



Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Defekty strukturalne w heterozłączach półprzewodnikowych na bazie CdTe

Karolina Wichrowska

z domu Olender

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Tadeusz Wosińskiego

Warszawa 2014

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

prof. dr. hab. Tadeuszowi Wosińskiemu za opiekę promotorską, życzliwe podejście i wszechstronną pomoc, na którą mogłam liczyć przez cały czas wykonywania badań oraz pisanie pracy doktorskiej,

prof. dr. hab. Grzegorzowi Karczewskiemu, dr. Sergijowi Chusnutdinow i dr. Valeremu Kolkovskyemu za wyhodowanie struktur na bazie tellurku kadmu metodą MBE,

prof. dr. hab. Piotrowi Dłużewskiemu, dr. hab. Sławomirowi Kretowi, dr Oksanie Yastrubchak i mgr. Michałowi Rawskiemu za wykonanie pomiarów transmisyjnej mikroskopii elektronowej,

dr. Jarosławowi Domagale za wykonanie pomiarów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej,

koleżankom i kolegom z IF PAN za miłą atmosferę pracy.

Dziękuję również mojemu mężowi i rodzicom za wiarę w moje siły oraz wsparcie w dążeniu do celu.

Spis treści

1. Wprowadzenie i plan pracy doktorskiej	1
2. Przegląd podstawowych wiadomości dotyczących tellurku kadmu	4
2.1. Wybrane właściwości CdTe.....	4
2.2. Zastosowania CdTe.....	5
2.3. Głębokie stany defektowe w CdTe – przegląd stanu wiedzy.....	7
3. Defekty w strukturach półprzewodnikowych.....	11
3.1. Defekty punktowe	11
3.2. Defekty liniowe – dyslokacje.....	12
3.2.1. Przyczyny powstawania dyslokacji.....	14
3.3. Stany powierzchniowe	15
4. Właściwości centrów defektowych.....	17
4.1. Relaksacja sieci krystalicznej wokół głębokiego defektu	19
4.2. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na głębokie stany defektowe	21
4.2.1. Zjawisko Poole’a-Frenkela.....	22
4.2.2. Zjawisko tunelowania z udziałem fononów	23
5. Metody pomiarowe wykorzystane w ramach pracy doktorskiej.....	25
5.1. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów	25
5.1.1. Złącze <i>p-n</i>	25
5.1.2. Złącze Schottky’ego	27
5.1.3. Charakterystyka metody DLTS.....	28
5.1.4. Sygnał DLTS.....	31
5.1.5. Analiza kształtu linii sygnału DLTS	34
5.1.6. Analiza kinetyki wychwytu nośników	36
5.1.7. Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów	37
5.1.8. Opis układu pomiarowego DLTS.....	39
5.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	40
5.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska.....	43
5.3.1. Mody pracy dyfraktometru.....	44
6. Opis badanych próbek.....	46
6.1. Opis struktur GaAs/ <i>n</i> -CdTe:I i GaAs/ <i>p</i> -CdTe:N.....	46

6.2.	Opis heterozłącz ogniów fotowoltaicznych na bazie CdTe.....	48
7.	Wyniki pomiarów DLTS.....	50
7.1.	Wyniki pomiarów DLTS dla złącza Schottky'ego na bazie <i>n</i> -CdTe:I	50
7.1.1.	Dyskusja wyników i wnioski.....	55
7.2.	Wyniki pomiarów DLTS dla złącza Schottky'ego na bazie <i>p</i> -CdTe:N	57
7.2.1.	Stany powierzchniowe.....	62
7.2.2.	Wpływ pasywacji powierzchni na otrzymane wyniki	66
7.2.3.	Dyskusja wyników i wnioski.....	69
7.3.	Wyniki pomiarów DLTS dla heterozłącz <i>p</i> -ZnTe/ <i>n</i> -CdTe otrzymanych na podłożu GaAs	70
7.3.1.	Dyskusja wyników i wnioski.....	77
7.4.	Wyniki pomiarów DLTS dla heterozłącz <i>p</i> -ZnTe/ <i>n</i> -CdTe otrzymanych na podłożu CdTe	78
8.	Wyniki pomiarów transmisyjnej mikroskopii elektronowej	81
8.1.	Wyniki pomiarów TEM dla warstw <i>p</i> -CdTe:N.....	82
8.2.	Wyniki pomiarów TEM dla heterozłącz <i>p</i> -ZnTe/ <i>n</i> -CdTe	84
9.	Wyniki pomiarów wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej	90
10.	Podsumowanie i wnioski końcowe	98
	Dorobek naukowy autorki.....	103
	Literatura.....	106

1. Wprowadzenie i plan pracy doktorskiej

Przedmiotem badań przeprowadzonych w niniejszej pracy doktorskiej były struktury półprzewodnikowe na bazie tellurku kadmu otrzymane metodą epitaksji z wiązek molekularnych.

Materiał ten z uwagi na szeroką i prostą przerwę energetyczną oraz wysoki współczynnik absorpcji jest wykorzystywany do produkcji detektorów promieniowania X i gamma [Hossain 2009], cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych [Yahia 2010], jak również nieliniowych urządzeń optycznych. Ostatnio pokazano, że tellurek kadmu i jego stopy mogą także znaleźć zastosowanie do konstrukcji nowego typu tranzystorów polowych na bazie modulacyjnie domieszkowanych studni kwantowych CdTe/CdMgTe z ferroelektrycznymi bramkami CdZnTe [Kolkovsky 2008] oraz kropek kwantowych z CdTe w matrycy ZnTe [Kłopotowski 2010]. Dla wszystkich wspomnianych aplikacji kontrola rodzimych defektów związanych z warunkami wzrostu ma zasadnicze znaczenie, ponieważ defekty efektywnie rozpraszają elektrony i dziury przewodnictwa, ograniczają ruchliwość nośników prądu, stanowią pułapki i centra rekombinacyjne, co decyduje o sprawności, stabilności i trwałości urządzeń. Ich obecność ma duży wpływ na właściwości elektryczne i optyczne tego półprzewodnika. Dlatego praca ta została poświęcona różnym defektom występującym w tellurku kadmu. Badane próbki były wytwarzane do zastosowań w wysokowydajnych urządzeniach fotowoltaicznych. Niemniej jednak otrzymane wyniki mogą być także użyteczne przy innych aplikacjach tego materiału.

Jednym z głównych kierunków w rozwoju technologii półprzewodnikowych było zawsze dążenie do wyeliminowania defektów, lub przynajmniej do ograniczenia ich koncentracji. Jest to możliwe dzięki poznaniu mikroskopowej natury defektów i właściwej interpretacji. Badania nad tellurkiem kadmu rozpoczęto już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku jednak do dziś otrzymane wyniki są niejednoznaczne i często sprzeczne. Dlatego celem tej pracy jest weryfikacja, usystematyzowanie i uzupełnienie stanu wiedzy na temat defektów występujących w CdTe. Poza tym, dotychczas istotnym problemem było właściwe przygotowanie powierzchni tellurku kadmu przed wykonaniem kontaktów do próbek. W związku z tym jeden z etapów prac doświadczalnych został poświęcony stanom powierzchniowym, pasywacji powierzchni i przygotowaniu kontaktów elektrycznych do badanych struktur.

Pomiary wykonano na próbkach otrzymanych w różnych warunkach stechiometrycznych i na różnych podłożach. Badano warstwy domieszkowane zarówno na typ *n*, jak i typ *p*. Na początku analizowano proste struktury, a następnie bardziej skomplikowane heterozłącza. Dzięki

dużej różnorodności próbek możliwa była dokładna analiza obserwowanych defektów oraz właściwa ich interpretacja.

Do realizacji celu pracy posłużono się następującymi technikami pomiarowymi:

- niestacjonarną spektroskopią głębokich poziomów,
- transmisyjną mikroskopią elektronową,
- wysokorozdzielczą dyfrakcją rentgenowską.

Układ pracy:

Prezentowana rozprawa doktorska składa się z dziesięciu rozdziałów. Po przedstawieniu w niniejszym rozdziale celu pracy, w rozdziale drugim omówiono najważniejsze z punktu widzenia tej rozprawy właściwości tellurku kadmu, jego zastosowania oraz aktualny stan wiedzy na temat głębokich stanów defektowych w tym materiale.

Rozdział trzeci został poświęcony rozważaniom na temat defektów w strukturach półprzewodnikowych. Dokładniej omówiono stany powierzchniowe, defekty punktowe i liniowe oraz przyczyny ich powstawania.

W rozdziale czwartym opisano właściwości centrów defektowych i wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na głębokie stany defektowe. Omówiono dwa mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za zwiększenie szybkości emisji nośników ze studni potencjału pod wpływem przyłożonego pola: zjawisko Poole'a-Frenkela i tunelowanie z udziałem fononów.

Rozdział piąty poświęcono technikom pomiarowym wykorzystanym w niniejszej pracy. Skrótowo opisano transmisyjną mikroskopię elektronową i wysokorozdzielczą dyfrakcję rentgenowską. Więcej miejsca poświęcono technice niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów, gdyż jest to główna metoda, którą posłużono się aby określić parametry obserwowanych defektów oraz przyczyny ich powstawania.

Rozdział szósty zawiera informacje na temat badanych struktur; przede wszystkim ich opis, warunki wzrostu i podstawowe parametry.

W rozdziale siódmym zaprezentowano wyniki pomiarów niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów otrzymane dla: złącz Schottky'ego powstałych na bazie tellurku kadmu domieszkowanego na typ n jodem oraz na typ p azotem, jak również dla heterozłącz p -ZnTe/ n -CdTe hodowanych na podłożu GaAs i CdTe.

Rozdział ósmy zawiera dokładną analizę zdjęć badanych struktur otrzymanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Przedstawiono w nim defekty powstałe w wyniku niedopasowania sieciowego między GaAs i CdTe oraz CdTe i ZnTe, określono typy dyslokacji występujących w badanych strukturach, jak również pokazano różne błędy ułożenia obserwowane w CdTe i ZnTe.

W rozdziale dziewiątym zaprezentowano wyniki wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej otrzymane dla warstw CdTe hodowanych na podłożu GaAs i CdTe oraz dla samego podłoża CdTe. Zamieszczono w nim wartości parametrów sieciowych, odkształceń występujących w tych strukturach i szerokości połówkowe krzywych odbić wyznaczonych z map sieci odwrotnej. Zaproponowano przyczynę występowania nietypowych odkształceń obserwowanych w warstwach hodowanych homoepitaksjalnie.

W rozdziale dziesiątym podsumowano pracę, i krótko przedstawiono najważniejsze jej wyniki.

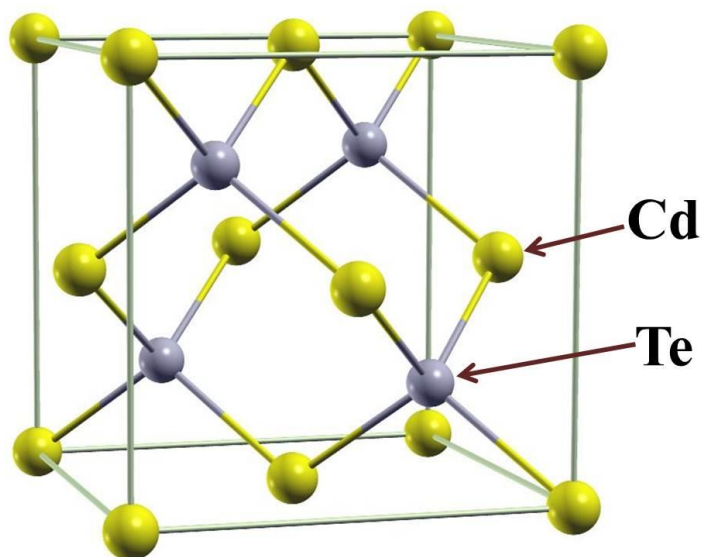
Na końcu rozprawy umieszczono dodatek, zawierający dorobek naukowy autorki i spis literatury.

2. Przegląd podstawowych wiadomości dotyczących tellurku kadmu

Obiektem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej były heterozłącza półprzewodnikowe otrzymane na bazie tellurku kadmu (CdTe), dlatego w tym rozdziale opisano wybrane właściwości tego materiału, omówiono jego główne zastosowania i przedstawiono stan wiedzy na temat głębokich stanów defektowych w CdTe.

2.1. Wybrane właściwości CdTe

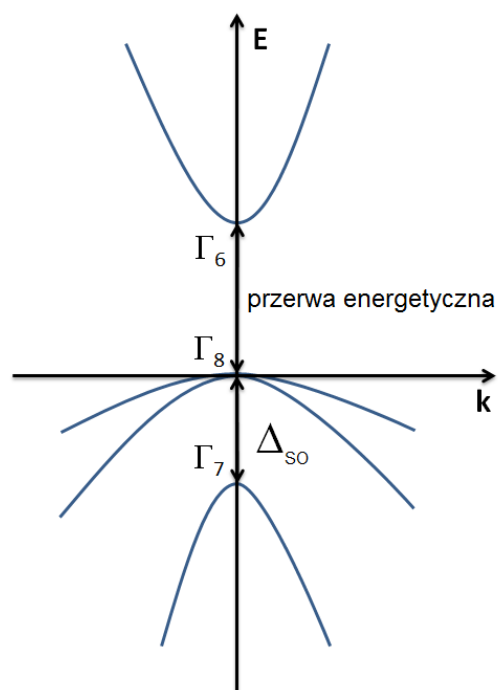
Tellurek kadmu należy do związków $A^{II}B^{VI}$. W warunkach normalnych krystalizuje w strukturze blendy cynkowej. Struktura ta zbudowana jest z dwóch sieci kubicznych powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o $\frac{1}{4}$ przekątnej sześcianu. Jedną z podsieci utworzono przez atomy kadmu, a drugą przez atomy telluru (rys. 2.1). Na jedną komórkę elementarną przypadają cztery atomy. Współrzędne atomów kadmu są następujące: $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ i $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, natomiast telluru: $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ i $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$. W wyniku czego każdy atom Cd jest tetraedrycznie otoczony przez cztery atomy Te i na odwrót. Odległość między nimi wynosi $\frac{a\sqrt{3}}{4}$. Stała sieci a dla tellurku kadmu w temperaturze pokojowej jest równa 0.64825 nm [Fewster 1995].



Rys. 2. 1 Struktura krystalograficzna CdTe.

CdTe charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną znajdującą się w punkcie Γ ($k=0$) strefy Brillouina. Pasmo przewodnictwa jest dwukrotnie zdegenerowane spinowo i ma symetrię Γ_6 , natomiast wierzchołek pasma walencyjnego jest rozszczepiony na skutek oddziaływania spin-orbita na czterokrotnie zdegenerowane pasmo o symetrii Γ_8 i dwukrotnie zdegenerowane pasmo

o symetrii Γ_7 (rys 2.2) [Chadi 1972]. Oddziaływanie spin-orbita Δ_{so} w tym materiale stanowi istotny wkład do energii swobodnej i wynosi około 1 eV.



Rys. 2. 2 Struktura pasmowa CdTe w pobliżu punktu Γ .

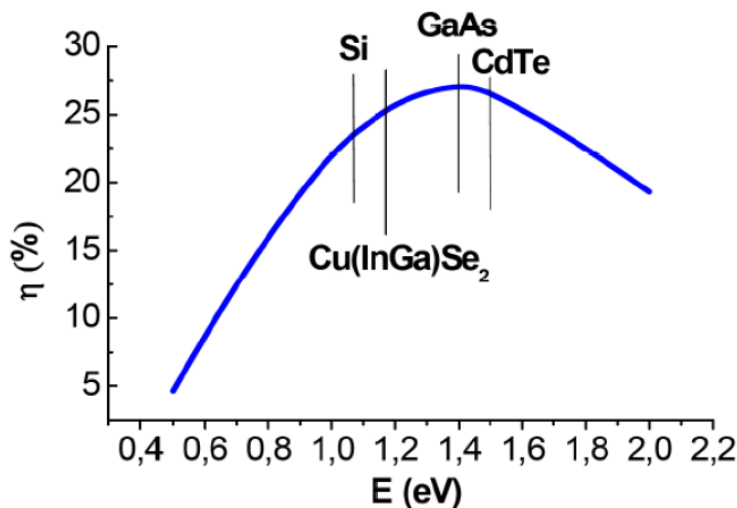
Szerokość przerwy energetycznej tellurku kadmu nie zależy silnie od temperatury. Wynosi ona $E_g = 1.606$ eV w temperaturze 4.2 K [Neumann 1988] oraz $E_g = 1.529$ eV w temperaturze 300 K [Gilliland 2003].

2.2. Zastosowania CdTe

Tellurek kadmu i materiały trójskładnikowe na bazie tego półprzewodnika, takie jak (CdZn)Te oraz (CdMn)Te, z uwagi na dużą liczbę atomową Z i szeroką przerwę energetyczną, są aktualnie najpopularniejszymi materiałami półprzewodnikowymi wykorzystywanymi do produkcji detektorów promieniowania X i gamma. Prawdopodobieństwo absorpcji promieniowania jest proporcjonalne do Z^n ($4 < n < 5$), czyli dla CdTe znacznie większe niż dla innych półprzewodników wykorzystywanych do produkcji detektorów promieniowania takich jak arsenek galu, krzem, czy german. Tellurek kadmu ma również wystarczająco dużą przerwę energetyczną, aby zaliczyć go do materiałów wysoko oporowych. Wartość tej przerwy można zwiększyć domieszkując CdTe manganem bądź cynkiem. Istotną wielkością decydującą o tym, czy dany materiał jest użyteczny do produkcji płytek detekcyjnych, jest iloczyn ruchliwości i czasu życia, tzw. parametr $\mu\tau$, który mówi nam o właściwościach transportowych danego

materiału. Wartość tego parametru zależy głównie od ilości defektów w kryształach. Ich obecność zmniejsza ruchliwość i czas życia nośników ładunku.

Obliczenia i modele teoretyczne przewidujące efektywną sprawność ogniw fotowoltaicznych, w zależności od przerwy energetycznej, wykazują niemal idealne dopasowanie tellurku kadmu do warunków efektywnej konwersji fotoelektrycznej. Wpływ na to ma prosta przerwa energetyczna wypadająca nieznacznie za maksimum rozkładu widmowego promieniowania słonecznego (rys. 2.3) oraz związany z nią duży współczynnik absorpcji dla fotonów o energii większej niż przerwa. W porównaniu z aktualnie najpopularniejszym materiałem fotowoltaicznym, jakim jest krzem, z tellurku kadmu można tworzyć tzw. cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne, które są około sto razy cieńsze niż krzemowe. W wyniku czego ilość materiału zużytego do produkcji ogniw jest znacznie mniejsza. Na wydajność baterii słonecznych duży wpływ mają defekty punktowe i rozciągłe, na których mogą zachodzić niekorzystne procesy takie jak wychwytywanie bądź rekombinacja nośników.



Rys. 2. 3 Teoretyczna sprawność ogniw fotowoltaicznych w funkcji wielkości przerwy energetycznej [Stapiński 2008].

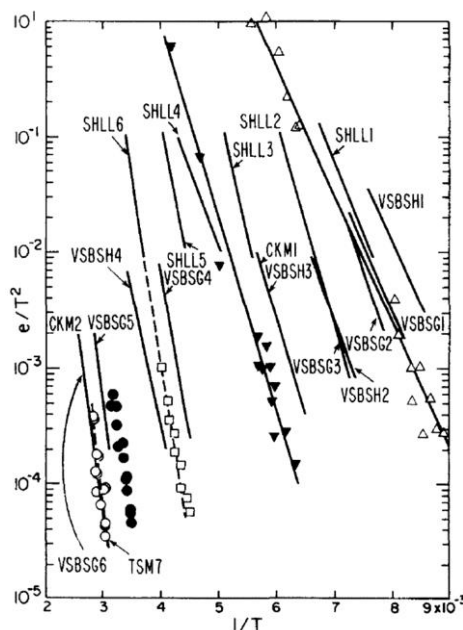
W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania kropkami kwantowymi (QD) z tellurku kadmu. Dużym osiągnięciem w tej dziedzinie było otrzymanie pamięci magnetycznej działającej na pojedynczym jonie manganu umieszczonym w QD z CdTe [Reiter 2009]. Niestety kropki te są bardzo skomplikowanym układem kwantowym, gdyż oprócz spinu elektronów trzeba uwzględnić w nich także spin jądra. Niedawne odkrycie fizyków z Uniwersytetu Warszawskiego dowiodło, że jako jony magnetyczne mogą się sprawdzić także inne pierwiastki, takie jak nikiel, żelazo czy chrom, które mają zerowy spin jądrowy, co oznacza,

że kropki kwantowe z ich udziałem powinny być prostsze do kontrolowania [Kobak 2014]. Badania te prowadzą do rozwoju solotroniki – elektroniki i spintroniki przyszłości, działającej dzięki operacjom na pojedynczych atomach. Defekty dekorujące kropki kwantowe i w nich występujące mają wpływ na procesy ich przemagnesowywania oraz mogą modyfikować właściwości optyczne i elektryczne kropek kwantowych.

Jak widać materiały półprzewodnikowe są przydatne do tworzenia urządzeń tylko wtedy, gdy mają jak najmniejszą koncentrację defektów. Dlatego poznanie parametrów głębokich stanów defektowych oraz ich identyfikacja jest bardzo istotna, aby móc lepiej kontrolować procesy otrzymywania struktur półprzewodnikowych wolnych od defektów.

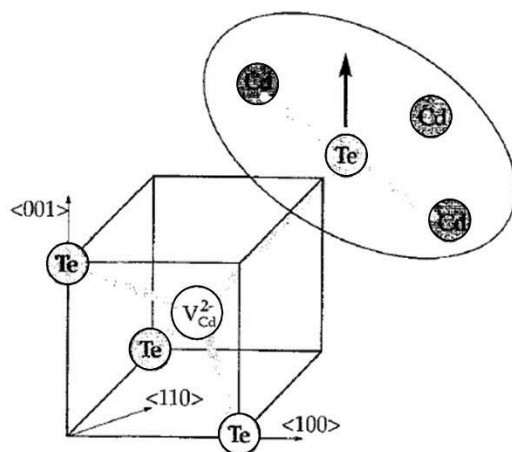
2.3. Głębokie stany defektowe w CdTe – przegląd stanu wiedzy

Tellurek kadmu był materiałem szeroko badanym w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Pierwszy obszerny przegląd wiedzy na temat defektów występujących w CdTe został przedstawiony przez Zanio w 1978 roku [Zanio 1978]. W swojej monografii zebrał on wszystkie najważniejsze wyniki dotyczące defektów rodzimych i domieszek występujących w krysztalach CdTe typu *n* i typu *p*. Wyniki te zostały głównie otrzymane z pomiarów fotoluminescencji i analizy temperaturowej zależności przewodnictwa. Z uwagi na fakt, że metody te mają małą rozdzielczość i pozwalają jedynie wyznaczyć energię aktywacji badanych defektów, większość wniosków opiera się głównie na domysłach.



Rys. 2. 4 Szybkość emisji termicznej elektronów z głębokich centrów defektowych w CdTe typu *n* [Isett 1984].

Warto również wspomnieć o pracy Isetta i Rychaudhuria z 1984 roku [Isett 1984]. W swoim artykule przedstawili wykres (rys. 2.4), na którym umieścili dotychczasowe dane dotyczące głębokich stanów defektowych występujących w kryształach CdTe typu *n*. Niektóre wyniki grupują się wokół pewnych linii, jednak linie te nie są jednoznacznie zdefiniowane, a tym samym także parametry głębokich defektów. W materiale tym występuje bardzo duża ilość defektów. Ciężko je kontrolować i określić ich naturę. Liczne badania przeprowadzone w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych są niejednoznaczne i często sprzeczne.



Rys. 2. 5 Model strukturalny V_{Cd}^- w CdTe [Meyer 1995].

W latach dziewięćdziesiątych zainteresowanie CdTe znacząco zmalało. Tellurek kadmu był przedmiotem niewielu badań. Z tego okresu warto wspomnieć o pomiarach elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) Meyera i współpracowników [Emanuelsson 1993, Meyer 1995] dotyczących luki kadmowej V_{Cd} , wykonanych na próbkach otrzymanych metodą Bridgmana. Z badań tych wynika, że luka kadmowa wprowadza dwa stany akceptorowe do przerwy wzbronionej. Energia aktywacji V_{Cd}^{2-} określona na podstawie pomiaru zaniku sygnału EPR przy oświetleniu próbki światłem monochromatycznym wynosi $E_V + 0.47$ eV. Zaobserwowano również statyczne odkształcenie Jahna-Tellera i stwierdzono, że dziura związana z V_{Cd}^- zlokalizowana jest na jednym z czterech sąsiednich atomów telluru (rys. 2.5). Wyniki te są dobrze udokumentowane na podstawie kątowej zależności widm EPR i obserwowanej struktury nadsubtelnej będącej wynikiem oddziaływań defektu z sąsiednimi atomami telluru i kadmu. Defekt o bardzo zbliżonej energii aktywacji obserwowano również w próbkach badanych technikami: DLTS (deep level transient spectroscopy) [Laurencio 1997],

TEES (thermoelectric effect spectroscopy) i TSC (thermally stimulated current) [Szeles 1997]. Obserwowany sygnał, podobnie jak w pomiarach EPR, także interpretowano jako lukę kadmową.

W przeglądzie tym, warto również wspomnieć o głębokich stanach defektowych znajdujących się w pobliżu połowy przerwy energetycznej. Bardzo często są one dominującymi defektami w kryształach CdTe domieszkowanych zarówno na typu p , jak i typ n . Różnią się one między sobą przekrojem czynnym na wychwytywanie, nieznacznie energią aktywacji, rodzajem wychwytywanych nośników, dlatego nie można stwierdzić, że obserwowane głębokie poziomy związane są z jednym defektem. Brakuje prac teoretycznych, które mogłyby pomóc w ich identyfikacji. Bardzo często są one interpretowane jako kompleks luki kadmowej z antypołożeniowym tellurem [Castaldini 1997, Krsmanovic 2000, Elhadidy 2007], kompleks luki kadmowej z płytkim donorem [Krsmanovic 2000, Bobrova 2002], bądź kompleks luki kadmowej z wodorem [Kolkovsky 2011].

Odrębną klasę defektów stanowią centra typu DX. Są one bardzo często obserwowane w związkach III-V domieszkowanych na typ n . Ich obecność stwierdzono także w CdTe. Defekty te są bardzo ważne, gdyż znajdują zastosowanie w optoelektronice. W kryształach z centrami DX można modyfikować współczynnik załamania światła. Z obliczeń teoretycznych metodą pseudopotencjałów wynika, że proces tworzenia centrów DX w CdTe jest podobny, jak w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, czyli gdy atom donora, w wyniku emisji elektronu, przechodzi z pozycji podstawieniowej do pozycji międzywęzłowej [Park 1995]. Zatem przejściu elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego towarzyszy silna relaksacja sieci. Powrót do stanu wyjściowego wymaga dostarczenia energii potrzebnej do ponownej rekonfiguracji sieci, czyli do pokonania bariery oddzielającej stan wzbudzony od stanu podstawowego [Dąbrowska-Szata 2009]. Gal, ind, glin i jod tworzą płytkie i głębokie poziomy w CdTe. W przypadku indu, glinu i jodu głęboki poziom znajduje się powyżej dna pasma przewodnictwa i leży nad stanem płytkim. Przyłożenie odpowiedniego ciśnienia hydrostatycznego, bądź domieszkowanie tellurku kadmu manganem, magnezem lub cynkiem otwiera przerwę energetyczną. Wtedy płytki poziom podąża za krawędzią pasma przewodnictwa, a głęboki poziom nie zmienia swojego położenia względem poziomu próżni. W odpowiednich warunkach głęboki poziom może znaleźć się poniżej płytkiego poziomu wodoropodobnego. Natomiast gal tworzy w CdTe głęboki poziom, który znajduje się około 0.1 eV pod dnem pasma przewodnictwa [Wasik 1999, Płaczek-Popko 2004].

Do prac, które ostatnio ukazały się na temat głębokich stanów defektowych w CdTe należą prace Carvalho i współpracowników [Carvalho 2009, Carvalho 2010]. Z ich obliczeń teoretycznych wynika, że luka kadmowa V_{Cd} i antypołożeniowy tellur Te_{Cd} , z uwagi na niską energię tworzenia, są najczęściej występującymi defektami w kryształach tellurku kadmu. Luka kadmowa jest podwójnym akceptorem odpowiedzialnym za przewodnictwo typu p w niedomieszkowanych kryształach CdTe. Według autorów defekt ten generuje dwa głębokie poziomy w przerwie energetycznej, a mianowicie 0.12 eV i 0.47 eV, bądź 0.10 eV i 0.36 eV, powyżej wierzchołka pasma walencyjnego (w zależności od tego, dla jak dużej komórki przeprowadzone zostały obliczenia), odpowiednio dla stanów ładunkowych $(0/-)$ i $(-/-2-)$. Ich obliczenia dotyczące energii aktywacji dla tego defektu są zgodne z dotychczasowymi wynikami. Dodatkowo z obliczeń tych wynika, że efekt Jahna-Tellera związany z odkształceniem sieci krystalicznej dla V_{Cd} powinien być niemierzalnie mały, co jest sprzeczne z wcześniej opisanymi wynikami Meyera [Meyer 1995]. Natomiast antypołożeniowy tellur jest głębokim donorem. W neutralnym stanie ładunkowy efekt Jahna-Tellera dla tego defektu jest duży, a dla stanu Te_{Cd}^{++} nie występuje w ogóle. Z obliczeń wynika, że głęboki poziom Te_{Cd} $(0/+)$ powinien znajdować się przynajmniej 0.40 eV poniżej dna pasma przewodnictwa.

Podsumowując można stwierdzić, że identyfikacja defektów występujących w tellurku kadmu jest ciągle kontrowersyjna. Z tego względu niniejsza praca została poświęcona głębokim stanom defektowym występującym w tym materiale. Badane próbki były domieszkowane zarówno na typ n , jak i typ p . Otrzymano je w różnych warunkach stechiometrycznych.

3. Defekty w strukturach półprzewodnikowych

Charakterystyczną cechą kryształów półprzewodnikowych jest uporządkowane, periodyczne rozmieszczenie cząstek, atomów lub jonów w przestrzeni. Jednak niezakłócona powtarzalność elementów strukturalnych istnieje tylko w hipotetycznym kryształ idealnym. Kryształy rzeczywiste posiadają pewne odchylenia od doskonale uporządkowanej struktury atomowej. Odchylenia te nazywane są niedoskonałościami struktury lub defektami. Do właściwości fizycznych ciał stałych szczególnie wrażliwych na obecność defektów należą: plastyczność, przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo cieplne, histereza magnetyczna i właściwości optyczne. Natomiast nie mają one istotnego wpływu na: gęstość, ciepło właściwe, podatność dielektryczną [Wert 1974]. Bez defektów nie istniałaby elektronika, niektóre materiały nie miałyby koloru (np. rubin, szafir).

Defekty możemy podzielić na:

- defekty punktowe (luki, atomy międzywęzłowe, defekty antypolożeniowe, domieszki),
- defekty liniowe (dyslokacje krawędziowe, dyslokacje śrubowe, dyslokacje mieszane),
- defekty rozciągłe (granice ziaren, błędy ułożenia, wytrącenia, pęknięcia).

3.1. Defekty punktowe

Defekty punktowe powodują odkształcenie sieci jedynie w swoim najbliższym otoczeniu. Możemy wyróżnić dwa rodzaje defektów punktowych: defekty rodzime (niezwiązane z obecnością obcych atomów w sieci) i domieszki (związane z obecnością obcych atomów w sieci). Do defektów rodzimych zaliczamy:

- luki (wakansy) – nieobsadzone węzły sieci krystalicznej. W CdTe możemy wyróżnić lukę kadmową V_{Cd} i lukę tellurową V_{Te} .
- defekty antypolożeniowe – powstają gdy jeden atom wbudowuje się w miejsce drugiego, np. tellur zajmuje pozycję kadmu Te_{Cd} i odwrotnie Cd_{Te} ,
- defekty międzywęzłowe – atomy wbudowują się w pozycje międzywęzłowe (Cd_I , Te_I),
- defekty Frenkla – tworzą się gdy atom z węzła sieci przeskoczy do pozycji międzywęzłowej i pozostawi po sobie lukę.

Bardzo ważną grupę defektów stanowią domieszki. Wyróżniamy:

- domieszki podstawieniowe – obce atomy wbudowują się w pozycje węzłowe. Defekty te często są wprowadzane do kryształu intencjonalnie, aby zmodyfikować jego właściwości. Monokryształ tellurku kadmu typu *p* uzyskuje się domieszkując go atomami z grupy I (Li, Na,

Cs, Cu), które podstawiają kadm lub atomami z grupy V (N, P, As, Sb), które wbudowują się w miejsce telluru. CdTe typu *n* otrzymuje się wprowadzając atomy z grupy III (In, Ga, Al) w miejsce kadmu bądź atomy z grupy VII, takie jak Cl, Br, I, które podstawiają tellur.

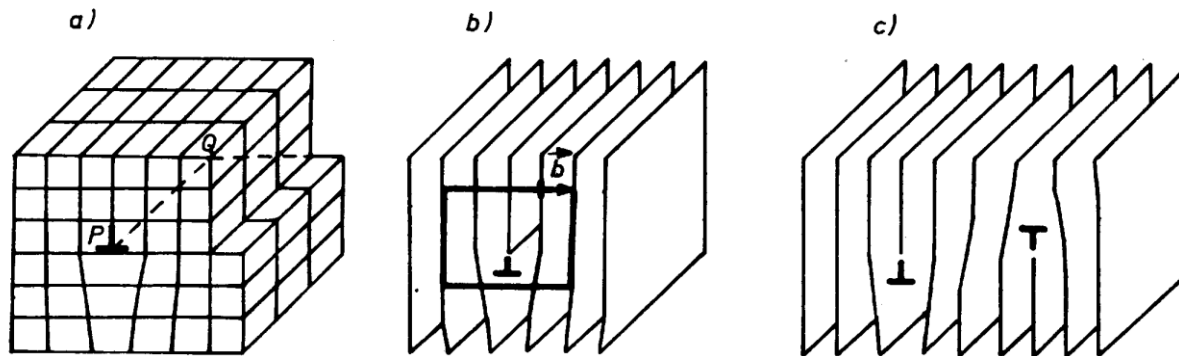
– domieszki międzywęzłowe – powstają gdy obce atomy zajmują pozycje międzywęzłowe w sieci krystalicznej.

W kryształach występują także bardziej złożone defekty punktowe, takie jak: luki podwójne i potrójne, skupiska atomów międzywęzłowych, kompleksy i inne [Szarras 1974].

3.2. Defekty liniowe – dyslokacje

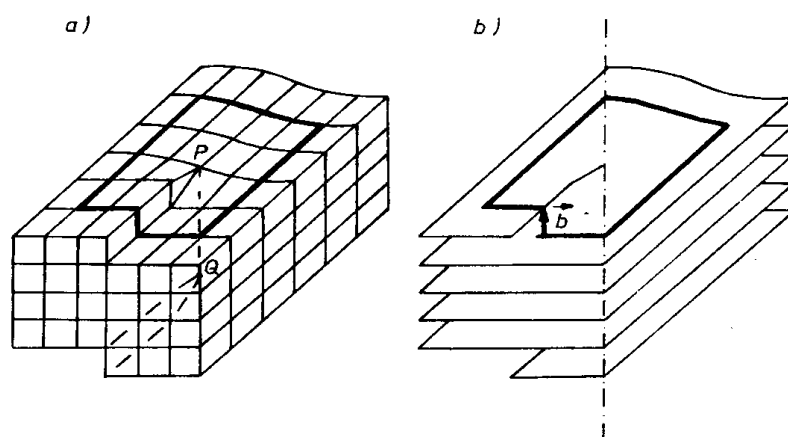
Defekty liniowe w kryształach nazywane są dyslokacjami. Powodują one znacznie większe odkształcenie sieci krystalicznej niż defekty punktowe. Opisuje się je za pomocą następujących parametrów: linii dyslokacji, wektora przesunięcia **b** (tzw. wektora Burgersa) i wektora stycznego do linii dyslokacji. Wyróżnia się trzy rodzaje dyslokacji: dyslokacje krawędziowe, dyslokacje śrubowe i dyslokacje mieszane.

Dyslokację krawędziową można sobie wyobrazić jako dodatkową półpłaszczyznę atomową wprowadzoną lub usuniętą z doskonałego kryształu. W zależności od położenia dodatkowej półpłaszczyzny, dyslokacje mogą być dodatnie (\perp) i ujemne (\dashv), przy czym kreska pionowa oznacza dodatkową półpłaszczyznę, a pozioma płaszczyznę poślizgu. Wektor Burgersa w tym przypadku jest prostopadły do linii dyslokacji i ma wartość równą odległości między dwoma najbliższymi atomami (rys. 3.1). Siły związane z lokalnymi nieprężeniami sprawiają, że dyslokacje krawędziowe mogą poruszać się w płaszczyźnie poślizgu, bądź wspinać. Jeśli znajdujące się w sieci luki dyfundują do dyslokacji, to dyslokacja wspina się. Natomiast, gdy luki powstają na linii dyslokacji, a później oddalają się od niej, to dyslokacja zstępuje.



Rys. 3. 1 Dyslokacja krawędziowa: a) schemat dyslokacji krawędziowej, b) układ powierzchni sieciowych z zaznaczonym konturem i wektorem Burgersa, c) dodatnia i ujemna dyslokacja krawędziowa. PQ-krawędź dyslokacji.

Dyslokacje śrubowe powstają na skutek przesunięcia części kryształu względem reszty. Podobnie jak dla dyslokacji krawędziowej rozróżnia się dodatnią i ujemną dyslokację śrubową, w zależności od tego, czy spiralny tor przedłużonej pętli dyslokacji jest prawoskrętny (+), czy lewoskrętny (-). Podział dyslokacji na dodatnie i ujemne ma znaczenie jedynie przy rozważaniu wzajemnego oddziaływania dyslokacji na siebie. Dwie takie same dyslokacje odpychają się, a przeciwne przyciągają i mogą anihilować. Linia dyslokacji śrubowej to oś śruby. Wektor Burgersa jest równoległy do linii dyslokacji śrubowej (rys. 3.2), dlatego nie można dla niej w sposób jednoznaczny zdefiniować płaszczyzny poślizgu. W tym przypadku niemożliwy jest ruch typu wspinanie.



