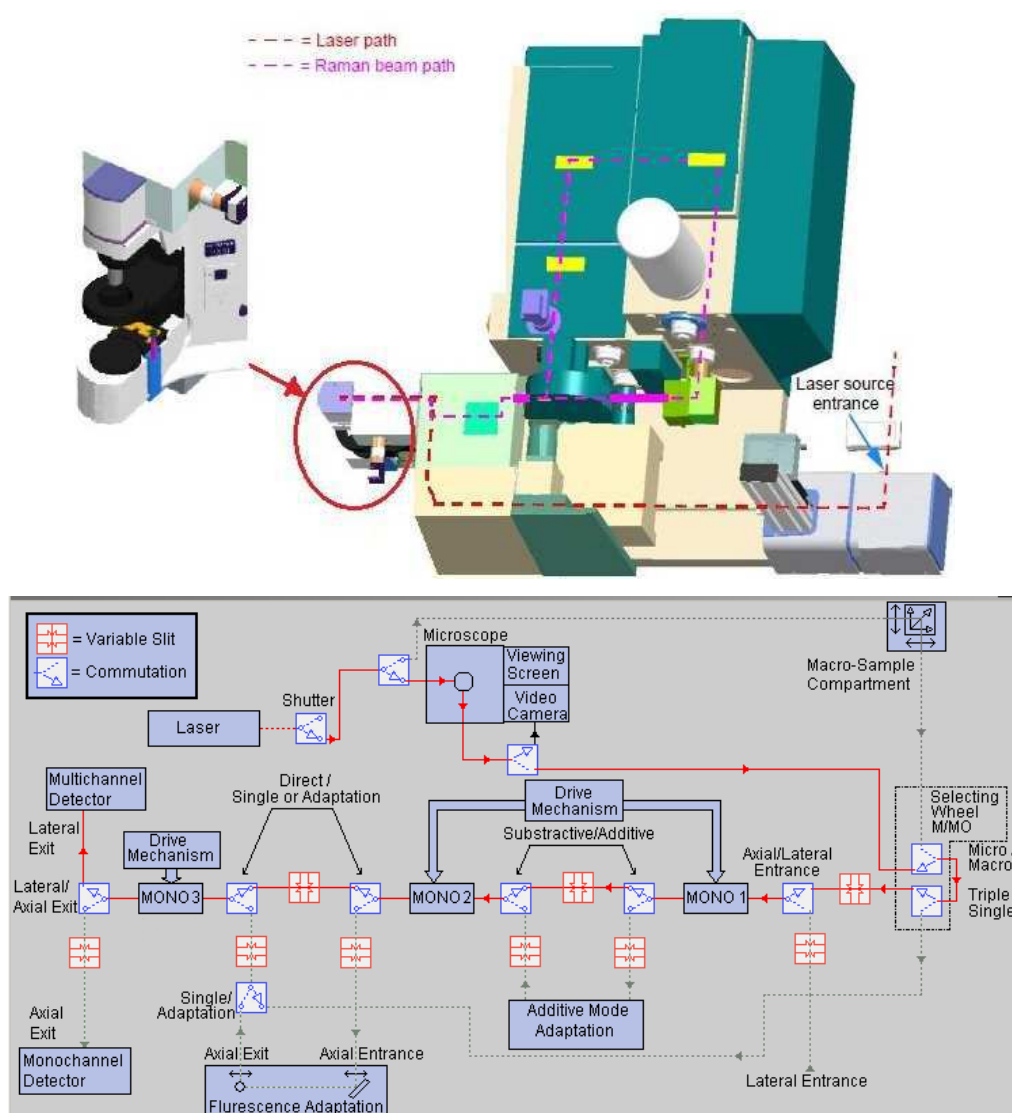


Rys. 1A. Schemat układu do pomiarów widm fotoluminescencji: **1** – próbka, **2** – kriostat, **3** – pompa turbomolekularna, **4** – chłodziarka helowa, **5** – kontroler temperatury, **6** – laser, **7** – diafragma, **8** – zestaw zwierciadeł i soczewek skupiających, **9** – monochromator z detektorem CCD.

Pomiary widm fotoluminescencji wykonywano w zakresie temperatur od 10-200 K, pobudzając próbki laserem He-Cd o długości fali 350 nm (~3.5 eV). Niepożądane długości fal świetlnych, m.in. pochodzące od lasera, były wycięte za pomocą diafragmy – przesłony z filtrem.

Dodatek B – Układ do pomiarów widm Ramana

Pomiary widm mikro-Ramana badanych struktur wykonywano przy użyciu nowoczesnej aparatury jaką stanowił zintegrowany system do pomiarów ramanowskich T64000 firmy Horiba Jobin Yvon, znajdujący się na wyposażeniu Laboratorium Technologii Kwantowych w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. System ten daje możliwości pomiarów widm Ramana w dwóch trybach pomiarowych: w trybie z pojedynczym monochromatorem oraz z potrójnym monochromatorem. Do pomiarów widm ramanowskich w ramach niniejszej pracy, wykorzystano tryb pomiarowy z potrójnym monochromatorem. Rys. 1B przedstawia schemat wykorzystywanego układu pomiarowego.

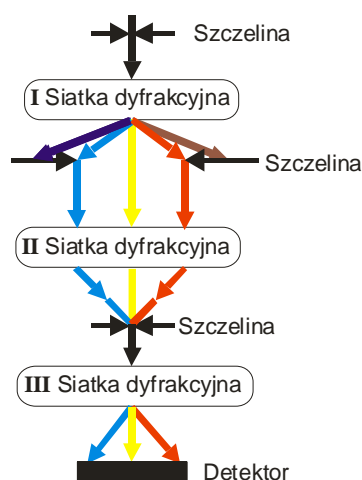


Rys. 1B. Schemat układu do pomiarów widm mikro-Ramana w trybie z potrójnym monochromatorem: czerwonym kolorem oznaczono drogę wiązki laserowej, różowym –

drogę wiązki ramanowskiej. Pod spodem zamieszczono szczegółowy schemat układu, wykazując jego poszczególne elementy [198].

