

Ewa Płaczek-Popko

**Spektroskopia defektów metastabilnych.
Centra DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2004

Recenzenci
Grzegorz Karczewski
Jan Misiewicz

Redaktor
Alicja Kordas

Korekta
Alina Kaczak

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

ISBN 83-7085-815-5

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 646/2004

Spis rzeczy

Przedmowa.....	5
Wykaz oznaczeń	7
1. Wstęp	11
1.1. Materiały refrakcyjne	11
1.2. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny	14
1.3. Centra DX w CdTe.....	18
1.4. Wybrane własności $Cd_{1-x}Mn_xTe$	20
Część pierwsza	
2. Trwałe fotoefekty.....	23
2.1. Trwałe fotoprzewodnictwo i trwała fotopojemność	23
2.2. Wyznaczenie energii wiązania centrów DX z pomiarów przewodnictwa	24
2.3. Trwały zanik absorpcji	25
3. Energia korelacji Hubbarda i model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX.....	26
4. Energia fotojonizacji poziomego pałkowego	32
4.1. Model Lucovsky'ego	32
4.2. Model Lucovsk'ego – modyfikacje	33
4.3. Modele z relaksacją sieci	34
4.3.1. Model Jarosa.....	37
4.3.2. Model Chantre'a i Bois'a	38
4.3.3. Model Langerera.....	39
5. Wybrane metody pomiarowe stosowane do badania centrów DX	41
5.1. Stacjonarne metody pojemnościowe	41
5.1.1. Pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych	44
5.1.2. Pomiar termicznie stymulowanej pojemności	45
5.1.3. Metoda pomiaru charakterystyk $C-V$ w stanie trwałego fotoefektu	48
5.1.4. Wyznaczenie koncentracji defektów kompensujących	48
5.2. Metody niestacjonarne pojemnościowe	49
5.2.1. DLTS	53
5.2.1.1. Sygnał DLTS	55
5.2.1.2. Wyznaczenie parametrów pałpek metodą DLTS.....	58
5.2.1.3. Metoda CCF	59
5.2.2. ODLTS	60
5.3. Optyczne techniki pojemnościowe	65
5.3.1. Fotopojemność.....	65

5.3.2. ICTS – izotermiczna spektroskopia pojemnościowa – jedna pułapka	66
5.3.3. Spektroskopia optyczna głębokich poziomów – jedna pułapka.....	68
5.3.4. Spektroskopia optyczna głębokich poziomów (DLOS) – wiele pułapek	71
5.3.5. Duża koncentracja pułapek	72
5.3.5.1. Sprzężenie stałej pojemności – CCF.....	72
5.3.5.2. Metoda pomiaru dla długich czasów oświetlania	74
5.3.5.3. Metoda pomiaru kinetyki C^2	74
5.3.5.4. Wiele pułapek	75
5.4. Kinetyka fotoprzewodnictwa	77
5.5. Pomiar bariery na pułapkowanie	77
5.6. Podsumowanie	79

Część druga

Centra DX w $Cd_{1-x}Mn_xTe$

6. Trwałe fotoefekty	81
6.1. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa	81
6.2. Efekt trwałej fotopojemności	84
6.3. Trwały zanik	88
7. Własności centrów DX	91
7.1. Koncentracja centrów DX	91
7.1.1. Pomiary pojemnościowe.....	91
7.1.1.1. Charakterystyki częstotliwościowe	91
7.1.1.2. Charakterystyki $C-V$	92
7.1.1.3. Metoda pomiaru charakterystyk $C-V$ w stanie trwałego fotoefektu	93
7.1.1.4. Wnioski.....	94
7.1.2. DLTS	95
7.2. Koncentracja defektów kompensujących	95
7.3. Energia aktywacji termicznej, przekrój czynny na pułapkowanie i bariera na pułapkowanie z pomiarów DLTS	96
7.4. Komentarz do pomiarów DLTS	104
7.5. Bariera na pułapkowanie z pomiarów zaniku fotoefektów	104
7.6. Bariera na pułapkowanie z pomiarów ODLTS	106
8. Nieeksponencjalne przebiegi czasowe fotoefektów w $Cd_{1-x}Mn_xTe$	108
8.1. Wyniki pomiarów DLOS i fotoprzewodnictwa	109
8.2. Omówienie wyników.....	114
9. Energia fotojonizacji i przesunięcie Francka–Condon	116
9.1. Wyniki pomiarów fotopojemności	116
9.2. Wyniki pomiarów DLOS i fotoprzewodnictwa	117
9.2.1. Model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX w badanych materiałach	118
9.2.2. Wyznaczenie energii fotojonizacji	120
10. Podsumowanie właściwości centrum DX w $Cd_{1-x}Mn_xTe$	128
10.1. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny	132
10.2. Czy można zaobserwować stan metastabilny centrum DX?	135
11. Podsumowanie	139
Literatura	141

Przedmowa

W monografii przedstawiono stan wiedzy na temat centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, domieszkowanym pierwiastkami II grupy układu okresowego pierwiastków: indem, galem oraz glinem.

Pracę podzielono na dwie części. W części pierwszej przedstawiono charakterystyczne właściwości materiałów, w których są obecne centra DX, oraz techniki pomiarowe stosowane do identyfikacji i charakteryzacji tych defektów.

W rozdziale 1. przedstawiono podstawowe właściwości oraz potencjalne zastosowanie materiałów półprzewodnikowych, w których występują centra DX, ze szczególnym uwzględnieniem związków II–VI. Rozdział 2. poświęcono omówieniu trwałych fotoefektów obserwowanych w tych materiałach. W rozdziale 3. przedstawiono problem energii korelacji Hubbarda i model dwustopniowej fotojonizacji centrów DX, wyjaśniający nieeksponencjalną kinetykę fotoefektów. W rozdziale 4. opisano modele teoretyczne stosowane do wyznaczenia energii fotojonizacji centrum DX z pomiarów optycznego przekroju czynnego. W rozdziale 5. zaprezentowano przegląd wybranych technik pomiarowych stosowanych do badania właściwości centrów DX. Wybór opisywanych technik został podyktowany technikami zastosowanymi w niniejszej pracy oraz luką w literaturze, szczególnie jeśli chodzi o pomiary metodą DLOS.

W drugiej części pracy zamieszczono własne wyniki eksperymentalne, uzyskane przez samą autorkę oraz we współpracy autorki z zespołem, oraz je zanalizowano.

W rozdziale 6. przedstawiono wyniki pomiarów trwałych fotoefektów, a w rozdziale 7. – wyniki pomiarów parametrów charakteryzujących centra DX, uzyskane za pomocą metod opisanych w części pierwszej. Ilustrację wyników pomiarów oparto na zasadzie, aby zawsze przedstawiać wyniki reprezentatywne dla obydwu rodzajów materiałów, w których zaobserwowano centra DX domieszkowanych galem i indem. Ten wybór został podyktowany nie tylko oczywistym ograniczeniem ilościowym, ale i próbą podkreślenia podobieństw między wynikami uzyskanymi dla obydwu materiałów.

W rozdziale 8. przedstawiono kinetykę fotoefektów w badanych materiałach, a w kolejnym 9. – omówiono problem wyznaczenia energii fotojonizacji i przesunięcia Francka–Conдона. Podjęto próbę rozstrzygnięcia jaki model – z ujemną czy dodatnią energią korelacji Hubbarda – obowiązuje w przypadku $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanego indem lub galem.

Rozdział 10. stanowi podsumowanie właściwości centrów DX w badanym materiale, w rozdziale 11. natomiast podsumowano część drugą pracy.

W części pierwszej pracy Czytelnik znajdzie odnośniki literaturowe do prac, których autorzy badali właściwości centrów DX w różnych materiałach półprzewodnikowych. Jedynie przy omawianiu standardowych technik, takich jak pomiar charakterystyk pojemnościowo-napięciowych czy DLTS, autorka zrezygnowała z cytowania odnośnej literatury, ze względu na ogromną ilość materiału.

W rozdziałach dotyczących właściwości centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ autorka przedstawiła i porównała własne dane z danymi uzyskanymi przez innych autorów. Prezentując własne wyniki, które już zostały wcześniej opublikowane, autorka podaje stosowne odnośniki literaturowe.

Wykaz oznaczeń

a	– stała sieci
A_∞	– amplituda sygnału DLTS w stanie stacjonarnym
$A(t_p)$	– amplituda sygnału DLTS w funkcji czasu trwania impulsu zapęnlającego
C	– pojemność złącza na jednostkę powierzchni odpowiadająca x_d
$C(\infty)$	– pojemność w stanie stacjonarnym ($t = \infty$)
$C(0)$	– pojemność w chwili $t = 0$
$C_i (C_{ii})$	– pojemność złącza na jednostkę powierzchni odpowiadająca $x_{di} (x_{dii})$
C_m	– pojemność mierzona
$c_n (c_p)$	– szybkość pułapkowania elektronów (dziur)
D^n oraz D^{n+1}	– stan ładunkowy defektu z jednym elektronem lub z dwoma elektronami
D^{n-1}	– stan ładunkowy defektu bez elektronów
DX^-	– stan dwuelektronowy centrum DX
DX^0	– stan jednoelektronowy centrum DX (lub neutralny)
d^+	– stan pusty centrum DX
d^0	– metastabilny płytki stan neutralny centrum DX
d_{FC}	– przesunięcie Francka–Conдона
dn_T	– różniczkowa zmiana stanu obsadzenia pułapek
$E(a/b)$	– poziom energetyczny, na którym wyjściowo jest a elektronów, a na końcu b elektronów
E_A	– średnia optyczna przerwa wzbroniona tzw. przerwa Penna
E_{Arrh}	– energia termicznej emisji
E_B	– bariera na pułapkowanie
E_b	– parametr poszerzenia, określający oddziaływanie elektron–fonon w modelu Langerera
E_c	– dno pasma przewodnictwa
E_D	– energia jonizacji płytkiego donora
E_{ef}	– efektywna wodoropodobna energia wiązania
E_{e-f}	– energia oddziaływania elektron–fonon
E_F	– energia Fermiego

E_F^e i E_F^h	– quasi-poziomy Fermiego elektronowy i dziurowy
E_g	– przerwa wzbroniona
$E_g(x)$	– zależność przerwy wzbronionej od zawartości molowej x w kryształach mieszanych, np. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
E^o	– energia fotojonizacji
E_p	– energia stanu podstawowego
E_T	– energia poziomu pałkowego
E_v	– wierzchołek pasma walencyjnego
E_w	– energia stanu wzbudzonego
e^o	– szybkości emisji optycznej
e_2^o, σ_2^o, E_2^o	– szybkość emisji, optyczny przekrój czynny oraz energia fotojonizacji dla przejścia ze stanu podstawowego do stanu neutralnego centrum DX
e_1^o, σ_1^o, E_1^o	– szybkość emisji, optyczny przekrój czynny oraz energia fotojonizacji dla przejścia ze stanu neutralnego do stanu końcowego centrum DX
$e_n(e_p)$	– szybkość emisji elektronów (dziur)
e^{th}	– szybkości emisji termicznej
f	– częstotliwość lock-in'a
h	– stała Plancka
$h\nu_{\text{abs}}$	– energia fotonu zaabsorbowanego
$h\nu_{\text{em}}$	– energia fotonu wyemitowanego
$h\nu$	– energia fotonu (ν – częstość fotonu)
$\hbar = h/2\pi$	
$\hbar\omega$	– energia fononu o częstości ω
k	– stała Stefana–Boltzmana
k_F	– pseudopęd swobodnego elektronu
m^*	– masa efektywna elektronu na dnie pasma
m_T	– masa efektywna nośnika na poziomie pałkowym
N^+	– koncentracja płytkich domieszek
N_A	– koncentracja płytkich akceptorów
N_c	– gęstość stanów w paśmie przewodnictwa,
N_D	– koncentracja płytkich donorów
N_{DX}	– koncentracja centrów DX
N_I	– koncentracja zjonizowanych pałapek
N_T	– koncentracja pałapek
$n_T(0)$	– koncentracja elektronów na poziomie pałkowym w chwili $t = 0$
$n_T(t)$	– koncentracja elektronów na poziomie pałkowym w dowolnej chwili t
$n_T(\infty)$	– koncentracja elektronów na poziomie pałkowym w stanie stacjonarnym
$n_{T1}(n_{T2})$	– stan obsadzenia poziomu pałkowego jednoelektronowego (dwuelektronowego)

$n_T^o(\infty)$	– koncentracja elektronów na poziomie pułpkowym po oświetleniu złącza w stanie stacjonarnym (w metodzie MCTS)
$p_T(0)$	– koncentracja dziur na poziomie pułpkowym, tuż po wyłączeniu światła
$p_T(t)$	– koncentracja dziur na poziomie pułpkowym w dowolnej chwili t
$p_T^o(\infty)$	– koncentracja dziur na poziomie pułpkowym po oświetleniu złącza w stanie stacjonarnym (w metodzie MCTS)
Q	– współrzędna uogólniona
q	– ładunek elektronu
$q_i (i = 1, 2)$	– liczba elektronów, którą może służyć poziom jedno- lub dwuelektronowy
R	– rezystancja złącza
R^*	– stała Rydberga
$r = \frac{ A_1 }{ A_2 }$	– stosunek amplitud A_1 i A_2 eksponent
S	– czynnik Huanga–Rhysa
$S(t)$	– funkcja w metodzie ICTS
S_{DLTS}	– sygnał DLTS
t_p	– szerokość impulsu zapełniającego
U	– energia korelacji Hubbarda
U_{eff}	– efektywna energia korelacji Hubbarda
$V(t)$	– zależność czasowa napięcia w złączu
V_{bi}	– potencjał wbudowany
V_r	– napięcie polaryzujące złącze w kierunku zaporowym
W	– funkcja określająca oddziaływanie elektron–fonon w modelu Jarosa
X	– współrzędna normalna drgania
x_d	– szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy polaryzacji zaporowej V_r
x_{di}	– szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy polaryzacji zaporowej V_r , gdy w skład ładunku przestrzennego wchodzi tylko zjonizowane płytkie donory
x_{dii}	– szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy polaryzacji zaporowej V_r , gdy w skład ładunku przestrzennego wchodzi zjonizowane płytkie donory oraz głębokie pułpki
x_0	– szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy zerowej polaryzacji
β	– parametr we wzorze Kohlrauscha
ϵ_s	– przenikalność dielektryczna względna półprzewodnika
ϵ_0	– współczynnik przenikalności dielektrycznej próżni
Φ	– strumień fotonów
$\Phi(r)$	– funkcja falowa w odległości r od defektu
$\Delta C(t) = C(t) - C(\infty)$	
$\Delta C'(t) = C(t) - C(0)$	

$\Delta C(t)/\Delta C_{ss} = [C(\infty) - C(t)]/[C(\infty) - C(0)]$	– względna zmiana pojemności
$\Delta(1/R)/\Delta(1/R)_{ss}$	– względna zmiana odwrotności rezystancji
$\Delta(1/R)_{ss} = [1/R(\infty) - 1/R(0)]$	– różnica odwrotności rezystancji w $t = \infty$ i w $t = 0$
ΔN_I	– zmiana koncentracji zjonizowanych pułapek
$\Delta n_T = n_T(t) - n_T(\infty)$	– zmiana koncentracji elektronów na poziomie pułapkowym
$\Delta\sigma(t)$	– zmiana przewodnictwa, np. wywołana oświetleniem próbki
ΔV_{bi}	– zmiana napięcia wbudowanego
λ	– długość fali
λ	– na rysunku 12 – tzw. obszar Debye'a
$\langle v_{th} \rangle$	– średnia prędkość termiczna elektronów
$\rho(E)$	– gęstość stanów dla elektronów
$\rho(x)$	– gęstość objętościowa ładunku przestrzennego w odległości x od złącza
σ_{el}^o	– elektronowy optyczny przekrój czynny
$\sigma(h\nu)$	– zależność spektralna optycznego przekroju czynnego
σ_n	– przekrój czynny na pułapkowanie elektronów
σ_∞	– przekrój czynny na pułapkowanie elektronów w granicy, gdy $T \rightarrow \infty$
$\Psi(x)$	– potencjał elektrostatyczny w odległości x od złącza (w głąb półprzewodnika)
$\Psi(\infty)$	– potencjał elektrostatyczny z dala od złącza
τ	– stała czasowa

1. Wstęp

1.1. Materiały refrakcyjne

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania technikami holograficznymi w związku z możliwością ich zastosowania jako pamięci optyczne. Zapis holograficzny pozwala bowiem na zwiększenie gęstości zapisu, szybkości dostępu do informacji oraz szybkości przetwarzania. Materiał przeznaczony na pamięć optyczną powinien charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fotorefrakcyjnymi, tzn. jego współczynnik załamania powinien się znacznie zmieniać po oświetleniu. Obecnie materiałem powszechnie stosowanym do tworzenia zarówno objętościowych pamięci optycznych, jak i objętościowych siatek holograficznych jest $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Najlepsze parametry osiągnięte w przypadku tego materiału są następujące [20]:

- zmiana współczynnika załamania po oświetleniu – rzędu 10^{-4} ,
- czułość: $10^{-5} \text{cm}^3/\text{J}$,

wadą ich natomiast jest to, że następną informacja niszczy poprzednią.

Ostatnio odkryto nową klasę materiałów, które wydają się bardziej odpowiednie jako materiały na pamięci optyczne i siatki holograficzne. Są to materiały półprzewodnikowe, w których występują defekty metastabilne, tzw. centra DX [108]. Najważniejszą zaletą mechanizmu zapisu informacji opartego na tych materiałach jest (jak to dalej pokazano) jego lokalny charakter. W związku z tym możliwa jest do osiągnięcia rozdzielczość przestrzenna w zakresie setek nanometrów. Do tych materiałów półprzewodnikowych zalicza się między innymi związki III–V i II–VI oraz kryształy mieszane powstałe na ich bazie, takie jak np.: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ [108] lub Te [109], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ lub In [85]; $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}:\text{Cl}$ [178], a także $\text{CdF}_2:\text{In}$ lub Ga [75, 86, 87, 149, 152, 165]. I tak, na przykład w przypadku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ odnotowano [108]:

- zmianę współczynnika załamania po oświetleniu – rzędu 10^{-2} ;
- czułość – rzędu $10^{-2} \text{cm}^3/\text{J}$.

Warto podkreślić, że ze względu na fakt, iż źródłem efektu fotorefrakcyjnego w tych materiałach są defekty metastabilne, podczas zapisu nowej informacji nie zostaje zniszczona poprzednia.

Ze względu na metastabilność centrów DX, materiały, w których one występują, wykazują trwałe fotoefekty. Innymi słowy – zmieniają swoje właściwości fizyczne,

np. właściwości elektryczne czy optyczne, pod wpływem odpowiedniego oświetlenia i pozostają w takim stanie dopóty, dopóki warunki otoczenia (np. temperatura czy oświetlenie) nie przekroczą określonej granicy.

Źródłem centrów DX w tych materiałach są zwykle pierwiastki tradycyjnie stosowane jako płytkie domieszki. Okazuje się, że w zależności od stanu ładunkowego mogą się one znajdować albo w stanie podstawowym, który jest stanem zlokalizowanym i odpowiada mu tzw. głęboki poziom, albo w stanie wzbudzonym, który jest stanem zdelokalizowanym i odpowiada mu płytki poziom wodoropodobny. Uważa się także, że te dwa stany wiążą się z położeniem atomu domieszki w różnych miejscach w sieci, na przykład, że krzem w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ tworzy płytki poziom, gdy jest w pozycji podstawieniowej w podsięci kationowej (podstawia się za gal), głęboki zaś – gdy znajduje się w pozycji międzywęzłowej.

Metastabilność (zwana również bistabilnością) centrów DX wiąże się z pułapkowaniem elektronów bądź w stanie podstawowym, bądź w stanie wzbudzonym. Ponieważ tym dwóm stanom odpowiadają różne położenia atomów domieszki, przejściu elektronu (np. wskutek oświetlenia) ze stanu podstawowego DX do stanu wzbudzonego towarzyszy więc silna relaksacja otaczającej sieci (ang. *Large Lattice Relaxation* – LLR). Powrót do stanu wyjściowego wymaga dostarczenia energii, np. w postaci ciepła, w celu ponownej rekonfiguracji sieci, czyli do pokonania bariery energetycznej (zwanej barierą na pułapkowanie), dzielącej stan wzbudzony od stanu podstawowego.

Jeśli zatem materiał, w którym znajdują się centra DX, będzie chłodzony w ciemności do temperatury, w której centrum DX jest w stanie podstawowym, to będzie miał właściwości izolujące. W wyniku oświetlenia materiału w miejscu, w którym znajduje się centrum DX, nastąpi przejście elektronu ze stanu podstawowego centrum DX do pasma przewodnictwa. Związana z tym zmiana przewodnictwa spowoduje zmianę współczynnika załamania materiału. Ponieważ zjonizowane centra DX są dodatkowo naładowane, oddziaływanie kulombowskie nie pozwoli uwolnionym elektronom oddalić się od miejsca, w którym nastąpiła jonizacja, dlatego zmiany właściwości elektrycznych i optycznych materiału wystąpią lokalnie, w pobliżu miejsca, w którym znajdują się zjonizowane centra DX.

Im wyższa jest bariera na pułapkowanie, tym wyższa jest temperatura, w której następuje proces powrotu do stanu podstawowego. Na potrzeby zastosowania jako materiału na pamięci optyczne pożądane jest, aby jej wartość była jak największa. Wielkość tej bariery zależy od kryształu i od rodzaju domieszki. W większości materiałów III–V bariera jest rzędu setnych części elektronowolta, co powoduje, że temperatura, powyżej której metastabilność zanika, zawiera się w granicach między 50 a 180 K.

Ze wszystkich materiałów, o których wspomniano wcześniej, najwyższą barierą na wychwyty (około 1 eV) charakteryzuje się $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ [87, 149, 152, 165]. Tak wysoka bariera daje możliwość pracy pamięci optycznej w temperaturze pokojowej. Z tego względu również kryształy mieszane na bazie tellurku kadmu wydają się obiecującym materiałem [85], choć w tym przypadku bariera wydaje się być niższa. W literaturze można znaleźć dane dotyczące trwałych fotoefektów i centrów DX w tych materia-

łach, brak jest jednak systematycznych studiów na ten temat. Niniejsza monografia stanowi próbę wypełnienia tej luki.

W pracy przedstawiono podstawowe, stosunkowo proste metody służące do badania głębokich poziomów w półprzewodnikach, ze szczególnym uwzględnieniem centrów DX. Omówiono następujące techniki pomiarowe:

1. Pomiar przewodnictwa:
 - a) przewodnictwo w funkcji temperatury,
 - b) kinetyka fotoprzewodnictwa.
2. Absorpcja.
3. Metody pojemnościowe:
 - a) stacjonarna pojemność,
 - b) termicznie stymulowana pojemność,
 - c) stacjonarna fotopojemność,
 - d) niestacjonarna spektroskopia pojemności (ang. *Deep Level Transient Spectroscopy* – DLTS)
 - e) niestacjonarna spektroskopia nośników mniejszościowych (ang. *Minority Carrier Transient Spectroscopy* – MCTS) zwana inaczej optycznym DLTS (ODLTS);
 - f) spektroskopia optyczna głębokich poziomów (ang. *Deep Level Optical Spectroscopy* – DLOS);

Wymienionymi technikami badano właściwości głębokich poziomów, a zwłaszcza centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. W ramach badań podjęto próbę określenia wpływu zawartości molowej x manganu oraz wpływu rodzaju domieszek na podstawowe parametry charakteryzujące te centra. Przede wszystkim badano próbki domieszkowane galem, indem oraz glinem. W tym ostatnim przypadku nie stwierdzono obecności centrów DX w materiale o najwyższym badanym składzie molowym manganu, równym 20%. Na podstawie badań nad materiałami domieszkowanymi galem lub indem wyznaczono podstawowe parametry centrów DX w tych materiałach, takie jak:

- koncentracja,
- energia wiązania,
- energia emisji termicznej jonizacji,
- bariera na wychwyt,
- energia fotojonizacji.

Wyznaczono także spektralną zależność przekroju czynnego na fotojonizację i stwierdzono, że proces fotojonizacji centrów DX w materiałach domieszkowanych indem lub galem jest procesem dwustopniowym. W obydwu przypadkach modelem, który zdaje się dobrze opisywać centra DX w tych materiałach, jest model z silną relaksacją sieciową, o ujemnej energii korelacji Hubbarda ($U_{\text{eff}} < 0$).

Autorka pracy ma nadzieję, że otrzymane wyniki badań nie tylko przyczynią się do wzbogacenia podstawowej wiedzy na temat centrów DX w związkach II–VI, ale będą mogły stanowić wskazówkę dla technologów pod kątem zastosowania tych związków jako materiałów na pamięci optyczne.

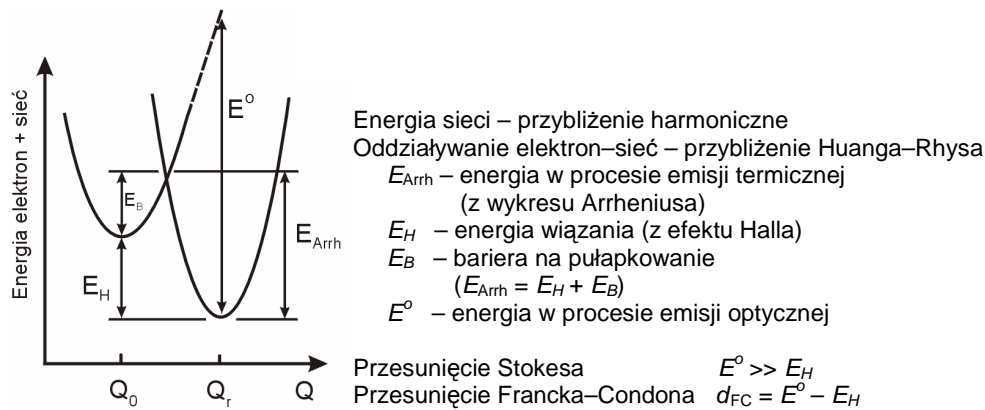
1.2. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny

Przed omówieniem technik pomiarowych służących do badania centrów DX, opisano, wprowadzony przez Langa [95], model silnej relaksacji sieciowej (LLR), którym zwykle autorzy posługują się w celu wyjaśnienia szczególnych właściwości tych defektów. Różne stany ładunkowe centrum DX najlepiej jest przedstawić za pomocą diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego, pokazanego na rysunku 1. Na tym rysunku oś rzędnych reprezentuje całkowitą energię elektronu wraz z otaczającą go siecią (w rzeczywistości jest to energia swobodna Gibbsa, ale przy założeniu, że entropia i objętość są stałe jest ona równa całkowitej energii). Oś odciętych przedstawia współrzędną uogólnioną Q , która reprezentuje symbolicznie układ rzeczywistych współrzędnych defektu i sąsiadujących z nim atomów. Zwykle energia sieci jest przedstawiana w przybliżeniu harmonicznym, a oddziaływanie elektron–sieć – w przybliżeniu liniowym Huanga–Rhysa [61]. Trzy parabole na tym rysunku przedstawiają dwie możliwe konfiguracje sieci związane z centrum DX. Najniższa parabola reprezentuje stan podstawowy DX, gdy elektron jest zlokalizowany na defekcie. Temu stanowi odpowiada współrzędną uogólnioną Q_r . Wyższe parabole odpowiadają sytuacji, gdy elektron znajduje się w paśmie przewodnictwa (1) lub na płytce poziomym domieszkowym (2), wówczas atom domieszki wraz z otaczającą siecią są scharakteryzowane przez współrzędną konfiguracyjną Q_0 . Emisja elektronu ze stanu podstawowego do pasma przewodnictwa jest możliwa tylko wtedy, gdy do elektronu dostarczona zostanie energia, oznaczona na rysunku jako E_{Arrh} . Najpierw następuje przejście ze stanu podstawowego, zlokalizowanego centrum DX, do stanu płytkiego, wodoropodobnego. Ponieważ zwykle stan płytki znajduje się blisko pasma przewodnictwa, natychmiast więc zostaje zjonizowany – elektron przechodzi do pasma przewodnictwa. Po emisji elektronu (jest to punkt przecięcia się dwóch parabol) defekt jest w stanie wzbudzonym. Oddając nadmiar energii sieci, osiąga stan, którym jest dno wyższej paraboli. Powrót z tego stanu do stanu podstawowego jest niemożliwy, ze względu na obecność bariery energetycznej, oznaczonej na rysunku 1. jako E_B , wspomnianej we wstępie jako bariera na pułapkowanie, dlatego stan ten nazywa się stanem metastabilnym.

Obecność bariery na pułapkowanie powoduje, że przekrój czynny jest niezwykle mały w niskiej temperaturze i termicznie aktywowany, z energią aktywacji równą E_B . Ponadto fakt, że stan energetyczny, odpowiadający pustemu stanowi DX, znajduje się w paśmie przewodnictwa wyklucza możliwość ponownego zapełnienia go elektronem z pasma walencyjnego poprzez ekscytację światłem. Bariera jest również odpowiedzialna za trwałe fotoefekty, charakterystyczne dla materiałów, w których występują centra DX.

Na podstawie diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego można wyjaśnić jeszcze jedną ważną cechę centrów DX – dużą różnicę między energią fotojonizacji, oznaczoną na rysunku 1. jako E^o , i energią termicznej emisji E_{Arrh} . Różnica między energią fotojonizacji i energią wiązania (na rys. 1. – E_H), zwana przesunięciem Francka–Con-

dona, jest – oczywiście – również bardzo duża. Fotojonizacji defektu nie towarzyszy zmiana współrzędnej uogólnionej, ponieważ przejście elektronowe następuje natychmiastowo, dlatego na rysunku 1. przejście optyczne symbolizuje strzałka pionowa. Ponieważ przejście optyczne następuje przy współrzędnej Q_r , zatem defekt jest w stanie wzbudzonym i osiąga stan równowagowy (dno paraboli wyższej), emitując fonony. Są to fonony o dużej amplitudzie, można więc sobie wyobrazić, że atomy otaczające defekt zostają nagle odepchnięte [145]. W przypadku centrów DX zmianie stanu ładunkowego towarzyszy zatem silna relaksacja sieciowa.



Rys. 1. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla centrum DX

Diagram ten ilustruje sytuację, kiedy centrum DX może mieć tylko dwa stany ładunkowe: $(-/0)$ – gdy jest akceptoropodobne lub $(0/+)$ – gdy jest donoropodobne.

W przypadku centrów DX w materiałach półprzewodnikowych, wymienionych w podrozdziale 1.1, możemy mieć do czynienia z trzema różnymi stanami ładunkowymi: ujemnym, zerowym i dodatnim, co oznacza, że liczba elektronów zajmujących te stany jest równa odpowiednio 2, 1 lub 0. Na ogół umieszczenie dodatkowego elektronu na poziomie, na którym już znajduje się jeden elektron, wymaga dodatkowej energii, ze względu na odpychanie kulombowskie. Tę dodatkową energię nazywa się energią korelacji Hubbarda (U) [62]. W przypadku większości defektów jest ona dodatnia: $U > 0$. Poziom energetyczny odpowiadający stanowi dodatniemu leży wtedy niżej niż poziom odpowiadający stanowi neutralnemu czy ujemnemu. Może się jednak zdarzyć, że defekty są silnie związane z otaczającą siecią. Wielkością, która decyduje o sekwencji dwóch poziomów energetycznych, jest wówczas efektywna energia korelacji Hubbarda (U_{eff}), którą wyraża się wzorem

$$U_{eff} = E_{e-f} + U \quad (1)$$

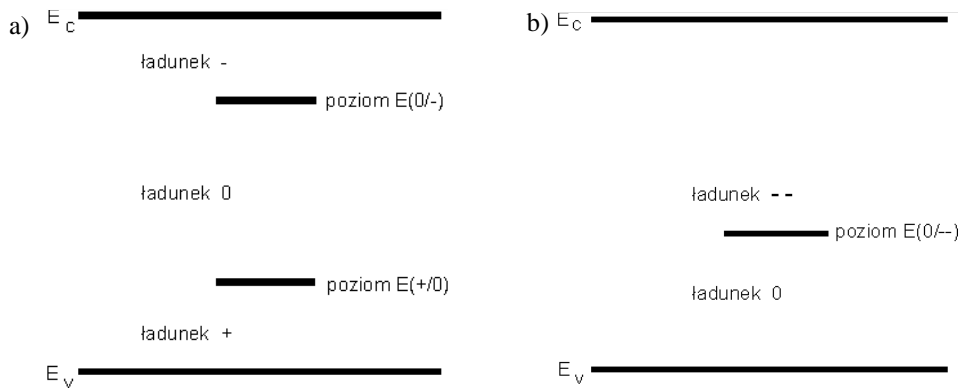
w którym E_{e-f} – energia oddziaływania elektron–fonon (np. związana z dystorsją Jahn–Tellera).

Jeśli $U_{\text{eff}} < 0$, to stan dwuelektronowy może być bardziej stabilny niż stan jednoelektronowy. Oznacza to, że stan dwuelektronowy leży niżej niż stan jednoelektronowy, a także, że stan jednoelektronowy nie jest stabilny termodynamicznie, co powoduje spontaniczny rozpad dwóch stanów jednoelektronowych w parę stanów, z których jeden jest pusty, a drugi jest ujemnym stanem dwuelektronowym. Autorem koncepcji ujemnej energii korelacji Hubbarda jest Anderson [3].

W literaturze [5] stan dwuelektronowy dla centrum DX oznacza się jako DX^- , stan jednoelektronowy jako DX^0 , metastabilny płytki stan neutralny d^0 , stan pusty zaś jako d^+ . Schemat rozpadu stanu neutralnego przedstawia równanie



Na rysunku 2. pokazano układ poziomów energetycznych, gdy $U_{\text{eff}} > 0$ (rys. 2a) oraz gdy $U_{\text{eff}} < 0$ (rys. 2b) [145]. Na rysunkach 2a i 2b $E(a/b)$ oznacza energię, którą trzeba dostarczyć, aby zmienić początkowy stan ładunkowy a w końcowy stan ładunkowy b . Gdy $U_{\text{eff}} > 0$, po zmianie położenia poziomu Fermiego od wierzchołka pasma walencyjnego do dna pasma przewodnictwa można kolejno uzyskać zmianę stanu ładunkowego defektu $+$, 0 oraz $-$. Obsadzenie defektu jednym elektronem wymaga energii $E(+/0)$ (któremu na diagramie odpowiada poziom $E(+/0)$), umieszczenie zaś drugiego elektronu wymaga energii $E(0/-)$ (któremu na diagramie odpowiada poziom $E(0/-)$). Gdy $U_{\text{eff}} < 0$, analogiczna zmiana położenia poziomu Fermiego prowadzi do zmiany stanu ładunkowego bez elektronów w stan z dwoma elektronami. Umieszczenie dwóch elektronów wymaga energii $E(0/--)$.



Rys. 2. Diagram energetyczny: a) defektu, który ma trzy stany ładunkowe i gdy $U_{\text{eff}} > 0$ (jak np. słabe wiązanie Si w $a\text{-Si:H}$ [5]), b) defektu, gdy $U_{\text{eff}} < 0$. Istnieją dwa stany równowagowe: stan dwuelektronowy lub stan pusty

Przyjęte we wzorze (2) oznaczenia mają związek z mikroskopowym źródłem stanów ładunkowych centrum DX. Według powszechnie zaakceptowanego modelu centrum DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, który powstał na podstawie obliczeń metodą pseudopoten-

cjału ab initio [18], źródłem centrum DX jest donor, który ma dwa różne stabilne położenia w sieci: zwykle podstawieniowe lub w międzywęźlu. Jeśli zajmuje to pierwsze położenie, to wraz z otaczającymi go atomami sieci tworzy poczwórne wiązanie i zachowuje się jak płytka domieszka – donor, stąd oznaczenie d^+ . W drugim przypadku donor tworzy potrójne wiązanie z sąsiadami. Energia tego wiązania jest znacznie większa, a stan elektronowy jest zlokalizowany i obsadzony przez dwa elektrony. W tym stanie donor zachowuje się jak defekt dający głęboki poziom – centrum DX^- .

W kilku eksperymentach potwierdzono model $U_{\text{eff}} < 0$ w $Al_xGa_{1-x}As$ domieszkowanym tellurem lub krzemem. Model ten potwierdzono podczas badań fotojonizacji centrów DX w tych materiałach. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że proces ten następuje dwustopniowo [31–33, 39–41]. Najpierw następuje przejście ze stanu podstawowego dwuładunkowego DX^- do pośredniego stanu jednoładunkowego DX^0

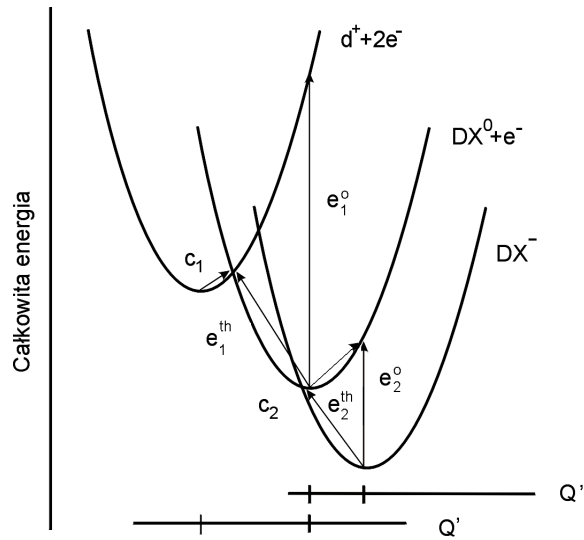


a następnie dopiero przejście do stanu płytkiego d^+



gdzie $h\nu$ jest energią fotonu.

Stan neutralny DX^0 jest oznaczony podobnie jak stan podstawowy, ponieważ jest on także stanem zlokalizowanym, silnie związanym z siecią. W tej sytuacji w pracy [32] zaproponowano diagram konfiguracyjno-koordynacyjny (rys. 3.).



Rys. 3. Proces fotojonizacji centrum DX w $Al_{0,35}Ga_{0,65}As:Te$;

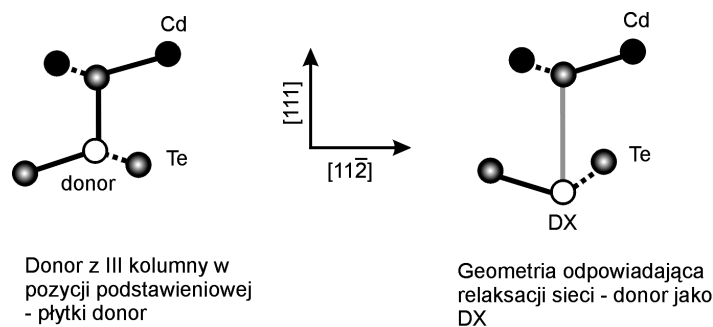
e_1^o i e_2^o – fotojonizacja stanu DX^- poprzez stan jednoelektronowy DX^0 do stanu pustego d^+ ;

e_1^{th} i e_2^{th} – procesy emisji termicznej z tych stanów,

c_1 i c_2 – procesy pułpkowania elektronów przez te stany [32]

1.3. Centra DX w CdTe

Proces tworzenia się centrów DX w tellurku kadmu zaproponowali Park i Chadi na podstawie teoretycznych obliczeń ab initio metodą pseudopotencjału. Według nich tworzenie się centrów DX w CdTe przebiega w sposób podobny, jak w przypadku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, a więc gdy atom donora przechodzi z pozycji podstawieniowej do konfiguracji tzw. zerwanego wiązania, czyli do pozycji międzywęzłowej [130]. Taka sytuacja występuje wtedy, gdy donor należy do III grupy układu okresowego pierwiastków. Proces ten obrazuje schemat przedstawiony na rysunku 4.

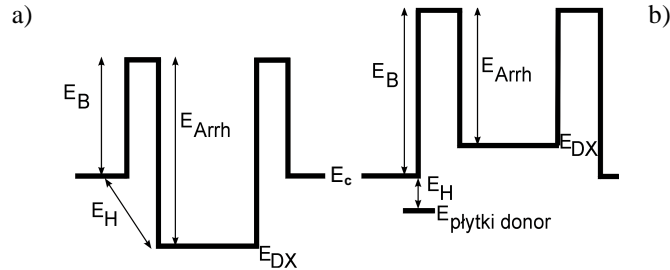


Konfiguracja atomowa na płaszczyźnie $(1 \bar{1} 0)$

Rys. 4. Tworzenie się centrum DX w CdTe [130]

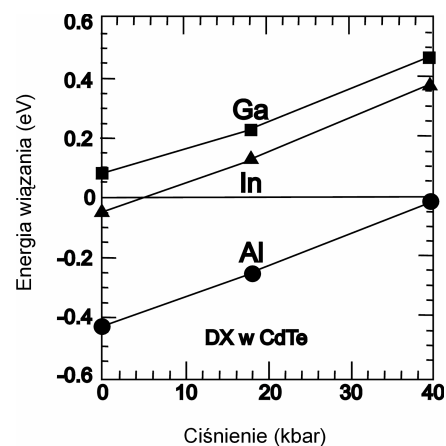
Jak wynika z obliczeń przedstawionych przez autorów pracy [130], przejście donora do tej konfiguracji następuje wówczas, kiedy atom donora „łapie” elektron. Nowa konfiguracja jest preferowana ze względu na mniejszą wartość energii całkowitej. Jest to więc model, który zakłada ujemną energię efektywną Hubbarda ($U_{\text{eff}} < 0$). Ponadto z pracy tej wynika wiele wniosków, które zostaną tu przedstawione.

Gal, ind i glin tworzą płytkie i głębokie poziomy w tellurku kadmu. W przypadku indu i glinu głęboki poziom jest rezonansowy; leży on w paśmie przewodnictwa. Gal tworzy natomiast stabilny, głęboki poziom, tzn. że poziom ten leży niżej niż płytki galowy poziom donorowy. Przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego otwiera przerwę wzbronioną. Poziom płytki podąża za krawędzią pasma przewodnictwa, poziom głęboki pozostaje zaś w tej samej odległości względem poziomu próżni. W rezultacie, pod pewnym ciśnieniem, głęboki poziom znajdzie się poniżej poziomu płytkiego – stanie się względem niego stabilny. Na rysunku 5. przedstawiono diagram energetyczny studni potencjału, odpowiadającej centrum DX [79] (rys. 5a – sytuacja, gdy stan podstawowy centrum DX jest stabilny, czyli gdy głęboki poziom centrum DX znajduje się poniżej poziomu płytkiego, rys. 5b – gdy jest rezonansowy z pasmem przewodnictwa).



Rys. 5. Energia dna pasma przewodnictwa E_c , bariera na wychwyt E_B oraz energia termicznej jonizacji E_{Arrh} dla centrum DX: a) stan podstawowy centrum DX jest stabilny (znajduje się poniżej poziomu płytkiego), b) poziom odpowiadający centrum DX jest rezonansowy (znajduje się w paśmie przewodnictwa). E_{Arrh} oraz E_B separują elektrony na poziomach DX od pasma przewodnictwa, nawet wtedy, gdy poziom DX jest rezonansowy [5].
Energia wiązania – E_H

Na rysunku 6. przedstawiono wyniki obliczeń energii wiązania centrum DX dla galu, indu i glinu w CdTe w funkcji ciśnienia hydrostatycznego [130]. Jak wynika z tych obliczeń, poziom energetyczny odpowiadający centrum DX, który pochodzi od Ga znajduje się około 0,1 eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Poziomy, które pochodzą od centrum DX związanego z In i Al są ulokowane 0,04 eV i 0,42 eV powyżej dna pasma przewodnictwa. Poziom indyowy staje się stabilny pod ciśnieniem około 6 kbar, poziom aluminiowy natomiast dopiero pod ciśnieniem wyższym niż 40 kbar. Powyższe obliczenia zostały potwierdzone eksperymentalnie dla CdTe:In [64], choć w pracy [182] pokazano, że poziom indyowy jest położony w CdTe w paśmie przewodnictwa wyżej ($\approx 0,11$ eV).



Rys. 6. Zależność energii wiązania centrum DX w CdTe od ciśnienia [130]

Utworzenie związku trójskładnikowego tellurku kadmu z manganem albo magnezem czy też cynkiem także otwiera fundamentalną przerwę wzbronioną [91] i przy odpowiedniej wartości x , centrum DX może stać się stabilne. Rzeczywiście, obecność centrum DX stwierdzono w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ [77, 161,177], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ [153, 181], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ (dla $x > 4\%$) [101, 134–139, 166, 174, 176].

W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ skład molowy, niezbędny do tego, aby centrum DX stało się stabilne, w przypadku indu powinien być mniejszy niż w przypadku glinu. Poniżej zaprezentowano prosty sposób oszacowania odpowiedniego składu molowego, gwarantującego stabilność centrum DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, przedstawiony w pracy [166].

Założmy, że pasmo walencyjne MnTe znajduje się poniżej pasma walencyjnego w CdTe o 0,46 eV. Jest to średnia wartość z cytowanych w literaturze [43, 184]. Założmy również, że różnica odległości między pasmami zależy liniowo od składu molowego manganu oraz przyjmijmy, że przerwa wzbroniona zmienia się ze składem liniowo, ze współczynnikiem nachylenia równym $dE_g(x)/dx = 1,51$ eV [38]. Nachylenie dna pasma przewodnictwa w funkcji składu x , dE_c/dx , w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ będzie wówczas dane wzorem

$$dE_c/dx = -0,46 \text{ eV} + dE_g/dx = 1,05 \text{ eV} \quad (5)$$

Przy założeniu, że głęboki poziom DX nie zmienia swojego położenia względem poziomu próżni [196], otrzymamy następującą zależność między jego położeniem względem dna pasma przewodnictwa E_{DX} a składem molowym x zawartości manganu w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

$$E_{\text{DX}}(x) = E_{\text{DX}}(0) + 1,05 \text{ eV} \cdot x \quad (6)$$

Po podstawieniu za $E_{\text{DX}}(0)$ wartości równej $-0,04$ eV i $-0,42$ eV, odpowiednio dla indu i glinu [130], można obliczyć skład x , przy którym poziom E_{DX} przecina się z dnem pasma przewodnictwa z równania $E_{\text{DX}} = 0$. Te składy to $x = 4\%$ dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanego indem oraz $x = 40\%$ dla materiału domieszkowanego glinem.

Równanie (6) może służyć do oszacowania energii wiązania centrum DX dla dowolnego składu molowego x i – jak to dalej pokazano – pozostaje w zgodzie z wynikami eksperymentalnymi, które przedstawiono w niniejszej pracy.

1.4. Wybrane właściwości $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Szczegółowe dane dotyczące właściwości tellurku kadmu oraz kryształów mieszanych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ są podane w pracy [91]. Dalej przedstawiono tylko wybrane dane, które wydają się istotne ze względu na zagadnienia poruszane w tej monografii.

Tellurek kadmu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej. Każdy atom Cd (Te) jest otoczony tetraedrycznie przez cztery atomy Te (Cd). Współrzędne atomów w komórce elementarnej są następujące:

$$\text{Cd} - (0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0), \text{Te} - (\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$$

Stała sieciowa kryształu CdTe wynosi 6,48 Å, a odległość pomiędzy atomami 2,806 Å. Tellurek kadmu, podobnie jak inne związki typu AIBVI, ma prostą przerwę energetyczną, z minimum znajdującym się w punkcie Γ strefy Brillouine'a. Najwyżej położone pasmo walencyjne Γ_{15} jest trzykrotnie zdegenerowane w punkcie Γ (przy założeniu braku rozszczepienia spinowo orbitalnego) i zbudowane jest z funkcji falowych typu p . Pasma przewodnictwa Γ_6 jest natomiast zbudowane z funkcji falowych typu s .

Półprzewodniki półmagnetyczne $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, utworzone przez zastąpienie części atomów kadmu atomami manganu, krystalizują w strukturze blendy cynkowej, gdy $0 < x < 0,77$. Mangan, należący do grupy metali przejściowych, ze względu na podobieństwo konfiguracji elektronowej, zastępuje w kryształach CdTe atomy kadmu (Cd: $4d^{10} 5s^2$, Mn: $3d^5 4s^2$). Właściwości magnetyczne półprzewodników półmagnetycznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ wiążą się z istnieniem nie zapełnionych poziomów $3d^5$.

Długość wiązań krystalicznych Mn–Te jest mniejsza niż dla wiązań Cd–Te i wynosi 2,746 Å. W związku z tą różnicą stała sieciowa $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zmniejsza się ze wzrostem zawartości manganu, zgodnie ze wzorem [91]

$$a = (1-x) \cdot 6,48 \text{ \AA} + x \cdot 6,34 \text{ \AA} \quad (7)$$

Wprowadzenie do tellurku kadmu atomów manganu prowadzi także do zmian szerokości przerwy energetycznej. Jak już wcześniej wspomniano, przerwa wzbroniona w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zmienia się w przybliżeniu liniowo ze składem molowym manganu

$$E_g(x,T) = E_{g \text{ CdTe}}(T) + 1,51x \text{ eV} \quad (8)$$

Niedomieszkowane kryształy CdTe i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ są wysokooporowymi półprzewodnikami typu p . Zwiększenie koncentracji dziur w tych związkach uzyskuje się przez wprowadzenie atomów azotu, fosforu, arsenu, antymonu, miedzi, srebra, złota, litu, sodu lub cezu. Lit, sód, azot i fosfor są płytkimi akceptorami, leżącymi około 60 meV ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego. W przypadku pozostałych domieszek akceptorowych te energie są większe, około 100–300 meV.

Monokryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ typu n są uzyskiwane przez domieszkowanie indem, gallem lub glinem oraz przez wygrzewanie pod ciśnieniem w parach kadmu. Gal, ind i glin, ze względu na podobną strukturę elektronową do kadmu (Al: $3s^2 3p^1$, Ga: $3d^{10} 4s^2 4p^1$, In: $4d^{10} 5s^2 5p^1$, Cd: $4d^{10} 5s^2$), wbudowują się w sieć $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w jego miejsce i stają się płytkimi donatorami, leżącymi około 15 meV pod dnem pasma przewodnictwa. Domieszkowanie atomami tych pierwiastków powoduje tworzenie zarówno płytkich, jak i głębokich poziomów w CdTe. W materiałach tych istnieje również wiele głębokich poziomów donorowych [101, 134–139, 159, 166–174, 176, 185].

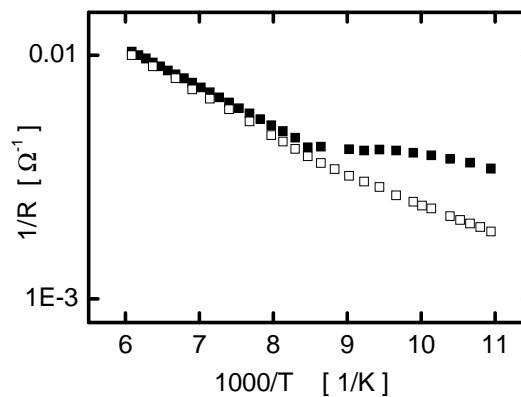
CZĘŚĆ PIERWSZA

2. Trwałe fotoefekty

W przypadku defektów silnie związanych z siecią, a zatem i w przypadku centrów DX, w eksperymencie powinno się obserwować trwałe fotoefekty. Poniżej przedstawiono niektóre z nich.

2.1. Trwałe fotoprzewodnictwo i trwałą fotopojemność

W materiałach, w których są obecne centra DX, obserwuje się efekt trwałego fotoprzewodnictwa, który polega na tym, że po oświetleniu próbki w niskiej temperaturze jej przewodnictwo zwiększa się istotnie i pozostaje niemal na tym samym poziomie pomimo wyłączenia oświetlenia. Dopiero podgrzanie próbki do odpowiedniej temperatury odtwarza pierwotną wartość przewodnictwa. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa zilustrowano na rysunku 7., na którym pokazano przykładowo zależność temperaturową przewodnictwa dla $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [169]. Dolna krzywa ukazuje zależność przewodnictwa od temperatury, zmierzoną podczas schładzania próbki w ciemności.