Rys. 3. 2 Dyslokacja śrubowa: a) schemat dyslokacji śrubowej, b) układ powierzchni sieciowych z zaznaczonym konturem i wektorem Burgersa.

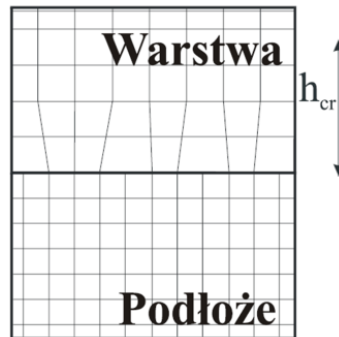
Dyslokacje mieszane są najczęściej występującymi dyslokacjami w kryształach rzeczywistych. Mają zarówno składową krawędziową, jak i śrubową. Linia dyslokacji tworzy z wektorem Burgersa kąt θ ($0 < \theta < \pi/2$). Przykładem dyslokacji mieszanej jest dyslokacja 60-stopniowa, która najczęściej występuje w kryształach półprzewodnikowych z koordynacją tetraedryczną (struktura blendy cynkowej, diamentu i wurcytu) [Dąbrowska-Szata 2009]. Dyslokacje 60-stopniowe mogą występować w dwóch postaciach, w zależności od tego czy ich płaszczyzna poślizgu (111) leży między blisko położonymi warstwami atomów (ang. glide set dislocation), czy między oddalonymi warstwami atomów (ang. shuffle set dislocation). Praktycznie wszystkie dyslokacje 60-stopniowe obserwowane w wyżej wymienionych strukturach są typu „glide set”. Dyslokacje te mają trzykrotnie więcej zerwanych wiązań i towarzyszy im znacznie silniejsza deformacja sieci. Mogą zmniejszyć swoją energię rozszczepiając się na dwie dyslokacje: 30- i 90- stopniową. Dodatkowo w sieci o strukturze

blendy cynkowej dyslokacje 60-stopniowe występują w dwóch formach. Jeśli w związkach $A^II B^VI$ zerwane wiązania dyslokacji typu „*glide set*” znajdują się na atomach A to dyslokacja jest typu β , natomiast jeżeli na atomach B to typu α (dla dyslokacji typu „*shuffle set*” – odwrotnie) [Figielski 1980].

3.2.1. Przyczyny powstawania dyslokacji

Podstawową przyczyną powstawania dyslokacji w heterostrukturach półprzewodnikowych jest relaksacja naprężeń. W literaturze naprężenia dzieli się na termiczne i wewnętrzne (ang. *intrinsic stresses*) [Michler 1999].

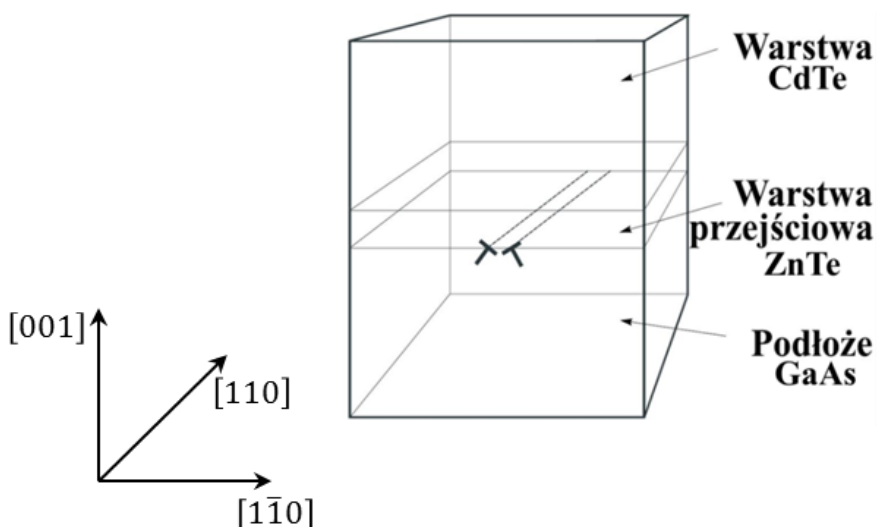
Temperatura jest jednym z ważniejszych czynników w trakcie wzrostu kryształu. Ma istotny wpływ na końcowy stan naprężeń w strukturze. Podczas wzrostu i w trakcie używania urządzeń jest ona na ogół inna. Współczynniki rozszerzalności termicznej dla poszczególnych materiałów składowych różnią się, dlatego w kryształach powstają naprężenia, które, jeśli osiągną odpowiednią wartość, są źródłem dyslokacji.



Rys. 3. 3 Schemat heterostruktury z warstwą epitaksjalną. Na rysunku zaznaczono grubość krytyczną h_{cr} .

Naprężenia wewnętrzne związane są z procesem wytwarzania struktur. W technologii półprzewodnikowej dąży się do tego, aby parametr sieci warstwy i podłoża był taki sam (homoepitaksja) albo zbliżony (heteroepitaksja). Im większa jest różnica między tymi parametrami, tym więcej defektów powstaje na połączeniu kryształów. W początkowej fazie wzrostu epitaksjalnego sieć warstwy dopasowuje się do sieci podłoża. Faza ta nazywana jest wzrostem pseudomorficznym. Warstwa rosnąc odkształca się i w ten sposób gromadzi energię sprężystą, aż do osiągnięcia energii niezbędnej do nukleacji dyslokacji. Wtedy w obszarze połączenia kryształów powstają dyslokacje niedopasowania, które propagują się przez cały kryształ w postaci dyslokacji przenikających. Grubość warstwy, po której przekroczeniu powstają dyslokacje, nazywa się grubością krytyczną (rys. 3.3). Naprężenia wewnętrzne są

podstawową przyczyną powstawania dyslokacji w badanych przeze mnie strukturach otrzymanych na bazie tellurku kadmu, wytwarzanych na podłożu z arsenku galu. Schemat typowej struktury epitaksjalnej przedstawiono na rys. 3.4, zaznaczono na nim dwie najczęściej występujące 60-stopniowe dyslokacje niedopasowania w kierunku krystalograficznym $[110]$. Podobne dwie dyslokacje występują na międzypowierzchni w prostopadłym kierunku $[1\bar{1}0]$.



Rys. 3. 4 Schemat struktury epitaksjalnej. Zaznaczono na niej dwie najczęściej występujące dyslokacje 60-stopniowe.

3.3. Stany powierzchniowe

Bardzo ważnym defektem jest powierzchnia kryształu, na której kończy się periodyczna struktura sieci krystalicznej. Posiada ona inne właściwości niż materiał objętościowy. Znajdują się na niej niewysyczone wiązania, które wykazują wysoką aktywność chemiczną, w wyniku czego powierzchnia często pokryta jest warstwą związków chemicznych powstałych na skutek reakcji zachodzących między atomami powierzchni a otaczającym środowiskiem.

Na powierzchni zachodzą również procesy nie związane z udziałem obcych atomów, takie jak efekt Jahna – Tellera, czyli spontaniczne złamanie symetrii dla obniżenia energii układu. Możemy wyróżnić: relaksację i rekonstrukcję powierzchni. Jeżeli zmiana położenia atomów zachowuje symetrię translacyjną sieci to zachodzi wówczas relaksacja powierzchni. W przypadku rekonstrukcji sieci zmiana położenia atomów narusza symetrie sieci Bravais'a (rys. 3.5).



Rys. 3. 5 Powierzchnia kryształu bez atomów obcych.

W stanie równowagi powierzchnia półprzewodnika jest naładowana elektrycznie, dlatego między powierzchnią a objętością półprzewodnika powstaje różnica potencjałów elektrostatycznych. Potencjał ten nazywany jest potencjałem powierzchniowym [Sierpiński 2002].

Stany powierzchniowe mają duży wpływ na jakość otrzymanych kontaktów elektrycznych, a tym samym na efektywność urządzeń. Poza tym, podobnie jak defekty objętościowe, mogą stanowić centra rekombinacyjne lub pułapki nośników ładunku elektrycznego.

4. Właściwości centrów defektowych

Stanami defektowymi nazywamy poziomy energetyczne występujące w przerwie energetycznej półprzewodnika w wyniku zaburzenia struktury krystalicznej przez defekty rodzime bądź domieszki. W paśmie zabronionym występują dwa rodzaje stanów defektowych: stany płytkie i stany głębokie.

Stany płytkie znajdują się w niewielkiej odległości od pasma walencyjnego (stany akceptorowe) bądź pasma przewodnictwa (stany donorowe). Są one generowane przez domieszki podstawieniowe. Z dużą dokładnością mogą być opisane modelem wodoropodobnym. Stany te związane są z atomem domieszki potencjałem długozasięgowym. Charakteryzują się niskimi energiami aktywacji, rzędu 0.01 eV.

Do głębokich stanów defektowych możemy zaliczyć pułapki nośników ładunku elektrycznego i centra rekombinacyjne. Przeważnie znajdują się one głębiej w przerwie energetycznej półprzewodnika niż stany płytkie. Funkcje falowe dla tych poziomów są silnie zlokalizowane przestrzennie. Energia jonizacji głębokich poziomów jest dużo większa od energii jonizacji stanów płytkich. Parametry charakterystyczne dla głębokich centrów defektowych to: przekrój czynny na wychwyty elektronu (dziury) $\sigma_{n(p)}$ (ang. capture cross section), szybkość wychwyty elektronu (dziury) $c_{n(p)}$ (ang. capture rate), szybkość emisji elektronu (dziury) $e_{n(p)}$ (ang. emission rate).

Przekrój czynny na wychwyty jest miarą prawdopodobieństwa wychwyty swobodnych nośników przez dane centrum defektowe. Powiązany jest on z szybkością wychwyty następującymi wzorami [Miller 1977]:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n, \quad (4.1)$$

$$c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p, \quad (4.2)$$

gdzie: $\langle v_{n(p)} \rangle$ średnia prędkość termiczna elektronów (dziur), $n(p)$ koncentracja elektronów (dziur).

Szybkość emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego, która określa ilość wyemitowanych elektronów do pasma przewodnictwa lub dziur do pasma walencyjnego w jednostce czasu i w jednostce objętości opisana jest wzorami [Miller 1977]:

$$e_n = \frac{\sigma_n \langle v_n \rangle N_c}{g} \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right), \quad (4.3)$$

$$e_p = \frac{\sigma_p \langle v_p \rangle N_v}{g} \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{kT}\right), \quad (4.4)$$

gdzie:

- $N_{c(v)} = \frac{2(2\pi m_{n(p)}^* kT)^{3/2}}{h^3}$ – efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa (walencyjnym),
- $E_{c(v)}$ – energia dna pasma przewodnictwa (wierzchołka pasma walencyjnego),
- g – degeneracja poziomu pułapki,
- k – stała Boltzmana,
- T – temperatura,
- h – stała Plancka.

Odwrotność szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego z pułapek nazywana jest stałą czasową emisji $\tau_e = 1/e_{n(p)}$, natomiast odwrotność szybkości wychwyty nośników nazywana jest stałą czasową wychwyty $\tau_c = 1/c_{n(p)}$.

Klasyfikacja głębokich centrów:

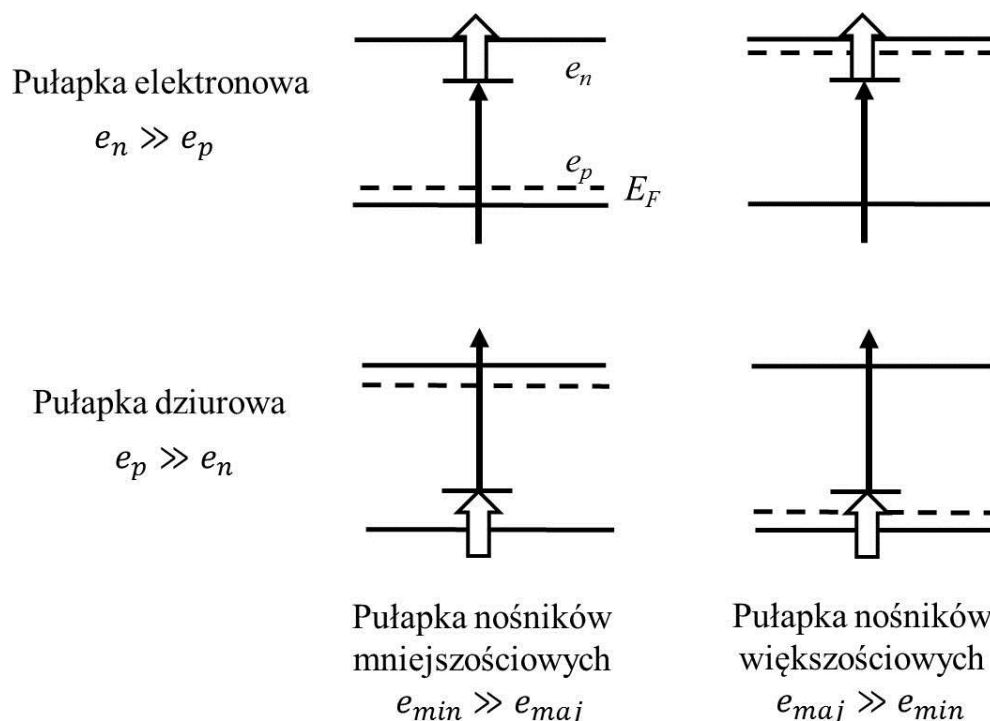
- pułapki elektronowe – to defekty, dla których szybkość wychwyty elektronu jest dużo większa od szybkości wychwyty dziury ($c_n \gg c_p$).
- pułapki dziurowe – defekty, dla których szybkość wychwyty dziury jest dużo większa od szybkość wychwyty elektronu ($c_p \gg c_n$).
- centra rekombinacyjne – dla tych defektów szybkość wychwyty elektronu i dziury jest porównywalna.

Z równań (4.1) i (4.2) wynika, że głęboki stan defektowy z określonym przekrojem czynnym może odgrywać zarówno rolę pułapki, jak i centrum rekombinacyjnego w zależności od koncentracji nośników.

Warto także zwrócić uwagę na fakt, że w obszarze zubożonym złącza, gdzie koncentracja swobodnych elektronów i dziur jest w zasadzie równa zero, wszystkie głębokie defekty są pułapkami nośników. Nie zachodzą tu procesy rekombinacyjne. Wówczas defekty dzielimy na pułapki nośników większościowych i mniejszościowych.

Pułapkę nośników większościowych definiuje się jako defekt, dla którego szybkość emisji nośników większościowych e_{maj} jest znacznie większa od szybkość emisji nośników mniejszościowych e_{min} . W przeciwnym przypadku, a mianowicie $e_{maj} \ll e_{min}$ defekt stanowi pułapkę nośników mniejszościowych. Należy zauważyć, że pułapka elektronowa w materiale typu n jest pułapką nośników większościowych, a w materiale typu p pułapką nośników

mniejszościowych. Dla dziury jest odwrotnie. Schematycznie zostało to przedstawione na rys. 4.1.

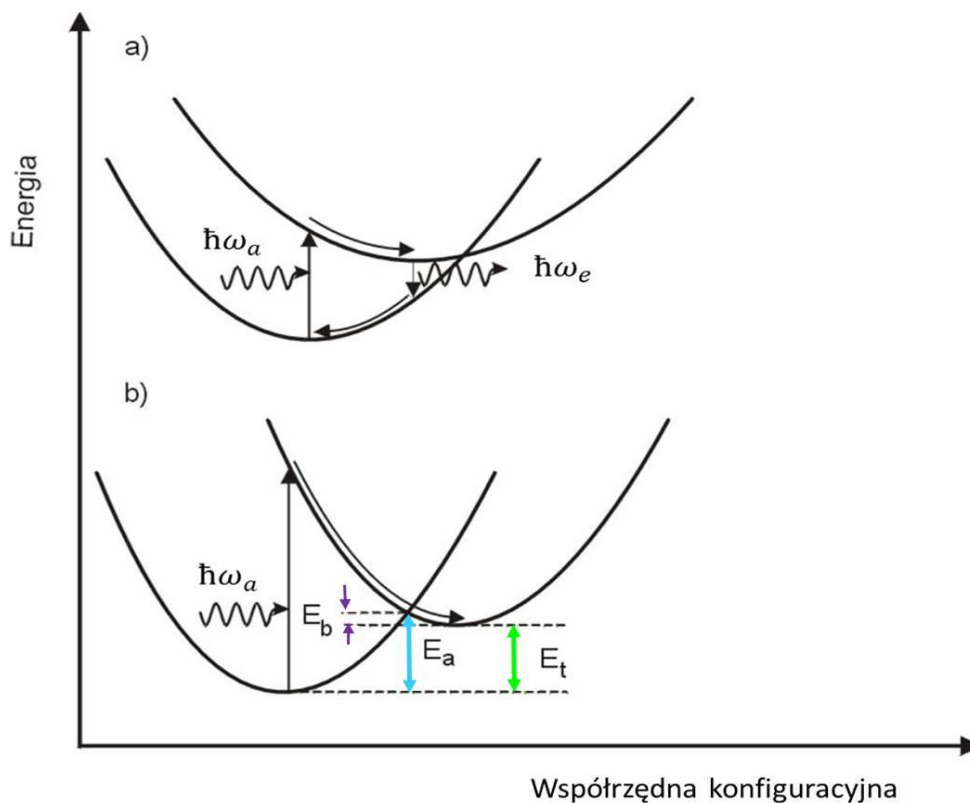


Rys. 4. 1 W kolumnach zostały przedstawione pułapki nośników mniejszościowych i większościowych, a w wierszach pułapki elektronowe i pułapki dziurowe [Miller 1977].

4.1. Relaksacja sieci krystalicznej wokół głębokiego defektu

Cechą głębokich defektów jest to, że ich konfiguracja strukturalna może zależeć od konfiguracji elektronowej. Bardzo często przejściu elektronu swobodnego do stanu związanego z głębokim centrum pułapkowym towarzyszy zmiana położenia samego defektu, bądź leżących w pobliżu atomów. Takie przesunięcie zwiększa energię sprężystą, ale jednocześnie obniża energię elektronową. Zmiana położenia może być korzystna i prowadzić do obniżenia energii całkowitej układu: defekt + elektron. Proces ten nazywany jest relaksacją sieci.

Chcąc opisać relaksację sieci warto posłużyć się diagramem konfiguracyjnym, który przedstawia zależność całkowitej energii elektronu wraz z otaczającą go siecią od współrzędnej konfiguracyjnej związanej z podstawowym modem drgań lokalnych defektu [Shinozuka 1993]. Rozróżnia się dwa rodzaje relaksacji sieci: słabą relaksację sieci SLR (ang. Small Lattice Relaxation) i silną relaksację sieci LLR (ang. Large Lattice Relaxation). Odpowiadają im różne diagramy konfiguracyjne (rys. 4.2).



Rys. 4. 2 Diagram konfiguracyjny dla defektu ze: słabą relaksacją sieci (a) i silną relaksacją sieci (b). W obu przypadkach dolna parabola przedstawia energię całkowitą defektu obsadzonego elektronem a górna parabola energię defektu po emisji elektronu do pasma przewodnictwa oraz elektronu w tym paśmie. Symbole na rysunku oznaczają odpowiednio: E_b – wysokość bariery energetycznej na pułapkowanie, E_a – energia aktywacji termicznej, E_t – energia jonizacji termicznej, $\hbar\omega_a$ – energia fotonu absorbowanego, $\hbar\omega_e$ – energia fotonu emitowanego.

W przypadku słabej relaksacji sieci możliwe są przejścia optyczne (bez jednoczesnej zmiany współrzędnej konfiguracyjnej) polegające na absorpcji fotonu o energii $\hbar\omega_a$ i emisji elektronu do pasma przewodnictwa oraz emisji fotonu o energii $\hbar\omega_e$ i wychwycie (pułapkowaniu) elektronu z pasma przewodnictwa przez defekt. Różnica między energią absorpcji i emisji stanowi przesunięcie Stokesa (rys 4.2 a).

Dla defektów z silną relaksacją sieci możliwe jest jedynie przejście optyczne polegające na absorpcji fotonu o energii $\hbar\omega_a$ i emisji elektronu do pasma przewodnictwa. W tym przypadku defekt nie może wychwycić elektronu z pasma przewodnictwa w wyniku emisji fotonu, gdyż przejścia optyczne są zawsze przejściami prostymi a poniżej nie ma żadnych dostępnych stanów. Taki stan nazywany jest stanem metastabilnym. Defekt może ponownie wychwycić elektron na skutek przejścia termicznego. Ze wzrostem temperatury zwiększa on swoją energię związaną z drganiami wokół położenia równowagi. Jeżeli energia ruchu drgającego osiągnie wartość równą

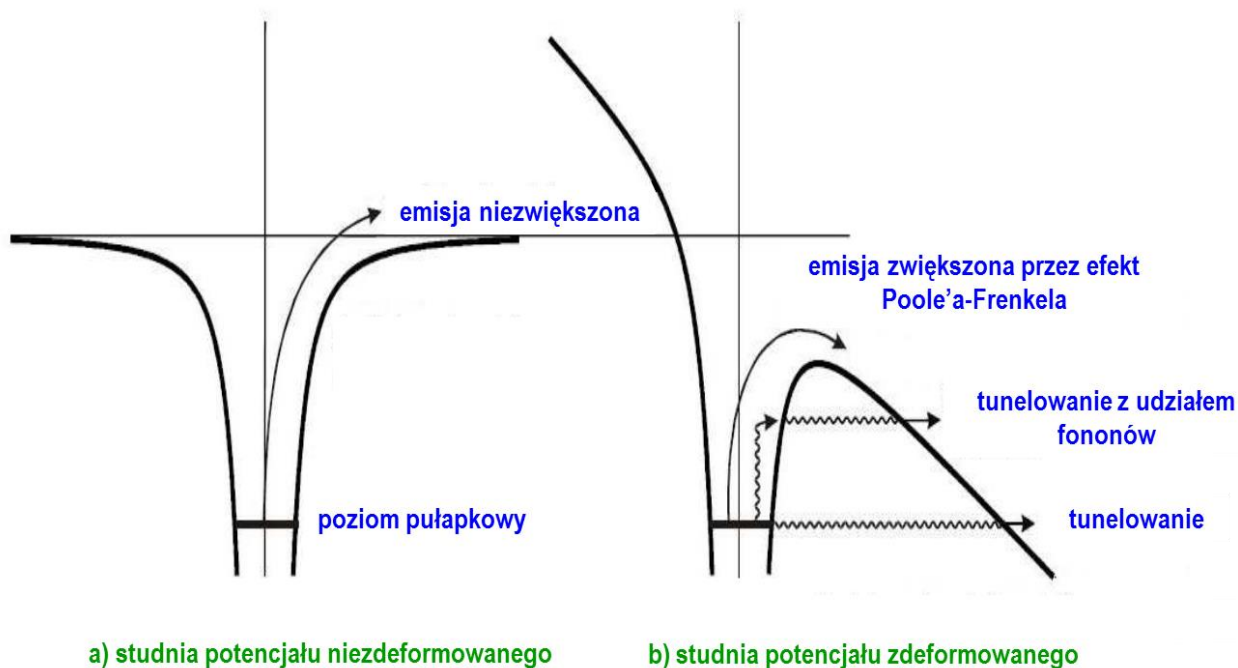
wysokości bariery E_b wówczas elektron może zostać ponownie wychwycony przez defekt. Cechą charakterystyczną głębokich centrów defektowych z silną relaksacją sieci jest znacząca różnica między energią wzbudzenia optycznego i energią wzbudzenia termicznego (rys. 4.2 b) [Sierpiński 2002].

4.2. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na głębokie stany defektowe

Pole elektryczne przyłożone do półprzewodnika może zmieniać kształt potencjału kulombowskiego wokół głębokiego defektu. Wraz z jego wzrostem maleje bariera potencjału, którą musi pokonać elektron, aby opuścić pułpkę, co prowadzi do zwiększenia prawdopodobieństwa emisji termicznej nośników i zmiany obserwowanych zjawisk.

Wyróżnia się trzy mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za zwiększenie emisji nośników ze studni potencjału pod wpływem przyłożonego pola (rys. 4.3):

- zjawisko Poole'a-Frenkela,
- mechanizm tunelowania z udziałem fononów,
- mechanizm czystego tunelowania.



Rys. 4. 3 Deformacja studni potencjału pod wpływem pola elektrycznego [Ganichev 2000].

4.2.1. Zjawisko Poole'a-Frenkela

Zjawisko Poole'a-Frenkela polega na emisji termicznej nośników ponad kulombowską barierą potencjału, która obniża się w wyniku przyłożonego pola elektrycznego F . Obliczenia teoretyczne pokazują, że w polu elektrycznym bariera na emisję elektronów w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola obniża się o następującą wartość [Simmons 1967]:

$$E(F) = \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon \epsilon_0}}, \quad (4.5)$$

gdzie: e – ładunek elementarny, ϵ_0 – przenikalność dielektryczna próżni, ϵ – względna przenikalność dielektryczna materiału. Z równania (4.5) wynika, że zmiana wysokości bariery nie zależy od temperatury.

Obniżenie bariery potencjału na skutek przyłożonego pola powoduje zwiększenie szybkości emisji termicznej wychwyconych nośników. Dla zjawiska Poole'a-Frenkela szybkość emisji termicznej jest równa:

$$e(F) = e(0) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{kT}\right), \quad (4.6)$$

$$\beta = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.7)$$

gdzie: $e(0)$ szybkość emisji termicznej w zerowym polu elektrycznym, β – parametr Poole'a-Frenkela.

Wyniki doświadczalne są często niezgodne z teorią Frenkela. Wartość parametru β otrzymana z nachylenia krzywej $\ln \frac{e(F)}{e(0)}$ w funkcji \sqrt{F} jest przeważnie mniejsza niż wartość otrzymana z równania (4.7) a dla bardzo małych pól szybkość emisji jest praktycznie stała [Ganichev 2000]. Rozbieżności te wynikają z faktu, że obliczenia Frenkela zostały przeprowadzone dla jednowymiarowej studni potencjału. Rachunki w trzech wymiarach wykonał Hartke w 1968 r. i uzyskał następującą zależność [Hartke 1968]:

$$e(F) = e(0) \left\{ \left(\frac{kT}{\beta \sqrt{F}}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{\beta \sqrt{F}}{kT} - 1\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{kT}\right) \right] + \frac{1}{2} \right\}. \quad (4.8)$$

Zjawisko Poole'a-Frenkela jest obserwowane jedynie dla defektów o niezerowym ładunku elektrycznym i w stosunkowo słabym polu elektrycznym, tzn. przy natężeniu pola mniejszym niż $\Delta E(F) = z^2 R_y^*$ (z – stan ładunkowy defektu po emisji nośnika, R_y^* – efektywna stała Rydberga). W silniejszych polach elektrycznych i niższych temperaturach istotną rolę zaczyna odgrywać

zjawisko tunelowania [Ganichev 1997]. Mechanizm czystego tunelowania na ogół nie występuje w zjawiskach emisji nośników ładunku z głębokich centrów defektowych w strukturach półprzewodnikowych, gdyż wymaga on bardzo silnych pól rzędu 10^7 V/cm.

4.2.2. Zjawisko tunelowania z udziałem fononów

Mechanizm tunelowania z udziałem fononów w stałym polu elektrycznym po raz pierwszy został opracowany w podejściu kwantowo-mechanicznym przez Ebeida i Lanoo w 1982 r. [Markram-Ebeid 1982 a, Markram-Ebeid 1982 b]. Autorzy w swoich obliczeniach użyli rozległego aparatu fizyki kwantowej. Do teorii perturbacji Oppenheimera wprowadzili oddziaływanie pomiędzy elektronem a siecią krystaliczną. W ten sposób uzyskali wyrażenie na szybkość jonizacji tunelowej z udziałem fononów. Ich teoria, mimo że jest poprawna to jednak nie dostarcza prostych, analitycznych rozwiązań, które można byłoby porównać z wynikami doświadczalnymi.

Znacznie bardziej popularny i częściej stosowany jest półklasyczny model tunelowania z udziałem fononów opracowany przez Karpusa i Perela [Karpus 1986]. Przejścia elektronowe odbywają się znacznie szybciej niż przejścia w fononowe, dlatego do opisu oddziaływania elektron-fonon autorzy wykorzystali przybliżenie adiabatyczne. Znaleźli analityczne rozwiązanie tego problemu. Zostanie ono użyte w niniejszej pracy doktorskiej do analizy wyników przedstawionych w rozdziale 7.2.1.

W modelu Karpusa i Perela szybkość emisji rośnie wykładniczo wraz z kwadratem pola elektrycznego:

$$e(F) = e(0) \exp \frac{F^2}{F_c^2}, \quad (4.9)$$

$$F_c = \sqrt{\frac{3m^*\hbar}{e^2\tau_2^3}}, \quad (4.10)$$

gdzie τ_2 stała czasowa opisana równaniem [Ganichev 1997]:

$$\tau = \tau_2 \pm \tau_1 = \hbar/2kT, \quad (4.11)$$

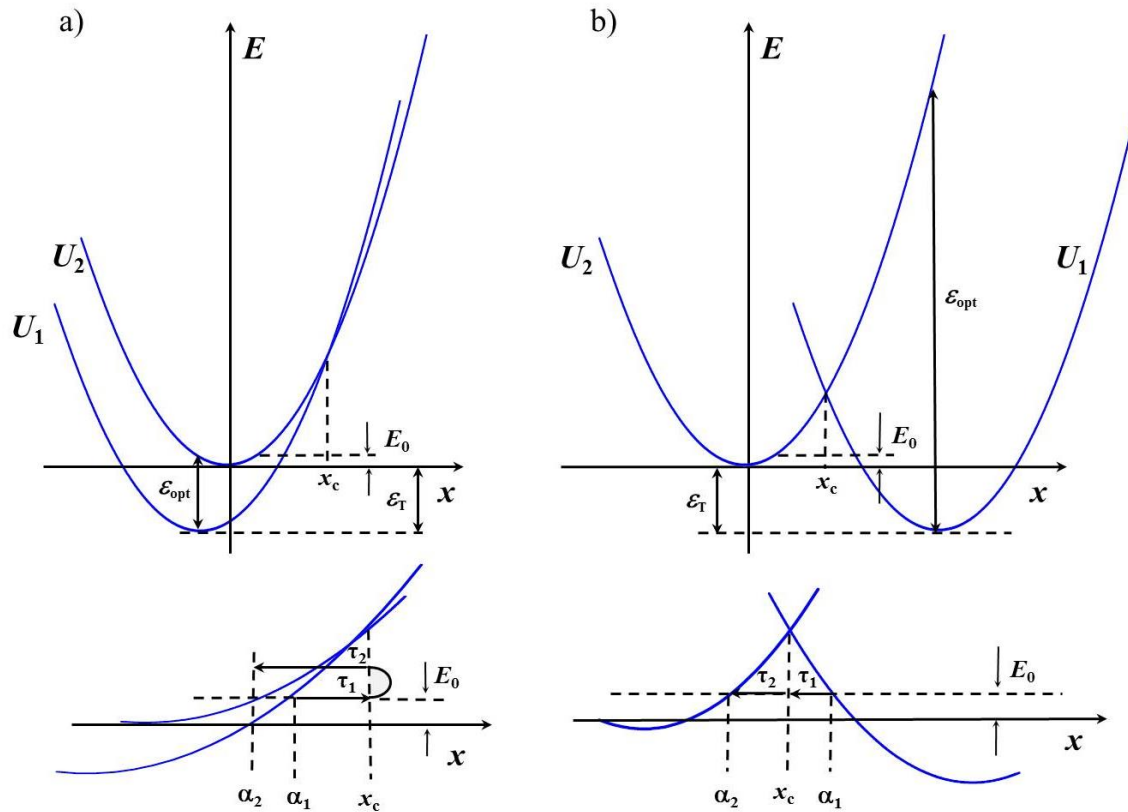
Znaki plus i minus związane są, odpowiednio z silną i słabą relaksacją sieci (rys. 4.4), τ – czas tunelowania, τ_1 – stała czasowa odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości drgań lokalnych defektu ω :

$$\tau_1 = \frac{1}{2\omega} \ln \frac{\varepsilon_{opt} - \varepsilon_T}{\varepsilon_T}, \quad (4.12)$$

dla słabej relaksacji sieci (rys. 4.4 a) oraz

$$\tau_1 = \frac{1}{2\omega} \ln \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{opt} - \varepsilon_T}, \quad (4.13)$$

dla silnej relaksacji sieci (rys. 4.4 b). Symbole użyte w powyższych równaniach oznaczają: ε_{opt} – energię wzbudzenia optycznego i ε_T – energię jonizacji termicznej.



Rys. 4.4 Dwa możliwe diagramy konfiguracyjne dla: słabego oddziaływania elektron-fonon (a) i silnego sprzężenia elektron-fonon (b). Dolna część rysunku przedstawia powiększenie trajektorii tunelowania. Symbole na rysunku oznaczają: U_1 – energia potencjalna odpowiadająca przypadkowi elektronu związanego na defekcie, natomiast U_2 – przypadkowi defektu zjonizowanego i elektronu swobodnego o zerowej energii kinetycznej, x_c – współrzędna konfiguracyjna przecięcia krzywych U_1 i U_2 , E_0 – optymalna wartość energii, dla której prawdopodobieństwo tunelowania przez barierę potencjału jest największe, α_1 i α_2 – współrzędne konfiguracyjne odpowiadające początkowi i końcowi trajektorii tunelowania.

5. Metody pomiarowe wykorzystane w ramach pracy doktorskiej

W rozdziale 5 zostały opisane metody pomiarowe wykorzystane w niniejszej pracy doktorskiej do badania defektów występujących w heterozłączach na bazie tellurku kadmu. Najwięcej uwagi poświęcono niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów, która była główną techniką pomiarową.

5.1. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów

Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (ang. Deep Level Transient Spectroscopy), znana również jako spektroskopia niestacjonarnej pojemności, jest jedną z szerzej stosowanych metod służących do badania głębokich stanów defektowych znajdujących się w przerwie wzbronionej półprzewodnika. Pozwala badać zarówno defekty punktowe, jak i rozciągłe. Daje możliwość wyznaczenia energii aktywacji głębokiego poziomu, przekroju czynnego na wychwyty nośników, koncentracji i głębokościowego profilu jej zmian. Zaletą tej metody jest duża czułość (poniżej 10^{10} cm^{-3}) [Dąbrowska-Szata 2009]. Za pomocą niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów można badać obszar ładunku przestrzennego w złączu Schottky'ego i złączu $p-n$. W celu dokładniejszego omówienia metody pomiarowej poniżej opisano oba rodzaje złącz.

5.1.1. Złącze $p-n$

Złączem $p-n$ nazywamy obszar na styku dwóch półprzewodników, z których jeden wykazuje przewodnictwo dziurowe, a drugi elektronowe. Jest ono bez wątpienia jednym z ważniejszych obiektów badanych przez fizyków.

Poziom Fermiego dla półprzewodnika typu p znajduje się w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego, natomiast dla półprzewodnika typu n w pobliżu dna pasma przewodnictwa. Po zetknięciu obu obszarów elektrony dyfundują do obszaru p , a dziury do obszaru n . Dzięki temu kryształ typu p ładuje się ujemnie, natomiast kryształ typu n dodatnio. Na skutek tego w obszarze złącza powstaje bariera potencjału, która zatrzymuje proces dyfuzji. Pasma energetyczne ulegają wygięciu, a poziomy Fermiego wyrównaniu. Gdyby energie Fermiego w obu obszarach były różne, to energia całego układu nie byłaby minimalna [Eisberg 1983].

W obszarze złącza powstaje tzw. ładunek przestrzenny. Po stronie typu n znajdują się zjonizowane donory, a po stronie typu p zjonizowane akceptory. Donory i akceptory są uwięzione w sieci krystalicznej, dlatego nie mogą stanowić nośników prądu. W tym sensie obszar złącza jest podobny do płasko-równoległego kondensatora.

Dla asymetrycznego złącza p^+-n obszar ładunku przestrzennego w jednym wymiarze, prostopadłym do płaszczyzny złącza, można opisać za pomocą równania Poissona w następujący sposób [Ibach 1996]:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (5.1)$$

gdzie:

- φ – potencjał pola elektrycznego,
- N_d – koncentracja zjonizowanych domieszek.

W odległości $x = W$ od złącza potencjał pola elektrycznego maleje do zera. Pochodna funkcji $\varphi(x)$, aby miała sens fizyczny musi zniknąć na brzegu ($x = W$) $\frac{d\varphi}{dx} = 0$. Rozwiązując równanie Poissona z tymi warunkami brzegowymi dostajemy następującą zależność:

$$\varphi(x) = \frac{eN_d}{2\varepsilon\varepsilon_0} (W - x)^2. \quad (5.2)$$

Na granicy złącza $\varphi(x = 0) = V_{bi}$, co pozwala nam wyznaczyć szerokość obszaru ładunku przestrzennego:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V_{bi}}{eN_d}}. \quad (5.3)$$

Jest ona wprost proporcjonalna do pierwiastka z wysokości bariery potencjału V_{bi} i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z koncentracji domieszek donorowych.

Szerokość obszaru ładunku przestrzennego można zmienić przykładając do złącza zewnętrzne napięcie. Jeżeli ujemny biegun przyłożymy do obszaru typu n a dodatni do obszaru typu p , to wysokość bariery zmaleje, a złącze zostanie spolaryzowane w kierunku przewodzenia. Wtedy:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (V_{bi} - V_F)}{eN_d}}, \quad (5.4)$$

gdzie V_F napięcie polaryzacji w kierunku przewodzenia. Natomiast, jeśli do obszaru typu p przyłożymy ujemny biegun a do obszaru typu n dodatni, to wysokość bariery wzrośnie. Złącze jest wówczas spolaryzowane w kierunku zaporowym. Szerokość obszaru ładunku przestrzennego ulega zwiększeniu i wynosi:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (V_{bi} + V_R)}{eN_d}}, \quad (5.5)$$

gdzie V_R oznacza napięcie polaryzacji w kierunku zaporowym.