Badane próbki były pobudzane laserem Ar^{2+} , którego linia miała długość fali równą 514.5 nm. Wiązka laserowa miała średnicę ok. 2 μm dzięki zastosowaniu odpowiedniego obiektywu mikroskopowego. Dlatego można powiedzieć, że korzystano z techniki mikro-Ramana, ponieważ pobudzano bardzo mały obszar powierzchni próbki.

W trybie pomiarowym z potrójnym monochromatorem wiązka światła poddawana analizie widmowej przechodzi przez układ trzech siatek dyfrakcyjnych, jak pokazuje Rys. 2B.



Rys. 2B. Schemat drogi optycznej wiązki ramanowskiej przechodzącej przez układ trzech siatek dyfrakcyjnych.

Wiązka ramanowska, poddawana analizie widmowej, przechodzi przez szczelinę pierwszego monochromatora, na której rozszczepia się, a następnie przechodzi do drugiego monochromatora. W układzie drugiego monochromatora przechodzi przez szczelinę o bardzo dużej szerokości. Ta szczelina działa jak filtr, ponieważ odcina niepożądane długości fal świetlnych – w tym przypadku pochodzących od lasera. W ten sposób wyselekcjonowane widmo pada na drugą siatkę dyfrakcyjną, która składa rozszczepione widmo w światło polichromatyczne. Następnie światło polichromatyczne przechodzi przez wąską szczelinę trzeciego monochromatora, której szerokość jest taka sama jak w przypadku pierwszej szczeliny wejściowej, aby zachować taką samą rozdzielczość spektralną. Dalej wiązka przechodzi przez trzecią siatkę dyfrakcyjną, na której ponownie rozszczepia się i na końcu pada na detektor, który rejestruje widmo. Detektorem w tym przypadku jest krzemowa kamera CCD, chłodzona ciekłym azotem.

Widma Ramana były mierzone w temperaturze pokojowej, w funkcji czasu ekspozycji lasera oraz przy różnych mocach lasera oświetlającego powierzchnię badanych próbek.

Dodatek C – Układy do pomiarów charakterystyk I - V oraz C - V

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I - V) oraz pojemnościowo-napięciowych (C - V) wykonywano w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Poniżej przedstawiono krótki opis układów do pomiarów I - V i C - V .

Pomiary charakterystyk I - V zostały wykonane w temperaturze pokojowej, przy użyciu miernika prądowo-napięciowego Keithley 2601A. Miernik Keithley działa jak źródło napięciowe, które dostarcza napięcie zewnętrzne, zapewniając w ten sposób odpowiednią polaryzację badanego złącza, a mierzy natężenie prądu odpowiadające poszczególnym wartościom napięć. Z kolei w pomiarach C - V źródłem napięcia przemiennego był mostek pojemności Boonton 7200, który zapewnił odpowiednią polaryzację złącza oraz odczyt zmierzonych pojemności. Częstotliwość sygnału przemiennego była równa 1 MHz. Pomiary charakterystyk C - V wykonywane były w zakresie temperatur od 20 do 300 K.

kondensatora (kompensatora pojemności). Oprócz tego istotne jest aby znacząco ograniczyć wpływ szumów na mierzony sygnał DLTS. Dlatego też, pomiary kinetyk pojemności odbywają się kilkakrotnie, po czym są uśredniane.

Sekwencyjne impulsy elektryczne polaryzujące próbkę generowane są za pomocą karty pomiarowej National Instruments PCI-6251 umieszczonej w jednostce stacjonarnej komputera pomiarowego. Generowane impulsy napięciowe przekazywane są na badaną próbkę za pomocą specjalnego interfejsu SCB-68 do karty NI.

Pomiary sygnału DLTS wykonywane są w szerokim zakresie temperaturowym od 20 do 350 K. Praca całego układu pomiarowego sterowana jest przez komputer, który zbiera dane pomiarowe i przetwarza je na postać cyfrową.

Komunikacja pomiędzy poszczególnymi przyrządami pomiarowymi a komputerem jest zapewniona przez odpowiednie okablowanie sprzętu. Mostek pojemności oraz kontroler temperatury są połączone z komputerem za pomocą interfejsów GPIB, które umożliwiają współpracę tych urządzeń z komputerem (por. Rys. 1D).

Dodatek E – Dorobek naukowy autorki

Wykaz prac, w których opublikowano część wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej:

1. E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Nowakowski, Z. Gumienny, A. Suchocki and G. Karczewski, Electro-optical characterization of Ti/Au-ZnTe Schottky diodes with CdTe quantum dots, **Mat. Chem. Phys.** **134**, 821-828 (2012).

2. E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Dyba, Z. Gumienny, L. Dobaczewski and G. Karczewski, Deep level transient spectroscopy of hole traps related to CdTe self-assembled quantum dots embedded in ZnTe matrix, **J. Nanosci. Nanotechnol.** **11**, 6830-6836 (2011).

3. E. Placzek-Popko, J. Szatkowski, E. Zielony, Z. Gumienny, L. Dobaczewski, G. Karczewski, Capacitance-voltage studies of Ti/p-ZnTe Schottky barrier structures containing CdTe quantum dots, **Acta Phys. Pol. A** **119**, nr 5 s. 621-623 (2011).

4. E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Dyba, Z. Gumienny, L. Dobaczewski, G. Karczewski, Deep level transient spectroscopy of hole traps related to CdTe self-assembled quantum dots embedded in ZnTe matrix, **AIP Conference Proceedings, ICPS, Seoul (2010)**, Volume: **1399**, DOI: 10.1063/1.3666409 Published: 2011.