Rys. 7. Trwałe fotoprzewodnictwo w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [169]. Puste kwadraty – pomiar w ciemności, czarne kwadraty – jw., po poprzednim oświetleniu w azocie

W temperaturze 77 K próbkę oświetlano światłem białym przez około pół godziny. Po oświetleniu próbki jej przewodnictwo wzrosło. Ten stan utrzymywał się pomimo wyłączenia światła, z czasem relaksacji rzędu godzin. Krzywa górna przedstawia przewodnictwo mierzone po wyłączeniu światła, podczas ogrzewania próbki w ciemności do temperatury pokojowej. Trwałe fotoprzewodnictwo jest obserwowane dopóty, dopóki temperatura próbki nie przekroczy wartości około 120 K.

W związkach III–V efekt trwałego fotoprzewodnictwa jest tłumaczony obecnością defektów metastabilnych – centrów DX. Taka interpretacja efektu fotoprzewodnictwa została zaakceptowana dla związków II–VI, m.in. dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ [136, 139, 159, 160, 163, 167–173, 185] oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ [101, 134–139, 166, 174, 176], $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te:Cl}$ [77, 161, 177], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te:Cl}$ oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te:Br}$ [153, 181]. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa świadczy o tym, że istnieje bariera na pułapkowanie elektronów przez głęboki poziom. Jest to energia oznaczona jako E_B na rysunku 1. W niskiej temperaturze elektrony nie mają dostatecznie dużej energii, aby ją pokonać. W miarę wzrostu temperatury prawdopodobieństwo, że elektrony przekroczą tę barierę, się zwiększa i stan obsadzenia poziomów pułpkowych również się zwiększa: przekrój czynny na pułpkowanie jest aktywowany termicznie.

Należy wspomnieć, że istnieje alternatywne podejście do problemu wyjaśnienia trwałego fotoprzewodnictwa w związkach II–VI. Według autorów prac [24, 71], w $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ oraz $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ efekt trwałego fotoprzewodnictwa ma swoje źródło we fluktuacjach lokalnego potencjału, wynikłych z fluktuacji składu w tych kryształach mieszanych. Cechą charakterystyczną, odróżniającą materiały, w których przyczyną trwałych fotoefektów są fluktuacje potencjału związane z tzw. nieporządkiem, jest zanik efektu trwałego fotoprzewodnictwa w niskich temperaturach [71], a także niemożność wyznaczenia bariery na pułpkowanie z pomiarów stałej czasowej zaniku fotoprzewodnictwa. Niemożność ta wiąże się z faktem, że zależność odwrotności stałej czasowej od temperatury nie jest eksponencjalna, jak dla typowych procesów aktywowanych termicznie.

Oprócz efektu trwałego fotoprzewodnictwa, na kontaktach Schottky’ego lub na złączach p – n wykonanych na bazie materiału półprzewodnikowego, w którym obecne są centra DX, obserwuje się efekt trwałej fotopojemności. Efekt ten polega na trwałej zmianie pojemności złącza, które w dostatecznie niskiej temperaturze było oświetlane przez pewien czas światłem o energii wystarczającej do fotojonizacji centrów DX. Efekt ten dokładnie omówiono w podrozdziale 5.1.2.

2.2. Wyznaczenie energii wiązania centrów DX z pomiarów przewodnictwa

Pomiar zależności temperaturowej koncentracji nośników w półprzewodnikach jest standardowym pomiarem stosowanym do wyznaczenia energii aktywacji poziomów domieszkowych. Metodę tę stosuje się również do wyznaczania energii wiązania centrów DX, przy czym zwykle wyznacza się ją z wysokotemperaturowej (tzn. bliskiej temperaturze pokojowej) części tej zależności. Jak pokazano w pracy [78], dla centrów DX, które mają ujemną energię korelacji Hubbarda, zależność $\ln n = f(1/T)$, gdzie n jest koncentracją elektronów w paśmie przewodnictwa, jest zależnością o współczynniku kierunkowym równym E_H/k (gdzie k – stała Stefana–Boltzmana). Dla centrów DX, które mają energię korelacji dodatnią, współczynnik ten jest równy

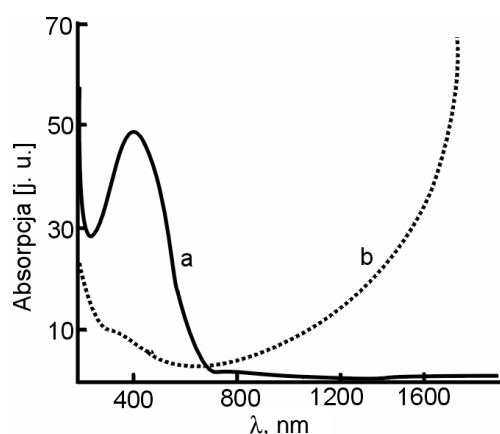
E_H/k , jeśli $n < N_A$, oraz $E_H/2k$, jeśli $n > N_A$, gdzie N_A jest koncentracją akceptorów. Jeśli ruchliwość nie zmienia się silnie z temperaturą, to energię wiązania można wyznaczyć z zależności temperaturowej oporności lub przewodnictwa.

Metodę tę stosowano również m.in. do wyznaczenia energii wiązania centrów DX w związkach II–VI [101, 135, 160, 177, 181].

2.3. Trwały zanik absorpcji

W materiałach półprzewodnikowych, w których występują defekty metastabilne w niskich temperaturach, obserwuje się trwały zanik absorpcji. Efekt ten był obserwowany m.in. w $Al_xGa_{1-x}As:Te$ [119] oraz CdF_2 domieszkowanym indem lub galem [74, 150, 151]. Wiadomo, że ind i gal tworzą centra DX w CdF_2 [25, 96, 97, 131]. Po naświetleniu próbki tego materiału światłem białym z zakresu ultrafiolet–widzialny (UV–VIS) następuje trwała fotojonizacja centrum DX, które przechodzi w inny stan ładunkowy. Temu stanowi ładunkowemu odpowiada już inny poziom energetyczny – płytki poziom metastabilny. Powrót do wyjściowego stanu ładunkowego jest w niskich temperaturach niemożliwy, ze względu na istnienie bariery na pułapkowanie elektronu. Z tego względu w widmie absorpcji nie obserwuje się pasma na zakres UV–VIS.

Obecność centrów DX nie tylko powoduje trwały zanik absorpcji w zakresie energii odpowiadającej fotojonizacji poziomu głębokiego, ale jednocześnie powstanie pasma absorpcji odpowiadającego fotojonizacji płytkiego, metastabilnego stanu obsadzanego kosztem fotojonizacji tego pierwszego. Zilustrowano to na rysunku 8., na którym pokazano widma absorpcji dla $CdF_2:In$ prezentowane w pracy [74]. Po oświetleniu obserwuje się zanik pasma absorpcji w zakresie UV–VIS i jednocześnie pojawienie się pasma absorpcji w zakresie podczerwieni.



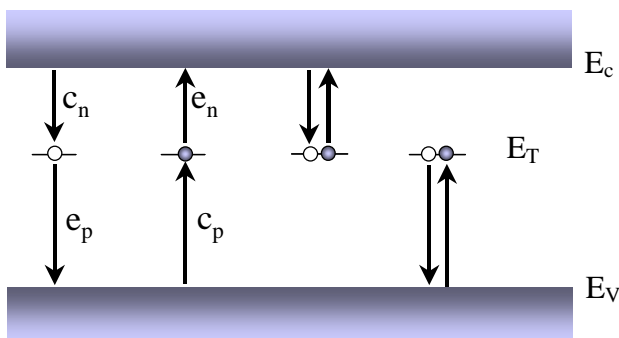
Rys. 8. Widma absorpcji dla $CdF_2:In$. Krzywą ciągłą otrzymano po zmierzeniu absorpcji w ciemności, krzywą przerywaną – po naświetleniu światłem z zakresu ultrafiolet–widzialne (UV–VIS) w $T = 5$ K [74]

3. Energia korelacji Hubbarda i model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX

W przypadku centrów DX obserwuje się nieeksponencjalne przebiegi narostu foto-przewodnictwa czy fotopojemności. Istnieją dwa alternatywne podejścia mające na celu wyjaśnienie tego faktu. Jak zauważono w pracach [132, 164], nieeksponencjalne przebiegi foto-przewodnictwa są nieodłączną cechą centrów DX. Wynikają one z tego, że energie fotojonizacji centrów DX w kryształach mieszanych, podobnie jak ich energie termicznej aktywacji, są różne, ze względu na różne możliwe sąsiedztwo centrów DX, i w eksperymencie obserwuje się fotojonizację tych różnych poziomów. W ten sposób wyjaśniono nieeksponencjalne przebiegi foto-przewodnictwa [132] oraz fotopojemności w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ [164]. Według drugiego podejścia nieeksponencjalność wynika z dwustopniowej fotojonizacji centrów DX, które charakteryzują się ujemną energią korelacji Hubbarda. Tak tłumaczono nieeksponencjalność przebiegów foto-przewodnictwa dla $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Te}$ [31–33], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ [40, 42], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ [190] oraz $\text{AlN}:\text{Si}$ [72], a także $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$ [133, 136, 160, 163] oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ [135–137].

Poniżej omówiono dokładniej model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, zaproponowany przez Dobaczewskiego i Kaczora [31–33]. Taki model, według którego centrum DX ma ujemną energię korelacji Hubbarda, pozwala na ilościowy opis kinetyki fotojonizacji badanych materiałów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{In}$ oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Ga}$.

Rozważmy głęboki poziom pułpkowy ulokowany w obszarze przerwy wzbronionej półprzewodnika.

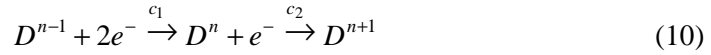


Rys. 9. Schemat pasmowy półprzewodnika, w którym znajduje się głęboki poziom pułpkowy ulokowany w odległości E_T od krawędzi E_c pasma przewodnictwa

Na rysunku 9. strzałkami zaznaczono możliwe przejścia elektronu (dziury) z poziomu pułapkowego do odpowiednich pasm lub z tych pasm na poziom pułpkowy. Kiedy elektron przechodzi z poziomu do pasma przewodnictwa (walencyjnego), mamy do czynienia z procesem emisji elektronów (dziur). Jeśli proces następuje w stronę odwrotną – mówimy o pułpkowaniu elektronów (dziur). Wielkości, które opisują te procesy, to szybkość emisji elektronów e_n i dziur e_p lub szybkość pułpkowania elektronów c_n i dziur c_p . Są one z definicji równe odwrotności prawdopodobieństwa wystąpienia tych procesów w jednostce czasu. Rozróżnia się pułpki elektronowe, dla których spełnione są relacje: $c_n \gg e_p$ i $e_n \gg c_p$, oraz pułpki dziurowe, dla których $e_p \gg c_n$ i $c_p \gg e_n$. Ponadto rozróżnia się szybkości emisji związane z aktywacją termiczną (e^{th}) oraz optyczną (e^o).

Rozważmy teraz przypadek defektu, któremu odpowiadają dwa stany ładunkowe i dwa poziomy energetyczne odpowiadające tym stanom [37]. Fotojonizacja takiego defektu może przebiegać dwustopniowo: ze stanu podstawowego do stanu pośredniego, a następnie z tego stanu pośredniego do stanu końcowego, czyli do odpowiedniego pasma, np. przewodnictwa. Również proces pułpkowania nośników może przebiegać dwuetapowo. Niech stan ładunkowy defektu bez elektronów będzie oznaczony jako D^{n-1} , wówczas stan ładunkowy defektu z jednym elektronem lub z dwoma elektronami oznaczony będzie odpowiednio jako D^n oraz D^{n+1} .

Pułpkowanie jednego lub dwóch elektronów można opisać za pomocą równań:



w których: c_1 oraz c_2 – szybkość pułpkowania pierwszego i drugiego elektronu.

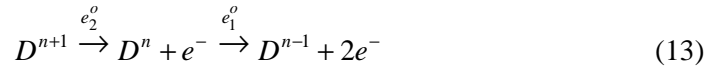
Analogicznie możemy opisać procesy emisji w niskiej temperaturze, kiedy można pominąć emisję termiczną z obydwu poziomów. I tak, emisja jednego elektronu może zachodzić z każdego z poziomów:



lub



może też nastąpić emisja dwóch elektronów



gdzie: e_1^o i e_2^o – szybkość emisji optycznej z poziomu, na którym już jest jeden elektron, i z poziomu, na którym są dwa elektrony.

Oznaczmy stan obsadzenia poziomu jednoelektronowego jako n_{T_1} , a dwuelektronowego jako n_{T_2} . Na podstawie zasady równowagi szczegółowej możemy napisać równania kinetyczne określające wymianę ładunku między obydwoma poziomami i pasmem przewodnictwa:

$$\frac{dn_{T_1}}{dt} = -e_1^o n_{T_1} + e_2^o n_{T_2} + c_1(N_D - n_{T_1} - n_{T_2}) - c_2 n_{T_1} \quad (14a)$$

$$\frac{dn_{T_2}}{dt} = -e_2^o n_{T_2} + c_2 n_{T_1} \quad (14b)$$

$$n = N_D - N_A - q_1 n_{T_1} - q_2 n_{T_2} \quad (14c)$$

Równanie (14a) określa obsadzenie stanu jednoelektronowego, przy czym poszczególne składniki mają następujące znaczenie:

- $-e_1^o n_{T_1}$ – emisja elektronów z tego stanu do pasma przewodnictwa (zależność (11)),
- $-c_2 n_{T_1}$ – ubytek elektronów związany z przejściem elektronów z tego poziomu na poziom, na którym już jest jeden elektron (zależność (10)),
- $+c_1(N_D - n_{T_1} - n_{T_2}) + e_2^o n_{T_2}$ – na poziom jednoelektronowy przybywają elektrony z pasma przewodnictwa (zależność (9)) oraz elektrony z poziomu dwuelektronowego (zależność (13)).

Równanie (14b) określa obsadzenie stanu dwuelektronowego:

- $-e_2^o n_{T_2}$ – emisja elektronów z tego stanu (zależności (12) i (13)),
- $+c_2 n_{T_1}$ – pułapkowanie elektronów, które przeszły na ten poziom z poziomu jednoelektronowego.

Równanie (14c) określa koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa. W tym równaniu uwzględniono, że każdy z poziomów może spułpkować q_i ($i = 1, 2$) elektronów; równania (14) można zatem zastosować zarówno do opisu centrum DX o dodatniej ($U_{\text{eff}} > 0$), jak i ujemnej ($U_{\text{eff}} < 0$) energii korelacji Hubbarda.

Jeśli założyć, że proces pułpkowania nie odgrywa istotnej roli i pominąć człony związane z pułpkowaniem, występujące w równaniach (14a) i (14b), to równania te upraszcza się do następującej postaci:

$$\frac{dn_{T_1}}{dt} = -e_1^o n_{T_1} + e_2^o n_{T_2} \quad (15a)$$

$$\frac{dn_{T_2}}{dt} = -e_2^o n_{T_2} \quad (15b)$$

Po rozwiązaniu układu równań (15a) i (15b) oraz podstawieniu tego rozwiązania do równania (14c) otrzymuje się następującą zależność czasową koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa po oświetleniu

$$n(t) = N_D - N_A - q_1 n_{T_2}(0) \left(\frac{n_{T_1}(0)}{n_{T_2}(0)} - \frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} \right) \exp(-e_1^o t) - q_1 n_{T_2}(0) \left(\frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} + \frac{q_2}{q_1} \right) \exp(-e_2^o t) \tag{16}$$

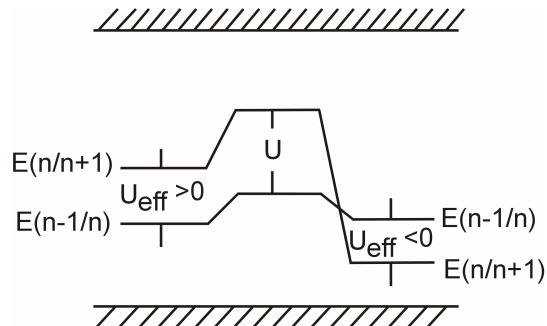
gdzie $n_{T_i}(0)$ oznaczają koncentracje elektronów na i -tym stanie w chwili $t = 0$.

Ostateczna postać równania (16) zależy od tego, jakie są warunki początkowe i jaki jest stosunek q_1/q_2 .

W wyniku wolnego chłodzenia próbki do niskiej temperatury osiąga się stan, kiedy poziom wyższy jest pusty, a niższy – obsadzony. Warunki początkowe będą różne, w zależności od tego, jaką efektywną energię korelacji Hubbarda U_{eff} ma defekt.

Przedstawiony na rysunku 10. diagram pasmowy ilustruje układ poziomów energetycznych w przypadku centrum DX, które może mieć dodatnią lub ujemną energię korelacji Hubbarda U_{eff} . Na diagramie tym w obrębie przerwy wzbronionej E_g półprzewodnika przedstawiono dwa poziomy energetyczne. Ponieważ zwykle umieszczenie dodatkowego elektronu na poziomie, na którym już są elektrony, wymaga pokonania oddziaływania odpychającego, energia niezbędna do realizacji takiego procesu jest więc dodatnia. Jest to energia korelacji Hubbarda U . Zwykle zatem na niższym poziomie znajduje się n elektronów, a na wyższym o jeden więcej, czyli $n + 1$. Ilustruje to układ dwóch poziomów w części środkowej diagramu. Jeśli występuje silne oddziaływanie defektu z siecią, to o sekwencji poziomów decyduje efektywna energia korelacji U_{eff} , zgodnie ze wzorem (1) $U_{\text{eff}} = E_{e-f} + U$. Jeśli teraz $U_{\text{eff}} > 0$, to sekwencja poziomów nie ulega zmianie. Zilustrowano to po lewej stronie diagramu. Jeśli natomiast $U_{\text{eff}} < 0$, to kolejność poziomów się odwraca, tak jak to pokazano po prawej stronie diagramu.

Rys. 10. Diagram pasmowy układu dwóch poziomów energetycznych odpowiadających centrum DX z dodatnią (lewa strona diagramu) lub ujemną (prawa strona diagramu) efektywną energią korelacji Hubbarda.
 $E(a/b)$: a – stan początkowy,
 b – stan końcowy



Jeśli zatem przyjąć, że słuszny jest model, w którym centrum DX ma dodatnią energię korelacji Hubbarda, to poziom, który jest obsadzony przez $n + 1$ elektronów, znajduje się powyżej poziomu obsadzonego n elektronami i w chwili początkowej jest pusty. Wówczas stan z n elektronami staje się jedynym stanem, z którego może nastąpić emisja elektronu. W kontekście równań (14) ten warunek początkowy jest następujący:

$$n_{T1}(0) \neq 0 \quad \text{oraz} \quad n_{T2}(0) = 0 \quad (17)$$

W rezultacie w równaniu (16) pozostaje tylko jedna eksponenta. W rzeczywistości zatem mamy wówczas do czynienia z fotojonizacją jednego stanu. Z kolei w przypadku centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, kolejność poziomów się odwraca i teraz stan z $n + 1$ elektronami jest obsadzony, a stan z n elektronami pusty, i wtedy warunek początkowy jest następujący:

$$n_{T1}(0) = 0 \quad \text{i} \quad n_{T2}(0) \neq 0 \quad (18)$$

W takim przypadku w równaniu (16) pozostają dwie eksponenty, wówczas otrzymuje się następujące równanie określające $n(t)$:

$$n(t) = N_D - N_A + q_1 n_{T2}(0) \frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} \exp(-e_1^o t) - q_1 n_{T2}(0) \left(\frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} + \frac{q_2}{q_1} \right) \exp(-e_2^o t) \quad (19)$$

Jeśli przyjąć warunek, że $q_2 = q_1 = 1$, to z równania (19) wynika, że człon przy jednej eksponentie będzie ujemny, a przy drugiej – dodatni. Jeśli natomiast $q_2/q_1 = 2$, tzn. że stan dolny „łapie” 2 elektrony, a stan górny – jeden elektron, równanie (19) upraszcza się do następującej postaci:

$$n(t) = N_D - N_A + n_{T2}(0) \frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} \exp(-e_1^o t) - n_{T2}(0) \left(\frac{e_2^o}{e_1^o - e_2^o} + 2 \right) \exp(-e_2^o t) \quad (20)$$

Jeśli dodatkowo spełniony jest warunek $e_1^o/e_2^o < 0,5$, to obydwa człony przedeksponencjalne będą ujemne.

Równanie (20) opisuje fotojonizację centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda. Dwie eksponenty występujące w tym równaniu odnoszą się do kolejnych etapów fotojonizacji dwóch stanów centrum DX, które w niskiej temperaturze znajduje się w stanie podstawowym. Jest to stan dwuelektronowy, akceptoropodobny DX^- , którego kinetykę fotojonizacji opisuje równanie (15b). Po fotojonizacji, która zachodzi z szybkością emisji e_2^o , centrum DX^- przechodzi w stan neutralny DX^0 , donoropodobny. Ponowna fotojonizacja tego stanu, którego kinetykę opisuje równanie (15a), następuje z szybkością e_1^o . Dwustopniową fotojonizację można opisać za pomocą zależności (3) i (4).

Należy zauważyć, że w tym modelu stosunek członów przedeksponencjalnych r jest określony równaniem

$$r = \frac{1}{1 - 2e_1^o/e_2^o} \quad (21)$$

Stosunek ten jest więc zdefiniowany przez stosunek szybkości emisji optycznej. Jeśli ten stosunek jest stały, to i czynnik r też jest stały. Stosunek ten nie powinien zwłaszcza zależeć od intensywności światła, ponieważ szybkość emisji optycznej jest proporcjonalna do strumienia światła [10]. Jedną z konsekwencji procesu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX jest więc korelacja między amplitudami eksponent opisujących poszczególne etapy fotojonizacji.

Brak zależności stosunku amplitud r od strumienia oświetlenia i od temperatury wykorzystuje się jako test słuszności założenia, że wyjściowe równania (15a) i (15b), opisujące kinetykę dwuładunkowego centrum DX, są spełnione [40, 42, 160, 163]. Równania te są bowiem równaniami liniowymi o stałych współczynnikach, niezależnych od oświetlenia i temperatury. Gdyby w tych równaniach uwzględnić człony związane z szybkością emisji termicznej i pułapkowaniem, wówczas taki układ równań nie będzie układem równań liniowych, ponieważ obydwie te procesy prowadzą do zmiany koncentracji nośników [31–33]. W konsekwencji rozwiązanie będzie miało postać inną aniżeli to dane równaniem (20).

Poprzez dopasowanie zależności (20) do eksperymentu można wyznaczyć parametry, którymi są szybkości emisji e_1^o i e_2^o oraz wartość $N_D - N_A$. Należy podkreślić, że przedstawiony model umożliwia nie tylko wyznaczenie spektrum przekroju optycznego dla obydwu etapów fotojonizacji, ale również identyfikację tych przekrojów. Takiej możliwości nie daje żadna inna metoda.

4. Energia fotojonizacji poziomu pułapkowego

Badanie kinetyki narostu fotopojemności lub fotoprzewodnictwa dla różnych energii fotonów pozwala na wyznaczenie optycznego przekroju czynnego dla różnych energii fotonów. Ze względu na to, że zwykle nie jest znana bezwzględna wartość strumienia światła, procesy fotojonizacji charakteryzuje się poprzez jakościową spektralną zależność przekroju czynnego, z której to zależności określa się energię fotojonizacji. Zwykle tę ostatnią wyznacza się poprzez dopasowanie pewnego modelu teoretycznego, opisującego proces fotojonizacji do danych eksperymentalnych. Energia fotojonizacji jest parametrem dopasowania.

Poniżej przedstawiono różne modele teoretyczne, które zastosowano m.in. w badanych materiałach do wyznaczenia energii fotojonizacji centrum DX.

4.1. Model Lucovsky'ego

Optyczny przekrój czynny na fotojonizację poziomego energetycznego zależy od elementu macierzowego przejścia z tego poziomu do odpowiedniego pasma oraz od gęstości stanów w tym paśmie. Z kolei element macierzowy przejścia zależy od potencjału domieszki (defektu), z którym związany jest określony poziom. Dla tak zwanych płytkich domieszek potencjał ma charakter długozasięgowego potencjału kulombowskiego, dla głębokich poziomów zaś jest zlokalizowany przestrzennie. Lucovsky obliczył spektralną zależność przekroju czynnego dla głębokiej domieszki, zakładając potencjał domieszki typu funkcji δ [111]. Funkcja falowa dla stanu podstawowego elektronu w takiej studni potencjału ma postać

$$\Phi(r) \sim \frac{1}{r} \exp(-\alpha r) \quad (22)$$

gdzie:

r – odległość od defektu,

α – parametr zależny od masy efektywnej m^* pułapkowanego elektronu

$$E^o = \frac{h^2 \alpha^2}{2m^*} \quad (23)$$

W równaniu (23) E^o jest poszukiwaną energią jonizacji poziomu. Jak wynika z tego równania, w modelu tym pasmo, do którego następuje przejście elektronu, jest paraboliczne. Ponadto Lucovsky założył, że wszystkie masy są równe masie efektywnej na dnie pasma. W rezultacie otrzymał następujący wzór określający spektralną zależność optycznego przekroju czynnego

$$\sigma^o(h\nu) = B \frac{(h\nu - E^o)^{3/2}}{(h\nu)^3} \quad (24)$$

gdzie B jest pewną stałą.

Spektralna zależność jest zatem funkcją, która dla energii fotonów mniejszej od E^o jest równa zero, dla energii fotonów większej od E^o rośnie, osiąga maksimum przy energii fotonów równej $2E^o$ i maleje w miarę dalszego wzrostu energii fotonów jak $(h\nu)^{-3/2}$. Taki wynik jest całkowicie odmienny od spektrum fotojonizacji płytkiego poziomu. W tym ostatnim przypadku maksimum przekroju optycznego przypada dla energii fotonów równej energii fotojonizacji [146].

Model Lucovsky'ego był stosowany z powodzeniem do wyjaśnienia przejść optycznych między głębokimi poziomami a odpowiednim pasmem [48, 104].

4.2. Model Lucovsky'ego – modyfikacje

Wielu autorów [48, 115, 125] zmodyfikowało zależność Lucovsky'ego opisującą czysto elektronową fotojonizację głębokich poziomów. Ostatecznie zależność na optyczny przekrój zapisano za pomocą następującej uogólnionej formuły

$$\sigma_{el}^o = \frac{C(h\nu - E^o)^b}{h\nu(h\nu - E^o + E^o m_T/m^*)^a} \quad (25)$$

gdzie:

$C = \text{const}$,

m_T – masa nośnika na poziomie pułapkowym.

Wartości stałych a i b zależą od postaci potencjału defektu oraz od symetrii stanów początkowego i końcowego:

$a = 2$ dla potencjału typu δ lub $a = 4$ dla potencjału kulombowskiego,

$b = 3/2$ dla przejść zabronionych (ze stanu początkowego $s(p)$ do stanu końcowego $s(p)$),

$b = 1/2$ dla przejść dozwolonych (ze stanu początkowego $s(p)$ do stanu końcowego $p(s)$).

W równaniu (25) uwzględniono fakt, że masa elektronu na poziomie pułapkowym może się różnić od masy w paśmie. Zwykle znajduje się jej wartość z dopasowania równania (25) do eksperymentu. Parametrami dopasowania są również stałe a i b .

Inkson obliczył ponadto optyczny przekrój dla przejść skośnych i otrzymał następującą zależność [63]

$$\sigma_{\text{el}}^o \propto \frac{(h\nu - E^o)^b}{h\nu} \quad (26)$$

w której b jest równe stałej b występującej w równaniu (25).

Model Inksona został użyty m.in. do wyznaczenia energii fotojonizacji boru w diamencie [191] oraz żelaza w GaAs [80].

W przypadku defektów, które silnie oddziałują z otaczającą je siecią, tak jak centrum DX, podczas obliczania elementu macierzowego przejścia poziom–pasmo należy uwzględnić oddziaływanie elektron–fonon, ponieważ fotojonizacji towarzyszy relaksacja sieci.

4.3. Modele z relaksacją sieci

Jeśli relaksacja sieci jest bardzo duża, tzn. jeśli duża liczba fononów uczestniczy w procesie fotojonizacji, tak jak podczas fotojonizacji centrum DX, to w celu obliczenia przekroju optycznego korzysta się z przybliżenia Huanga–Rhysa. Zgodnie z tym przybliżeniem elektronowa i fononowa część przekroju optycznego są separowalne. W związku z tym optyczny przekrój czynny jest obliczany jako iloczyn przekroju elektronowego pomnożonego przez funkcję Gaussa, która uwzględnia poszerzenie spektrum związane z drganiami sieci [117]. Poniżej pokazano, w jaki sposób konstruuje się tę część przekroju na fotojonizację, która jest odpowiedzialna za oddziaływanie elektron–fonon, w przybliżeniu półklasycznym [146].

Oddziaływanie elektron–fonon dogodnie jest przedstawić za pomocą diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego, który pokrótce omówiono w rozdziale 1. Powróćmy teraz do tego zagadnienia. Podczas konstruowania diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego korzysta się z założenia, że drgania sieci są drganiami harmonicznymi. Energię tych drgań określa się za pomocą pojęcia współrzędnej uogólnionej Q_i , gdzie i odpowiada oscylatorowi drgającemu z częstością drgań ω_i . Współrzędna uogólniona jest bezwymiarową współrzędną, która jest związana ze współrzędną normalną X_i drgania następującym wzorem:

$$Q_i = \left(\frac{M\omega_i}{\hbar} \right)^{1/2} X_i \quad (27)$$

w którym M jest masą komórki elementarnej (dla drgań akustycznych) lub masą zredukowaną (dla drgań optycznych).

W sytuacji, gdy oddziaływanie defektu z siecią jest bardzo silne, energię całego układu elektron wraz z siecią krystaliczną można przedstawić jako funkcję tylko jednej współrzędnej Q , podobnie jak dla cząsteczki dwuatomowej. Ponieważ zakłada się,

że drgania sieci można przedstawić w przybliżeniu harmonicznym, po uwzględnieniu zatem wzoru (27) energię drgań można wyrazić wzorem

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega Q^2 \quad (28)$$

Ponadto zakłada się, że oddziaływanie elektron–sieć jest liniową funkcją Q . Głównym skutkiem oddziaływania elektron–sieć jest przemieszczenie wszystkich oscylatorów i przesunięcie odpowiadających im poziomów energetycznych. Przesunięcia poziomów są zatem również liniową funkcją Q .

Rozważmy diagram konfiguracyjno-koordynacyjny (rys. 11.), przedstawiający elektron i sieć w dwóch stanach – podstawowym (dolna parabola) i wzbudzonym (górną parabolą). Ekstremom parabol odpowiadają współrzędne uogólnione Q_1 i Q_2 . Przejściu elektronu z jednego stanu do drugiego towarzyszy deformacja sieci, którą charakteryzuje się za pomocą przesunięcia Francka–Condon

$$d_{\text{FC}} = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2 = S \hbar \omega \quad (29)$$

gdzie S jest czynnikiem Huanga–Rhysa.

Wzór (29) jest słuszny przy założeniu, że częstość drgań nie zmienia się podczas przemieszczenia. Energie stanu podstawowego E_p i wzbudzonego E_w można zapisać za pomocą wzorów:

$$E_p = E_1 + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_1)^2 \quad (30a)$$

$$E_w = E_2 + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_2)^2 \quad (30b)$$

Różnice tych energii w punktach o współrzędnych Q_1 i Q_2 są odpowiednio równe:

$$(E_w - E_p)_{Q=Q_1} = E_H + S \hbar \omega \quad (31a)$$

$$(E_w - E_p)_{Q=Q_2} = E_H - S \hbar \omega \quad (31b)$$

gdzie E_H jest różnicą energii między energią stanu wzbudzonego i podstawowego.

Podczas przejścia optycznego elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego można pominąć ruch ciężkich jonów. Jest to przybliżenie Francka–Condon. To oznacza, że przejścia optyczne na diagramie konfiguracyjno-koordynacyjnym są przejściami wzdłuż linii pionowej, wówczas równania na absorpcję i emisję są następujące:

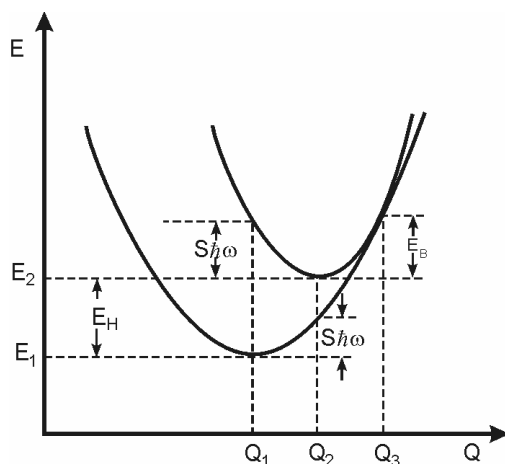
$$h \nu_{\text{abs}} = E_H + S \hbar \omega \quad (32a)$$

oraz

$$h \nu_{\text{em}} = E_H - S \hbar \omega \quad (32b)$$

Absorpcja fotonu wzbudza więc elektron i powoduje kreację S fononów. Podobnie emisja fotonu powoduje nie tylko deekscytację elektronu, ale również pojawienie się fononów.

Wielkość $2S\hbar\omega$ nazywa się przesunięciem Stokesa. Przesunięcie Stokesa między częstotliwościami emisji i absorpcji jest obserwowane m.in. w materiałach luminescencyjnych.



Rys. 11. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny defektu silnie sprzężonego z siecią krystaliczną

Termiczne poszerzenie pasma absorpcyjnego można wyjaśnić na bazie diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego w przybliżeniu półklasycznym [76].

Jeśli $\hbar\omega$ jest kwantem energii drgań, to prawdopodobieństwo, że stan podstawowy ma energię E_y , jest dane wzorem [146]

$$P(E_y) = \frac{\exp(-E_y/kT)}{\sum_n \exp(-n\hbar\omega/kT)} = 2 \exp\left(-\frac{E_y}{kT}\right) \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (33)$$

w którym k jest stałą Stefana–Boltzmannna.

Energii drgań E_y odpowiada amplituda Q_y (zgodnie ze wzorem (28))

$$Q_y = \pm \left(\frac{2E_y}{\hbar\omega} \right)^{1/2} + Q_1 \quad (34)$$

Przy założeniu, że przejścia optyczne zachodzą bez zmiany Q , energia w stanie wzbudzonym, odpowiadającym współrzędnej $Q = Q_y$, jest dana wzorem

$$E_w = E_2 + \frac{1}{2} \hbar\omega (Q_y - Q_2)^2 = E_2 + \frac{1}{2} \hbar\omega \left[Q_1 - Q_2 \pm \left(\frac{2E_y}{\hbar\omega} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (35)$$

Przejście ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego wymaga fotonu o energii

$$h\nu = E_w - E_p = E_w - (E_1 + E_y) \quad (36)$$

Po podstawieniu do tego równania E_w z równania (35) i rozwiązaniu ze względu na E_y otrzymuje się

$$E_y = \frac{[h\nu - (E_H + S\hbar\omega)]^2}{4S\hbar\omega} \quad (37)$$

W rezultacie wzór opisujący poszerzenie termiczne wygląda następująco:

$$P(E_y) = 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \exp \left\{ - \frac{[h\nu - (E_H + S\hbar\omega)]^2}{4S\hbar\omega kT} \right\} \quad (38)$$

Jest to poszerzenie Gaussa pasma absorpcyjnego.

Poniżej omówiono najczęściej stosowane modele uwzględniające w ten sposób oddziaływanie elektron–fonon.

4.3.1. Model Jarosa

Po raz pierwszy obliczenia spektralnej zależności przekroju optycznego zlokalizowanych defektów silnie oddziałujących z siecią zostały zaprezentowane w pracy Jarosa [67]. Uwzględnienie fononów prowadzi do następującej zależności spektralnej optycznego przekroju czynnego $\sigma(h\nu)$ (przypadającego na jeden foton)

$$\sigma(h\nu) \approx \frac{1}{h\nu} \int_0^\infty dE \rho(E) \times \left(\frac{(1 \pm \eta)E^{\frac{1}{2}}}{|E^o| + E} + \frac{(1 \mp \eta)E_F^{\frac{1}{2}}}{|E^o| - E - \frac{1}{2}(E_g + E_A)} \right)^2 \quad (39)$$

$$\times \exp \left(- \frac{[h\nu - (|E^o| + E)]^2}{W} \right) W^{-\frac{1}{2}}$$

w której:

$\rho(E)$ – gęstość stanów dla elektronów;

$$\eta(E) = \exp(-2E/E_A)$$

E_A jest średnią optyczną przerwą wzbronioną, tzw. przerwą Penna. Według Yu i Cardona [188] E_A jest równa energii przejścia E_2 w punkcie L strefy Brillouine'a;

$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ – energia Fermiego swobodnego elektronu o pseudopędzie $k_F = (2\pi n)^{1/3}$;

$n = \frac{32}{a^3}$ (a – stała sieci);

$E^o = E_H + d_{FC}$ – poszukiwana energia fotojonizacji,
 E_g – przerwa wzbroniona,
 E_H – energia wiązania,
 d_{FC} – przesunięciem Francka–Conдона.

Ta część wzoru (39), która składa się z eksponenty mnożonej przez $W^{-\frac{1}{2}}$, opisuje właśnie oddziaływanie elektron–fonon. Pozostała część jest czysto elektronowa. W jest funkcją zależną od temperatury, zdefiniowaną następująco:

$$W = 2S(\hbar\omega)^2 [\operatorname{tgh}(\hbar\omega/2kT)]^{-1} \quad (40)$$

Zauważmy, że w przypadku wysokich temperatur $W \cong 4S\hbar\omega kT$ i wyrażenie w wykładniku eksponenty w równaniu (39) przypomina to występujące w równaniu (38). Znak + w nawiasach we wzorze (39) odpowiada stanom, które mają charakter pasma walencyjnego, znak – odpowiada natomiast stanom, które mają charakter pasma przewodnictwa. Dla danego materiału półprzewodnikowego E_A , E_F i E_g są znane, parametrami dopasowania pozostają zatem: energia wiązania E_H , energia fononów $\hbar\omega$, przesunięcie Francka–Conдона i typ stanów. Jeśli energia wiązania jest znana, np. z pomiarów DLTS, to właściwie pozostają najistotniejsze dwa poszukiwane parametry dopasowania: energia fononów i przesunięcie Francka–Conдона. Jeśli znane są d_{FC} i E_H , można obliczyć poszukiwaną energię fotojonizacji E^o , a gdy znane są d_{FC} oraz $\hbar\omega$, można obliczyć liczbę fononów biorących udział w procesie.

Za pomocą powyższego modelu wyznaczono energię fotojonizacji centrum DX m.in. w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Te}$ [94], w CdS [65], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ [100], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb:Te}$ [6], GaAs:Si (pod ciśnieniem) [102], $\text{In}_{0,5}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{0,5}\text{P:Se}$ [183], $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:S}$ [22].

4.3.2. Model Chantre’a i Bois’a

Model Chantre’a [19] różni się od modelu Jarosa sposobem obliczania części elektronowej przekroju optycznego. W modelu tym, podobnie jak w poprzednich, zakłada się, że funkcja falowa stanu związanego wyraża się wzorem (22). Wzór określający optyczny przekrój czynny ma następującą postać:

$$\sigma_i \sim \frac{1}{y\Theta^{1/2}} \int_1^{\infty} \frac{(x-1)^{1/2}}{(x-1+E^i/E^o)^2} \exp\left[-\frac{(y-x)^2}{\Theta}\right] dx \quad (41)$$

gdzie:

$$\Theta = \frac{4d_{FC}kT}{(E^o)^2},$$

$$y = \frac{h\nu}{E^o},$$

$$E^i = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m^*},$$

m^* – masa efektywna elektronu.

W równaniu (41), jak wcześniej,

$$d_{FC} = E^o - E_H$$

gdzie E_H jest energią wiązania.

Jak wynika ze wzoru (41), jest on słuszny tylko wtedy, gdy temperatura jest bardzo wysoka (por. analiza W w modelu Jarosa). Część elektronowa jest liczona zgodnie ze wzorem (25). Parametrami dopasowania są energia fotojonizacji E^o oraz parametr α .

Model Chantre'a i Bois'a stosowano m.in. do obliczenia przekroju optycznego w przypadku defektów w CdTe typu n [23] i dla poziomu E_2 w GaN [52].

Odmianą tej metody jest metoda zastosowana w pracy [110] do obliczenia przekroju optycznego defektów spowodowanych napromieniowaniem elektronami w GaAs typu p . W tym podejściu podczas obliczania części elektronowej przekroju uwzględniono różną symetrię funkcji falowych poziomu defektu oraz pasma, do którego następuje przejście.

Zeisel ze współpracownikami stosowali jeszcze inne podejście do obliczania przekroju optycznego dla diamentu, ponieważ w tym materiale nie ma silnej relaksacji sieciowej i omawianych wyżej modeli nie można stosować [191].

4.3.3. Model Langerera

Model ten został po raz pierwszy zastosowany do opisu fotojonizacji centrum DX w CdF₂ [96, 97]. Zakłada się, że w tym materiale, domieszkowanym indem lub galem, atomy tych domieszek stanowią centrum DX. Różnym stanom ładunkowym tych domieszek towarzyszy silna relaksacja sieci. Przekrój optyczny $\sigma(h\nu)$ dla przypadku, kiedy położenia defektu różnią się tak znacznie, czyli gdy czynnik Huanga–Rhysa jest bardzo duży (jak w tym materiale), jest opisany następującym wzorem

$$\alpha(h\nu) = A \int_{-\beta}^{\infty} dz \exp(-z^2) \sigma_{el}(E^o, h\nu + E_b z) \left(1 + \frac{E_b z}{h\nu}\right) \quad (42)$$

w którym:

A – stała,

$\hbar\omega$ i E^o – energia fononów i energia fotojonizacji (podobnie jak w modelu Jarosa),

E_b – tzw. parametr poszerzenia fononowego,

$\beta = (h\nu - E^o)/E_b$.

W równaniu (42) – podobnie jak w modelu Jarosa – o części wolnozmienniej spektrum, przypadającej na zakres wyższej energii fotonów, decyduje elektronowa część funkcji falowych. Tę część przekroju czynnego oznaczono przez $\sigma_{el}(E^o, h\nu + E_b z)$. Przejścia energii fotonów niższych aniżeli energia fotojonizacji są możliwe dzięki

silnemu oddziaływaniu elektron–fonon. O sile tego oddziaływania decyduje człon E_b , który zależy od wartości przesunięcia Francka–Condon $d_{FC} = E^o - E_H$ oraz od temperatury i dany jest wzorem

$$E_b = \sqrt{2(E^o - E_H) \hbar \omega \coth \frac{\hbar \omega}{2kT}} \quad (43)$$

w którym E_H jest energią wiązania donora.

Zwykle zakłada się, że człon elektronowy nie wpływa w sposób istotny na niskoenergetyczną część spektrum i przyjmuje się, że można go wyrazić za pomocą formuły Lucovsky’ego (wzór (24)).

Po porównaniu wzoru na parametr E_b z parametrem W , występującym w modelu Jarosa, można zauważyć, że istnieje między nimi następujący związek: $E_b = W^{1/2}$. Podobnie też jak w modelu Jarosa, część odpowiedzialną za oddziaływanie elektron–fonon przedstawia funkcja Gaussa. Wzór Langer’a jest jednak znacznie dogodniejszy, ze względu na to, że występują w nim tylko dwa parametry dopasowania.

Model ten stosowano do opisu fotojonizacji centrum DX w CdF_2 , a także m.in. do opisanie spektralnej zależności przekroju optycznego dla procesów fotojonizacji dwustopniowej centrum DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Te}$ [31–33] oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ [160]. Zakładano przy tym, że obydwa procesy fotojonizacji, tzn. przejście ze stanu podstawowego do stanu pośredniego oraz przejście z tego stanu do stanu końcowego centrum DX, można opisać tymi samymi wzorami. W pracy [163] zauważono, że dla centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, fotojonizacja dwuelektronowego stanu podstawowego następuje w polu neutralnej domieszki, a więc $\sigma_{ei}(h\nu)$ można opisać za pomocą wzoru Lucovsky’ego. Fotojonizacja stanu pośredniego (neutralnego) następuje natomiast w polu dodatnio naładowanego, przyciągającego centrum. Wówczas, oprócz krótkozasięgowego potencjału typu δ , należy uwzględnić jeszcze potencjał długozasięgowy, kulombowski. Część elektronową przekroju wyraża się wzorem [11, 163]

$$\sigma_{ei}(E^o, h\nu) = C \frac{(h\nu - E^o)}{(h\nu)^3} \left[1 - \exp \left(-2\pi \sqrt{\frac{E_{ef}}{h\nu - E^o}} \right) \right]^{-1} \quad (44)$$

w którym:

$E_{ef} = (m^*/m_0)(1/\epsilon_s^2)R^*$ – efektywna wodoropodobna energia wiązania,

$m^* = 0,1m_0$ [29],

$\epsilon_s = 11$ [91],

R^* – stała Rydberga.

5. Wybrane metody pomiarowe stosowane do badania centrów DX

Ze względu na to, że centra DX są źródłem głębokich poziomów domieszkowych, w niniejszej pracy skupiono się na analizie właściwości takich właśnie poziomów domieszkowych. W literaturze głębokie poziomy domieszkowe nazywa się także głębokimi poziomami pułapkowymi.

O właściwościach pułapek decydują szybkość emisji i pułapkowania. Jeśli są znane te wielkości, można wyznaczyć podstawowe parametry, które charakteryzują głębokie pułapki, takie jak: koncentracja pułapek, energia wiązania, energia fotojonizacji czy przekrój czynny na pułapkowanie.

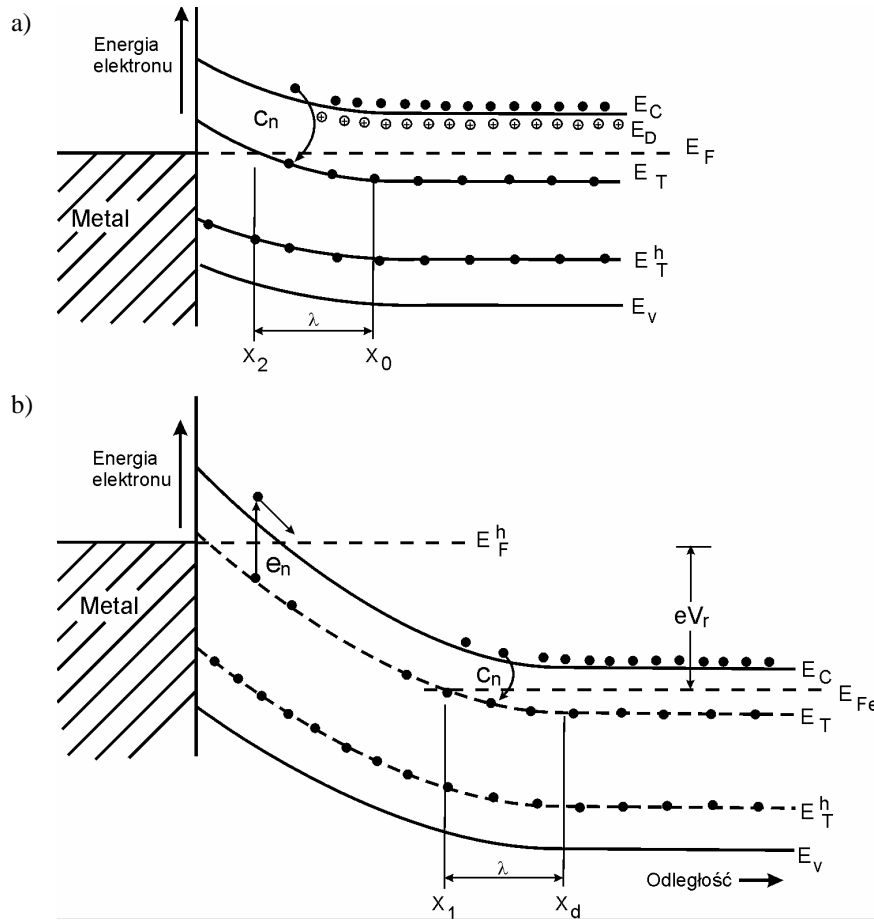
W niniejszym rozdziale przedstawiono metody pomiarowe, które umożliwiają wyznaczenie tych parametrów. Szczególny nacisk położono na prezentację tych metod pomiarowych, za pomocą których można wyznaczyć podstawowe parametry centrów DX.

W rozdziale 1. wspomniano, że w przypadku defektów silnie sprzężonych z siecią, w niskiej temperaturze powinno się obserwować – oprócz trwałych fotoefektów – bardzo mały, termicznie aktywowany przekrój czynny na pułapkowanie. Powinno się także stwierdzać duże przesunięcie Francka–Condon.

Zaprezentowane poniżej metody pomiarowe umożliwiają wyznaczenie m.in. właśnie przekroju czynnego na pułapkowanie oraz przesunięcia Francka–Condon.

5.1. Stacjonarne metody pojemnościowe

Stacjonarne metody pojemnościowe umożliwiają wyznaczenie podstawowego parametru charakteryzującego głębokie pułapki, a mianowicie ich koncentrację. Metody te opierają się na badaniu pojemności diody półprzewodnikowej. Rozważmy zatem diodę półprzewodnikową, wykonaną jako złącze metal–półprzewodnik z barierą Schottky’ego. Rozważmy takie złącze, zrealizowane na półprzewodniku typu n . Na rysunku 12a przedstawiono diagram energetyczny takiego złącza bez zewnętrznej polaryzacji i po spolaryzowaniu złącza w kierunku zaporowym napięciem V_r (rys. 12b).



Rys. 12. Złącze metal–półprzewodnik typu n : a) bez zewnętrznej polaryzacji, b) po spolaryzowaniu złącza napięciem V_r w kierunku zaporowym

Na rysunku 12. E_F jest poziomem Fermiego w półprzewodniku z dala od złącza, E_c i E_v to krawędzie pasma przewodnictwa i walencyjnego, E_T (E_T^h) – położenie głębokiego poziomu – pułapki elektronowej (dziurowej). Szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy zerowej polaryzacji wynosi x_0 , a V_{bi} jest potencjałem wbudowanym. E_F^e i E_F^h to quasi-poziomy Fermiego po spolaryzowaniu złącza napięciem V_r w kierunku zaporowym, x_d jest szerokością obszaru ładunku przestrzennego przy polaryzacji zaporowej V_r . E_D oznacza płytki poziom donorowy.

Równanie Poissona określające potencjał elektrostatyczny Ψ w dowolnym punkcie ma postać

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (45)$$

gdzie:

$\rho(x)$ – gęstość objętościowa ładunku przestrzennego,

ϵ_0 – współczynnik przenikalności dielektrycznej próżni.