Półprzewodnikowy obszar ładunku przestrzennego przypomina płasko-równoległy kondensator. Obszar ten posiada pewną pojemność C , która jest bezpośrednią miarą całkowitego ładunku w nim zgromadzonego. Analogicznie jak dla kondensatora [Schroder 2006]:

$$C = \frac{SdQ}{dV}, \quad (5.6)$$

gdzie Q całkowity ładunek na jednostkę powierzchni złącza S , wynosi:

$$Q = eN_d W_R = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 N_d (V_{bi} + V_R)}. \quad (5.7)$$

W ten sposób otrzymujemy następujący wzór na pojemność obszaru ładunku przestrzennego złącza spolaryzowanego w kierunku zaporowym:

$$C = S \sqrt{\frac{N_d e \varepsilon \varepsilon_0}{2(V_{bi} + V_R)}}. \quad (5.8)$$

Jeżeli koncentracja płytkich domieszek jest stała w całym obszarze ładunku przestrzennego, to z zależności $1/C^2$ od V_R można wyznaczyć koncentrację płytkich domieszek i wysokość bariery potencjału.

Obszar ładunku przestrzennego w półprzewodniku można także traktować jako warstwę izolatora o zmiennej grubości. Powstaje w nim silne pole elektryczne o wartości rzędu $10^4 - 10^5$ V/cm. Z równania Poissona dla złącza asymetrycznego można otrzymać następującą zależność na natężenie pola elektrycznego na krawędzi złącza $x = 0$:

$$F = \sqrt{\frac{2eN_d(V_{bi} + V_R)}{\varepsilon\varepsilon_0}}. \quad (5.9)$$

5.1.2. Złącze Schottky'ego

Złącze metal-półprzewodnik stanowi złącze Schottky'ego, gdy praca wyjścia elektronów z metalu Φ_m i z półprzewodnika Φ_s spełnia następujące warunki: $\Phi_m > \Phi_s$ dla półprzewodnika typu n i $\Phi_m < \Phi_s$ dla półprzewodnika typu p .

Szerokość obszaru ładunku przestrzennego w złączu Schottky'ego, zmianę tej szerokości pod wpływem zewnętrznego napięcia oraz pojemność tego obszaru można opisać w ten sam sposób, jak dla asymetrycznego złącz $p^+ - n$.

Złącze Schottky'ego ma znacznie szybszy czas reakcji niż złącze $p - n$. Posiada także niższą barierę potencjału, dlatego napięcie przewodzenia dla złącza Schottky'go ma mniejszą wartość niż dla złącza $p - n$. Złącze metal-półprzewodnik ma zwykle większą upływność i ulega przebiciu dla mniejszych napięć zaporowych.

Z pomiarów zależności natężenia prądu od napięcia dla obu rodzajów złącz jesteśmy w stanie wyznaczyć wysokość bariery V_{bi} i współczynnik idealności złącza n [Schroder 2006]:

$$I(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (5.10)$$

gdzie:

$$I_0 = SA^*T^2 \exp\left(-\frac{eV_{bi}}{kT}\right). \quad (5.11)$$

A^* oznacza efektywną stałą Richardsona. Jeżeli $eV > 3kT$ to równanie (5.10) można zapisać w następującej postaci:

$$\ln I(V) = \frac{eV}{nkT} + \ln I_0. \quad (5.12)$$

Zależność $\ln I(V)$ opisana jest linią prostą, której przecięcie z osią rzędnych pozwala wyznaczyć I_0 . Wysokość bariery jest wtedy równa:

$$V_{bi} = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_0}{SA^*T^2}\right). \quad (5.13)$$

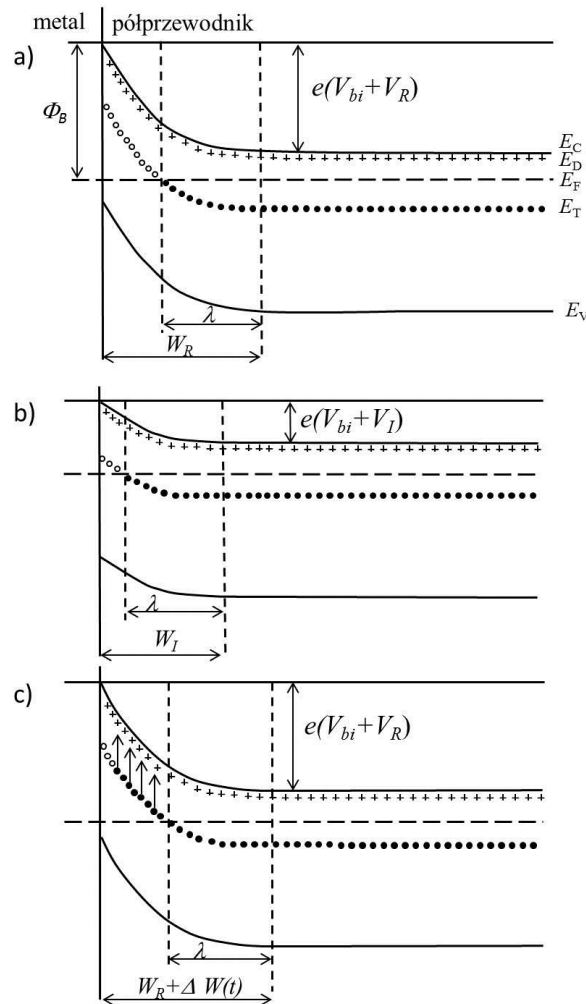
5.1.3. Charakterystyka metody DLTS

Wykorzystanie pojemności nierównowagowej złącza do określenia podstawowych parametrów głębokich poziomów energetycznych po raz pierwszy zaproponował Williams [Williams 1966]. Jego idea została rozwinięta przez Saha i współpracowników [Sah 1969]. Prace te stanowiły podstawę do zaproponowanej w 1974 roku przez Langa techniki pomiarowej DLTS [Lang 1974]. Metoda ta daje możliwość otrzymania widm wszystkich głębokich stanów defektowych znajdujących się w przerwie energetycznej półprzewodnika w funkcji temperatury. Znak otrzymanego sygnału pozwala odróżnić pułapki nośników większościowych od pułapek nośników mniejszościowych.

W technice DLTS głębokie poziomy są wykrywane przez ich wkład do pojemności obszaru ładunku przestrzennego. Wkład ten można badać przykładając do złącza zewnętrzne napięcie. Aby opisać wpływ głębokich poziomów na pojemność złącza, w niniejszej pracy rozpatrzono obszar ładunku przestrzennego złącza Schottky'ego dla półprzewodnika typu n , rys. 5.1. W chwili początkowej jest ono spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem V_R . Szerokość obszaru ładunku przestrzennego jest równa W_R . Część stanów pułapkowych znajduje się powyżej energii Fermiego E_F i nie jest obsadzona przez elektrony (rys. 5.1 a). Redukując napięcie zaporowe, czyli przykładając tzw. impuls zapełniający o wartości $V_I < V_R$ zmniejszamy szerokość warstwy zubożonej do wartości W_I i częściowo obsadzamy głębokie poziomy pułapkowe (rys. 5.1 b). Ponowne spolaryzowanie złącza w kierunku zaporowym napięciem V_R sprawia, że

obserwujemy emisję termiczną wcześniej wychwyconych elektronów z głębokich poziomów do pasma przewodnictwa (rys. 5.1 c). Zaznaczona na rys. 5.1 wielkość λ oznacza szerokość obszaru warstwy zubożonej, w której głęboki poziom E_T jest całkowicie zapełniony elektronami. Wielkość ta jest równa [Lang 1979]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{q^2 N_d} (E_F - E_T)}. \quad (5.14)$$



Rys. 5. 1 Schemat zmian zachodzących w złączu Schottky'ego dla półprzewodnika typu n : a) złącze spolaryzowane w kierunku zaporowym, b) złącze po przyłożeniu impulsu zapełniającego, c) złącze po zdjęciu impulsu zapełniającego.

W wyniku emisji nośników większościowych z głębokich poziomów wzrasta ładunek warstwy zubożonej, jednocześnie maleje jej szerokość od wartości $W_R + \Delta W(t)$ do W_R i rośnie pojemność. Zmianie ulega również koncentracja nośników n_T wychwyconych na głęboki poziom E_T , którą można opisać zależnością wykładniczą w funkcji czasu t :

$$n_T(t) = n_T(0) \exp(-e_n t). \quad (5.15)$$

Zmiana n_T wpływa na pojemność złącza. Nośniki większościowe wychwycone na głębokie poziomy pułapkowe zmniejszają ładunek obszaru zubożonego, a tym samym jego pojemność (sygnał DLTS ma znak ujemny):

$$C(t) = S \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 e (N_d - n_T(t))}{2(V_{bi} + V_R)}}. \quad (5.16)$$

Równanie to można zapisać w następującej postaci:

$$C(t) = C_0 \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_d}}. \quad (5.17)$$

gdzie:

$$C_0 = S \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 e N_d}{2(V_{bi} + V_R)}}. \quad (5.18)$$

W przypadku gdy koncentracja płytkich domieszek jest znacznie większa od koncentracji głębokich defektów, zależność (5.17) można rozwinąć w szereg Taylora. Ograniczając się do wyrazów pierwszego rzędu otrzymujemy:

$$C(t) = C_0 - C_0 \frac{n_T(t)}{2N_d}. \quad (5.19)$$

Zmianę pojemności $\Delta C(t)$ obszaru ładunku przestrzennego wynikającą z emisji nośników większościowych z pułapek opisuje równanie:

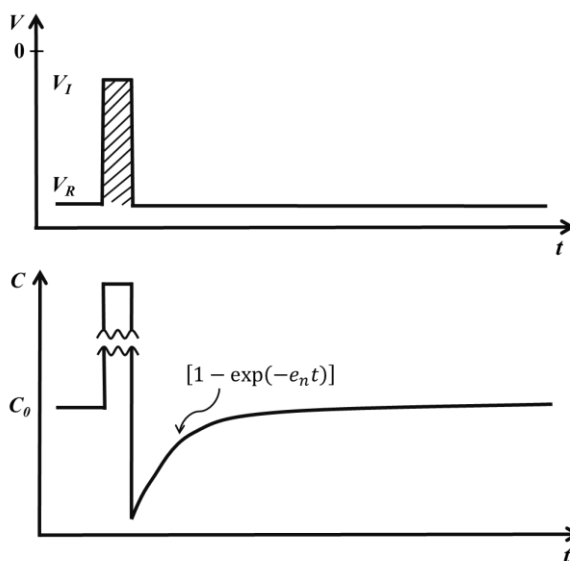
$$\Delta C(t) = -\frac{C_0}{2N_d} n_T(0) \exp(-e_n t). \quad (5.20)$$

Schematycznie została ona przedstawiona na rys. 5.2. Analogicznie można opisać zmianę pojemności wynikającą z wychwytu nośników mniejszościowych na głęboki poziom. Prowadzi on do zwiększenia ładunku obszaru przestrzennego złącza, a tym samym do wzrostu nierównowagowej pojemności złącza (dodatni znak sygnału DLTS).

Zmieniając napięcie zaporowe, bądź napięcie impulsu zapełniającego, zmieniamy obszar, z którego zbieramy informacje. W ten sposób można badać rozkład przestrzenny defektów w półprzewodniku.

Dla złącza $p-n$ pomiary są trudniejsze w przeprowadzeniu i analizie. Przykładając do złącza napięcie redukujące napięcie zaporowe obsadzeniu ulegają pułapki nośników większościowych. Natomiast, gdy do złącza przyłożony jest impuls zapełniający w kierunku przewodzenia, w pobliżu złącza obsadzeniu ulegają pułapki nośników mniejszościowych. Jednak aby uzyskać

informacje o tym, czy obserwowany sygnał pochodzi z obszaru typu p czy typu n , warto dodatkowo wykonać pomiary dla złącza Schottky'ego bądź złącza p - n , dla którego jeden z obszarów jest wysoko domieszkowany ($N_d > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Wtedy mamy pewność, że otrzymane wyniki związane są z obszarem słabiej domieszkowanym.



Rys. 5. 2 Zmiany pojemności złącza wywołane impulsem zapelniającym dla pułapek nośników większościowych.

5.1.4. Sygnał DLTS

D. V. Lang zaproponował metodę pomiaru szybkości emisji nośników z głębokich stanów defektowych w funkcji temperatury na podstawie zmian pojemności nierównowagowej złącz półprzewodnikowych. Metoda ta polegała na ustawieniu tzw. „okna szybkości emisji”. Sposobem praktycznej realizacji tej metody było użycie podwójnego integratora typu „box-car”, który mierzył różnicę pojemności $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$ w dwóch chwilach czasowych t_1 i t_2 określonych oknem szybkości, jak pokazano na rys. 5.3.

Różnica pojemności związana z emisją nośników ładunku jest równa zero dla skrajnych temperatur, przy których szybkość emisji jest zbyt mała lub zbyt duża i nie mieści się w przedziale czasowym od t_1 do t_2 , określonym przez dane „okno szybkości emisji”. Sygnał osiąga maksimum, gdy stała czasowa emisji τ jest rzędu czasu separacji bramek ($t_2 - t_1$). Wraz ze zmianą przedziału czasowego maksimum sygnału zmienia swoje położenie w funkcji temperatury.

Sygnał DLTS dla podwójnego integratora „box-car” można opisać następującym równaniem [Lang 1974]:

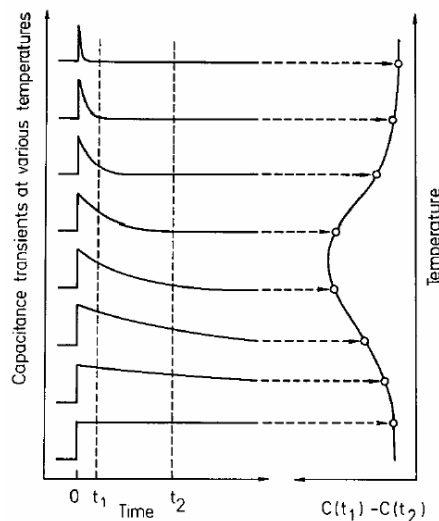
$$S_{DLTS} = \frac{C(t_2) - C(t_1)}{C_0} \quad (5.21)$$

Dla eksponencjalnej zmiany nierównowagowej pojemności otrzymujemy [Lang 1974]:

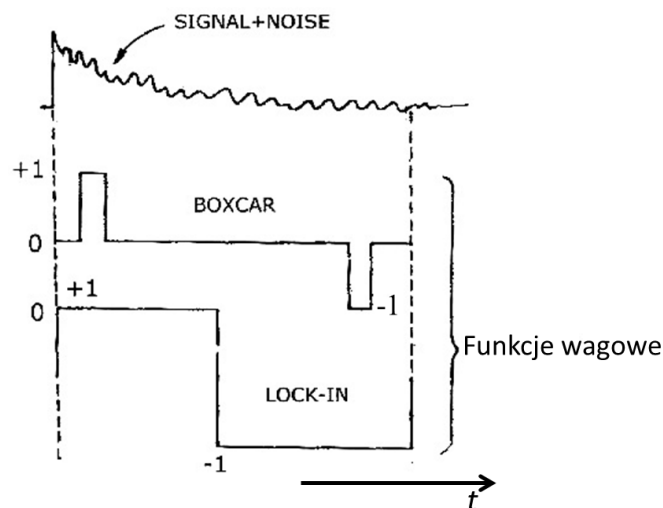
$$S_{DLTS} = \exp(-t_2/\tau) - \exp(-t_1/\tau). \quad (5.22)$$

Różniczkując sygnał DLTS względem τ i przyrównując otrzymany wynik do zera dostajemy wielkość odpowiadającą maksimum linii sygnału (równanie (5.23)), która wraz z temperaturą odpowiadającą temu maksimum pozwala wyznaczyć energię aktywacji i przekrój czynny na wychwytywanie nośników badanego defektu [Lang 1974]:

$$\tau_{max} = (t_1 - t_2) [\ln(t_1/t_2)]. \quad (5.23)$$

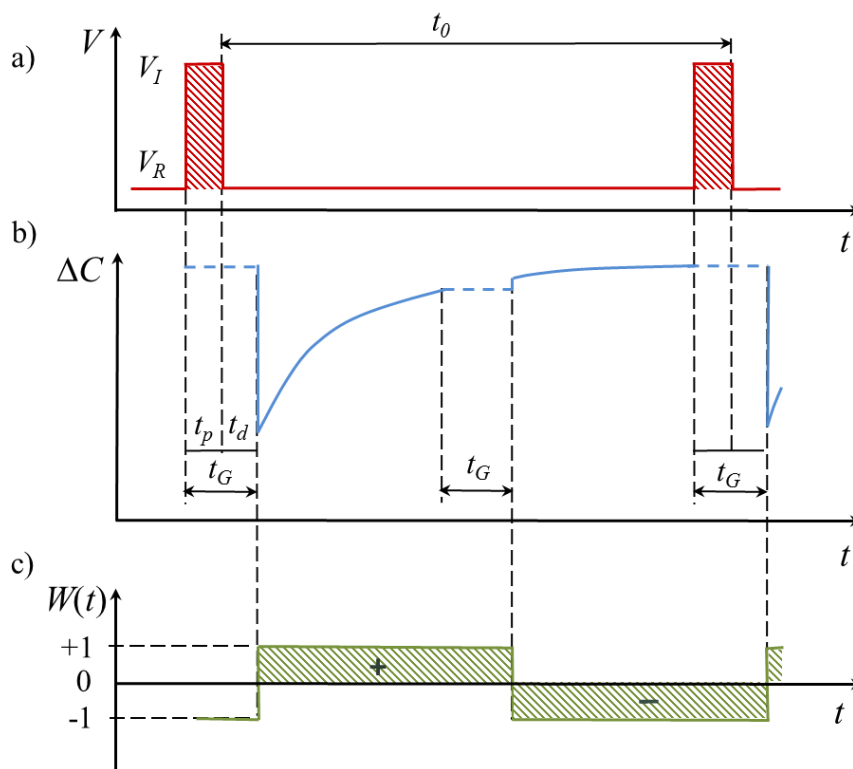


Rys. 5. 3 Schemat powstawania sygnału DLTS przy użyciu podwójnego integratora typu „box-car”. Powyższy rysunek przedstawia relaksacje pojemności dla pułapek nośników mniejszościowych [Lang 1974].



Rys. 5. 4 Sygnał otrzymany w eksperymencie w porównaniu z funkcjami wagowymi wykorzystywanymi w integratorze „box-car” i integratorze „lock-in” [Miller 1977].

W pomiarach przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy używano spektrometru, w którym podwójny integrator „box-car” został zastąpiony bardziej zaawansowanym przetwornikiem synchronizowanym typu „lock-in”, dzięki któremu można badać sygnał DLTS nawet przy niewielkim stosunku sygnału do szumu. Możliwość ta wynika z modyfikacji procesu wykonującego filtrację sygnału nierównowagowej zmiany pojemności, która polega na wyborze odpowiedniej funkcji wagowej $W(t)$. W integratorze „box-car” funkcja wagowa obejmuje niewielki fragment sygnału otrzymanego w pomiarze, dlatego szumy mają istotny wpływ na otrzymane wyniki. W metodzie z przetwornikiem typu „lock-in” stosowana jest prostokątna funkcja wagowa, która obejmuje cały sygnał. Na rys. 5.4 przedstawiono sygnał otrzymany w eksperymencie i porównano go z funkcjami wagowymi wykorzystywanymi w integratorze „box-car” i przetworniku „lock-in”.



Rys. 5. 5 Schemat działania techniki pomiarowej „lock-in” DLTS: a) sekwencje napięć przykładanych do złącza, b) przebieg zmiany nierównowagowej pojemności złącza, c) funkcja wagowa.

Zasada działania techniki pomiarowej DLTS z integratorem „lock-in” została przedstawiona na rys. 5.5. Początkowo złącze jest spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem o wartości V_R , które w stałych odstępach czasu (tzw. czas powtarzania t_0) jest

zmniejszane poprzez przyłożenie impulsu zapełniającego do wartości V_I . Czas trwania tego impulsu t_p musi spełniać następujący warunek:

$$t_p \leq 0.05t_0 \quad (5.24)$$

W trakcie trwania impulsu zapełniającego i w początkowej fazie emisji zmiana pojemności złącza jest bardzo duża, dlatego w celu uniknięcia przeciążenia integratora do pomiaru wprowadzono czas martwy t_G , podczas którego przetwornik jest odłączony od próbki. Czas martwy jest równy $t_p + t_d$, gdzie t_d to czas opóźnienia. Czas opóźnienia jest proporcjonalny do czasu powtarzania i wynosi:

$$t_d = 0.05t_0. \quad (5.25)$$

Sygnal DLTS w metodzie „lock-in” otrzymuje się całkując zmianę pojemności pomnożoną przez funkcję wagową po okresie powtarzania impulsu zapełniającego:

$$S_{DLTS} = \frac{1}{t_0} \int_{t_d}^{t_0+t_d} \Delta C(t) W(t) dt. \quad (5.26)$$

Gdzie $W(t)$ to funkcja wagowa przedstawiona na rys. 5.5 c), która przyjmuje następujące wartości:

$$W(t) = \begin{cases} 1, & t_d < t < \frac{t_0}{2} + t_d \\ -1, & \frac{t_0}{2} + t_d < t < t_0 + t_d \end{cases}. \quad (5.27)$$

Licząc pochodną sygnału DLTS względem e_n i przyrównując otrzymany wynik do zera otrzymujemy szybkość emisji nośników ładunku w temperaturze odpowiadającej ekstremum S_{DLTS} :

$$e_n = Bf. \quad (5.28)$$

gdzie:

– f – częstotliwość powtarzania impulsu zapełniającego ($f = 1/t_0$),

– B – stała zależna od przesunięcia fazowego pomiędzy niestacjonarnym sygnałem pojemności, a sygnałem impulsu zapełniającego. W niniejszej pracy doktorskiej używano spektrometru SemiTRAP DLS-82, dla którego $B = 2.17$.

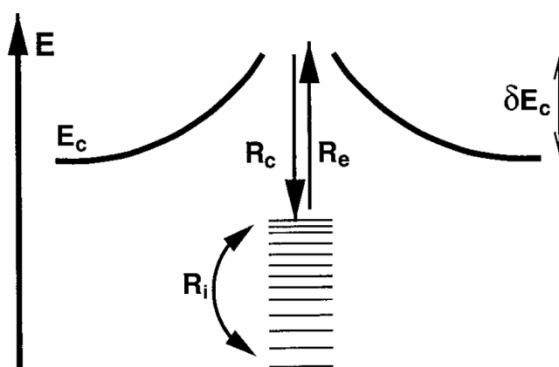
5.1.5. Analiza kształtu linii sygnału DLTS

Defekty punktowe w krysztalch półprzewodnikowych stanowią centra pułapkowe. Tworzą one izolowane, głębokie stany energetyczne w przerwie wzbronionej półprzewodnika. Natomiast defekty rozciągłe, takie jak dyslokacje, ze względu na swój wieloelektronowy charakter, są źródłem wąskich, jednowymiarowych pasm energetycznych w przerwie wzbronionej. Stany elektronowe wchodzące w skład tych pasm mają zdolność nie tylko

wychwytu i emisji nośników, ale mogą również wymieniać je między sobą. W związku z powyższym kształt widma sygnału DLTS jest inny dla defektów punktowych i rozciągniętych.

Piki DLTS pochodzące od defektów punktowych są wąskie i symetryczne. Ich ekstrema nie zmieniają swojego położenia wraz ze wzrostem czasu zapełniania pułapek.

Analizę kształtu linii sygnału DLTS dla defektów rozciągniętych przeprowadza się w oparciu o barierowy model dyslokacji (rys. 5.6) zaproponowany przez Schrötera i współpracowników [Hedemann 1997, Riedel 2000, Schröter 2002]. Według nich defekty rozciągnięte mogą generować dwa rodzaje stanów elektronowych w przerwie wzbronionej: stany zlokalizowane (ang. localized states) i stany pasmopodobne (ang. bandlike states). Podziału tych stanów dokonuje się porównując szybkość wewnętrznej redystrybucji nośników ładunku R_i z szybkością emisji R_e i szybkością wychwytu R_c nośników ładunku.



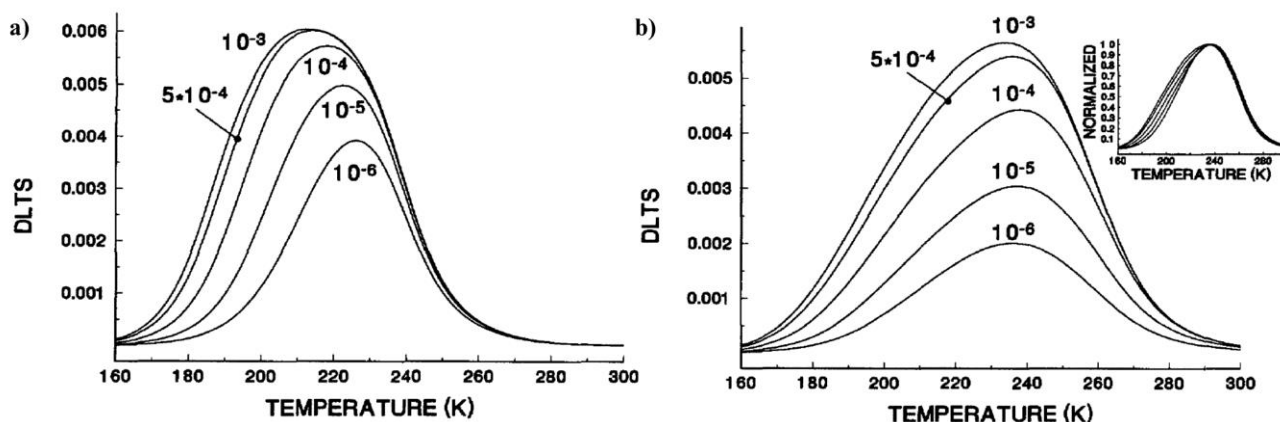
Rys. 5. 6 Model pasmowy stanów elektronowych dyslokacji [Hedemann 1997]. Symbole umieszczone na rysunku oznaczają: δE_c - barierę na wychwyt, R_i - szybkość redystrybucji ładunku w paśmie defektowym, R_e i R_c - szybkości emisji oraz wychwytu nośników.

W przypadku stanów pasmopodobnych szybkość wymiany nośników między stanami należącymi do pasma energetycznego dyslokacji jest znacznie większa od szybkości wychwytu i emisji nośników ($R_i \gg R_e, R_c$). Linie sygnału DLTS dla stanów pasmopodobnych zostały przedstawione na rys. 5.7 a). Ze względu na dużą szybkość (krótki czas) redystrybucji nośników ładunku w paśmie defektowym obsadzają one zawsze stany o najniższej energii. W miarę wzrostu czasu zapełniania (długości impulsu zapełniającego w pomiarze DLTS) nośniki obsadzają stany energetyczne o wyższej energii, a ich emisja odbywa się z coraz mniejszą energią aktywacji. Dlatego ze wzrostem czasu zapełniania pułapek linia sygnału DLTS ulega poszerzeniu, a jej maksimum przesuwa się w stronę niższych temperatur.

Stany zlokalizowane obserwujemy, gdy szybkość wymiany nośników ładunku w obrębie pasma R_i jest dużo mniejsza od szybkości wychwytu i emisji nośników ($R_i \ll R_e, R_c$). Linia

sygnału DLTS pochodząca od stanów zlokalizowanych dyslokacji (rys. 5.7 b) jest zawsze poszerzona, a położenie maksimum sygnału pozostaje prawie stałe przy zmianie długości impulsu zapełniającego. Określa ono średnią energię aktywacji emisji nośników z pasma defektowego. Po normalizacji zbrocza wysokotemperaturowe linii DLTS nakładają się na siebie.

Dla obu klas defektów rozciągnięta szerokość linii sygnału DLTS określona jest przez szerokość pasma energetycznego w przerwie wzbronionej.



Rys. 5.7 Linia sygnału DLTS dla różnych czasów zapełniania (w sekundach) pochodząca od: a) stanów pasmopodobnych, b) stanów zlokalizowanych [Hedemann 1997].

Należy spodziewać się, że zerwane wiązania chemiczne w rdzeniu prostych odcinków dyslokacji krawędziowych lub mieszanych (np. 60-stopniowych) będą miały charakter stanów pasmopodobnych. Natomiast stany elektronowe dyslokacji z dużą ilością defektów lub stopni, a także defektów punktowych wychwyconych w polu naprężeń wokół dyslokacji (tworzących tzw. atmosferę Cottrella), będą miały naturę stanów zlokalizowanych [Schröter 2002].

5.1.6. Analiza kinetyki wychwyty nośników

Ważną właściwością głębokich stanów defektowych, która dodatkowo, poza kształtem linii sygnału DLTS, pozwala odróżnić defekty punktowe od rozciągniętych, jest kinetyka wychwyty.

Głębokie poziomy związane z defektami punktowymi charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwyty nośników ładunku. Zależność koncentracji obsadzonych pułapek od czasu trwania impulsu zapełniającego wyraża się w następujący sposób [Lang 1979]:

$$n_T(t) = N_T [1 - \exp(-c_n t_p)], \quad (5.29)$$

gdzie N_T – całkowita koncentracja głębokich defektów.

W wyniku wychwyty nośników na głębokie poziomy związane z defektami punktowymi obserwowane jest wyraźne nasycenie amplitudy sygnału DLTS przy wzroście czasu zapełniania

pułapek. Dodatkowo w pomiarach kinetyki wychwytu pojawia się tzw. efekt ogona nośników swobodnych związany z wychwytem w pobliżu krawędzi obszaru ładunku przestrzennego. W obszarze tym amplituda sygnału DLTS rośnie liniowo z logarytmem czasu trwania impulsu zapełniającego. Wkład ten do całkowitej kinetyki wychwytu jest niewielki i występuje tylko dla krótkich czasów zapełniania [Dąbrowska-Szata 2009].

Charakterystyczną cechą sygnału DLTS pochodzącego od defektów rozciągniętych jest logarymiczna kinetyka wychwytu nośników ładunku. Została ona po raz pierwszy eksperymentalnie zaobserwowana w badaniach fotoprzewodnictwa krzemu oraz germanu po deformacji plastycznej i wyjaśniona przez T. Figielskiego [Figielski 1978]. Zaproponował on barierowy mechanizm rekombinacji nadmiarowych nośników z udziałem dyslokacji.

Nośniki ładunku elektrycznego wychwytywane na stany dyslokacyjne oddziałują elektrostatycznie z wcześniej wychwyconymi nośnikami. Oddziaływanie to prowadzi do powstania bariery potencjału (δE_C na rys. 5.6) wokół naładowanej elektrostatycznie dyslokacji, której wysokość rośnie wraz ze wzrostem ilości wychwyconych nośników. Szybkość wychwytu swobodnych nośników na głębokie poziomy pochodzące od dyslokacji jest ograniczona przez tę barierę i zależy od jej wysokości. Oddziaływanie to ujawnia się w pomiarach DLTS jako linowa zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego [Wosiński 1989]:

$$n_T(t) = N_T c_n \tau \ln \left(\frac{t_p + \tau}{\tau} \right), \quad (5.30)$$

gdzie τ oznacza stałą czasową zależną od parametrów dyslokacji.

5.1.7. Wyznaczanie parametrów głębokich poziomów

Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów pozwala wyznaczyć energię aktywacji szybkości emisji termicznej nośników z głębokiego poziomu (w przybliżeniu równej położeniu energetycznemu głębokiego poziomu), efektywny i rzeczywisty przekrój czynny na wychwyty nośników oraz koncentrację głębokich pułapek.

Położenie energetyczne głębokiego poziomu E_T w przerwie energetycznej jest opisane przez jego odległość od dna pasma przewodnictwa $E_C - E_T$ bądź wierzchołka pasma walencyjnego $E_T - E_V$. Wyznacza się ją, podobnie jak i przekrój czynny na wychwyty nośników, ze zmian szybkości emisji w funkcji temperatury.

Jeśli w równaniu (4.3) uwzględnimy fakt, że $\langle v_n \rangle \sim T^{1/2}$ i $N_C \sim T^{3/2}$ to można je zapisać w postaci:

$$e_n = \sigma_n A T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right), \quad (5.31)$$

gdzie $A = \frac{(v_n)N_c}{gT^2}$ – stała niezależna od temperatury. Po podzieleniu obydwu stron równania (5.31) przez T^2 , a następnie zlogarytmowaniu otrzymujemy zależność:

$$\ln \frac{e_n}{T^2} = \ln(\sigma_n A) - \frac{E_C - E_T}{kT}. \quad (5.32)$$

Sporządzając wykres $\ln \frac{e_n}{T^2}$ w funkcji $1/T$ otrzymamy prostą, z której nachylenia można wyznaczyć energię termicznej jonizacji defektu. Natomiast punkt przecięcia prostej z osią rzędną pozwala określić przekrój czynny na wychwyty nośników.

Powyższe rozważania dotyczą pułapki elektronowej (dla pułapki dziurowej są analogiczne) i zakładają, że rzeczywisty przekrój czynny na wychwyty nie zależy od temperatury. Założenie to może nie być spełnione wówczas, gdy badany defekt silnie oddziałuje z otaczającą go siecią krystaliczną. Jeżeli przekrój czynny na wychwyty jest aktywowany termicznie z barierą energetyczną na pułapkowanie, to jego zależność temperaturową opisuje równanie [Lang 1975]:

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (5.33)$$

w którym σ_∞ jest przekrojem na wychwyty nośników w granicy $T \rightarrow \infty$. Podstawiając zależność (5.33) do równania (5.31) otrzymujemy wyrażenie na szybkość emisji termicznej nośników w postaci:

$$e_n = \sigma_\infty A T^2 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right). \quad (5.34)$$

Wtedy z nachylenia prostej otrzymujemy energię aktywacji termicznej E_a , która jest większa od energii termicznej jonizacji $E_C - E_T$ o wartość bariery energetycznej E_b :

$$E_a = E_C - E_T + E_b. \quad (5.35)$$

Zmiana pojemności obszaru ładunku przestrzennego po ustaniu impulsu zapełniającego, a więc również amplituda sygnału DLTS, jest proporcjonalna do koncentracji głębokich defektów N_T . Przy założeniu równomiernego rozłożenia pułapek i całkowitego ich obsadzenia podczas trwania impulsu zapełniającego $n_T(0) = N_T$ a równanie (5.20) można zapisać (pomijając znak minus, który oznacza, że mamy do czynienia z pułapkami nośników większościowych) w następującej postaci:

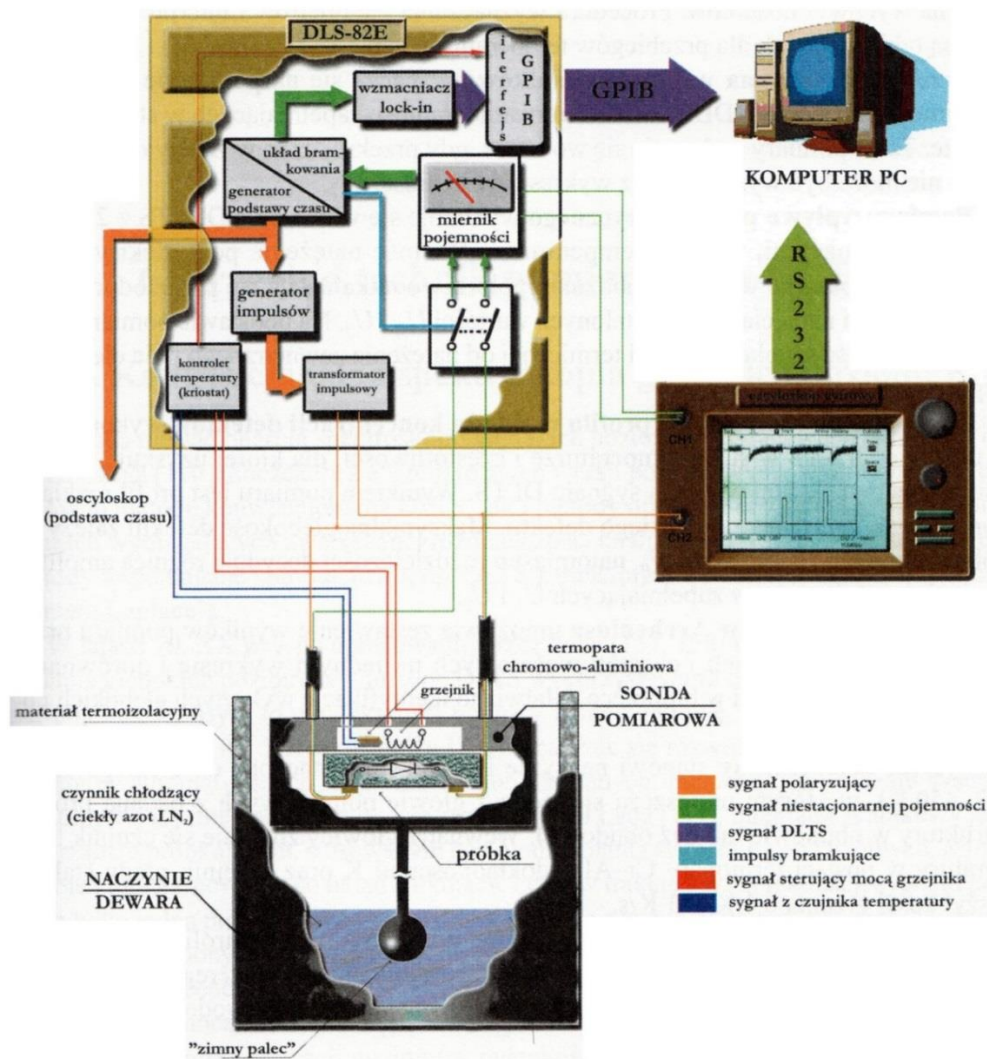
$$N_T \cong 2N_d \frac{\Delta C(0)}{C_0}. \quad (5.36)$$

Korzystając z powyższego wzoru można wyznaczyć przybliżoną wartość koncentracji głębokich pułapek.