5. E. Zielony, E. Placzek-Popko, Z. Gumienny, J. Trzmiel, G. Karczewski and M. Guziewicz, Hole Traps in ZnTe with CdTe Quantum Dots, **Acta Phys. Pol. A** **116**, nr 5 s. 885-887 (2009).

6. E. Placzek-Popko, E. Zielony, J. Trzmiel, J. Szatkowski, Z. Gumienny, T. Wojtowicz, G. Karczewski, P. Kruszewski, L. Dobaczewski, Capacitance spectroscopy of CdTe self-assembled quantum dots embedded in ZnTe matrix, **Physica B** **404**, 5173-5176 (2009).

Pozostałe prace:

7. T. Wiktorczyk; P. Biegański; E. Zielony, Preparation and optical characterization of e-beam deposited cerium oxide films, **Opt. Mater.** (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.027>

8. E. Zielony, E. Placzek-Popko, A. Roznicka, Z. Gumienny, J. Szatkowski, P. Dyba, W. Pacuski, C. Kruse, D. Hommel, M. Guziewicz, Deep levels induced by CdTe/ZnTe quantum dots, **Acta Phys. Pol. A** **119**, nr 5 s. 630-632 (2011).

9. P. Dyba, E. Placzek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny, S. Grzanka, R. Czarniecki, T. Suski, Deep levels in GaN pn junctions studied by Deep Level Transient Spectroscopy and Laplace Transform Deep-Level Spectroscopy, **Acta Phys. Pol. A** **119**, nr 5 s. 669-671 (2011).

10. E. Placzek-Popko, J. Trzmiel, E. Zielony, S. Grzanka, R. Czarniecki, T. Suski, Deep level transient spectroscopy signatures of majority traps in GaN p-n diodes grown by

metal-organic vapor-phase epitaxy technique on GaN substrates, **Physica B** **404**, 4889-4891 (2009).

11. P. Dyba, E. Placzek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny and J. Szatkowski, *Electrical Characterization of Defects in Schottky Au–CdTe:Ga Diodes*, **Acta Phys. Pol. A** **116**, nr 5 s. 944-946 (2009).

12. J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, E. Zielony and Z. Gumienny, *On the Frequency Domain Relaxation Processes in Gallium Doped CdTe and Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te*, **Acta Phys. Pol. A** **116**, nr 5 s. 956-958 (2009).

13. E. Placzek-Popko, J. Trzmiel, Z. Gumienny, E. Wojtyna, J. Szatkowski, *Impedance Spectroscopy of Au-CdTe:Ga Schottky Contacts*, **Acta Phys. Pol. A** **114**, nr 5 s. 1279-1283 (2008).

14. J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, K. Weron, J. Szatkowski and E. Wojtyna, *Non-Exponential Photoionization of the DX Centers in Gallium Doped CdTe and Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te*, **Acta Phys. Pol. A** **114**, nr 5 s. 1417-1420 (2008).

Udział w konferencjach naukowych w latach 2008 - 2011:

W roku 2008:

1) konferencja XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Ustroń-Jaszowiec – 2 prezentacje plakatowe:

- *Impedance spectroscopy of Au-CdTe:Ga Schottky contacts*, E. Placzek-Popko, J. Trzmiel, E. Wojtyna, Z. Gumienny, J. Szatkowski.

- *Non-exponential photoionization of the DX centers in gallium doped CdTe and Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te*, J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, K. Weron, J. Szatkowski, E. Wojtyna.

W roku 2009:

1) konferencja XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Krynica Zdrój – 3 prezentacje plakatowe:

- *Valence band offset In CdTe/ZnTe self-organized quantum dots measured by deep level transient spectroscopy*, E. Zielony, E. Placzek-Popko, Z. Gumienny, J. Trzmiel, G. Karczewski and M. Guzewicz.

- *Electrical characterization of Schottky Au-CdTe:Ga diodes*, P. Dyba, E. Placzek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny and J. Szatkowski.

- *On the frequency domain relaxation processes in Gallium doped CdTe and Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te*, J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, E. Zielony and Z. Gumienny.

2) konferencja ICDS-25, St. Petersburg – 3 prezentacje plakatowe:

- *Capacitance spectroscopy of CdTe self-assembled quantum dots embedded in ZnTe matrix*, E. Placzek-Popko, E. Zielony, J. Trzmiel, J. Szatkowski, Z. Gumienny, T. Wojtowicz, G. Karczewski, P. Kruszewski, L. Dobaczewski.

- *Deep level transient spectroscopy signatures of majority traps in GaN p-n diodes grown by metal-organic vapor epitaxy technique on GaN substrates*, E. Placzek-Popko, J. Trzmiel, E. Zielony, S. Grzanka, R. Czarnecki, T. Suski.

- *On the stretched-exponential decay kinetics of the ionized DX centers in gallium doped Cd_{1-x}Mn_xTe*, J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, A. Nowak, K. Weron, Z. Gumienny, E. Zielony.

W roku 2010:

1) konferencja XXXIX International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Krynica Zdrój – 3 prezentacje plakatowe:

- *Deep level induced by CdTe/ZnTe quantum dots*, E. Zielony, E. Placzek-Popko, A. Roznicka, Z. Gumienny, J. Szatkowski, P. Dyba, W. Pacuski, C Kruse, D. Hommel, M. Guziewicz.

- *Capacitance-voltage studies of Ti/p-ZnTe Schottky barrier structures containing CdTe quantum dots*, E. Placzek-Popko, J. Szatkowski, E. Zielony, Z. Gumienny, L. Dobaczewski, G. Karczewski.

- *Deep levels in GaN p-n junctions studied by Deep Level Transient Spectroscopy and Laplace Transform Deep-Level Spectroscopy*, P. Dyba, E. Placzek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny, S. Grzanka, R. Czrnecki, T. Suski.