Jeśli założymy, że z dala od złącza:

➤ zagięcie pasm jest równe zero,

➤ pochodna $\frac{d\Psi}{dx} = 0$,

➤ potencjał jest równy zero ($\Psi(\infty) = 0$)

oraz że zagięcie pasm względem tego położenia jest równe $V = -\Psi(0)$, to po dwukrotnym scałkowaniu równania (45) otrzymujemy wzór

$$V = V_{bi} + V_r = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{x_d} x \rho(x) dx \quad (46)$$

Założmy, że wyjściowo ładunek przestrzenny w złączu stanowią tylko zjonizowane donory o koncentracji N_D . Jeśli rozkład donorów jest jednorodny, to $\rho = q N_D$ (q – ładunek elektronu). Rozwiązanie równania (45) jest wtedy następujące:

$$x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_s (V_{bi} + V_r)}{q N_D}} \quad (47)$$

Pomiar pojemności polega na przyłożeniu do złącza napięcia przemiennego o niewielkiej amplitudzie ΔV , które powoduje zmianę ładunku przestrzennego o ΔQ . Załóżmy teraz, że oprócz zjonizowanych donorów mamy jeszcze w obszarze złącza zjonizowane pułapki. Jeśli są to tzw. wolne pułapki, tzn. pułapki o szybkości emisji dużo mniejszej niż częstotliwość tego napięcia przemiennego, to ładunek przestrzenny nie jest modyfikowany obecnością głębokich pułapek i pojemność złącza na jednostkę powierzchni jest dana wzorem

$$C = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{d(q N_D x_d)}{dV} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{x_d} \quad (48)$$

Wzór ten określa tzw. wysokoczęstotliwościową pojemność złącza. Zauważmy, że jest to równanie, które opisuje pojemność (na jednostkę powierzchni) kondensatora płaskiego, w którym odległość między okładkami wynosi x_d .

Jeśli pułapki są na tyle szybkie, że nadążają za zmianami napięcia pomiarowego, to ich ładunek musi być uwzględniony w równaniu Poissona (45). Taka sytuacja występuje wtedy, gdy pomiary pojemności są wykonywane przy niższej częstotliwości, wówczas mierzy się tzw. niskoczęstotliwościową pojemność C_0 , która maleje ze wzrostem częstotliwości pomiaru do wartości pojemności wysokoczęstotliwościowej [8, 10].

Charakterystyki częstotliwościowe pojemności były stosowane m.in. do badania obecności centrów DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Se}$ [126], a także do wyznaczenia temperatu-

wej zależności energii jonizacji centrów DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ [2]. Należy jednak zauważyć, że stany powierzchniowe, które są stanami wolnymi o małej szybkości emisji, mogą również podążać za niskimi częstotliwościami mostka pojemności i być odpowiedzialne za obserwowany wzrost pojemności w zakresie tych częstotliwości.

Na marginesie należy zaznaczyć, że w przypadku półprzewodnika skompensowanego, w którym znajduje się N_A akceptorów, N_D występujące we wszystkich wzorach należy zastąpić różnicą $N_D - N_A$.

5.1.1. Pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych

Pomiar charakterystyk pojemnościowo-napięciowych złącza Schottky'ego jest standardowym pomiarem służącym do wyznaczenia koncentracji płytkich domieszek w półprzewodnikach. Załóżmy, że w półprzewodniku znajdują się tylko płytke domieszki. Po podstawieniu do wzoru (48) równania (47) otrzymamy następującą zależność między pojemnością złącza (na jednostkę powierzchni) a napięciem polaryzującym

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{x_d} = \sqrt{\frac{q \epsilon_0 \epsilon_s N_D}{2(V_{bi} + V_r)}} \quad (49)$$

a stąd po przekształceniu

$$C^{-2} = \frac{2}{q N_D \epsilon_0 \epsilon_s} (V_{bi} + V_r) \quad (50)$$

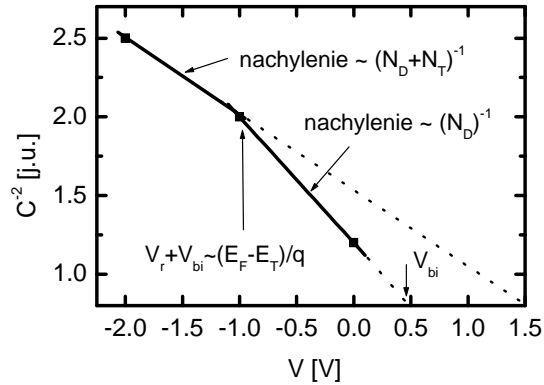
Jak wynika z powyższego równania, zależność $1/C^2 = f(V_r)$ jest linią prostą o współczynniku nachylenia $\frac{2}{q N_D \epsilon_0 \epsilon_s}$, przecinającą oś odciętych w punkcie o współrzędnych $V = V_{bi}$. Z pomiarów charakterystyki $C-V$ złącza $M-S$ można więc wyznaczyć koncentrację donorów N_D oraz potencjał wbudowany V_{bi} .

Gdy w półprzewodniku znajduje się głęboki poziom pułpkowy, jak poziom E_T zaznaczony na rysunku 12., dostatecznie powolna zmiana napięcia polaryzującego złącze nawet przy bardzo wolnej pułpce może spowodować zmianę jej stanu ładunkowego, która będzie miała wpływ na ładunek przestrzenny złącza. W razie małych napięć, takich, że całkowite zagięcie pasm $V_{bi} + V_r < \frac{E_F - E_T}{e}$, głębokie pułpki będą

zapełnione elektronami i ładunek przestrzenny złącza będą stanowić nadal tylko zjonizowane donory. Nadal zatem będzie obowiązywał wzór (50). Jeśli natomiast napięcie polaryzujące złącze przekroczy wartość $E_F - E_T$, to – jak wynika z rysunku 12b – w skład ładunku przestrzennego złącza wejdzie ładunek opróżnionych stanów głębokich N_T . Przy dostatecznie dużych napięciach polaryzujących złącze w kierunku zaporowym można założyć, że $x_1 \approx x_d$ i wówczas zależność (50) będzie miała postać

$$C^{-2} = \frac{2}{q(N_D + N_T)\epsilon_0\epsilon_s} (V_{bi} + V_r) \quad (51)$$

Z pomiarów więc $C-V$, ze współczynnika nachylenia zależności $1/C^2 = f(V_r)$ otrzyma się sumę $N_D + N_T$. Na wykresie powinno się obserwować punkt przegięcia dla napięcia $V_{bi} + V_r \approx \frac{E_F - E_T}{q}$, jak to zilustrowano na rysunku 13.



Rys. 13. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa dla złącza Schottky'ego metal-półprzewodnik typu n , w którym oprócz płytkich domieszek o koncentracji N_D znajduje się głęboka pułapka elektronowa o koncentracji N_T

Należy zwrócić uwagę, że pojemność złącza zwiększa się niezależnie od tego, czy głęboka pułapka jest pułapką elektronową czy dziurową. Sytuację, gdy oprócz płytkich donorów znajduje się głęboki donor, właśnie przeanalizowano. Jeśli natomiast oprócz płytkich donorów znajduje się głęboki akceptor, to przy niższych napięciach o nachyleniu charakterystyki decyduje koncentracja $N_D - N_A$, przy wyższych zaś N_D . Niezależnie zatem od charakteru głębokiej pułapki pojemność złącza przy wyższych napięciach się zwiększa, a nachylenie charakterystyki C^2-V maleje. Różnica polega jedynie na innej wartości $E_F - E_T$: w przypadku głębokich akceptorów można się spodziewać większej wartości niż dla głębokich donorów.

5.1.2. Pomiar termicznie stymulowanej pojemności

Podczas pomiarów termicznie stymulowanej pojemności (ang. *Thermally Stimulated Capacitance* – TSCAP) realizuje się różne stany obsadzenia poziomu pułpkowego w dostatecznie niskiej temperaturze, aby szybkość emisji termicznej e^{th} można pominąć. Pomiar pojemności w tych różnych stanach w niskiej temperaturze umożliwia wyznaczenie koncentracji centrów DX. To jeden aspekt metody TSCAP. Inny – to pomiary charakterystyk pojemnościowo-temperaturowych w warunkach, gdy realizowane są kolejno różne stany obsadzenia poziomu pułpkowego. Analiza tych charakterystyk umożliwia także jakościowy opis zjawisk związanych ze zmianą stanu ładunkowego głębokiej pułapki. Dalej przedstawiono ten pierwszy aspekt. Drugi zaprezentowano w drugiej części pracy, w podrozdziale 6.2, przy okazji omawiania pomiarów TSCAP dla konkretnego złącza.

W celu wyjaśnienia, na czym polega ta metoda pomiarowa, rozważmy ponownie złącze metal-półprzewodnik, spolaryzowane pewnym napięciem zaporowym, tak jak

to pokazano na rysunku 12b. Przy założeniu, że na poziomie E_T mamy do czynienia z pułapkami elektronowymi o koncentracji N_T , ładunek przestrzenny złącza stanowić będą, oprócz zjonizowanych donorów, zjonizowane pułapki z obszaru $x_1 = x_d - \lambda$ (patrz rys. 12b). Równanie określające zależność między napięciem a szerokością złącza x_d przy dowolnej polaryzacji w kierunku zaporowym jest, po przekształceniu wzoru (47), następujące:

$$2\epsilon_0\epsilon_s(V_{bi} + V_r) = qx_d^2N_D + q(x_d - \lambda)^2N_T \quad (52)$$

gdzie $\lambda = \frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{q^2N_D}(E_F - E_T)$.

Wartość λ możemy obliczyć za pomocą równania Poissona (45), przy takim jak poprzednio założeniu, że dla $x > x_d$ potencjał jest równy zero ($\Psi(\infty) = 0$), a zagięcie pasm w punkcie x_1 jest zdefiniowane następująco: $-q\Psi(x_1) = E_F^e - E_T$ oraz że rozkład domieszek jest jednorodny.

Jeśli następnie przy tym samym napięciu V_r polaryzującym złącze zostanie spełniony warunek, że wszystkie pułapki są obsadzone elektronami, tzn. poziom Fermiego znajdzie się powyżej poziomu pułpkowego E_T (np. poprzez ochłodzenie złącza Schottky'ego do niskiej temperatury przy dodatniej polaryzacji), to ładunek przestrzenny złącza stanowić będą tylko zjonizowane donory. Jeśli przez x_{di} oznaczymy szerokość obszaru zubożonego związanego z tym ładunkiem, to – zgodnie z równaniem (47) – otrzymamy

$$2\epsilon_0\epsilon_s(V_{bi} + V_r) = qx_{di}^2N_D \quad (53)$$

Jeśli z kolei, znów przy tym samym napięciu V_r spowodujemy, że uprzednio całkowicie zapełnione poziomy pułpkowe zostaną całkowicie opróżnione (np. na skutek fotojonizacji złącza, które uprzednio schłodzono, tak jak poprzednio, przy dodatniej polaryzacji), to ładunek przestrzenny złącza stanowić będą, oprócz zjonizowanych donorów, zjonizowane pułapki o koncentracji N_T i wówczas spełnione będzie równanie

$$2\epsilon_0\epsilon_s(V_{bi} + V_r) = qx_{dii}^2(N_T + N_D) \quad (54)$$

w którym x_{dii} oznacza szerokość obszaru zubożonego, związanego z tym ładunkiem.

Po przyrównaniu równania (53) do (54) i skorzystaniu z zależności (48) otrzymuje się równanie umożliwiające wyznaczenie koncentracji poziomów pułpkowych N_T , jeśli tylko znane są koncentracja donorów i pojemności C_i i C_{ii} , odpowiadające szerokościom x_{di} i x_{dii}

$$\frac{N_T}{N_D} = \left(\frac{C_{ii}}{C_i} \right)^2 - 1 \quad (55)$$

Pomiar TSCAP umożliwia dokładniejsze oszacowanie koncentracji poziomów pułpkowych szczególnie wtedy, gdy jest ona duża w porównaniu z koncentracją swobodnych nośników.

Wyznaczenie koncentracji centrów DX za pomocą metody termicznie stymulowanej pojemności może być utrudnione, gdy pojemność próbki po ochłodzeniu do niskiej temperatury spada gwałtownie. Taki spadek może być często obserwowany właśnie w przypadku materiałów, w których występują centra DX. Drastyczny spadek pojemności jest związany z wymrażaniem nośników na głębokich poziomach odpowiadających stanowi podstawowemu DX. Jest to szczególnie uzasadnione w przypadku centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, wówczas bowiem jego stan podstawowy jest stanem dwuelektronowym. Brak swobodnych nośników w paśmie przewodnictwa powoduje znaczny spadek przewodnictwa półprzewodnika, i – co za tym idzie – wzrost rezystancji szeregowej złącza R , który powoduje, że mostek pojemności nie mierzy prawdziwej pojemności złącza C , ale pojemność C_m określoną wzorem [14]

$$C_m = \frac{C}{(1 + \omega^2 C^2 R^2)} \quad (56)$$

w którym ω jest częstotliwością pomiarową mostka.

Ze względu na obwód elektryczny, złącze jest teraz układem szeregowo połączanego kondensatora o pojemności C i rezystora o rezystancji R . Oczywiście jest, że im większa jest rezystancja R , tym bardziej C_m odbiega od rzeczywistej wartości C . Ponadto im wyższa jest częstotliwość pomiarowa mostka pojemności, tym mniejsza staje się krytyczna wartość R , przy której różnica między pojemnością rzeczywistą i mierzoną staje się istotna. Jeśli pojemność mierzona spada znacznie poniżej wartości rzeczywistej, to koncentracja centrów DX, szacowana ze wzoru (55), będzie znacznie zawyżona.

Metoda termicznie stymulowanej pojemności, którą po raz pierwszy przedstawili J.C. Carballes i J. Lebailly [17], była stosowana do badania centrów DX we wszystkich materiałach, w których obserwowano ich obecność, a zwłaszcza do wyznaczenia ich koncentracji, m.in. w: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Te}$ [26, 94], $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ oraz $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}:\text{Si}$, S lub Te [22, 16, 89, 90], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}:\text{Te}$ [189], a także do wyznaczenia koncentracji centrów AX związanych z azotem w $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ [118], parami Fe–B w Si [120].

Osobnym problemem, który występuje we wszystkich związkach II–VI, jest kompensacja. Obecność w tych materiałach głębokich poziomów akceptorowych o bardzo dużej koncentracji powoduje znaczne zwiększenie ich rezystancji wraz ze zmniejszaniem się temperatury.

W CdTe i pochodnych kryształach mieszanych, jak na przykład $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, źródłem poziomów akceptorowych odpowiedzialnych za kompensację tego materiału są najprawdopodobniej wakanse kadmowe, dlatego zwykle materiał jest wygrzewany w parach kadmu, w celu osiągnięcia odpowiedniego stopnia domieszkowania [101]. Również w przypadku próbek badanych w niniejszej pracy użyto tej metody. Problem kompensacji omówiono dalej.

5.1.3. Metoda pomiaru charakterystyk $C-V$ w stanie trwałego fotoefektu

W tej metodzie pomiarowej do wyznaczenia koncentracji centrów DX korzysta się z efektu trwałej fotopojemności. Wyjściowo pułapki zostają całkowicie zapełnione, tak jak w metodzie TSCAP. Centrum DX znajduje wówczas się w stanie podstawowym – obsadzony jest poziom głęboki, stan płytki centrum DX praktycznie zaś nie istnieje. Następnie złącze oświetla się fotonami, które powodują jonizację centrów DX. Światło wyłącza się dopiero wtedy, gdy wszystkie pułapki zostaną opróżnione. W tych warunkach ładunek dodatni w obszarze zubożonym pochodzi głównie od zjonizowanych centrów DX, dlatego o nachyleniu charakterystyki $C^{-2}-V$ decyduje koncentracja centrów DX, które – ze względu na niską temperaturę – nie mogą ponownie zostać obsadzone elektronami. Metodę wyznaczania koncentracji centrów DX na podstawie pomiaru charakterystyk $C-V$ w stanie trwałego fotoefektu stosowano m.in. w: n -GaN [141–143], $Al_xGa_{1-x}As:Si$ [116] oraz $Al_xGa_{1-x}Sb:Te$ [189].

5.1.4. Wyznaczenie koncentracji defektów kompensujących

W pracy [8] pokazano, jak wyznaczyć koncentrację defektów kompensujących domieszki większościowe, np. akceptorów w półprzewodniku typu n z pomiarów charakterystyk pojemnościowo-napięciowych. Rozważmy zatem złącze Schottky’ego dla takiego półprzewodnika i na początek założmy, że nie ma w nim żadnych innych poziomów pułapkowych. Aby wyznaczyć koncentrację akceptorów, należy wykonać pomiary charakterystyk $C-V$ w stanie, gdy poziomy akceptorowe są zapełnione elektronami, czyli w niskiej temperaturze, a następnie, gdy są puste, np. na skutek fotojonizacji, czyli po oświetleniu złącza. Koncentrację akceptorów można wówczas wyznaczyć z zależności [8]

$$N_A = \frac{\Delta V_{bi} C_0^2}{q \epsilon \epsilon_0 S^2} \quad (57)$$

w której:

ΔV_{bi} – zmiana napięcia wbudowanego związana z różnym stanem ładunkowym akceptorów,

C_0 – pojemność złącza mierzona przy zerowej polaryzacji po oświetleniu,

S – powierzchnia złącza.

Zależność (57) można wyjaśnić następująco: Podczas pomiaru w ciemności ładunek przestrzenny złącza stanowi ładunek zjonizowanych donorów pomniejszony o ładunek akceptorów obsadzonych elektronami $N_D - N_A$. Temu stanowi odpowiada potencjał wbudowany V'_{bi} . Po oświetleniu złącza fotonami, które dostarczą dziur na poziomy akceptorowe, tzn. o energii większej niż przerwa wzbroniona półprzewodnika, ładunek przestrzenny będą stanowić tylko zjonizowane donory, bo akceptory staną się neutralne. Temu nowemu stanowi odpowiada większa pojemność i mniejszy po-

tencjał wbudowany V_{bi}'' . Różnica tych dwóch potencjałów jest równa zmianie potencjału wbudowanego $V_{bi}' - V_{bi}'' = \Delta V_{bi}$ występującej we wzorze (57). Jeśli zatem koncentracja akceptorów jest znaczna, to po oświetleniu złącza powinno się obserwować zmniejszenie potencjału wbudowanego. Na podstawie wzoru (57) można obliczyć koncentrację akceptorów, jeśli zmierzy się pojemność złącza C_0 . Jednocześnie należy zaznaczyć, że nachylenie wykresu $C^{-2}-V$ nie powinno się zmienić, bo zmiana stanu ładunkowego poziomów akceptorowych, które znajdują się poniżej poziomu Fermiego, nie zmienia koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa. Światło tylko dostarcza dziury na poziomy akceptorowe, nie powodując przejścia elektronów z tych poziomów do pasma przewodnictwa. Jeśli światło jest monochromatyczne, o energii mniejszej od energii przerwy wzbronionej, to nie powinno się obserwować efektu zmiany potencjału wbudowanego.

Jeśli w materiale są centra DX, to – jak pokazano w pracy [142] – po oświetleniu światłem o energii wystarczającej do ich fotojonizacji obserwuje się tylko trwałą zmianę nachylenia charakterystyk $C^{-2}-V$ (o której już wcześniej była mowa). Napięcie wbudowane nie zmienia się, ponieważ – w odróżnieniu od efektu wyłapywania dziur przez poziomy akceptorowe – fotojonizacja centrów DX zwiększa tylko koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa.

Zaprezentowaną metodę stosowano m.in. do wyznaczenia koncentracji centrów kompensujących w n -GaN [141, 143].

5.2. Metody niestacjonarne pojemnościowe

Metody niestacjonarne polegają na pomiarach w sytuacji braku równowagi termodynamicznej, czyli w obecności pewnego zaburzenia. W zależności od tego, jaki rodzaj zaburzenia jest realizowany w eksperymencie, mówi się o metodzie DLTS lub o metodzie DLOS. W pierwszym przypadku zaburzenie ma tylko charakter zaburzenia elektrycznego, badanego w różnych temperaturach. W drugim realizuje się pobudzenie optyczne w stałej temperaturze.

Metoda DLTS umożliwia wyznaczenie podstawowych parametrów głębokich pułapek, takich jak: koncentracja, energia termicznej aktywacji, przekrój czynny na pułapkowanie czy stan ładunkowy. Za jej pomocą można zidentyfikować pułapki silnie oddziałujące z siecią i wyznaczyć barierę na pułapkowanie – najważniejszy parametr charakteryzujący takie pułapki.

Metoda DLOS dostarcza także informacji o koncentracji pułapek, a ponadto umożliwia wyznaczenie ich energii fotojonizacji. Po porównaniu energii aktywacji termicznej pułapki z energią fotojonizacji można wyznaczyć przesunięcie Francka-Condona.

Założmy, że w złączu M-S, przedstawionym na rysunku 12., wywołana została zmiana stanu obsadzenia poziomu pułapkowego dn_T , np. jeśli wyjściowo pułapki były wypełnione elektronami ($V_r = 0$) – rys. 12a, a następnie rozpoczęła się emisja elektro-

nów z tych poziomów na skutek zmiany polaryzacji – rys. 12b. Ta zmiana spowoduje zmianę stanu ładunkowego w obszarze zubożonym złącza. Gęstość ładunku przestrzennego w odległości x związana z koncentracją zjonizowanych płytkich domieszek i pułapek emitujących elektrony jest dana wówczas wzorem

$$\rho(x,t) = q \left\{ N^+(x) + [N_T(x) - n_T(x,t)] \right\} \quad (58)$$

w którym:

n_T – koncentracja elektronów na poziomie pułapkowym o koncentracji N_T ,
 $N^+ = N_D - N_A$ – koncentracja zjonizowanych płytkich domieszek.

Po podstawieniu tej gęstości ładunku do równania Poissona (45) i dwukrotnym jego scałkowaniu oraz przy założeniu, że z dala od złącza potencjał jest równy zeru ($\Psi(\infty) = 0$) oraz że zagięcie pasm względem tego położenia jest równe $V = -\Psi(0)$, otrzymuje się równanie

$$V(t) = V_{bi} + V_r(t) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{x_d} x \rho(x,t) dx = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{x_d} x [N^+(x) + N_T(x) - n_T(x,t)] dx \quad (59)$$

Dalej, ze względu na to, że gdy $x < x_2$ – pułapki są zawsze puste, a gdy $x > x_1$ – zawsze zapełnione (patrz rys. 12a i 12b)

$$V(t) = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{x_d(t)} x N^+(x) dx + \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{x_1(t)} x N_T(x) dx - \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_{x_2}^{x_1(t)} x n_T(x,t) dx \quad (60)$$

W przypadku jednorodnego rozkładu pułapek i płytkich domieszek

$$V(t) = \frac{q}{2\epsilon_0 \epsilon_s} \left\{ N^+ x_d^2(t) + N_T x_1^2(t) - n_T(t) [x_1^2(t) - x_2^2] \right\} \quad (61)$$

Po zróżniczkowaniu tego równania otrzymujemy zmianę napięcia dV_r , wywołaną zmianą dn_T stanu obsadzenia pułapek

$$dV_r = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \left\{ N^+ x_d dx_d + [N_T - n_T(t)] x_1 dx_1 - \frac{1}{2} [x_1^2 - x_2^2] dn_T \right\} \quad (62)$$

Przy jednorodnym rozkładzie domieszek $dx_1 = dx_d$. Jeśli napięcie polaryzujące złącze V_r jest stałe, to $dV_r = 0$ i z tego warunku wynika następująca zmiana szerokości obszaru zubożonego dx_d

$$N_D x_d \frac{dx_d}{dt} = \frac{1}{2} (x_1^2 - x_2^2) \frac{dn_T}{dt} \quad (63)$$

Powyższe równanie jest spełnione przy założeniu, że zjonizowane płytke domieszki to zjonizowane donory oraz że koncentracja pułapek N_T jest dużo mniejsza od koncentracji donorów N_D .

Ponieważ $dC/C = -dx_d/x_d$ (por. wzór (48)), odpowiednia zmiana pojemności będzie zatem dana równaniem

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2} (x_1^2 - x_2^2) \frac{1}{x_d^2 N_D} \frac{dn_T}{dt} \quad (64)$$

w którym $C = \text{const}$ jest dane wzorem (48).

Po scałkowaniu równania (64) otrzymamy zmianę pojemności $\Delta C(t)$

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = \frac{C(t) - C(\infty)}{C} = -\frac{1}{2} (x_1^2 - x_2^2) \frac{n_T(t) - n_T(\infty)}{x_d^2 N_D} = -\frac{1}{2} (x_1^2 - x_2^2) \frac{\Delta n_T(t)}{x_d^2 N_D} \quad (65)$$

gdzie $C(\infty)$ jest równowagową pojemnością w $t = \infty$.

Jak wynika z powyższego równania, zmiana pojemności jest proporcjonalna do zmiany stanu obsadzenia poziomu pułapkowego $\Delta n_T(t)$. Ta zmiana z kolei jest równa zmianie koncentracji zjonizowanych pułapek $\Delta N_I(t)$

$$\Delta n_T(t) = -\Delta N_I(t) \quad (66)$$

Aby obliczyć zmianę stanu obsadzenia poziomu pułapkowego, rozważmy równanie kinetyczne określające czasową zależność stanu obsadzenia poziomu

$$\frac{dn_T}{dt} = a(N_T - n_T) - bn_T \quad (67)$$

gdzie:

a – równe sumie szybkości przybywania elektronów (tzn. sumie szybkości pułapkowania elektronów i emisji dziur, $c_n + e_p$),

b – równe sumie szybkości ubywania elektronów (tzn. sumie szybkości emisji elektronów i pułapkowania dziur, $e_n + c_p$).

W skład szybkości emisji (e_n, e_p) mogą wchodzić człony związane z procesami termicznymi ($e_n^{\text{th}}, e_p^{\text{th}}$) i optycznymi (e_n^o, e_p^o). Ponieważ w złączu istnieje pole elektryczne, można więc pominąć procesy pułapkowania w równaniu (67), tzn. założyć, że $c_n = c_p = 0$.

Rozwiązanie tego równania przy założeniu, że dla $t = 0$ $n_T = n_T(0)$, ma postać

$$n_T(t) = n_T(\infty) - [n_T(\infty) - n_T(0)] \exp(-t/\tau) \quad (68)$$

ze stałą czasową τ daną równaniem

$$\tau^{-1} = e_p + e_n \quad (69)$$

oraz obsadzeniem w stanie ustalonym $n_T(\infty)$, określonym wzorem

$$n_T(\infty) = \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T \quad (70)$$

Z równania (68) wynika, że jeśli stan wyjściowy obsadzenia poziomy pułapkowe- go zostanie nagle zaburzony, to następuje „eksponencjalny” powrót do stanu stacjo- narnego ze stałą czasową zależną od wszystkich procesów emisji.

Ze wzoru (68) można obliczyć zmianę stanu obsadzenia poziomy pułapkowego $\Delta n_T(t)$

$$\Delta n_T(t) = n_T(t) - n_T(\infty) = [n_T(0) - n_T(\infty)] \exp(-t/\tau) \quad (71)$$

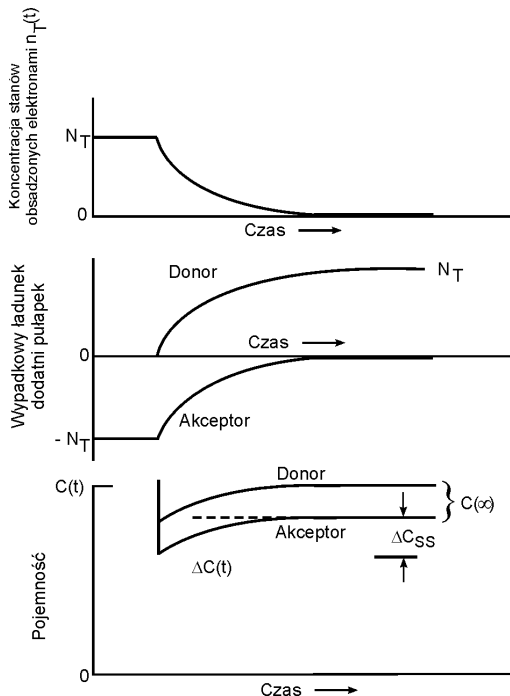
Po podstawieniu tej zmiany do równania (65) otrzymuje się następujący wzór na zmianę pojemności

$$\Delta C(t) = -\Delta C_{ss} \exp(-t/\tau) \quad (72)$$

w którym

$$\frac{\Delta C_{ss}}{C} = \frac{C(\infty) - C(0)}{C} = \frac{1}{2} (x_1^2 - x_2^2) \frac{n_T(0) - n_T(\infty)}{x_d^2 N_D} \quad (73)$$

Na podstawie powyższych wzorów na rysunku 14. przedstawiono zależności cza- sowe: koncentracji elektronów na poziomach pułapkowych $n_T(t)$, ładunku jonizowa- nych pułapek $N_I(t)$ oraz pojemności $C(t)$ [10] dla pułapek donoro- i akceptoro- podobnych. Należy zwrócić uwagę, że niezależnie od tego, czy emisja następuje z poziomów donoro- czy akceptoropodobnych, pojemność złącza rośnie.



Rys. 14. Zależności czasowe: koncentracji elektronów na poziomach pułapkowych $n_T(t)$, ładunku dodatniego jonizowanych pułapek $N_I(t)$ oraz pojemności $C(t)$ dla pułapek donoro- i akceptoropodobnych [10]

Jak wynika ze wzoru (72), zmiana pojemności jest wykładniczą funkcją czasu. W wyniku pomiaru tej zmiany pojemności można wyznaczyć stałą czasową τ , a w konsekwencji szybkość emisji czy pułapkowania dla poziomu pułpkowego. Jeśli pułapka ma charakter pułapki elektronowej (lub dziurowej) i jeśli w eksperymencie uda się zrealizować taką sytuację, że wyjściowo wszystkie pułapki są pełne, a w stanie ustalonym ($t = \infty$) – puste, to zmiana pojemności wywołana tym zaburzeniem będzie zawierała w sobie informację zarówno o szybkości emisji, jak i o koncentracji pułapek N_T .

Niektórzy autorzy przedstawiają zmianę pojemności w postaci

$$\Delta C'(t) = C(t) - C(0) \quad (74)$$

Po podstawieniu do tej zależności $C(t) = \Delta C(t) + C(\infty)$ oblicza się

$$\begin{aligned} \Delta C'(t) &= C(t) - C(0) = \Delta C(t) + C(\infty) - C(0) = \Delta C(t) + \Delta C_{ss} \\ &= -\Delta C_{ss} \exp(-t/\tau) + \Delta C_{ss} = \Delta C_{ss} [1 - \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (75)$$

W niniejszej pracy niekiedy również tak jest przedstawiona zmiana pojemności.

5.2.1. DLTS

Technika niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej DLTS (ang. *Deep Level Transient Spectroscopy*) jest używana od roku 1974, kiedy po raz pierwszy została wprowadzona przez Langa [92] jako podstawowa technika badania właściwości głębokich poziomów domieszkowych. Za jej pomocą można wyznaczyć energię aktywacji poziomu pułpkowego, przekrój czynny na pułpkowanie oraz koncentrację defektów odpowiedzialnych za te poziomy. Ideę tej metody przedstawiono poniżej tylko pobieżnie, ponieważ w literaturze można znaleźć jej obszerny opis [10, 12, 114, 154]. W niniejszym opisie uwagę skupiono na możliwościach zastosowania tej metody do badania centrów DX.

Wróćmy do równania (72) opisującego zmianę pojemności złącza Schottky'ego po zaburzeniu równowagi. W równaniu tym występuje stała czasowa τ , która jest równa odwrotności szybkości emisji z poziomu pułpkowego. Jeśli założymy, że emisja następuje w wyniku pobudzenia termicznego, to dla pułapki elektronowej stała czasowa τ będzie równa odwrotności szybkości emisji termicznej elektronów $\tau = 1/e_n^{\text{th}}$.

Szybkość emisji termicznej dostarcza informacji o położeniu energetycznym poziomu pułpkowego i przekroju czynnym na pułpkowanie. Na podstawie zasady równowagi szczegółowej można bowiem pokazać, że szybkość emisji termicznej wyraża się następującym wzorem (np. [12])

$$e_n^{\text{th}} = \sigma_n \langle v_{\text{th}} \rangle N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (76)$$

Szybkość emisji jest zatem proporcjonalna do gęstości stanów w paśmie przewodnictwa N_c , średniej prędkości termicznej elektronów $\langle v_{th} \rangle$ oraz przekroju czynnego na pułapkowanie σ_n . W równaniu występuje jeszcze czynnik Boltzmanna, opisujący prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu o energii E_T do pasma przewodnictwa.

Jeśli uwzględnimy, że średnia prędkość termiczna $\langle v_{th} \rangle \sim T^{1/2}$, gęstość zaś stanów $N_c \sim T^{3/2}$ i założymy, że σ_n nie zależy od temperatury, to człon występujący przed eksponentą w równaniu (76) będzie proporcjonalny do kwadratu temperatury. Po podzieleniu obydwu stron równania (76) przez T^2 , a następnie zlogarytmowaniu ich dwustronnie, otrzymamy równanie

$$\ln \frac{e_n^{th}}{T^2} = \ln(A\sigma_n) - \frac{E_c - E_T}{kT} \quad (77)$$

w którym:

$$A = 2\sqrt{3}M_c(2\pi)^{3/2}k^2m^*h^{-3},$$

M_c – liczba minimów w paśmie przewodnictwa.

Jest to równanie prostej $\ln(e_n^{th}/T^2) = f(1/T)$ o współczynnikiem kierunkowym równym $-(E_c - E_T)/k$, przecinającej oś rzędnych w punkcie o współrzędnej $\ln(A\sigma_n)$. Z wykresu zależności $\ln(e_n^{th}/T^2) = f(1/T)$, zwanej wykresem Arrheniusa, można wyznaczyć zarówno odległość energetyczną poziomu pułpkowego od dna pasma przewodnictwa, jak i przekrój czynny na pułapkowanie. Metodą DLTS można wyznaczyć zależność temperaturową szybkości emisji termicznej, co pozwala na konstrukcję wykresu Arrheniusa i wyznaczenie tych podstawowych wielkości charakteryzujących głęboki poziom pułpkowy.

Może się zdarzyć, że założenie o tym, że przekrój czynny nie jest zależny od temperatury, nie jest spełnione. Z takim przypadkiem mamy do czynienia m.in. wtedy, gdy defekt, z którym jest związany dany poziom pułpkowy, oddziałuje silnie z otaczającą go siecią, jak w przypadku centrów DX. Jeśli przekrój czynny jest aktywowany termicznie z barierą energetyczną E_B , to jego zależność temperaturową przedstawia równanie [93]

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (78)$$

gdzie σ_∞ jest przekrojem czynnym w granicy, gdy $T \rightarrow \infty$.

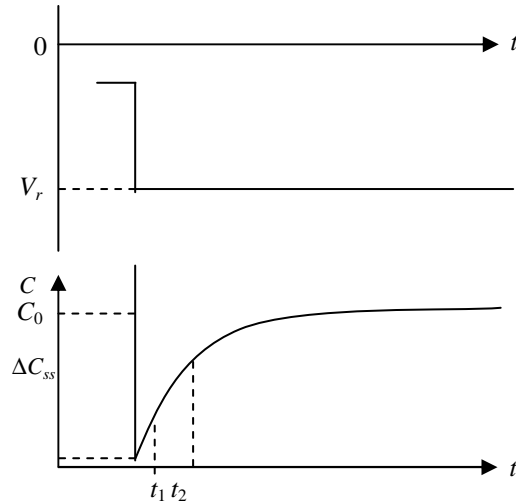
Po podstawieniu tego wyrażenia do wzoru (76) otrzymuje się zależność

$$e_n^{th} = AT^2\sigma_\infty \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (79)$$

Z nachylenia więc prostej na wykresie Arrheniusa otrzymuje się wówczas energię aktywacji termicznej $E_{Arrh} = E_c - E_T + E_B$, czyli sumę energii wiązania i bariery na pułapkowanie. Z przecięcia wykresu z osią rzędnych otrzymuje się wartość σ_∞ .

5.2.1.1. Sygnał DLTS

Rozważmy ponownie złącze półprzewodnikowe metal–półprzewodnik typu n . Załóżmy, tak jak poprzednio, że w półprzewodniku znajduje się jedna pułapka większościowa. Na rysunku 15. przedstawiono zależność czasową napięcia polaryzującego złącze oraz pojemności złącza od czasu w odpowiedzi na tę polaryzację podczas pomiaru DLTS. Wyjściowo złącze jest spolaryzowane napięciem w kierunku zaporowym V_r . Takiej polaryzacji niech odpowiada pojemność złącza C_0 . Następnie złącze na krótko zostaje spolaryzowane impulsem prostokątnym o bezwzględnej wartości mniejszej od V_r . Mniejszemu napięciu polaryzującemu odpowiada większa pojemność C . Podczas trwania impulsu depolaryzującego pułapki w obszarze $x_1 - x_2$ (patrz rys. 12a i 12b) zostają zapełnione elektronami. Po powrocie do wyjściowej polaryzacji elektrony opuszczają poziomy pułapkowe, a pojemność relaksuje do pierwotnej wartości, zgodnie z równaniem (72).



Rys. 15. Konstrukcja sygnału DLTS

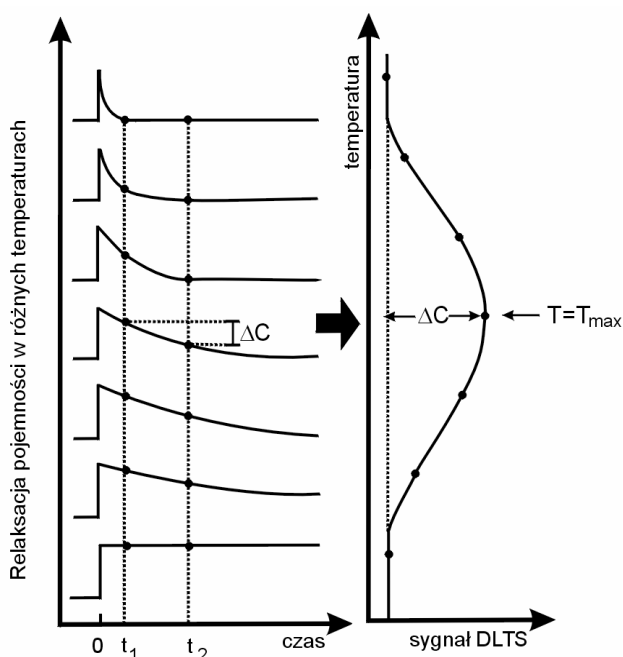
Sygnał DLTS jest zdefiniowany następująco:

$$S_{\text{DLTS}}(\tau, t_1, t_2) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{|\Delta C_{ss}|} \propto \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \quad (80)$$

Ponieważ $C(t_1) < C(t_2)$, sygnał DLTS jest zatem ujemny. Inaczej wygląda relaksacja pojemności, gdy zapełniane są pułapki mniejszościowe. Zapełnianiu pułapek mniejszościowych w materiale typu n dziurami odpowiada wzrost ładunku dodatniego w złączu i zwiększenie pojemności. Emisji dziur odpowiada zatem spadek pojemności, dlatego w przypadku pułapek mniejszościowych po przeładowaniu głębokiego poziomu pojemność się zwiększa, a następnie relaksuje do wyjściowej, mniejszej pojemności. Sygnał DLTS jest więc dodatni, bowiem $C(t_1) > C(t_2)$. Zauważmy jeszcze,

że wartość sygnału DLTS zależy od koncentracji pułapek, ponieważ jest proporcjonalna do zmiany pojemności, która z kolei jest proporcjonalna do koncentracji pułapek (patrz wzory (72) i (73)).

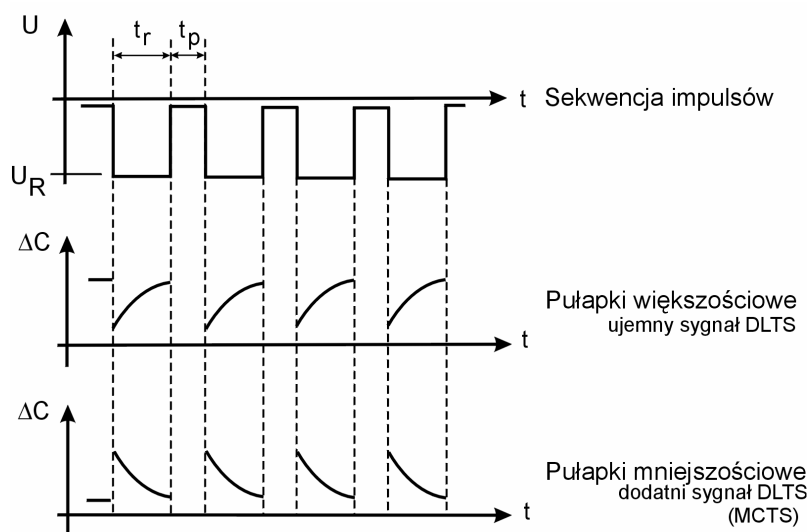
Różnica pojemności dana wzorem (80) zależy od stałej czasowej τ , czyli szybkości emisji termicznej e_n^{th} . Ta z kolei jest różna w różnych temperaturach. Na rysunku 16. przedstawiono relaksację pojemności i odpowiadający jej sygnał DLTS w funkcji temperatury dla pułapek mniejszościowych [114]. Jak wynika z rysunku 16., w pewnej temperaturze, której wartość zależy od szybkości emisji termicznej, sygnał DLTS osiąga wartość maksymalną.



Rys. 16. Relaksacja pojemności w różnych temperaturach dla pułapek mniejszościowych oraz zależność sygnału DLTS od temperatury [114]

Metodą pomiaru sygnału DLTS, którą stosowano w celu wyznaczenia parametrów pułapek w badanych materiałach, jest metoda lock-in'a. W metodzie tej złącze jest depolaryzowane sekwencją impulsów o okresie T i sygnał DLTS zostaje uśredniony, tak aby polepszyć stosunek sygnał–szum. Następnie sygnał DLTS jest mnożony przez pewną funkcję wagową, która przez pierwszą połowę okresu T ma wartość równą $+1$, a przez drugą -1 i dopiero wówczas sygnał jest uśredniany po czasie T . Na rysunku 17. przedstawiono taką sekwencję impulsów i relaksację pojemności złącza wywołaną tymi impulsami dla pułapek większościowych i mniejszościowych.

W tym ostatnim wypadku, jak to dalej pokazano, do badania sygnału DLTS w złączu metal-półprzewodnik stosuje się metodę pomiaru zwaną w skrócie MCTS lub ODLTS (ang. *Optical DLTS* – optyczny DLTS). Jest to tzw. spektroskopia nośników mniejszościowych, a skrót wywodzi się od angielskiej nazwy *Minority Carrier Transient Spectroscopy*.



Rys. 17. Sekwencja impulsów i relaksacje pojemności złącza wywołane tymi impulsami dla pułapek większościowych i mniejszościowych w metodzie lock-in

Jeśli sygnał jest mierzony metodą lock-in'a [114], to w temperaturze odpowiadającej jego maksimum zachodzi prosty związek między szybkością emisji a częstotliwością impulsów f depolaryzujących złącze. W przypadku aparatury węgierskiej SEMITRAP DLS-82E, którą stosowano do wykonania pomiarów prezentowanych w niniejszej pracy, związek ten jest następujący [36]

$$e_n^{\text{th}} = \frac{1}{\tau} = 2,17f = 2,17/T \quad (81)$$

Na podstawie pomiaru sygnału DLTS dla różnych częstotliwości można wyznaczyć szybkość emisji termicznej w różnych temperaturach i skonstruować wykres Arrheniusa, a następnie wyznaczyć przekrój czynny na pułapkowanie i energię aktywacji poziomu pułpkowego E_{Arrh} , zgodnie ze wzorem (76). Istnieje jeszcze inna możliwość. Dla danej pułapki maksimum sygnału DLTS zawsze występuje przy określonej częstotliwości w danej temperaturze. Można zatem, zamiast mierzyć sygnał DLTS przy zadanej częstotliwości w funkcji temperatury, mierzyć go w stałej temperaturze w funkcji częstotliwości. Także wówczas sygnał DLTS ma maksimum i dla tego mak-

simum słuszną jest relacja (81) [35]. Zaletą tego pomiaru jest fakt, że temperatura jest stała, co jest istotne w przypadku badania pułapek, dla których przekrój czynny jest aktywowany termicznie. Wadą takiego pomiaru jest węższe okno pomiarowe.

5.2.1.2. Wyznaczenie parametrów pułapek metodą DLTS

Wcześniej pokazano, jak za pomocą techniki DLTS można wyznaczyć energię aktywacji termicznej E_{Arrh} (wzór (79)). Aby wyznaczyć barierę na pułapkowanie E_B dla pułapek silnie sprzężonych z siecią, konieczne jest wyznaczenie temperaturowej zależności przekroju czynnego (wzór (78)). Henry i Lang [57] zaproponowali, jak w tym celu można stosować technikę DLTS. Metoda ta polega na pomiarze amplitudy sygnału DLTS dla różnych szerokości impulsu zapełniającego pułapki. 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 [57]

$$A(t_p) = A_\infty (1 - \exp(-t_p c_n)) \quad (82)$$

gdzie:

A_∞ – odpowiada amplitudzie w nasyceniu,

c_n – szybkość pułapkowania

$$c_n = N_D \langle v^{\text{th}} \rangle \sigma_n \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (83)$$

Jak pokazał Pons [144], po dodatkowym uwzględnieniu, że w obszarze Debye'a (obszar zaznaczony jako λ na rys. 12.) prawdopodobieństwo pułapkowania jest różne od zera, wzór określający zależność sygnału DLTS od szerokości t_p jest następujący:

$$A(t_p) = C_1 (1 - \exp(-t_p c_n)) + C_2 \ln \frac{t_p}{C_3} \quad (84)$$

gdzie C_1 , C_2 , C_3 oraz c_n są parametrami dopasowania.

Z dopasowania równania (84) do wyników eksperymentalnych można m.in. wyznaczyć szybkość pułapkowania c_n , a zatem i przekrój czynny na pułapkowanie. Na podstawie pomiarów zależności $A(t_p)$ dla maksimum sygnału DLTS w różnych temperaturach można wyznaczyć przekrój czynny dla tych temperatur według zależności (84).

Należy jeszcze wymienić inne możliwości, które daje metoda DLTS. I tak:

➤ Z pomiaru amplitudy sygnału DLTS, po uprzednim całkowitym zapełnieniu pułapek, można wyznaczyć koncentrację defektów związanych z daną pułapką, wówczas $n_T(0) = N_T$, $n_T(\infty) = 0$ oraz jeśli napięcie jest dostatecznie duże, tak że obszar $\lambda \ll x_d$ (tzn. $x_1 \approx x_d$ oraz $x_2 \ll x_d$), to według zależności (73) otrzymujemy

$$\frac{\Delta C_{ss}}{C} \cong \frac{1}{2} \frac{N_T}{N_D} \quad (85)$$

➤ Zamiast jednego impulsu wypełniającego pułapkę można użyć sekwencji dwóch impulsów różniących się amplitudą o stałą wartość napięcia. Jest to tzw. metoda DDLTS, wprowadzona przez Lefevre'a i Schulza [99]. W ten sposób wybiera się fragment obszaru zubożonego złącza, w którym panuje określone pole elektryczne. Zmiana pola elektrycznego w złączu umożliwia zbadanie zależności szybkości emisji termicznej od natężenia pola elektrycznego. W tym celu bada się sygnał DDLTS w stałej temperaturze w funkcji częstotliwości lock-in'a, znajduje się częstotliwość, przy której występuje maksimum sygnału, i według wzoru (81) wyznacza się szybkość emisji. Jeśli zależność ta jest taka, że maksimum sygnału DLTS przesuwa się ze wzrostem pola w stronę niższych temperatur, oznacza to, że energia aktywacji wyznaczona z wykresu Arrheniusa maleje. Taki efekt można wyjaśnić przy założeniu, że pułapka, z której nastąpiła emisja, ma charakter donoropodobny, tzn. ma ładunek dodatni po emisji elektronu. Przyciągające oddziaływanie kulombowskie między pułapką a elektronem powoduje obniżenie bariery energetycznej, którą musi pokonać elektron, aby opuścić pułapkę. Jeśli nie obserwuje się wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji, to pułapkę można nazwać pułapką akceptoropodobną. Zbadanie zatem wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji umożliwia określenie stanu ładunkowego pułapki.

➤ Jeśli szybkość emisji nie zależy od pola elektrycznego, to za pomocą metody DDLTS można określić profil koncentracji pułapki. Wówczas można bowiem, na podstawie zależności między napięciem polaryzującym złącze a szerokością obszaru zubożonego (wzór (48)), przyporządkować określonej różnicy amplitud impulsów wypełniających określony fragment szerokości złącza. Po zmianie następnie 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 sygnału DDLTS przy zadanej częstotliwości lock-in'a, następnie wyznacza się zależność sygnału DDLTS od odległości mierzonej w głąb obszaru zubożonego od powierzchni kontaktu metal-półprzewodnik. Sygnał ten odzwierciedla profil koncentracji pułapki.

Do przedstawionej powyżej metody DLTS istnieje metoda alternatywna, która polega na analizie numerycznej sygnału DLTS (rozkład sygnału na transformatę Laplace'a). Jest to metoda zaproponowana przez Dobaczewskiego [27–30], charakteryzująca się większą rozdzielczością aniżeli wcześniej zaprezentowana metoda standardowa. Jest ona intensywnie z powodzeniem stosowana przez jej autora do analizy parametrów defektów w wielu różnych półprzewodnikach.

5.2.1.3. Metoda CCF

Standardowe pomiary DLTS są prowadzone przy stałym napięciu V_r . Jeśli koncentracja pułapek jest dużo mniejsza od koncentracji płytkich domieszek, to zmiana obsadzenia stanów pułapkowych prowadzi do wykładniczej zmiany pojemności $C(t)$. Ten rezultat otrzymano po przyrównaniu do zera prawej strony równania (62). Niestety,

w przypadku dużej koncentracji pułapek to równanie jest nieliniowe, ponieważ zmiana stanu ładunkowego w obszarze złącza powoduje także zmianę szerokości obszaru zubożonego, a więc obszar obserwacji pułapek (x_1-x_2) (patrz rys. 12.) również się zmienia i w rezultacie zmiany pojemności nie są wykładniczą funkcją czasu. Pals [129] oraz Goto i in.[45] niezależnie zaproponowali metodę pomiaru sygnału DLTS, który nawet przy dużej koncentracji pułapek jest eksponencjalny. Jest to metoda CCF (ang. *Constant Capacitance Feedback*), tzn. metoda utrzymywania stałej pojemności. Polega ona na pomiarze zmiany napięcia, wywołanej zmianą stanu obsadzenia poziomów pułapkowych przy stałej pojemności złącza. Jeżeli $\frac{dx_1}{dt} \cong \frac{dx_d}{dt}$ oraz (ze względu na stałą pojemność) $\frac{dx_d}{dt} = 0$ i $V_b = \text{const}$, to z równania (62)

$$\frac{dV_r}{dt} = -\frac{q}{2\epsilon_0\epsilon_s}(x_1^2 - x_2^2)\frac{dn_T}{dt} \quad (86)$$

Równanie to jest liniowe, ponieważ obszar obserwacji jest teraz stały. Po scałkowaniu

$$\Delta V(t) = V_r(t) - V_r(\infty) = -\frac{q}{2\epsilon_0\epsilon_s}(x_1^2 - x_2^2)[n_T(t) - n_T(\infty)] \quad (87)$$

Jeśli teraz podstawimy się $n_T(t) - n_T(\infty) = \Delta n_T$ ze wzoru (71), to otrzymuje się następującą wykładniczą zależność opisującą zmianę napięcia

$$\Delta V(t) = -\Delta V_0 \exp(-e_n t) \quad (88)$$

gdzie amplituda ΔV_0 jest dana wzorem

$$\Delta V_0 = \frac{qN_T}{2\epsilon_0\epsilon_s}(x_1^2 - x_2^2) \quad (89)$$

przy założeniu, że $n_T(0) = N_T$, natomiast $n_T(\infty) = 0$.