5.1.8. Opis układu pomiarowego DLTS

Głównym celem pomiarów przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie głębokich stanów defektowych metodą DLTS. Układ pomiarowy, którym posłużono się do jego realizacji składał się z następujących elementów (rys. 5.8):

1. Spektrometru DLS-82E węgierskiej firmy SEMITRAP.
2. Komputerowego systemu wizualizacji i obliczeń.
3. Układu kriogenicznego.
4. Oscyloskopu analogowego.



Rys. 5. 8 Schemat układu pomiarowego DLTS [Dąbrowska-Szata 2009].

Spektrometr DLS-82E jest urządzeniem analogowo-cyfrowym, w którym do analizy zależności temperaturowej zmian niestacjonarnej pojemności wykorzystano wzmacniacz typu „lock-in”. Wyposażony jest on w generator podwójnych impulsów napięciowych V_1 i V_2 o amplitudzie $-20 \div 20$ V, czasie trwania $100 \text{ ns} \div 56 \text{ ms}$ i częstotliwości repetycji $0.25 \div 2500$ Hz. Spektrometr współpracuje z komputerem za pomocą interfejsu GPIB, który umożliwia transfer zmierzonych wielkości. Odpowiednie oprogramowanie dokonuje obróbki i wizualizacji uzyskanych wyników, dzięki czemu już w trakcie trwania pomiaru można obserwować mierzone widmo.

Układ kriogeniczny stanowi naczynie Dewara, przeznaczone do ciekłego azotu, w którym zanurzona jest głowica pomiarowa wraz z badaną próbką. Wewnątrz głowicy znajduje się termopara służąca do pomiaru temperatury i grzejnik.

Oscyloskop analogowy pomaga ustawić czas zapelniania pułapek. Dodatkowo pozwala mierzyć częstotliwość powtarzania impulsu zapelniającego. Do tego celu w naszym układzie wykorzystywany jest zewnętrzny wzmacniacz typu „lock-in”, który ma znacznie większą dokładność.

5.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

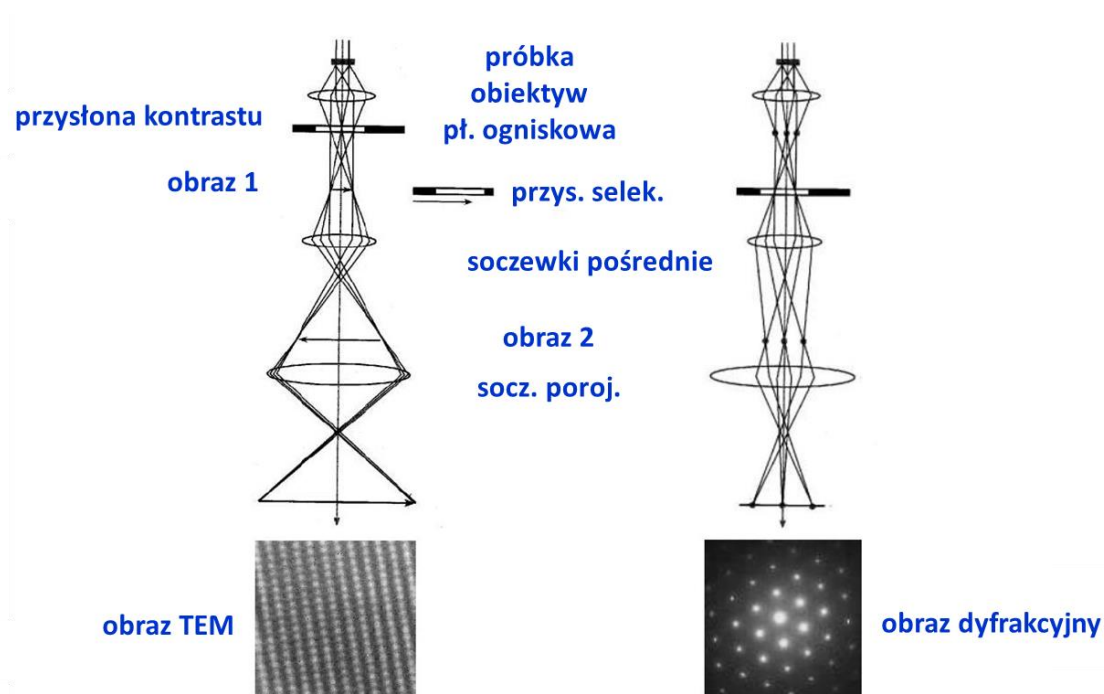
Właściwości strukturalne warstw tellurku kadmu oraz tellurku cynku badanych w ramach rozprawy doktorskiej były również charakteryzowane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (ang. Transmission Electron Microscopy). Pomiary te zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk oraz w Laboratorium Analitycznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej przy użyciu mikroskopu Titan TM G2 60-300 firmy FEI Company.

Zasada działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest podobna do zasady działania mikroskopu optycznego, z tą różnicą, że w TEM próbka oświetlona jest wysokoenergetyczną wiązką elektronów o znacznie mniejszej długości fali niż najkrótsze fale z zakresu widzialnego, co pozwala uzyskać dużo większą zdolność rozdzielczą¹.

Transmisyjny mikroskop elektronowy składa się z trzech głównych części: źródła elektronowego zwanego działem elektronowym bądź emiterym, układu soczewek elektromagnetycznych i apertur oraz detektorów służących do zbierania sygnału pochodzącego z

¹ <http://www.emicroscopy.umcs.lublin.pl/podstawy-mikroskopii-elektronowej.html>

próbki i urządzeń do wizualizacji. Obecnie wykorzystywanych jest kilka rodzajów dział elektronowych, które można podzielić na dwie grupy: działa wykorzystujące emisję termiczną i działa z emisją polową. Wygenerowany w dziale elektronowym strumień elektronów kierowany jest do układu soczewek i przesłon, które nadają wiązce elektronowej odpowiednie parametry. W TEM emitowane elektrony przyspieszane są w wysokiej próżni napięciem od 60 do 300 kV. Wartość napięcia definiuje głębokość wnikania elektronów w preparat oraz odpowiadającą im długość fali. Grubość preparatu w zależności od badanego materiału i napięcia przyspieszającego wynosi od 5 do 500 nm¹.



Rys. 5. 9 Geometria i podstawowe tryby pracy transmisyjnego mikroskopu elektronowego, tryb obrazowania (po lewej) i tryb dyfrakcji (po prawej)².

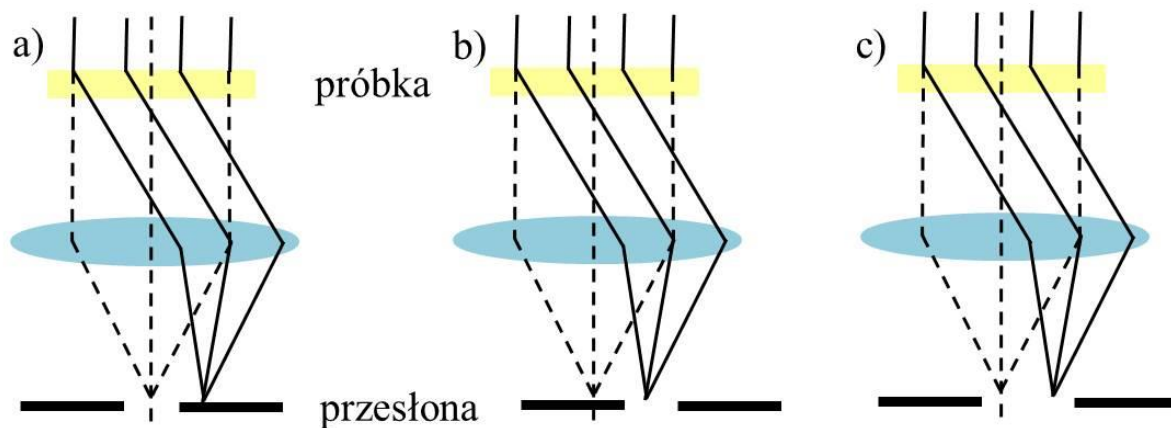
W mikroskopie można uzyskać dwa typy obrazu: obraz dyfrakcyjny płaszczyzn sieciowych i obraz mikroskopowy próbki (rys. 5.9). Kontrast otrzymanego obrazu TEM może mieć charakter:

– rozproszeniowy – wynika on z większego prawdopodobieństwa rozproszenia elektronów w obszarach o większej liczbie atomowej oraz o większej grubości. Elektrony te nie będą tworzyć obrazu. Kontrast ten wykorzystywany jest głównie w badaniach szkieł dwufazowych.

²http://www.icm.edu.pl/c/document_library/get_file?uuid=a5424489-566c-4772-9e6a-ac97af26ffe2&groupId=10128

– dyfrakcyjny – część wiązki elektronów ulega na płaszczyznach sieciowych ugięciu pod określonym kątem. Po przejściu przez kryształ będą istniały dwie wiązki, ugięta i nieugięta. Jeśli obraz próbki będziemy obserwować w wiązce nieugiętej to otrzymamy go w tzw. jasnym polu (rys. 5.10 a), natomiast jeżeli w wiązce ugiętej to mówimy wówczas o ciemnym polu widzenia (rys. 5.10 b). Realizacja jasnego i ciemnego pola odbywa się przez odpowiednie ustawienie przesłony kontrastu. Wyniki prezentowane w niniejszej pracy zostały otrzymane w jasnym polu widzenia. Kontrast dyfrakcyjny umożliwia obrazowanie defektów strukturalnych, np. dyslokacji, błędów ułożenia, granic ziaren.

– fazowy – obraz w tym przypadku powstaje w wyniku interferencji wiązki nieugiętej z wiązką ugiętą. Przesłona kontrastu obejmuje jednocześnie refleks centralny i refleks pochodzący od wiązki ugiętej (rys. 5.10 c). Kontrast ten pozwala otrzymać obraz sieci krystalicznej w rozdzielczości atomowej.



Rys. 5. 10 Kontrast otrzymanego obrazu: a) dyfrakcyjny otrzymany w jasnym polu, b) dyfrakcyjny uzyskany w ciemnym polu, c) fazowy.

Zaletą transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest możliwość uzyskania obrazu z rozdzielczością rzędu 0.1 nm, czyli około 4000 razy lepszą niż dla typowego mikroskopu optycznego. Do słabych punktów tej metody można zaliczyć: konieczność wykonania preparatu, która prowadzi do zniszczenia badanego materiału, czasochłonną i skomplikowaną preparatykę, słabe próbkowanie (otrzymane informacje pochodzą tylko z bardzo małego fragmentu próbki), wysokie koszty aparatury i trudną interpretację otrzymanych danych².

Dzięki badaniom TEM określono typy dyslokacji występujących w warstwach *p*-CdTe:N i heterozłączach *p*-ZnTe:N/*n*-CdTe:I oraz jakość międzypowierzchni GaAs/CdTe i CdTe/ZnTe. Pokazano również różne błędy ułożenia jakie występują w CdTe i ZnTe.

5.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska

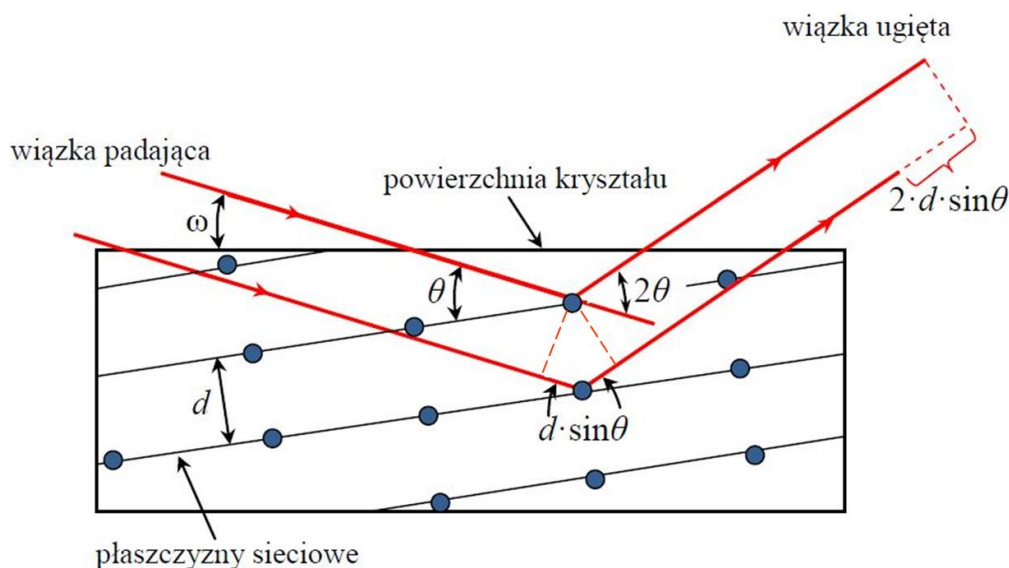
Badania wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (ang. High Resolution X-ray Diffraction) zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Badania te pozwoliły uzyskać informacje o jakości krystalograficznej, parametrach sieciowych i odkształceniach w warstwach CdTe otrzymanych na podłożu GaAs oraz heterozłączach $p\text{-ZnTe:N/n-CdTe:I}$ uzyskanych na podłożu z arsenku galu i tellurku kadmu.

Rentgenowska analiza strukturalna opiera się na zjawisku rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na elektronach atomów tworzących analizowany kryształ. Elektrony atomu pod działaniem padającego promieniowania X stają się źródłem promieniowania o tej samej długości fali, co promieniowanie wzbudzające. Promieniowanie to w postaci fal kulistych rozchodzi się we wszystkich kierunkach i ulega interferencji. Wzmocnienie interferencyjne fali zachodzi tylko w tych kierunkach, dla których spełnione jest prawo Bragga (rys. 5.10) [Cullity 1964]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (5.37)$$

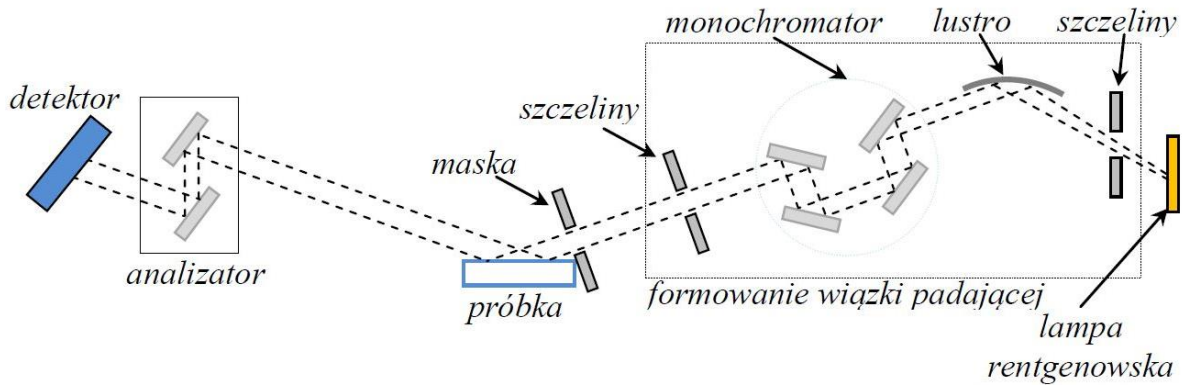
gdzie:

- d – odległość między płaszczyznami sieciowymi,
- hkl – wskaźniki Millera,
- θ – kąt Bragga,
- $n\lambda$ – całkowita wielokrotność długości fali padającej.



Rys. 5. 10 Warunek Bragga dla kryształu i geometria pomiaru dyfrakcyjnego [Wierzbicka 2010].

Na rysunku 5.10 przedstawiono geometrię ustawienia kryształu podczas dyfrakcji rentgenowskiej. Monochromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na powierzchnię kryształu pod kątem ω , natomiast na płaszczyzny sieciowe pod kątem θ . Jeżeli powierzchnia próbki i wybrane płaszczyzny sieciowe nie są do siebie równoległe $\omega \neq \theta$, to wykonywany jest pomiar refleksu asymetrycznego. W przeciwnym wypadku ($\omega = \theta$) mówimy o pomiarach refleksu symetrycznego.



Rys. 5. 11 Schemat przebiegu wiązki w dyfraktometrze X'Pert Pro MRD Panalytical [Wierzbicka 2010].

Pomiary rentgenowskie zostały wykonane przy użyciu wysokorozdzielczego dyfraktometru X'Pert Pro MRD Panalytical. Schemat przebiegu wiązki w tym dyfraktometrze pokazano na rys. 5.11. Składa się on z lampy rentgenowskiej z miedzianą anodą (do pomiarów wykorzystano linię $K\alpha_1$, dla której $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$), układu formującego wiązkę, stolika pomiarowego, na którym umieszczona jest próbka, analizatora i detektora.

5.3.1. Mody pracy dyfraktometru

W pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej rozróżnia się dwie konfiguracje pracy dyfraktometru: dwukrystaliczną (mod dwuosiowy) lub trójkrystaliczną (mod trójosiowy). Dla pierwszej z nich wiązka ugięta na próbce wpada bezpośrednio do detektora. Rejestrowana krzywa składa się z krzywej dyfrakcyjnej układu formującego wiązkę rentgenowską i krzywej dyfrakcyjnej badanej próbki. W przypadku konfiguracji trójkrystalicznej dodatkowo przed detektorem umieszczony jest kryształ analizatora. Wówczas rejestrowana krzywa jest splotem krzywych dyfrakcyjnych od: układu formującego wiązkę rentgenowską, badanej próbki i analizatora.

Krzywą odbić (ang. Rocking Curve) nazywamy krzywą dyfrakcyjną przedstawiającą zależność intensywności promieniowania ugiętego na płaszczyznach sieciowych od kąta padania

fali na powierzchnię próbki $I(\omega)$. W trakcie pomiaru próbka obraca się z określoną prędkością kątową (zmianie ulega kąt ω), natomiast wiązka padająca i detektor pozostają w tej samej pozycji (kąt 2θ pozostaje stały). Tryb ten pozwala uzyskać podstawowe informacje o dezorientacji warstwy względem podłoża. Przeważnie pomiaru krzywej odbić dokonuje się w konfiguracji dwuosiowej. Jednak, aby zwiększyć rozdzielczość kątową w czasie skanowania przestrzeni sieci odwrotnej, pomiar ten przeprowadzany jest także z wykorzystaniem analizatora.

Dodatkowo w modzie trójosiowym można zmierzyć krzywą $I(2\theta)$, tzw. skan 2θ . W tej konfiguracji pomiaru próbka jest nieruchoma (kąt ω jest stały) i umieszczona w położeniu spełniającym warunek Bragga. W trakcie wykonywania skanu obraca się tylko detektor, który rejestruje natężenie promieniowania ugiętego pod różnymi kątami 2θ . Pomiar ten pozwala zbadać obszary próbki, które mają różne odległości międzypłaszczyznowe.

Krzywa $I(2\theta/\omega)$ lub $I(\omega/2\theta)$ jest jedną z ważniejszych krzywych otrzymywanych w konfiguracji trójosiowej. W pomiarze tym zmianie ulega zarówno kąt ω , jak i 2θ . Obrót próbki i detektora jest sprzężony, prędkość kątowa detektora jest dwa razy większa niż prędkość kątowa obrotu próbki. Skan $2\theta/\omega$ ($\omega/2\theta$) jest wykorzystywany do wyznaczenia odległości międzypłaszczyznowych, a zatem też i parametrów sieciowych.

Istotnym sposobem prezentowania pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej są mapy sieci odwrotnej (ang. Reciprocal Lattice Maps). Przedstawiają one trójwymiarowy rozkład dwóch połączonych ze sobą krzywych: $I(\omega)$, $I(2\theta)$, $I(2\theta/\omega)$ lub $I(\omega/2\theta)$. W niniejszej pracy przedstawiono mapy składające się z wielu krzywych $I(2\theta/\omega)$ i $I(\omega)$.

6. Opis badanych próbek

Badane heterostrukтуры na bazie CdTe otrzymane zostały w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych (SL3) IF PAN techniką epitaksji z wiązek molekularnych MBE (ang. Molecular Beam Epitaxy). Do ich wzrostu wykorzystano urządzenie EPI 620.

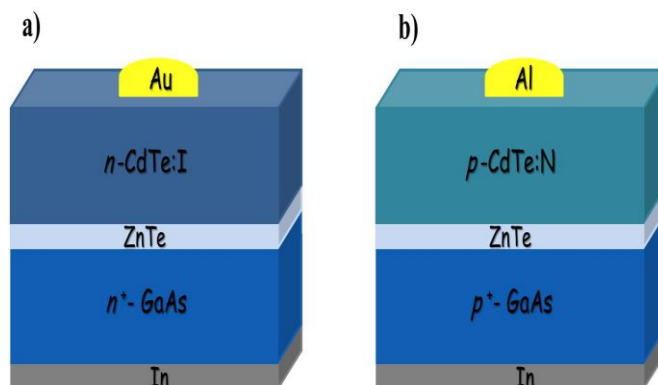
6.1. Opis struktur GaAs/*n*-CdTe:I i GaAs/*p*-CdTe:N

Dla epitaksji wielu materiałów półprzewodnikowych brakuje tanich i odpowiednio dużych podłoży dopasowanych sieciowo. W związku z tym opracowuje się strategie wzrostu heteroepitaksjalnego na niedopasowanych sieciowo i strukturalnie podłożach. Okazuje się, że możliwe jest otrzymanie warstw o względnie dobrej jakości na skrajnie niedopasowanych sieciowo podłożach. Przykładem tego są badane przez nas heterostrukтуры.

Warstwy tellurku kadmu domieszkowane na typ *n* jodem i na typ *p* azotem hodowane były na podłożu z arsenku galu. Schemat badanych struktur został przedstawiony na rys. 6.1. Jako podłoża stosowano wysoko domieszkowane ($N_d \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) płytki (001) GaAs z płaszczyzną cięcia pod kątem 2° w kierunku [110]. Ze względu na dużą różnicę stałej sieci pomiędzy podłożem GaAs, a warstwą CdTe ($\Delta a/a = 14.6\%$) najpierw na podłożu GaAs wyhodowano kilka monowarstw ZnTe, które stanowiły pierwszy bufor. Niedopasowanie sieciowe tellurku cynku do arsenku galu wynosi 8%, natomiast do tellurku kadmu 6.2%, dlatego materiał ten bardzo dobrze spełnia rolę przekładki między tellurkiem kadmu, a arsenkiem galu. Dodatkowo cienka warstwa ZnTe stabilizuje wzrost CdTe w kierunku [001]. Przy jej braku warstwa CdTe mogłaby rosnać w kierunku [001] lub [111]. Drugi bufor stanowiła gruba warstwa CdTe, której zadaniem była redukcja liczby dyslokacji. Koncentracja defektów liniowych powstałych na skutek niedopasowania sieciowego maleje z grubością warstwy. Początkowo zanik ten jest bardzo duży, jednak wraz ze wzrostem grubości maleje. Biorąc pod uwagę wolne tempo wzrostu w metodzie MBE minimalna grubość warstwy CdTe wynosi około 3 μm . Zastosowanie powyższych buforów pozwoliło uzyskać dobrej jakości kryształy tellurku kadmu i skutecznie domieszkować je na typ *n* i na typ *p* [Karczewski 1995, Olender 2011].

Do badania techniką DLTS centrów defektowych w warstwach tellurku kadmu wykorzystano złącza Schottky'ego. Dla warstwy typu *n* złącze to otrzymano przez chemiczne osadzenie złota z roztworu AuCl_3 , natomiast dla typu *p* poprzez napylenie glinu w napylarce

próżniowej. Kontakt wykonany z glinu pokryto złotem, aby zapobiec jego utlenianiu. Kontakt omowy od strony podłoża dla obu typów struktur uzyskano przez wtopienie indu.



Rys. 6. 1 Schemat badanych struktur: a) GaAs/n-CdTe:I, b) GaAs/p-CdTe:N.

W celu określenia jakości otrzymanych złączy Schottky'ego oraz wyznaczenia ich podstawowych parametrów elektrycznych zmierzono zależność natężenia prądu od napięcia (I - V) i pojemności od napięcia (C - V). Z pomiarów I - V wyznaczono wysokość bariery (równanie 5.13), natomiast z zależności C - V koncentrację domieszek (równanie 5.8).

Warstwa CdTe domieszkowana na typ n jodem została otrzymana w warunkach równowagi stechiometrycznej. Wysokość bariery potencjału na granicy metal-półprzewodnik wynosiła $V_{bi} = 0.82$ V, natomiast koncentracja domieszek $N_d = 3.5 \times 10^{15}$ cm⁻³. Grubość osadzonej warstwy stanowiła 5.51 μ m. Pomiarów wykonanych dla struktury GaAs/n-CdTe:I zostały przeprowadzone w ramach badań do pracy magisterskiej [Olender 2010].

Próbki domieszkowane na typ p azotem zostały otrzymane w różnych warunkach stechiometrycznych. Grubość osadzanych warstw wynosiła około 5 μ m. Koncentracja płytkich domieszek zmieniała się od 4.3×10^{14} cm⁻³ do 2.4×10^{16} cm⁻³. Szczegółowe informacje o badanych złączach zostały przedstawione w tabeli 6.1.

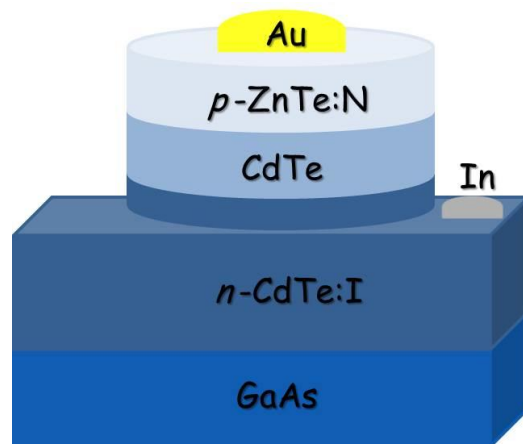
Tabela 6. 1 Parametry otrzymane dla próbek domieszkowanych na typ p azotem.

numer próbki	Cd/Te	N_d (cm ⁻³)	V_{bi} (V)
043008A	1	2.4×10^{16}	0.58
053110A	1	8.7×10^{15}	0.64
102111B	0.8	4.3×10^{14}	0.67

6.2. Opis heterozłączeń ogniw fotowoltaicznych na bazie CdTe

Jak już wspomniano w rozdziale 2.2 tellurek kadmu jest bardzo obiecującym materiałem wykorzystywanym do produkcji cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych. Schemat baterii słonecznych badanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono na rys. 6.2. Podobnie jak dla wcześniej opisanych warstw, aby zmniejszyć wpływ niedopasowania sieciowego między podłożem GaAs a warstwą CdTe i ustabilizować wzrost w kierunku [001], na początku wyhodowano kilka monowarstw ZnTe. Następnie osadzono gruby bufor CdTe wysoko domieszkowany na typ n jodem ($N_d \approx 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Później bufor ten pokryto niedomieszkowaną warstwą CdTe, która w badanym heterozłączeniu pełniła rolę absorbera. Na końcu wyhodowano warstwę ZnTe domieszkowaną na typ p azotem ($N_a \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [Chusnutdinow 2012]. Wysoko domieszkowany tellurek cynku pozwala uzyskać dobrej jakości kontakt omowy do ZnTe typu p , co bardzo trudno osiągnąć dla warstw CdTe typu p , oraz zwiększa wykorzystywany zakres widmowy z całego widma słonecznego.

Kontakt omowy od strony typu p otrzymano przez chemiczne osadzenie złota z roztworu AuCl_3 . Przed wykonaniem indowego kontaktu od strony typu n , za pomocą trawienia chemicznego wytworzono strukturę typu „mesa” (rys. 6.2).



Rys. 6. 2 Schemat struktury „mesa” ze złącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$.

Badane ogniwa fotowoltaiczne różniły się między sobą grubością poszczególnych warstw oraz stosunkiem strumienia kadmu do strumienia telluru w trakcie wzrostu niedomieszkowanej warstwy CdTe. Szczegółowe informacje dotyczące złącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6. 2 Szczegółowe informacje dotyczące złącz *p-ZnTe/n-CdTe*.

numer próbki	podłoże	Cd/Te	<i>n</i> -CdTe:I	CdTe	<i>p</i> -ZnTe:N
032212A	GaAs	1	12.60 μm	2.14 μm	1.77 μm
032312A	GaAs	1	12.60 μm	2.14 μm	2.36 μm
102212A	GaAs	1	19 μm	2 μm	2 μm
102312A	GaAs	0.8 – 0.9	19 μm	2 μm	2μm
102412A	GaAs	1.2 – 1.3	19 μm	2 μm	2μm
102612A	GaAs	1	19 μm	6.28 μm	2μm
052713A	CdTe	1	5 μm	2 μm	0.8 μm
052813A	CdTe	1	13 μm	2.23 μm	0.8 μm

Aby określić wpływ podłoża na jakość otrzymanych ogniw fotowoltaicznych pomiary przeprowadzono także dla heterozłącz osadzanych na podłożu CdTe, tzw. homoepitaksja (tabela 6.2).

7. Wyniki pomiarów DLTS

W niniejszym rozdziale zaprezentowane zostały wyniki pomiarów DLTS uzyskane dla złącz Schottky'ego na bazie CdTe domieszkowanego na typ n jodem oraz typ p azotem, jak również ogniw fotowoltaicznych p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na różnych podłożach. Przedstawiono szczegółową analizę kinetyki wychwytu nośników i kształtu linii sygnału DLTS. Wyznaczono energie aktywacji, przekroje czynne na wychwyt nośników i koncentracje obserwowanych głębokich centrów defektowych oraz zaproponowano ich identyfikację.

Pomiary widm DLTS przeprowadzone były w zakresie temperatur od 80 do 373 K i częstotliwościach powtarzania impulsu zapełniającego 0.25 – 320 Hz, odpowiadających następującym wartościom „okna szybkości emisji” 0.54 – 694.4 s⁻¹. Czas trwania impulsu zapełniającego zmieniano od 1 μs do 56 ms.

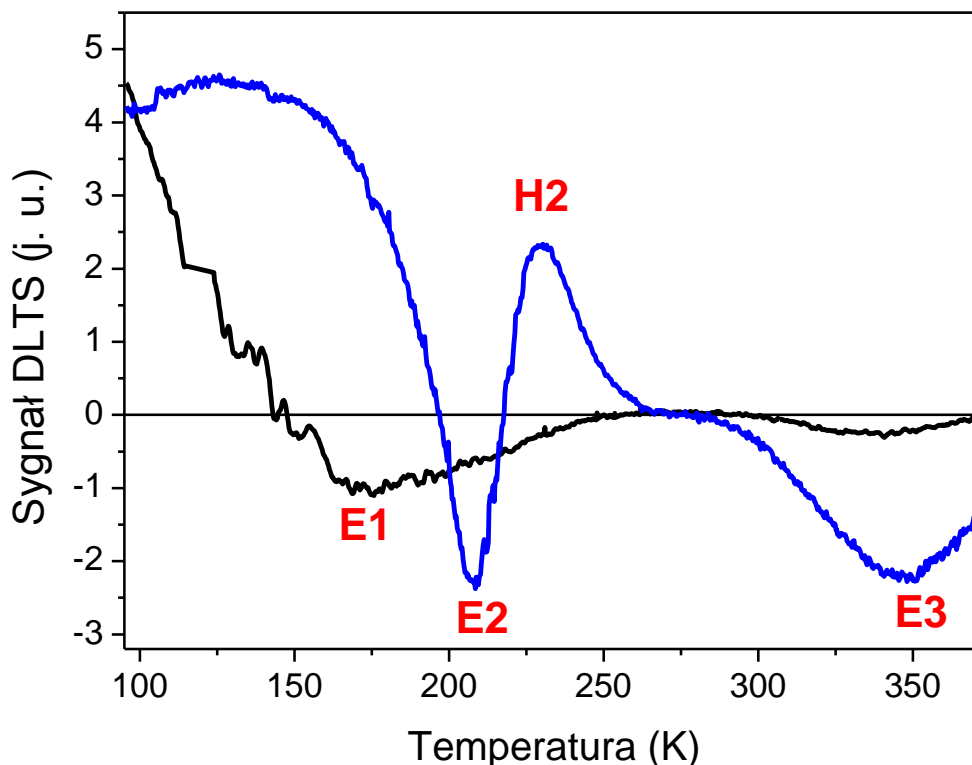
7.1. Wyniki pomiarów DLTS dla złącza Schottky'ego na bazie n -CdTe:I

Dla złącza Schottky'ego na bazie tellurku kadmu domieszkowanego na typ n jodem (rys. 6.1 a) w badanym zakresie temperatur otrzymano sygnał DLTS od czterech głębokich poziomów (rys. 7.1). Trzy piki ujemne oznaczone jako E1, E2 i E3 generowane są przez pułapki nośników większościowych, które w omawianym przypadku są pułapkami elektronowymi. Jeden z obserwowanych pików, oznaczony jako H2 jest dodatni i pochodzi od pułapek nośników mniejszościowych, czyli pułapek dziurowych [Olender 2011].

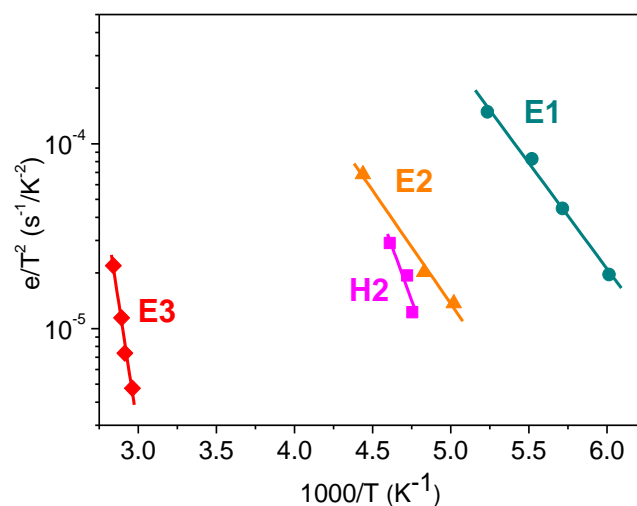
Na rys. 7.1 pokazane zostały widma zmierzone przy różnych napięciach impulsu zapełniającego. Fakt, że niektóre pułapki nośników ładunku elektrycznego są obserwowane w innych przedziałach napięć często wynika z tego, że znajdują się one na różnych głębokościach obszaru ładunku przestrzennego złącza. Jednak w przypadku pułapki H2 wiąże się to z tym, że przy polaryzacji $V_R = -4$ V i $V_I = -3$ V (rys. 7.1 krzywa czarna) w półprzewodniku typu n nie ma dziur, które mogłyby zostać wychwycone na ten głęboki poziom. Pik H2 występuje w widmie DLTS dopiero po przyłożeniu takiego impulsu zapełniającego, że badany obszar ładunku przestrzennego znajduje się blisko powierzchni metal-półprzewodnik. Wiąże się to z tym, że nośniki z ogona nośników mniejszościowych rozciągającego się od metalicznego kontaktu do obszaru ładunku przestrzennego mogą wówczas obsadzać głębokie poziomy związane z pułapkami dziurowymi [Meijer 1983]. Poza tym w niskich temperaturach obserwujemy poszerzony, dodatni sygnał (rys. 7.1 krzywa niebieska), który przy zmniejszeniu amplitudy impulsu zapełniającego przesuwają się w stronę niższych temperatur (rys. 7.1 krzywa czarna), co

sugeruje, że jest on związany ze stanami powierzchniowymi występującymi na granicy metal-półprzewodnik [Dąbrowska-Szata 2009]. Dodatkowo zmiana położenia tego pików pozwoliła zaobserwować sygnał DLTS pochodzący od pułapek E1.

Na podstawie przebiegów temperaturowych widm DLTS zmierzonych dla różnych „okien szybkości emisji” i stałego czasu zapełniania pułapek wyznaczono zależności szybkości emisji nośników od temperatury dla poszczególnych pułapek. Zostały one przedstawione w postaci wykresów Arrheniusa na rys. 7.2. Do danych eksperymentalnych za pomocą metody regresji liniowej dopasowano proste. Z nachyleń wykresów Arrheniusa oraz równania (4.3) wyznaczono energie aktywacji szybkości emisji termicznej nośników z pułapek E_a . Punkty przecięcia otrzymanych prostych z osią rzędną pozwoliły wyliczyć przekroje czynne na wychwyty nośników $\sigma_{n(p)}$. W tabeli 7.1 umieszczono wyznaczone wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwyty nośników dla obserwowanych głębokich stanów defektowych.



Rys. 7. 1 Widma DLTS otrzymane dla złącza Schottky’ego na bazie n -CdTe:I, zmierzone przy „oknie szybkości emisji” 1.37 s^{-1} i czasie zapełniania pułapek $t_p = 0.5 \text{ ms}$, dla $V_R = -4 \text{ V}$ i $V_I = -0.5 \text{ V}$ (krzywa niebieska) oraz $V_R = -4 \text{ V}$ i $V_I = -3 \text{ V}$ (krzywa czarna).



Rys. 7. 2 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapek obserwowanych w *n*-CdTe:I.

Tabela 7. 1 Parametry głębokich poziomów występujących w *n*-CdTe:I.