2) konferencja ICPS-30, Seul – 1 prezentacja plakatowa - *Deep level transient spectroscopy of hole traps related to CdTe self-assembled quantum dots embedded in ZnTe matrix*, E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Dyba, Z. Gumienny, L. Dobaczewski and G. Karczewski.

W roku 2011:

1) konferencja "Technologie kwantowe 2011", Warszawa – 2 prezentacje plakatowe:

- *Spektroskopia ramanowska półprzewodnikowych struktur na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe*, E. Zielony, E. Popko, Z. Gumienny, P. Dyba, A. Henrykowski, J. Jacak.

- *Schemat układu pomiarowego do spektroskopii ramanowskiej system T64000*, P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, Z. Gumienny, E. Zielony.

2) konferencja „40th International School on the Physics of Semiconducting Compounds”, Krynica Zdrój – 4 prezentacje plakatowe:

- *Electro-optical characterization of Ti/Au-ZnTe Schottky diodes with CdTe quantum dots*, E. Zielony, E. Popko, Z. Gumienny, G. Karczewski.

- *Raman spectroscopy of CdTe/ZnTe quantum dots*, E. Zielony, E. Popko, Z. Gumienny, P. Kamyczek, A. Henrykowski, J. Jacak, G. Karczewski.

- *Deep defects in ZnO/GaN heterostructure analyzed by the admittance spectroscopy*, T. A. Krajewski, P. Stallinga, E. Zielony, P. Kruszewski, K. Gościński, Ł. Wachnicki, S. Figge, D. Hommel, E. Guziewicz, M. Godlewski.

- *Admittance spectroscopy in GaN p-n junction*, P. Kamyczek, E. Popko, Z. Gumienny, E. Zielony, S. Grzanka, R. Czrnecki, T. Suski.

W roku 2012:

1) konferencja EMRS 2012 - Spring Meeting, Strasbourg – 6 prezentacji plakatowych:

- *Impedance spectroscopy of ZnTe-Ti/Al Schottky contacts with CdTe quantum dots*, E. Zielony, E. Placzek-Popko, J. Trzmiel, G. Karczewski.

- *The growth and micro-Raman characterization of GaN nanorods*, P. Kamyczek, Z. R. Zytkeiwicz, E. Placzek-Popko, E. Zielony, M. Sobanska, A. Reszka, K. Klosek.

- *Multiply charged defect in GaN*, P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, E. Zielony, S. Grzanka, R. Czrnecki, T. Suski.

- *Admittance spectroscopy in GaN p-n junction*, P. Kamyczek, E. Popko, Z. Gumienny, E. Zielony, S. Grzanka, R. Czrnecki, T. Suski

- *Characterization of deep-level defects in dilute GaAsN epitaxial layers grown by APMOVPE*, Ł. Gelczuk, M. Dąbrowska-Szata, P. Dyba, E. Zielony, E. Popko, B. Ściana, D. Pucicki, D. Radziejewicz, M. Tłaczała

- *Studies of deep-level defects in InGaAsN grown by APMOVPE for solar cell applications*, Ł. Gelczuk, M. Dąbrowska-Szata, E. Zielony, P. Dyba, E. Placzek-Popko, B. Ściana, D. Pucicki, D. Radziejewicz, M. Tłaczała

2) konferencja „XII Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe SemPiSC”, Szklarska Poręba – 1 prezentacja plakatowa - *Raman spectroscopy of CdTe/ZnTe quantum dot structures*, Eunika Zielony, Ewa Płaczek-Popko, Paulina Kamyczek, Artur Henrykowski, Grzegorz Karczewski.

Udział w projektach badawczych:

Projekt badawczy N N202 0911 33, "Aktywność elektryczna półprzewodnikowych nanokropek kwantowych", finansowany przez MNiSW (2007-2010), wykonawca.

Uzyskane stypendia (granty):

1. Dwukrotne uzyskanie stypendium naukowego w ramach projektu Program Operacyjny Kapitał Ludzki („Rozwój Potencjału dydaktyczno-naukowego Młodej Kadry Akademickiej Politechniki Wrocławskiej”):

- IV edycja konkursów na stypendia naukowe przyznane na okres od 01.04 do 30.09, 2011 r.

- V edycja konkursów na stypendia naukowe przyznane na okres od 01.10.2011 do 31.03.2012 r.

2. Uzyskanie stypendium wyjazdowego w ramach konkursu na staż naukowo-dydaktyczny z projektu Program Operacyjny Kapitał Ludzki („Rozwój Potencjału dydaktyczno-naukowego Młodej Kadry Akademickiej Politechniki Wrocławskiej”). Staż obejmował 2 miesiące pobytu w IF PAN w Warszawie (17.01. – 16.03 2011 r).

3. Zwiększone stypendium doktoranckie z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych; stypendium przyznane na okres od 01.01 do 30.09, 2012 r.

Doświadczenia naukowe zdobyte w Polsce i za granicą w ciągu studiów doktoranckich (2008 – 2012):

1. Staż krajowy: w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego, IF PAN Warszawa

- od 28.09 do 02.10, 2009 r

- od 01.02 do 05.02, 2010 r

- od 17.01 do 16.03, 2011 r (w ramach projektu „Rozwój Potencjału dydaktyczno-naukowego Młodej Kadry Akademickiej Politechniki Wrocławskiej”)