Sygnal DLTS jest zatem wykładniczą funkcją czasu nawet przy dużych koncentracjach pułapek.

Schematy układów pomiarowych, służących do pomiarów CCF, można znaleźć w pracach [45, 129].

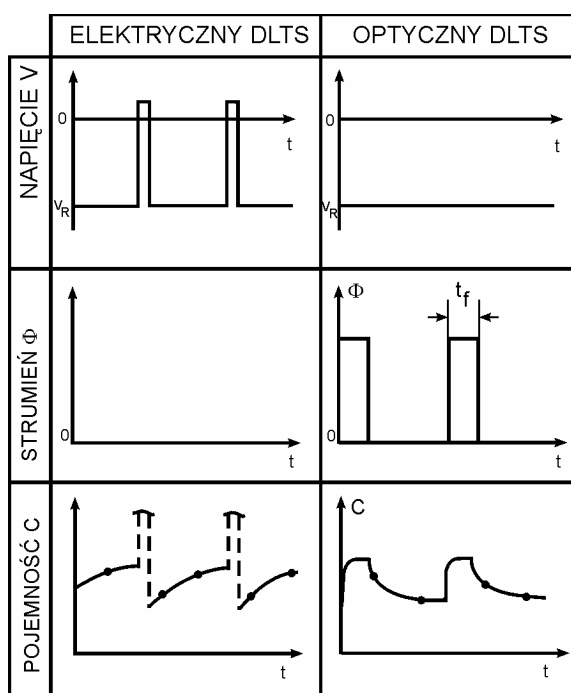
5.2.2. ODLTS

W celu wyznaczenia parametrów pułapek mniejszościowych należy najpierw zapełnić pułapki takimi nośnikami. W złączu $p-n$ jest to możliwe po spolaryzowaniu złącza napięciem w kierunku przewodzenia. Jeśli zatem impulsy zapełniające pułapki są większe aniżeli napięcie V_r , to oprócz emisji z pułapek większościowych obserwo-

wać się będzie emisję nośników z pułapek mniejszościowych [92]. Sygnał DLTS wygląda wówczas tak, jak to pokazano na rysunku 17. W przypadku kontaktu metal–półprzewodnik nie jest to możliwe. Metodą stosowaną do wyznaczenia emisji termicznej z pułapek mniejszościowych, jest metoda optycznego DLTS (ODLTS). Podczas pomiaru ODLTS złącze Schottky’ego jest spolaryzowane napięciem zaporowym. Jednocześnie jest oświetlane prostokątnymi impulsami światła o energii fotonów $1/2E_g < h\nu < E_g$. Pod wpływem światła następuje emisja elektronów z pułapek. Po wyłączeniu światła dziury, które pozostały na poziomach pułapkowych, są emitowane termicznie do pasma walencyjnego. W tabeli 1. przedstawiono czasowe zależności dla:

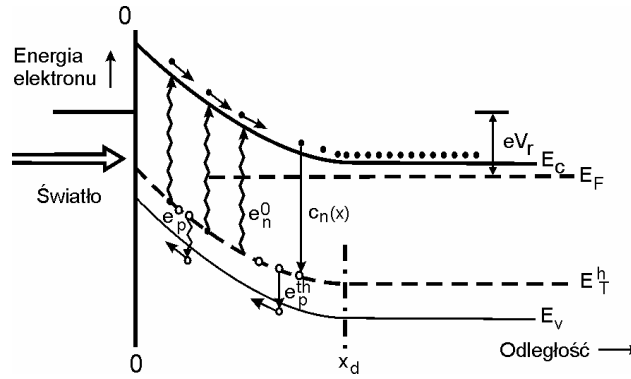
- napięcia polaryzującego złącze,
- strumienia światła,
- odpowiedzi pojemnościowej próbki podczas pomiarów DLTS i ODLTS [19].

Tabela 1. Napięcie polaryzujące próbkę podczas pomiaru DLTS i ODLTS; wykres zależności czasowej strumienia światła oraz zmiana pojemności próbki [19]



Ponieważ z emisją termiczną dziur wiąże się spadek ładunku dodatniego w obszarze złącza, pojemność obszaru zubożonego maleje zatem ze stałą czasową charakterystyczną dla emisji termicznej dziur. W rezultacie obserwuje się dodatni sygnał DLTS. Dalej przedstawiono ilościowe równania opisujące ODLTS [10].

Rozważmy złącze Schottky'ego metal–półprzewodnik typu n spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem V_r . Załóżmy, że w półprzewodniku znajduje się jeden poziom odpowiadający pałapce mniejszościowej. Na rysunku 18. pokazano diagram pasmowy takiego złącza [10]; zaznaczono na nim poziom pałapki mniejszościowej E_T^h , procesy emisji elektronów e_n^o i dziur e_p^o na skutek oświetlenia złącza, proces pałapkowania elektronów c_n w obszarze λ oraz emisji termicznej dziur e_p^{th} , pominięto natomiast płytki poziom donorowy.



Rys. 18. Diagram pasmowy złącza Schottky'ego metal–półprzewodnik typu n , spolaryzowanego napięciem V_r w kierunku zaporowym [10]

Ponieważ dla pałapki mniejszościowej spełniony jest warunek $e_n^{th} \ll e_p^{th}$ (w półprzewodniku typu n jest to pałapka dziurowa), przeto po oświetleniu złącza obsadzenie pałapki będzie wyrażać się wzorem (por. wzór (70))

$$n_T^o(\infty) = \frac{e_p^o + e_p^{th}}{e_p^o + e_p^{th} + e_n^o} N_T \quad (90)$$

Aby można było obserwować emisję termiczną dziur, musi być spełniony warunek $e_n^o > e_p^{th} + e_p^o$, tzn. elektrony muszą być emitowane pod wpływem światła szybciej niż następuje emisja termiczna i optyczna dziur. Najlepiej, jeśli strumień fotonów jest wystarczająco duży, tak że spełniony jest warunek $(e_p^o + e_n^o)^{-1} < t_f$, gdzie t_f jest czasem trwania impulsu światła (patrz tabela 1.). Jeśli ten warunek jest spełniony, to z równania (90) mamy

$$\frac{n_T^o(\infty)}{N_T} = \frac{e_p^o}{e_p^o + e_n^o} = \left(1 + \frac{\sigma_n^o}{\sigma_p^o} \right)^{-1} \quad (91)$$

Ostatnia równość wynika z tego, że szybkości emisji elektronów i dziur wiążą się ze strumieniem światła wzorami [10]

$$e_n^o = \sigma_n^o \Phi \quad (92a)$$

$$e_p^o = \sigma_p^o \Phi \quad (92b)$$

gdzie σ_n^o i σ_p^o to optyczne przekroje odpowiednio elektronów i dziur.

Koncentracja dziur na poziomie pułapkowym po oświetleniu jest dana wzorem

$$p_T^o(\infty) = N_T - n_T^o(\infty) = \left(1 + \frac{\sigma_p^o}{\sigma_n^o}\right)^{-1} N_T \quad (93)$$

Ponieważ emisja termiczna dziur zależy od koncentracji dziur na poziomie pułapkowym, to oczywiste jest, że aby można było obserwować emisję dziur, konieczne jest spełnienie warunku $\sigma_n^o > \sigma_p^o$.

Rozważmy teraz proces emisji termicznej dziur po wyłączeniu światła, w miarę wzrostu temperatury, podczas pomiaru DLTS. Koncentrację dziur na poziomie pułapkowym w dowolnej chwili t określa wzór

$$p_T(t) = N_T - n_T(t) \quad (94)$$

Jeśli za $n_T(t)$ we wzorze (94) podstawić zależność daną wzorem (68) i założyć, że w stanie stacjonarnym pułapki zostaną ponownie całkowicie obsadzone elektronami, tj. $n_T(\infty) = N_T$, koncentrację dziur będzie określał wzór

$$p_T(t) = p_T(0) \exp(-e_p^{\text{th}} t) \quad (95)$$

w którym $p_T(0) = N_T - n_T(0)$ jest początkową koncentracją dziur na poziomie pułapkowym, tuż po wyłączeniu światła.

Zmiana pojemności po wyłączeniu światła, związana z emisją termiczną dziur będzie się wówczas wyrażała wzorem

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = -\frac{1}{2} \frac{(x_3^2) - [p_T(t) - p_T(\infty)]}{x_d^2 N_D} = -\frac{1}{2} \frac{(x_3^2) - p_T(t)}{x_d^2 N_D} \quad (96)$$

który jest słuszny przy założeniu, że wszystkie pułapki opróżniają się po dostatecznie długim czasie, a więc $p_T(\infty) = 0$.

Wzór (96) otrzymano ze wzoru (65) przy założeniu, że emisja dziur następuje niemal z całego obszaru zubożonego złącza, od $x = 0$ (tzn. że podstawiamy w równaniu (65) $x_2 = 0$) aż do $x_3 = x_d - \lambda'$. Tutaj zamiast x_1 występuje inna wartość, x_3 , ponieważ obszar λ' jest teraz inaczej zdefiniowany niż λ , ze względu na silne pu-

łapki związane ze wzrostem koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa na skutek oświetlenia. W przypadku pułapki mniejszościowej (dziurowej) mechanizmy pułapki elektronów oraz emisji dziur są mechanizmami współdziałającymi, dlatego obszar ten zmienia się w czasie. Ta zmiana, jak pokazano w pracy [10], nie wpływa jednak w sposób istotny na położenie maksimum sygnału DLTS, jest natomiast odpowiedzialna za pojawienie się pewnego stałego sygnału w temperaturach niższych niż temperatura, w której pojawia się maksimum. Najlepiej, aby spełnić ostatnią równość, czyli by pominąć wpływ pułapki w obszarze przejściowym λ' , należy spolaryzować złącze możliwie największym napięciem V_r .

Jeśli czas trwania impulsu światła t_f jest dostatecznie długi, tak że osiągnięty zostanie stan równowagowy, to $p_T(0) = p_T^o(\infty)$, dane przez równanie (93). Otrzymuje się wówczas następującą zależność określającą zmianę pojemności na skutek emisji termicznej dziur

$$\Delta C(t) = \Delta C_{ss} \exp(-e_p^{\text{th}} t), \quad N_T \ll N_D \quad (97)$$

w której

$$\frac{\Delta C_{ss}}{C} = \frac{1}{2} (x_3^2) \frac{N_T}{x_d^2 N_D} \left(\frac{e_n^o}{e_n^o + e_p^o} \right) \quad (98)$$

Jak wynika ze wzoru (97), pojemność jest funkcją wykładniczą, malejącą z czasem, odwrotnie zatem aniżeli w przypadku pułapek większościowych (por. wzór (72) i rys. 17.).

Z przedstawionej analizy wynika, że do wyznaczenia energii aktywacji termicznej dla pułapek mniejszościowych metodą ODLTS należy spełnić warunek $e_n^o \gg e_p^{\text{th}}$. Jeśli warunek ten nie jest spełniony, to – ze względu na konkurujący mechanizm emisji termicznej – maksimum sygnału DLTS maleje i przesuwa się w stronę niższych temperatur. Aby sprawdzić, czy ten warunek jest spełniony, należy zbadać, czy maksimum sygnału DLTS zależy od strumienia światła lub czy zależy od szerokości impulsu t_f . Jeśli nie zależy, oznacza to, że jest on spełniony.

Pomiary metodą ODLTS prowadzono między innymi w celu zbadania właściwości pułapek mniejszościowych w bateriach słonecznych CdTe/CdS [4] oraz w Ge [9].

Lang i in. [94] zauważyli, że w przypadku centrów DX termicznie aktywowany przekrój czynny powoduje zmniejszenie pojemności złącza ze wzrostem temperatury, podobnie jak emisja termiczna dziur z pułapek mniejszościowych. W pomiarach DLTS zmniejszenie pojemności wyraża się jako dodatni sygnał DLTS, podobnie jak w przypadku pułapki mniejszościowej. Energia wyznaczona z wykresu Arrheniusa dla takiej „pozornej” pułapki mniejszościowej będzie zatem równa barierze na pułapkiwanie elektronów przez centrum DX.

5.3. Optyczne techniki pojemnościowe

5.3.1. Fotopojemność

Najprostszy pomiar, w którym korzysta się z relacji między zmianą pojemności, wywołaną zmianą stanu obsadzenia poziomu pułpkowego, a szybkością emisji jest pomiar fotopojemności. Polega on na pomiarze pojemności w niskiej temperaturze (takiej, w której można pominąć procesy emisji termicznej), w stanie ustalonym, tzn. gdy $t = \infty$, po oświetleniu bariery Schottky'ego światłem monochromatycznym. Próbką jest chłodzona do odpowiedniej temperatury przy zerowej polaryzacji lub po osiągnięciu niskiej temperatury, oświetlana światłem o energii fotonów umożliwiającej przejścia pasmo–pasmo. W ten sposób uzyskuje się stan wyjściowy, w którym głębokie poziomy są zapełnione elektronami. Następnie dioda jest polaryzowana napięciem zaporowym (na skutek tego pułpki w obszarze od x_2 do x_1 (rys. 12.) znajdują się w stanie nierównowagowym), a złącze jest oświetlane fotonami o coraz większej energii. Elektrony znajdujące się w „obszarze obserwacji” są przenoszone światłem do pasma przewodnictwa, jeśli tylko energia fotonów jest większa od odległości E_{Ti} poziomu od dna pasma przewodnictwa. Gdy w obszarze obserwacji znajduje się więcej niż jeden poziom pułpkowy, wtedy fotojonizacja każdego z nich daje pewien wkład do zmiany pojemności, proporcjonalny do koncentracji defektów, z którymi jest związany – zgodnie ze wzorem (73). W ten sposób powstaje spektrum energetyczne $\Delta C_{ss} = f(E)$, które jest funkcją rosnącą monotonicznie, ze „schodkami”, odpowiadającymi kolejnym wartościom progowym E_{Ti} .

Można więc powiedzieć, że opisana sytuacja eksperymentalna odpowiada następującym warunkom:

- ze względu na niską temperaturę termiczne szybkości emisji: $e_n^{\text{th}} = e_p^{\text{th}} = 0$,
- stan wyjściowy – wszystkie pułpki są zapełnione: $n_T(0) = N_T$,
- stan końcowy, po powrocie do równowagi

$$n_T(\infty) = \frac{e_p^o}{e_n^o + e_p^o} N_T \quad (99)$$

W rezultacie równanie (73) wygląda następująco:

$$\frac{\Delta C_{ss}}{C} = \frac{1}{2} (x_3^2 - x_2^2) \frac{N_T}{x_d^2 N_D} \frac{e_n^o}{e_n^o + e_p^o} \quad (100)$$

przy czym zamiast x_1 mamy teraz znowu x_3 , wcześniej zdefiniowane przy omawianiu techniki ODLTS.

Jeśli energia fotonów jest mniejsza od połowy przerwy wzbronionej, to $e_n^o > e_p^o$ i zmiana pojemności ΔC_{ss} jest proporcjonalna do koncentracji pułpek N_T . W przypad-

ku energii fotonów większej od połowy E_g należy jednak pamiętać, że może występować efekt emisji dziur z poziomów pułapkowych do pasma walencyjnego.

Ponadto przy energii fotonów wyższej niż wysokość bariery Schottky'ego elektronów mogą przejść z metalu do półprzewodnika i mogą być złapane przez pułapki, zmieniając tym samym ładunek dodatni, a zatem i pojemność w złączu.

Jak z tego wynika, z pomiarów fotopojemności można wyznaczyć:

- odległość głębokiego poziomu od pasma E_{Ti} ,
- koncentrację pułapek na odpowiednim poziomie, gdy energia fotonów $h\nu < E_g/2$,
- zidentyfikować rodzaj przejścia optycznego: gdy dominuje emisja elektronów, wtedy obserwuje się zwiększenie pojemności, a gdy dominuje emisja dziur – jej zmniejszenie.

Należy podkreślić najważniejszą zaletę tej metody – jej prostotę. Jest ona szczególnie przydatna do badania głębokich poziomów w półprzewodnikach z szeroką przerwą wzbronioną, czyli tam, gdzie metoda DLTS zawodzi. Stosowano ją między innymi np. w przypadku GaN:Mg [48, 156], GaN typu n [470], diamentu [21, 122] oraz ZnSe [1, 7, 58].

Metodę fotopojemności można stosować także do badania półprzewodników, w których znajdują się defekty metastabilne, wówczas jednak każdy pomiar dla określonej energii fotonów należy wykonywać po uprzednim podgrzaniu próbki powyżej temperatury, w której obserwuje się zanik uporczywych fotoefektów i ponownym schłodzeniu do temperatury, w której wykonuje się pomiary [133].

5.3.2. ICTS – izotermiczna spektroskopia pojemnościowa – jedna pułapka

Technika pomiaru ICTS jest odmianą metody opisanej poprzednio. Polega ona również na pomiarze zmiany pojemności bariery Schottky'ego, spowodowanej jej oświetleniem, ale w tym wypadku bada się stałą czasową występującą we wzorze (72). Załóżmy, że temperatura jest dostatecznie niska, tak iż możemy założyć, że $e_n^{\text{th}} = e_p^{\text{th}} = 0$ i istnieje pole w złączu wymiatające nośniki, możemy więc też założyć, że $c_n = c_p = 0$, wówczas równanie (72) opisujące zmianę pojemności po oświetleniu bariery Schottky'ego ma postać

$$C(t) = -\Delta C_{ss} \exp\left[-(e_n^o + e_p^o)t\right] \quad (101)$$

Jak wynika z tego równania, stała czasowa relaksacji pojemności wyraża się tylko przez szybkość emisji optycznej: elektronów (e_n^o) i dziur (e_p^o).

W celu uzyskania informacji o szybkości emisji optycznej elektronów wystarczy spełnić warunek, aby przed oświetleniem wszystkie pułapki były wypełnione elektronami, czyli $n_T(0) = N_T$, wówczas z równań (70) i (73), przy założeniu, że $e_n = e_n^o$ oraz $e_p = e_p^o$, otrzymuje się następujący wzór określający szybkość emisji elektronów

$$e_n^o = \frac{2\Delta C_{ss}}{\tau C} \left(\frac{x_d^2}{x_3^2 - x_2^2} \right) \frac{N_D}{N_T} \quad (102)$$

przy czym zamiast x_1 mamy ponownie – zdefiniowane wcześniej – x_3 .

Szybkość emisji elektronów jest odwrotnie proporcjonalna do stałej czasowej przebiegu zmiany pojemności po oświetleniu próbki i wprost proporcjonalna do ΔC_{ss} . W przypadku gdy pozostałe wielkości występujące w równaniu (102) nie zależą od strumienia fotonów, wówczas szybkość emisji jest proporcjonalna do stosunku $\Delta C_{ss}/\tau$ i stosunek ten może służyć do wyznaczenia spektralnej zależności szybkości emisji [50]. Jeżeli jest znana spektralna szybkość emisji elektronów, to można wyznaczyć spektralną zależność optycznego przekroju czynnego dla elektronów σ_n^o na podstawie wzoru (92a) ($e_n^o = \sigma_n^o \Phi$), gdy tylko znany jest strumień fotonów Φ .

Wyjściowo złącze chłodzi się do niskiej temperatury przy zerowej polaryzacji tak, aby całkowicie wypełnić pułapki elektronami. W temperaturze pomiaru polaryzuje się je w kierunku zaporowym i – po ustaleniu się stanu równowagi – oświetla światłem monochromatycznym. Pomiar powtarza się dla różnych długości fali, począwszy od fal dłuższych, a skończywszy na długości fali odpowiadającej energii przerwy wzbronionej półprzewodnika.

Ta sama procedura umożliwia obliczenie szybkości emisji dziur i przekroju czynnego na fotojonizację dziur, jeśli przed oświetleniem wszystkie pułapki są puste, tzn. gdy $n_T(0) = 0$. Po podstawieniu do wzoru (73) $n_T(0) = 0$ otrzymuje się wówczas następującą zależność określającą szybkość emisji optycznej dla dziur e_p^o

$$e_p^o = \frac{2\Delta C_{ss}}{\tau C} \left(\frac{x_d^2}{x_3^2 - x_2^2} \right) \frac{N_D}{N_T} \quad (103)$$

Stan wyjściowy, w którym pułapki są całkowicie opróżnione, zapewnia się przez wykonanie pomiarów w temperaturze, w jakiej nastąpiła emisja termiczna elektronów, tak że na poziomach pułapkowych pozostały dziury, lub przez oświetlenie złącza fotonami o energii co najmniej równej energii przerwy wzbronionej.

Jak wynika z przedstawionej analizy metody ICTS, w wyniku pomiaru kinetyki pojemności wywołanej światłem uzyskuje się optyczny przekrój czynny σ_T^o , który zależy od energii fotonów i jest różny od zera dopiero dla fotonów o energii wyższej od pewnej progowej wartości, związanej z energią fotojonizacji poziomu. Jak pokazano dalej, zależność spektralna przekroju czynnego jest stosowana do wyznaczenia tej energii. Jest to metoda dokładniejsza aniżeli pomiar fotopojemności.

Metodę tę stosowano m.in. do wyznaczenia przekroju optycznego centrum związanego z tlenem w GaP [88], defektów obserwowanych w CdTe:Al [175], w GaAs:Fe [80], ale także centrów DX w $\text{In}_{0,5}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_{0,5}\text{Se}$ [183].

5.3.3. Spektroskopia optyczna głębokich poziomów – jedna pułapka

Metoda spektroskopii optycznej głębokich poziomów DLOS (ang. *Deep Level Optical Spectroscopy*), wprowadzona przez A. Chantre'a i in. [19], opiera się również na badaniu stałej czasowej zmiany pojemności, ale w tym przypadku tę stałą czasową wyznacza się z przyrostu pojemności w chwili początkowej, tuż po oświetleniu próbki. Ponadto w metodzie tej stosuje się zwykle wielokrotny pomiar w celu zwiększenia dokładności pomiaru, podobnie jak w metodzie DLTS.

W zależności od tego, jaki jest stan wyjściowy, czy pułapki są zapełnione elektronami czy puste, metoda DLOS umożliwia wyznaczenie optycznego przekroju czynnego dla elektronów lub dziur.

Jak wynika ze wzoru (64), zmiana pojemności w krótkim czasie tuż po włączeniu światła jest proporcjonalna do zmiany stanu obsadzenia pułapki. Po spełnieniu założenia, że temperatura jest dostatecznie niska i można pominąć emisję termiczną z pułapek ($e_n = e_n^o$ oraz $e_p = e_p^o$) oraz jeśli wyjściowo wszystkie pułapki są zapełnione elektronami, tzn. że w chwili $t = 0$ $n_T(0) = N_T$, wzór (67) można przybliżyć następującym równaniem

$$\left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} = -e_n^o N_T \quad (104)$$

W wyniku uwzględnienia relacji (104), a następnie wzoru (92a), otrzymujemy ze wzoru (64)

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \cong - \left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} \cong e_n^o N_T = N_T \sigma_n^o \Phi \quad (105)$$

Znając Φ , możemy obliczyć optyczny przekrój czynny, wyznaczając współczynnik nachylenia prostej najlepiej dopasowanej do zmiany pojemności, natychmiast po włączeniu światła.

Analogicznie, jeśli wyjściowo wszystkie pułapki są puste, $n_T(0) = 0$, otrzymamy z równania (67)

$$\left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} = e_p^o N_T \quad (106)$$

i wówczas zmiana pojemności będzie proporcjonalna do szybkości emisji dziur

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \cong - \left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} \cong -e_p^o N_T = -N_T \sigma_p^o \Phi \quad (107)$$

Istotą metody DLOS, zaproponowanej przez Chantre'a i Bois'a, są różne rozwiązania umożliwiające realizację wybranego stanu wyjściowego. W zależności od spo-

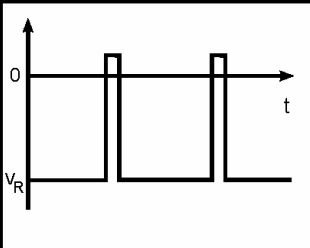
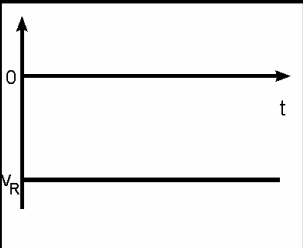
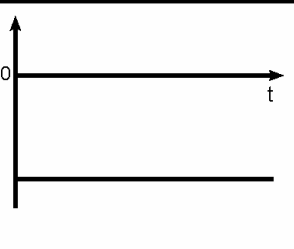
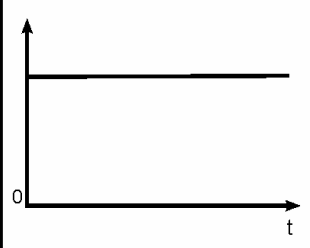
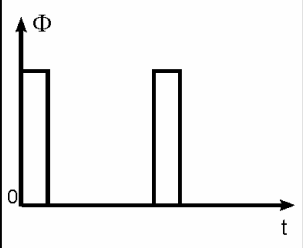
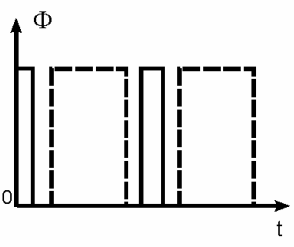
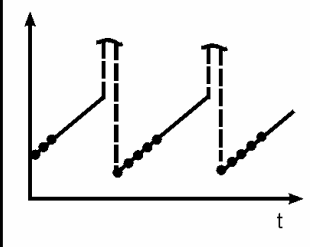
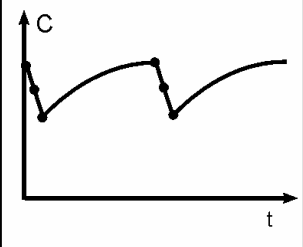
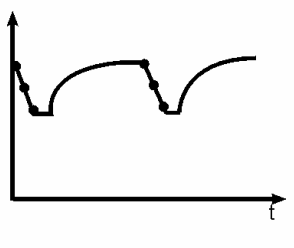
sobu zapewnienia określonych warunków początkowych te rozwiązania stanowią podstawę metody elektrycznego, termicznego lub optycznego DLOS. W tabeli 2. przedstawiono sekwencję impulsów napięciowych, sposób oświetlenia próbki oraz odpowiedź pojemnościową złącza na te sekwencje impulsów napięciowych i światło każdej z tych metod [19]. W przedostatnim wierszu tabeli 2. podano temperaturę, w jakiej jest wykonywany pomiar, a w ostatnim – która wielkość fizyczna jest parametrem. Poniżej opisano każdą z metod, przy założeniu, że badany jest kontakt metal–półprzewodnik.

Najczęściej stosowana jest metoda tzw. elektrycznego DLOS. Złącze jest polaryzowane sekwencją impulsów, jak w zwykłym DLTS. W niskiej temperaturze, w jakiej można pominąć emisję termiczną z pułapek, stan wyjściowy, odpowiadający całkowitemu zapełnieniu elektronami, uzyskujemy, depolaryzując złącze uprzednio spolaryzowane stałym napięciem w kierunku zaporowym. Jednocześnie złącze jest oświetlane światłem monochromatycznym. Po wyłączeniu impulsu zapełniającego pułapki, na skutek fotojonizacji, elektrony zostają przeniesione z pułapek do pasma przewodnictwa. Pojemność złącza rośnie. Ta zmiana pojemności, zgodnie ze wzorem (105), jest zależna od przekroju optycznego na pułapkowanie elektronów.

Stan wyjściowy odpowiadający pustym pułapkom można zapewnić za pomocą termicznego DLOS: pomiar odbywa się w temperaturze dostatecznie wysokiej, aby opróżnić pułapki poprzez proces emisji termicznej. Zwykle w temperaturze bliskiej 300 K poziomy pułapkowe, znajdujące się w górnej połowie przerwy wzbronionej, są pozbawione elektronów. Złącze, spolaryzowane stałym napięciem w kierunku zaporowym, jest oświetlane impulsami o energii $h\nu > E_g - E_T$, w wyniku czego następuje emisja dziur z poziomu pułapkowego do pasma walencyjnego. Spadek pojemności, zgodnie ze wzorem (107) (z ubytkiem dziur z obszaru zubożonego wiąże się spadek ładunku dodatniego i spadek pojemności złącza), jest wówczas miarą optycznego przekroju czynnego dla dziur.

Różny stan wyjściowy można także otrzymać przez wstępne oświetlenie próbki fotonami o określonej energii. Jest to tzw. optyczny DLOS. W pomiarach optycznego DLOS, podobnie jak i podczas pomiarów termicznego DLOS, złącze jest polaryzowane napięciem w kierunku zaporowym. Metoda ta jest stosowana do poziomów, które znajdują się z dala od środka przerwy wzbronionej. Wstępnie złącze oświetla się fotonami o odpowiedniej energii, tak aby zapełnić pułapki elektronami lub dziurami. Na przykład jeśli poziom pułapkowy znajduje się bliżej pasma walencyjnego, to można go zapełniać elektronami za pomocą impulsów światła o energii fotonów równej odległości poziomu od pasma walencyjnego i można wyznaczyć przekrój optyczny na fotojonizację elektronów, po wstępnym zaś oświetleniu fotonami o energii równej odległości do pasma przewodnictwa – przekrój optyczny na fotojonizację dziur. Prostokątne impulsy światła jonizują pułapki i obserwuje się zmianę pojemności. Ta zmiana pojemności w chwili początkowej po włączeniu impulsu światła jest miarą optycznego przekroju czynnego dla elektronów lub dla dziur.

Tabela 2. Napięcie polaryzujące złącze Schottky'ego, strumień światła, pojemność złącza oraz temperatura podczas pomiarów elektrycznego, temperaturowego oraz optycznego DLOS

	ELEKTRYCZNY DLOS	TEMPERATUROWY DLOS	OPTYCZNY DLOS
NAPIĘCIE V			
STRUMIEŃ Φ			
POJEMNOŚĆ C			
T	T = const (niska temperatura)	T = const (wysoka temperatura)	T = const (niska temperatura)

Przedstawiona metoda stała się bardzo popularna od chwili jej zastosowania przez Chantre'a i in. [19] do wyznaczenia optycznego przekroju czynnego defektów związanych z O oraz Cr w GaAs. Później była wielokrotnie stosowana przez wielu autorów, m.in. do wyznaczenia optycznego przekroju defektów w n -ZnSe [59], w diamencie: B [191], GaN:Mn [83], SrTiO₃ [34], CdTe:V [13,195], oraz Cd_{1-x}Zn_xTe:V [113, 194], a także Cd_{1-x}Zn_xTe:Ti [193]. Stosowano ją także do centrów DX, które wyindukowano ciśnieniem w GaAs:Si [105], centrów DX w Al_xGa_{1-x}As:Si [55]. Ze względu na to, że w przypadku centrów DX w niskiej temperaturze obserwuje się trwałe fotoefekty, zamiast sekwencji impulsów stosowano pojedynczy pomiar, tak jak w metodzie ICTS, z tym że w analizie wyników uwzględniano początkowy przyrost pojemności, zgodnie ze wzorami (105) i (107), a nie stałą czasową zmiany

pojemności. Powtórny pomiar wykonywano dopiero po podgrzaniu próbki powyżej temperatury, w jakiej obserwowano zanik trwałych fotoefektów, i ponownym ochłodzeniu.

W niektórych pracach wyznaczano przekrój czynny objętości metodami, tzn. ze stałej czasowej kinetyki pojemności (równanie (102)) albo metodą początkowego przyrostu pojemności. Nie zauważono znaczących różnic między przekrojami optycznymi wyznaczonymi przy zastosowaniu obydwu podejść [55].

5.3.4. Spektroskopia optyczna głębokich poziomów (DLOS) – wiele pułapek

Jeśli w materiale występuje wiele poziomów pułapkowych, to przy założeniu, że fotojonizacja każdego z nich może być określona prawem eksponencjalnego zaniku, zmiana pojemności po oświetleniu próbki będzie opisana za pomocą sumy eksponent

$$\Delta C(t) = - \sum_{i=1}^n \Delta C_{ssi} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (108)$$

Niektórzy autorzy wyznaczają wówczas optyczne przekroje czynne, odpowiadające kolejnym poziomom z początkowego narostu pojemności tuż po włączeniu światła. Jest to możliwe, gdy te poziomy różnią się znacznie energią fotojonizacji, jak w przypadku GaN domieszkowanym Mn [83]. Jeśli jednak energie fotojonizacji są podobne, to ta metoda nie jest odpowiednia, a otrzymane wyniki budzą wątpliwości [122]. Odpowiedniejsza jest wtedy analiza numeryczna – rozkład na sumę eksponent zgodnie ze wzorem (108). Takie podejście stosowano m.in. w pracach [31–33, 39–41, 56, 132, 133, 135, 137, 160, 163, 164].

Alternatywne podejście polega na łączeniu technik, np. elektrycznego DLOS lub termicznego DLOS oraz DLTS. Przypomnijmy, że w metodzie elektrycznego DLOS złącze pozostające w niskiej temperaturze jest polaryzowane sekwencją impulsów, jak w zwykłym DLTS, i jednocześnie jest oświetlane. Zmiana pojemności po wyłączeniu impulsu zapełniającego pułapki zależy od elektronowego przekroju optycznego każdej z pułapek. Aby wyselekcjonować przekrój związany z konkretną pułapką, wstępnie wykonuje się pomiary DLTS, a dopiero następnie pomiary elektrycznego DLOS w dwóch temperaturach: niższej – odpowiadającej lewej stronie wybranego piku DLTS i wyższej – odpowiadającej prawej stronie tego piku, przy czym częstotliwość impulsów zapełniających musi być taka sama jak podczas pomiarów DLTS. Różnica sygnałów mierzonych w tych dwóch temperaturach daje wkład w zmianę pojemności pochodzący tylko od poziomu związanego z tym pikiem, pozwala zatem na wyznaczenie odpowiedniego przekroju czynnego. Metodę tę stosowano m.in. do wyznaczenia energii fotojonizacji w n -GaAs [19] oraz n -CdTe [23], n -GaN [60].

5.3.5. Duża koncentracja pułapek

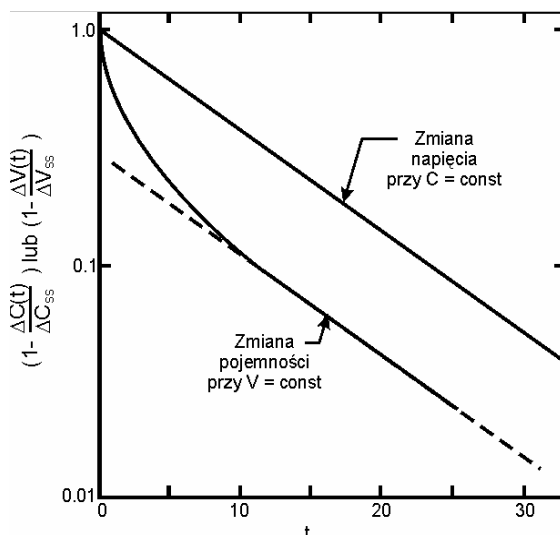
W przypadku centrów DX o bardzo dużej koncentracji warunek $N_T \ll N_D$ nie jest spełniony i wówczas równanie (63) przestaje być słuszne. W konsekwencji nie obserwuje się eksponencjalnej zależności zmiany pojemności po oświetleniu próbki – równanie (101) przestaje obowiązywać. W takim przypadku autorzy stosują różne podejście.

5.3.5.1. Sprzężenie stałej pojemności – CCF

Jak już wcześniej wspomniano, podczas omawiania standardowych pomiarów DLTS dla dużej koncentracji pułapek, w tej metodzie zamiast mierzyć zmiany pojemności przy stałym napięciu, mierzy się zmianę napięcia, niezbędną do utrzymania stałej pojemności [45, 129]. Jak się okazuje, ta zmiana napięcia jest wykładniczą funkcją czasu.

Na rysunku 19. pokazano czasową zmianę pojemności mierzonej przy stałym napięciu oraz zmianę napięcia przy stałej pojemności, spowodowane takim samym oświetleniem próbki, w której są obecne centra DX o dużej koncentracji, porównywalnej z koncentracją płytkich domieszek. Na osi y przedstawiono tę zmianę w postaci $\left(1 - \frac{\Delta C(t)}{\Delta C_{ss}}\right)$ lub $\left(1 - \frac{\Delta V(t)}{\Delta V_{ss}}\right)$, dla pomiarów przy stałym napięciu lub odpowiednio przy stałej pojemności. Ten sposób prezentacji pozwala na wyeksponowanie wykładniczej zależności funkcyjnej (patrz komentarz w podrozdziale 5.4).

Jak wynika z rysunku, w wyniku pomiaru zmiany napięcia przy stałej pojemności otrzymuje się wykładniczą zależność (tzn. liniową w skali półlogarytmicznej) [94].



Rys. 19. Kinetyka zmian pojemności mierzonej przy stałym napięciu oraz zmian napięcia, utrzymującego stałą pojemność związaną z fotojonizacją centrum DX o dużej koncentracji [94]

Jeśli założymy, że pomiar odbywa się przy stałej pojemności i że wyjściowo pułapki są obsadzone elektronami, to ładunek przestrzenny złącza Schottky'ego stanowią tylko zjonizowane donory N_D i spełnione jest wówczas równanie (53)

$$V_{bi} + V_r = \frac{N_D q x_{di}^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s}$$

Po oświetleniu próbki ładunek przestrzenny bariery Schottky'ego składa się ze zjonizowanych donorów i pułapek (o koncentracji ΔN_I), z których zostały wyemitowane elektrony. Ponieważ pomiar odbywa się przy stałej pojemności, nowemu stanowi odpowiada równanie

$$V_{bi} + V_{osw} = \frac{(N_D + \Delta N_I) q x_{di}^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (109)$$

Zmiana napięcia ΔV_{osw} (wyindukowana światłem), niezbędna do utrzymania stałej pojemności po fotojonizacji centrów, jest zatem równa

$$\Delta V_{osw} = V_r - V_{osw} = \frac{\Delta N_I q x_{di}^2}{2\epsilon_0 \epsilon_s} = \frac{\Delta N_I \epsilon_0 \epsilon_s}{2C^2} \quad (110)$$

Można więc przyjąć, że pochodna napięcia V_{osw} utrzymującego stałą pojemność będzie dana wzorem

$$\left. \frac{dV_{osw}}{dt} \right|_{t=0} \sim \frac{dN_I}{dt} = - \left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} \cong e_n^o N_T = N_T \sigma_n^o \Phi \quad (111)$$

i wyznaczyć stąd optyczny przekrój czynny dla elektronów.

Jeśli wyjściowo pułapki są puste, można wyznaczyć przekrój optyczny dla dziur

$$\left. \frac{dV_{osw}}{dt} \right|_{t=0} \sim - \left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{t=0} \cong -e_p^o N_T = -N_T \sigma_p^o \Phi \quad (112)$$

Metodę pomiaru przyrostu napięcia przy stałej pojemności stosowano m.in. do wyznaczenia fotojonizacji pułapek w Si [129], w ZnSe typu n [84], w GaAs typu n [123], w Si domieszkowanym Au [180] oraz w Si domieszkowanym Pd [148]. Często wyznaczano przekrój przez pomiar stałej czasowej zmiany napięcia. Tak postępowano np. w ZnSe:Cu oraz CdS:Cu [49] oraz w przypadku typu p GaAs [124]. Przede wszystkim stosowano ją jednak do wyznaczania przekroju optycznego centrów DX, m.in. w GaAs_{1-x}P_x:S [22], Al_xGa_{1-x}As:Si [100, 117, 164]. W tym ostatnim przypadku porównano wyniki otrzymane metodą badania stałej czasowej i początkowego przyrostu zmiany napięcia. Nie zauważono istotnych różnic między otrzymanymi wynikami.

5.3.5.2. Metoda pomiaru dla długich czasów oświetlenia

Lang zauważył, że dla dostatecznie długich czasów pomiaru po oświetleniu próbki, stała czasowa kinetyki pojemności mierzonej przy stałym napięciu i stała czasowa kinetyki napięcia utrzymującego stałą pojemność są takie same (patrz rys. 19.). Dlatego też wyznaczał optyczny przekrój, dopasowując się do stałej czasowej zmiany pojemności mierzonej przy stałym napięciu dla długich czasów. Alternatywnie wyznaczał przekrój optyczny w ten sposób, że badał przyrost pojemności w czasie, po jakim pojemność po oświetleniu wynosiła połowę wartości maksymalnej [94]. To podejście wykorzystano za Langiem kilku autorów, którzy także stosowali pomiar kinetyki pojemności związanej z centrami DX przy stałym napięciu.

5.3.5.3. Metoda pomiaru kinetyki C^2

Wróćmy do wzoru (49), określającego zależność między pojemnością złącza (na jednostkę powierzchni) a napięciem polaryzującym, i podnieśmy je obustronnie do kwadratu

$$C^2 = \frac{q\epsilon_0\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} + V_r)} \quad (113)$$

Przypomnijmy, że jest to równanie otrzymane przy założeniu, że ładunek przestrzenny złącza stanowią tylko zjonizowane donory. Jeśli teraz zrealizujemy stan wyjściowy, polegający na tym, że wszystkie pułapki są zajęte elektronami, to po oświetleniu złącza fotonami, powodującymi ich jonizację, pojemność złącza będzie rosła zgodnie z równaniem

$$C^2(t) = \frac{q\epsilon_0\epsilon_s(N_D + \Delta N_I(t))}{2(V_{bi} + V_r)} \quad (114)$$

Po odjęciu równania (113) od równania (114) otrzymamy wyrażenie na zmianę pojemności wywołaną fotojonizacją pułapek

$$\Delta C^2(t) = C^2(t) - C^2 = \frac{q\epsilon_0\epsilon_s \Delta N_I(t)}{2(V_{bi} + V_r)} = \frac{C^2}{N_D} \Delta N_I(t) \quad (115)$$

Zauważmy, że według równania (115) kwadrat zmiany pojemności zależy od zmiany koncentracji zjonizowanych pułapek. Ta zmiana jest równa zmianie stanu obsadzenia pułapek przez elektrony ze znakiem minus (równanie (66)), mamy zatem

$$\Delta C^2(t) = \frac{C^2}{N_D} \Delta N_I = -\frac{C^2}{N_D} \Delta n_T = -\Delta C_{ss}^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (116)$$

gdzie:

$$\Delta n_T = n_T(t) - n_T(\infty) = [n_T(0) - n_T(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

$$\Delta C_{ss}^2 = \frac{C^2}{N_D} [n_T(0) - n_T(\infty)].$$

W odróżnieniu od wzoru przybliżonego, słusznego w przypadku małych koncentracji pułapek (patrz wzór (72)), nie zmiana pojemności, lecz zmiana kwadratu pojemności na skutek fotojonizacji jest wykładniczą funkcją czasu. Ponieważ do otrzymania tej zależności nie stosowano żadnego założenia upraszczającego dotyczącego koncentracji pułapek, jest ona słuszna dla dowolnie dużej koncentracji pułapek.

Powyższą metodę stosowano zarówno do wyznaczenia termicznej, jak i optycznej emisji z pułapek o dużej koncentracji, szczególnie – centrów DX. Zaproponowali ją, niezależnie, Okushi i Tokumaru [128] oraz Berman [8], a następnie była stosowana m.in. do badania szybkości emisji termicznej w diamencie IIb [192], a także do wyznaczenia energii fotojonizacji centrów DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ [127]. W tym ostatnim przypadku autorzy badali pochodną $d(C^2)/dE$ i położeniu maksimum tej pochodnej przyporządkowali energię fotojonizacji.

Podobnie do przypadku niskiej koncentracji pułapek, również w razie dużej koncentracji wyznaczano optyczny przekrój czynny, korzystając z początkowego narostu pojemności tuż po włączeniu światła. Tę metodę stosowano m.in. podczas badań optycznego przekroju czynnego w $\alpha\text{-Si:H}$ [73] i w amorficznych warstwach As_2Se_3 [179].

5.3.5.4. Wiele pułapek

Jeśli w obszarze złącza istnieje wiele poziomów pułapkowych odległych od krawędzi pasma o $E_{Ti} < h\nu$, to każdy z nich daje pewien wkład do zmiany pojemności. Obserwuje się wówczas nieeksponencjalne przebiegi czasowe zmiany kwadratu pojemności po oświetleniu próbki, które można przybliżyć sumą członów eksponencjalnych, odpowiadających jonizacji odpowiednich poziomów pułapkowych. Jeśli wyrazimy zmianę kwadratu pojemności w postaci $\Delta C'^2(t) = C^2(t) - C^2(0)$, to ta zmiana, pochodząca od wielu pułapek, będzie dana wzorem (por. wzór (75))

$$\Delta C'^2(t) = \sum_{i=1}^n \Delta C_{ssi}^2 \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau_i} \right) \quad (117)$$

w którym $\Delta C_{ssi}^2 = C_i^2(\infty) - C_i^2(0)$.

Każdy i -ty składnik sumy w równaniu (117) jest wkładem do kwadratu zmiany pojemności pochodzącym od i -tego poziomu o stałej czasowej τ_i . W takim przypadku nie można stosować metody wyznaczania przekroju czynnego, polegającej na wyznaczaniu nachylenia przebiegu $C^2(t)$ tuż po włączeniu światła. Trzeba analizować numerycznie cały przebieg i wyznaczać stałe czasowe odpowiadające poszczególnym poziomom.

Dalej przedstawiono metodę wyznaczania szybkości emisji dla przypadku fotojonizacji wielu poziomów, którą zaproponowali Hacke i Okushi [51]. W pracy tej analizowano wyniki pomiarów metodą optycznej izotermicznej spektroskopii pojemno-

ściowej (ang. *Optical Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy – OICTS*). Pomiar przeprowadzono w temperaturze dostatecznie niskiej, aby można było pominąć emisję termiczną. Pułapki zapełniano impulsem depolaryzującym złącze Schottky'ego. Następnie realizowano powrót do stanu wyjściowego i po osiągnięciu stanu równowagi włączano światło monochromatyczne, po czym następował pomiar kinetyki pojemności złącza $C(t)$.

Związek pomiędzy pojemnością obszaru zubożonego $C(t)$ (na jednostkę powierzchni) i koncentracją zjonizowanych domieszek $N_I(t)$ w chwili t po przyłożeniu impulsu zapełniającego V wyraża się wzorem

$$C^2(t) = \frac{q\epsilon_s\epsilon_0}{2(V_{bi} - V)} N_I(t) \quad (118)$$

Jeśli zdefiniować koncentrację zjonizowanych pułapek w chwili początkowej jako $N_I(0)$ i odpowiadającą jej pojemność jako $C(0)$, to zmianę pojemności związaną z jonizacją pułapek będzie się wyrażać wzorem

$$C^2(t) - C^2(0) = \frac{q\epsilon_s\epsilon_0}{2(V_{bi} - V)} [N_I(t) - N_I(0)] \quad (119)$$

Po oświetleniu próbki fotonami, o energii większej niż odległość poziomów energetycznych pułapek od odpowiedniego pasma, następuje fotojonizacja kolejnych poziomów. W rezultacie koncentracja zjonizowanych pułapek jest równa sumie koncentracji wszystkich zjonizowanych pułapek. Przy założeniu, że fotojonizacją każdego z poziomów rządzi prawo zaniku wykładniczego, całkowitą zmianę koncentracji zjonizowanych pułapek będzie określać wzór

$$N_I(t) - N_I(0) = \sum_{i=1}^n n_T^i(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad (120)$$

w którym:

$n_T^i(0)$ – koncentracja elektronów na poziomie i -tej pułapki w chwili $t = 0$ po przyłożeniu impulsu zapełniającego,

τ_i – stała czasowa dla procesu emisji z i -tego poziomu.

Wprowadza się pewną funkcję $S(t)$, zdefiniowaną następująco:

$$S(t) \equiv t \left\{ \frac{d [C^2(t) - C^2(0)]}{dt} \right\} \quad (121)$$

Po podstawieniu równania (120) do wzoru (119), zróżniczkowaniu po czasie i pomnożeniu przez t , otrzymuje się

$$S(t) = \frac{q\mathcal{E}_s\mathcal{E}_0}{2(V_{bi} - V)} \sum_{i=1}^n n_T^i(0) \left(\frac{t}{\tau_i} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (122)$$

Na podstawie pomiarów $C(t)$ wyznacza się zależność $S(t)$. Funkcja $S(t)$ osiąga maksima dla każdej kolejnej wartości $t = \tau_i$.

Przedstawiona metoda umożliwia określenie liczby poziomów, z których następuje fotojonizacja, a także wyznaczenie zależności energetycznych odpowiadających przekrojów optycznych.

5.4. Kinetyka fotoprzewodnictwa

Metodą stosowaną jako alternatywną do metody DLOS, służącą do wyznaczenia przekroju czynnego na fotojonizację i energii fotojonizacji głębokich poziomów, jest pomiar kinetyki fotoprzewodnictwa po oświetleniu próbki. Wykonuje się go zwykle w niskiej temperaturze, tak aby w równaniu kinetycznym (67) można było pominąć proces emisji termicznej oraz proces pułpkowania nośników.

Pomiary fotoprzewodnictwa można wykonać z zastosowaniem źródeł stałoprądowych i mierzaniem spadku napięcia na próbce. Zmiana przewodnictwa po oświetleniu próbki jest proporcjonalna do zmiany koncentracji swobodnych nośników, równej ubytkowi koncentracji elektronów obsadzających stany pułpkowe na skutek fotojonizacji

$$\Delta\sigma \sim \Delta n = -\Delta n_T \quad (123)$$

gdzie Δn_T wyraża się za pomocą wzoru (71).

Po wyznaczeniu stałej czasowej lub początkowego przyrostu przewodnictwa po oświetleniu, podobnie jak to się robi podczas analizy kinetyki fotopojemności metodą DLOS, można określić przekrój na fotojonizację i energię fotojonizacji poziomu lub poziomów pułpkowych.

Powyższe wyjaśnienie zawiera założenia, które muszą być spełnione, aby pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa były wiarygodne:

- zmiana przewodnictwa jest proporcjonalna do zmiany koncentracji elektronów pod warunkiem, że ruchliwość po oświetleniu nie zmienia się istotnie,
- Δn_T jest wykładniczą funkcją czasu pod warunkiem, że proces pułpkowania elektronów jest pomijalny, w porównaniu z procesem fotojonizacji.

Pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa stosowano do wyznaczenia energii fotojonizacji centrów DX w: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ i GaSb [33], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Te}$ [31, 32], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ [39–41, 127], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ [136, 160, 163] oraz w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ [135–137], CdS [65], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ [15, 177], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Ga}$ [15] oraz $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ [104]. Często w celu wyznaczenia optycznego przekroju czynnego autorzy mierzą zmianę koncen-

tracji Halla po oświetleniu próbki. Tę metodę stosowano m.in. do wyznaczenia energii fotojonizacji centrów DX w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ [51] i w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb:Te}$ [6].

5.5. Pomiar bariery na pułapkowanie

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku defektów silnie sprzężonych z siecią krystaliczną przekrój czynny na pułapkowanie jest aktywowany termicznie z barierą E_B . Jeśli temperatura jest dostatecznie niska, to mamy do czynienia z trwałymi efektami – bariera nie pozwala elektronom na powrót do stanu podstawowego. Spadek fotopojemności lub fotoprzewodnictwa po wyłączeniu światła jest uwarunkowany wysokością tej bariery. W wyniku badania zaniku fotoefektów po wyłączeniu światła w funkcji temperatury, można wyznaczyć jej wysokość. Odwrotność stałej czasowej zaniku fotoefektów jest bowiem równa szybkości pułapkowania elektronów przez poziom pułpkowy (tu – centrum DX), szybkość pułapkowania zaś jest proporcjonalna do przekroju czynnego na pułapkowanie (wzór (83)). Jest to metoda alternatywna do wcześniej omawianej metody badania amplitudy sygnału DLTS.