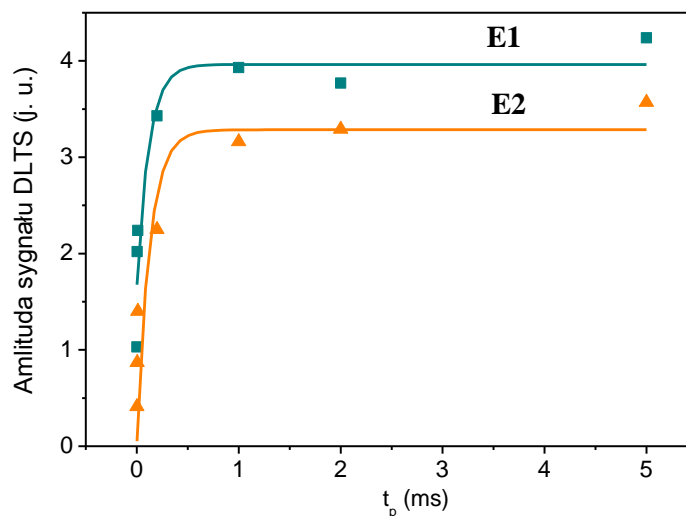
głęboki poziom	E_a (eV)	σ (cm ²)
E1	$E_C - 0.22$	1.6×10^{-19}
E2	$E_C - 0.24$	1.0×10^{-19}
H2	$E_V + 0.46$	1.1×10^{-15}
E3	$E_C - 1.10$	6.3×10^{-10}

Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego zmierzona przy ustalonym „oknie szybkości emisji” pozwala określić kinetykę wychwytu nośników na głębokie poziomy, dzięki czemu można odróżnić defekty punktowe od defektów rozciąglých.

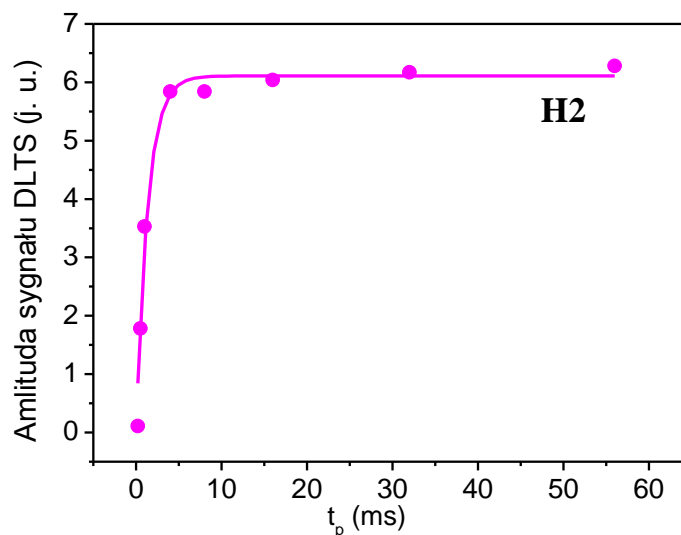
Wyraźne nasycenie amplitudy sygnału DLTS przy zwiększaniu czasu trwania impulsu zapełniającego obserwowano dla pułapek E1, E2 i H2. Defekty te charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwytu, co świadczy o tym, że omawiane piki związane są z defektami punktowymi. Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla tych pułapek została przedstawiona na rys. 7.3 i 7.4. Do danych eksperymentalnych dopasowano zależność (5.29).

W przypadku pułapki E3 zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego, zmierzona w zakresie czterech rzędów wielkości zmian tego czasu, ma charakter

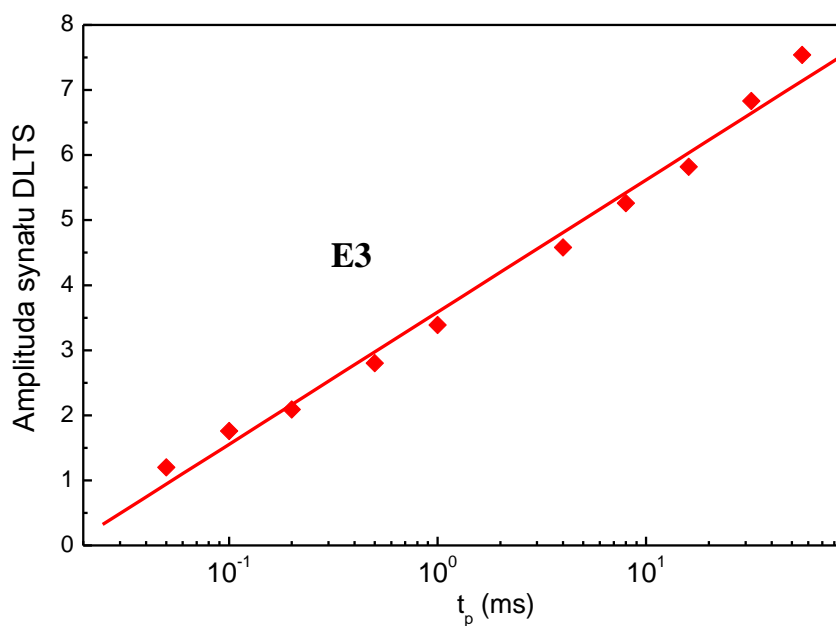
logarytmiczny (rys. 7.5). Defekt ten związany jest ze stanami dyslokacyjnymi. Kształt linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego, zmierzony przy ustalonym „oknie szybkości emisji” został przedstawiony na rys. 7.6. Wraz ze wzrostem t_p ekstremum piku odpowiadającego pułapce E3 przesuwa się w stronę niższych temperatur, co świadczy o tym, że badane stany pułapkowe mają charakter stanów pasmopodobnych opisanych w rozdziale 5.1.5 a pułapka związana jest najprawdopodobniej ze stanami elektronowymi rdzenia dyslokacji.



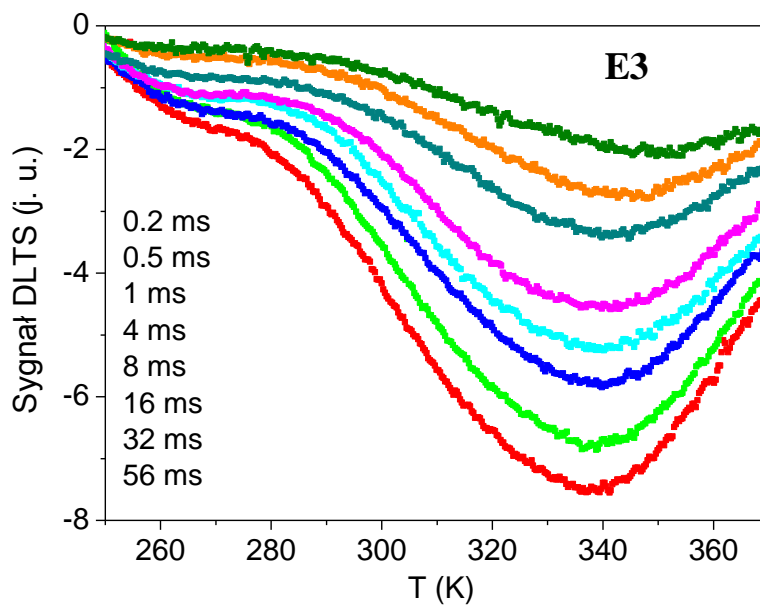
Rys. 7. 3 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapek E1 (krzywa zielona) i E2 (krzywa pomarańczowa). Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.29).



Rys. 7. 4 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapki H2. Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.29).



Rys. 7. 5 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki E3. Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.30).



Rys. 7. 6 Zależność kształtu linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki E3, zmierzona przy ustalonym „oknie szybkości emisji” równym 1.37 s^{-1} .

Amplituda sygnału DLTS jest proporcjonalna do koncentracji pułapek nośników ładunku elektrycznego. Jej nasycenie przy wzroście czasu zapełniania pułapek świadczy o całkowitym obsadzeniu głębokiego poziomu elektronami lub dziurami. Fakt ten wykorzystano do wyznaczenia koncentracji defektów punktowych (E1, E2 i H2); wynosi ona około 10^{13} cm^{-3} . Na rys. 7.6 widać, że przy najdłuższym czasie zapełniania pułapek dostępnym w spektrometrze DLS-82E nie udało się zaobserwować nasycenia amplitudy sygnału dla pułapki E3. Koncentrację tego defektu oszacowano dla czasu zapełniania 56 ms; jest ona równa $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Najczęściej występującymi dyslokacjami przenikającymi w strukturze blendy cynkowej są dyslokacje 60° typu „*glide-set*” opisane w rozdziale 3.2. Przyjmując, że pułapka E3 jest właśnie związana z tego typu dyslokacjami i zakładając jeden stan pułapkowy na odległość międzyatomową wzdłuż linii dyslokacji, z otrzymanej koncentracji oszacowano gęstość tych dyslokacji na jednostkę powierzchni. Wynosi ona co najmniej $7.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [Olender 2011].

7.1.1. Dyskusja wyników i wnioski

Z przeprowadzonych pomiarów DLTS dla złącza Schottky’ego na bazie *n*-CdTe:I wynika, że pułapki E1, E2 i H2 charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwytu, czyli związane są z defektami punktowymi. Ze względu na ultra czystą technikę MBE wytwarzania badanych próbek, obserwowane głębokie stany defektowe najprawdopodobniej związane są z defektami rodzimymi, a nie przypadkowymi domieszkami. Opierając się na otrzymanych wynikach pomiarów DLTS i informacjach przedstawionych w literaturze zaproponowano poniżej interpretację tych defektów.

Pułapkę o podobnej energii aktywacji co defekt E1 ($E_C - 0.22 \text{ eV}$), lecz większym przekroju czynnym zaobserwowano w pomiarach DLTS w pracy [Gombia 2003]. Badane próbki CdTe, analogicznie jak nasze, były typu *n*. Otrzymano je metodą Bridgmana. Autorzy tej publikacji twierdzą, że obserwowany sygnał związany jest z międzywęzłowymi atomami kadmu, ponieważ próbki otrzymano ze stopu bogatego w ten pierwiastek. Przypisanie pułapki E1 do stanu donorowego $\text{Cd}_I (0/+)$ jest zgodne z jego położeniem energetycznym w przerwie wzbronionej otrzymanym w obliczeniach teoretycznych Berdinga [Berding 1999].

Defekt odpowiedzialny za pułapkę E2 prawdopodobnie zaobserwowano w widmach EPR i pomiarach wykonanych techniką modulowanego fotoprądu (MPC) [Verstraeten 2003]. Był on dominującym defektem obserwowanym w próbkach CdTe:V. Badając strukturę nadsubtelną widma EPR w tellurku kadmu obserwuje się głównie sygnał związany z oddziaływaniem spinu

elektronowego defektu z jądrami atomów kadmu, gdyż izotopy telluru o niezerowym spinie jądrowym występują stosunkowo rzadko w przyrodzie; jest ich około 7.9%. Autorzy pracy [Verstraeten 2003] do otrzymanego widma próbowali dopasować oddziaływanie defektu z czterema najbliższymi atomami kadmu, jednak nie odzwierciedlało ono dobrze wyników pomiarów, co wykluczyło wcześniejsze przypisanie tego defektu do luki tellurowej V_{Te} , tzw. centrum F [Meyer 1992]. Natomiast symulacje oddziaływania defektu z jądrami 12 równoważnych atomów kadmu doskonale oddawały widmo doświadczalne. Fakt ten sugerował, że badany defekt znajduje się w miejscu kadmu. W celu uzyskania dodatkowych informacji próbki wygrzewano w próżni, w obecności telluru albo kadmu. Obserwowany sygnał zmalał jedynie, gdy próbki poddano obróbce termicznej w obecności kadmu. Wynik ten świadczy o tym, że badany defekt związany jest z luką kadmową, bądź antypołożeniowym tellurem. Sygnał EPR od luki kadmowej jest dobrze znany i inny niż uzyskany w pracy [Verstraeten 2003]. Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane w pomiarach EPR i zmiany obserwowane w wyniku wygrzewania stwierdzono, że badany defekt związany jest z Te_{Cd}^+ . Energię aktywacji tego defektu określono na podstawie pomiarów foto-indukowanych zmian sygnału EPR ($E_C - 0.20$ eV). W celu zbadania tej wartości dokładniej, dodatkowo wykonano pomiary techniką MPC. Otrzymana w ten sposób energia aktywacji ($E_C - 0.22$ eV) niewiele różni się od energii uzyskanej w pomiarach foto-EPR i od wartości otrzymanej w niniejszej pracy dla pułapki E2.

Przypuszczenia, że defekt E2 związany jest z antypołożeniowym tellurem potwierdzają także obliczenia teoretyczne „z pierwszych zasad” S.-H. Wei i S. B. Zhanga [Wei 2002]. Wynika z nich, że położenie energetyczne poziomu (+/2+) defektu Te_{Cd} wynosi $E_C - 0.24$ eV. Wartość ta jest zgodna z E_a otrzymaną w przeprowadzonych przez nas pomiarach DLTS.

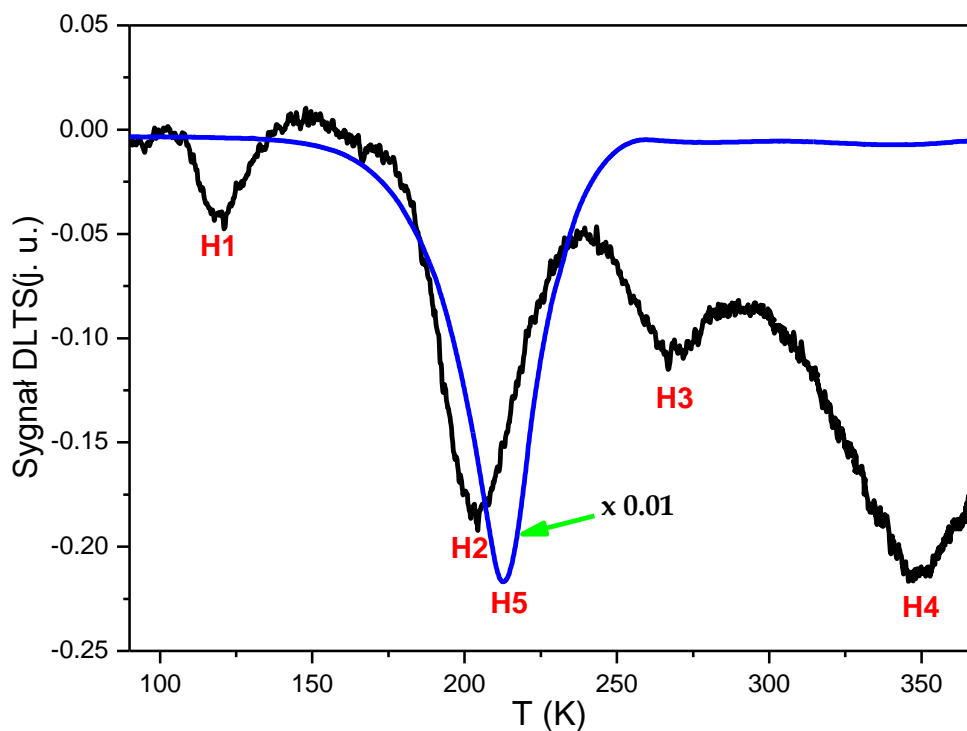
Jak już wspomniano w rozdziale 2.3, luka kadmowa, ze względu na niską energię tworzenia, jest jednym z defektów najczęściej występujących w CdTe. Położenie energetyczne jej poziomu (2-/-) wynosi według obliczeń teoretycznych $E_V + (0.36 - 0.47)$ eV [Carvalho 2009, Carvalho 2010]. Eksperymentalnie obserwowano ją w próbkach otrzymanych różnymi metodami i badanych wieloma technikami [Emanuelsson 1993, Meyer 1995, Laurencio 1997, Szeles 1997]. Analizowana przez nas pułapka H2 ($E_V + 0.46$ eV) to najprawdopodobniej luka kadmowa w stanie ładunkowym (2-/-).

Z przeprowadzonych pomiarów DLTS wynika, że pułapka E3 ma logarytmiczną kinetykę wychwytu, a jej stany elektronowe mają charakter stanów pasmopodobnych, co świadczy o tym,

że obserwowany sygnał związany jest ze stanami elektronowymi rdzenia dyslokacji. Osadzana warstwa CdTe:I była silnie niedopasowana do podłoża GaAs, dlatego, w wyniku relaksacji naprężenia na heterozłączu CdTe:I/GaAs, powstała duża liczba dyslokacji niedopasowania, które propagowały się przez kryształ tellurku kadmu w postaci dyslokacji przenikających.

7.2. Wyniki pomiarów DLTS dla złącz Schottky'ego na bazie *p*-CdTe:N

Dla złącz Schottky'ego otrzymanych na bazie tellurku kadmu domieszkowanego na typ *p* azotem (rys. 6.1 b), uzyskanych w warunkach równowagi stechiometrycznej (tabela 6.1), w badanym zakresie temperatur otrzymano sygnał DLTS od pięciu głębokich stanów defektowych. Wszystkie obserwowane piki, oznaczone od H1 do H5 (rys. 7.7), są ujemne i pochodzą od pułapek nośników większościowych, czyli w tym przypadku dziur.

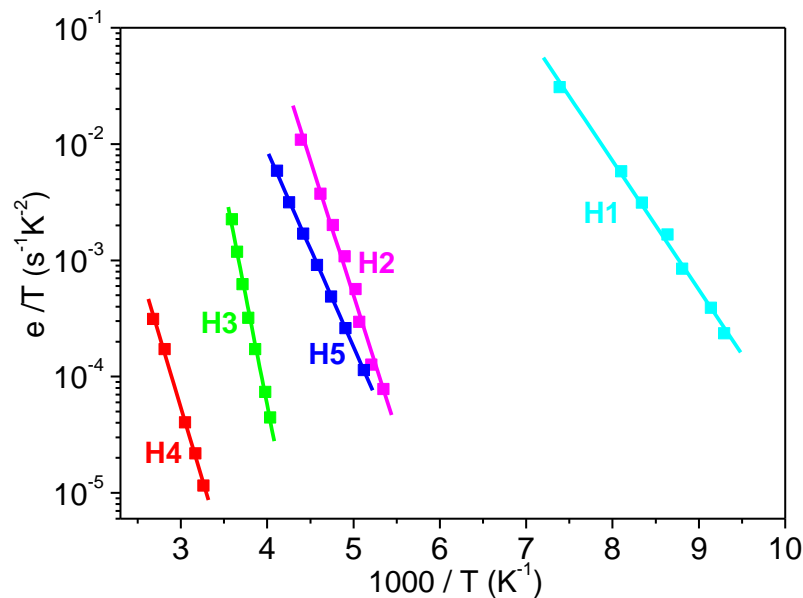


Rys. 7. 7 Widma DLTS dla złącza Schottky'ego otrzymanego na bazie *p*-CdTe:N, zmierzone przy „oknie szybkości emisji” 43.4 s^{-1} i czasie zapelniania pułapek $t_p = 0.2 \text{ ms}$, dla $V_R = -3 \text{ V}$ i $V_I = -1.5 \text{ V}$ (krzywa czarna) oraz $V_R = -3 \text{ V}$ i $V_I = 1 \text{ V}$ (krzywa niebieska, sygnał zmniejszony 100-krotnie).

Na rys. 7.7 przedstawiono dwa widma zmierzone przy różnych napięciach impulsu zapelniającego. Defekt H5 był obserwowany jedynie przy dodatnim impulsie zapelniającym, czyli gdy badany obszar ładunku przestrzennego złącza Schottky'ego dochodził do obszaru

międzypowierzchni metal-półprzewodnik. Fakt ten sugeruje, że pułapka H5 związana jest ze stanami powierzchniowymi, prawdopodobnie tymi samymi, które są odpowiedzialne za dodatni sygnał obserwowany w niskotemperaturowej części widm DLTS dla warstw n -CdTe:I opisanych w rozdziale 7.1. Dodatkowo interpretację tę potwierdza nieobecność tej pułapki w widmach DLTS heterozłącz p - n na bazie CdTe przedstawionych w rozdziale 7.3. Amplituda piku H5 jest o dwa rzędy wielkości większa od amplitud pozostałych defektów obserwowanych w widmach DLTS. Obecność dużej gęstości stanów akceptorowych na powierzchni warstw CdTe otrzymanych metodą MBE zaobserwował także Maślana i jego współpracownicy [Maślana 2003].

Rys. 7.8 przedstawia zależność szybkości emisji nośników od temperatury dla pułapek obserwowanych w warstwach CdTe domieszkowanych na typ p azotem. W tabeli 7.2 umieszczono wyznaczone z tej zależności wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwytywanie nośników. Poza tym znajdują się w niej również koncentracje badanych defektów. Dla pułapki H5, obserwowanej jedynie przy dodatnim impulsie zapełniającym, pomiar koncentracji nie jest miarodajny. W związku z tym w tabeli 7.2 nie podano otrzymanej dla niej wartości N_T .



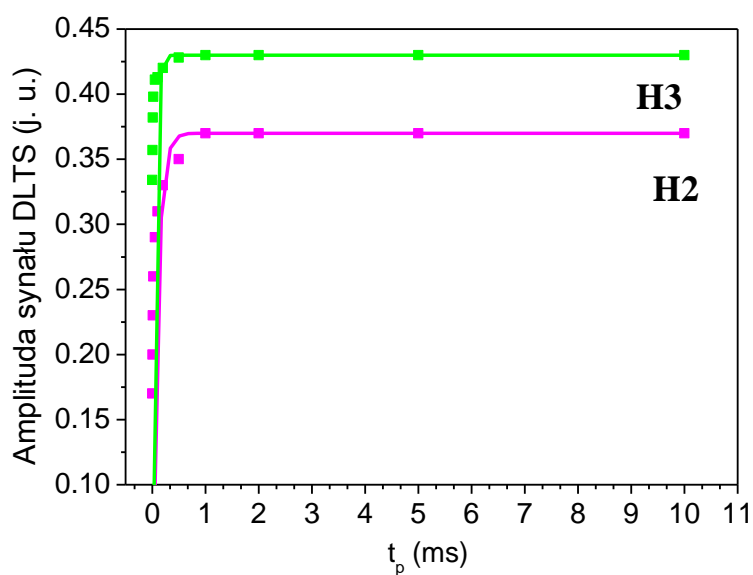
Rys. 7. 8 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapek obserwowanych w p -CdTe:N.

Z pomiarów zależności amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego zmierzonych przy ustalonym „oknie szybkości emisji” określono kinetykę wychwytywania nośników

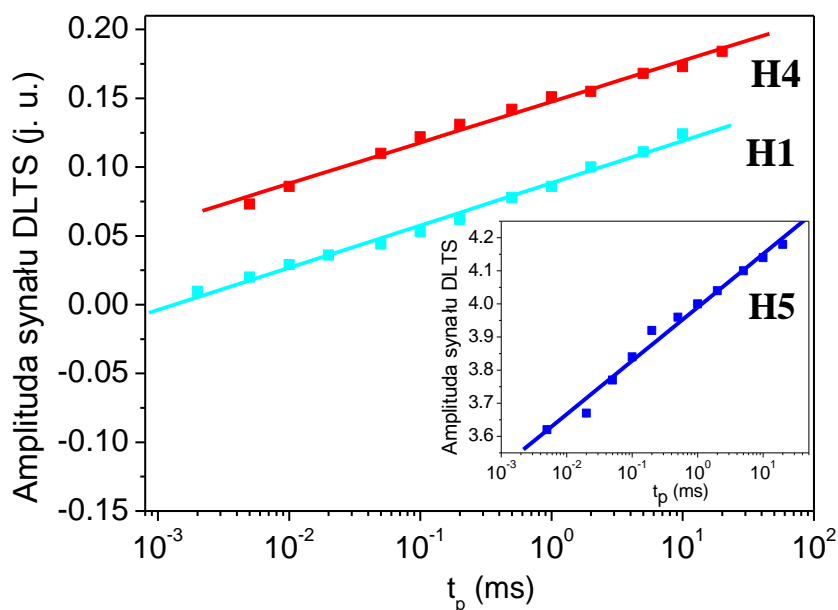
na badane głębokie poziomy. Wyraźne nasycenie amplitudy sygnału DLTS zaobserwowano dla pułapek H2 i H3 (rys. 7.9). Charakteryzują się one eksponencjalną kinetyką wychwytu i są związane z defektami punktowymi. W przypadku pułapek H1, H4 i H5 zależność ta ma charakter logarytmiczny (rys. 7.8), co świadczy o tym, że są one związane z defektami rozciągłymi. Pułapki H1 i H4 związane są prawdopodobnie ze stanami elektronowymi dyslokacji w warstwie p -CdTe:N, natomiast pułapka H5 ze stanami powierzchniowymi. Koncentracje pułapek H1 oraz H4, podane w tabeli 7.2, policzono dla widm DLTS zmierzonych przy maksymalnie długim czasie impulsu zapełniającego i są one niedoszacowane (podobnie jak podana wcześniej w rozdziale 7.1 koncentracja pułapek E3 obserwowanych w widmie n -CdTe:I).

Tabela 7. 2 Parametry głębokich poziomów występujących w p -CdTe:N.

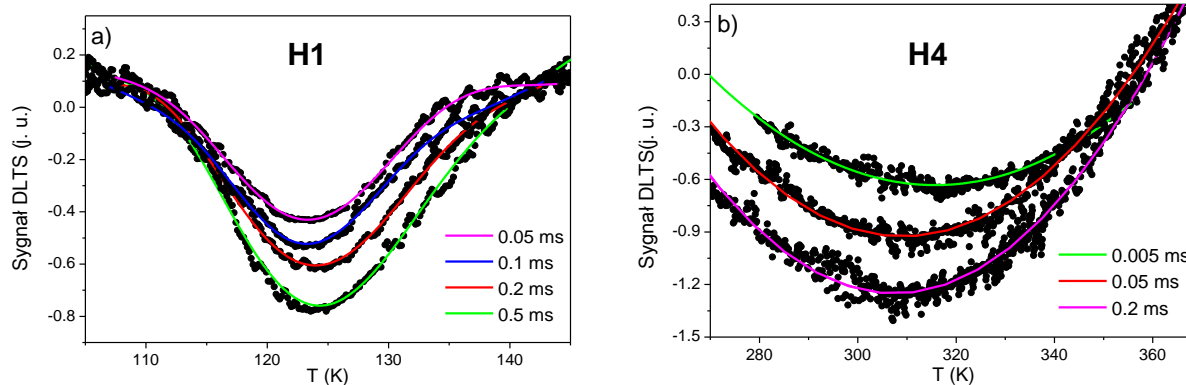
głęboki poziom	E_a (eV)	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
H1	$E_V + 0.22$	3.7×10^{-15}	1.3×10^{13}
H2	$E_V + 0.46$	1.5×10^{-13}	4.8×10^{13}
H3	$E_V + 0.75$	4.8×10^{-11}	5.3×10^{13}
H4	$E_V + 0.49$	1.1×10^{-18}	3.5×10^{13}
H5	$E_V + 0.33$	3.5×10^{-17}	–



Rys. 7. 9 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapek H2 i H3. Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.29).



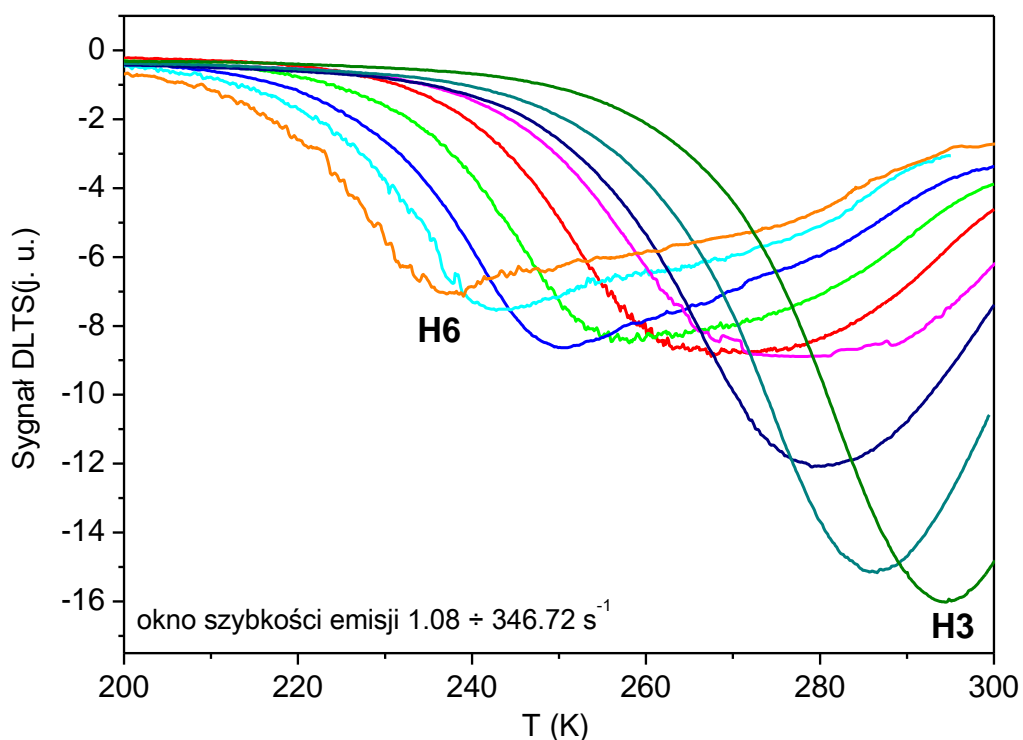
Rys. 7. 10 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapek H1, H4 i H5. Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.30).



Rys. 7. 11 Zależność kształtu linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapek: H1 (a) i H4 (b), zmierzona przy ustalonym „oknie szybkości emisji” równym 1.37 s^{-1} .

Na rys. 7.11 pokazana została zależność kształtu linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapek H1 i H4. W obu przypadkach wzrost czasu t_p wywołuje poszerzenie linii DLTS, co jest cechą charakterystyczną defektów rozciągniętych. Ekstremum piku DLTS pułapki H1 nie zmienia swojego położenia wraz ze wzrostem czasu trwania impulsu zapelniającego. Takie zachowanie świadczy o tym, że stany elektronowe pułapki H1 należą do

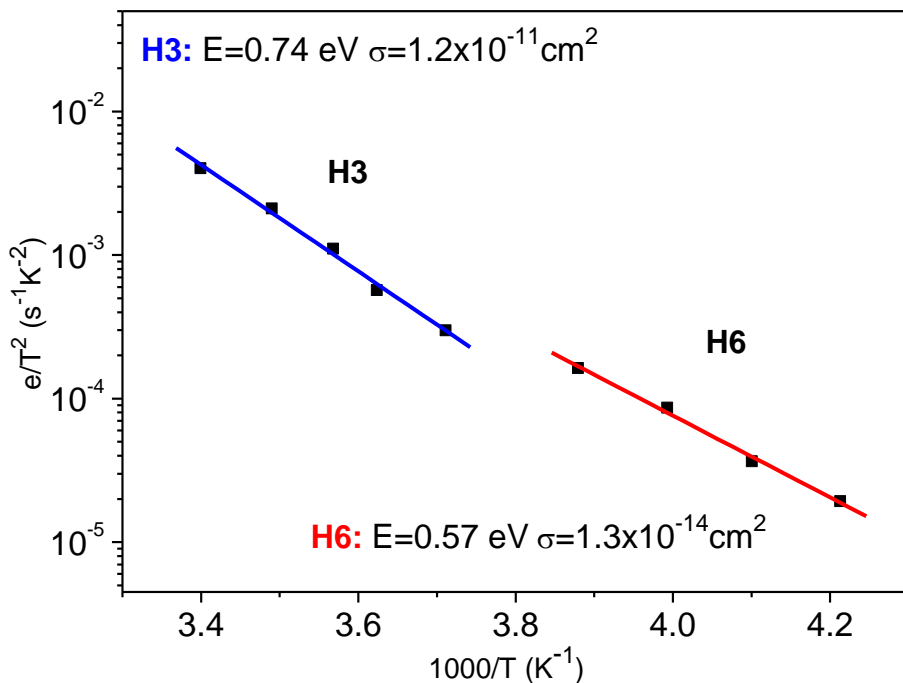
klasy stanów zlokalizowanych. Natomiast w przypadku pułapki H4 wzrost t_p prowadzi do przesunięcia ekstremum linii sygnału DLTS w stronę niższych temperatur, co pokazuje, że stany elektronowe pułapki H4 mają charakter stanów pasmopodobnych i związane są ze stanami rdzeniowymi dyslokacji (rozdział 5.1.5).



Rys. 7. 12 Widma DLTS zmierzone dla „okien szybkości emisji” z zakresu od 1.08 do 346.72 s⁻¹, przy czasie zapełniania pułapek $t_p = 0.1$ ms oraz $V_R = -3$ V i $V_I = -1$ V dla złącza Schottky’ego na warstwie p-CdTe:N otrzymanej w nadmiarze telluru.

W warstwie otrzymanej w nadmiarze telluru (tabela 6.1) dodatkowo zaobserwowano jeszcze jeden głęboki stan defektowy. Oznaczono go H6. Rys. 7.12 przedstawia widma DLTS zmierzone dla różnych „okien szybkości emisji” i stałego czasu zapełniania pułapek. Na wykresie tym można zauważyć, że w zależności od wybranej częstotliwości repetycji, piki DLTS pochodzące od głębokich poziomów H3 i H6 leżą bardzo blisko siebie albo pokrywają się. Pułapka H6 jest dobrze widoczna dla małych częstotliwości repetycji, natomiast H3 dla dużych, co znajduje odzwierciedlenie na wykresach Arrheniusa (rys. 7.13). Otrzymane wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwytywanie nośników dla pułapki H3 są zgodne z wartościami uzyskanymi wcześniej dla próbek hodowanych w warunkach równowagi stechiometrycznej

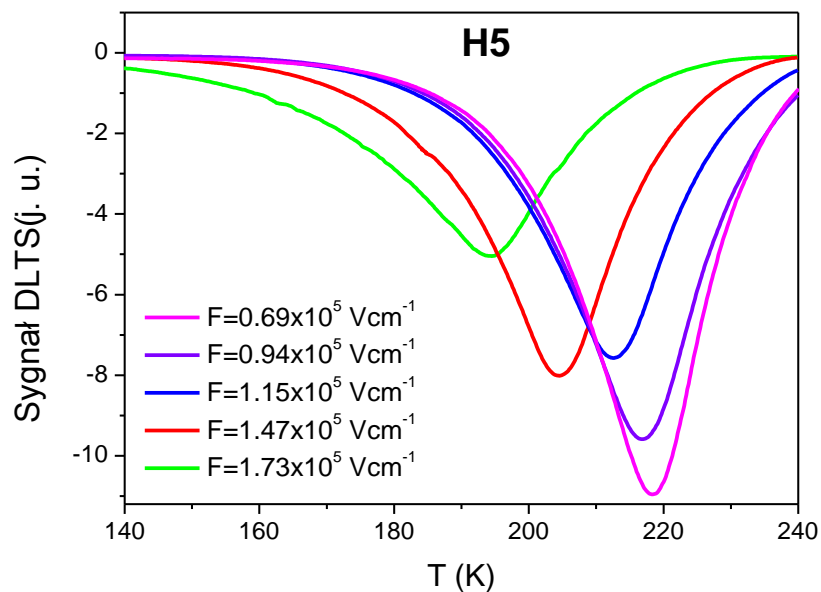
(tabela 7.2). Pułapka H6 charakteryzuje się eksponencjalną kinetyką wychwytu i związana jest z defektem punktowym.



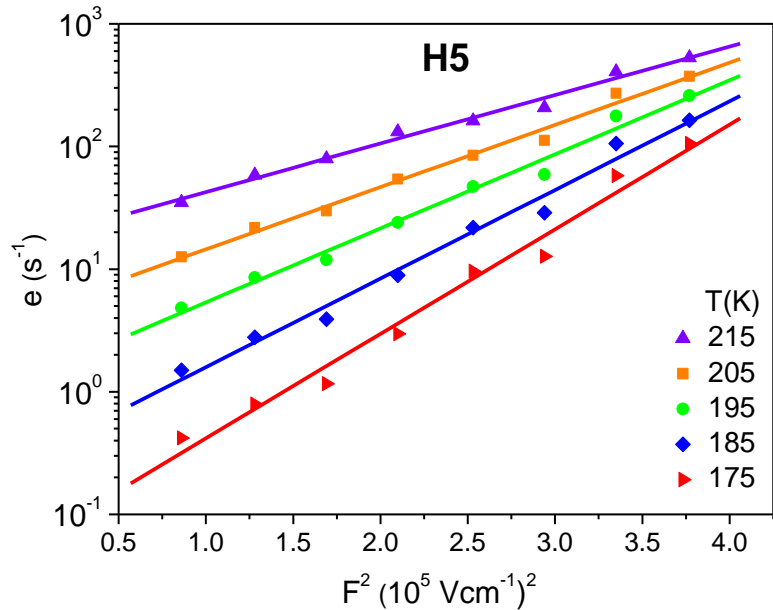
Rys. 7. 13 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapek H3 i H6.

7.2.1. Stany powierzchniowe

Z przeprowadzonych pomiarów DLTS wynika, że wartość napięcia zaporowego przykładanego do złącza ma silny wpływ na położenie i energię aktywacji pułapki H5. Zmieniając V_R zmieniamy także natężenie pola elektrycznego w obszarze ładunku przestrzennego. Ponieważ pułapka H5 związana została ze stanami powierzchniowymi na międzypowierzchni metal-półprzewodnik (rozdział 7.2), wartość natężenia pola elektrycznego w obszarze pułapek jest dobrze określona (równanie 5.9). Na rys. 7.14 przedstawiono wpływ pola elektrycznego na położenie piku H5. Wyróżniamy trzy mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za takie zachowanie: zjawisko Poole’a-Frenkela, tunelowanie z udziałem fononów i mechanizm czystego tunelowania (rozdział 4.2).



Rys. 7. 14 Widma DLTS dla pułapki H5 zmierzone dla „okna szybkości emisji” 43.34 s^{-1} , czasu zapełniania pułapek $t_p = 0.2 \text{ ms}$, $V_I = 1 \text{ V}$ oraz różnych wartości napięcia V_R w zakresie od -3 V do -0.02 V . Wartości natężenia pola elektrycznego odpowiadające tym napięciom podane są na rysunku.