2. Staż zagraniczny: Politechnika w Dreźnie, od 22.11 do 19.12, 2010 r.

Bibliografia

- [1] C. M. A. Kapteyn, *Carrier emission and electronic properties of self-organized semiconductor quantum dots*, Mensch & Buch Verlag, Berlin, 2001.
- [2] D. Grutzmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Muller, Y. Ekinci, H. H. Solak, H. Sigg, R. Lechner, E. Wintersberger, S. Birner, V. Holy, and G. Bauer, *Nano Lett.* **7**, 3150 (2007).
- [3] [3] F. Tinjod, B. Gilles, S. Moehl, K. Kheng, and H. Mariette, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4340 (2003).
- [4] A. T. Nguyen, *Investigation of Electronic Structure and Optical Properties of II–VI Self-Assembled Quantum Dots*, Thesis, University of Cincinnati (2006).
- [5] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvire, and H. Mariette, *J. Appl. Phys.* **91**, 4936 (2002).
- [6] S. Mackowski, L. M. Smith, H. E. Jackson, W. Heiss, J. Kossut, and G. Karczewski, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 254 (2003).
- [7] T. A. Nguyen, S. Mackowski, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. Wrobel, K. Fronc, G. Karczewski, J. Kossut, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, and W. Heiss, *Phys. Rev. B* **70**, 125306 (2004).
- [8] L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, T. Charvolin, L. S. Dang, A. Wasiela, and H. Mariette, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 742 (2000).
- [9] Yi Yang, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, X. W. Fan, B. S. Li, Y. M. Lu, Y., C. Liu, and Y. N. Liu, *J. Cryst. Growth* **233**, 785–790 (2001).
- [10] J. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2920 (2002).
- [11] R. Arians, A. Gust, T. Kümmell, C. Kruse, S. Zaitsev, G. Bacher, and D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173506 (2008).
- [12] M. Klude, T. Passow, R. Kröger, and D. Hommel, *Electr. Lett.* **37**, 1119 (2001).
- [13] A. Continenza, S. Massidda, *Phys. Rev. B*, **50** 11949 (1994).
- [14] T. M. Duc, C. Hsu, J. P. Faurie, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1127 (1987).
- [15] B. Späth, J. Fritsche, F. Säuberlich, A. Klein, W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **480-481**, 204 (2005).
- [16] C. Trager-Cowan, P. J. Parbrook, B. Henderson, and K. P. O’Donnel, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 536 (1992).
- [17] V. V. Zaitsev, V. S. Bagaev, and E. E. Onishchenko, *Phys. Solid State* **41**, 647 (1999).
- [18] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3011 (1999).
- [19] Xuanzhi Wu, *Solar Energy* **77**, 803 (2004).
- [20] C. Ferekides and J. Britt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **35**, 255 (1994).
- [21] M. Ohmori and Y. Iwase, *Mat. Sci. Eng.: B* **16**, 283 (1993).
- [22] K. Sato, T. Asahi, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, O. Oda, Y. Yamada, and T. Taguchi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **180**, 267 (2000).
- [23] H. Bellakhder, A. Outzourhit, E. L. Ameziane, *Thin Solid Films* **382**, 30 (2001).
- [24] H. Mariette, L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, B. Gilles, K. Kheng, and J. L. Rouviere, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 227–233 (2002).
- [25] H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1329 (1998).
- [26] C. Kruse, W. Pacuski, T. Jakubczyk, J. Kobak, J. A. Gaj, K. Frank, M. Schowalter, A. Rosenauer, M. Florian, F. Jahnke, and D. Hommel, *Nanotechnology* **22**, 285204 (2011).

- [27] M. S. Jang, S. H. Oh, H. S. Lee, J. C. Choi, T. W. Kim, D. C. Choo, D. U. Lee, and H. L. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 993 (2002).
- [28] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, New York, 1999.
- [29] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley, New York, 1981.
- [30] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2006.
- [31] Ewa Płaczek-Popko, *Spektroskopia defektów metastabilnych. Centra DX w Cd_{1-x}Mn_xTe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
- [32] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, *Electronics* **38**, 8 (1965).
- [33] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 593 (1974).
- [34] R. Dingle, W. Wiegmann, and C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [35] P. M. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 635 (1982).
- [36] M. A. Reed, R. T. Bate, K. Bradshaw, W. M. Duncan, W. M. Frensley, J. W. Lee, and H. D. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 385 (1986).
- [37] J. Cibert, P. M. Petroff, G. J. Dolan, S. J. Pearton, A. C. Gossard, and J. H. English, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1275 (1986).
- [38] H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Panish, and S. N. G. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 413 (1987).
- [39] K. Kash, A. Scherer, J. M. Worlock, H. G. Craighead, and M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1043 (1986).
- [40] P. Harrison, *Quantum wells, wires and dots*, 2nd edition, Wiley, England, 2005.
- [41] L. Jacak, P. Hawrylak and A. Wójs, *Quantum Dots*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- [42] F. Hatami et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 656 (1995).
- [43] P. Schittenhelm, M. Gail, J. Brunner, J. F. Nutz, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1292 (1995).
- [44] M. Hayne, R. Provoost, M. K. Zundel, Y. M. Manz, K. Eberl, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. B* **62**, 10324 (2000).
- [45] E. Ribeiro, R. L. Maltez, W. Jr. Carvalho, D. Ugarte, and G. Medeiros-Ribeiro, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2953 (2002).
- [46] Z. Xu and P. M. Petroff, *J. Appl. Phys.* **69**, 6564 (1991).
- [47] E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Dyba, Z. Gumienny, L. Dobaczewski, and G. Karczewski, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 6830-6836 (2011).
- [48] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985).
- [49] T. Fukui, S. Ando, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2018 (1991).
- [50] P. M. Petroff, S. P. Denbaars, *Superlattices and Microstructures* **15**, 15 (1994).
- [51] Shesong Huang, Zhichuan Niu, Haiqiao Ni, Yonghua Xiong, Feng Zhan, Zhidan Fang, and Jianbai Xia, *J. Cryst. Growth* **301–302**, 751 (2007).
- [52] Zhiming M. Wang, *Self-Assembled Quantum Dots*, Springer, New York, 2008.
- [53] A. Y. Cho, *J. Cryst. Growth* **201–202**, 1-7 (1999).
- [54] M. Volmer, A. Weber, *Novel growth mechanism in heteroepitaxial semiconductor growth*, *Z. Physik. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [55] I. N. Stranski, I. Krastanow Sitz. Ber. Akad. Wiss., *Math.-naturwiss. Kl Abt. Iib* **146**, 797 (1938).
- [56] P. Hawrylak and A. Wójs, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1516 (1996).
- [57] T. Kummell, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, H. Selke, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3105 (1998).