Metoda wyznaczenia bariery na pułapkowanie z pomiarów stałej czasowej zaniku fotoprzewodnictwa była stosowana m.in. do wyznaczenia bariery na pułapkowanie dla centrum DX w AlN oraz $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ domieszkowanych Si [44, 190], a także w GaN:Mg [72].

Jeśli założyć, że szybkość pułapkowania jest stała, to zmianę przewodnictwa po wyłączeniu światła określa równanie Debye'a

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (124)$$

Stwierdzono jednak, że w wielu związkach III–V zanik fotoprzewodnictwa nie spełnia prawa Debye'a, lecz raczej prawo Kohlrauscha [82]

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{-\beta} \quad (125)$$

W równaniach (124) oraz (125) $\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma(\infty)$, $\Delta\sigma(0) = \sigma(0) - \sigma(\infty)$, $\sigma(0)$ oznacza wartość przewodnictwa w chwili $t = 0$, tuż po wyłączeniu światła, $\sigma(\infty)$ jest przewodnictwem w ciemności, τ jest szukaną stałą czasową zaniku fotoprzewodnictwa, zaś parametr $\beta = \text{const}$ i $\beta < 1$. Jak pokazano w pracy [66], prawo takie jest spełnione, gdy szybkość pułapkowania nie jest stała, lecz jest potęgową funkcją czasu.

Po dwukrotnym zlogarytmowaniu równania (125) otrzymuje się zależność

$$\ln\left[\ln\Delta\sigma(0) - \ln\Delta\sigma(\infty)\right] = \beta \ln\frac{t}{\tau} = \beta \ln t - \beta \ln \tau \quad (126)$$

Wykres czasowy tej zależności jest linią prostą o współczynniku kierunkowym β , przecinającą oś rzędnych w punkcie o współrzędnej $-\beta \ln \tau$. Dopasowanie tej zależności do wyników eksperymentalnych umożliwi wyznaczenie stałej czasowej τ . Na podstawie wyników badań zależności temperaturowej stałej czasowej można wyznaczyć barierę na pułapkowanie.

Z omawianej metody korzystano m.in. do wyznaczania bariery na pułapkowanie w epitaksjalnych warstwach $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [107], $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ [104], w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [70, 71, 106, 140], w $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ [162], w heterostrukturach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ [103] oraz ZnSe/GaAs [155], a także w $\text{CdTe}:\text{In}$ [147].

5.6. Podsumowanie

Przedstawione badania dotyczą centrów DX w półprzewodnikowym związku trójskładnikowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. W części pierwszej pracy omówiono podstawowe właściwości materiałów, w których są obecne takie defekty. Zwykle oddziaływanie centrów DX z siecią krystaliczną dogodnie jest analizować za pomocą diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego, dlatego też pokrótce pokazano sposób konstruowania takiego diagramu, następnie omówiono właściwości centrów DX w CdTe , stosowny diagram konfiguracyjno-koordynacyjny, a także wybrane właściwości $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Omówiono i wyjaśniono ciekawe efekty, obserwowane w materiałach, w których są obecne centra DX, ze względu na potencjalne zastosowanie tych materiałów. Są to: efekt trwałego fotoprzewodnictwa, trwałej fotopojemności oraz trwały zanik absorpcji w pewnym zakresie spektralnym i określonym zakresie temperatur, zależnym od materiału półprzewodnikowego. W przypadku centrów DX stosowane są zwykle dwa zaprezentowane modele oddziaływania z siecią: model z dodatnią lub ujemną energią korelacji Hubbarda. Za pomocą tych modeli analizowano przebieg fotojonizacji centrum DX i stwierdzono, że w przypadku centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, fotojonizacja może przebiegać dwustopniowo.

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących defekt jest energia fotojonizacji. Zwykle wyznacza się ją pośrednio, z dopasowania pewnego modelu teoretycznego do eksperymentalnie wyznaczonej spektralnej zależności przekroju optycznego. Do defektów punktowych, które nie oddziałują z siecią krystaliczną stosowany jest powszechnie model Lucovsky'ego, do tych zaś, które charakteryzuje silna relaksacja sieciowa – m.in. model Jarosa, Chantre'a i Langerera. Zaprezentowano wymienione modele i podkreślono różnice i podobieństwa występujące między nimi.

Omówiono techniki eksperymentalne stosowane w celu wyznaczenia podstawowych parametrów charakteryzujących centra DX: koncentracji, energii wiązania, energii aktywacji termicznej, bariery na pułapkowanie, stanu ładunkowego, przekroju czynnego na pułapkowanie oraz optycznego przekroju czynnego. Do badania

centrów DX w niniejszej pracy stosowano głównie metody pojemnościowe – stacjonarne i niestacjonarne, a także optyczne techniki pojemnościowe. Niestacjonarną metodę pojemnościową, tzw. DLTS, omówiono pobieżnie, dość szczegółowo natomiast opisano optyczne techniki pojemnościowe, ze względu na brak syntetycznych opracowań na ten temat. Pokrótce omówiono też pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa.

Wymienione techniki eksperymentalne zastosowano do wyznaczenia właściwości centrum DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem, galem i glinem. Otrzymane wyniki i ich analizę zaprezentowano w części II pracy.

CZĘŚĆ DRUGA

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

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych na związku trójskładnikowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, domieszkowanym galem, indem oraz glinem. Próbki domieszkowane indem i glinem otrzymano dzięki uprzejmości dr P. Becli, domieszkowane zaś galem otrzymano od śp. prof. W. Giriata. W obydwu przypadkach materiał został wyhodowany metodą Bridgmana. Materiał as-grown był wysokooporowy, ze względu na dużą koncentrację wakansów kadmowych [163, 176]. W celu pozbycia się tych wakansów materiał wygrzewano w parach kadmu przez okres około kilku dni do jednego tygodnia w temperaturze od 800 do 1000 °C. Koncentracja płytkich domieszek w obydwu typach materiałów wahała się w granicach $10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (patrz podrozdział 7.1.1, tabela 3.). Zawartość molowa kadmu, podana przez producentów próbek, została zweryfikowana przez autorkę za pomocą pomiarów fotoluminescencji. Ze względu na konieczność wykonania bariery Schottky'ego do pomiarów wybierano próbki o możliwie najniższej rezystancji w temperaturze pokojowej.

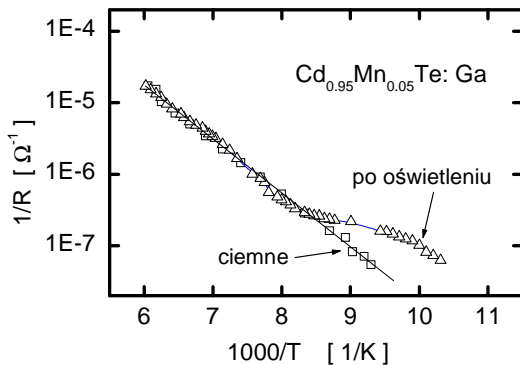
6. Trwałe fotoefekty

W materiałach półprzewodnikowych, w których występują centra DX, obserwuje się trwałe fotoefekty. W materiałach domieszkowanych galem oraz indem obserwowano trwałe fotoprzewodnictwo i fotopojemność. W materiale domieszkowanym glinem obserwowano tylko trwałą fotopojemność.

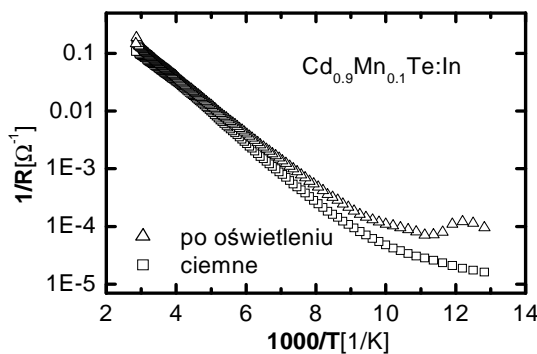
6.1. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa

Prezentowane w niniejszej pracy pomiary przewodnictwa wykonywano następująco: Dla każdej z badanych próbek wykonano kontakty omowe poprzez wgrzanie indu. Stosowano metodę pomiaru rezystancji dwu- lub czterokontaktową. W obydwu przypadkach użyto źródła prądowego Keithleya. W metodzie dwukontaktowej próbkę podłączano do wyjścia źródła (spadek napięcia na próbce jest wówczas proporcjonalny do jej rezystancji). W metodzie czterokontaktowej dwie elektrody stanowiły elektrody prądowe, dwie pozostałe zaś – elektrody napięciowe. Stwierdzono, że wyniki otrzymane tymi dwiema metodami nie różniły się istotnie. Na rysunkach 20. i 21. przedstawiono przykładowo efekt trwałego fotoprzewodnictwa dla $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}:\text{Ga}$ oraz dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$. Trwałe fotoprzewodnictwo w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}:\text{Ga}$ przedstawiono na rysunku 7. Dolne krzywe na rysunkach przedstawiają zależność przewodnictwa od temperatury zmierzoną podczas schładzania próbki w ciemności do temperatury 77 K. W tej temperaturze próbkę oświetlano przez około pół godziny. Po

oświetleniu próbki jej przewodnictwo wzrosło. Ten stan utrzymywał się pomimo wyłączenia światła, z czasem relaksacji wielogodzinnym.



Rys. 20. Trwałe fotoprzewodnictwo w $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$ [169]

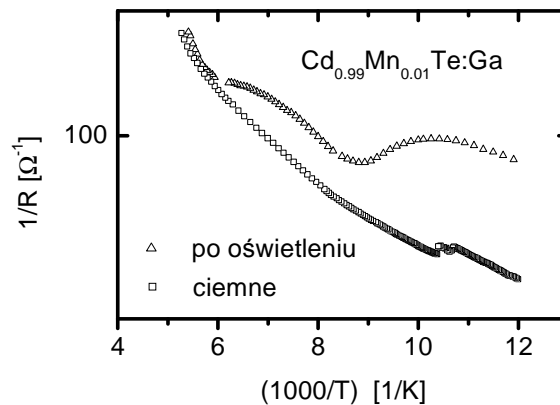


Rys. 21. Trwałe fotoprzewodnictwo w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ [135]

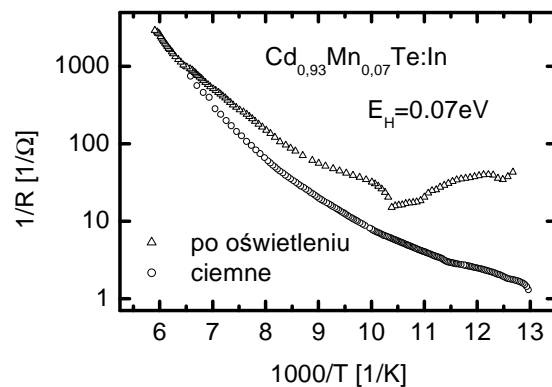
Krzywe górne przedstawiają przewodnictwo mierzone po wyłączeniu światła, podczas ogrzewania próbki w ciemności do temperatury pokojowej. Trwałe fotoprzewodnictwo jest obserwowane dopóty, dopóki temperatura próbki nie przekroczy wartości około 120 K dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ i około 200 K dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$. W przypadku prezentowanym na rysunku 20. temperatura 120 K jest wystarczająca do tego, aby głęboki poziom został ponownie obsadzony elektronami. Dlatego w wyższych temperaturach przewodnictwo osiąga taką wartość, jaką miało przed oświetleniem.

W przypadku przedstawionym na rysunku 21., oprócz spadku przewodnictwa związanego z barierą na pułapkowanie w temperaturze około 90 K, obserwuje się przewodnictwo utrzymujące się na wyższym poziomie aniżeli to sprzed oświetlenia do temperatury około 200 K. Taki efekt może być związany z tym, że próbka nie jest jednorodna. Zamiast jednej bariery na pułapkowanie, można się wówczas spodziewać ciągłego rozkładu barier energetycznych. Podobny efekt trwałego fotoprzewodnictwa był również obserwowany w CdTe:Br [181].

W niektórych z badanych próbek zaobserwowano, że przewodnictwo po oświetleniu zmniejsza się ze wzrostem temperatury, nie osiągając poziomu ciemnego przewodnictwa. Zamiast tego utrzymuje się na wyższym poziomie i spada ponownie dopiero wtedy, gdy temperatura próbki wzrośnie powyżej pewnej określonej temperatury. Dopiero wówczas osiąga wartość, jaką miało przed oświetleniem. Takie zachowanie się fotoprzewodnictwa przedstawiono na rysunkach 22. i 23., odpowiednio dla $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ i dla $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$.



Rys. 22. Trwałe fotoprzewodnictwo w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$



Rys. 23 Trwałe fotoprzewodnictwo w (inna próbka niż ta z rys. 20.) $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ [137]

Podobne przebiegi fotoprzewodnictwa były obserwowane w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ [177] oraz w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te:Br}$ [181] i zostały przypisane obecności drugiego stanu metastabilnego centrum DX, którego pojawienie się wiązano z różnym sąsiedztwem atomu domieszki. Według Parka i Chadiego [130] w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Cl}$ mogą się formować centra DX o różnych energiach wiązania i różnych barierach na pułapkowanie w związku z różnymi możliwymi, najbliższymi sąsiadami atomów chloru w sieci $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. I tak, ponieważ atom chloru może tworzyć wiązania w stanie metastabilnym między atomami Cd–Cd, Cd–Zn lub Zn–Zn, możliwe są trzy różne centra DX. Według auto-

rów pracy [177] obserwowane w eksperymencie dwa defekty metastabilne są właśnie dwiema z trzech możliwych konfiguracji centrów DX.

W pracy [101] omówiono problem przejawu dwóch defektów metastabilnych w pomiarach fotoprzewodnictwa w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$, nie znaleziono jednak zadowalającego wyjaśnienia. Model Parka i Chadiego [130] tworzenia się centrów DX w CdTe, jakkolwiek bardzo dobrze wyjaśnia różne właściwości tego materiału, nie przewiduje tworzenia się różnych centrów DX w przypadku domieszkowania atomami III grupy układu okresowego pierwiastków.

Należy zwrócić uwagę, że zarówno w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ [163] jak i w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ [101] obserwowane są trwałe fotoefekty w bardzo niskich temperaturach. Ponadto, jak dalej pokazano, nie ma problemów z wyznaczeniem bariery na pułapkowanie z pomiarów stałej czasowej zaniku fotoefektów. Stała czasowa dla badanych próbek jest wykładniczą funkcją temperatury. Co więcej, wartości bariery na pułapkowanie otrzymane z tej zależności są zgodne z wynikami pomiarów E_B za pomocą DLTS (podrozdział 7.3, tabela 9.). Wydaje się zatem, że w badanych związkach II–VI opartych na CdTe, efekt trwałego fotoprzewodnictwa nie jest związany z fluktuacjami lokalnego potencjału, lecz – podobnie jak dla związków III–V – jego pochodzenie dobrze wyjaśnia model centrum DX z dużą relaksacją sieciową.

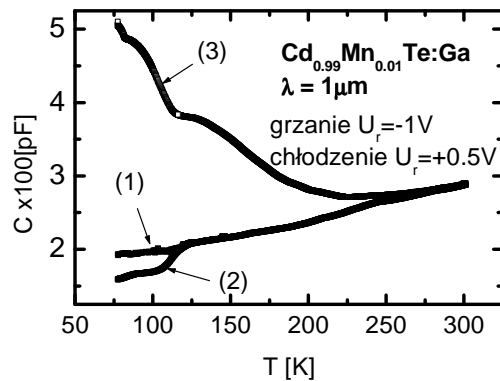
6.2. Efekt trwałej fotopojemności

W badanych próbkach, oprócz efektu trwałego fotoprzewodnictwa w niskiej temperaturze, obserwowano efekt trwałej fotopojemności. Poniżej zaprezentowano wyniki pomiarów termicznie stymulowanej pojemności TSCAP i przy tej okazji – efekt trwałej fotopojemności. Pomiaru pojemnościowe wykonywano na barierach Schottky'ego. Kontakty te realizowano poprzez naporowanie złota na próbkę uprzednio wypolerowaną, wytrawioną w roztworze bromu w alkoholu i wypłukaną w dejonizowanej wodzie. Kontakt omowy natomiast, zwykle umiejscowiony po stronie przeciwnej do tej, na której znajdował się kontakt prostujący, wykonywano – tak jak i do pomiarów przewodnictwa – poprzez wgrzewanie indu lub przy użyciu pasty srebrnej. Pomiaru pojemności przy różnych częstotliwościach wykonywano za pomocą mostka FC-520, wykonanego w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Warszawskiej, bądź za pomocą mostka pojemności, wchodzącego w skład aparatury służącej do pomiarów DLTS, tj. układu DLS-82E SEMITRAP. Częstotliwość pomiarowa tego mostka wynosi 1 MHz.

Jak wspomniano w rozdziale 3. przy omawianiu techniki TSCAP, analiza charakterystyk pojemnościowo-temperaturowych w warunkach, gdy realizowane są kolejno różne stany obsadzenia poziomu pułpkowego, pozwala na jakościowy opis zjawisk związanych ze zmianą stanu ładunkowego głębokiej pułpki. Ten aspekt pomiarów TSCAP zilustrowano przykładowymi wynikami pomiarów dla badanych złączy Schottky'ego. Na rysunku 24. przedstawiono wyniki pomiaru TSCAP dla złącza

Au–Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga. Krzywa (1) przedstawia pojemność zmierzoną podczas chłodzenia (lub grzania) złącza w zakresie temperatury 77÷300 K, przy pewnej polaryzacji zaporowej. Taka sytuacja odpowiada stanowi, gdy część pułapek daje wkład do ładunku przestrzennego złącza. Stan ten określa wzór (52). Zmiana pojemności złącza w takiej sytuacji wiąże się z temperaturową zależnością położenia poziomu Fermiego, a zatem i szerokością λ .

Rys. 24. Wyniki pomiarów termicznie stymulowanej pojemności dla Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga. Krzywa (1) – pomiar w ciemności, grzanie lub chłodzenie przy polaryzacji -1 V; krzywa (2) – pomiar jak w (1) podczas grzania, po uprzednim chłodzeniu przy polaryzacji $+0,5$ V; krzywa (3) – pomiar jak w (1) podczas grzania, po chłodzeniu przy polaryzacji $+0,5$ V i oświetlaniu światłem monochromatycznym o długości fali $1 \mu\text{m}$ aż do uzyskania nasycenia (ok. 15 min)



Warunek wyjściowy, odpowiadający stanowi, w którym pułapki są całkowicie obsadzone, został spełniony po ochłodzeniu próbki do najniższej temperatury przy napięciu polaryzującym złącze w kierunku przewodzenia. Przy takiej polaryzacji prawie wszystkie pułapki leżą poniżej poziomu Fermiego i są zapełnione elektronami. W najniższej temperaturze zostało włączone napięcie zaporowe (takie samo jak poprzednio). Elektrony na poziomach pułapkowych z obszaru $x_{di} - x_d$ (patrz rys. 12.) są w stanie nierównowagowym. Ze względu jednak na pomijalnie małą szybkość emisji termicznej w tak niskiej temperaturze, elektrony pozostają na poziomach pułapkowych. Dlatego efektywny ładunek przestrzenny w złączu pochodzi jedynie od zjonizowanych donorów i pojemność złącza C_i jest zdefiniowana przez szerokość x_{di} (wzór (53)). Następnie próbkę ogrzewano i mierzono pojemność. Tak otrzymano krzywą (2), której przebieg można wyjaśnić następująco: W miarę wzrostu temperatury rośnie szybkość emisji termicznej elektronów z poziomów pułapkowych. Zmienia się ładunek przestrzenny w złączu – rośnie ładunek zjonizowanych pułapek. Wreszcie w pewnej temperaturze pojemność złącza osiąga taką samą wartość jak pojemność opisywana krzywą (1).

Warunek wyjściowy, odpowiadający stanowi, w którym pułapki są całkowicie puste, spełniono w następujący sposób: Próbkę ochłodzono podobnie jak poprzednio przy polaryzacji w kierunku przewodzenia, zapewniając całkowite obsadzenie stanów pułapkowych. W najniższej temperaturze, po powrocie do polaryzacji zaporowej, próbkę oświetlono fotonami o energii niezbędnej do przejścia elektronów z poziomów pułapkowych do pasma przewodnictwa. Próbkę oświetlano dopóty, dopóki nie osiągnięto stanu stacjonarnego, tzn. dopóki wszystkie pułapki nie zostały opróżnione

z elektronów. Ten stan odpowiada szerokości x_{dii} opisanej wzorem (54) i odpowiednio pojemności C_{ii} .

W temperaturze $T = 77$ K pojemność próbki utrzymywała się mimo wyłączenia światła. Taki efekt nazywa się właśnie trwałą fotopojemnością. Jest to efekt, który – oprócz efektu trwałego fotoprzewodnictwa – świadczy o obecności defektów metastabilnych w półprzewodniku, jak np. centra DX.

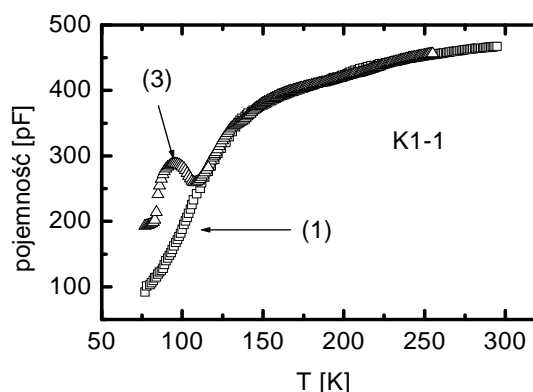
Podczas omawiania w rozdziale 3. pomiarów TSCAP pokazano, jak można wyznaczyć koncentrację centrów DX, gdy znane są wartości pojemności C_i oraz C_{ii} . Dla przypadku przedstawionego na rysunku 24. otrzymano, według wzoru (55), koncentrację centrów DX prawie 2,5 raza większą od koncentracji $N_D - N_A$.

Krzywą (3) przedstawioną na rysunku 24. otrzymano w wyniku pomiaru pojemności podczas ogrzewania próbki po wyłączeniu światła. Przebieg tej krzywej można wyjaśnić następująco: Spadek pojemności w złączu Schottky'ego metal–półprzewodnik typu n wiąże się ze zmniejszeniem się koncentracji dodatniego ładunku przestrzennego. Może to być albo emisja dziur, albo pułapkowanie elektronów. Z powodów, które wyjaśniono w dalszej części pracy (przy omawianiu wyników ODLTS dla tej próbki), przyjęto, że spadek pojemności przy wzroście temperatury obserwowany dla krzywej (3), podobnie jak pokazany na rysunkach 20.–23. spadek fotoprzewodnictwa, wiąże się ze zwiększeniem prawdopodobieństwa pułapkowania elektronów na poziomach metastabilnych centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Przy dalszym wzroście temperatury obserwuje się nieznaczne zwiększenie pojemności, związane znów ze wzrostem szybkości emisji termicznej z jakichś innych, ale również metastabilnych pułapek, ponieważ cała krzywa jest mierzona po wyłączeniu światła. Charakter tego wzrostu jest to szeroki garb rozciągający się w szerokim zakresie temperatur – sugeruje emisję z kontinuum stanów energetycznych, np. ze stanów powierzchniowych, które mogą się formować w międzywarstwie metal–półprzewodnik. Ponowny spadek pojemności wiąże się ze wzrostem prawdopodobieństwa pułapkowania elektronów na tych poziomach. Wreszcie w temperaturze około 220 K krzywa (3) spotyka się z krzywymi (1) oraz (2). Przedstawioną na rysunku 24. przykładową zależność $C-T$ zmierzono dla złączy, które zostały wykonane kilka miesięcy wcześniej. Ta sama charakterystyka zmierzona dla złączy tuż po naparowaniu kontaktu wygląda jak ta pokazana na rysunku 25., na którym krzywe (3) oraz (1) zostały zmierzone tak samo jak odpowiednie krzywe na rysunku 24. Jak widać, w tym przypadku obydwie krzywe (3) oraz (1) spotykają się już w temperaturze 110 K. Nie obserwuje się również zwiększonej pojemności w wyższych temperaturach. Tutaj widoczny jest tylko wzrost pojemności związany z emisją elektronów z pewnego metastabilnego poziomu pułapkowego, a następnie spadek związany z pułapkowaniem elektronów przez ten poziom po przekroczeniu bariery na pułapkowanie.

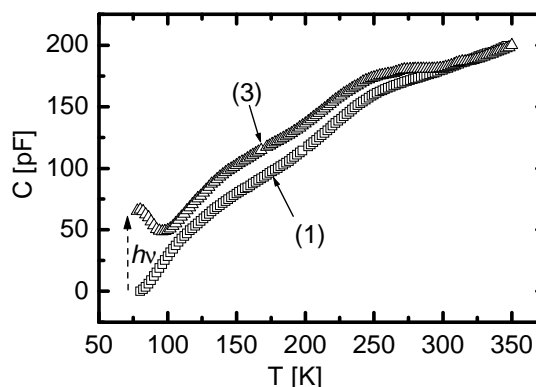
Na rysunku 26. zaprezentowano pomiary TSCAP dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$ [134]. Pokazane na rysunku krzywe (3) i (1) uzyskano w taki sam sposób jak odpowiednie krzywe (3) oraz (1) na rysunkach 24. i 25. Jak widać (krzywa (1)), w temperaturze poniżej 100 K obserwuje się gwałtowny spadek pojemności złącza. Jest to związane ze wzrostem

rezystancji w tym materiale w tym zakresie temperatur. Na rysunku 21. przedstawiono temperaturową zależność przewodnictwa dla tej próbki. Łatwo zauważyć, że wraz ze zmniejszaniem się temperatury rezystancja się zwiększa o kilka rzędów. Ze względu na tak wysoką rezystancję nie udało się w przypadku tego złącza zmierzyć krzywej (2) i niemożliwe było określenie koncentracji centrów DX za pomocą wzoru (55).

Rys. 25. Wyniki pomiarów termicznie stymulowanej pojemności w przypadku $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$, próbka K1-1. Krzywa (1) – pomiar w ciemności podczas grzania próbki, przy zerowej polaryzacji. Krzywa (3) – pomiar również w ciemności, ale po kilkunastu minutach od chwili wyłączenia światła



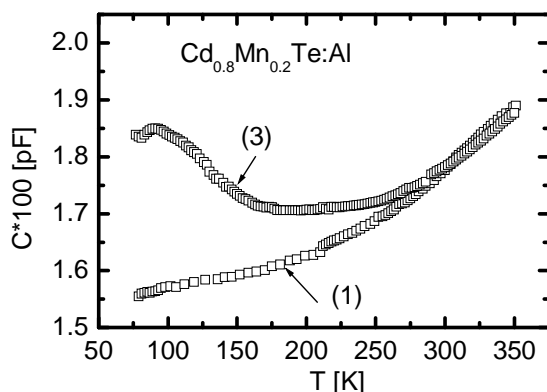
Rys. 26. Wyniki pomiarów TSCAP w przypadku $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$. Krzywa (1) – pomiar w ciemności podczas grzania próbki, przy zerowej polaryzacji. Krzywa (3) – pomiar również w ciemności, ale po kilkunastu minutach od chwili wyłączenia światła o długości fali $\lambda = 1 \mu\text{m}$, którym oświetlano próbkę w azocie przez pół godziny [177]



Reasumując, należy zauważyć, że metoda termicznej stymulacji pojemności nie nadaje się do oszacowania koncentracji centrów DX w próbkach, dla których przedstawiono wykresy na rysunkach 24.–26. W przypadku pokazanym na rysunku 24., ze względu na wkład do pojemności pochodzący najprawdopodobniej od stanów powierzchniowych, w przypadku zaś wyników prezentowanych na rysunkach 25. i 26. ze względu na wpływ rezystancji szeregowej fałszującej pomiar pojemności w niskiej temperaturze bez oświetlenia. W wyniku tego wpływu koncentracja centrów DX wydaje się być znacznie większa od rzeczywistej. Jeśli zastosować wzór (55), to otrzymuje się wartość koncentracji centrów DX dla $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ około 2,5–3 razy większą niż koncentracja płytkich domieszek. Dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ obserwowany spa-

dek pojemności w zakresie niskich temperatur wyklucza sensowność zastosowania wzoru (55).

W próbkach domieszkowanych aluminium obserwowano również efekt trwałej fotopojemności, pomimo że nie zaobserwowano efektu trwałego fotoprzewodnictwa. Na rysunku 27. przedstawiono ten efekt dla złącza Au–Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te:Al. Krzywe (1) i (3) zmierzono podobnie jak krzywe (1) i (3) przedstawione na rysunkach 24.–26.



Rys. 27. Efekt trwałej fotopojemności w przypadku złącza Au–Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te:Al. Krzywa (1) – grzanie w ciemności, krzywa (3) – jw., ale po uprzednim oświetleniu złącza przez kilkanaście minut w $T = 77$ K

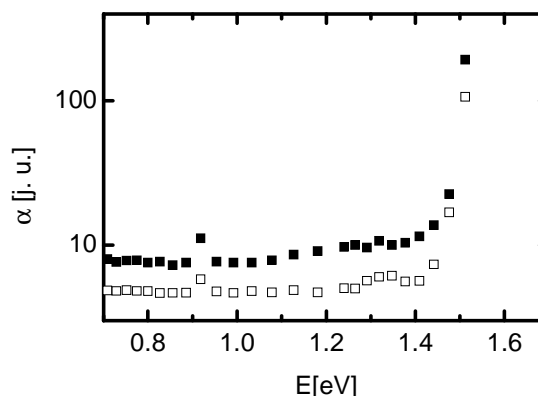
Pokazany na rysunku 27. efekt trwałej fotopojemności utrzymuje się aż do temperatury pokojowej. Zakres temperatur odpowiadających pułapkowaniu elektronów (lub emisji dziur) jest tak szeroki, że świadczy o udziale kontinuum stanów w tym procesie. Materiał domieszkowany aluminium jest niewątpliwie pokryty warstwą tlenku, dlatego można przypuszczać, że w przypadku złącza Au–Cd_{1-x}Mn_xTe:Al mamy do czynienia raczej ze strukturą typu metal–izolator–półprzewodnik niż z barierą Schottky’ego. Powyższe stwierdzenie potwierdziły pomiary charakterystyk $C-V$, z których wynika, że bariera potencjału jest około 4 eV. Efekt trwałej fotopojemności obserwowany na rysunku 27. należy więc wiązać z obecnością stanów powierzchniowych, które mogą być umiejscowione w tlenku i na styku tlenek–półprzewodnik, a nie z centrami DX.

6.3. Trwały zanik absorpcji

Efekt zaniku absorpcji w pewnym zakresie spektralnym, odpowiadającym energii fotojonizacji centrów DX w materiałach, w których są one obecne, jest obserwowany także w badanych materiałach. Na rysunkach 28.–30. przedstawiono spektralną zależność współczynnika absorpcji mierzoną w $T = 77$ K kolejno dla próbek Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga, Cd_{0,93}Mn_{0,07}Te:In oraz Cd_{0,85}Mn_{0,15}Te:In. Pełne kwadraty oznaczają pomiary przeprowadzone bez podświetlenia, a puste – po oświetleniu próbki przez około pół godziny światłem białym, w pół godziny po wyłączeniu światła. Współczynnik absorpcji po wcześniejszym oświetleniu próbki jest mniejszy i ten efekt utrzymuje się, pomimo wyłączenia światła, co świadczy o zaniku obecności defektów,

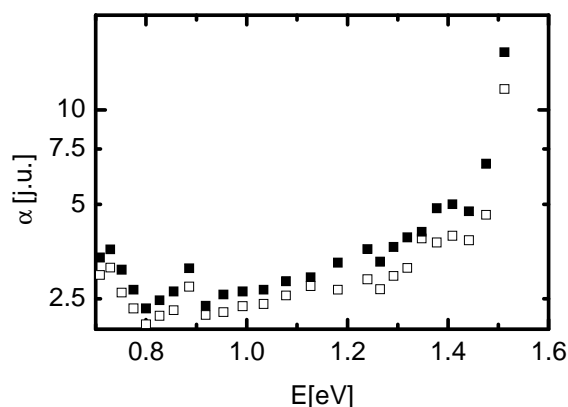
które były odpowiedzialne za absorpcję w tym zakresie. Efekt zmniejszenia się współczynnika absorpcji jest najbardziej widoczny w przypadku próbki domieszkowanej galenem. W tych próbkach efekt PPC jest również najznaczniejszy, koncentracja centrów DX największa (patrz następny podrozdział), efekt zaś trwałego zaniku absorpcji najlepiej widoczny.

Rys. 28. Spektralna zależność współczynnika absorpcji w przypadku $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$.
Pełne kwadraty – pomiar w ciemności;
puste – pomiar po uprzednim oświetleniu przez około pół godziny



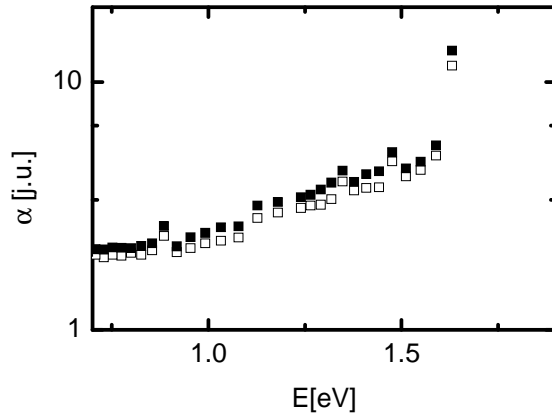
Należy zwrócić uwagę, że efekt jest obserwowany w przypadku próbki domieszkowanej indem o 15% składzie molowym manganu, a więc największym z badanych próbek, domieszkowanych indem. Dla tej próbki niemożliwe jest zaobserwowanie innych efektów świadczących o obecności centrów DX, takich jak efektu trwałej fotojemności lub trwałego fotoprzewodnictwa w niskich temperaturach, ponieważ jej rezystancja jest wówczas zbyt duża. Również z tego względu niemożliwe jest określenie parametrów poziomu związanego z centrum DX.

Rys. 29. Spektralna zależność współczynnika absorpcji w przypadku $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$.
Pełne kwadraty – pomiar w ciemności;
puste – pomiar po uprzednim oświetleniu przez około pół godziny



Jak wspomniano wcześniej, jeśli słuszny jest model centrum DX o ujemnej energii korelacji Hubbarda, oprócz zmniejszania się współczynnika absorpcji, związanego z transformacją stanu podstawowego w stan neutralny, i dalej w stan

płytki, jednocześnie powinno się obserwować zwiększenie tego współczynnika w zakresie podczerwieni.



Rys. 30. Spektralna zależność współczynnika absorpcji w przypadku $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}:\text{In}$.
Pełne kwadraty – pomiar w ciemności;
puste – pomiar po poprzednim oświetleniu przez około pół godziny

Rzeczywiście, efekt zwiększania się współczynnika absorpcji w przypadku $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanego indem i galem w zakresie dalekiej podczerwieni po podświetleniu próbek światłem białym był obserwowany przez autorów prac [185, 187].

7. Właściwości centrów DX

7.1. Koncentracja centrów DX

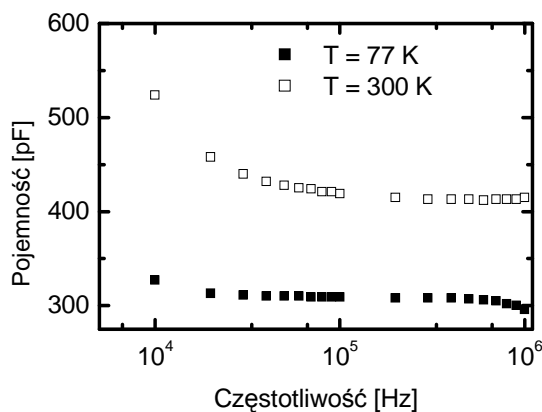
7.1.1. Pomiary pojemnościowe

Jak powiedziano w rozdziale 5., pomiary pojemnościowe są wykonywane w celu wyznaczenia koncentracji płytkich domieszek oraz głębokich pułapek. W badanym materiale obserwuje się wiele pułapek (patrz podrozdział 7.1.2, w którym opisano wyniki pomiarów DLTS), lecz tylko pułapki o zdecydowanie największej koncentracji mają istotny wpływ na pojemność złącza. Z racji swego źródła pochodzenia, centra DX mają zawsze koncentracje rzędu koncentracji płytkich domieszek. Głębokie pułapki o tak wysokiej koncentracji będą zatem najczęściej identyfikowane dalej jako centra DX.

7.1.1.1. Charakterystyki częstotliwościowe

Pomiar pojemności w funkcji częstotliwości umożliwia stwierdzenie, czy w badanym materiale znajdują się głębokie pułapki. Na rysunku 31. przedstawiono zależność pojemności złącza Au–Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga, mierzonej przy zerowej polaryzacji w funkcji częstotliwości pomiarowej mostka pojemności w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. W przypadku obydwu temperatur w zakresie niskich częstotliwości obserwuje się pojemność większą od pojemności mierzonej przy standardowej częstotliwości pomiarowej mostków równej 1 MHz.

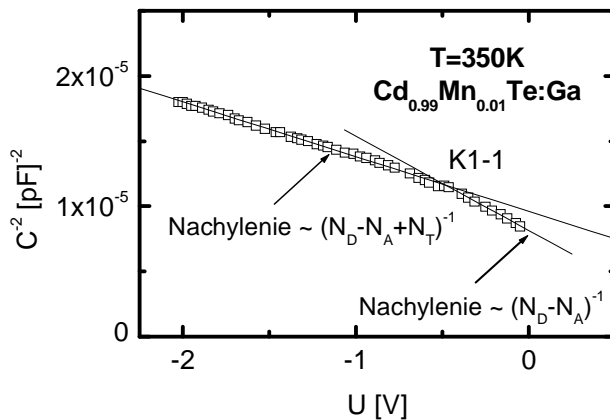
Rys. 31. Zależność pojemności złącza Au–Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga w funkcji częstotliwości pomiarowej mostka pojemności. Puste kwadraty – pomiar w temperaturze pokojowej, pełne kwadraty – pomiar w temperaturze azotowej



Za wysokoczęstotliwościową pojemność odpowiedzialne są tylko płytkie domieszki. Niskoczęstotliwościowa pojemność wiąże się zarówno z płytkimi domieszkami, jak i z obecnością głębokich pułapek – centrów DX – w badanym materiale. Mniejsza wartość pojemności w $T = 77$ K jest spowodowana wymrażaniem nośników na centrach DX. Konsekwencją wymrażania jest zwiększenie rezystancji szeregowej materiału półprzewodnika, z którego z kolei wynika zmniejszenie pojemności przy wyższych częstotliwościach (patrz wzór (56) i komentarz do tego wzoru).

7.1.1.2. Charakterystyki C–V

Na rysunkach 32. i 33. przedstawiono charakterystyki C^{-2} – V , reprezentatywne dla obserwowanych w badanych złączach. Na rysunku 32. pokazano charakterystykę C – V złącza Au–Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga, zmierzoną w $T = 350$ K. Na charakterystyce można wyróżnić dwa zakresy napięć, dla których współczynnik nachylenia jest inny. Koncentracja wypadkowa płytkich donorów $N_D - N_A$, wyznaczona z nachylenia dla niższych napięć wynosi $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Suma koncentracji płytkich donorów oraz głębokich pułapek wyznaczona z nachylenia dla napięć wyższych od $(E_F - E_T)/q = 0,4$ V wynosi $N_D - N_A + N_T = 2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, stąd otrzymujemy $N_T = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ze względu na wartość napięcia, przy którym występuje przegięcie wykresu, należy przypuszczać, że chodzi o jonizację głębokiej pułapki donorowej – centrum DX.

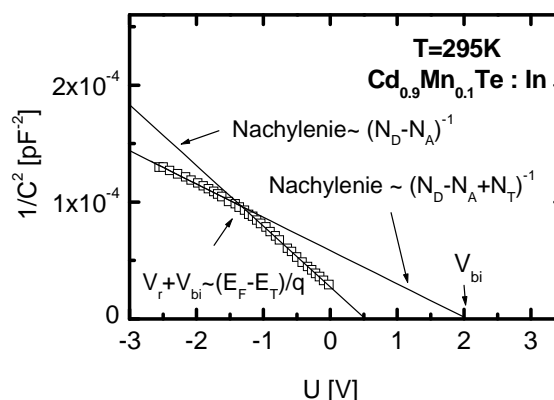


Rys. 32. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Au–Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga zmierzona w $T = 350$ K. Wyznaczone ze współczynników nachylenia charakterystyk: wypadkowa koncentracja płytkich donorów $N_D - N_A = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz suma $N_D - N_A + N_T = 2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Inny typ charakterystyk obserwowany w przypadku badanych złączy przedstawiono na rysunku 33. W zasadzie różnica polega tylko na tym, że napięcie, przy którym obserwuje się przegięcie jest dużo większe. Taką charakterystykę obserwowano na przykład dla jednego ze złączy Au–Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In. Na tej charakterystyce również dobrze są widoczne dwa zakresy o różnych współczynnikach nachylenia. Wyznaczone na podstawie tych współczynników: koncentracja $N_D - N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz $N_D - N_A + N_T = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ze względu na dużą wartość napięcia, przy którym występuje przegięcie, wydaje się, że chodzi tutaj o jonizację głębokiego poziomu akceptorowe-

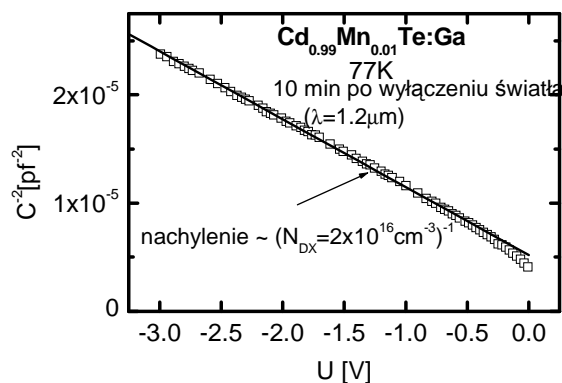
go. Można by więc założyć, że w tym przypadku $N_T = N_A$ i koncentracja zjonizowanych domieszek, wyznaczona z nachylenia charakterystyki $C^{-2} = f(V)$ dla wyższych napięć, jest równa koncentracji płytkich donorów. Ostatecznie więc $N_D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Tak duża koncentracja kompensujących centrów jest odpowiedzialna za drastyczny spadek rezystancji w zakresie niższych temperatur dla tej próbki (patrz rys. 21.).

Rys. 33. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Au-Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In zmierzona w $T = 295 \text{ K}$. Wyznaczone ze współczynników nachylenia charakterystyk: wypadkowa koncentracja płytkich donorów $N_D - N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz suma $N_D - N_A + N_T = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



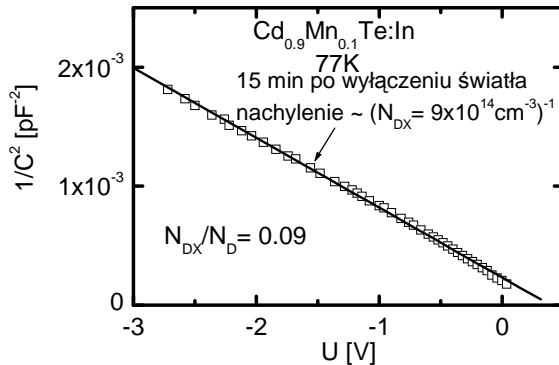
7.1.1.3. Metoda pomiaru charakterystyk $C-V$ w stanie trwałego fotoefektu

Na rysunku 34. pokazano charakterystykę $C^{-2}-V$ złącza Au-Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga, mierzoną w stanie trwałej fotopojemności. Linia prosta jest najlepszym dopasowaniem do punktów eksperymentalnych, uzyskanym metodą najmniejszych kwadratów. Koncentracja centrów DX otrzymana ze współczynnika nachylenia tej prostej wynosi $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Po porównaniu tej wartości z koncentracją płytkich domieszek, uzyskaną z pomiarów $C-V$ w temperaturze $T = 350 \text{ K}$ dla tego samego złącza, przedstawionych na rysunku 32., otrzymujemy $N_{DX}/(N_D - N_A) = 1,1$.



Rys. 34. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Au-Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga mierzona w stanie trwałej fotopojemności

Jeśli porównać tę wartość N_{DX} z koncentracją pułapek N_T , wyznaczoną z nachylenia przy wyższych napięciach, jak na rysunku 32., to widać, że zgodność jest zadowalająca. Z porównania natomiast tej wartości z wartością wyznaczoną z pomiarów TSCAP wiadać, że ta ostatnia jest zawyżona, ze względu na wspomniany wpływ dodatkowych stanów najprawdopodobniej o ciągłym rozkładzie poziomów energetycznych.



Na rysunku 35. pokazano charakterystykę $C^{-2}-V$ mierzoną w stanie trwałej fotopojemności dla złącza Au-Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In. Tu koncentracja centrów DX jest około 0,09 koncentracji wypadkowej donorów wyznaczonej z charakterystyki $C-V$ przedstawionej na rysunku 33.

Rys. 35. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Au-Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In mierzona w stanie trwałej fotopojemności

7.1.1.4. Wnioski

Wyniki pomiarów charakterystyk $C-V$ umożliwiają jednoznaczne określenie koncentracji płytkich domieszek. W odniesieniu natomiast do koncentracji głębokich pułapek należy ostrożnie interpretować wyniki pomiarów $C-V$, w związku z możliwym różnym pochodzeniem pułapek (głęboki donator – centrum DX lub głęboki akceptor). Wyznaczenie koncentracji centrów DX z pomiarów TSCAP jest z kolei utrudnione przez wpływ rezystancji szeregowej lub niedoskonałość złącza. Wydaje się, że jedynie pomiar charakterystyk $C-V$ w stanie trwałej fotopojemności daje wartości najbardziej zbliżone do rzeczywistych. W tabeli 3. zebrano wartości koncentracji płytkich domieszek, napięcia $(E_F - E_T)/q$, odpowiadające punktowi przegięcia wykresu $C^{-2}-V$, oraz stosunek koncentracji głębokich pułapek do koncentracji płytkich domieszek otrzymane z pomiarów charakterystyk $C^{-2}-V$ w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu, w stanie trwałego fotoefektu.

Tabela 3. Różnica $E_F - E_T$, koncentracja płytkich domieszek $N_D - N_A$, koncentracja głębokich pułapek N_T wyznaczona z pomiarów $C-V$ przy dużych napięciach, koncentracja centrów DX, N_{DX} z pomiarów trwałej fotopojemności i z pomiarów DLTS

Material	$E_F - E_T$ eV	$N_D - N_A$ cm ⁻³	$N_T/N_D - N_A$ z $C-V$ (duże napięcia)	$N_{DX}/N_D - N_A$ z $C-V$ po oświetleniu	$N_{DX}/N_D - N_A$ z DLTS
1	2	3	4	5	6
Cd _{0,99} Mn _{0,01} Te:Ga	0,4	~10 ¹⁶	0,7	1,1	E2 0,20
Cd _{0,95} Mn _{0,05} Te:Ga	–	~10 ¹⁵	–	–	E2 0,40 E3 0,20

1	2	3	4	5	6
Cd _{0,93} Mn _{0,07} Te:In	0,4–0,6	~0,5–1·10 ¹⁵	0,8	–	E1 0,01 E3 0,04
Cd _{0,91} Mn _{0,09} Te:In	0,6–0,8	~10 ¹⁶	0,4	–	E1 0,01
Cd _{0,9} Mn _{0,1} Te:In	0,5 1,3	~1·10 ¹⁶ ~1·10 ¹⁶	1 0,6	– 0,1	E1 0,40
Cd _{0,85} Mn _{0,15} Te:In	0,6 1,2	~3·10 ¹⁶ ~1·10 ¹⁶	0,4 1	–	–
Cd _{0,8} Mn _{0,2} Te:Al	–	4–6·10 ¹⁶	–	–	–

W przypadku złącza Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te:Al nie obserwowano punktu przegięcia na wykresach $C^{-2}-V$, lecz stopniową zmianę nachylenia, co świadczy o niejednorodnym rozkładzie domieszek. Wartości koncentracji płytkich domieszek podane w tabeli różniły się dla różnych próbek o około $\pm 10\%$.

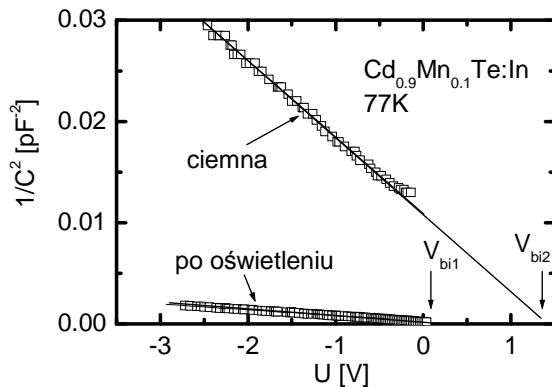
7.1.2. DLTS

W tabeli 3. uwzględniono wartości koncentracji centrów DX otrzymane z pomiarów DLTS za pomocą uproszczonej formuły (85). Te wyniki należy jednak traktować jako zaniżone, ze względu na fakt, że pomiary DLTS były wykonywane przy stałym napięciu. Dlatego też, w celu uniknięcia nieekspozycyjnych przebiegów pojemności, stosowano krótki czas trwania impulsu zapełniającego. Należy przyjąć, że wyniki te mogły się wahać dla różnych próbek o około $\pm 50\%$.

7.2. Koncentracja defektów kompensujących

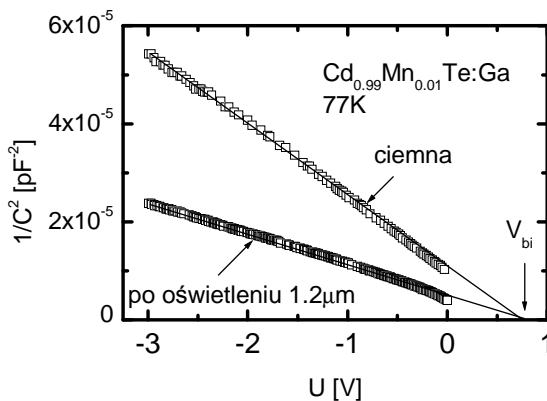
Z przedstawionych wyżej rezultatów wynika, że w badanych materiałach, zwłaszcza tych domieszkowanym indem, istnieją głębokie poziomy akceptorowe. W związku z tym podjęto próbę ich oszacowania metodą opisaną w podrozdziale 5.1.4.

Na rysunku 36. przedstawiono zależności $C^{-2}-V$ dla złącza Au–Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In zmierzone w temperaturze $T = 77$ K w ciemności i po uprzednim oświetlaniu złącza światłem białym. Na podstawie tych zależności wyznaczono $\Delta V_{bi} \cong 1$ V. Zmierzone również pojemność podczas oświetlania złącza $C_0 = 283$ pF i na podstawie wzoru (57) wyznaczono koncentrację akceptorów $N_A = 8 \cdot 10^{15}$ cm⁻³. Ponieważ koncentracja płytkich domieszek, wyznaczona z charakterystyki $C^{-2}-V$ dla tego złącza przedstawionej na rysunku 33., jest równa $N_D - N_A = 1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³, zatem koncentracja donorów dla tego materiału jest równa $N_D = 1,8 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Jako że w materiale występują i poziomy akceptorowe i centra DX, obserwuje się więc zarówno zmniejszenie potencjału wbudowanego, jak i zmianę nachylenia charakterystyk $C^{-2}-V$. W celu potwierdzenia, że powyższe wyjaśnienie obserwowanych charakterystyk ma sens, należałoby jeszcze sprawdzić [116], czy spolaryzowanie złącza napięciem w kierunku przewodzenia, powodujące wstrzyknięcie elektronów na poziomy akceptorowe, przywraca pierwotną wartość potencjału wbudowanego.