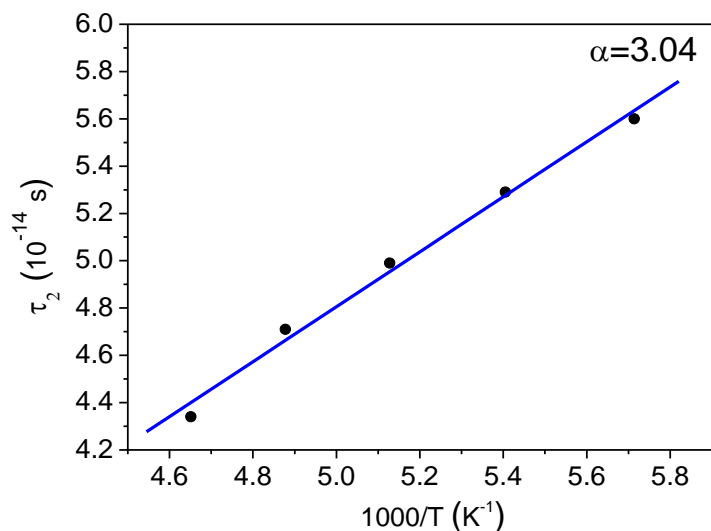


Rys. 7. 15 Zależność szybkość emisji termicznej od kwadratu natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla pułapki H5.

Aby określić mechanizm odpowiedzialny za nietypowe zachowanie piku H5 zmierzono zależność szybkości emisji nośników od natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur. W tym celu wykonano pomiary widm DLTS, takie jak przedstawione na rys. 7.14, dla różnych wartości „okna szybkości emisji”. Wykreślono proste Arrheniusa dla pułapki H5 dla różnych wartości pola elektrycznego (różnych wartości napięcia V_R), z których wyznaczono szybkości emisji termicznej dziur z pułapki dla tych wartości pola elektrycznego w różnych temperaturach. Wyniki te są przedstawione na rys. 7.15. Zaobserwowano, że ta szybkość emisji rośnie wykładniczo z F^2 . Taka zależność szybkości emisji od natężenia pola elektrycznego jest charakterystyczna dla mechanizmu tunelowania z udziałem fononów opisanego w rozdziale 4.2.2.

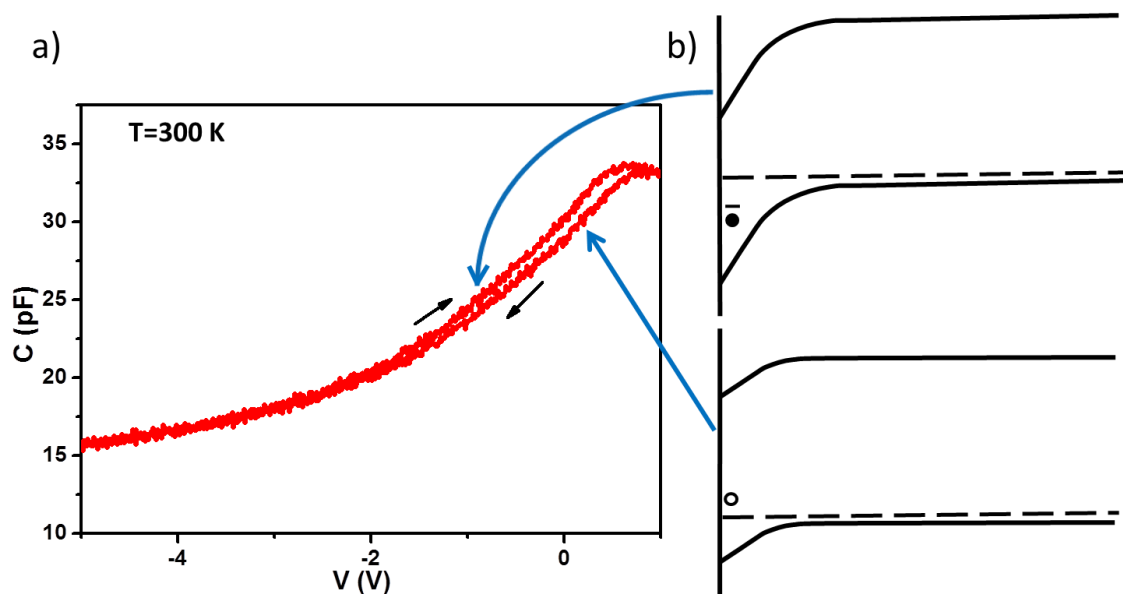
Z nachylenia dopasowania zależności $\ln[e(F)]$ w funkcji F^2 (równania 4.9 i 4.10) wyznaczono stałą czasową τ_2 dla różnych temperatur i wykreślono ją w funkcji odwrotności temperatury (rys. 7.16). Zgodnie z wyrażeniem (4.11) otrzymano zależność liniową. Na rys. 7.16 linia ciągła jest wynikiem dopasowania równania $\tau_2 = \alpha\hbar/kT - \tau_1$ do danych eksperymentalnych. W równaniu tym α stanowi parametr dopasowania, który w naszym przypadku wynosi 3.04. Stała czasowa τ_1 opisana wyrażeniem (4.12) lub (4.13) związana jest z okresem lokalnych drgań własnych defektu i charakteryzuje siłę oddziaływania elektron-fonon. Otrzymana przez nas z dopasowania mała wartość tej stałej ($\tau_1 = 1.0 \times 10^{-14}$ s) wskazuje na silne oddziaływanie defektu z lokalnymi drganiami sieci. Jest ona trochę większa od wartości otrzymanych dla pułapek EL3 i EL5 obserwowanych w GaAs [Tsarova 2009] oraz centrum DX w związku potrójnym AlGaAs domieszkowanym tellurem [Ganichev 2000], charakteryzujących się silnym sprzężeniem tych defektów z lokalnymi modami drgań sieci krystalicznej. Z drugiej strony przyjmuje ona 5-krotnie mniejszą wartość niż stała τ_1 uzyskana dla kompleksu luki germanowej z tlenem w germanie [Markevich 2006].

Jak już wspomniano wcześniej z dopasowania prostej do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 7.16 otrzymano równanie $\tau_2 = \alpha\hbar/kT - \tau_1$. Wynika z niego, że całkowity czas tunelowania przez barierę potencjału jest sumą dwóch stałych czasowych τ_1 i τ_2 ($\tau = \alpha\hbar/kT = \tau_2 + \tau_1$), co świadczy o tym, że w przypadku pułapki H5 mamy do czynienia z silną relaksacją sieci (rys. 4.4 b), a końcowy stan ładunkowy tego defektu jest stanem metastabilnym.



Rys. 7. 16 Stała czasowa τ_2 w funkcji odwrotności temperatury dla pułapki H5. Linia ciągła jest wynikiem dopasowania równania $\tau_2 = \alpha \hbar/kT - \tau_1$ do danych eksperymentalnych.

Obecność stanów powierzchniowych w badanych złączach Schottky'ego otrzymanych na bazie tellurku kadmu domieszkowanego na typ p azotem potwierdziły także pomiary pojemności złącza w funkcji napięcia polaryzacji. Powolne stany powierzchniowe powodują występowanie pętli histerezy w zależności C - V [Lee 1997].



Rys. 7. 17 (a) Charakterystyka C - V zmierzona w temperaturze 300 K dla złącza Schottky'ego na warstwie p -CdTe:N. (b) Schemat zmian zachodzących w złączu Schottky'go w wyniku zmiany przykładanego napięcia.

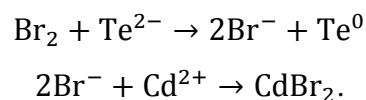
Na rys. 7.17 a) przedstawiono krzywą $C-V$ zmierzoną w temperaturze 300 K. Kierunek pomiaru pętli histerezy oznaczono strzałkami. Gdy badania przeprowadzono od napięcia zaporowego w stronę napięcia przewodzenia pojemność złącza była większa niż podczas pomiaru w przeciwnym kierunku. Wynika to z faktu, że przy polaryzacji złącza w kierunku zaporowym głęboki poziom związany ze stanami powierzchniowymi znajdował się poniżej poziomu Fermiego i był obsadzony przez elektrony. Schematycznie zostało to przedstawione na rys. 7.17 b). Wychwył nośników mniejszościowych na głębokie stany defektowe zwiększa ładunek obszaru zubożonego, a tym samym jego pojemność. Dlatego przy omawianej polaryzacji była ona większa niż podczas pomiaru w przeciwnym kierunku, gdy stany te nie są jeszcze w pełni obsadzone. Taka interpretacja pętli histerezy występującej w pomiarach $C-V$ wykazuje, że obserwowane stany powierzchniowe są stanami akceptorowymi, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi przez Maślanę i współpracowników [Maślana 2003].

7.2.2. Wpływ pasywacji powierzchni na otrzymane wyniki

Powierzchnia półprzewodników odgrywa istotną rolę w produkcji urządzeń o wysokiej wydajności. Ma ona znaczący wpływ na jakość otrzymanych kontaktów. Dlatego w niniejszym rozdziale przedstawiono wpływ sposobu przygotowania powierzchni na właściwości elektryczne analizowanych złączy metal-półprzewodnik.

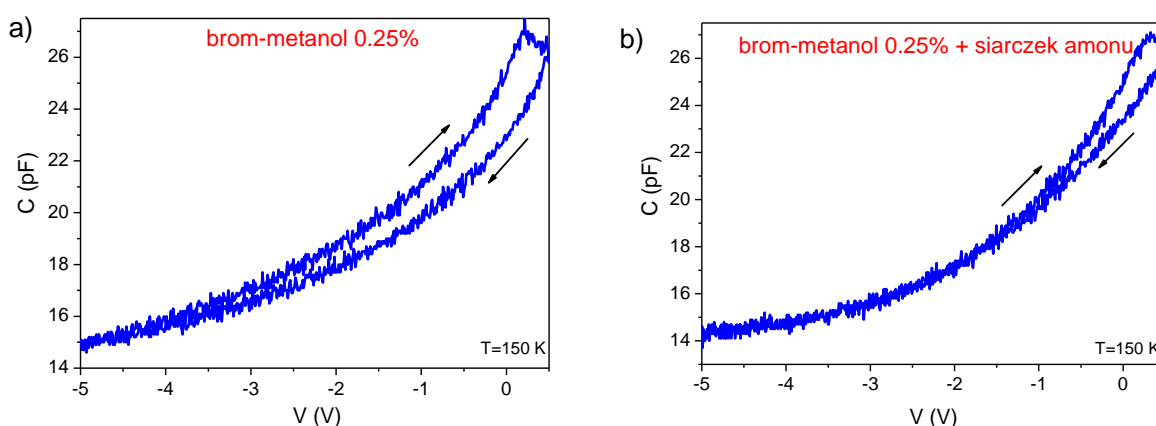
Badane próbki przygotowano z tej samej warstwy tellurku kadmu domieszkowanej na typ p azotem, aby wyeliminować różnice jakie mógł wprowadzić sam proces otrzymania struktur. Następnie ich powierzchnię poddano różnej obróbce chemicznej. Obie próbki trawiono przez 5 s w brom-metanolu o stężeniu 0.25% Br, po czym jedną z nich poddano pasywacji w siarczku amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ przez 2 min. Kontakty Schottky'ego wykonano z glinu, który dodatkowo pokryto złotem, aby zapobiec ich utlenianiu. Na obu próbkach napyłono je w jednym procesie.

Brom-metanol jest najczęściej używanym związkiem do trawienia powierzchni CdTe w celu usunięcia z niej tlenków przed napyleniem kontaktów. Jednak prowadzi on dodatkowo do częściowej dysocjacji atomów kadmu. Proces ten można opisać w następujący sposób [Kotina 1998]:



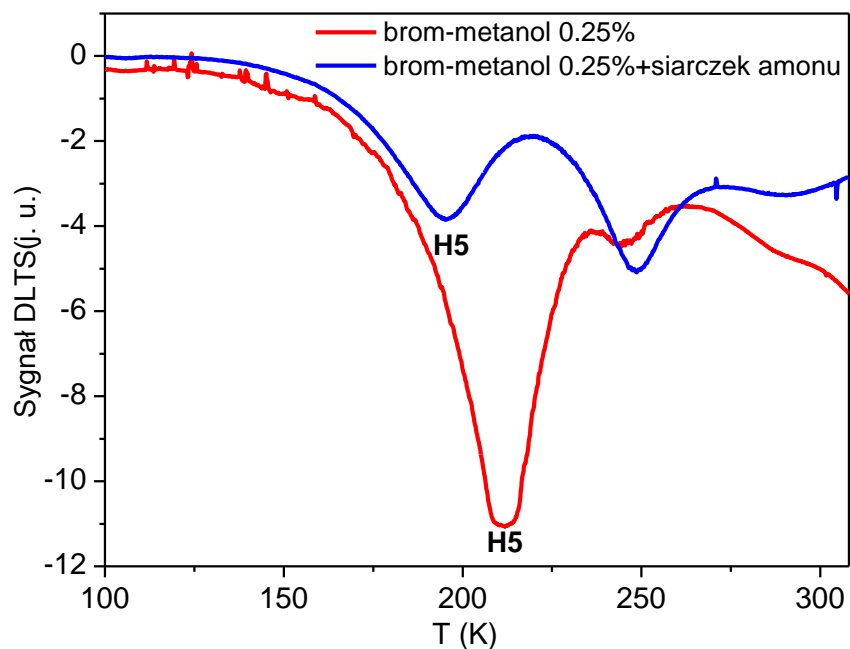
Siarczek amonu efektywnie usuwa pozostałe tlenki z powierzchni i neutralizuje niewysyczone wiązania tworząc CdS oraz $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$. Chroni powierzchnię przed ponownym utlenieniem [Kang 2000].

Na rys. 7.18 przedstawiono wyniki pomiarów C - V wykonanych dla wcześniej opisanych złącz Schottky'ego. Wykres (a) odpowiada próbce trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25%, natomiast (b) strukturze dodatkowo płukanej w siarczku amonu. Szerokość pętli histerezy pojemności znacząco zmalała w wyniku pasywacji powierzchni $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, co świadczy o mniejszej koncentracji stanów powierzchniowych.

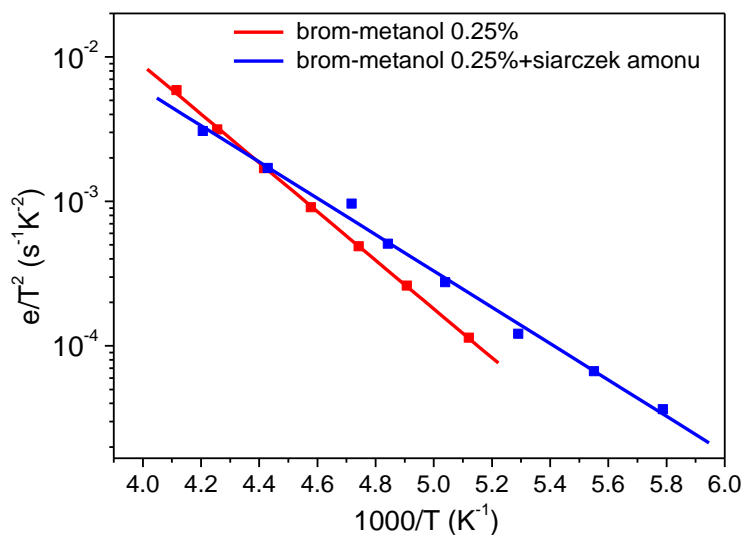


Rys. 7. 18 Charakterystyki $C(V)$ zmierzone w 150 K: a) dla próbki trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25%, b) dla próbki trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25%, a następnie płukanej w siarczku amonu.

Podobny efekt zaobserwowano w pomiarach DLTS (rys. 7.19). Pasywacja powierzchni siarczkiem amonu sprawiła, że amplituda piku związanego ze stanami powierzchniowymi znacząco zmalała. Dodatkowo pik ten uległ nieznacznemu przesunięciu w stronę niższych temperatur. Gęstość pułapek H5 na jednostkę powierzchni oszacowana z pomiarów dla długich impulsów zapętlających zmniejszyła się z $N_T = 5.1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ do $N_T = 7.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Zmiana położenia omawianego piku i związane z nią obniżenie energii aktywacji do wartości 0.25 eV, otrzymanej z wykresu Arrheniusa (rys. 7.20), najprawdopodobniej wynika z modyfikacji otoczenia pułapki H5 na skutek pasywacji powierzchni $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Niemniej jednak defekt ten nadal wykazuje logarytmiczną kinetykę wychwytu, co potwierdza jego związek z defektami rozciągniętymi znajdującymi się na powierzchni.



Rys. 7. 19 Widma DLTS zmierzone dla próbki trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25% (krzywa czerwona) i próbki trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25%, a następnie płukanej w siarczku amonu (krzywa niebieska). Oba pomiary zostały wykonane przy tych samych parametrach.



Rys. 7. 20 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapki H5. Linia czerwona odpowiada próbce trawionej w brom-metanolu o stężeniu 0.25%, natomiast niebieska próbce dodatkowo płukanej w siarczku amonu.

7.2.3. Dyskusja wyników i wnioski

Z przeprowadzonych pomiarów DLTS dla złącz Schottky'ego na warstwach p -CdTe:N wynika, że pułapki H2, H3 i H6 charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwytu. Zaobserwowano dla nich wyraźne nasycenie sygnału DLTS podczas zwiększania czasu zapelniania pułapek, co świadczy o tym, że obserwowane piki pochodzą od izolowanych defektów punktowych. Natomiast pułapki H1, H4 i H5 z uwagi na logarytmiczną kinetykę wychwytu związane są z defektami rozciągniętymi. Piki H1 i H4 pochodzą od stanów dyslokacyjnych, natomiast H5 od stanów powierzchniowych. Bazując na otrzymanych wynikach pomiarów DLTS i informacjach przedstawionych w literaturze poniżej zaproponowano identyfikację tych defektów.

Pułapkę H2, o energii aktywacji $E_V + 0.46$ eV, zaobserwowano już we wcześniej opisanych warstwach tellurku kadmu domieszkowanych na typ n jodem, jako pułapkę nośników mniejszościowych (rozdział 7.1). Pułapka ta została przypisana do poziomu (2-/-) luki kadmowej.

Pułapka H3 ($E_V + 0.75$ eV) to prawdopodobnie kompleks luki kadmowej z antypołożeniowym tellurem. Głęboki stan defektowy o podobnej energii aktywacji obserwowano w niedomieszkowanych kryształach CdTe i CdZnTe [Castaldini 1997, Krsmanovic 2000], jak również w kryształach tellurku kadmu domieszkowanych chlorem [Castaldini 1997, Fraboni 2009], glinem [Elhadidy 2007] i indem [Elhadidy 2008]. Niektórzy z autorów wiążą tę pułapkę z kompleksem luki kadmowej z domieszką. Jednak z uwagi na fakt, że badane kryształy były domieszkowane różnymi pierwiastkami a nasze próbki otrzymano ultra czystą techniką MBE, omawiany głęboki stan defektowy najprawdopodobniej związany jest z defektem rodzimym. Przyporządkowanie pułapki H3 do kompleksu $V_{Cd} - Te_{Cd}$ jest zgodne z interpretacją przedstawioną w pracy Krsmanovic [Krsmanovic 2000] i obliczeniami *ab initio* położenia omawianego głębokiego poziomu w przerwie energetycznej [Soundararajan 2006]. Antypołożeniowy tellur buduje grupę pięciu sąsiadujących ze sobą atomów Te, które tworzą kompleks z V_{Cd} . Stan ten uważany jest za początkowe stadium wytrąceń tellurowych często obserwowanych w kryształach CdTe [Krsmanovic 2000, Carvalho 2011].

Pułapka H6, o energii aktywacji $E_V + 0.57$ eV, była obserwowana jedynie w próbkach otrzymanych w nadmiarze telluru. Fakt ten świadczy o tym, że jest ona związana z nadmiarowymi atomami Te, najprawdopodobniej z międzywęzłowym tellurem. Głęboki stan defektowy o podobnych parametrach obserwował także Scholz i współpracownicy w pomiarach

DLTS [Scholz 1999]. Przypuszczenia, że pułapka H6 związana jest z Te_1 są zgodne z ich interpretacją.

Pułapki H1 i H4 związane są z dyslokacjami. Z analizy położenia maksimum piku DLTS w funkcji czasu trwania impulsu zapelniającego wynika, że stany elektronowe pułapki H1 należą do klasy stanów zlokalizowanych. Natomiast pułapka H4 związana jest ze stanami pasmopodobnymi – najprawdopodobniej stanami rdzenia dyslokacji. Porównując wyniki otrzymane dla warstwy tellurku kadmu domieszkowanej na typ n jodem i na typu p azotem można wysnuć hipotezę, że pułapka dziurowa H4 związana jest z tą samą dyslokacją, co wcześniej obserwowana pułapka elektronowa E3 (rozdział 7.1). Obie pułapki należą do klasy stanów pasmopodobnych. Suma energii aktywacji dla tych pułapek, otrzymanych przy krótkim czasie trwania impulsu zapelniającego, niewiele przekracza energię przerwy wzbronionej w CdTe ($E_a(E3) + E_a(H4) = 1.59$ eV). Wynikająca z tego szerokość pasma generowanego w przerwie energetycznej przez tę dyslokację wynosiłaby około 60 meV.

Pułapka H5 związana jest ze stanami powierzchniowymi. Amplituda piku DLTS H5 jest o dwa rzędy wielkości większa od amplitud pozostałych pułapek obserwowanych w widmach DLTS. Jej energia aktywacji maleje wraz ze wzrostem pola elektrycznego przykładanego do próbki. Zjawiskiem odpowiedzialnym za to zachowanie jest efekt tunelowania z udziałem fononów. W przypadku omawianej pułapki mamy do czynienia z silną relaksacją sieci, a stan ładunkowy tego defektu po emisji dziury jest stanem metastabilnym. Ponowny wychwytywanie dziury wymaga pokonania bariery potencjału (E_b na rys. 4.2 b), z czym wiąże się występowanie pętli histerezy w pomiarach $C-V$. Ze względu na termiczny charakter przejścia przez tę barierę szerokość pętli histerezy rośnie z obniżeniem temperatury pomiaru, jak pokazuje porównanie rys. 7.17 a) i 7.18 a). Mała wartość stałej czasowej τ_1 (1.0×10^{-14} s) świadczy o silnym oddziaływaniu pułapki H5 z lokalnymi drganiami sieci krystalicznej. Pasywacja powierzchni siarczkiem amonu znacząco zmniejsza koncentrację stanów powierzchniowych, co w dużym stopniu poprawia jakość otrzymanych złącz.

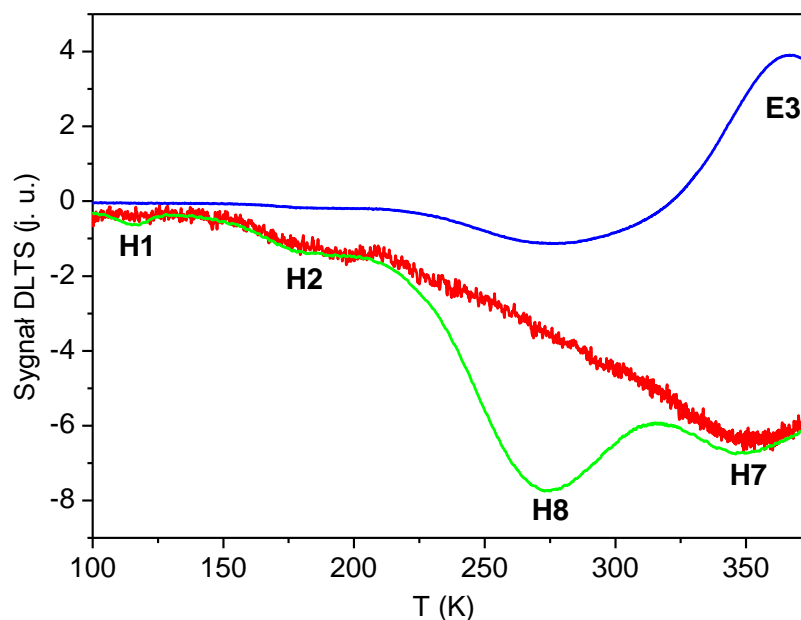
7.3. Wyniki pomiarów DLTS dla heterozłącz p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na podłożu GaAs

W rozdziale tym przedstawiono wyniki pomiarów DLTS dla heterozłącz p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na podłożu GaAs (rys. 6.2), dla zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych. Analiza uzyskanych wyników dla tych próbek, w porównaniu z wcześniej badanymi złączami

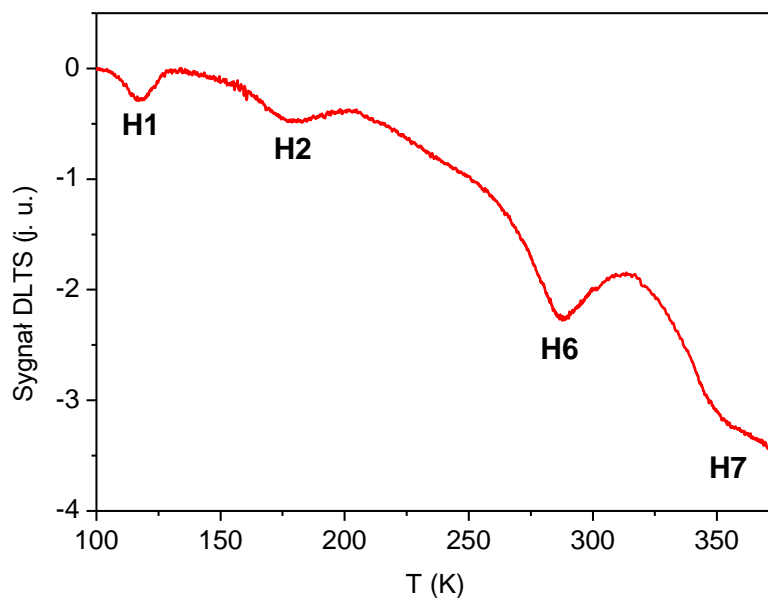
Schottky'ego, jest trudniejsza. W heterozłączach p -ZnTe/ n -CdTe warstwa buforowa CdTe:I typu n , jak również warstwa ZnTe:N typu p były wysoko domieszkowane (około 10^{18} cm^{-3}), dlatego badany obszar ładunku przestrzennego znajduje się w intencjonalnie niedomieszkowanej warstwie tellurku kadmu, pełniącej rolę absorbera. W pomiarach DLTS piki ujemne pochodzą od pułapek nośników większościowych, a dodatnie od pułapek nośników mniejszościowych. Jednak aby określić, czy są to pułapki dziurowe, czy elektronowe należy określić typ przewodnictwa warstwy niedomieszkowanej. Duża koncentracja luk kadmowych i defektów rozciągniętych, które wprowadzają stany akceptorowe do przerwy energetycznej, sprawia, że intencjonalnie niedomieszkowane kryształy CdTe są przeważnie typu p [Castaldini 1998, Yu 2002, Carvalho 2010, Ikhmayies 2013]. Energie aktywacji i przekroje czynne na wychwyty nośników większości defektów obserwowanych w badanych tu heterozłączach p -ZnTe/ n -CdTe są zbliżone do wartości otrzymanych dla wcześniej badanych warstw CdTe:N typu p . Bazując na tych informacjach przyjęto, że niedomieszkowana warstwa tellurku kadmu w badanych heterozłączach była typu p .

Dla omawianych w niniejszym rozdziale heterostruktur, w badanym zakresie temperatur, otrzymano sygnał DLTS od sześciu głębokich poziomów defektowych (rys. 7.21 i 7.22). Piki ujemne, oznaczone jako H1, H2, H6, H7 i H8, generowane są przez pułapki nośników większościowych, czyli pułapki dziurowe. Jeden z obserwowanych pików, nazwany E3 jest dodatni i pochodzi od pułapki elektronowej.

Na rys. 7.21 i 7.22 przedstawiono widma DLTS zmierzone dla próbek uzyskanych w różnych warunkach stechiometrycznych i przy różnych polaryzacjach diod. Widma DLTS dla heterozłącz hodowanych w warunkach równowagi stechiometrycznej oraz w warunkach nadmiaru kadmu były bardzo podobne. Natomiast defekt H6 był obserwowany tylko w próbkach otrzymanych w nadmiarze telluru. Pułapki E3 i H8 widoczne były jedynie przy dodatnim impulsie zapełniającym. Fakt, że pułapka H8 była obserwowana w widmie DLTS przy innych warunkach polaryzacji niż pozostałe pułapki nośników większościowych sugeruje, że defekt z nią związany znajduje się w innym obszarze heterozłącza. Najprawdopodobniej pułapka H8 związana jest z międzypowierzchnią CdTe/ p -ZnTe. Pułapka E3 jest pułapką nośników mniejszościowych, dlatego pojawia się w widmie DLTS dopiero po przyłożeniu dodatniego impulsu zapełniającego.

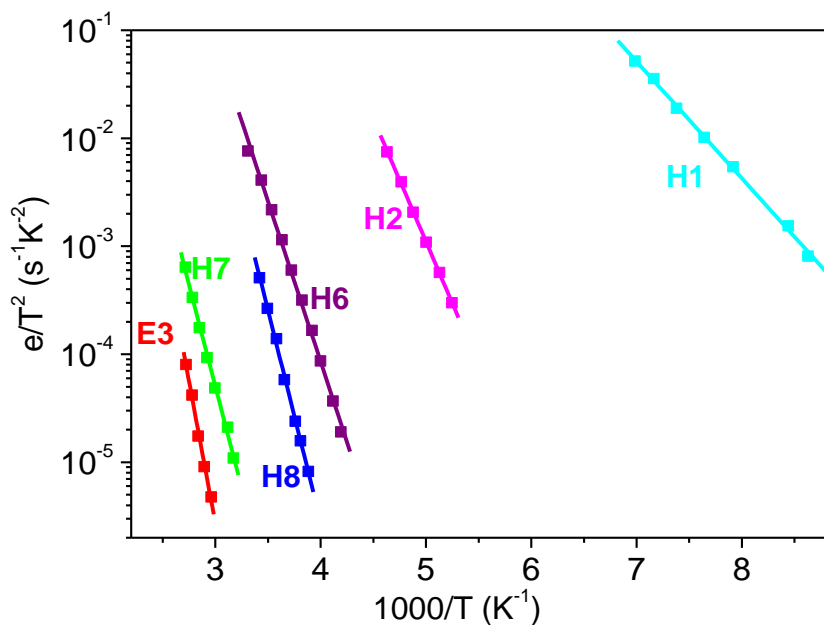


Rys. 7. 21 Widma DLTS otrzymane dla heterozłącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ uzyskanych w warunkach równowagi stechiometrycznej, zmierzone przy „oknie szybkości emisji” 20.17 s^{-1} i czasie zapełniania pułapek $t_p = 1\text{ ms}$, dla $V_R = -3\text{ V}$ i $V_I = -0.5\text{ V}$ (krzywa czerwona), $V_R = -3\text{ V}$ i $V_I = 0.25\text{ V}$ (krzywa zielona) oraz $V_R = -0.5\text{ V}$ i $V_I = 0.5\text{ V}$ (krzywa niebieska). Bardzo podobne widma DLTS otrzymano dla heterozłącza hodowanego w nadmiarze kadmu.



Rys. 7. 22 Widmo DLTS otrzymane dla heterozłącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ uzyskanego w nadmiarze telluru, zmierzone przy „oknie szybkości emisji” 20.17 s^{-1} i czasie zapełniania pułapek $t_p = 1\text{ ms}$, dla $V_R = -3\text{ V}$ i $V_I = -0.5\text{ V}$.

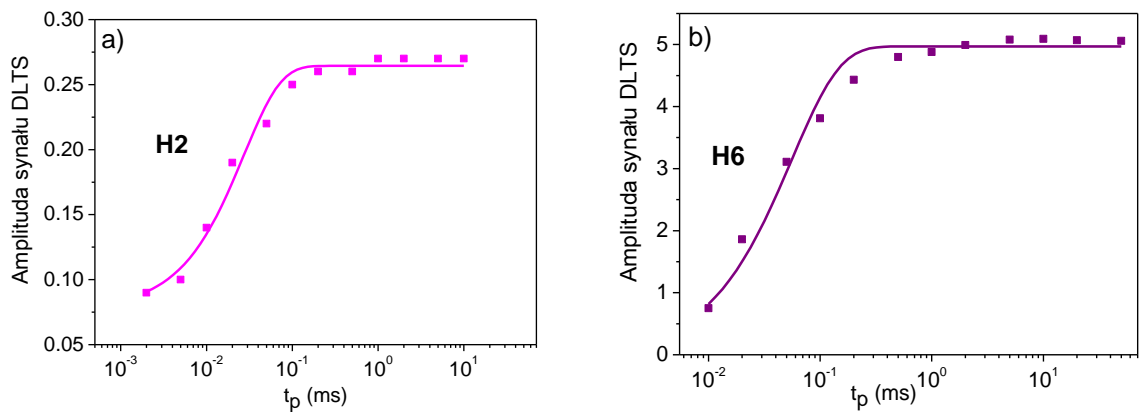
Rys. 7.23 przedstawia zależność szybkości emisji nośników od temperatury dla pułapek obserwowanych w heterozłączach $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanych na podłożu GaAs. W tabeli 7.3 umieszczono wyznaczone z tej zależności wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwytywanie nośników. Poza tym znajdują się w niej również koncentracje badanych defektów.



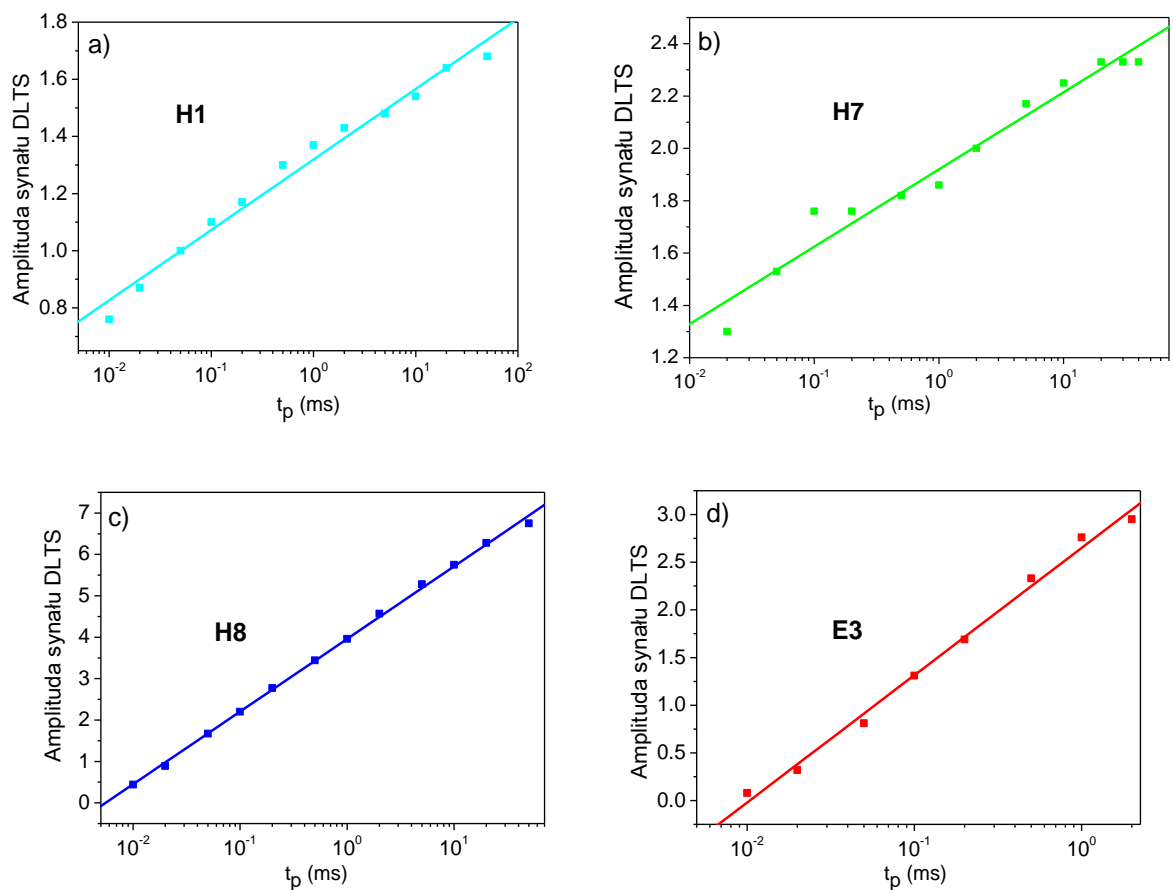
Rys. 7. 23 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapek H1, H3, H6, H7, H8 i E3, obserwowanych w heterozłączach $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanych na podłożu GaAs.

Tabela 7. 3 Parametry głębokich poziomów występujących w heterozłączach $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanych na podłożu GaAs.

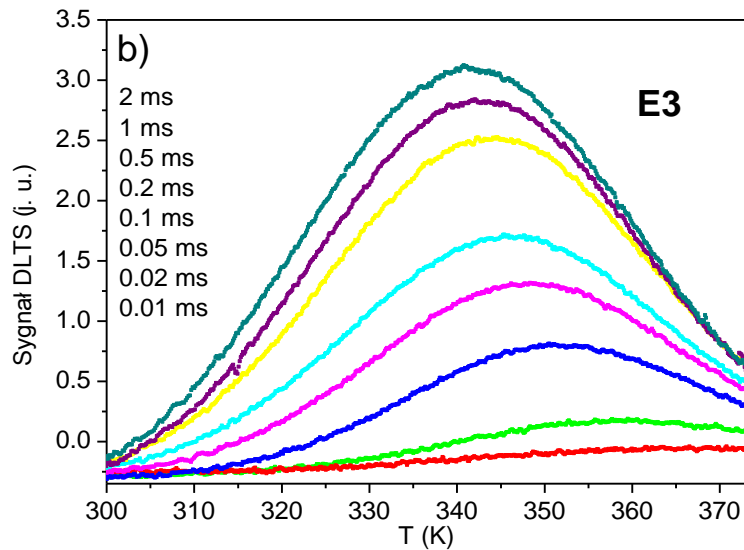
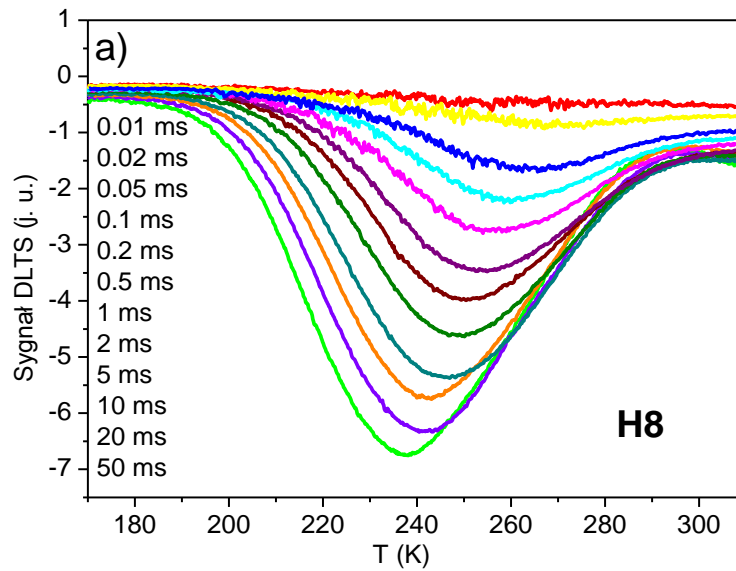
głęboki poziom	E_a (eV)	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
H1	$E_V + 0.21$	1.4×10^{-15}	2.1×10^{12}
H2	$E_V + 0.45$	1.9×10^{-13}	3.6×10^{12}
H6	$E_V + 0.59$	1.3×10^{-14}	1.7×10^{12}
H7	$E_V + 0.75$	8.0×10^{-15}	2.5×10^{13}
H8	$E_V + 0.78$	8.1×10^{-12}	–
E3	$E_C - 1.08$	3.8×10^{-10}	–



Rys. 7. 24 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapek: H2 (a) i H6 (b). Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.29).