- [58] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs, *Kropki kwantowe*, Oficyna wydawnicza P. Wr., Wrocław, 1996.
- [59] Y. Toda, S. Shinomori, K. Suzuki, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* **58**, No. 16 R 10 147 (1998).
- [60] Pierre M. Petroff, Axel Lorke, and Atac Imamoglu, *Epitaxially self-assembled quantum dots*, Physics today, p. 47-52, published: may 2001.
- [61] D. Bimberg, N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gosele, J. Heydenreich, *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, 1311 (1996).
- [62] K. Nishi, R. Mirin, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.* **80**, 3466 (1996).
- [63] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1421 (1994).
- [64] H. Shoji, Y. Nakata, K. Mukai, Y. Sugiyama, M. Sugawara, N. Yokoyama, H. Ishikawa, *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, L903 (1996).
- [65] N. Carlsson, W. Seifert, A. Petersson, P. Castrillo, M. E. Pistol, L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3093 (1994).
- [66] Y. M. Manz, O. G. Schmidt, K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3343 (2000).
- [67] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouviere, N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.* **83**, 7618 (1998).
- [68] K. Tachibana, T. Someya, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 383 (1999).
- [69] Y. Kobayashi, V. Perez-Solorzano, J. Off, B. Kuhn, H. Grabeldinger, H. Schweizer, F. Scholz, *J. Cryst. Growth* **243**, 103 (2002).
- [70] T. Passow, H. Heinke, J. Falta, K. Leonardi, D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3544 (2000).
- [71] T. Kim, D. Choo, D. Lee, M. Jung, J. Cho, K. Yoo, S. Lee, K. Seo, J. Furdyna, *Solid State Commun.* **122**, 229 (2002).
- [72] E. G. Emiroglu, D. G. Hasko, and D. A. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3942 (2003).
- [73] R. Augke, W. Eberhardt, C. Single, F. E. Prins, D. A. Wharam, and D. P. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2065 (2000).
- [74] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1110 (1998).
- [75] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, Lidong Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, *Science* **290**, 2282 (2000).
- [76] D. Loss, D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998).
- [77] A. Imamoglu, D.D. Awschalom, G. Burkard, D. P. DiVincenzo, D. Loss, M. Shervin, A. Small, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4204 (1999).
- [78] A. J. Nozik, *Physica E* **14**, 115 – 120 (2002).
- [79] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, and K. Touryan, *J. Appl. Phys.* **89**, 2268 (2001).
- [80] M. C. Harris Liao, Y. H. Chang, Y. F. Chen, J. W. Hsu, J. M. Lin, and W. C. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2256 (1997).
- [81] A. E. Belyaev, S. T. Stoddart, P. M. Martin, P. C. Main, L. Eaves, and M. Henini, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3570 (2000).
- [82] J. Siegert, S. Marcinkevičius, and Q. X. Zhao, *Phys. Rev. B* **72**, 085316 (2005).
- [83] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1999.
- [84] P. Blood and J. W. Orton, *The electrical characterization of Semiconductors: majority Carriers and Electron States*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [85] D.V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [86] G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 930 (1986).
- [87] T. P. Gotszalk, *Systemy mikroskopii bliskich oddziaływań w badaniach mikro- i nanostruktur*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.

- [88] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors. Physics and materials properties*, 4th ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2010.
- [89] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Canada, 1998.
- [90] J. Misiewicz, G. Sęk, A. Podchorodecki, *Optyczna spektroskopia nanostruktur*, E-skrypt opracowany w ramach projektu nr UDA-POKL.04.01.02-00-065/09-01.
- [91] E. W. Williams and H. B. Bebb, *Semiconductors and Semimetals*, Academic, New York, 1992.
- [92] R. J. Nemanich, D. K. Biegelsen, R. A. Street and L. E. Fennell, *Phys. Rev. B* **29**, 6005 (1984).
- [93] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic, New York, 1990.
- [94] M. H. Grimsditch, E. Anastassakis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18**, 901 (1978).
- [95] K. Barnham and D. Vvedensky, *Low-dimensional Semiconductor Structures. Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, UK, 2001.
- [96] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972).
- [97] E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.* **68**, 4561 (1990).
- [98] G. Attolini, L. Francesio, P. Franzosi, C. Pelosi, S. Gennari, and P. P. Lottici, *J. Appl. Phys.* **75**, 4156 (1994).
- [99] C. M. A. Kapteyn, *Carrier emission and electronic properties of self-organized semiconductor quantum dots*, Mensch & Buch Verlag, Berlin, 2001.
- [100] G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1767 (1995).
- [101] G. Medeiros-Ribeiro, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **56**, 3609 (1997).
- [102] P. N. Brunkov, A. A. Suvorova, N. A. Bert, A. R. Kovsh, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, V. M. Ustinov, A. F. Tsatsul'nikov, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev, and S. G. Konnikov, *Semiconductors* **32**, 1096 (1998).
- [103] O. Engstrom, M. Malmkvist, Y. Fu, H. O. Olafsson, and E. O. Sveinbjornsson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3578 (2003).
- [104] P. N. Brunkov, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov, Yu. G. Musikhin, N. N. Ledentsov, S. G. Konnikov, A. Polimeni, A. Patene, P. C. Main, L. Eaves, and C. M. A. Kapteyn, *J. Electron. Mater.* **28**, 486 (1999).
- [105] P. N. Brunkov, A. Polimeni, S. T. Stoddart, M. Henini, L. Eaves, P. C. Main, A. R. Kovsh, Yu. G. Musikhin, and S. G. Konnikov, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1092 (1998).
- [106] S. W. Lin, C. Balocco, M. Missous, A. R. Peaker, and A. M. Song, *Phys. Rev. B* **72**, 165302 (2005).
- [107] S. Schulz, S. Schnull, Ch. Heyn, and W. Hansen, *Phys. Rev. B* **69**, 195317 (2004).
- [108] S. Anand, N. Carlsson, M-E Pistol, L. Samuelson, and W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3016 (1995).
- [109] B. Hamilton, A. R. Peaker, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1627 (1988).
- [110] H. Lefevre and M. Schulz, *Appl. Phys.* **47**, 1245 (1977).
- [111] G. L. Miller, D. V. Lang, L. C. Kimmerling, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, ed. R. A. Guggins et al., **7**, 377 (1977).
- [112] G. Ferenczi, P. Horvath, F. Toth, J. Boda, U.S. Patent No. 4437060 (1986).
- [113] J. A. Van Vechten and C. D. Thurmond, *Phys. Rev. B* **14**, 3539 (1976).
- [114] D. V. Lang, R. A. Logan, *J. Electron. Mat.* **4**, 1053 (1975).
- [115] C. H. Henry, D. V. Lang, *Phys. Rev. B* **15**, 989 (1977).
- [116] D. Pons, *J. Appl. Phys.* **55**, 3644 (1984).
- [117] K. Dmowski, B. Lepley, E. Losson, and M. El Bouabdellati, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3936.