Rys. 36. Charakterystyki pojemnościowo-napięciowe $C^{-2}-V$, mierzone w $T = 77$ K, złącza Au- $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$. Obydwie charakterystyki mierzone w ciemności; dolną – w 15 min po uprzednim oświetleniu złącza światłem białym przez kilkanaście minut (jest to ta sama, którą pokazano na rys. 35.)

Na rysunku 37. przedstawiono zależności $C^{-2}-V$ dla złącza Au- $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ zmierzone, podobnie jak poprzednio, w $T = 77$ K w ciemności i po uprzednim oświetleniu złącza, ale tym razem światłem monochromatycznym o energii fotonów mniejszej od energii przerwy wzbronionej. Jak widać, w tym przypadku nie obserwuje się zmiany napięcia wbudowanego, a jedynie inne nachylenie prostej $C^{-2}-V$, wynikające z fotojonizacji centrów DX. Można więc założyć, że w tym materiale koncentracja centrów kompensujących jest nieznaczna.

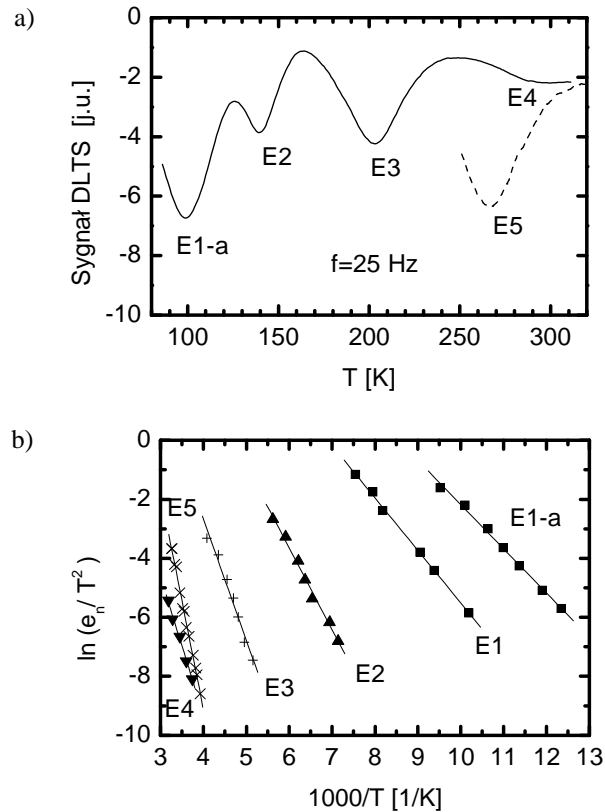


Rys. 37. Charakterystyki pojemnościowo-napięciowe $C^{-2}-V$, mierzone w $T = 77$ K, złącza Au- $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$. Obydwie charakterystyki mierzone w ciemności; dolną – w 15 min po uprzednim oświetleniu złącza światłem monochromatycznym o długości fali $1,2 \mu\text{m}$ przez kilkanaście minut (jest to ta sama, którą pokazano na rys. 34.)

7.3. Energia aktywacji termicznej, przekrój czynny na pułapkowanie i bariera na pułapkowanie z pomiarów DLTS

Przedstawiono wyniki pomiarów DLTS na badanych próbkach. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono energię aktywacji E_{Arrh} oraz przekrój czynny na pułapkowanie głębokich pułapek obserwowanych w badanych złączach. Ponadto w przypadku pułapek, dla których obserwowano przekrój czynny aktywowany termicznie, wyznaczono

barierę na pułapkowanie E_B . Na rysunku 38a pokazano przykładowy sygnał DLTS $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [172]. Linia ciągła obrazuje sygnał obserwowany w próbkach o większej koncentracji płytkich domieszek, a linia przerywana – o mniejszej koncentracji. Na rysunku 38b przedstawiono odpowiednie wykresy Arrheniusa odpowiadające pułapkom $E1$ – $E5$ [172].

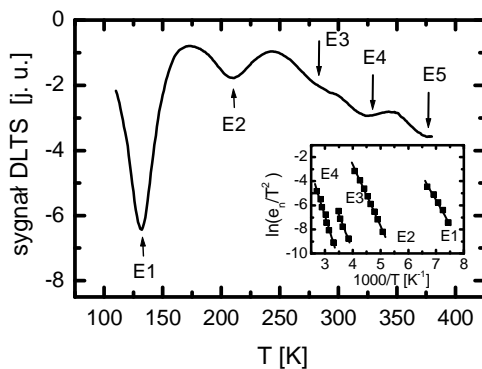


Rys. 38. Przykładowy sygnał DLTS mierzony przy częstotliwości $f = 25$ Hz dla $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ (a). Wykresy Arrheniusa odpowiadające maksimum pułapek $E1$ – $E5$, widocznym na rys. 38a (b)

Każdemu maksimum sygnału DLTS odpowiada pułapka większościowa, na rysunku 38a – elektronowa. Pułapki oznaczono $E1$ – $E5$. Pułapkę $E5$ obserwowano tylko w próbkach o mniejszej koncentracji donorów [172].

W różnych próbkach obserwowano pułapkę $E1$ w pewnym zakresie energii (na rys. 38b odpowiadają im wykresy $E1$ i $E1$ -a). Wiąże się to z faktem, że szybkość emisji tej pułapki zależy od pola elektrycznego, które w różnych próbkach ma inne natężenie [172].

Na rysunku 39. przedstawiono przykładowy sygnał DLTS dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$ [174], w ramce zaś na rysunku 39. – odpowiednie wykresy Arrheniusa dla pułapek oznaczonych $E1$ – $E4$.

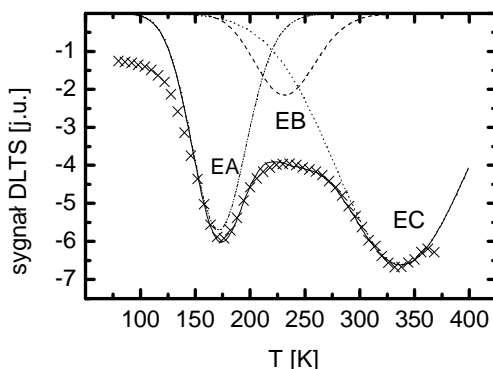


Rys. 39. Przykładowy sygnał DLTS zmierzony przy $f = 30$ Hz dla $\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{Te}:\text{In}$ i odpowiadające mu wykresy Arrheniusa pułapek $E1$ – $E4$ [174]

Na rysunku 39. nie uwzględniono pułapki $E5$, ponieważ maksimum sygnału DLTS znajduje się przy końcu zakresu pomiarowego.

Prezentowane na rysunkach 38. i 39. wyniki są reprezentatywne dla wszystkich próbek domieszkowanych galem lub indem, których wyniki są prezentowane w niniejszej pracy [134,138, 139, 167–173]. W każdym przypadku obserwowano kilka maksimum sygnału DLTS, świadczących o obecności kilku pułapek większościowych. Zwykle pułapce, której maksimum znajduje się w zakresie najniższych temperatur, odpowiadał największy sygnał DLTS, świadczący o największej koncentracji defektów z nią związanych. Również ta pułapka ma przekrój czynny aktywowany termicznie. W żadnym natomiast przypadku nie stwierdzono zależności szybkości emisji tych pułapek od pola elektrycznego, co sugeruje, że są to pułapki akceptoropodobne.

Inaczej wyglądał sygnał DLTS złącza $\text{Au}-\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}:\text{Al}$ [138]. Tutaj zaobserwowano mniej, ale za to bardzo szerokich maksimum. Przykładowy wykres sygnału DLTS przedstawiono na rysunku 40. – w przypadku żadnej pułapki nie odnotowano przekroju czynnego aktywowanego termicznie.



Rys. 40. Temperaturowa zależność sygnału DLTS złącza $\text{Au}-\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}:\text{Al}$ [138], zmierzona przy $f = 174$ Hz.

Linie przerywane otrzymano z dopasowania teoretycznego sygnału DLTS do danych eksperymentalnych (krzyżyki)

Energie aktywacji E_{Arrh} oraz przekroje czynne σ , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek obserwowanych we wszystkich badanych próbkach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ zebrano w tabelach 4.–8. W tabelach pominięto wyniki dotyczące pułapek, dla których obserwowano szybkość emisji zależną od pola elektrycznego. Szczegółowe dane na ten temat można znaleźć w pracach [168–174]. Wyfłuszczonym drukiem zaznaczono poziomy o przekroju czynnym aktywowanym termicznie.

Tabela 4. E_{Arrh} oraz σ_n , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [167, 169, 171–173]

Pułapka	E_{Arrh} [eV]	σ [cm^2]
E2	0,24	$1 \cdot 10^{-15}$
E3	0,36	$5,5 \cdot 10^{-15}$
E5	0,63	$2,0 \cdot 10^{-12}$

Tabela 5. E_{Arrh} oraz σ_n , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek w $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$ [169, 170]

Pułapka	E_{Arrh} [eV]	σ [cm^2]
E2	0,26	$6 \cdot 10^{-14}$
E3	0,53	$8 \cdot 10^{-13}$
E4	0,55	$2 \cdot 10^{-15}$
E5	0,81	$7 \cdot 10^{-14}$

Tabela 6. E_{Arrh} oraz σ_n , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek w $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ [138, 166]

Pułapka	E_{Arrh} [eV]	σ [cm^2]
E1	0,23	$2,5 \cdot 10^{-11}$
E2	0,28	$3,8 \cdot 10^{-14}$
E3	0,38	$3,2 \cdot 10^{-13}$
E4	0,48	$4,5 \cdot 10^{-15}$
E5	0,65	$4,2 \cdot 10^{-14}$

Tabela 7. E_{Arrh} oraz σ_n , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ [134, 174]

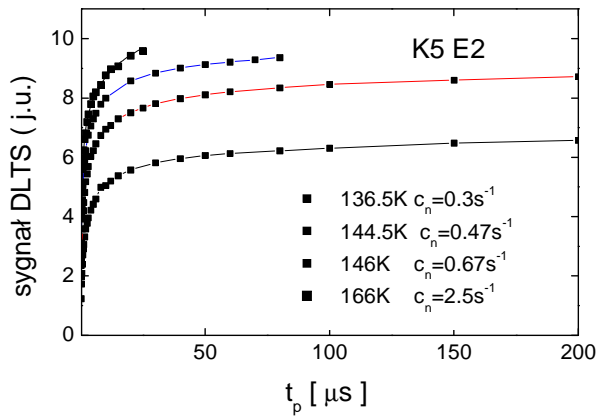
Pułapka	E_{Arrh} [eV]	σ [cm^2]
E1	0,33	$1,1 \cdot 10^{-14}$
E2	0,44	$1 \cdot 10^{-13}$
E3	0,53	$\sim 4 \cdot 10^{-15}$
E4	0,64	$7 \cdot 10^{-15}$

Tabela 8. E_{Arrh} oraz σ_n , wyznaczone z wykresów Arrheniusa, pułapek w $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te:Al}$ [138, 166]

Pułapka	E_{Arrh} [eV]	σ [cm^2]
EA	0,36	$1,5 \cdot 10^{-14}$
EB	0,48	$3 \cdot 10^{-15}$
EC	0,76	10^{-14}

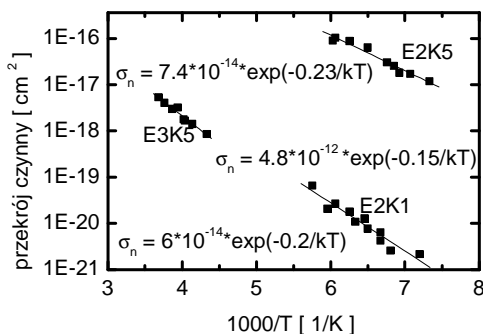
W celu wyznaczenia przekroju czynnego na pułapkowanie posłużono się metodą przedstawioną w podrozdziale 5.2.1.2. W wyniku pomiarów zależności amplitudy $A(t_p)$ sygnału DLTS w różnych temperaturach wyznaczono przekrój czynny w tych temperaturach na podstawie zależności (84).

Na rysunku 41. przedstawiono przykładowo zależność $A(t_p)$ poziomu E2 w $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$. Linie ciągłe są najlepszym dopasowaniem równania (84) do punktów eksperymentalnych. Na rysunku podano wartości szybkości pułapkowania c_n , wyznaczone za pomocą tego dopasowania. Według zależności (83) wyznaczono następnie przekrój czynny w różnych temperaturach.



Rys. 41. Zależność amplitudy sygnału DLTS od szerokości impulsu wypełniającego t_p mierzona w kilku temperaturach dla $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$

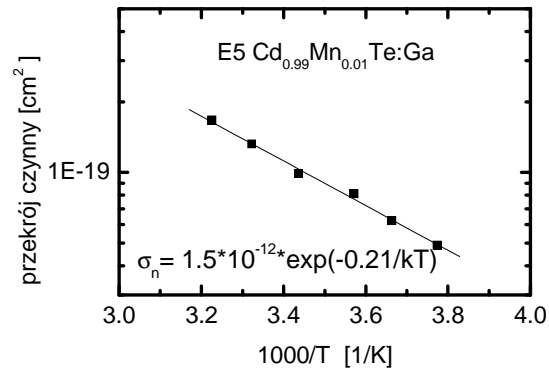
Na rysunku 42. przedstawiono, otrzymaną w wyniku tej procedury, zależność przekroju czynnego w funkcji temperatury, oznaczoną na rysunku jako E2K5, a także podobne zależności uzyskane w podany sposób dla pułapek: E3 w $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$ (E3K5) [170] i E2 w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ (E2K1) [172].



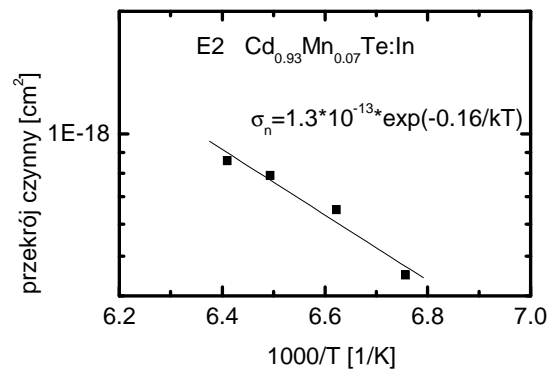
Rys. 42. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapek E2 i E3 w $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te:Ga}$ [170] oraz pułapki E2 w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [172]. Na rysunku linie ciągłe otrzymano metodą regresji. Spełniają one równanie $\sigma_n = \sigma_\infty \exp(-E_B/kT)$

Na rysunku 43. przedstawiono natomiast temperaturową zależność przekroju czynnego pułapki E5 w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [172], a na rysunkach 44. i 45. – dla pułapek E2 oraz E1 i E3 w $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ [38, 186].

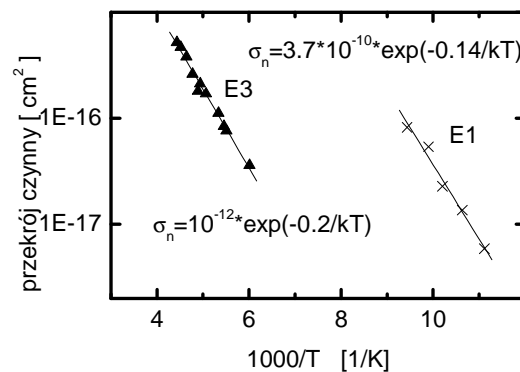
Rys. 43. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapki E5 w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ [172]. Linia ciągła jest najlepszym dopasowaniem do punktów eksperymentalnych. Przekrój czynny spełnia zależność $\sigma_n = \sigma_\infty \exp(-E_B/kT)$



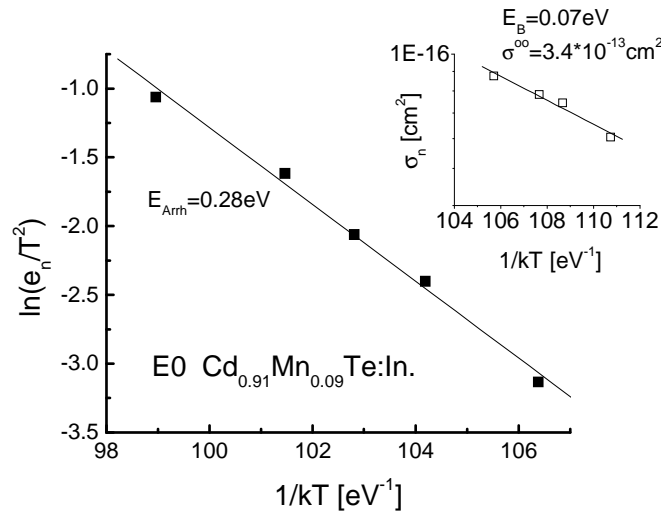
Rys. 44. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapki E2 w $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ [121, 174]. Linia ciągła jest najlepszym dopasowaniem do punktów eksperymentalnych. Przekrój czynny spełnia zależność $\sigma_n = \sigma_\infty \exp(-E_B/kT)$



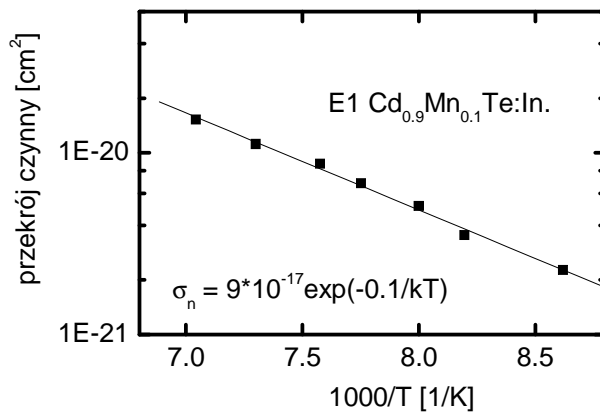
Rys. 45. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapek E1 i E3 w $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ [53, 174]



Zależność przekroju czynnego od temperatury pułapki $E0$ w $\text{Cd}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te:In}$ przedstawiono we wstawce rysunku 46., na którym pokazano odpowiadający jej wykres Arrheniusa. Na rysunku 47. zaprezentowano temperaturową zależność przekroju czynnego pułapki $E1$ w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ [174].



Rys. 46. Wykres Arrheniusa oraz temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapki $E0$ w $\text{Cd}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{Te:In}$



Rys. 47. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapki $E1$ w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ [174]

Temperaturowe zależności przekroju czynnego przedstawione na rysunkach 42. –47. spełniają równanie (78). Linie ciągłe stanowią najlepsze dopasowanie tego wzoru do punktów eksperymentalnych. Parametrami dopasowania są wartości bariery na pułapkowanie E_B oraz przekroje czynne odpowiadające $T \rightarrow \infty$, tj. σ_∞ .

W tabeli 9. zebrano wartości energii E_{Arrh} , bariery na pułapkowanie E_B i przekroje czynne odpowiadające $T \rightarrow \infty$ (σ_∞) pułapek, dla których stwierdzono zależność przekroju czynnego od temperatury.

W tabeli 9. przedstawiono także wartości energii wiązania, obliczone z różnicy między energią wyznaczoną z wykresu Arrheniusa i energią bariery: $E_H = E_{\text{Arrh}} - E_B$. W celu porównania podano również wartości energii wiązania wyznaczone z pomiarów temperaturowej zależności rezystancji, a dokładniej – z nachylenia części wysokotemperaturowych zależności $\ln 1/R = f(1/T)$. Założono przy tym, że o temperaturowej zmianie rezystancji decyduje temperaturowa zmiana koncentracji elektronów, wpływ zaś temperaturowej zmiany ruchliwości pominięto. W zakresie temperatur 77÷300 K w przypadku badanych próbek domieszkowanych indem obserwowano dwukrotną zmianę ruchliwości [101], dla próbek zaś domieszkowanych galem – kilkukrotną [163]. W zakresie temperatur bliskich temperaturze pokojowej, czyli w zakresie wyznaczania energii wiązania centrum DX, zmiana ta była jeszcze mniejsza. Dlatego założenie o braku wpływu zmiany ruchliwości na szacowanie energii wiązania z pomiarów temperaturowej zależności rezystancji jest uzasadnione. Wartości energii wiązania podane w tabeli 9. otrzymano przy założeniu, że współczynnik kierunkowy zależności $\ln 1/R = f(1/T)$ jest równy E_H/k , czyli że energia korelacji Hubbarda jest ujemna [78].

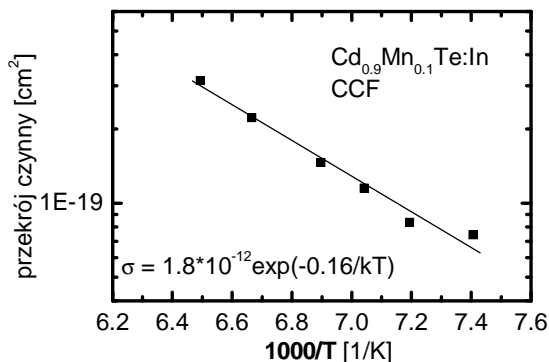
Tabela 9. Wartości energii E_{Arrh} , bariery na pułapkowanie E_B , przekroje czynne σ_∞ i energie wiązania $E_H = E_{\text{Arrh}} - E_B$ pułapek, dla których stwierdzono zależność przekroju czynnego od temperatury

Materiał	E_H z $\ln R = f(1/T)$ eV	E_{Arrh} eV	E_B z $\ln \sigma = f(1/T)$ eV	E_B z zaniku fotoefektów eV	$E_H = E_{\text{Arrh}} - E_B$ eV	σ_∞ cm ²
Cd _{0,99} Mn _{0,01} Te:Ga	0,05–0,07	E2 0,24	0,2	0,19	0,04	6,0·10 ⁻¹⁴
		E5 0,63	0,21		0,42	1,5·10 ⁻¹²
Cd _{0,95} Mn _{0,05} Te:Ga	0,148	E2 0,26	0,15	–	0,11	4,8·10 ⁻¹²
		E3 0,53	0,23		0,31	7,4·10 ⁻¹²
Cd _{0,93} Mn _{0,07} Te:In	0,07	E1 0,23	0,14	–	0,09	3,7·10 ⁻¹⁰
		E2 0,28	0,16		0,12	1,3·10 ⁻¹³
		E3 0,38	0,2		0,18	1,0·10 ⁻¹²
Cd _{0,91} Mn _{0,09} Te:In	0,2	E0 0,28	0,07	–	0,21	3,4·10 ⁻¹³
Cd _{0,9} Mn _{0,1} Te:In	0,1	E1 0,22	0,1	0,07	0,12	9,0·10 ⁻¹¹
		E1 0,33	0,16		0,17	1,8·10 ⁻¹²
			(CCF)			

Jak wynika z tabeli 9., zgodność energii wiązania uzyskana obydwoma metodami jest zadowalająca, jeśli założyć, że poziomem związanym z centrami DX są te o niższej energii aktywacji E_{Arrh} . Jeśli przyjąć takie założenie, to można by stwierdzić (z porównania danych dla obydwu materiałów), że bariera na pułapkowanie jest większa w przypadku materiałów domieszkowanych galem.

7.4. Komentarz do pomiarów DLTS

Ze względu na dość dużą koncentrację centrów DX, pomiary DLTS, na podstawie których wyznaczano E_{Arrh} , były wykonywane przy możliwie krótkich impulsach wypełniających. Pomiary amplitudy sygnału DLTS, które stanowiły pośredni krok w drodze do wyznaczenia przekroju czynnego na pułapkowanie, z racji metody musiały natomiast być wykonywane dla możliwie najdłuższych impulsów wypełniających. Można więc przypuszczać, że wysokość bariery na pułapkowanie została wyznaczona ze znacznym błędem. W celu oszacowania tego błędu, w przypadku jednego ze złączy $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ wykonano pomiary przekroju czynnego metodą CCF (tzn. mierzono amplitudę sygnału DLTS przy stałej pojemności). Wyniki przedstawiono na rysunku 48. W tabeli 9. podano także odpowiednią wartość E_B . Należy jednak zwrócić uwagę, że zakres temperatur, który obejmują pomiary CCF, jest mniejszy niż w przypadku standardowych pomiarów DLTS prowadzonych przy stałym napięciu (dostępny zakres częstotliwości lock-in'a w tej metodzie jest o jedną dekadę mniejszy).



Rys. 48. Temperaturowa zależność przekroju czynnego pułapki E1 w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ zmierzona w modzie CCF

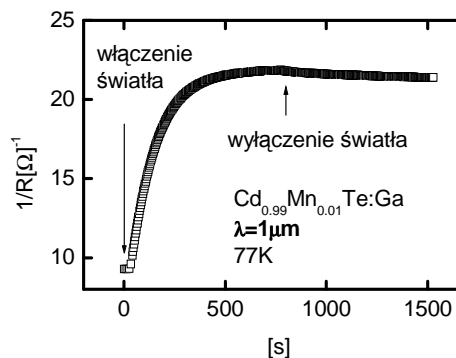
Wartości uzyskane obiema metodami różnią się znacznie, choć ta otrzymana standardową metodą (0,1 eV) jest bliższa wartości wyznaczonej z pomiarów zaniku fotoefektów.

Ze względu na rozbieżność wyników otrzymanych metodą standardową i metodą CCF, wartości E_B zebrane w tabeli 9. należy traktować jako wartości szacunkowe $\pm 50\%$. W związku z tym podane w tabeli 9. wartości energii wiązań, wyznaczone ze wzoru $E_H = E_{Arrh} - E_B$, powinny być traktowane podobnie.

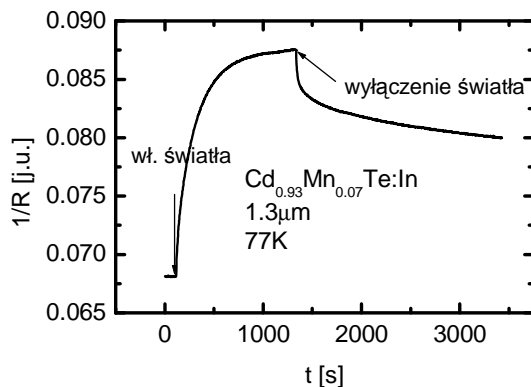
7.5. Bariera na pułapkowanie z pomiarów zaniku fotoefektów

Obserwacja stałej czasowej zaniku fotoprzewodnictwa lub fotopojemności obydwu materiałów w niskiej temperaturze potwierdza spostrzeżenie, że bariera na pułapkowanie jest większa dla $Cd_{1-x}Mn_xTe$ domieszkowanego galem.

W przypadku próbek domieszkowanych galem w temperaturze ciekłego azotu nie obserwuje się pułapkowania elektronów, a domieszkowanych indem stwierdza się niezzerowe pułapkowanie. Zilustrowano to na rysunkach 49. i 50., przedstawiających wyniki pomiaru przewodnictwa wykonane w 77 K przed, w trakcie i po wyłączeniu światła odpowiednio dla próbki $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ oraz $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$.

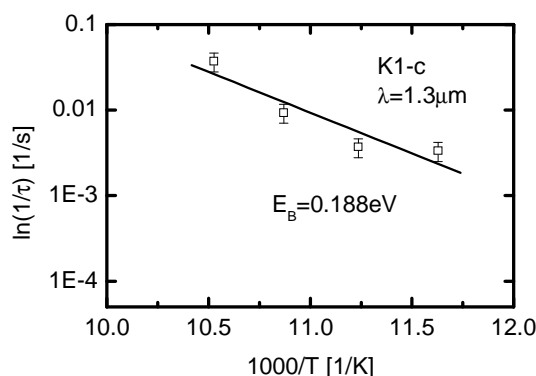


Rys. 49. Kinetyka fotoprzewodnictwa $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$

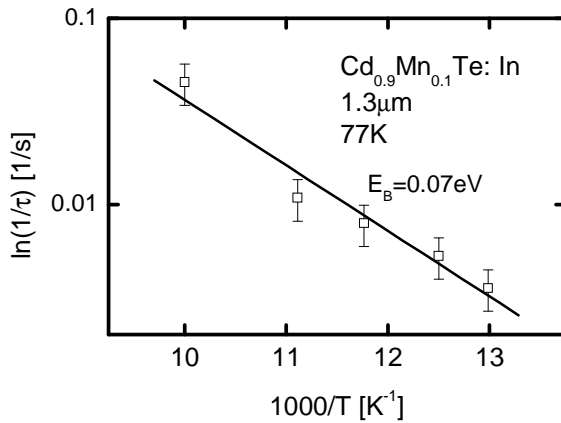


Rys. 50. Kinetyka fotoprzewodnictwa $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$

Barierę na pułapkowanie można wyznaczyć na podstawie pomiaru stałych czasowych zaniku trwałych fotoefektów w różnych temperaturach. Na rysunku 51. przedstawiono temperaturową zależność odwrotności stałej zaniku fotopojemności $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$, a na rysunku 52. – $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$.



Rys. 51. Szybkość pułpkowania przez centrum DX w funkcji temperatury dla $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$, wyznaczona z pomiarów zaniku fotopojemności po wyłączeniu światła

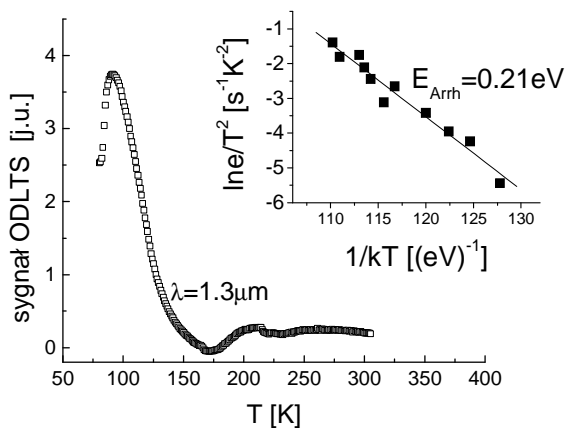


Rys. 52. Szybkość pułpowania przez centrum DX w funkcji temperatury dla Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te:In, wyznaczona z pomiarów zaniku fotopojemności po wyłączeniu światła

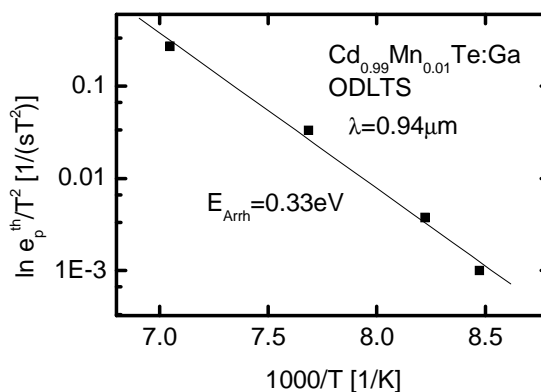
Z nachylenia prostych, stanowiących najlepsze dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów, wyznaczono bariery na pułpowanie równe około 0,19 eV w przypadku materiału domieszkowanego galem i 0,07 eV dla materiału domieszkowanego indem. Wartości te zamieszczono również w tabeli 9. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 9., są one bliskie wartościom wyznaczonym z pomiarów DLTS.

7.6. Bariera na pułpowanie z pomiarów ODLTS

Termicznie aktywowany przekrój czynny może prezentować się jako pułpka mniejszościowa. W związku z tym w badanych materiałach przeprowadzono pomiary ODLTS. Na rysunkach 53. i 54. przedstawiono przykładowe wyniki pomiaru ODLTS próbek Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te:In oraz Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te:Ga. We wstawce na rysunku 53. pokazano odpowiedni wykres Arrheniusa.



Rys. 53. Przykładowa temperaturowa zależność sygnału ODLTS Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te:In. We wstawce przedstawiono wykres Arrheniusa tej pułpki mniejszościowej. V_r = -3 V, V₁ = 0 V, t_p = 500 μs, f = 69 Hz



Rys. 54. Wykres Arrheniusa pułapki mniejszościowej w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ (przy energii fotonów 1,3 eV)

Przedstawione wyniki są wynikami rozpoznawczymi, ponieważ nie zbadano wpływu wielkości strumienia światła oraz wpływu szerokości impulsu światła na położenie piku ODLTS. Pomimo to można pokusić się o próbę ich analizy.

W przypadku wyników pomiarów ODLTS dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ należy podkreślić, że energia aktywacji termicznej oraz energia fotonu, niezbędna do obserwacji pułapki mniejszościowej, są sprzeczne. Sygnał ODLTS od pułapki mniejszościowej, o energii aktywacji około 0,21 eV, powinien się pojawiać dopiero dla $h\nu > 1,40$ eV (przerwa wzbroniona $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ wynosi około 1,6 eV w 77 K [91]). Tymczasem jest on obserwowany już przy energii fotonów 0,9 eV. Dodatni sygnał DLTS pochodzi zatem raczej od przekroju czynnego aktywowanego termicznie z $E_B = 0,21$ eV. Jest to wartość zbliżona do wartości wyznaczonej z pomiarów DLTS (0,16 eV – por. tabela 9.).

Pułapka mniejszościowa w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ jest obserwowana dopiero powyżej energii fotonów równej około 1,2 eV. Zważywszy, że przerwa wzbroniona $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ jest równa około 1,5 eV w $T = 77$ K, pojawienie się pułapki o energii aktywacji 0,33 eV wymagałoby energii fotonów równej właśnie około 1,2 eV. W tym zatem przypadku wydaje się, że w pomiarach ODLTS widoczna jest rzeczywiście pułapka mniejszościowa o $E_{\text{Arrh}} = 0,33$ eV. Nie można jednakże wykluczyć, że i w tym przypadku chodzi o przekrój aktywowany termicznie, ponieważ obserwowany sygnał DLTS jest ulokowany w pobliżu granicznej temperatury pomiaru (77 K) i wykres Arrheniusa jest obciążony dużym błędem.

8. Nieeksponencjalne przebiegi czasowe fotoefektów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

W poprzednim rozdziale opisano m.in. wyniki pomiarów DLTS w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ oraz w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$, dzięki którym zidentyfikowano, które pułapki najprawdopodobniej są związane z centrami DX. Za pomocą tych pomiarów wyznaczono ich energie aktywacji termicznej. W niniejszym rozdziale przedstawiono kinetykę fotoefektów w tych materiałach. Analiza tej kinetyki umożliwia wyznaczenie energii jonizacji optycznej centrów DX.

Na wstępie należy zauważyć, że w obydwu materiałach zaobserwowano nieeksponencjalne przebiegi fotopojemności i fotoprzewodnictwa. Poniżej przedstawiono sposób prezentacji wykresów zależności czasowych przebiegów fotopojemności (DLOS) lub fotoprzewodnictwa, stosowany w celu zbadania, ile eksponent wchodzi do całkowitego przebiegu. Ten sposób przyjęto, by wykazać, że w badanych próbkach obserwuje się dwie eksponenty zarówno w przypadku fotopojemności, jak i fotoprzewodnictwa.

Zgodnie ze wzorem (75) zmiana pojemności po oświetleniu, wyrażona jako różnica pojemności po czasie t od chwili włączenia światła i pojemności w chwili $t = 0$,

$$\Delta C'(t) = \Delta C_{ss} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] = \Delta C_{ss} - \Delta C_{ss} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (127)$$

Po przeniesieniu ΔC_{ss} na lewą stronę równania i podzieleniu przez ΔC_{ss}

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C'(t) - \Delta C_{ss}}{\Delta C_{ss}} &= \frac{C(t) - C(0) - C(\infty) + C(0)}{\Delta C_{ss}} = \frac{\Delta C(t)}{\Delta C_{ss}} \\ &= -\frac{C(\infty) - C(t)}{\Delta C_{ss}} = -\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \end{aligned} \quad (128)$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu tego równania

$$\ln \frac{C(\infty) - C(t)}{\Delta C_{ss}} = -\frac{t}{\tau} \quad (129)$$

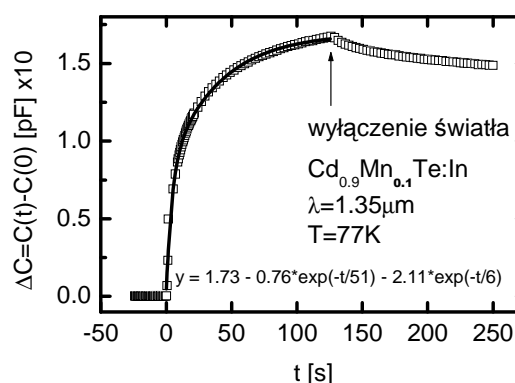
Po narysowaniu wykresu funkcji $\ln \frac{C(\infty) - C(t)}{\Delta C_{ss}}$ od czasu otrzymuje się linię prostą o współczynniku kierunkowym równym $-1/\tau$. Jeśli zmianę pojemności wywołuje fotojonizacja kilku poziomów, to wykres tej funkcji będzie złożeniem kilku prostych o różnych współczynnikach kierunkowych równych $1/\tau_i$.

8.1. Wyniki pomiarów DLOS i fotoprzewodnictwa

W celu przeprowadzenia pomiarów kinetyki pojemności, warunki początkowe realizowano jak zwykle podczas pomiarów metodą DLOS. Próbkę oziębiano do odpowiednio niskiej temperatury przy polaryzacji zapewniającej obsadzenie poziomu pułpkowego. Po osiągnięciu tej temperatury złącze polaryzowano w kierunku zaporowym i po ustaleniu się stanu równowagi włączano światło monochromatyczne, jednocześnie dokonywano czasowego pomiaru pojemności. Na rysunku 55. przedstawiono przykładową kinetykę pojemności $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$, zmierzoną w $T = 77$ K. Na rysunku widać efekt trwałej fotopojemności: po wyłączeniu światła pojemność relaksuje do stanu równowagowego z bardzo długą stałą czasową. Zmiana pojemności po oświetleniu jest następującą funkcją złożoną z dwóch eksponent o ujemnych amplitudach i dwóch różnych stałych czasowych

$$C(t) = C(\infty) + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (130)$$

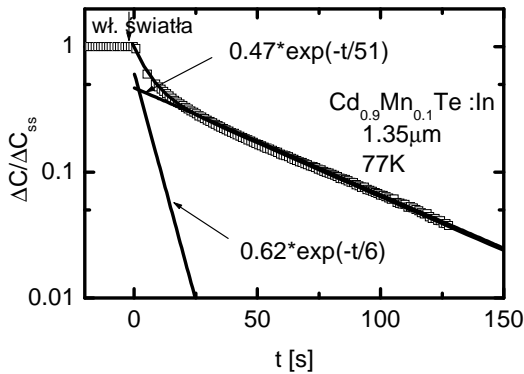
Równanie opisujące tę funkcję podano na rysunku 55.



Rys. 55. Kinetyka fotopojemności w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ (próbka 0805) zmierzona w $T = 77$ K. Złącze oświetlano światłem o długości fali $\lambda = 1,35 \mu m$

Fakt, że zależność $C(t)$ opisują dobrze dwie eksponenty lepiej zilustrowano na rysunku 56., na którym przedstawiono wykres zależności danych eksperymentalnych prezentowanych na rysunku 55., w układzie współrzędnych

$$\ln \frac{C(\infty) - C(t)}{\Delta C_{ss}} = f(t)$$



Na rysunku 56. linie ciągłe przedstawiają obydwie składowe i ich sumę, najlepiej pasującą do punktów eksperymentalnych.

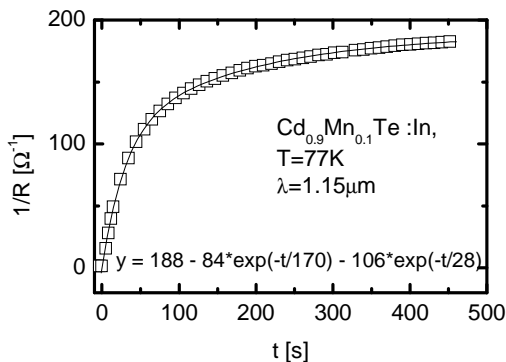
Rys. 56. Czasowa zależność względnej zmiany pojemności $\frac{\Delta C(t)}{\Delta C_{ss}} = \frac{C(\infty) - C(t)}{C(\infty) - C(0)}$ złącza Schottky'ego $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$ (próbka 0805)

Dla tego samego materiału wykonano również pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa w $T = 77 \text{ K}$. Przykładową zmianę przewodnictwa (a dokładniej – odwrotności rezystancji) po oświetleniu próbki przedstawiono na rysunku 57. [176].

Czasową zależność względną zmiany przewodnictwa, odpowiadającą danym z rysunku 57., pokazano na rysunku 58.

$$\frac{1/R(\infty) - 1/R(t)}{\Delta(1/R)_{ss}} = \frac{\Delta(1/R)}{\Delta(1/R)_{ss}}$$

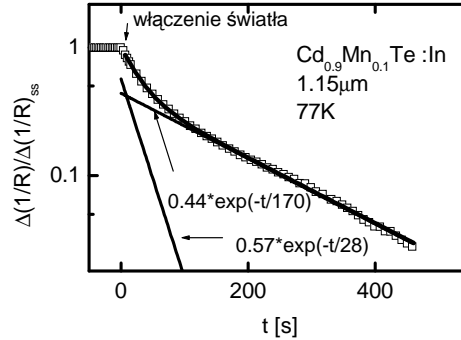
(gdzie $\Delta(1/R)_{ss} = [1/R(\infty) - 1/R(0)]$) podczas oświetlania próbki w skali półlogarytmicznej. Linie ciągłe przedstawiają człony eksponencjalne najlepiej dopasowane do punktów eksperymentalnych.



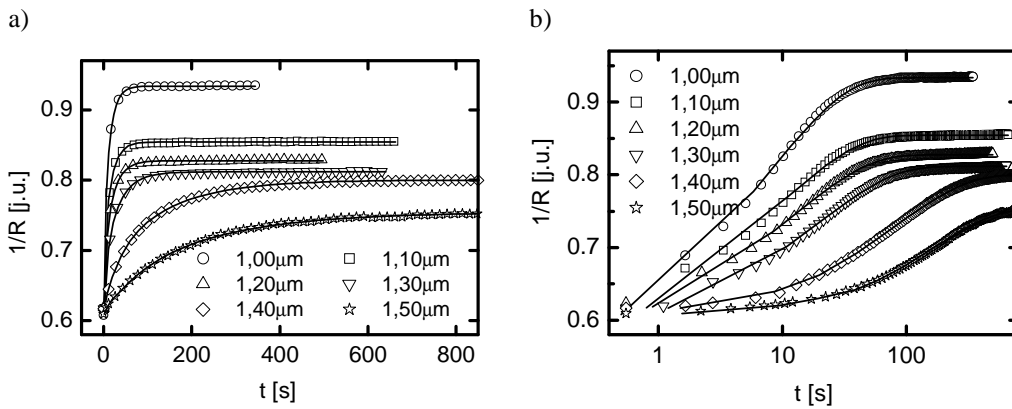
Rys. 57. Kinetyka fotoprzewodnictwa w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$, zmierzona w $T = 77 \text{ K}$ po oświetleniu próbki światłem monochromatycznym o długości fali $\lambda = 1,15 \mu\text{m}$ [135]

Na rysunku 59a przykładowo pokazano kinetykę fotoprzewodnictwa w $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$, o innej zawartości molowej manganu (7% Mn) przy kilku różnych długościach fal, a na rysunku 59b – tę samą zależność w skali półlogarytmicznej.

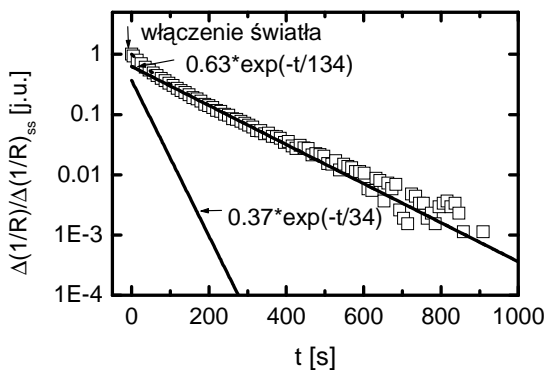
Rys. 58. Względna zmiana przewodnictwa $\Delta(1/R)/\Delta(1/R)_{ss}$ $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$, odpowiadająca kinetyce przewodnictwa przedstawionej na rys. 59.



Linie ciągłe to suma dwóch eksponent, które najlepiej dopasowują się do wyników eksperymentalnych. Na rysunku 60. przedstawiono względną zmianę przewodnictwa odpowiadającą wybranej długości fali i podano równania dla obydwu eksponent.

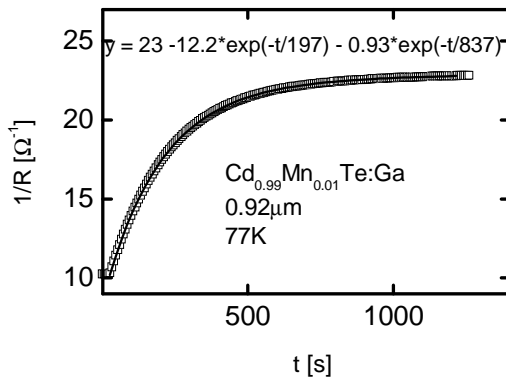


Rys. 59. Kinetyka fotoprzewodnictwa przy kilku wybranych długościach fali $Cd_{0,93}Mn_{0,07}Te:In$ w skali liniowej (a) i półlogarytmicznej (b)



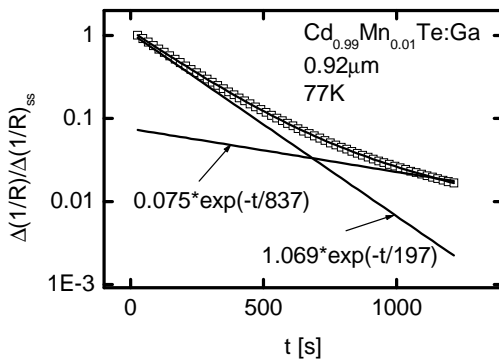
Rys. 60. Względna zmiana przewodnictwa $\Delta(1/R)/\Delta(1/R)_{ss}$ przy $\lambda = 1,4 \mu m$ z rys. 59. Linie ciągłe stanowią najlepsze dopasowanie funkcji złożonej z dwóch eksponent do eksperymentu [137]

Przedstawione wyniki są reprezentatywne dla badanego materiału $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, niezależnie od tego, czy jest on domieszkowany indem czy galem. Na rysunku 61. przedstawiono przykładowy wykres kinetyki przewodnictwa, a na rysunku 62. – odpowiednią względną zmianę przewodnictwa $\Delta(1/R)/\Delta(1/R)_{ss}$ w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$. Na

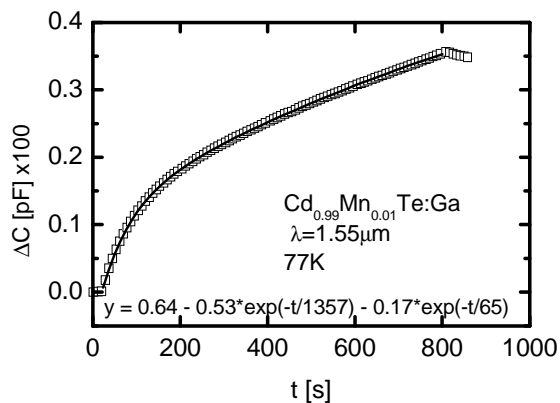


rysunkach 63. i 64. zaprezentowano kinetykę fotopojemności w tym materiale i odpowiadającą jej względną zmianę. Jak widać, także i w tym przypadku dwie eksponenty dobrze opisują kinetykę fotoefektów.

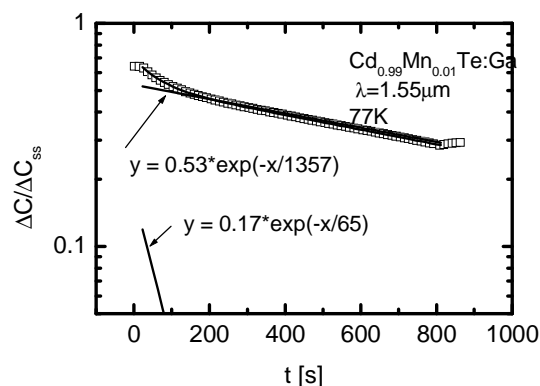
Rys. 61. Kinetyka fotoprzewodnictwa w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$. Linia ciągła stanowi dopasowanie dwiema eksponentami



Rys. 62. Względna zmiana fotoprzewodnictwa $\Delta(1/R)/\Delta(1/R)_{ss}$ w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ zmierzona przy $\lambda = 0,92 \mu\text{m}$

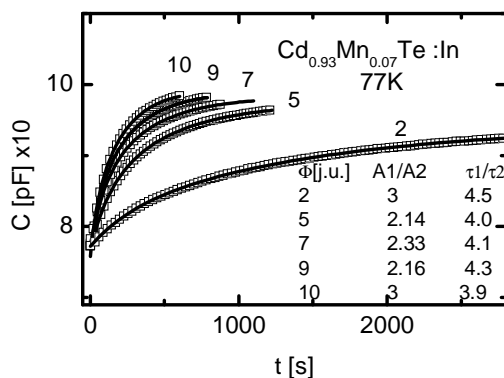


Rys. 63. Kinetyka fotopojemności w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ przy $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$



Rys. 64. Względna zmiana fotopojemności $[C(\infty) - C(t)]/\Delta C_{ss}$ odpowiadająca kinetyce przedstawionej na rys. 63.

Jak wynika z prezentowanych wyników, czasowe przebiegi fotoefektów można rozłożyć, zgodnie ze wzorem (130), na sumę dwóch eksponent, w której obydwie amplitudy A_1 i A_2 są ujemne. Stwierdzono ponadto, że stosunek tych amplitud nie zależy od intensywności światła. Zilustrowano to na rysunku 65., na którym przedstawiono przykładową zależność czasową pojemności po oświetleniu jednego ze złączy dla różnych strumieni światła. Linie ciągłe na rysunku przedstawiają teoretyczne krzywe obliczone z równania (130). W tabeli umieszczonej na rysunku pokazano stosunek amplitud i stosunek stałych czasowych obydwu eksponent przy różnych strumieniach światła. Jak wynika z danych umieszczonych w tabeli, zarówno stosunek amplitud, jak i stałych czasowych nie zależy od intensywności światła (stosunek amplitud $A1/A2$ jest w przybliżeniu dwa razy mniejszy od stosunku stałych czasowych τ_1/τ_2).

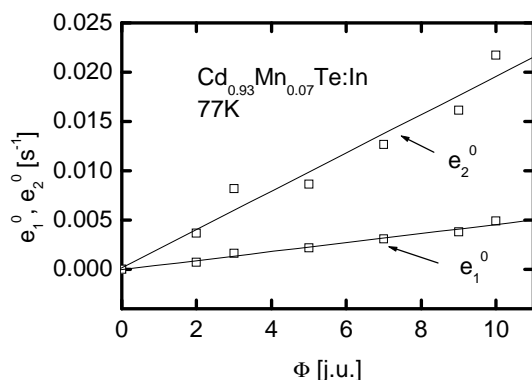


Rys. 65. Kinetyka pojemności po oświetleniu złącza Schottky'ego – $Cd_{0.93}Mn_{0.07}Te:In$ światłem monochromatycznym o długości fali $1 \mu m$ przy różnych strumieniach światła. Dłuższą stałą czasową oznaczono przez τ_1 , a krótszą przez τ_2 .

Taką konwencję oznaczeń przyjęto na wszystkich rysunkach prezentowanych w tej pracy

Na rysunku 66. przedstawiono zależności szybkości emisji $e_1^o = 1/\tau_1$ i $e_2^o = 1/\tau_2$ od intensywności światła, odpowiadające danym z rysunku 65. Liniowa zależność szybkości emisji w obydwu przypadkach świadczy o tym, że przekrój optyczny nie zależy od intensywności światła, tzn. że spełnione jest równanie (92). Można więc na pod-

stawie tego równania obliczyć przekroje optyczne odpowiadające szybkościom emisji e_1^o i e_2^o .