Rys. 7. 25 Zależność amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapek: H1 (a), H7 (b), H8 (c) i E3 (d). Do danych eksperymentalnych dopasowano równanie (5.30).

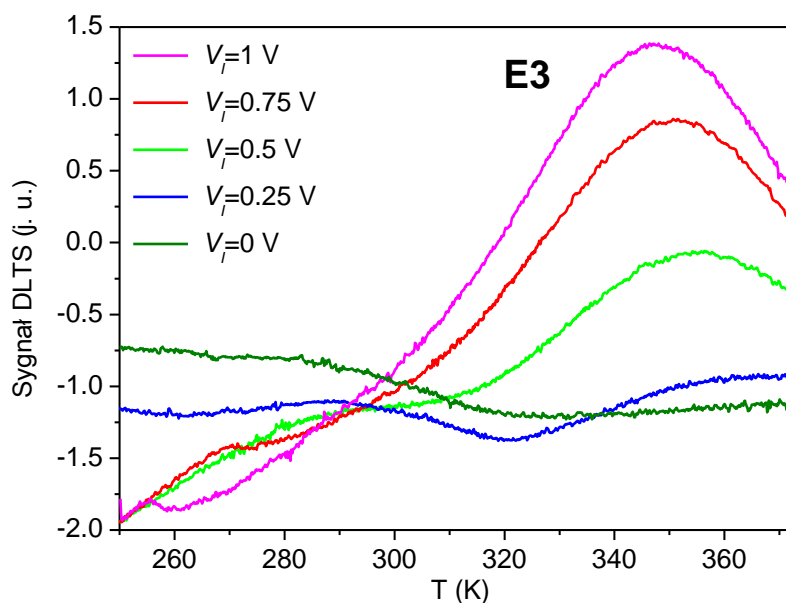


Rys. 7. 26 Zależność kształtu linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego dla pułapek: H8 (a) i E3 (b), zmierzona przy ustalonym „oknie szybkości emisji” równym 2.17 s^{-1} .

Z pomiarów zależności amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapelniającego, zmierzonych przy ustalonym „oknie szybkości emisji”, określono kinetykę wychwytu nośników na badane głębokie poziomy. Wyraźne nasycenie amplitudy sygnału DLTS zaobserwowano dla pułapek H2 i H6 (rys. 7.24). Charakteryzują się one eksponencjalną kinetyką wychwytu i związane są z defektami punktowymi. W przypadku pułapek H1, H7, H8 i E3 zależność ta ma

charakter logarytmiczny (rys. 7.25), co świadczy o tym, że pułapki te związane są z dyslokacjami.

Na rys. 7.26 pokazana została zależność kształtu linii sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapek H8 i E3. W obu przypadkach wzrost t_p prowadzi do przesunięcia ekstremum linii sygnału DLTS w stronę niższych temperatur. Fakt ten świadczy o tym, że pułapki H8 i E3 związane są ze stanami rdzeniowymi dyslokacji (rozdział 5.1.5). Dodatkowo maksimum pików DLTS pochodzących od pułapki E3 przesuwa się w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem amplitudy impulsu zapełniającego V_I (rys. 7.27), co potwierdza przypisanie tej pułapki do dyslokacyjnych stanów pasmopodobnych. Wzrost wartości napięcia dodatniego impulsu zapełniającego zwiększa koncentrację dostępnych nośników mniejszościowych w czasie trwania impulsu i podobnie, jak wzrost czasu trwania tego impulsu, zwiększa obsadzenie stanów defektowych. Dla pozostałych pułapek charakteryzujących się logarytmiczną kinetyką wychwyty nośników, H1 i H7, ekstremum linii sygnału DLTS nie zmienia swojego położenia przy wzroście czasu trwania impulsu zapełniającego. Stany elektronowe tych pułapek należą do klasy stanów zlokalizowanych związanych z defektami rozciągłymi.



Rys. 7. 27 Widma DLTS otrzymane dla różnych wartości napięcia impulsu zapełniającego V_I i stałego napięcia zaporowego $V_R = -3$ V.

7.3.1. Dyskusja wyników i wnioski

Z przeprowadzonych pomiarów DLTS dla heterozłącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanych na podłożu GaAs wynika, że pułapki H2 i H6 charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwytu nośników. Zaobserwowano dla nich wyraźne nasycenie amplitudy sygnału DLTS podczas zwiększania czasu zapełniania pułapek, co świadczy o tym, że obserwowane piki pochodzą od izolowanych defektów punktowych. Są to najprawdopodobniej defekty rodzime, które obserwowano już wcześniej w złączach Schottky'ego. W celu ujednoczenia, w ramach niniejszej pracy doktorskiej, oznaczono je tymi samymi symbolami. Pułapka H2 została przypisana do poziomu (2-/-) luki kadmowej. Pik związany z tym defektem występował we wszystkich badanych próbkach. Natomiast pułapka H6 była obserwowana jedynie w złączach Schottky'ego i złączach $p\text{-}n$ otrzymanych w nadmiarze telluru. Fakt ten świadczy o tym, że pułapka H6 związana jest z nadmiarowymi atomami Te – najprawdopodobniej, jak zauważono w rozdziale 7.2.3, z międzywęzłowym tellurem.

Pułapki H1, H7, H8 i E3 charakteryzują się logarytmiczną kinetyką wychwytu i związane są z defektami rozciągniętymi. Z analizy położenia maksimum piku DLTS w funkcji czasu trwania impulsu zapełniającego wynika, że stany elektronowe pułapek H1 i H7 należą do klasy stanów zlokalizowanych. Natomiast pułapki H8 i E3 związane są z pasmopodobnymi stanami rdzenia dyslokacji.

Pułapki H1 i E3 były obserwowane już wcześniej w złączach Schottky'ego. Otrzymane dla różnych próbek energie aktywacji, przekroje czynne na wychwyt nośników, kinetyki ich wychwytu i rodzaje stanów elektronowych generowanych w przerwie energetycznej przez defekty odpowiedzialne za te pułapki są zgodne. Warto podkreślić fakt, że sygnał DLTS od pułapek E3 w złączach $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ był dodatni i pochodził od emisji nośników mniejszościowych, natomiast w warstwach CdTe domieszkowanych na typ n był ujemny i związany z emisją nośników większościowych. Jednak w obu przypadkach jest to pułapka elektronowa. Najprawdopodobniej pułapki H1 i E3 są związane z dyslokacjami przenikającymi powstałymi w wyniku niedopasowania sieciowego między podłożem a warstwą CdTe.

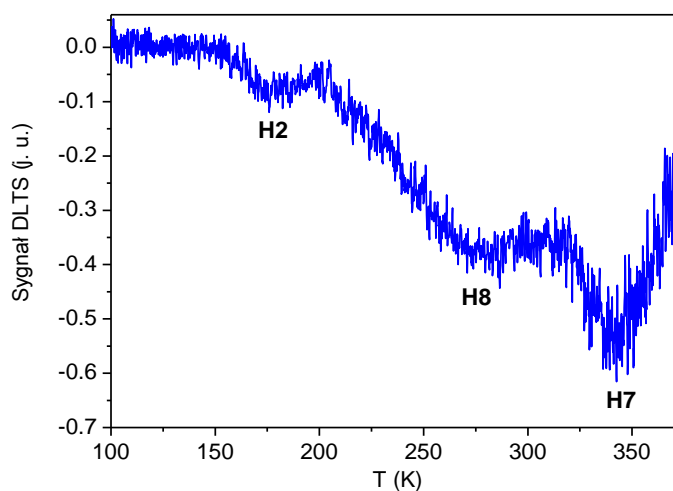
Pułapka H8 obserwowana była w widmie DLTS dla innych warunków polaryzacji złącza niż pozostałe pułapki nośników większościowych. Fakt ten świadczy o tym, że defekt odpowiedzialny za pułapkę H8 znajduje się w innym obszarze heterozłącza. Najprawdopodobniej

dyslokacje odpowiedzialne za tę pułapkę powstały w wyniku niedopasowania sieciowego między badanym absorberem CdTe, a warstwą ZnTe domieszkowaną na typ p .

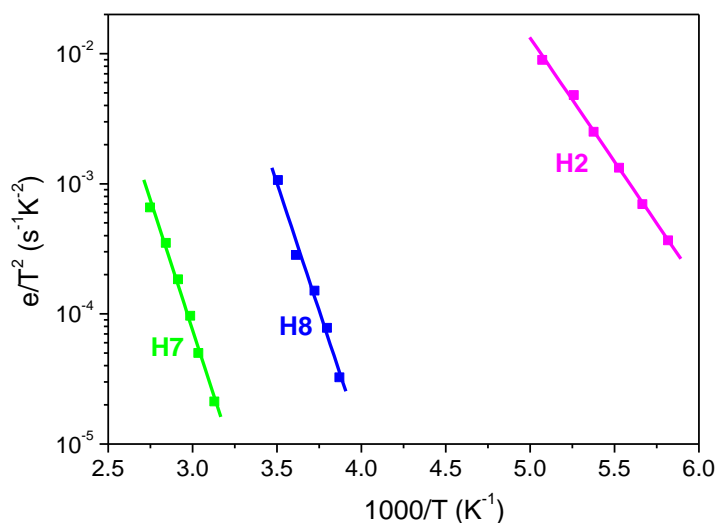
O pułapce H7 wiemy, że jest ona związana ze stanami zlokalizowanymi defektów rozciągniętych. Pułapkę o podobnej energii aktywacji obserwowano wcześniej w pomiarach DLTS [Bobrova 2002] oraz fotoluminescencji [Babentsov 2010] i związane ją z defektami rozciągniętymi. Niestety nie możemy na razie określić bliżej pochodzenia tej pułapki. Szerokie zbczce pochodzące od pułapek H7 i H8 (rys. 7.21) najprawdopodobniej sprawiło, że w widmach DLTS, otrzymanych dla heterozłącza p -ZnTe/ n -CdTe, nie ujawnił się sygnał od pułapki H3 obserwowanej wcześniej w warstwach CdTe typu p (rozdział 7.2).

7.4. Wyniki pomiarów DLTS dla heterozłącza p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na podłożu CdTe

Aby określić wpływ podłoża na obserwowane defekty w ramach niniejszej pracy doktorskiej wykonano porównawcze pomiary DLTS dla heterozłącza p -ZnTe/ n -CdTe uzyskanych na podłożu CdTe (tzw. homoepitaksja). Rys. 7.28 przedstawia przykładowe widmo DLTS. W badanym zakresie temperatur otrzymano sygnał DLTS od trzech głębokich stanów defektowych. Obserwowane piki związane są z następującymi pułapkami: H2, H7 i H8. Zależność szybkości emisji nośników od temperatury dla tych defektów została przedstawiona na rys. 7.29. W tabeli 7.4 umieszczono wyznaczone z tej zależności wartości energii aktywacji i przekroju czynnego na wychwyty nośników. Poza tym znajdują się w niej również koncentracje badanych defektów.



Rys. 7. 28 Widmo DLTS dla heterozłącza p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanego na podłożu CdTe, zmierzone przy „oknie szybkości emisji” 20.17 s^{-1} i czasie zapelniania pułapek $t_p = 0.1 \text{ ms}$, dla $V_R = -3 \text{ V}$ i $V_I = 0.25 \text{ V}$.

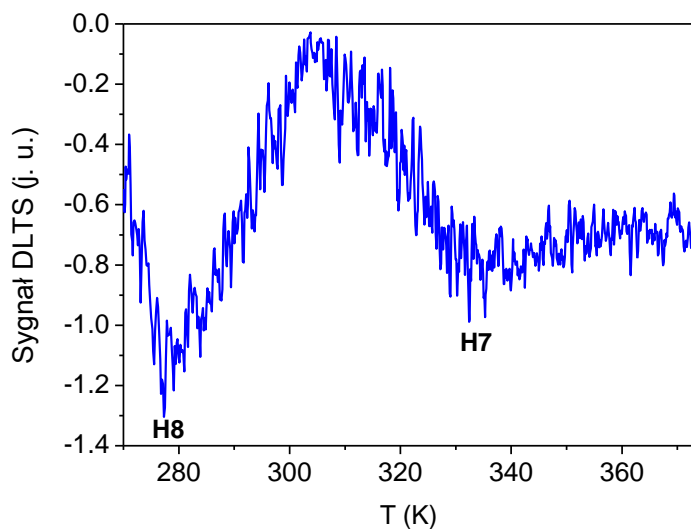


Rys. 7. 29 Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznej nośników ładunku elektrycznego dla pułapek H2, H7 i H8, obserwowanych w heterozłączach *p*-ZnTe/*n*-CdTe otrzymanych na podłożu CdTe.

Tabela 7. 4 Parametry głębokich poziomów występujących w heterozłączach *p*-ZnTe/*n*-CdTe otrzymanych na podłożu CdTe.

głęboki poziom	E_a (eV)	σ (cm ²)	N_T (cm ⁻³)
H2	$E_V + 0.38$	2.9×10^{-14}	3.2×10^{11}
H7	$E_V + 0.79$	4.9×10^{-16}	1.1×10^{13}
H8	$E_V + 0.78$	3.5×10^{-13}	–

W porównaniu z wcześniej badanymi heterozłączami otrzymanymi na podłożu GaAs (rozdział 7.3) w widmie DLTS nie pojawił się sygnał od pułapek H1 i E3 związanych z dyslokacjami. Dotychczas pułapka H1 była obserwowana niezależnie od warunków polaryzacji diody, natomiast pułapka E3 – dopiero po przyłożeniu dodatniego impulsu zapełniającego. Dla złącz otrzymanych na podłożu GaAs była on już dobrze widoczna przy $V_I = 0.5$ V (rys. 7.21). Natomiast w heterozłączach hodowanych na podłożu CdTe nie zaobserwowano jej nawet przy $V_I = 1.5$ V (rys. 7.30). Otrzymane wyniki potwierdzają przypuszczenia, że pułapki H1 i E3 związane są z dyslokacjami przenikającymi powstałymi w wyniku niedopasowania sieciowego między warstwą CdTe a podłożem GaAs.



Rys. 7. 30 Wysokotemperturowa część widma DLTS dla heterozłącza $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanego na podłożu CdTe, zmierzona przy „oknie szybkości emisji” 20.17 s^{-1} i czasie zapełniania pułapek $t_p = 1\text{ ms}$, dla $V_R = -3\text{ V}$ i $V_I = 1.5\text{ V}$.

Fakt, że pułapka H8 występowała w widmach DLTS zarówno dla heterozłączeń otrzymanych na podłożu GaAs, jak i na podłożu CdTe, dopiero po przyłożeniu dodatniego impulsu zapełniającego, świadczy o tym, że jest ona związana z dyslokacjami powstałymi w wyniku niedopasowania sieciowego między badanym absorberem CdTe a warstwą ZnTe domieszkowaną na typ p .

8. Wyniki pomiarów transmisyjnej mikroskopii elektronowej

Struktury opisane w pracy zostały również scharakteryzowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Dzięki badaniom TEM określono typ dyslokacji występujących w warstwach p -CdTe:N i heterozłączach p -ZnTe:N/ n -CdTe:I, oraz jakość międzypowierzchni GaAs/CdTe i CdTe/ZnTe. Pokazano również różne błędy ułożenia jakie występują w CdTe i ZnTe. Przedstawione w niniejszym rozdziale obrazy mikroskopowe otrzymano za pomocą kontrastu dyfrakcyjnego w jasnym polu widzenia i kontrastu fazowego.

Na początku tego rozdziału warto wspomnieć, że dyslokacje w strukturze blendy cynkowej (ZB) można podzielić na jednostkowe (doskonałe) i częściowe (niedoskonałe) [Weertman 1969, Hull 1982]. Najkrótszymi wektorami translacji w strukturze ZB są wektory $a/2 \langle 110 \rangle$, które łączą dwa atomy położone najbliżej siebie. Wektory te są najbardziej prawdopodobnymi wektorami Burgersa, a dyslokacje z takimi wektorami Burgersa należą do najbardziej stabilnych i nazywane są dyslokacjami jednostkowymi. Gdy linia tego typu dyslokacji leży na kierunku $\langle 110 \rangle$ to omawiany defekt jest dyslokacją prostą. Dyslokacje o innym kierunku linii dyslokacji i tym samym wektorze Burgersa nazywane są dyslokacjami złożonymi [Ciszewski 1979]. Można wyróżnić trzy typy dyslokacji prostych: krawędziowe, śrubowe i 60-stopniowe (tabela 8.1). Każdą dyslokację złożoną da się przedstawić w postaci sumy wektorów jednostkowych reprezentujących dyslokacje proste [Hornstra 1958].

Tabela 8. 1 Typy dyslokacji prostych [Hornstra 1958].

typ	linia dyslokacji	kąt między linią dyslokacji i jej wektorem Burgersa	płaszczyzna poślizgu
I	$\langle 110 \rangle$	90°	$\{100\}$
II	$\langle 110 \rangle$	0°	–
III	$\langle 110 \rangle$	60°	$\{111\}$

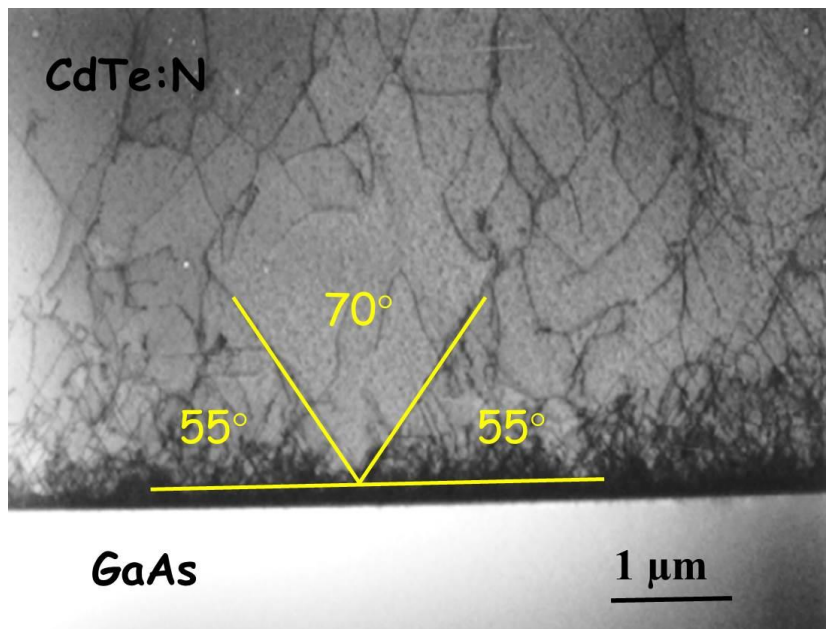
Dyslokacja częściowa powstaje gdy błąd ułożenia kończy się wewnątrz kryształu. Granica leżąca w płaszczyźnie błędu, oddzielająca obszar zdefektowany od obszaru doskonałego, stanowi dyslokację częściową. Wektor Burgersa dyslokacji częściowej nie jest jednostkowym wektorem sieciowym. W tym przypadku kontur Burgersa musi zaczynać się i kończyć na powierzchni błędu ułożenia, a w kryształach doskonałych nie leży w węzle sieci. Podstawowe rodzaje dyslokacji częściowych to: dyslokacje Shockleya i dyslokacje Franka. Gdy warstwa atomowa przesunie się,

równoległe do płaszczyzny najgęstszego upakowania, do pozycji innej warstwy atomowej to powstanie błąd ułożenia i częściowa dyslokacja Shockleya. Wektor Burgersa tej dyslokacji jest wtedy równy $a/6 \langle 112 \rangle$. Natomiast jeżeli do kryształu zostanie wprowadzona lub usunięta część płaszczyzny najgęstszego upakowania to wówczas na granicy między błędem ułożenia, a kryształem doskonałym powstanie częściowa dyslokacje Franka o wektorze Burgersa $a/3 \langle 111 \rangle$ [Hull 1982].

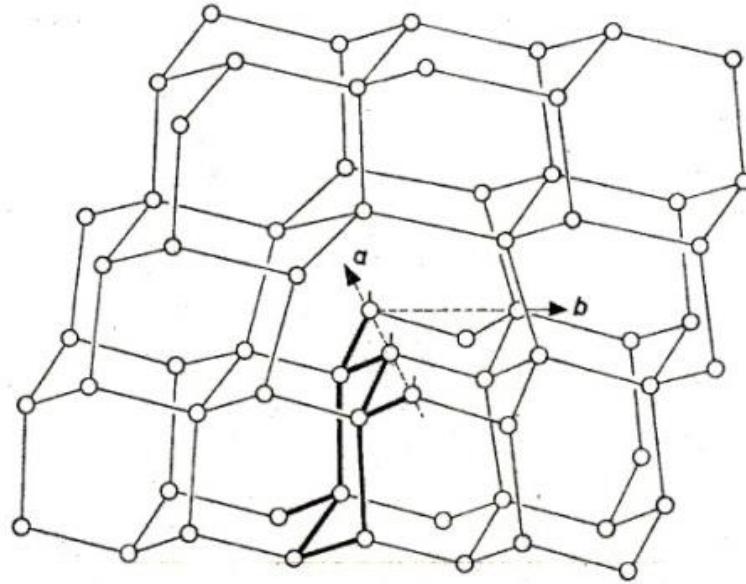
Powyższe informacje o dyslokacjach jednostkowych i częściowych zostaną wykorzystane w niniejszym rozdziale do interpretacji defektów rozciągniętych obserwowanych na zdjęciach TEM.

8.1. Wyniki pomiarów TEM dla warstw *p*-CdTe:N

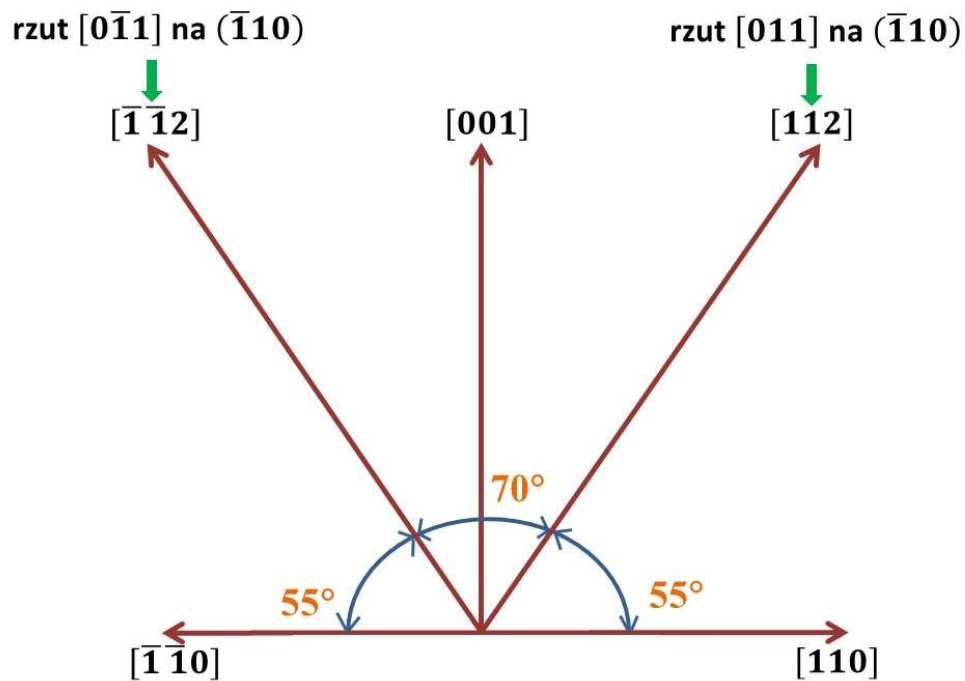
S. Kret z Instytutu Fizyki PAN w swoich artykułach [Kret 2000, Kret 2003] przedstawił dokładną analizę dyslokacji niedopasowania powstających w heterostrukturze GaAs/ZnTe/CdTe, gdzie dwie monowarstwy tellurku cynku, podobnie jak w próbkach badanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej, stanowiły cienki bufor między podłożem GaAs, a warstwą CdTe. W takiej heterostrukturze niedopasowanie sieciowe jest najskuteczniej kompensowane przez dyslokacje 90-stopniowe typu Lomera. Tylko jedna na dziesięć z obserwowanych dyslokacji niedopasowania to dyslokacja 60-stopniowa. Jednak mają one szczególnie niekorzystny wpływ, gdyż, jeśli są niesparowane, to propagują się do warstwy epitaksjalnej.



Rys. 8. 1 Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego heterostrukturze *p*-CdTe:N/GaAs wykonane w pobliżu międzypowierzchni. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku $[\bar{1}10]$.



Rys. 8. 2 Prosta dyslokacja 60-stopniowa typu „shuffle set”, a – linia dyslokacji, b – wektor Burgersa dyslokacji [Ciszewski 1979].



Rys. 8. 3 Schemat przedstawiający kąty jakie tworzy rzut wektora $[011]$ na płaszczyznę $(\bar{1}10)$ z różnymi kierunkami krystalograficznymi.

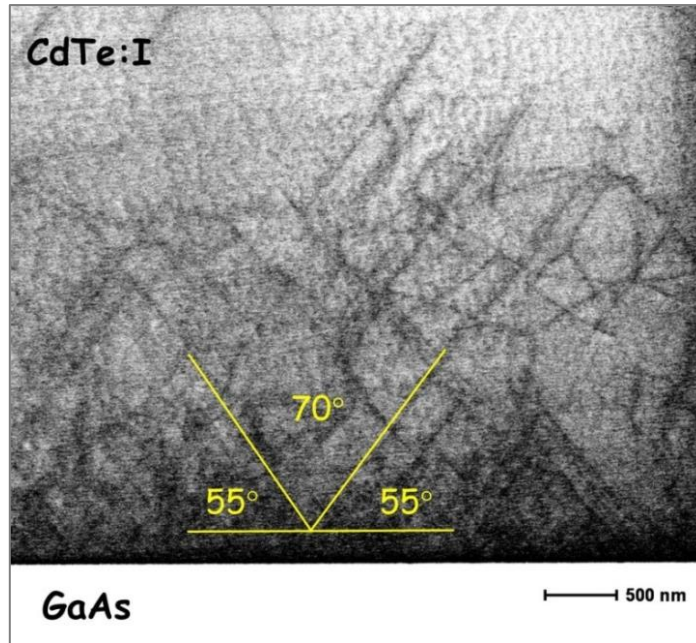
Na rys. 8.1 przedstawiono zdjęcie TEM przekroju poprzecznego struktury GaAs/*p*-CdTe:N (rys. 6.1 b). W wyniku dużego niedopasowania sieciowego między tellurkiem kadmu, a arsenkiem galu na międzypowierzchni powstała duża liczba dyslokacji niedopasowania, które są źródłem dyslokacji przenikających propagujących się przez warstwę CdTe. Ich gęstość maleje wraz ze wzrostem odległości od podłoża. Obserwowane dyslokacje przenikające, zgodnie z analizą przeprowadzoną w pracach [Kret 2000, Kret 2003], są dyslokacjami 60-stopniowymi (rys. 8.2). Teza ta jest zgodna z naszymi obliczeniami. Rzutując kierunek linii dyslokacji $\langle 110 \rangle$ (tabela 8.1) na płaszczyznę zdjęcia ($\bar{1}10$), a następnie obliczając poszczególne kąty stwierdzono, że dyslokacje te tworzą kąt 54.74° z kierunkami $[110]$ i $[\bar{1}\bar{1}0]$ leżącymi w płaszczyźnie międzypowierzchni oraz kąt 70.53° między dwiema dyslokacjami 60-stopniowymi. Schematycznie zostało to przedstawione na rys. 8.3. Wartości te są zgodne z kątami obserwowanymi na obrazie mikroskopowym (rys. 8.1). Wyniki badań TEM zamieszczone w niniejszej pracy nie są wystarczająco szczegółowe aby móc jednoznacznie określić rodzaj obserwowanych defektów rozciągłych, aczkolwiek stwierdzenie, że są to dyslokacje 60-stopniowe jest bardzo prawdopodobne.

8.2. Wyniki pomiarów TEM dla heterozłąc *p*-ZnTe/*n*-CdTe

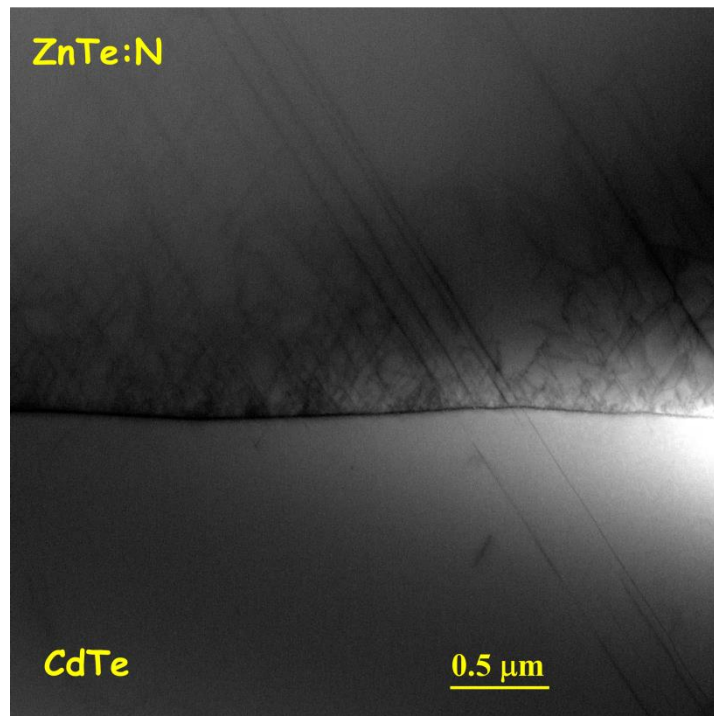
Dla heterozłąc *p*-ZnTe:N/*n*-CdTe:I hodowanych na podłożu GaAs (rys. 6.2) można wyróżnić dwie międzypowierzchnie: GaAs/*n*-CdTe:I i CdTe/*p*-ZnTe:N, o przeciwnych znakach naprężeń: ściskających dla tellurku kadmu oraz rozciągających dla tellurku cynku.

Podobnie jak dla struktury GaAs/*p*-CdTe:N w pobliżu międzypowierzchni GaAs/*n*-CdTe:I widać dużą liczbę dyslokacji niedopasowania oraz propagujących się przez kryształ dyslokacji przenikających. Większość defektów rozciągłych widocznych na zdjęciu to najprawdopodobniej dyslokacje 60-stopniowe (rys. 8.4). Ich gęstość w badanej heterostrukturze maleje wraz ze wzrostem odległości od międzypowierzchni. Mimo to można je nadal zaobserwować w obszarze absorbera oddalonego o około 19 μm od podłoża. Niektóre z nich propagują się od podłoża aż do warstwy ZnTe:N (rys.8.5).

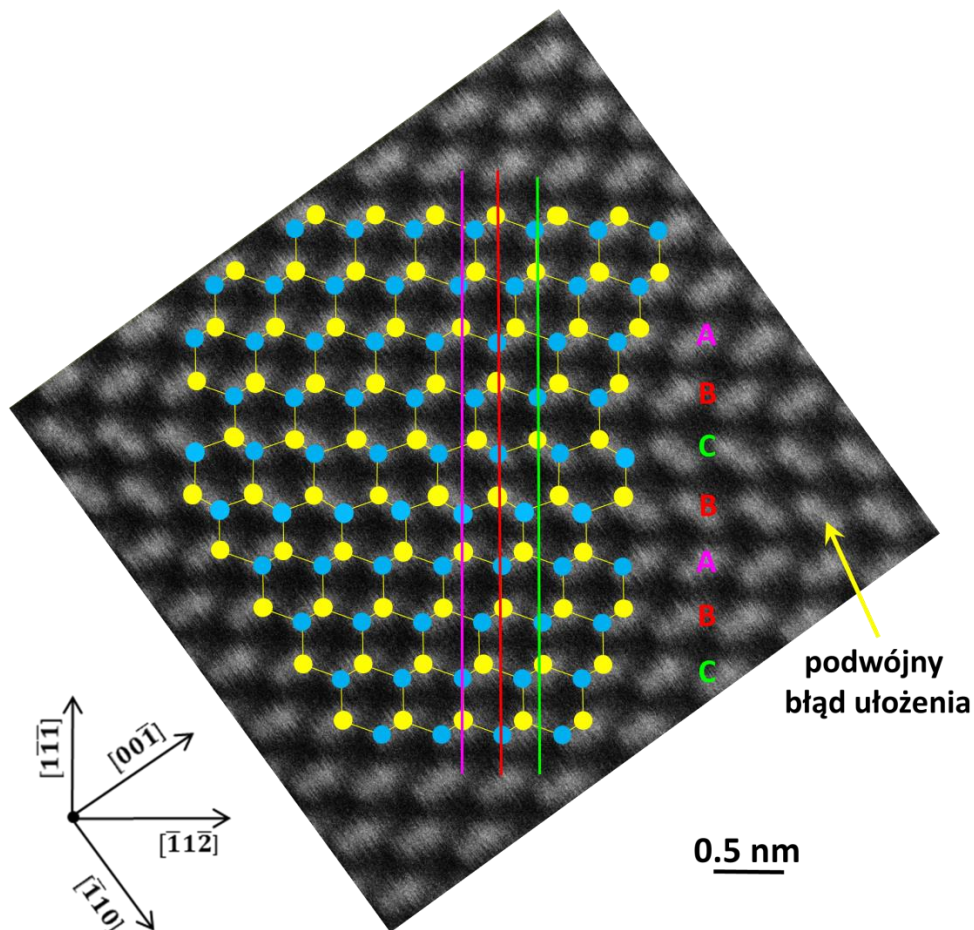
W wyniku niedopasowania sieciowego między tellurkiem kadmu, a tellurkiem cynku warstwa ZnTe jest bardzo zdefektowana. Występuje w niej duża gęstość defektów rozciągłych. Międzypowierzchnia CdTe/ZnTe nie jest gładka, co świadczy o trójwymiarowym wroście (rys. 8.5).



Rys. 8. 4 Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego heterostrukury $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$, otrzymanej na podłożu GaAs, w pobliżu międzypowierzchni GaAs/CdTe:I. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku $[\bar{1}10]$.

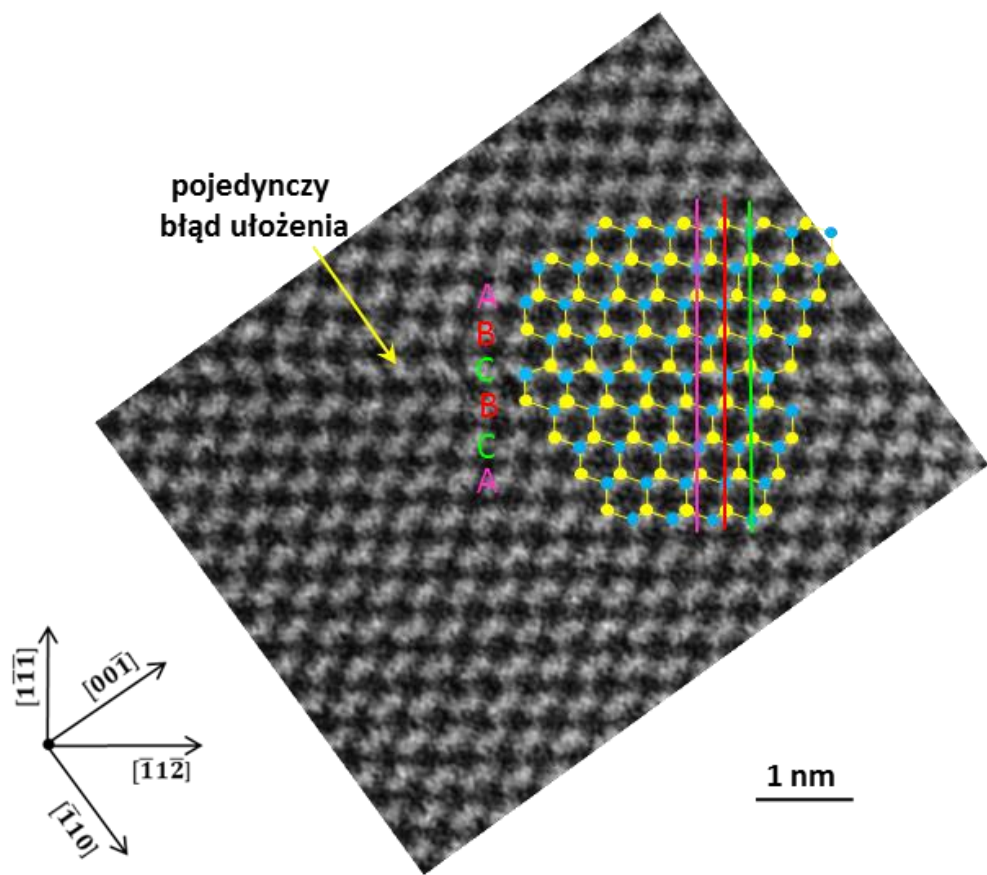


Rys. 8. 5 Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego heterostrukury $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$, otrzymanej na podłożu GaAs, w pobliżu międzypowierzchni CdTe/ZnTe:N. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku $[\bar{1}10]$.