- [118] J. Frenkel, *On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors*, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [119] M. M. Sobolev, I. V. Kochnev, V. M. Lantratov, and N. N. Ledentsov, *Semiconductors* **35**, 1175 (2001).
- [120] O. Engstrom, M. Malmkvist, Y. Fu, H. O. Olafsson, and E. O. Sveinbjornsson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3578 (2003).
- [121] S.W. Lin, A.M. Song, M. Missous, I.D Hawkins, B. Hamilton, O. Engstrom, A.R. Peaker, *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 760 (2006).
- [122] M. Geller, E. Stock, R.L. Sellin, D. Bimberg, *Physica E* **32**, 171 (2006).
- [123] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, N. D. Zakharov, D. Bimberg, P. Werner, *Phys. Rev. B* **60**, 14265 (1999).
- [124] Landolt-Börstein, *III/41: Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [125] Werner Martienssen, *Condensed Matter and Materials Data*, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [126] J. P. Walter and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1**, 2661 (1970).
- [127] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988).
- [128] <http://www.semiconductors.co.uk/propiivi5410.htm>
- [129] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, and K. Zanio, *Phys. Rev. B* **10**, 671 (1974).
- [130] M. Schall, M. Walther, and P. Uhd Jepsen, *Phys. Rev. B* **10**, 094301 (2001).
- [131] D. A. Jenny and R. H. Bube, *Phys. Rev.* **96**, 1190 (1954).
- [132] J. Han, T. S. Stavrinides, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, M. M. Hagerott, and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 840 (1993).
- [133] F. A. Kroger and H. J. Fink, *Solid State Physics*, eds. Seitz and Turnbull, vol. III, Academic Press, New York, 1956.
- [134] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi and O. Oda, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 1080-1084 (2000).
- [135] Y. Yan, M. M. Al-Jassim, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181912 (2006).
- [136] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic and P. Schlotter, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998).
- [137] E M Larramendi, E Puron and O de Melo, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 8 (2002).
- [138] H. Tubota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, 259 (1963).
- [139] Y. Horikoshi, A. Ebina, and T. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 992 (1972).
- [140] Mohammad Rezaul Huque Khan and Manabu Saji, *J. Appl. Phys.* **57**, 4668 (1985)
- [141] M. Abdel Naby, *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 348 (1995).
- [142] J. G. Werthen, J. - P. Haring, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **54**, 5982 (1983).
- [143] S. Mackowski, *Thin Solid Films* **412**, 96 (2002).
- [144] S. Mackowski, G. Prechtel, W. Heiss, F. V. Kyrychenko, G. Karczewski, and J. Kossut, *Phys. Rev. B* **69**, 205325 (2004).
- [145] F. Tinjod, H. Mariette, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 550 (2004).
- [146] F. Tinjod, I. C. Robin, R. Andre, K. Kheng, and H. Mariette, *Journal of Alloys and Compounds* **371**, 63 (2004).
- [147] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1016 (1977).
- [148] V. I. Kozlovsky, Y. G. Sadofyev, and V. G. Litvinov, *Nanotechnology* **11**, 241 (2000).
- [149] Ł. Kłopotowski, M. Goryca, T. Kazimierzczuk, P. Kossacki, P. Wojnar, G. Karczewski, T. Wojtowicz, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 201905 (2010).
- [150] Ł. Kłopotowski, V. Voliotis, A. Kudelski, A. I. Tartakovskii, P. Wojnar, K. Fronc, R. Grousson, O. Krebs, M. S. Skolnick, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Phys. Rev. B* **83**, 155319 (2011).