Rys. 66. Szybkości emisji e_1^o i e_2^o w funkcji strumienia światła w $Cd_{0,93}Mn_{0,07}Te:In$ wyznaczone z kinetyki pojemności przy $\lambda = 1 \mu m$. Linie ciągłe są odpowiednimi prostymi regresji

8.2. Omówienie wyników

Nieeksponencjalne przebiegi fotoprzewodnictwa były już wcześniej obserwowane dla $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ [160, 163]. W pracy [160] badano kinetykę fotoprzewodnictwa w $Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te:Ga$ w $T = 77 K$ i stwierdzono, że zależność czasową fotoprzewodnictwa dobrze opisuje suma dwóch funkcji wykładniczych. Także w pracy [163] badano kinetykę fotoprzewodnictwa w $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ w $T = 9 K$. I w tym przypadku zaobserwowano nieeksponencjalne przebiegi, które można było dopasować za pomocą sumy dwóch eksponent. W obydwu przypadkach zauważono korelację między obydwoma eksponentami. W pracy [160] zauważono, że stosunek amplitud obydwu członów eksponencjalnych występujących w równaniu (130) jest równy stosunkowi stałych czasowych występujących w wykładnikach eksponent

$$\frac{|A_1|}{|A_2|} = \frac{e_1}{e_2} \quad (131)$$

Zauważono też, że ten stosunek nie zależy ani od intensywności światła, ani od energii fotonów. Na tej podstawie wywnioskowano, że obydwa procesy fotojonizacji, które odpowiadają za każdą z składowych, są ze sobą skorelowane. W konsekwencji założono, że proces fotojonizacji dotyczy tego samego defektu i że przebiega dwustopniowo. W ten sposób każda z eksponent jest związana z odpowiednim etapem fotojonizacji. Na podstawie analizy wyników eksperymentalnych stwierdzono, że tylko model centrum DX, który ma dodatnią energię korelacji Hubbarda, wyjaśnia je zadowalająco. Wyniki prezentowane w pracy [163] również potwierdziły wzajemną korelację parametrów opisujących obydwie eksponenty. W tej ostatniej pracy zauważono jednak, że obydwie amplitudy są ujemne i że ich stosunek, co prawda, również

nie zależy od intensywności światła, ale zależy od energii fotonów. Jak wynika z analizy przeprowadzonej przez autorów pracy [163], otrzymane wyniki eksperymentalne można wyjaśnić jedynie przy założeniu modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda. Zauważono zwłaszcza, że w przypadku centrum DX, które ma dodatnią energię korelacji Hubbarda, powinno się obserwować monoeksponencjalne przebiegi fotoprzewodnictwa. Według autorów pracy [163] nieeksponencjalne przebiegi obserwowane w [160] wiążą się z pomijaniem w równaniu kinetycznym członu związanego z pułapkowaniem nośników. Najistotniejszy jest jednak fakt, że energie fotojonizacji wyznaczone przez autorów obydwu prac na podstawie analizy kinetyki fotoprzewodnictwa są bliskie sobie (patrz tabela 11.) i że liczba fononów biorących udział w procesie fotojonizacji jest rzędu kilkudziesięciu, co świadczy o tym, że są to procesy, którym towarzyszy duża relaksacja sieci.

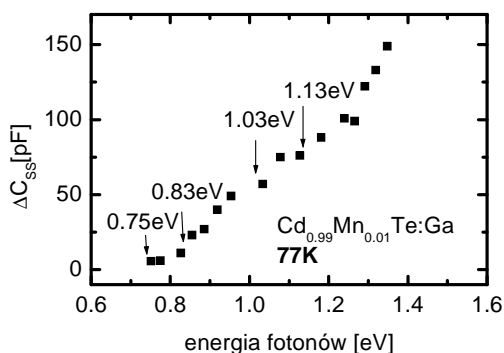
Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy dotyczą nie tylko $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$, ale i $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$. Jak pokazano wcześniej, w obydwu materiałach obserwowane są przebiegi fotopojemności i fotoprzewodnictwa, które można rozłożyć na sumę dwóch eksponent zgodnie ze wzorem (130). Podobnie jak w przypadku wyników prezentowanych w pracy [163], obydwie amplitudy są ujemne i ich stosunek nie zależy od intensywności światła. Zależy natomiast od energii fotonów. Można więc przypuszczać, że i w tych materiałach nie mamy do czynienia z fotojonizacją dwóch niezależnych poziomów, lecz raczej że proces fotojonizacji jest procesem dwustopniowym, dotyczącym tego samego defektu.

9. Energia fotojonizacji i przesunięcie Francka–Condon

9.1. Wyniki pomiarów fotonopojemności

Energię fotojonizacji poziomu pałupkowego oraz jego koncentrację można oszacować z pomiarów fotonopojemności, przy czym należy uwzględnić założenia przedstawione podczas omawiania tej metody.

Przykładowe wyniki pomiaru fotonopojemności w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ przedstawiono na rysunku 67. Jest to zależność ΔC_{ss} w funkcji energii fotonów, otrzymana w temperaturze $T = 77\text{ K}$. Przy założeniu, że każdy skok odpowiada fotojonizacji kolejnego poziomu energetycznego, można powiedzieć, że są one położone w odległości 0,75 eV, 0,83 eV, 0,9 eV, 1,03 eV i 1,13 eV od dna pasma przewodnictwa.



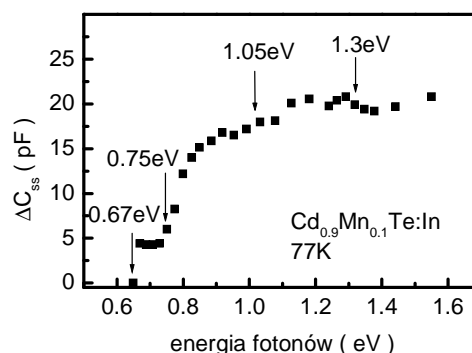
Rys. 67. Zależność zmiany pojemności ΔC_{ss} od energii fotonów w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ zmierzona w temperaturze 77 K

Analogiczną zależność dla $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$, także otrzymaną w $T = 77\text{ K}$ [133] przedstawiono na rysunku 68. W tym materiale kolejne poziomy energetyczne pałupki elektronowych znajdują się w odległości 0,67 eV, 0,75 eV, 1 eV i 1,3 eV od dna pasma przewodnictwa.

Dla pierwszych dwóch przejść obserwowanych na rysunkach 67. i 68., stwierdzono trwałą zmianę pojemności po oświetleniu (dlatego pomiar przy każdej energii fotonów wykonywano po uprzednim podgrzaniu próbki powyżej temperatury, w której nie

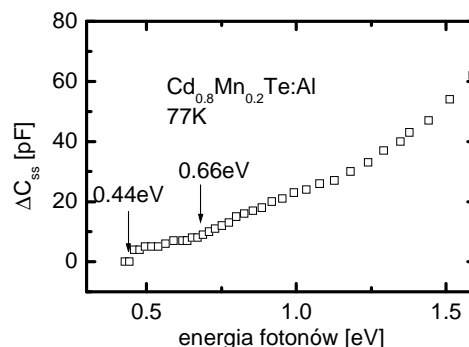
obserwowano już trwałych fotoefektów, tj. prawie do temperatury pokojowej – por. rys. 24. i 26.) świadczą o fotojonizacji defektów metastabilnych. Energie fotojonizacji wyznaczone na podstawie tych wykresów są następujące: w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ są one równe 0,75 eV i 0,83 eV, w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ zaś 0,67 eV oraz 0,75 eV. Jeśli założyć, że fotojonizacja dotyczy pułapek, które w DLTS wykazywały się przekrojem aktywowanym termicznie, to w obydwu przypadkach różnica między energią fotojonizacji a energią aktywacji termicznej (por. podrozdział 7.3, tabela 9.), tzn. przesunięcie Francka–Conдона, jest znaczne, około kilku dziesiątych elektronowoltów.

Rys. 68. Zależność zmiany pojemności ΔC_{ss} od energii fotonów w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ zmierzona w temperaturze 77 K [133]



Wykres fotopojemności w przypadku złącza wykonanego na materiale domieszkowanym aluminium, przedstawiony na rysunku 69., wygląda nieco inaczej. W zasadzie nie obserwuje się schodków, oprócz energii, powyżej której w ogóle obserwuje się zmianę pojemności (0,44 eV) i schodkiem obserwowanym około 0,66 eV. W przypadku większych energii wykres jest gładką krzywą, z nieznacznymi przegięciami, co świadczy o rozciągniętym spektrum energetycznym poziomów ulegających kolejno fotojonizacji wraz ze wzrostem energii fotonów. Powyższe zachowanie potwierdza przypuszczenie o dużej koncentracji defektów powierzchniowych w tym złączu.

Rys. 69. Spektralna zależność fotopojemności złącza $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te:Al}$



9.2. Wyniki pomiarów DLOS i fotoprzewodnictwa

Metoda fotopojemności umożliwia tylko oszacowanie energii fotojonizacji. Dokładniejszą metodą jest wyznaczenie tej energii jako parametru dopasowania modelu teoretycznego do eksperymentalnej zależności spektralnej przekroju na fotojonizację. Zależność tę wyznacza się na podstawie pomiaru czasowych przebiegów fotopojemności (DLOS) lub fotoprzewodnictwa. Jak wcześniej pokazano, w badanych materiałach te

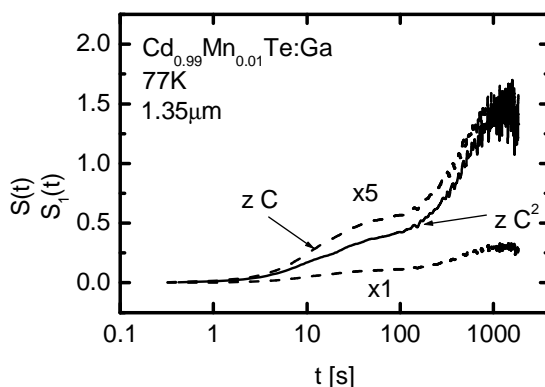
przebiegi składają się z dwóch eksponent, co świadczy o fotojonizacji dwóch poziomów. Poniżej przedstawiono argumenty przemawiające za twierdzeniem, że model dwustopniowej fotojonizacji tego samego defektu – centrum DX, któremu mogą odpowiadać dwa poziomy energetyczne, dobrze tłumaczy obserwowane wyniki eksperymentalne. Na takim modelu wyznaczono następnie energie fotojonizacji obydwu przejść.

9.2.1. Model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX w badanych materiałach

Obserwowane w eksperymencie czasowe przebiegi fotoprzewodnictwa i fotopojemności, składające się z dwóch eksponent, można tłumaczyć na wiele sposobów:

- warunkami eksperymentu,
- fotojonizacją dwóch niezależnych poziomów metastabilnych,
- dwustopniową fotojonizacją centrum DX.

Ad a) W świetle tego, o czym wcześniej wspomniano w odniesieniu do pomiarów fotoefektów związanych z centrami DX, można by założyć, że źródłem nieeksponencjalności w przypadku pomiarów fotoprzewodnictwa jest pułapkowanie, którego nie można pominąć, w przypadku zaś pomiarów pojemności zbyt duża koncentracja centrów DX w stosunku do koncentracji płytkich domieszek. Dla próbek $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ pomiary fotoprzewodnictwa są wiarygodne, ze względu na pomijalnie mały wpływ pułapkowania (por. rys. 49.). Koncentracja centrów DX jest w tym materiale największa ze wszystkich obserwowanych w badanych próbkach, ale wyniki spektralnej zależności przekroju optycznego otrzymane z pomiarów fotoprzewodnictwa i z pomiarów fotopojemności są zbliżone. Jest to wynikiem zarówno właściwie dobranej strumienia światła, jak i dostatecznie dużego napięcia polaryzującego złącze. Potwierdza to analiza sygnału ICTS, przeprowadzona dla tej próbki. Jak pokazano w podrozdziale 5.3.5.4, w przypadku wielu pułapek o dużej koncentracji, w celu wyodrębnienia poszczególnych stałych czasowych związanych z fotojonizacją każdej z pułapek, bada się funkcję $S(t)$ daną wzorem (121). Na rysunku 70. pokazano przykładową zależność $S(t)$ w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$, zmierzoną w temperaturze 77 K.



Rys. 70. $S(t)$ (linia ciągła) oraz $S_1(t)$ (linia przerywana) w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ (próbka K1-c) zmierzone przy długości fali $1,35 \mu\text{m}$. Widoczne dwa maksima wiążą się z fotojonizacją dwóch poziomów energetycznych

Na rysunku 70. przedstawiono także funkcję $S_1(t)$, zdefiniowaną jako iloczyn czasu i pochodnej różnicy pojemności, a nie kwadratu pojemności. Jak wiadomo, gdy koncentracja głębokich poziomów jest mniejsza od koncentracji płytkich domieszek, zależność $C(t)$ jest także funkcją eksponencjalną (patrz wzór (72)) i dla wielu poziomów, które są jonizowane, całkowita zmiana pojemności wyraża się jako suma eksponent. Wstępne wyniki przedstawione na rysunku 70. wskazują jednak, że funkcje $S(t)$ oraz $S_1(t)$ wyglądają podobnie, pomimo dużej koncentracji centrów DX w tym materiale. Dwóm maksimumom funkcji $S(t)$ odpowiadają dwie stałe czasowe. Ich odwrotności to szybkości emisji optycznej z dwóch poziomów energetycznych. Jak wynika z rysunku 70., maksima obydwu funkcji występują przy podobnych częstotliwościach. Można zatem wykluczyć, że obserwowane nieeksponencjalne przebiegi fotopojemności są wynikiem pomiarów przeprowadzanych przy stałym napięciu.

Jeśli chodzi o próbki $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$, to pomiary fotopojemności są bardziej wiarygodne, ponieważ koncentracja centrów DX jest w nich mniejsza niż w próbkach z galem. Pomiary fotoprzewodnictwa wydają się natomiast mniej wiarygodne ze względu na mniejszą barierę na pułapkowanie i skończone pułapkowanie (por. rys. 50.). Zgodność spektralnej zależności przekroju optycznego otrzymanej za pomocą obydwu metod pozwala jednak na założenie, że wpływ pułapkowania nie jest istotny. Warunki eksperymentalne wykluczono zatem jako możliwe źródło obserwowanych przebiegów nieeksponencjalnych.

Ad b) Aby wyjaśnić fakt, że przebiegi składają się z dwóch członów eksponencjalnych, można by założyć, że wiążą się one z fotojonizacją dwóch niezależnych defektów. Wówczas między innymi stosunek amplitud obydwu eksponent powinien zależeć od temperatury i od oświetlenia, ponieważ trudno się spodziewać, aby stan obsadzenia dwóch różnych poziomów zmieniał się w taki sam sposób w funkcji temperatury i strumienia światła. Tymczasem wstępna analiza parametrów opisujących eksponenty, tj. ich amplitud i stałych czasowych, prowadzi do wniosku, że są one ze sobą wzajemnie skorelowane. Jako przykład ilustrujący wspomnianą korelację posłużą pomiary kinetyki pojemności przedstawione na rysunku 65. dla $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$. Wyznaczone wstępnie z tych pomiarów szybkości emisji zależą liniowo od strumienia światła (patrz rys. 66.), co oznacza, że ich stosunek nie zależy od strumienia światła. W tabeli przedstawionej we wstawce rysunku 65. podano stosunek $\tau_2/\tau_1 = e_1^o/e_2^o$. Dla różnych strumieni światła wynosi on około 1/4. Podano również stosunek amplitud obydwu eksponent: $r \approx 2$. Z przedstawionego omówienia wynika, że model fotojonizacji dwóch niezależnych defektów nie nadaje się do opisu obserwowanych nieeksponencjalnych przebiegów fotoprzewodnictwa i fotopojemności.

Ad c) Przyjęcie modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX tłumaczy poprawnie kinetykę fotoprzewodnictwa oraz wyniki pomiarów DLOS w badanych materiałach, a zwłaszcza:

- korelacja między amplitudami eksponent wynika z samego modelu,
- uzyskuje się bardzo dobre dopasowanie równania (20) do obserwowanych zależności czasowych fotoprzewodnictwa i fotopojemności,

➤ parametry dopasowania, tj. szybkości emisji, wyznaczone za pomocą tego modelu nie zależą od intensywności oświetlenia i od temperatury.

Potwierdzają to wyniki przedstawione na rysunku 65. Jeśli podstawić $r = 2$ do wzoru (21), to można obliczyć $e_1^o/e_2^o = 1/4$, w zgodzie z wynikiem, który otrzymano z dopasowania fotopojemności za pomocą modelu dwustopniowej fotopojemności.

9.2.2. Wyznaczenie energii fotojonizacji

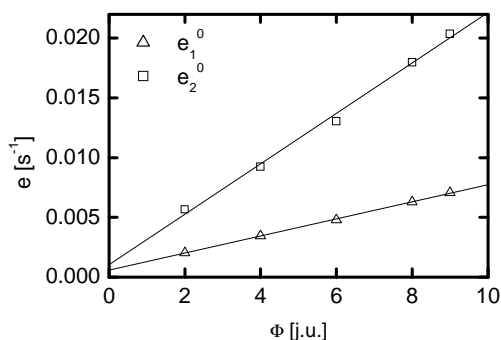
W tym podrozdziale pokazano w jaki sposób wyznaczono energię fotojonizacji centrum DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, przy założeniu, że słuszny jest model dwustopniowej fotojonizacji. Jak wynika z wyników kinetyki fotoefektów, w badanych materiałach centrum DX ma ujemną energię korelacji Hubbarda. Do wyznaczenia zatem energii fotojonizacji stanów jednoelektronowego i stanu podstawowego zastosowano model dwustopniowej fotojonizacji, dany wzorami (15) z rozwiązaniem danym wzorem (20). Z dopasowania tego wzoru do eksperymentalnych przebiegów fotopojemności i fotoprzewodnictwa wyznaczono spektralne zależności szybkości emisji e_1^o i e_2^o , odpowiadające fotojonizacji obydwu stanów centrum DX. Następnie z równania (92) obliczono odpowiednie przekroje σ_1^o i σ_2^o . Energie fotojonizacji obydwu stanów wyznaczano poprzez dopasowanie modelu teoretycznego do eksperymentalnej zależności przekroju optycznego od energii fotonów. Przykładowe wyniki otrzymano w powyższy sposób. Ponieważ w badanych materiałach szybkość emisji e_1^o , określająca fotojonizację stanu jednoelektronowego centrum DX (DX^0), odpowiada dłuższej stałej czasowej, w prezentowanej pracy przyjęto oznaczać tę stałą czasową jako τ_1 . Krótszą stałą czasową przypisano fotojonizacji stanu podstawowego centrum DX (DX^-) – dwuelektronowego – dlatego oznaczono ją jako τ_2 .

Aby można było zastosować model dwustopniowej fotojonizacji opisany równaniami (15), należało sprawdzić, czy szybkość emisji termicznej i szybkość pułapkowania dla obydwu poziomów można pominąć. W celu sprawdzenia tego pierwszego założenia wystarczy obserwacja czasowa przewodnictwa czy pojemności w ciemności po ochłodzeniu próbki. Jeśli nie zmieniają się w czasie, to szybkość emisji termicznej można pominąć. Jak już wcześniej wspomniano, w przypadku pomiarów DLOS można przyjąć założenie, że pułapkowanie nośników jest również pomijalne w równaniach kinetycznych opisujących fotojonizację centrum DX. Jeśli chodzi o pomiar fotoprzewodnictwa, to takie założenie jest uzasadnione w przypadku pomiarów w temperaturze o wiele niższej niż temperatura, w której efekt PPC zanika, albo po zastosowaniu odpowiednio dużego strumienia oświetlenia, tak by proces pułapkowania był znacznie mniej istotny aniżeli emisja optyczna. Ponieważ pomiary kinetyki przewodnictwa przeprowadzono w temperaturze $T = 77$ K, stosowano ten drugi sposób. Aby jednak sprawdzić, czy rzeczywiście proces pułapkowania można pominąć, zawsze zarówno pomiary DLOS, jak i pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa poprzedzane były pomiarami wykonywanymi przy różnym strumieniu oświetlenia.

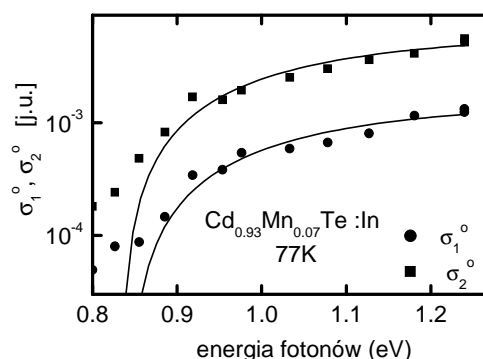
Pomiar kinetyki fotoprzewodnictwa w $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$

Na rysunku 71. przedstawiono zależność szybkości emisji e_1^o i e_2^o w funkcji strumienia fotonów ($\lambda = 1,4 \mu\text{m}$), wyznaczonej z dopasowania wzoru (20) do pomiarów kinetyki fotoprzewodnictwa w $T = 77 \text{ K}$. Liniowa zależność szybkości emisji od strumienia fotonów potwierdza liniowość równań (15). Spektralną zależność optycznego przekroju czynnego, wyznaczoną na podstawie kinetyki fotoprzewodnictwa, przedstawiono na rysunku 72. [137].

Rys. 71. Zależność szybkości emisji e_1^o (powolny proces) i e_2^o (szybki proces) wyznaczonej z pomiarów kinetyki fotoprzewodnictwa w $T = 77 \text{ K}$ dla próbki $\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Te:In}$ przy $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$. Linie ciągłe – proste regresji



Rys. 72. Spektralna zależność optycznego przekroju czynnego σ_1^o i σ_2^o odpowiadających szybkości emisji e_1^o i e_2^o z rys. 59a) [137]

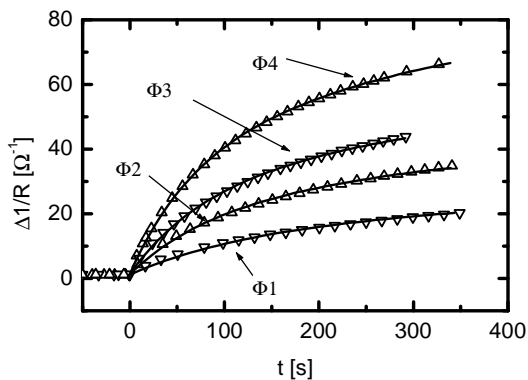


Linie ciągłe na rysunku 72. obliczono według modelu Lucovsky'ego, najczęściej stosowanego do opisu fotojonizacji głębokich poziomów domieszkowych. Z dopasowania wzoru Lucovsky'ego (24) do eksperymentu wyznaczono energię fotojonizacji poziomu o długiej stałej czasowej $E_1^o = 0,84 \text{ eV}$ oraz energię fotojonizacji poziomu o krótkiej stałej czasowej – $E_2^o = 0,83 \text{ eV}$. Jak łatwo zauważyć, w zakresie niewielkich energii zgodność z eksperymentem jest niezadowalająca. Brak zgodności może wynikać z tego, że fotojonizacji centrum DX towarzyszy relaksacja sieci i w związku z tym niezbędne jest uwzględnienie fononów w tym procesie.

Pomiar fotoprzewodnictwa i fotopojemności w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ i $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$

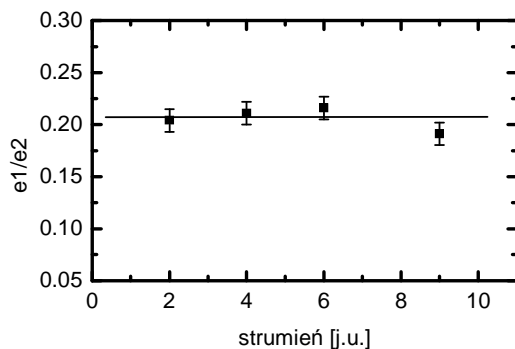
W celu wyznaczenia energii fotojonizacji zastosowano w obydwu przypadkach dopasowanie do spektralnej zależności przekrojów optycznych, modeli teoretycznych Jarosa i Langerera, uwzględniających oddziaływanie z siecią.

Zależność czasową fotoprzewodnictwa w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ przy różnych wartościach strumienia światła ($\lambda = 1,1 \mu\text{m}$) przedstawiono na rysunku 73. Linie ciągłe otrzymano po dopasowaniu wzoru (20) do punktów eksperymentalnych. W wyniku dopasowania wyznaczono szybkości emisji e_1^o i e_2^o . Następnie obliczono stosunek e_1^o/e_2^o przy różnych wartościach strumienia.

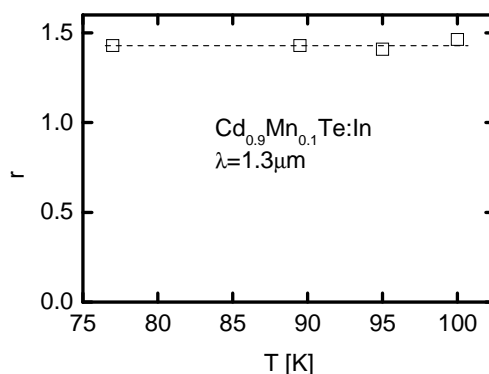


Rys. 73. Kinetyka fotoprzewodnictwa mierzonego przy ustalonej energii fotonów i różnych strumieniach fotonów $\Phi_1 = 2$, $\Phi_2 = 4$, $\Phi_3 = 6$, $\Phi_4 = 9$ (gdzie Φ jest w jednostkach umownych) w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$. Linie ciągłe stanowią najlepsze dopasowanie równania (20) do danych eksperymentalnych [135]

Na rysunku 74. przedstawiono zależność $e_1^o/e_2^o = f(\Phi)$. Jak wynika z rysunku, stosunek szybkości emisji nie zależy od strumienia, co potwierdza założenie, że równania kinetyczne (15) opisujące fotojonizację centrum DX są równaniami liniowymi. W celu dodatkowej weryfikacji tego założenia wykonano jeszcze pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa w funkcji temperatury przy tym samym strumieniu fotonów o długości fali $1,3 \mu\text{m}$. Na rysunku 75. przedstawiono zależność czynnika r (wzór (21)) obliczonego za pomocą tych pomiarów, w funkcji temperatury. Jak widać, nie zależy on od temperatury.

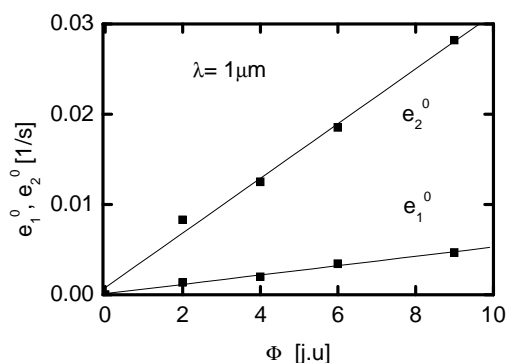


Rys. 74. Zależność stosunku szybkości emisji e_1^o/e_2^o od strumienia światła wyznaczona z dopasowania równania (20) do eksperymentu przedstawionego na rys. 73. [135]



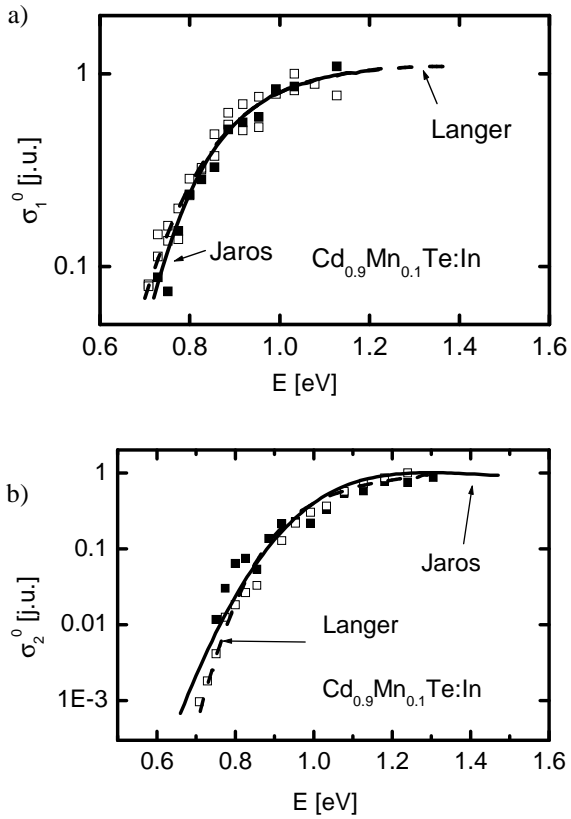
Rys. 75. Zależność stosunku amplitud eksponent r od temperatury w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ zmierzona przy $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$

Na rysunku 76. przedstawiono zależność szybkości emisji e_1^o i e_2^o od strumienia światła w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ wyznaczoną z pomiarów fotopojemności. Jak wynika z rysunku, zależność ta jest liniowa, zatem i w tym przypadku założenie o liniowości równania (15) jest spełnione.



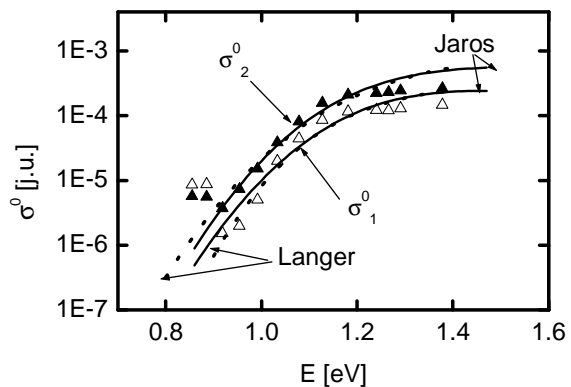
Rys. 76. Zależność szybkości emisji e_1^o i e_2^o od strumienia światła wyznaczona z dopasowania równania (20) do pomiarów fotopojemności w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$

Na rysunkach 77a) i 77b) przedstawiono spektralną zależność przekroju optycznego odpowiadającego „dłuższej” i „krótszej” stałej czasowej w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$. Dane eksperymentalne na tych wykresach zostały znormalizowane dla tej samej długości fali, tak aby wyniki z przewodnictwa i pojemności można było przedstawić na jednym wykresie.



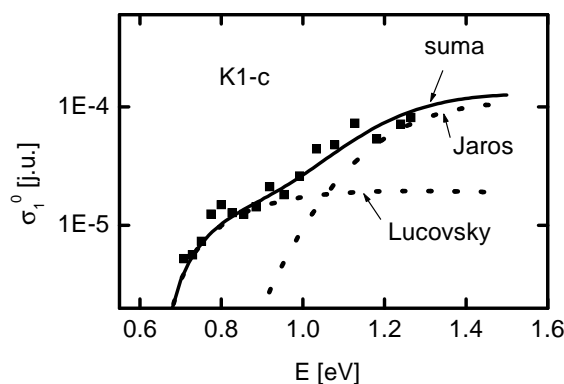
Rys. 77. Spektralna zależność przekroju optycznego odpowiadającego stałej czasowej „dłuższej” (a), „krótszej” (b) [135]. Kwadraty pełne – z pomiarów fotopojemności, kwadraty puste – z pomiarów fotoprzewodnictwa. Linia przerywana – dopasowanie wg modelu Langer’a, linia ciągła – dopasowanie wg wzoru Jarosa. Parametry dopasowania podano w tabeli 10.

Na rysunkach 78., 79. oraz 80. przedstawiono z kolei przekroje optyczne otrzymane z pomiarów fotoprzewodnictwa i z pomiarów DLOS w $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$. Linie ciągłe na tych rysunkach otrzymano z dopasowania modelu Jarosa (wzór (39)) do wyników eksperymentalnych.

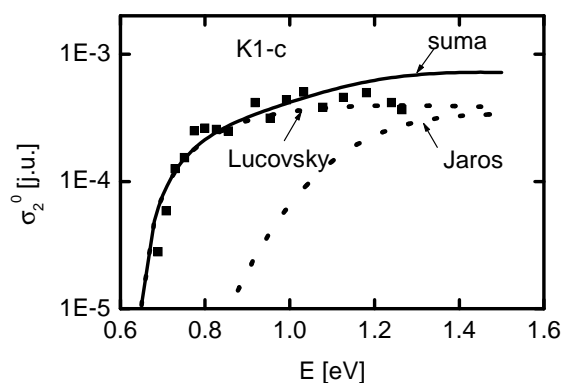


Rys. 78. Spektralna zależność przekroju optycznego odpowiadającego obydwu stałym czasowym w $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$. Przekrój czynny wyznaczono z pomiarów kinetyki fotoprzewodnictwa w $T = 77$ K z dopasowania wzoru (20) do eksperymentu [136]. Linia przerywana – dopasowanie wg modelu Langer’a, linia ciągła – dopasowanie wg wzoru Jarosa

Rys. 79. Przekrój optyczny odpowiadający stałej czasowej τ_1 wyznaczony z pomiarów DLOS w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$. Linie przerywane – dopasowanie wg modelu Jarosa i Lucovsky’ego, linia ciągła – suma linii przerywanych



Rys. 80. Przekrój optyczny odpowiadający stałej czasowej τ_2 wyznaczony z pomiarów DLOS w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$. Linie przerywane – dopasowanie wg modelu Jarosa i Lucovsky’ego, linia ciągła – suma linii przerywanych



W tabeli 10. podano wartości parametrów, które obliczono na podstawie podanych wcześniej wzorów i danych literaturowych, a także wartości parametrów dopasowania. Przyjęto, że gęstość stanów jest proporcjonalna do $E^{1/2}$. Ponadto założono, że wartość stałej sieci $a = 6,48 \text{ \AA}$ i obliczono $E_F = 9 \text{ eV}$ oraz przyjęto odpowiednią wartość przerwy wzbronionej E_g [91]. Parametrami dopasowania są energia fononów, energia wiązania, energia fotojonizacji (przesunięcie Francka–Conдона) oraz typ stanów. W pracy [94] sugerowano, że centrum DX oddziałuje z siecią poprzez fonony poprzeczne akustyczne (TA). Energie fononów podłużnych optycznych (LO) oraz poprzecznych akustycznych (TA) są równe dla CdTe odpowiednio $0,021 \text{ eV}$ i $0,005 \text{ eV}$ [91]. Jak wynika z tabeli, dobre dopasowanie uzyskano dla fononów TA . W tabeli nie podano typu stanów, ponieważ nie stwierdzono znaczącego wpływu wyboru typu na pozostałe parametry dopasowania. I tak, na przykład energia fotojonizacji waha się o nie więcej niż $0,01 \text{ eV}$ dla różnych typów stanów. Przesunięcia Francka–Conдона centrum DX w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$, odpowiadające stałym czasowym dłuższej i krótszej, są równe $0,64 \text{ eV}$ i $0,89 \text{ eV}$. Energia wiązania $E_H = 0,12 \text{ eV}$ jest bliska energii otrzymanej innymi metodami (por. tabela 9.).

W przypadku $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ za pomocą pomiarów fotoprzewodnictwa udało się zmierzyć tylko wysokoenergetyczną część spektrum. Pomiar DLOS umożliwił obserwację w szerszym zakresie spektralnym. Na rysunkach 79. i 80. pokazano przekroje optyczne odpowiadające stałym czasowym τ_1 i τ_2 otrzymane z pomiarów DLOS. Jeśli idzie o część niskoenergetyczną, to dość znaczne zwiększenie wartości obydwu przekrojów powyżej 0,7 eV sugeruje zastosowanie modelu Lucovsky'ego – wzór (24). W zakresie wyższych energii wzrost przekroju jest znacznie mniejszy i łagodniejszy, dlatego dla tej części spektrum zastosowano wzór Jarosa (39). Parametry dopasowania dla krzywych obliczonych za pomocą wzorów (24) i (39) dobierano w ten sposób, aby uzyskać najlepsze dopasowanie sumy tych krzywych (krzywa ciągła) do punktów eksperymentalnych. Parametry dopasowania dla krzywych z rysunków 79. i 80. zebrano w tabeli 10.

Tabela 10

Materiał	E_F	E_g	E_A	E_{ph}	τ	E_H	d_{FC}	E^o
	eV					eV		
$\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$	9	1,6	5,2	0,005	τ_1	0,12	0,64	0,76
					τ_2	0,12	0,89	0,91
$\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ z fotoprzewodn.	9	1,5	4	0,005	τ_1	0,18	1,02	1,20
					τ_2	0,25	0,88	1,13
$\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ DLOS – większe $h\nu$	9	1,5	5	0,005	τ_1	0,04	1,03	1,17
	9	1,5	5	0,005	τ_2	0,10	0,90	1,00
$\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ DLOS – mniejsze $h\nu$	9	1,5	5	0,005	τ_1	–	–	0,64
	9	1,5	5	0,005	τ_2	–	–	0,64
$\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ (wzór Langerera)	parametr poszerzenia				E_b^1	0,13	E_b^2	0,09
	energia fotojonizacji				E_1^o	0,77	E_2^o	0,85
$\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ z fotoprzewodn. (wzór Langerera)	parametr poszerzenia				E_b^1	0,11	E_b^2	0,17
	energia fotojonizacji				E_1^o	1,04	E_2^o	1,13

Jak wynika z danych zebranych w tabeli 10., zgodność energii fotojonizacji poziomów odpowiedzialnych za wysokoenergetyczną część widma wyznaczonych obydwoma metodami jest zadowalająca. Przesunięcie Francka–Condon dla części wysokoenergetycznej jest znacznie większe niż w materiale domieszkowanym indem.

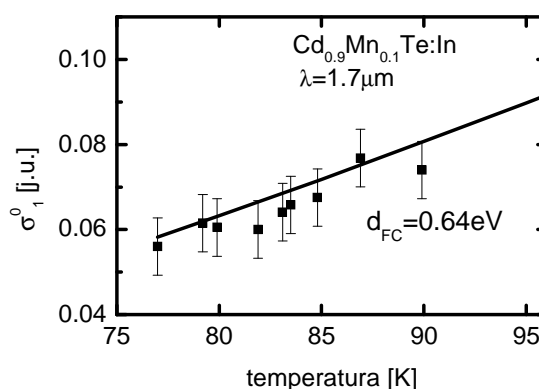
Na rysunkach 77a i 77b linie przerywane uzyskano z dopasowania modelu Langerera do eksperymentalnego przekroju optycznego σ_1^o i σ_2^o . Wartość energii fotojonizacji i parametr poszerzenia, opisujące przejście ze stanu podstawowego do stanu neutralnego (σ_2^o) otrzymano na podstawie wzorów (42) i (24). Przejście ze stanu neutralnego do stanu końcowego (σ_1^o) opisano za pomocą wzorów (42) i (44). W ten

sposób otrzymano następujące parametry: $E_1^o = 0,77$ eV i $E_2^o = 0,85$ eV oraz $E_b^1 = 0,13$ eV i $E_b^2 = 0,09$ eV. Po porównaniu tych wartości energii fotojonizacji z otrzymanymi z dopasowania według wzoru Jarosa (tabela 10.) łatwo zauważyć, że zbieżność wyników jest satysfakcjonująca.

Linie przerywane na rysunku 78. też obliczono na podstawie wzoru Langera. W tabeli 10. podano wyznaczone z tego dopasowania wartości energii fotojonizacji oraz parametrów poszerzenia. Zgodność energii fotojonizacji otrzymanej z tego dopasowania i z dopasowania Jarosa jest zadowalająca.

Potwierdzenie, że zastosowany model LLR jest odpowiednim modelem, można otrzymać przez zbadanie temperaturowej zależności przekroju optycznego i porównanie jej z zależnością teoretyczną. W tym celu należy wykonać pomiary dla energii fotonów z zakresu niskoenergetycznego spektrum, w którym o przekroju decyduje część związana z oddziaływaniem elektron–fonon [100, 160]. Takie pomiary (DLOS) wykonano dla próbki $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$ przy energii fotonów równej 0,73 eV. Ponieważ przy tej energii fotonów człon eksponencjalny związany z przejściem e_1^o jest dominujący dla tej próbki [133], wyznaczono tylko zależność temperaturową dla przekroju optycznego σ_1^o . Otrzymany rezultat przedstawiono na rysunku 81. Uwzględniono na nim błąd pomiaru, wynikający z rozrzutu pomiarów stałej czasowej zmiany pojemności po oświetleniu złącza. Linię ciągłą obliczono za pomocą wzoru (39). Parametry dopasowania są takie same jak w przypadku krzywej będącej najlepszym dopasowaniem wzoru (39), przedstawionej na rysunku 77a (patrz tabela 10., pierwszy wiersz). Podczas obliczania tej zależności założono, że w rozpatrywanym zakresie temperatur elektronowa gęstość stanów i energia fotojonizacji się nie zmieniają.

Rys. 81. Temperaturowa zależność σ_1^o mierzona przy $1,7 \mu\text{m}$ (0,73 eV). Linia ciągła – krzywa obliczona z równania (39). Parametry dopasowania są takie same jak te dla krzywej stanowiącej najlepsze dopasowanie wzoru (39) do zależności spektralnej σ_1^o , przedstawionej na rys. 77a

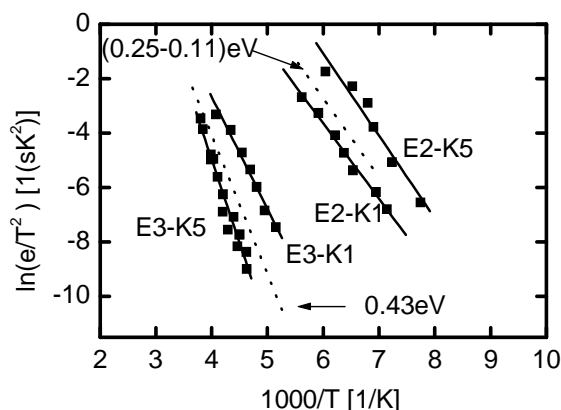


Jak wynika z rysunku 81., zgodność modelu z teorią jest zadowalająca.

10. Podsumowanie właściwości centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Przedstawione w poprzednich rozdziałach metody pomiarowe służące do badania głębokich poziomów domieszkowych w materiałach półprzewodnikowych zastosowano do zbadania właściwości poziomów pułpkowych związanych z centrami DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem, indem oraz glinem. W wyniku badań metodą DLTS określono podstawowe parametry charakteryzujące głębokie poziomy występujące w tych materiałach. Ustalono także, które z występujących pułapek charakteryzują się przekrojem czynnym aktywowanym termicznie i wyznaczono wysokość bariery energetycznej dla tego procesu pułpkowania.

W przypadku materiału domieszkowanego galem badano dwa typy próbek o zawartości molowej manganu równej 1% i 5%. Na rysunku 82. przedstawiono wykresy Arrheniusa pułapek, które charakteryzują się termicznie aktywowanym przekrojem czynnym. Te dla próbek z 1% zawartością manganu oznaczono jako K1, te zaś dla próbek z 5% zawartością manganu – jako K5. Linie ciągłe to proste regresji. Środkowe linie przerywane są wykresami Arrheniusa, jakie otrzymali autorzy pracy [159] dla materiału z 3% zawartością manganu. Zestaw trzech wykresów Arrheniusa po prawej stronie rysunku 82. stanowią trzy poziomy, które mają przekrój czynny aktywowany termicznie.

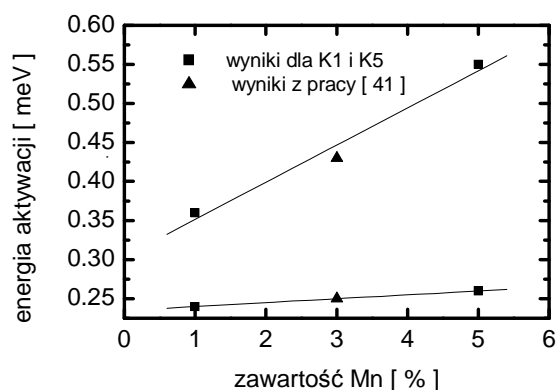


Rys. 82. Wykresy Arrheniusa otrzymane metodą DLTS wybranych pułapek w próbkach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z 1% (K1), 5% (K5) i 3% (linie przerywane – z pracy [159]) zawartością manganu. Wybrano wykresy odpowiadające tym pułapkom, które charakteryzują się termicznie aktywowanym przekrojem czynnym. Są to trzy wykresy po prawej stronie oraz wykres odpowiadający pułapce E3 w próbce K5

W tabeli 9. zebrano wartości energii E_{Arrh} oraz wysokości barier na pułapkowanie E_B odpowiadające tym poziomom. Dwie rodziny wykresów Arrheniusa o tak zbliżonych właściwościach sugerują to samo źródło pochodzenia defektów. W materiale z 5% zawartością manganu dodatkowo barierę na pułapkowanie ma przekrój czynny związany z poziomem $E3$. Nie obserwuje się takiej bariery dla poziomów $E3$ w K1 ani poziomu 0,43 eV w próbce z 3% zawartością manganu [159], które wraz z wykresem dla $E3$ w K5 stanowią drugą rodzinę wykresów na rysunku 82.

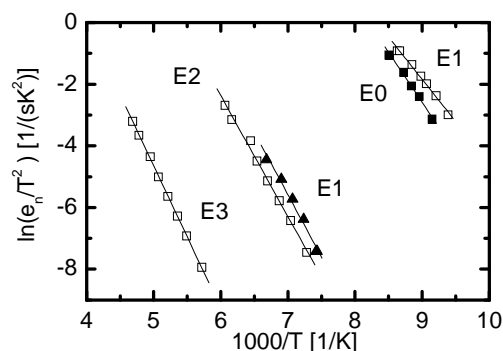
Na rysunku 83. pokazano zależność energii aktywacji E_{Arrh} odpowiadającym dwóm rodzinom wykresów Arrheniusa z rysunku 82. w funkcji składu molowego zawartości manganu. Z przedstawionych zależności wynika, że energie aktywacji są liniową funkcją składu. Między wynikami dla próbek K1 i K5 oraz dla próbki z 3% zawartością manganu jest jednak różnica jakościowa. Według autorów pracy [159] poziom, który ma termicznie aktywowany przekrój czynny, ma charakter donoropodobny, a poziomy $E2$ w K1 i K5 są poziomami akceptoropodobnymi [169, 170, 172].

Rys. 83. Zależność energii aktywacji E_{Arrh} odpowiadających dwóm rodzinom wykresów Arrheniusa przedstawionym na rys. 82 w funkcji składu molowego zawartości manganu



Na rysunku 84. przedstawiono wykresy Arrheniusa pułapek związanych z defektami metastabilnymi w $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$. W niektórych próbkach, np. w $Cd_{0,93}Mn_{0,07}Te:In$, poziomy $E1$ i $E3$ charakteryzowały się termicznie aktywowanymi przekrojami czynnymi, w innych – tylko poziom $E2$. Podobnie jak w próbkach domieszkowanych manganem, szybkość emisji z pułapek, które mają przekrój czynny aktywowany termicznie, nie zależy od wielkości pola elektrycznego, co świadczy o ich akceptoropodobnym charakterze. Jak wynika z wykresów Arrheniusa, także w tym materiale istnieją co najmniej dwie grupy poziomów, które mogą być związane z centrami DX.

Rys. 84. Wykresy Arrheniusa pułapek, które mają termicznie aktywowany przekrój czynny w materiale domieszkowanym indem: puste kwadraty – $E1$, $E2$ i $E3$ w $Cd_{0,93}Mn_{0,07}Te$, pełne kwadraty – $E0$ w $Cd_{0,91}Mn_{0,09}Te$, trójkąty – $E1$ w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$



Na podstawie tabeli 9. sporządzono diagram, który przedstawiono na rysunku 85. Na diagramie oś pionową stanowi energia, na osi poziomej natomiast podano skład molowy zawartości manganu w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Zero energii przyjęto na krawędzi pasma przewodnictwa w CdTe. Linie czarne przedstawiają zmianę: górna – energii dna pasma przewodnictwa, a dolna – energii wierzchołka pasma walencyjnego w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w funkcji zawartości molowej manganu w tym stopie. Korzystano przy tym z faktu, że różnica położenia między wierzchołkami pasma walencyjnego w CdTe i MnTe wynosi 0,46 eV [43, 184] i że ta różnica zmienia się liniowo wraz ze składem x oraz z zależności wynikającej ze wzoru (5)

$$E_c(x) = 1,05*x \text{ [eV]} \quad (132)$$

gdzie E_c jest energią dna pasma przewodnictwa.

Na diagramie zaznaczono energie stanu podstawowego centrum DX w CdTe domieszkowanym glinem, indem lub galem równe – odpowiednio – 0,42 eV, 0,04 eV oraz -0,09 eV [130]. Linie poziome, odpowiadające tym wartościom energii, symbolizują położenie tego głębokiego poziomu w stopie $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ przy założeniu, że nie zależy ono od zawartości manganu. Założenie to jest zgodne z modelem Zungera [196], zgodnie z którym głębokie poziomy domieszkowe nie podążają za odpowiednimi pasmami (należy zaznaczyć, że według Nauki [121] założenie to nie jest prawdziwe). Na diagramie przedstawiono wyniki prezentowane w niniejszej pracy oraz wyniki uzyskane przez innych autorów.

Rys. 85. Diagram: linie czarne: górna – krawędź pasma przewodnictwa, dolna – krawędź pasma walencyjnego; linie: zielona, niebieska i czerwona – energie stanu podstawowego centrum DX odpowiednio dla glinu, indu i galu w CdTe [130]; pełne kwadraty – energie wiązania centrum DX i puste kwadraty – bariery na pułapkowanie: czerwone w materiale domieszkowanym galem, niebieskie – w materiale domieszkowanym indem, czarne kwadraty – z pracy [159], krzyżyki – [176]

Wydaje się, że energia wiązania centrum DX nie zależy od zawartości molowej manganu w $Cd_{1-x}Mn_xTe$ zarówno dla materiału domieszkowanego indem, jak i galem: punkty eksperymentalne w jednym i drugim przypadku układają się wzdłuż linii odpowiadającym obydwu poziomom. W przypadku natomiast bariery na pułapkowanie pozostaje ona w stałej odległości od krawędzi pasma przewodnictwa. Jej wartość jest większa dla materiału domieszkowanego galem. Potwierdzają to wyniki pomiarów fotopojemności i fotoprzewodnictwa w funkcji temperatury: spadek sygnału związany z pokonaniem bariery na pułapkowanie następuje dla materiału domieszkowanego indem w niższej temperaturze niż dla materiału domieszkowanego galem (patrz rys. 25. i 26.). Potwierdzają to także wartości barier na pułapkowanie, otrzymane z pomiarów zaniku tych fotoefektów (tab. 9.).

W materiale domieszkowanym glinem niemożliwe jest zaobserwowanie centrum DX dla składu 20% Mn. Wymagana jest większa zawartość molowa manganu, około 40% [138, 166].