- [151] Y. Léger, L. Besombes, J. Fernandez-Rossier, L. Maingault, and H. Mariette, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107401 (2006).
- [152] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, and H. Mariette, *Phys. Rev. B* **76**, 045331 (2007).
- [153] B. Gil, D. J. Dunstan, J. Calatayud, H. Mathieu, and J. P. Faurie, *Phys. Rev. B* **40**, 5522 (1989).
- [154] <http://156.17.46.1/zmmn/index.php?id=102>
- [155] <http://156.17.46.1/zmmn/assets/images/Laboratoria/Sprzet/003-AFM/003-AFM-foto01.jpg>
- [156] T. Kazimierzczuk, A. Golnik, P. Wojnar, J. A. Gaj, and P. Kossacki, *Phys. Status Solidi B* **247**, No. 6, 1409–1412 (2010).
- [157] P. Wojnar, *Wytwarzanie i spektroskopia optyczna półmagnetycznych kropek kwantowych CdMnTe*, Rozprawa doktorska, Warszawa, 2008.
- [158] E. Zielony, E. Płaczek-Popko, P. Nowakowski, Z. Gumienny, A. Suchocki, and G. Karczewski, *Mat. Chem. Phys.* **134**, 821 (2012).
- [159] D. V. Korbutyak, N. D. Vakhnyak, G. I. Tsutsura, O. M. Pihur, and R. M. Peleshchak, *Ukr. J. Phys.* **52**, 378 (2007).
- [160] S. Nowak, T. Jakubczyk, M. Goryca, P. Ciosmak, A. Golnik, P. Kossacki, P. Wojnar, and J. A. Gaj, *Acta Phys. Pol. A* **116**, 890 (2009).
- [161] Landolt Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer, Berlin, 1982.
- [162] S. Mackowski, G. Karczewski, F. Kyrychenko, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *Thin Solid Films* **367**, 210 (2000).
- [163] T. Li, H. J. Lozykowski, and J. L. Reno, *Phys. Rev. B* **64**, 6961 (1992).
- [164] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [165] S. Mackowski, G. Karczewski, F. Kyrychenko, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *Thin Solid Films* **367**, 210 (2000).
- [166] S. Mackowski, F. Kyrychenko, G. Karczewski, J. Kossut, W. Heiss, and G. Prechtel, *Phys. Status Sol. (b)* **224**, 465 (2001).
- [167] D. I. Lubyshev, P. P. Gonzalez-Borrero, E. Marega, E. Petitprez, N. La Scala, and P. Basmaji, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 205 (1996).
- [168] S. Sanguinetti, M. Henini, M. G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, and S. Franchi, *Phys. Rev. B* **60**, 8276 (1999).
- [169] informacja prywatna po dyskusji z prof. Karczewskim.
- [170] O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4904-4912 (1997).
- [171] K. H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, J. Garcia, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1727 (1997).
- [172] D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).
- [173] T. N. Xu, H. Z. Wu, J. X. Si, *Phys. Rev. B* **76** 155328 (2007).
- [174] M.-E. Pistol, N. Carlsson, C. Persson, W. Seifert, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1438 (1995).
- [175] H. S. Lee, H. L. Park, and T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 052108 (2008).
- [176] M. K.-J. Johansson, U. Hakanson, M. Holm, J. Persson, T. Sass, and J. Johansson, *Phys. Rev. B* **68**, 125303 (2003).
- [177] X. B. Zhang and S. K. Hark, *J. Electron. Mater.* **30**, 1338 (2001).
- [178] V. S. Vinogradov, G. Karczewski, I. V. Kucherenko, N. N. Mel'nik, and P. Fernandez, *Physics of the Solid State* **50**, 1 (2008).
- [179] J. Menendez, A. Pinczuk, J. P. Valladares, R. D. Feldman, and R. F. Austin, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1101 (1987).
- [180] Landolt-Bornstein Tables, edited by O. Madelung and M. Schulz, Vol. III/22a, Springer, Berlin, 1987.

- [181] Brajesh K. Rai, H. D. Bist, R. S. Katiyar, K.-T. Chen, and A. Burger, *J. Appl. Phys.* **80**, 477 (1996).
- [182] E. M. Larramendi, G. Berth, V. Wiedemeier, K.-P. Hush, A. Zrenner, U. Woggon, E. Tschumak, K. Lischka, and D. Schikora, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 075003 (2010).
- [183] L. C. Teague, S. A. Hawkins, M. C. Duff, M. Groza, V. Buliga, and A. Burger, *J. Electr. Mater.* **38**, 1522 (2009).
- [184] V. Wiedemeier, G. Berth, A. Zrenner, E. M. Larramendi, U. Woggon, K. Lischka, and D. Schikora, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 105023 (2011).
- [185] Kohzo Sato and Sadao Adachi, *J. Appl. Phys.* **73**, 926 (1993).
- [186] S. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1083 (1991).
- [187] A. S. Pine and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **4**, 356 (1971).
- [188] M. H. Brodsky, R. J. Gambino, J. E. Smith, Jr and Y. Yacoby, *Phys. stat. sol. (b)* **52**, 609 (1972).
- [189] http://www.highqlabs.com/znte_description.htm
- [190] I. P. Herman, *J. Appl. Phys.* **109**, 016103 (2011).
- [191] M. L. Soares, J. C. Lopes, M. C. Carmo and A. Neves, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 278 (2004).
- [192] E. Placzek-Popko, E. Zielony, J. Trzmiel, J. Szatkowski, Z. Gumienny, T. Wojtowicz, G. Karczewski, P. Kruszewski, and L. Dobaczewski, *Physica B* **404**, 5173-5176 (2009).
- [193] M. Kaniewska and O. Engström, *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1069 (2007).
- [194] T. Figielski, *Solid State Electron.* **21**, 1403 (1978).
- [195] T. Figielski, *Phys. Status Solidi* **121**, 187 (1990).
- [196] E. Zielony, E. Placzek-Popko, P. Dyba, Z. Gumienny, L. Dobaczewski, G. Karczewski, **AIP Conference Proceedings, ICPS, Seoul (2010)**, Volume: **1399**, DOI: 10.1063/1.3666409 Published: 2011.
- [197] P. N. Brunkov, S. G. Konnikov, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, V. M. Maximov, N. N. Ledentsov, and P. S. Kop'ev, *Semiconductors* **30**, 492 (1996).
- [198] instrukcja systemu T64000 Horiba Jobin Yvon.