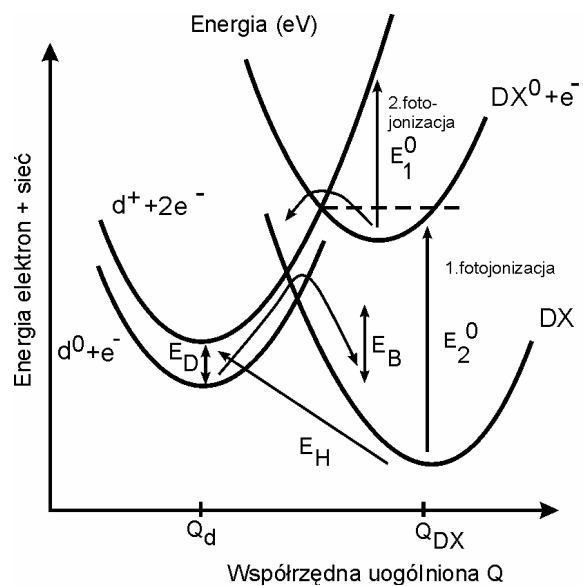
We wszystkich próbkach domieszkowanych galem lub indem, niezależnie od rodzaju domieszki, koncentracja poziomów, które mają termicznie aktywowany przekrój czynny, jest największa. Jest to zgodne z sugestią dotyczącą ich pochodzenia, według której są one atomami domieszki w innej konfiguracji w sieci krystalicznej aniżeli konfiguracja odpowiadająca płytce domieszce. W tabeli 3. zebrano wartości koncentracji centrów DX w stosunku do koncentracji płytkich donorów otrzymane z pomiarów $C-V$ oraz z pomiarów wielkości sygnału DLTS. Z porównania koncentracji pułapek, dla których obserwowano termicznie aktywowany przekrój czynny z koncentracją innych pułapek wynika, że jest ona największa we wszystkich próbkach. Z reguły jest większa od koncentracji pozostałych pułapek o około $0,5 \div 1$ rząd wielkości. Największa koncentracja występuje w próbkach domieszkowanych galem.

W przypadku materiału domieszkowanego galem i indem w niskich temperaturach (poniżej około 150 K) stwierdzono trwałe fotoefekty, takie jak efekt trwałego fotoprzewodnictwa i trwałej fotopojemności oraz trwały zanik absorpcji w zakresie energii fotonów mniejszej od przerwy wzbronionej. Zarówno w materiale domieszkowanym indem, jak i galem zaobserwowano dwueksponencjalne przebiegi narostu fotoprzewodnictwa i fotopojemności. Wzajemna korelacja amplitud tych eksponent i stałych czasowych wskazuje na to, że wiążą się one z procesem dwustopniowej fotojonizacji tego samego defektu – centrum DX. Analiza tych przebiegów umożliwiła wyznaczenie spektralnej zależności przekrojów optycznych i w następstwie wyznaczenie odpowiednich energii fotojonizacji każdego etapu fotojonizacji. Ponadto na podstawie tej analizy stwierdzono, że centrum DX ma ujemną energię korelacji Hubbarda i że najpierw następuje proces fotojonizacji dwuelektronowego stanu podstawowego, a następnie fotojonizacja stanu pośredniego, neutralnego. W tabeli 10. zebrano energie fotojonizacji wyznaczone na drodze dopasowania tych procesów fotojonizacji do przebiegów eksperymentalnych. Z porównania tych energii fotojonizacji z energią wiązania centrów DX wynika bardzo silne sprzężenie defektów z siecią krystaliczną. Wartości energii na fotojonizację obydwu stanów – podstawowego i pośredniego – są

dużo większe od energii wiązania centrum DX; przesunięcie Francka–Condon jest więc bardzo duże. Jak z tego wynika, obydwo etapom fotojonizacji towarzyszy silna relaksacja sieciowa.

10.1. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny

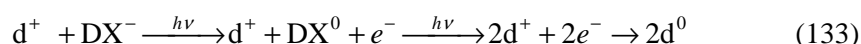
Na podstawie przedstawionych wyników zaproponowano diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla badanych materiałów w postaci przedstawionej na rysunku 86. [135].



Rys. 86. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ [135]

Diagram ten ilustruje możliwe procesy związane ze zmianą stanu ładunkowego centrum DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ przy założeniu, że jest to centrum z ujemną energią korelacji Hubbarda. Parabole na rysunku 86. reprezentują różne stany ładunkowe centrum DX. Stan podstawowy centrum (gdy atom In jest w pozycji międzywęzłowej), zajęty przez dwa elektrony (DX^-), reprezentuje dolna parabola. Pośredni stan metastabilny DX^0 , zajęty przez jeden elektron plus jeden elektron w paśmie przewodnictwa, przedstawia parabola środkowa. Niższa parabola po lewej stronie symbolizuje również metastabilny płytki stan neutralny d^0 (gdy atom In jest w pozycji podstawieniowej) z jednym elektronem w paśmie przewodnictwa. Wyższa parabola reprezentuje stan zjonizowany d^+ z dwoma elektronami w paśmie przewodnictwa. E_H oznacza energię wiązania stanu podstawowego DX^- , E_B – barierę na pułapkowanie, $E_{\text{Arrh}} = E_H + E_B$ zaś energię termiczną przejścia ze stanu podstawowego do stanu d^+ , czyli tę, którą obser-

wuje się w pomiarach DLTS. Przejścia optyczne na diagramie są oznaczone liniami pionowymi. Fotojonizacja centrum DX przebiega dwustopniowo. Elektron przechodzi ze stanu podstawowego do stanu pośredniego i ten proces wymaga energii E_2^o , następnie elektron przechodzi z tego stanu do stanu d^+ . To przejście wymaga energii optycznej E_1^o . W niskiej temperaturze centrum DX w stanie d^+ natychmiast łąpie elektron i przechodzi w pozycję podstawieniową, tworząc płytki donora d^0 . Proces fotojonizacji można zatem opisać wzorem



Jest to równanie, które określa przejście ze stanu stabilnego DX^- do stanu metastabilnego d^0 . Stan metastabilny jest oddzielony od stanu podstawowego DX^- barierą energetyczną E_B , która nie pozwala na powrót elektronu do stanu podstawowego. Obecność tej bariery jest odpowiedzialna za efekt PPC.

W przypadku $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ energia fotojonizacji stanu podstawowego jest mniejsza od energii fotojonizacji stanu pośredniego $E_2^o < E_1^o$ (tab. 10.), diagram konfiguracyjno-koordynacyjny, który przedstawiać będzie procesy fotojonizacji centrum DX w tym materiale, powinien to ilustrować. Będzie on zatem nieco inny od przedstawionego na rysunku 86.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiaru energii fotojonizacji tylko dla jednego składu molowego manganu. W tabeli 11. zebrano wyniki otrzymane zarówno dla tego materiału, jak i dla materiału badanego przez autorów prac [160, 163]. W tabeli 11. podano energie fotojonizacji oraz energie poszerzenia termicznego, które otrzymano w wyniku dopasowania modelu Langer'a do eksperymentu. Jak wynika z tabeli, zgodność wyników jest bardzo dobra. Duże energie poszerzenia świadczą o licznych udziale fononów w procesie fotojonizacji. W tabeli nie uwzględniono jeszcze jednej danej dotyczącej energii fotojonizacji $CdTe:Ga$, równej 1,03 eV, która została wyznaczona z dopasowania modelu Lucovsky'ego do pomiarów optycznego przekroju czynnego zmierzonego w 84 K [112]. W tej pracy nie ma mowy o dwustopniowej fotojonizacji.

Tabela 11. Energie fotojonizacji oraz energie poszerzenia termicznego otrzymane z dopasowania modelu Langer'a do eksperymentalnego przekroju optycznego w $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$

Materiał	$Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ 77 K		$Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ 9 K [163]	$Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te:Ga$ 40 K [160]	$Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te:Ga$ 58 K [160]
E_1^o	1,04	1,17	1,09	1,09	1,1
E_{b1}	0,11	–	0,05	0,063	0,1
E_2^o	1,13	1,00	1,1	0,98	1,05
E_{b2}	0,17	–	0,12	0,05	0,098
	fotoprzew.	DLOS	fotoprzewodnictwo		

W odniesieniu do wyników pomiarów właściwości centrów DX w materiale domieszkowanym indem wydaje się raczej pewne, że przedstawiony model centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, dobrze wyjaśnia wyniki eksperymentalne. Dane dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ natomiast dotyczą w zasadzie tylko jednego składu molowego, dlatego też wymagają jeszcze weryfikacji.

Model z ujemną energią korelacji Hubbarda dla materiału domieszkowanego indem został potwierdzony eksperymentalnie [87, 135–137]. Dla materiału domieszkowanego galem natomiast doniesienia na temat energii korelacji Hubbarda są sprzeczne. I tak, według [160] obowiązuje model z $U_{\text{eff}} < 0$, a według [87, 160] – słuszny jest raczej model z $U_{\text{eff}} > 0$. Najbardziej jednoznacznym eksperymentem rozstrzygającym, który model należy wybrać, jest eksperyment, w którym bada się właściwości związane ze spinem. Dla modelu o $U_{\text{eff}} < 0$ centrum DX w stanie podstawowym ma dwa elektrony o przeciwnych spinach, a więc nie powinien mieć właściwości magnetycznych. Po oświetleniu natomiast, gdy centrum DX jest w stanie metastabilnym d^0 , obsadzonym przez jeden elektron, materiał powinien wykazywać właściwości magnetyczne. Jeśli zatem model $U_{\text{eff}} < 0$ jest słuszny, to po oświetleniu próbki powinno się obserwować sygnał ESR (lub ODMR) czy też wzrost magnetyzacji. Rzeczywiście, trwały sygnał ESR zaobserwowano po oświetleniu próbek $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ w niskiej temperaturze [187].

Słuszność modelu z ujemną energią Hubbarda potwierdzili również autorzy pracy [186], stwierdzając trwały wzrost magnetyzacji indukowany światłem, związany z tworzeniem się polaronów magnetycznych na płytkich donorach. Po oświetleniu próbek $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ w niskiej temperaturze następuje transformacja centrum DX ze stanu podstawowego w płytce stan metastabilny. Koncentracja więc płytkich donorów rośnie. W rezultacie zwiększa się również liczba związanych polaronów magnetycznych; w wyniku tego następuje wzrost magnetyzacji. Należy zauważyć, że ani stan DX^- (który ma dwa elektrony o przeciwnych spinach), ani zjonizowany stan d^+ (który nie ma elektronów) nie mogą tworzyć polaronów. Dopiero po oświetleniu polarony są tworzone na metastabilnych donorach d^0 , które mają jeden elektron.

Eksperymentem, który pozwala pośrednio stwierdzić, jaka liczba nośników bierze udział w fototransformacji, jest badanie wydajności dyfrakcyjnej siatek holograficznych realizowanych na materiałach, w których występują centra DX. Wydajność ta jest proporcjonalna do kwadratu zmiany współczynnika załamania wyindukowanej światłem, a zatem i do kwadratu koncentracji płytkich donorów [81]. W stanie równowagi termodynamicznej (tzn. powyżej temperatury, w której występuje metastabilność) proces generacji, zależny od natężenia światła, jest równoważony przez proces rekombinacji, który z kolei jest proporcjonalny do iloczynu cN^k , gdzie k – liczba elektronów powracających do stanu podstawowego z N stanów obsadzonych elektronami w wyniku oświetlenia. W przypadku zatem centrum jednoelektronowego ($k = 1$) wydajność dyfrakcji powinna być kwadratową funkcją natężenia światła. Natomiast dla centrum dwuelektronowego ($k = 2$) zależność wydajności dyfrakcji od natężenia światła powinna być liniowa. Eksperymenty pokazują, że dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ zależność

ta jest liniowa, a dla $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ – kwadratowa [87, 98]. Te wyniki potwierdzają słuszność modelu o $U_{\text{eff}} < 0$ dla pierwszego oraz słuszność modelu o $U_{\text{eff}} > 0$ dla drugiego materiału.

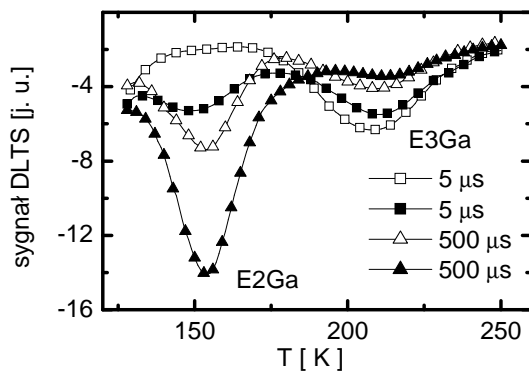
10.2. Czy można zaobserwować stan metastabilny centrum DX?

Model centrum DX, które ma dwa stany zlokalizowane, powinien prowadzić nie tylko do dwustopniowej fotojonizacji, ale również do nieeksponencjalnych sygnałów DLTS, a zatem do poszerzenia piku DLTS, oprócz poszerzenia spodziewanego dla kryształów mieszanych w związku z fluktuacjami składu. Jak pokazano w pracy [33], w przypadku centrum DX o ujemnej energii Hubbarda w zwykłych pomiarach DLTS można zobaczyć tylko stan podstawowy centrum DX. Po podświetleniu jednak próbki w niskiej temperaturze możliwe powinno być zaobserwowanie stanu metastabilnego centrum DX, zarówno w pomiarach TSCAP, jak i DLTS. Stany metastabilne centrum DX obserwowano w postaci dodatkowego piku DLTS po podświetleniu próbek w niskiej temperaturze, poniżej temperatur, w których efekt PPC zanika, m.in. w $Al_xGa_{1-x}As:Si$ lub Te [39, 68, 69, 157, 158] oraz w $Si:B$ [54].

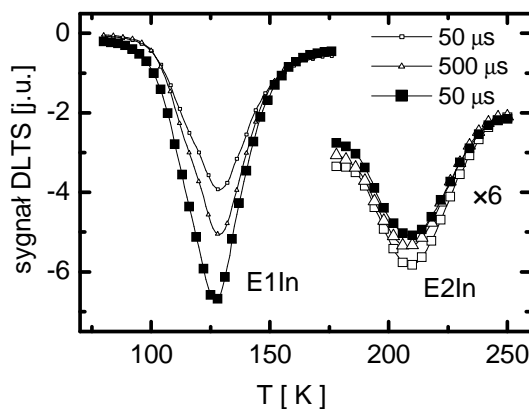
Rozważmy pomiary TSCAP próbki K1, przedstawione na rysunkach 24. i 25. Pułapka, o której była mowa przy okazji interpretacji obydwu wykresów, to centrum DX. Przeanalizujmy te wykresy jeszcze raz, biorąc pod uwagę to założenie. Po pierwsze możemy stwierdzić, że zwiększenie pojemności na krzywej (2) w $T \approx 100$ K wiąże się z emisją termiczną elektronów z poziomu podstawowego centrum DX^- . Zmniejszenie pojemności, obserwowane na obydwu krzywych (3) na rys. 24.–25. w niskiej temperaturze (około 110 K) jest związane z pułapkowaniem elektronów przez centra DX, które mają przekrój czynny aktywowany termicznie. Obserwowany w najniższych temperaturach wzrost pojemności (jak przedstawiony na rys. 25.) występuje tylko w przypadku niektórych z badanych próbek. Wzrost ten wiąże się z emisją elektronów, lecz tym razem z poziomu metastabilnego centrum DX^0 , ponieważ po oświetleniu próbki w niskiej temperaturze poziom podstawowy centrum DX^- uległ już fotojonizacji, a temperatura jest jeszcze za niska, aby mógł złapać elektrony. Taka zależność pojemności od temperatury potwierdza hipotezę, że stan DX^0 nie jest tylko stanem wzbudzonym centrum DX, ale że jest to również stan silnie sprzężony z siecią, podobnie jak stan DX^- . Energia aktywacji termicznej tego poziomu może być mniejsza od energii aktywacji dla poziomu podstawowego centrum DX i wówczas obserwuje się zwiększenie pojemności w temperaturze niższej niż wzrost związany z emisją termiczną z poziomu DX^- . Jeśli energia aktywacji jest odpowiednio mała, tak że emisja termiczna występuje już w niższej temperaturze, to krzywa (3) wygląda tak jak na rysunku 24. Jeśli przyjąć, że taka interpretacja wyników TSCAP jest właściwa, to powinniśmy się spodziewać, że po podświetleniu próbki w niskiej temperaturze będziemy również obserwować dodatkowy pik DLTS związany ze stanem metastabil-

nym DX^0 w pobliżu temperatur, w których obserwuje się wzrost sygnału TSCAP (ok. 90 K na rys. 25.).

Na rysunkach 87. i 88. przedstawiono pomiary sygnału DLTS próbek $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ oraz dla $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$, wykonane przed i po uprzednim ich oświetleniu [139]. W celu porównania pokazano, jak wyglądają te sygnały przy krótkich i długich impulsach zapełniających. W przypadku obydwu typów próbek efekt związany z podświetleniem jest taki sam jak efekt związany ze wzrostem czasu trwania impulsu zapełniającego: amplituda sygnału się zwiększa, ale nie pojawia się żaden dodatkowy pik. Jednocześnie maleje amplituda pików sąsiadujących od strony wyższych temperatur.



Rys. 87. Zależność sygnału DLTS od szerokości impulsu zapełniającego zmierzona w ciemności (puste kwadraty i trójkąty) i po uprzednim oświetleniu w azocie (pełne kwadraty i trójkąty) próbki $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ [139]



Rys. 88. Zależność sygnału DLTS od szerokości impulsu zapełniającego zmierzona w ciemności (puste kwadraty i trójkąty) i po uprzednim oświetleniu w azocie (pełne kwadraty i trójkąty) próbki $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ [139]

Wpływ czasu zapełniania na zwiększenie sygnału DLTS łatwo zinterpretować. Zwykle pomiary DLTS odbywają się podczas ogrzewania próbki. Podczas jej chłodzenia złącze jest w takich samych warunkach polaryzacji jak podczas grzania. Tylko niewielka zatem część pułapek jest zapełniona elektronami. Podczas pomiaru DLTS temperatura próbki rośnie. Jeśli impuls zapełniający ma dostateczną szerokość, to kolejne impulsy mogą spowodować ich zapełnienie i możliwa jest emisja termiczna

z tych poziomów. Można obliczyć czas trwania impulsu t_p niezbędny do zapełnienia tych stanów przy założeniu, że przekrój czynny jest termicznie aktywowany. Na podstawie zależności $1/t_p = c_n = N_D < v_{th} > \sigma_n$ oraz z odpowiednich wartości σ_n poziomu $E2$ w $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ (rys. 42 – $\sigma_n = 6 \cdot 10^{-14} e^{-0,2/kT} \text{ cm}^2$) oraz $E1$ w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ (rys. 48 – $\sigma_n = 1,8 \cdot 10^{-12} e^{-0,16/kT} \text{ cm}^2$) otrzymujemy w pierwszym przypadku w $T = 150 \text{ K}$ $t_p \approx 0,4 \text{ ms}$, a w drugim w $T = 120 \text{ K}$ – $t_p \approx 0,13 \text{ ms}$, co w przybliżeniu zgadza się z tym, co pokazano na rysunkach 87. i 88.

Jak zauważono w pracy [33], w przypadku centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda, w pomiarach DLTS powinno się obserwować emisję termiczną ze stanu podstawowego centrum DX. Jeśliby przyjąć takie założenie, to trudno jest wyjaśnić wzrost sygnału DLTS na skutek oświetlenia. Jeśli bowiem światło już spowodowało jonizację stanu podstawowego, to powinno się raczej obserwować spadek sygnału DLTS związanego z tym stanem.

Podobne zachowanie dwóch pików sygnału DLTS (o energii aktywacji $E1 = 0,25 \text{ eV}$ i $E2 = 0,43 \text{ eV}$ – patrz rys. 82.) obserwowane było przez autorów pracy [160] w $Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te:Ga$, którzy uważają, że centrum DX w $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ ma dodatnią energię korelacji Hubbarda. Wówczas obydwa stany są termodynamicznie stabilne i można je obserwować w pomiarach DLTS. Sygnał DLTS rosnący po oświetleniu ($E1$) przypisują stanowi donoropodobnemu centrum DX, sąsiedni zaś – stanowi podstawowemu, akceptoropodobnemu. Wzrost sygnału DLTS po oświetleniu następuje w wyniku fotojonizacji stanu podstawowego i zwiększeniu koncentracji centrów DX, które uległy transformacji do stanu metastabilnego. W przypadku stanu wodoropodobnego pole elektryczne powinno mieć wpływ na emisję elektronów. Taką zależność rzeczywiście obserwowano dla poziomu czułego na oświetlenie w pracy [160].

Jeśli założyć, że model z dodatnią energią Hubbarda jest też słuszny dla próbek badanych w niniejszej pracy, to poziomy $E2$ w $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ oraz $E1$ w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$ powinny być również stanami metastabilnymi, donoropodobnymi. Tymczasem w przypadku tych poziomów nie obserwuje się zależności szybkości emisji od pola elektrycznego. Jeśliby natomiast założyć, że słuszny jest model z ujemną energią Hubbarda, to obserwowany sygnał DLTS powinien być związany z emisją termiczną ze stanu podstawowego centrum DX. Wówczas rzeczywiście nie powinno się obserwować zależności szybkości emisji termicznej od pola elektrycznego.

Spadek amplitudy sygnału DLTS dla poziomów sąsiadujących po prawej stronie wykresów, jednocześnie ze wzrostem sygnału dla pierwszego poziomu, sugeruje wzajemną relację między obsadzeniem stanów odpowiednich defektów. Można by na przykład założyć, podobnie jak w pracy [160], że jest to drugi, podstawowy stan centrum DX, który na skutek fotojonizacji ulega transformacji w stan metastabilny ($E2$ w $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te:Ga$ oraz $E1$ w $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$). Niejasne jest jednak, dlaczego relacja między amplitudami sygnału DLTS jest taka, jak obserwowana w eksperymencie. W przypadku defektu, gdy obsadzenie jednego stanu odbywa się kosztem drugiego stanu, spodziewać by się należało, że o tyle, o ile się zwiększy amplituda jednego sy-

gnału, o tyle zmaleje amplituda drugiego. W związku z tym, że interpretacja obserwowanych wyników jest dwuznaczna, zaproponowano inne rozwiązanie wyjaśniające te wątpliwości [139]. Założono, że w obydwu materiałach tworzą się defekty w postaci kompleksów, które na skutek zmiany stanu ładunkowego, np. przy dostatecznie długim czasie trwania impulsu zapelniającego albo na skutek fotojonizacji, ulegają rozpadowi. Jeśli założyć, że z tymi kompleksami są związane poziomy $E3$ w $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ oraz $E2$ w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$, to jasne się staje, dlaczego amplituda sygnału DLTS maleje w miarę, jak się zwiększa amplituda sygnału związanego z centrum DX.

Niezależnie jednak od interpretacji eksperymentu przedstawionego na rysunkach 87. i 88., istotne jest, że dla obydwu materiałów obserwuje się podobne zachowanie sygnału DLTS, co sugeruje podobne zachowanie centrum DX i przemawia na korzyść twierdzenia, że w obydwu przypadkach można się spodziewać tego samego modelu centrum DX.

11. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości centrów DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem, indem lub glinem. W celu wyznaczenia podstawowych parametrów charakteryzujących te defekty, użyto technik pojemnościowych – stacjonarnych i niestacjonarnych. Między innymi wyznaczono:

- koncentrację płytkich domieszek,
- koncentrację centrów DX,
- energię aktywacji termicznej dla centrów DX oraz innych pułapek obserwowanych w materiałach,
- przekrój czynny na pułapkowanie dla centrów DX,
- barierę na pułapkowanie.

Ponadto, na podstawie pomiarów temperaturowych przewodnictwa, wyznaczono energię wiązania centrów DX.

W materiałach domieszkowanych indem lub galem, w niskich temperaturach (do około 200 K) stwierdzono efekt trwałego fotoprzewodnictwa i trwałej fotopojemności, a także trwały wzrost absorpcji, po uprzednim podświetleniu próbek światłem białym. Zbadano kinetykę narostu fotoprzewodnictwa i fotopojemności w temperaturze azotowej. Stwierdzono, że w obydwu materiałach fotoprzewodnictwo i fotopojemność można opisać za pomocą sumy dwóch funkcji wykładniczych. Zachowanie takie zostało wyjaśnione na podstawie modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, które ma ujemną energię korelacji Hubbarda. I tak, założono, że jedna z eksponent jest związana z fotojonizacją stanu podstawowego centrum DX do stanu pośredniego, druga zaś – z fotojonizacją tego stanu pośredniego.

Korzystając z dopasowania tego modelu do eksperymentalnie obserwowanych przebiegów czasowych fotoprzewodnictwa i fotopojemności, wyznaczono spektralną zależność przekroju optycznego dla obydwu procesów. Z kolei, w celu wyznaczenia energii fotojonizacji dla każdego procesu, zastosowano teoretyczne modele, Langera i Jarosa, umożliwiające obliczenie przekroju na fotojonizację dla defektów silnie związanych z siecią krystaliczną. Z dopasowania tych modeli do eksperymentalnych zależności przekrojów optycznych wyznaczono energię fotojonizacji dla obydwu procesów fotojonizacji. Stwierdzono, że w obydwu rodzajach materiałów energia ta jest dla każdego procesu dużo większa od energii wiązania centrum DX, potwierdzając

tym samym silną relaksację sieciową dla obydwu etapów fotojonizacji centrum DX. Ponadto stwierdzono, że wartości energii fotojonizacji otrzymane z dopasowania obydwu modeli są do siebie zbliżone.

Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla centrum DX w badanych materiałach.

Badania przeprowadzono na próbkach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, o różnych zawartościach molowych manganu. I tak, dla tych domieszkowanych indem skład molowy x zmieniał się od 7% do 15%, dla próbek zaś domieszkowanych galem badano te, które miały zawartość $x = 1\%$ oraz 5%. Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane dla badanych próbek oraz dla próbek o innych składach x , otrzymanych przez innych autorów, stwierdzono, że:

➤ dla obydwu materiałów energia wiązania liczona względem poziomu próżni jest niezależna od x ,

➤ bariera na pułapkowanie podąży za dnem pasma przewodnictwa i jest większa dla materiału domieszkowanego galem,

➤ przesunięcie Francka–Condon jest również większe dla materiału domieszkowanego galem.

W próbkach domieszkowanych glinem ($x = 20\%$), nie stwierdzono efektu trwałego fotoprzewodnictwa, obserwowano natomiast efekt trwałej fotopojemności, który przypisano obecności stanów powierzchniowych na styku metal–półprzewodnik.

Oszacowano graniczną zawartość molową manganu, powyżej której centrum DX staje się stabilne w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym indem oraz glinem (w przypadku domieszkowania galem, centrum DX jest stabilne już w CdTe). Jak wynika z tego oszacowania, minimalna zawartość molowa manganu, która umożliwia obserwację centrum DX w materiale domieszkowanym indem, wynosi 4%, dla aluminium zaś około 40%. Otrzymane wyniki potwierdzają to szacowanie.

Literatura

- [1] Allen J.W., Reid D.T., Sibbett W., Sleat W., Jia-Zhen Zheng, Hommel D., Jobst B., J. Appl. Phys. **78**, 1731 (1995).
- [2] Anand S., Subramanian S., Arora B.M., J. Appl. Phys. **67**, 1121 (1990).
- [3] Anderson P.W., Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
- [4] Balcioglu A., Ahrenkiel R.H., Hasoon F., J. Appl. Phys. **88**, 7175 (2000).
- [5] Baraff G.A., Kane E.O., Schlutter M., Phys. Rev. Lett. **43**, 956 (1979).
- [6] Baraldi A., Ghezzi C., Magnanini R., Parisini A., Tarricone L., Zerbini S., J. Appl. Phys. **83**, 491 (1998).
- [7] Bawolek E.J., Wessels B.W., Thin Solid Films **102**, 251 (1983).
- [8] Berman L.S., Lebedev A.A., *Spektroskopia pojemnościowa głębokich poziomów w półprzewodnikach* (po rosyjsku), Izd. Nauka, Leningrad 1981.
- [9] Blondeel A., Clauws P., Mat. Sci. Eng. **B71**, 233 (2000).
- [10] Blood P., Orton J.W., *The electrical characterization of Semiconductors: majority Carriers and Electron States*, Academic Press, San Diego 1992.
- [11] Bonch-Bruevich V.L., Vestnik Moskovsk. Univ. Fiz. Astron. **12**, 586 (1971).
- [12] Bourgoin J., Lannoo M., *Point defects in semiconductors II, Experimental aspects*, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- [13] Bremond G., Zerrai A., Marrakchi G., Aoudia A., Marfaing Y., Triboulet R., Busch M.C., Koebbel J.M., Hage-Ali M., Siffert P., Moisan J.Y., Optical Materials, **4**, 246 (1995).
- [14] Broniatowski A., Blossie A., Srivastava P.C., Bourgoin J.C., J. Appl. Phys. **54**, 2907 (1983).
- [15] Burkey B.C., Khosla R.P., Fischer J.R., Losee D.L., J. Appl. Phys. **47**, 1095 (1976).
- [16] Calleja E., Sanchez F.J., Munoz E., Vigil E., Omnes F., Gibart P., Martin J.M., Gonzalez Diez G., Phys. Rev. B **53**, 7736 (1996).
- [17] Carballes J.C., Lebailly J., Solid St. Commun. **6**, 167 (1968).
- [18] Chadi D.J., Chang K.J., Phys. Rev. B **39**, 10 063 (1989).
- [19] Chantre A., Vincent G., Bois D., Phys. Rev. B, **23**, 10 (1981).
- [20] Chen C., Kim D., Linde D. von der, Appl. Phys. Lett. **34**, 321 (1979).
- [21] Collins A.T., Rafique S., J. Phys. C **11**, 1375 (1978).
- [22] Craven R.A., Finn D., J. Appl. Phys. **50**, 6334 (1979).
- [23] Debbag F., Bastide G., Rouzeyre M., Solid St. Commun. **67**, 1 (1988).
- [24] Dissanyake A., Elahi M., Jiang H.X., Lin J.I., Phys. Rev. B **45**, 13996 (1992).
- [25] Dmochowski J.E., Acta Phys. Pol. A **73**, 247 (1988).
- [26] Dobaczewski L., Dmochowski J.E., Langer J.M., Semicond. Sci. Technol. **6**, 752 (1991).

- [27] Dobaczewski L., Hawkins D., Kaczor P., Missous M., Poole I., Peaker A.R., *Defects in semiconductors 16*, ed. Davies G. et al., Mat. Sci Forum, **83–87**, 769 (1991).
- [28] Dobaczewski L., Kaczor P., Hawkins D., Peaker A.R., J. Appl. Phys. **76**, 194 (1994).
- [29] Dobaczewski L., Kaczor P., Missous M., Peaker A.R., Żytkiewicz Z.R., Phys. Rev. Lett. **68**, 2508 (1992).
- [30] Dobaczewski L., Kaczor P., Missous M., Peaker A.R., Żytkiewicz Z.R., J. Appl. Phys. **78**, 2468 (1995).
- [31] Dobaczewski L., Kaczor P., Phys. Rev. B **44**, 8621 (1991).
- [32] Dobaczewski L., Kaczor P., Phys. Rev. Lett. **66**, 68 (1991).
- [33] Dobaczewski L., Kaczor P., Semicond. Sci. Technol. **6**, B51–B57 (1991).
- [34] Feil W.A., Wessels B., J. Appl. Phys. **74**, 3927 (1993).
- [35] Ferenczi G., Boda J., Pavelka T., Phys. Stat. Sol. (a) **94**, K119 (1986).
- [36] Ferenczi G., Horvath P., Toth F., Boda J., U.S. Patent No. 4437060 (1984).
- [37] Ferrari E.F., Koehler M., Hummelgen I.A., Phys. Rev. B **55**, 9590 (1997).
- [38] Gaj J.A., Gałazka R.R., Nawrocki M., Solid St. Commun. **25**, 193 (1978).
- [39] Ghosh S., Kumar V., Phys. Rev. B, **55**, 4042 (1997).
- [40] Ghosh S., Kumar V., Solid St. Comm. **83**, 37 (1992).
- [41] Ghosh S., Kumar V., Phys. Rev. B **46**, 7533 (1992).
- [42] Ghosh S., Kumar V., Solid St. Commun. **104**, 781 (1997).
- [43] Goede O., Heimbrodt W., Gumlich H.-E., Lunn B., Ashenford D.E., Jacobs K., Griesche J., Hoffman N., Superlatt. Microstruct. **12**, 351 (1992).
- [44] Goennenwein S.T.B., Zeisel R., Karrer U., Bayerl M.W., Ambacher O., Brandt M.S., Stutzmann M., *Proc. 25th Intern. Conf. Phys. Semicond.*, Osaka 2000 (eds. Miura N., Ando T.), II part, 1597 (2001).
- [45] Goto G., Yanagisawa S., Wada O., Takanashi H., J. Appl. Phys. **13**, 1127 (1974).
- [46] Gotz W., Johnson N.M., Bour D.P., Appl. Phys. Lett. **68**, 3470 (1996).
- [47] Gotz W., Johnson N.M., Street R.A., Amano H., Akasaki I., Appl. Phys. Lett. **66**, 1340 (1995).
- [48] Grimmeis H., Ledebor L.A., J. Phys. C **8**, 2615 (1975).
- [49] Grimmeis H.G., Kullendorff N., J. Appl. Phys. **51**, 5852 (1980).
- [50] Grimmeis H.G., Ovren C., Allen J.W., J. Appl. Phys. **47**, 1103 (1976)].
- [51] Hacke P., Okushi H., Appl. Phys. Lett. **71**, 524 (1997).
- [52] Hacke P., Ramvall P., Tanaka S., Aoyoyagi Y., Kuramata A., Horino K., Munekata H., Appl. Phys. Lett., **74**, 543 (1999).
- [53] Hajdusianek A., *Badania głębokich poziomów w CdMnTe:In metodą DLTS*, praca doktorska, Politechnika Wroclawska (1998).
- [54] Harris R.D., Newton J.L., Watkins G.D., Phys. Rev. B **36**, 1094 (1987).
- [55] Henning J.C., Ansems J.P.M., Phys. Rev. B **38**, 5772 (1988).
- [56] Henning J.C.M., Gregie J.M., Wessels B.W., Appl. Phys. Lett. **80**, 1731 (2002).
- [57] Henry C.H., Lang D.V., Phys. Rev. B **15**, 989 (1977).
- [58] Hierro A., Kwon D., Goss S.H., Brillson L.J., Ringel S.A., Rubini S., Pelucchi E., Franciosi A., Appl. Phys. Lett. **75**, 832 (1999).
- [59] Hierro A., Kwon D., Ringel S.A., Rubini S., Pelucchi E., Franciosi A., J. Appl. Phys. **87**, 730 (2000).
- [60] Hierro A., Ringel S.A., Hansen M., Speck J.S., Mishra U.K., DenBaars S.P., Appl. Phys. Lett. **77**, 1499 (2000).

- [61] Huang K., Rhys A., Proc. Rev. Soc. A **204**, 406 (1950).
- [62] Hubbard J., Proc. Roy Soc. A **276**, 238 (1963).
- [63] Inkson J.C., J. Phys. C **14**, 1093 (1981).
- [64] Iseler G.W., Kafalas J.A., Strauss A.J., MacMillan H.F., Bube R.H., Solid St. Commun. **10**, 619 (1972).
- [65] Istratov A.A., Vyvenko O.F., J. Appl. Phys. **80**, 4400 (1996).
- [66] Jackson W.B., Phys. Rev. B **38**, 3595 (1988).
- [67] Jaros M., Phys. Rev. B, **16**, 3694 (1977).
- [68] Jia Y.B., Grimmeis H.G., J. Appl. Phys. **80**, 3493 (1996).
- [69] Jia Y.B., Li M.F., Zhou J., Gao J.L., Kong M.Y., Yu P.Y., Chan K.T., J. Appl. Phys. **66**, 5632 (1989).
- [70] Jiang H.X., Brown G., Lin J.Y., J. Appl. Phys. **69**, 6701 (1991).
- [71] Jiang H.X., Lin J.Y., Phys. Rev. Lett. **64**, 2547 (1990).
- [72] Johnson C., Ylin J., Jiang H.X., Asif Khan M., Sun C.J., Appl. Phys. Lett. **68**, 1808 (1996).
- [73] Johnson N.M., Biegelsen D.K., Phys. Rev. B **31**, 4066 (1985).
- [74] Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Romanov V.V., Phys. Solid State **39**, 1067 (1997).
- [75] Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Scheulin A.S., Linke R.A., Angervaks A.E., Physica B **308–310**, 1035 (2001).
- [76] Keil T.H., Phys. Rev. **140**, A601 (1965).
- [77] Khachatryan K., Kamińska M., Weber E.R., Becla P., Street P.A., Phys. Rev. B **40**, 6304 (1989).
- [78] Khachatryan K., Weber E.R., Kaminska M., Mat. Sci. Forum **38–41**, 1067 (1988).
- [79] Kirtley J.R., Theis T.N., Mooney P.M., Wright S.L., J. Appl. Phys. **63**, 1541 (1988).
- [80] Kleverman M., Omling P., Ledebro L.-A., Grimmeis H.G., J. Appl. Phys. **54**, 814 (1983).
- [81] Kogelnik H., Bell System Technical Journal **40**, 2909 (1969).
- [82] Kohlrausch R., Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847).
- [83] Korotkow R.Y., Gregie J.M., Wessels B.W., Appl. Phys. Lett. **80**, 1731 (2002).
- [84] Kosai K., J. Appl. Phys. **53**, 1018 (1982).
- [85] Koziarska B., Langer J.M., Ryskin A.I., Scheulin A.S., Suchocki A., Acta Phys. Pol. **88**, 1010, (1995).
- [86] Koziarska-Glinka B., Langer J.M., Suchocki A., Arizmendi L., Optic Mat. **10**, 313 (1998).
- [87] Koziarska-Glinka B., Ponder M., Suchocki A., Wojtowicz T., Miotkowski I., Mat. Sci Forum, **258-263**, 1407 (1997).
- [88] Kukimoto H., Henry C.H., Merritt F.R., Phys. Rev. B **7**, 2486 (1973).
- [89] Kwon Ho Ki, Choe Byuong-Doo, Kwon S.D., Lim H., J. Appl. Phys. **80**, 4211 (1996).
- [90] Kwon Ho Ki, Choe Byuong-Doo, Lim H., J. Appl. Phys. **82**, 2969 (1997).
- [91] Landolt-Bornstein, *Numerical Data and Functional relationships in Science and Technology* **17 Semiconductors, Subvolume b, Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic semiconductors**, ed. Madelung O. (Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [92] Lang D.V., J. Appl.Phys. **45**, 3023 (1974).
- [93] Lang D.V., Logan R.A., J. Electron Mat. **4**, 1053 (1975).
- [94] Lang D.V., Logan R.A., Jaros M., Phys. Rev. B **19**, 1015 (1979).
- [95] Lang D.V., Logan R.A., Phys. Rev. Lett. **39**, 635 (1977).
- [96] Langer J.M., Lecture Notes in Physics **122, 123**, *New developments in Physics* (Springer, New York 1980).

- [97] Langer J.M., *Radiat. Eff.* **72**, 55 (1983); *Rev. Solid State Sci.* **4**, 197 (1990).
- [98] Langer J.M., Suchocki A., Szymczak R., Koziarska-Glinka B., Baran M., *Mat. Sci Forum* **258–263**, 1449 (1997).
- [99] Lefevre H., Schulz M., *Appl. Phys.* **47**, 1245 (1977).
- [100] Legros R., Mooney P.M., Wright S.L., *Phys. Rev. B* **35**, 7505 (1987).
- [101] Leighton C., Terry I., Becla P., *Phys. Rev. B* **56**, 6689 (1997).
- [102] Li F.M., Yu P.Y., Weber E.R., Hansen W., *Phys. Rev. B* **36**, 4531 (1987).
- [103] Li J.Z., Lin J.Y., Jiang H.X., Asif Khan M., Chen Q., *J. Appl. Phys.* **82**, 1227 (1997).
- [104] Li J.Z., Lin J.Y., Jiang H.X., Geisz J.F., Kurtz S.R., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1899 (1999).
- [105] Li M.F., Yu P.Y., Weber E.R., Hansen W., *Phys. Rev. B* **36**, 4531 (1987).
- [106] Lin J.Y., Dissanyake A., Brown G., Jiang H.X., *Phys. Rev. B* **42**, 5855 (1990).
- [107] Lin T.Y., Fan J.C., Chen Y.F., *Semicond. Sci and Technol.* **14**, 406 (1999).
- [108] Linke R.A., Redmond I., Thio T., Chadi D.J., *J. Appl. Phys.* **83**, 661 (1998).
- [109] Linke R.A., Thio T., Chadi J.D., Devlin G.E., MacDonald R., Mizuta M., *Proc. Of the 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors (World Scientific, London 1995)*.
- [110] Loualiche S., Nouailhat A., Guillot G., Gavand M., Laugier A., Bourgoin J.C., *J. Appl. Phys.*, **53**, 8691 (1982).
- [111] Lucovsky G., *Solid St. Commun.* **3**, 299 (1965).
- [112] MacMillan, 1972, w: [145], s. 64.
- [113] Marfaing Y., *J. Cryst. Growth* **197**, 707 (1999).
- [114] Miller G.L., Lang D.V., Kimmerling L.C., *Ann. Rev. Mat. Sci.*, ed. R.A.Guggins et al., **7**, 377 (1977).
- [115] Monemar B., Samuelsen L., *Phys. Rev. B* **18**, 809 (1978).
- [116] Mooney P.M., *J. Appl. Phys.* **67**, R1 (1990).
- [117] Mooney P.M., Northrop G.A., Morgan T.N., Grimmeiss H.G., *Phys. Rev. B* **37**, 8298 (1988).
- [118] Morhain C., Seghier D., Vogele B., Donnell C.O., Prior K.A., Cavenett B.C., Gislason H.P., *J. Cryst. Growth* **214/215**, 482 (2000).
- [119] Mori J., Yokota T., Ohkura H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L 1005 (1992).
- [120] Nakashima H., Sadoh T., Tsurushima T., *J. Appl. Phys.* **73**, 2803 (1993).
- [121] Nauka K., *Imperfections in III/V materials*, ed. Weber E.R., *Semiconductors and Semimetals*, **38**, eds. Willardson R.K. and Beer A.C. (Academic Press), s. 343–396 (1993).
- [122] Nebel C.E., Zeisel R., Stutzmann M., *Diamond and Rel. Mat.* **10**, 639 (2001).
- [123] Nishizawa J., Oyama Y., Dezaki K., *J. Appl. Phys.* **67**, 1884 (1990).
- [124] Nishizawa J., Oyama Y., Dezaki K., *J. Appl. Phys.* **69**, 1446 (1991).
- [125] Noras J.M., *J. Phys. C* **13**, 4779 (1980).
- [126] Notari A.C., Schrappe B.J., Basmaji P., *Solid St. Commun.* **81**, 363 (1992).
- [127] Okamoto K., Koizumi H., Yamaguchi K., *J. Appl. Phys.* **68**, 1669 (1990).
- [128] Okushi H., Tokumaru Y., *Jap. J. Appl. Phys.* **20**, L45 (1981).
- [129] Pals J.A., *Solid State Electr.* **17**, 1139 (1974).
- [130] Park C.H., Chadi D.J., *Phys. Rev. B* **52**, 11884 (1995).
- [131] Piekara U., Langer J.M., Krukowska-Fulde K., *Solid St. Comm.* **23**, 583 (1977).
- [132] Piotrkowski R., *Physica B*, **273–274**, 746 (1999).
- [133] Płaczek-Popko E., Becla P., *Physica B*, **308–310**, 954 (2001).

- [134] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Sierański K., Fiałkowski J., Wróbel J.M., Becla P., *Opt. Materials* **18**, 163 (2001).
- [135] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Becla P., *J. Appl. Phys.* **95**, 1 (2004).
- [136] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Becla P., *Physica B*, **340-342**, 888 (2003).
- [137] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Duda J., Hajdusianek A., Becla P., *Phys. Stat. Sol.* **201**, 517 (2004).
- [138] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Sierański K., Fiałkowski J., Hajdusianek A., Wróbel J.M., Becla P., *Jap. J. Appl. Phys.* **39**, 268 (2000).
- [139] Placzek-Popko E., Szatkowski J., Sierański K., Fiałkowski J., Hajdusianek A., Wróbel J.M., Becla P., *Proc. 25th Intern. Conf. Phys. of Semicond.*, Osaka 2000 (ed. Miura N. and Ando T.) 1457 (2001).
- [140] Plombon J.J., Bewley W.W., Felix C.L., Shervin M.S., Hopkins P., Sundaram M., Gosard A.C., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1972 (1992).
- [141] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V., Fang Z.-Q., Look D.C., Molnar R.J., Osinsky A.V., *J. Appl. Phys.* **91**, 6580 (2002).
- [142] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V., Mil'vidskii M.G., Usikov A.S., Schmidt N.M., Pushnyi B.V., Svetkov D.V., Stepanov S.I., Dmitrev V.A., *MRS Internat J. Nitride Semicond. Res.* **5S1**, W11.81 (2000).
- [143] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V., Fang Z.-Q., Look D.C., Park S.S., Han J.H., *J. Appl. Phys.* **92**, 5241 (2002).
- [144] Pons D., *J. Appl. Phys.* **55**, 3644 (1984).
- [145] Redfield D., Bube R., *Photoinduced Defects in Semiconductors*, Cambridge University Press (1966).
- [146] Ridley B.K., *Quantum Processes in Semiconductors*, Oxford, Clarendon Press (1982).
- [147] Rivera-Alvarez Z., Hernandez L., Becerril M., Picos-Vega A., Zelaya-Angel O., Ramirez-Bon R., Vargas-Garcia J.R., *Solid St. Commun.* **113**, 621 (2000).
- [148] Rubio E., Vicente J., Jaraiz M., Arias J., Bailon L., Barbolla J., *J. Appl. Phys.* **69**, 298 (1990).
- [149] Ryskin A.I., Scheulin A.S., Koziarska B., Langer J.M., Suchocki A., Buczinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 31 (1995).
- [150] Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V., Linke R.A., Redmond I., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P., *J. Appl. Phys.* **83**, 2215 (1998).
- [151] Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Onopko D.E., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2949 (1998).
- [152] Scheulin A.S., Ryskin A.I., Swiatek K., Langer J.M., *Phys. Lett. A* **222**, 107 (1996).
- [153] Scholl S., Gerschutz J., Schafer H., Fischer F., Waag A., Landwehr G., *Solid St. Commun.* **91**, 491 (1994).
- [154] Schubert E.F., *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge Univ. Press (1993).
- [155] Seghier D., Gislason H.P., *J. Phys. D, Appl. Phys.* **32**, 369 (1999).
- [156] Seghier D., Gislason H.P., *Physica B*, **273-274**, 63 (1999).
- [157] Seguy P., Yu P.Y., Ming-fu Li, Leon R., Chan K.T., *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2469 (1990).
- [158] Seguy P., Yu P.Y., *Phys. Stat. Sol. (b)* **167**, 177 (1991).
- [159] Semaltianos N.G., Karczewski G., Hu B., Wojtowicz T., Furdyna J.K., *Phys. Rev. B* **51**, 17499 (1995).
- [160] Semaltianos N.G., Karczewski G., Wojtowicz T., Furdyna J.K., *Phys. Rev. B* **47**, 12 540 (1993).

- [161] Shan Y.Y., Lynn K.G., Szeles C., Asoka-Kumar P., Thio T., Bennett J.W., Beling C.B., Fung S., Becla P., Phys. Rev. Lett. **79**, 4473 (1997).
- [162] Shen J.L., Lee Y.C., Shu G.W., Chou W.C., Uen W.Y., Semicond. Sci and Technol. **17**, L72 (2002).
- [163] Stankiewicz J., Yartsev V.M., Solid State Commun **95**, 75 (1995).
- [164] Su Z., Farmer J.W., Phys. Rev. B, **46**, 9772 (1992).
- [165] Suchocki A., Koziarska B., Langer T., Langer J.M., Appl. Phys. Letters **70**, 2934 (1997).
- [166] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Fiałkowski J., Sierański K., Hajdusianek A., Wróbel J.M., Becla P., Physica B **292**, 114 (2000).
- [167] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Hajdusianek A., Bieg B., J. Cryst. Growth **161**, 282 (1996).
- [168] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Hajdusianek A., Kuźmiński S., Bieg B., Becla P., Acta Phys. Pol. **A 87**, 387 (1995).
- [169] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B. et al., *Proc. 24th Int. Conf. Phys. Semicond., Jerusalem 1998, Israel*, CD-ROM, **VIII-B-10**.
- [170] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B., J. Cryst. Growth **197**, 684 (1999).
- [171] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B., *Proc.23th Intern. Conf. Phys. Semicond., Berlin 1996* (wyd. M. Scheffler R.Zimmerman,World Scientific) **4**, 2997 (1996).
- [172] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Fiałkowski J., Hajdusianek A., Bieg B., Mater. Sci. Forum **258-263**, 1413 (1997).
- [173] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Fiałkowski J., Hajdusianek A., Bieg B., Inst. Phys. Conf. Ser. **152**, 793 (1998).
- [174] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Fiałkowski J., Wróbel J.M., Becla P., Physica B, **273-274**, 879 (1999).
- [175] Takebe T., Saraie J., Matsunami H., J. Appl. Phys. **53**, 457 (1982).
- [176] Terry I., Penney T., Molnar S. von, Rigotty J.M., Becla P., Solid State Commun **84**, 235 (1992).
- [177] Thio T., Bennet J.W., Becla P., Phys. Rev. B **54**, 1754 (1996).
- [178] Thio T., Bennett J.W., Chadi J.D., Linke R.A., Becla P., J.Cryst. Growth **159**, 345 (1996).
- [179] Vasilev I.A., Shutov S.D., Semiconductors **32**, 439 (1998).
- [180] Vilanova J., Duenas S., Rubio E., Bailon L., Barbolla J., Lora-Tamayo E., Solid St. Electronics **32**, 287 (1989).
- [181] Waag A., Fischer F., Gerschütz J., Scholl S., Landwehr G., J. Appl. Phys. **75**, 1368 (1994).
- [182] Wasik D., Przybytek J., Baj M., Karczewski G., Wojtowicz T., Kossut J., J. Cryst. Growth **159**, 392 (1996).
- [183] Watanabe M.O., Ohba Y., J. Appl. Phys. **60**, 1032 (1986).
- [184] Wei S., Zunger A., Phys. Rev. B **53**, R10457 (1996).
- [185] Wojtowicz T., Karczewski G., Semaltianos N.G., Koleśnik S., Miotkowski I., Dobrowolska M., Furdyna J.K., Mat. Sci. Forum **143-147**, 1203 (1994).
- [186] Wojtowicz T., Koleśnik S., Miotkowski I., Furdyna J.K., Phys. Rev.Lett. **70**, 2317 (1993).

- [187] Wojtowicz T., Semaltianos N., Kłosowski P., Dobrowolska M., Furdyna J.K., *Acta Phys. Pol. A* **80**, 287 (1991).
- [188] Yu P.Y., Cardona M., *Fundamentals of semiconductors*, II ed., Springer-Verlag (1998).
- [189] Yu Zhu, Yoshikazu Takeda, Akio Sasaki, *J. Appl. Phys.* **64**, 1897 (1994).
- [190] Zeisel R., Bayerl M.W., Goennenwein S.T.B., Dimitrov R., Ambacher O., Brandt M.S., Stutzmann M., *Phys. Rev. B* **61**, R16283 (2000).
- [191] Zeisel R., Nebel C.E., Stutzmann M., Gheeraert E., Deneuille A., *Phys. Rev. B* **60**, 2476 (1999).
- [192] Zeisel R., Nebel C.E., Stutzman M., *J. Appl. Phys.* **84**, 6105 (1998).
- [193] Zerrai A., Bremond G., *J. Appl. Phys.* **84**, 5554 (1998).
- [194] Zerrai A., Marrakchi G., Bremond G., *J. Appl. Phys.* **87**, 4293 (2000).
- [195] Zerrai A., Marrakchi G., Bremond G., Moisan J.Y., Martel G., Gauneau M., [209] Lambert B., Gravey P., Wolferr N., Aoudia A., Triboulet R., Koebel J.M., Hage-Ali M., Siffert P., *J. Cryst. Growth*, **161**, 264 (1996).
- [196] Zunger A., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 849–850 (1985).