Rys. 8. 6 Zdjęcie TEM przedstawiające podwójny błąd ułożenia w warstwie CdTe heterostruktury ZnTe/CdTe na podłożu GaAs. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku [110].

Zarówno w warstwie CdTe, jak i ZnTe zaobserwowano liczne błędy ułożenia. W strukturze blendy cynkowej płaszczyzny atomowe ułożone są w następujący sposób: ABCABC..., gdzie jedna litera oznacza płaszczyznę złożoną z dwóch rodzajów atomów. Na rys. 8.6 widać, że kolejność ta została w jednym miejscu zmieniona na ABC/B/ABC..., gdzie znak / umieszczono w miejscu błędu ułożenia. Tego rodzaju defekt nazywany jest podwójnym błędem ułożenia, lub błędem zewnętrznym (ang. extrinsic stacking fault), gdyż wynika z wprowadzania dodatkowej płaszczyzny atomowej do kryształu. Rys. 8.7 przedstawia inny rodzaj błędu ułożenia. W tym przypadku kolejność została zmieniona na ABC/BCA. Defekt ten to pojedynczy błąd ułożenia znany również jako błąd wewnętrzny (ang. intrinsic stacking fault), który powstaje na skutek usunięcia płaszczyzny atomowej z kryształu. Jak już wspomniano wcześniej, jeżeli błędy te kończą się wewnątrz kryształu to na granicy oddzielającej obszar zdefektowany od obszaru doskonałego występują dyslokacje częściowe Franka lub Shockleya.

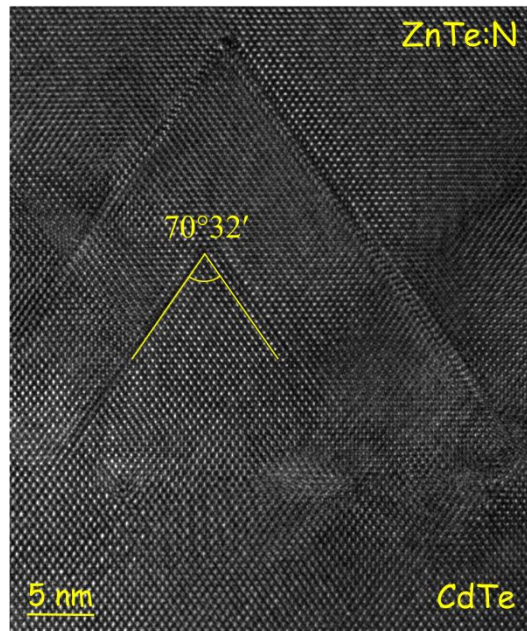


Rys. 8. 7 Zdjęcie TEM przedstawiające pojedynczy błąd ułożenia w warstwie ZnTe heterostruktury ZnTe/CdTe na podłożu GaAs. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku [110].

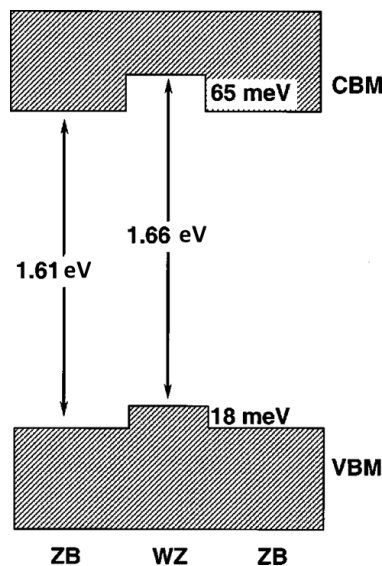
Dwie dyslokacje częściowe z różnych płaszczyzn poślizgu mogą przecinać się tworząc nową dyslokację. Wtedy łączą się także błędy ułożenia związane z dyslokacjami wyjściowymi (rys. 8.8). Kąt, między takimi dwoma błędami ułożenia, jest równy $70^{\circ}32'$ lub $109^{\circ}28'$. Nowopowstała dyslokacja wypadkowa to dyslokacja częściowo zakotwiczona. Nazwana została przez Nabarro dyslokacją kątową (ang. stair-rod) [Weertman 1969].

Zewnętrzne i wewnętrzne błędy ułożenia w strukturze blendy cynkowej stanowią wytrącenia wurcytowe (WZ). W strukturze WZ płaszczyzny atomowe układają się w następującej kolejności: BCBC.... Obliczenia teoretyczne z pierwszych zasad wykazały, że takie mikro-wytrącenia znacząco modyfikują właściwości elektryczne tellurku kadmu (rys. 8.9) [Yan 2000]. Maksimum pasma walencyjnego (VBM) i minimum pasma przewodnictwa (CBM) w strukturze WZ znajduje się odpowiednio o 18 i 65 meV wyżej niż w strukturze ZB. Na skutek tego dziury są bardziej zlokalizowane w obszarze struktury wurcytu, a elektrony w obszarze struktury blendy cynkowej. Biorąc pod uwagę fakt, że dziury mają większą masę efektywną niż

elektrony, zlokalizowanie dziur w wytrąceniach WZ jest bardziej istotne. Dla warstw tellurku kadmu domieszkowanych na typ *p* wytrącenia wurcytowe mogą zachowywać się jak pułapki dziurowe.

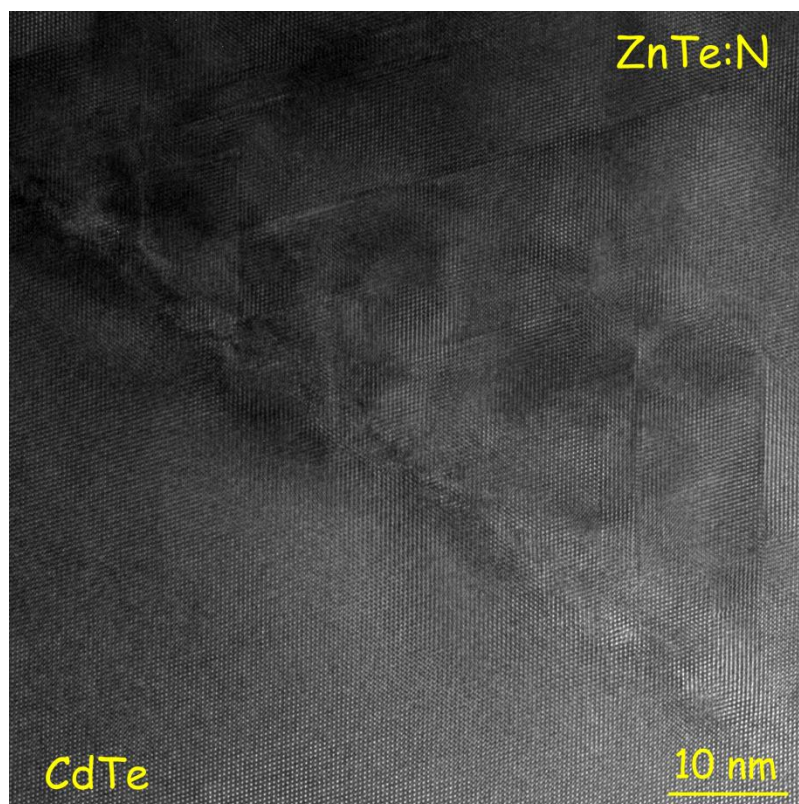


Rys. 8. 8 Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego heterostruktury *p*-ZnTe/*n*-CdTe, otrzymanej na podłożu CdTe, w pobliżu międzypowierzchni CdTe/ZnTe:N, przedstawiające przecięcie dwóch błędów ułożenia w warstwie ZnTe. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku [110].



Rys. 8. 9 Przesunięcie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa w warstwach tellurku kadmu o strukturze blendy cynkowej z mikro-wtrąceniami wurcytowymi. Symbole użyte na rysunku oznaczają: VBM – maksimum pasma walencyjnego, CBM – minimum pasma przewodnictwa, ZB – struktura blendy cynkowej, WZ – struktura wurcytu [Yan 2000].

Za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykonano również zdjęcia przekroju poprzecznego heterostruktur p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na podłożu CdTe. W obszarze CdTe nie zaobserwowano żadnych defektów rozciągłych. Natomiast warstwa ZnTe podobnie, jak dla próbek otrzymanych na podłożu GaAs, jest bardzo zdefektowana. Można zaobserwować w niej liczne dyslokacje i błędy ułożenia (rys. 8.10).



Rys. 8. 10 Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego heterostruktury p -ZnTe/ n -CdTe, otrzymanej na podłożu CdTe, w pobliżu międzypowierzchni CdTe/ZnTe:N. Płaszczyzna zdjęcia prostopadła do kierunku [110].

9. Wyniki pomiarów wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej

Aby określić jakość krystalograficzną, parametry sieciowe i odkształcenia występujące w badanych heterostrukturach, w ramach niniejszej pracy doktorskiej wykonano również pomiary za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej.

Tellurek kadmu otrzymany na podłożu z arsenku galu poddany jest dwuwymiarowym naprężeniom ściskającym. Jedną z przyczyn występowania tych naprężeń jest duże niedopasowanie sieciowe między CdTe a GaAs (około 14.6%), które przeważnie relaksuje w trakcie wzrostu warstwy poprzez wygenerowanie dużej ilości dyslokacji niedopasowania. Po przekroczeniu grubości około 3 μm jest ono bardzo małe. Drugą przyczynę stanowią różne współczynniki rozszerzalności termicznej. Dla CdTe współczynnik ten wynosi $\alpha_{\text{CdTe}} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, natomiast dla GaAs jest on równy $\alpha_{\text{GaAs}} = 5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tatsuoka 1990].

Pod działaniem naprężeń kryształ zmienia swój kształt i ulega odkształceniu. Ponieważ w literaturze używane są dwa różne wyrażenia na wyznaczenie odkształceń w warstwach epitaksjalnych hodowanych na niedopasowanych sieciowo podłożach (por. np. [Leszczynski 1995] oraz [Zheng 2003]), poniżej wyprowadzimy poprawną zależność wychodząc z prawa Hooke'a. Uogólnione prawo Hooke'a opisuje zależność między naprężeniem a odkształceniem. Prawo to stwierdza, że przyłożone do kryształu jednorodne naprężenie σ_{ij} , wywołuje jednorodne odkształcenie ε_{kl} takie, że każda składowa tensora odkształcenia ε_{kl} związana jest ze wszystkimi składowymi tensora naprężeń σ_{ij} następującym równaniem [Nye 1985]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (9.1)$$

Współczynniki c_{ijkl} nazywane są stałymi sztywności kryształu (ang. stiffness constants). Są one tensorami czwartego rzędu i mają 81 składowych. Jednak ze względu na symetrię dwóch pierwszych i dwóch ostatnich wskaźników pozostaje tylko 36 niezależnych składowych tensora c_{ijkl} . Fakt ten stwarza możliwość zastosowania zapisu macierzowego. W tym celu w składowych c_{ijkl} pierwsze dwa wskaźniki zastępowane są jednym, przyjmującym wartość od 1 do 6. To samo postępowanie jest stosowane w przypadku dwóch ostatnich wskaźników. Używany jest przy tym poniższy schemat:

notacja tensorowa	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
notacja macierzowa	1	2	3	4	5	6

Składowe tensora naprężeń i odkształceń transformują się z postaci tensorowej do postaci macierzowej w następujący sposób [Nye 1985]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}, \quad (9.2)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (9.3)$$

Macierz stałych sztywności dla kryształów układu regularnego można zapisać następująco [Nye 1985]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}. \quad (9.4)$$

Dla dwuwymiarowych naprężeń macierz (9.2) przyjmuje postać [Nye 1985]:

$$\begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.5)$$

Korzystając z powyższych informacji prawo Hooke'a dla kryształu tellurku kadmu poddanego dwuwymiarowym nareżeniom ściskającym można zapisać w następujący sposób:

$$\begin{pmatrix} \sigma \\ \sigma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (9.6)$$

Rozwiązując powyższą zależność dostajemy następujące równania:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \quad (9.7)$$

$$\varepsilon_3 = -2 \frac{c_{11}}{c_{12}} \varepsilon_1, \quad (9.8)$$

gdzie odkształcenia ε_1 i ε_2 to odkształcenia równoległe do płaszczyzny powierzchni warstwy, które oznaczamy ε_{\parallel} , natomiast ε_3 jest odkształceniem prostopadłym do płaszczyzny wzrostu struktury, które oznaczamy ε_{\perp} . Równania (9.7) i (9.8) w dalszej części tego rozdziału zostały wykorzystane do wyznaczenia zależności opisującej zrelaksowane stałe sieciowe a_{relax} .

Odształcenia termiczne ε_T występujące w temperaturze pokojowej w heterostrukturach otrzymanych w wyższej temperaturze na podłożu GaAs można oszacowane w oparciu o model bimetaliczny [Timoshenko 1925]:

$$\varepsilon_T = T_s/K_{\text{CdTe}}, \quad (9.9)$$

gdzie:

$$T_s = P/d_{\text{CdTe}} - K_{\text{CdTe}}d_{\text{CdTe}}/2R, \quad (9.10)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{6(\alpha_{\text{GaAs}} - \alpha_{\text{CdTe}})(T - T_0)(1+m)^2}{h[3(1+m)^2 + (1+mn)(m^2 + 1/mn)]}, \quad (9.11)$$

$$m = d_{\text{GaAs}}/d_{\text{CdTe}}, \quad n = K_{\text{GaAs}}/K_{\text{CdTe}}, \quad (9.12)$$

$$P = 2(K_{\text{GaAs}}I_{\text{GaAs}} + K_{\text{CdTe}}I_{\text{CdTe}})/hR, \quad (9.13)$$

$$I_{\text{GaAs}} = d_{\text{GaAs}}^3/12, \quad I_{\text{CdTe}} = d_{\text{CdTe}}^3/12, \quad (9.14)$$

$$h = d_{\text{GaAs}} + d_{\text{CdTe}}, \quad (9.15)$$

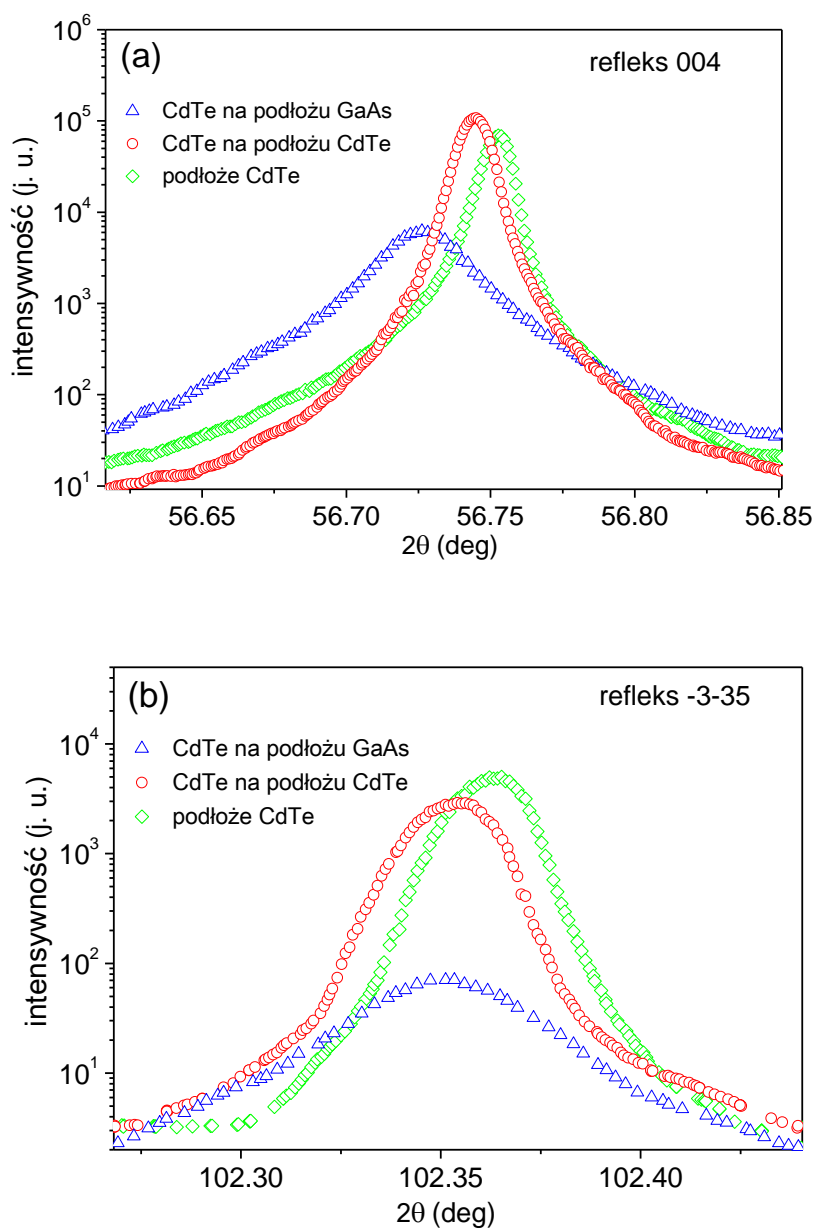
$$K_{\text{GaAs (CdTe)}} = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})/c_{11}. \quad (9.16)$$

Powyżej d_{GaAs} i d_{CdTe} oznaczają odpowiednio grubość podłoża ($d_{\text{GaAs}} = 500 \mu\text{m}$) i warstwy, a T_0 oraz T symbolizują temperaturę wzrostu ($T_0 = 550 \text{ K}$) i temperaturę, w której wykonano pomiary XRD ($T = 293 \text{ K}$). Dla CdTe stałe sztywności przyjmują następujące wartości: $c_{11} = 5.351 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ i $c_{12} = 3.681 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ [Thomas 1961], natomiast dla GaAs są one równe $c_{11} = 1.221 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ i $c_{12} = 0.566 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ [Rockwell 1991]. Podstawiając wartości liczbowe do powyższych równań, wyznaczono odształcenia termiczne w tellurku kadmu w heterostrukturach $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ otrzymanych na podłożu GaAs. Wynoszą one około $\varepsilon_T = 2.6 \times 10^{-4}$.

W wyniku wcześniej opisanych naprężeń struktura kubiczna sieci krystalicznej warstwy może zostać zdeformowana do struktury tetragonalnej. Wartości stałych sieciowych mierzonych w kierunku wzrostu struktury, a_{\perp} , i w płaszczyźnie powierzchni warstw, a_{\parallel} , zostały wyznaczone z pomiarów $I(2\theta/\omega)$ wykonanych dla refleksu symetrycznego 004 i asymetrycznego $\bar{3}\bar{3}5$. Typowe zależności $2\theta/\omega$ dla warstw tellurku kadmu otrzymanych na podłożu GaAs oraz CdTe, jak i dla podłoża CdTe, zostały przedstawione na rys. 9.1.

Piki dyfrakcyjne otrzymane dla refleksu symetrycznego 004, dla warstw tellurku kadmu uzyskanych na różnych podłożach, są przesunięte w stronę mniejszych kątów Bragga względem piku od podłoża CdTe. Fakt ten świadczy o tym, że mają one większy parametr sieciowy a_{\perp} . Natomiast parametr a_{\parallel} , wyznaczony z pomiarów wykonanych dla obu refleksów, jest mniejszy

niż dla podłoża CdTe. Uzyskane wartości stałych sieciowych a_{\parallel} i a_{\perp} zostały przedstawione w tabeli 9.1.



Rys. 9. 1 Zależności $2\theta/\omega$ otrzymane dla refleksu symetrycznego 004 (a) i asymetrycznego $\bar{3}\bar{3}5$ (b), dla warstw tellurku kadmu otrzymanych na podłożu GaAs oraz CdTe, jak i dla podłoża CdTe.

Zależność opisującą zrelaksowane kubiczne stałe sieciowe warstw CdTe wyznaczono z równań (9.7) i (9.8) oraz poniższych wzorów (9.17) i (9.18) definiujących odkształcenia prostopadłe i równoległe:

$$\varepsilon_{\perp} = (a_{\perp} - a_{relax})/a_{relax}, \quad (9.17)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = (a_{\parallel} - a_{relax})/a_{relax}. \quad (9.18)$$

Przyjmuje ona następującą postać:

$$a_{relax} = \frac{a_{\perp} + 2 \frac{c_{11}}{c_{12}} a_{\parallel}}{1 + 2 \frac{c_{11}}{c_{12}}}. \quad (9.19)$$

Zależność ta jest zgodna z wyrażeniem stosowanym w pracy [Zheng 2003]. Otrzymane wartości zrelaksowanych stałych sieciowych umieszczono w tabeli 9.1.

Odkształcenia prostopadłe do płaszczyzny warstwy wyznaczono z równania (9.17) i przedstawiono w tabeli 9.1. Wyniki pomiarów XRD wykazały, że warstwy CdTe hodowane na podłożu GaAs są prawie całkowicie zrelaksowane. Występują w nich reszkowe odkształcenia rzędu 10^{-4} . Porównując je z wyznaczonymi wcześniej odkształceniami termicznymi, jakich należy się spodziewać w badanych warstwach tellurku kadmu otrzymanych na podłożu GaAs, można stwierdzić, że obserwowane odkształcenia to odkształcenia termiczne. Natomiast odkształcenia związane z niedopasowaniem sieciowym całkowicie zrelaksowały poprzez wygenerowanie dużej ilości dyslokacji niedopasowania. Dyslokacje te są dobrze widoczne na zdjęciach otrzymanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (rys. 8.4).

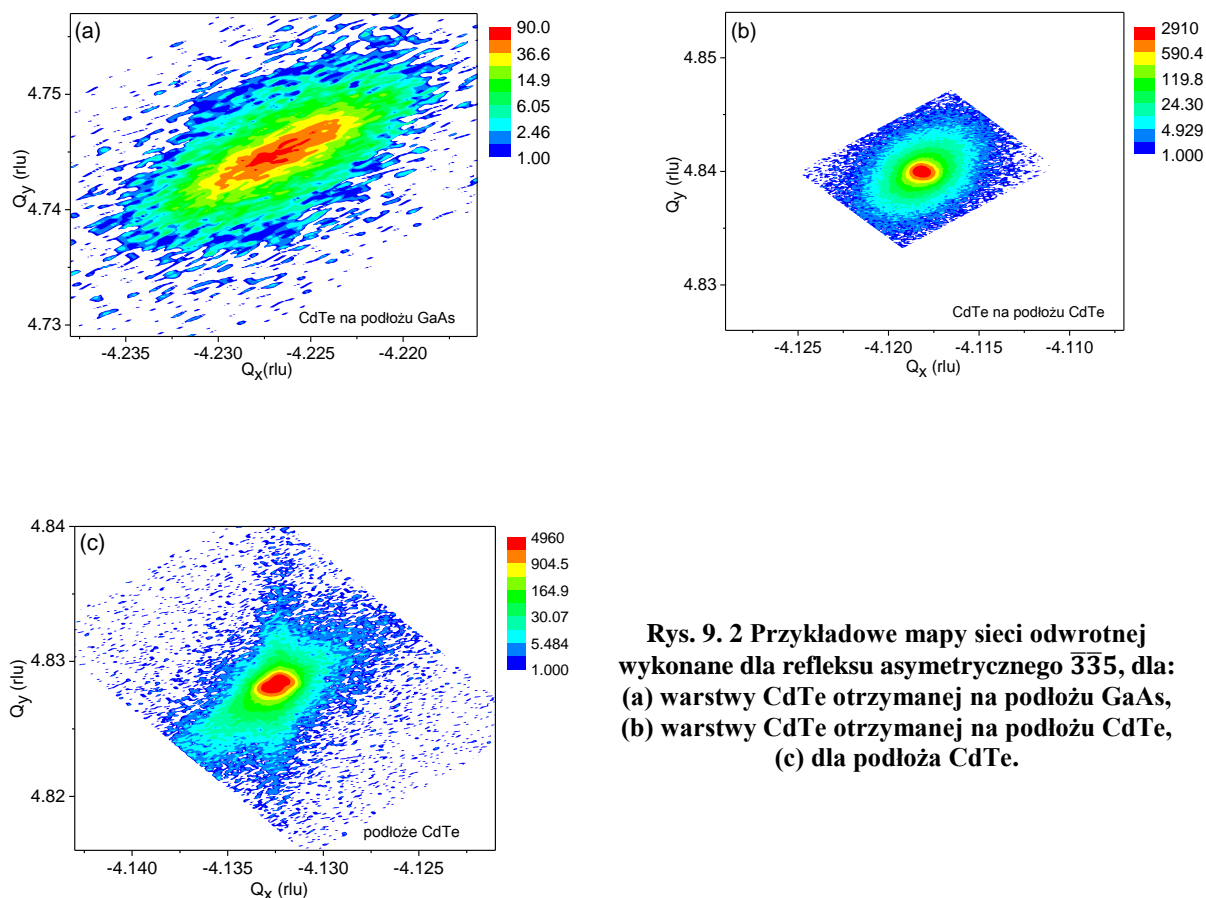
Tabela 9. 1 Wartości stałych sieciowych mierzonych w kierunku wzrostu struktury, a_{\perp} , i w płaszczyźnie powierzchni warstwy, a_{\parallel} . Dodatkowo w tabeli umieszczono także zrelaksowane stałe sieciowe, a_{relax} , i odkształcenia prostopadłe, ε_{\perp} , występujące w warstwach CdTe otrzymanych na podłożu GaAs oraz CdTe.

warstwa (podłoże)	a_{\perp} (Å) (± 0.0001)	a_{\parallel} (Å) (± 0.0003)	a_{relax} (Å)	ε_{\perp} ($\times 10^{-4}$)
CdTe (GaAs)	6.4851	6.4811	6.4830	3.29
CdTe (CdTe)	6.4834	6.4817	6.4824	1.40
podłoże CdTe	6.4822	6.4823	–	–

Niespodziewanie, odkształcenia ściskające tego samego rzędu występują, także w warstwach tellurku kadmu hodowanych homoepitaksjalnie. Warto wspomnieć, że podobne, a nawet większe odkształcenia (około 5×10^{-4}), w próbkach otrzymanych metodą MBE na podłożu CdTe o orientacji (001) zaobserwowała również Heinke z grupy Landwehra z Würzburga [Heinke 1994]. W swojej pracy rozważyła różne przyczyny ich występowania. Wykluczyła ewentualność, że mogły one zostać wywołane przez dyslokacje, odchylenia od stechiometrii, domieszkowanie, czy też wytrącenia wurcytowe, które często występują w warstwach CdTe. Jej zdaniem za te nietypowe odkształcenia najprawdopodobniej odpowiedzialne jest bliźniakowanie.

Jednak nasze dokładne pomiary TEM (rozdział 8.2) nie ujawniły obecności granic bliźniaczych w warstwach hodowanych na podłożu CdTe.

W celu wyjaśnienia obserwowanych zjawisk metodą XRD wykonano również mapy sieci odwrotnej dla refleksu symetrycznego 004 i asymetrycznego $\bar{3}\bar{3}5$. Te ostatnie przedstawiono na rys. 9.2. Jakość strukturalna warstw tellurku kadmu hodowanych na podłożu CdTe jest znacząco lepsza niż hodowanych na podłożu GaAs i porównywalna, a nawet lepsza, od jakości strukturalnej podłoża CdTe.



Rys. 9. 2 Przykładowe mapy sieci odwrotnej wykonane dla refleksu asymetrycznego $\bar{3}\bar{3}5$, dla: (a) warstwy CdTe otrzymanej na podłożu GaAs, (b) warstwy CdTe otrzymanej na podłożu CdTe, (c) dla podłoża CdTe.

Z map składających się z wielu krzywych odbić $I(2\theta/\omega)$ i $I(\omega)$ wyznaczono wartości szerokości połówkowych (FWHM) krzywych odbić zmierzonych dla obu refleksów (tabela 9.2). W przypadku warstw hodowanych na podłożu GaAs wartość FWHM jest o rząd wielkości większa niż dla warstw otrzymanych na podłożu CdTe. Najprawdopodobniej duża gęstość

dyslokacji przenikających powstających w wyniku niedopasowania sieciowego między warstwą a podłożem jest odpowiedzialna za znaczący wzrost wartości FWHM.

Z drugiej strony szerokości połówkowe krzywych odbić otrzymane dla warstwy CdTe hodowanej homoepitaksjalnie są nawet mniejsze niż dla podłoża CdTe, co świadczy o jej nieznacznie lepszej jakości strukturalnej. Poza tym zrelaksowany parametr sieciowy tej warstwy jest bardzo zbliżony do najnowszych wyników obliczeń teoretycznych³ ($a_0 = 6.4827 \text{ \AA}$) i zgodny z wartością doświadczalną otrzymaną przez Fewstera ($a_0 = 6.48252(5) \text{ \AA}$) w niezwykle dokładnych pomiarach synchrotronowych [Fewster 1995]. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki wnioskujemy, że niewystarczająco dobra jakość strukturalna podłoża jest odpowiedzialna za nietypowe naprężenia obserwowane w warstwach CdTe hodowanych homoepitaksjalnie. Objętościowe kryształy CdTe otrzymywane metodą Bridgmana, wykorzystywane jako podłoża do wzrostu warstw, przeważnie zawierają dużą koncentrację luk kadmowych [Carvalho 2010], które mogą nieznacznie zmniejszyć ich parametr sieciowy.

Tabela 9. 2 Wartości FWHM krzywych odbić otrzymanych dla refleksu symetrycznego 004 i asymetrycznego $\bar{3}\bar{3}5$ wyznaczonych z map składających się z wielu krzywych $I(2\theta/\omega)$ i $I(\omega)$.

warstwa (podłoże)	FWHM _ω (arcsec) refleks 004	FWHM _{2θ/ω} (arcsec) refleks 004	FWHM _ω (arcsec) refleks $\bar{3}\bar{3}5$	FWHM _{2θ/ω} (arcsec) refleks $\bar{3}\bar{3}5$
CdTe (GaAs)	288	288	388.8	144
CdTe (CdTe)	28.8	39.6	28.8	72
podłoże CdTe	32.4	36	39.6	72

Podsumowując pomiary XRD warto podkreślić fakt, że dotychczas ukazało się niewiele prac na temat badań rentgenowskich warstw tellurku kadmu hodowanych na podłożu GaAs o orientacji (001) [Tatsuoka 1989, Tatsuoka 1990, Wang 1998, Domagała 1999]. Artykuły te zawierają tylko wyniki pomiarów dyfrakcyjnych otrzymanych dla refleksu symetrycznego, co pozwala uzyskać jedynie informacje o parametrze sieciowym mierzonym w kierunku wzrostu kryształu i nie dostarcza dokładnych danych na temat naprężeń występujących w badanych strukturach. Według wiedzy autorki niniejszej rozprawy do tej pory ukazała się tylko jedna, cytowana powyżej, praca dotycząca pomiarów XRD dla warstw CdTe hodowanych metodą MBE na podłożu CdTe o orientacji (001) [Heinke 1994]. Dlatego wyniki otrzymane w niniejszej

³ Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 01-070-8041.

pracy stanowią istotne uzupełnienie stanu wiedzy na temat jakości krystalograficznej warstw tellurku kadmu hodowanych epitaksjalnie.

10. Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedłożona rozprawa doktorska została poświęcona dokładnej analizie defektów strukturalnych występujących w heterozłączach półprzewodnikowych powstałych na bazie tellurku kadmu. Badane struktury otrzymano techniką epitaksji z wiązek molekularnych, w różnych warunkach stechiometrycznych i na różnych podłożach, GaAs lub CdTe. Pomiary rozpoczęto od warstw tellurku kadmu domieszkowanych na typ n jodem oraz na typ p azotem, otrzymanych na podłożu GaAs. Uzyskane wyniki dla warstw wykorzystano do interpretacji defektów obserwowanych w heterozłączach p -ZnTe/ n -CdTe do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych. Zbadano również wpływ podłoża na jakość otrzymanych heterostruktur.

Technika niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów została wykorzystana do wyznaczenia energii aktywacji termicznej, przekroju czynnego na wychwyty nośników ładunku, profilu głębokościowego i koncentracji defektów obserwowanych w widmach DLTS. Pomiary kinetyki wychwyty pozwoliły odróżnić defekty punktowe od defektów rozciągniętych. W badanych próbkach zaobserwowano sygnał DLTS od pięciu rodzimych defektów punktowych. Na podstawie analizy wyznaczonych parametrów i informacji przedstawionych w literaturze zaproponowano ich interpretację:

- Pułapka dziurowa H2, o energii aktywacji $E_V + (0.38 \div 0.46)$ eV, była obserwowana we wszystkich badanych próbkach. Jest ona związana z powszechnie obserwowaną w CdTe luką kadmową. Przypisano ją do poziomu $(2/-) V_{Cd}$.
- Pułapka H3, o energii aktywacji $E_V + 0.75$ eV, została zidentyfikowana w warstwach tellurku kadmu domieszkowanych na typ p azotem. Z przeprowadzonej analizy wynika, że jest ona najprawdopodobniej związana z kompleksem luki kadmowej z antypołożeniowym tellurem. Defekt ten uważany jest za początkowe stadium wytrąceń tellurowych często obserwowanych w kryształach CdTe.
- Pułapka H6, o energii aktywacji $E_V + (0.57 \div 0.59)$ eV, była obserwowana w złączach Schottky'ego i złączach p - n otrzymanych w nadmiarze telluru. Fakt ten świadczy o tym, że jest ona związana z nadmiarowymi atomami Te, najprawdopodobniej z międzywęzłowym tellurem.
- Pułapka E1, o energii aktywacji $E_C - 0.22$ eV, występowała w warstwach tellurku kadmu domieszkowanych na typ n jodem. Jest ona najprawdopodobniej związana z atomami międzywęzłowego kadmu.

- Pułapka E2, o energii aktywacji $E_C - 0.24$ eV, była obserwowana w warstwach tellurku kadmu domieszkowanych na typ n jodem. Pułapka ta została związana z antypołożeniowym tellurem. Z obliczeń teoretycznych Carvalho i współpracowników [Carvalho 2009, Carvalho 2010] wynika, że luka kadmowa i antypołożeniowy tellur, z uwagi na niską energię tworzenia, są najczęściej występującymi defektami w kryształach tellurku kadmu.

Należy podkreślić, że koncentracje wszystkich powyżej wymienionych defektów punktowych są stosunkowo niskie w badanych warstwach; na poziomie kilka razy 10^{13} cm^{-3} lub poniżej.

Pozostałe pułapki ujawnione w widmach DLTS wykazały logarytmiczną kinetykę wychwytu nośników, co świadczy o tym, że są one związane z defektami rozciągniętymi. Na szczególną uwagę zasługują następujące pułapki:

- Pułapka H5 występowała jedynie w złączach Schottky'ego na warstwach CdTe typu p po przyłożeniu dodatniego impulsu zapełniającego, czyli gdy badany obszar ładunku przestrzennego dochodził do obszaru międzypowierzchni metal-półprzewodnik, co pozwala stwierdzić, że jest ona związana ze stanami powierzchniowymi. Fakt, że pułapki H5 nie zaobserwowano w widmach DLTS otrzymanych dla złącz $p-n$, w których badany obszar ładunku przestrzennego znajduje się daleko od powierzchni, potwierdza przypuszczenia, że jest ona związana ze stanami powierzchniowymi. Energia aktywacji pułapki H5 maleje wraz ze wzrostem pola elektrycznego przykładanego do próbki. Zjawiskiem odpowiedzialnym za to zachowanie jest zjawisko tunelowania nośników ładunku przez barierę potencjału z udziałem fononów. W przypadku omawianej pułapki mamy do czynienia z silną relaksacją sieci krystalicznej wokół defektu odpowiedzialnego za pułapkę, a stan ładunkowy tego defektu po emisji dziury jest stanem metastabilnym. Mała wartość stałej czasowej τ_1 (1.0×10^{-14} s) świadczy o silnym oddziaływaniu pułapki H5 z lokalnymi drganiami sieci. Pasywacja powierzchni siarczkiem amonu znacząco zmniejsza koncentrację stanów powierzchniowych odpowiedzialnych za pułapkę H5, co w dużym stopniu poprawia jakość otrzymanych kontaktów metal-półprzewodnik.
- Pułapki H1 i E3 były obserwowane w złączach Schottky'ego i $p-n$ otrzymanych na podłożu GaAs. Sygnał DLTS związany z tymi pułapkami nie występował w widmach otrzymanych dla próbek hodowanych na podłożu CdTe. Najprawdopodobniej pułapki H1 i E3 związane są z

dyslokacjami przenikającymi powstałymi w wyniku niedopasowania sieciowego między tą warstwą a podłożem GaAs.

- Pułapka H4 była obserwowana w złączu Schottky’ego na warstwach CdTe typu *p* i związana została ze stanami pasmopodobnymi rdzenia dyslokacji przenikających w tych warstwach. Niezaobserwowanie tej pułapki w heterozłączach *p*-ZnTe/*n*-CdTe otrzymanych na podłożu GaAs może wynikać z występowania w tym samym zakresie widm DLTS silnego i szerokiego pików od pułapki H7. Pułapki E3 oraz H4 mogą być związane z emisją, odpowiednio elektronów oraz dziur, ze stanów pasmopodobnych tych samych dyslokacji przenikających w warstwie CdTe. Koncentracje tych pułapek, wyznaczone z amplitudy związanych z nimi pików DLTS mierzonych dla warstw *n*-CdTe (pułapka E3) oraz *p*-CdTe (pułapka H4) są podobne. Oszacowana na podstawie tych koncentracji gęstość dyslokacji odpowiedzialnych za te pułapki to około $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Dyslokacje takie mogą zachowywać się jak efektywne centra rekombinacyjne, odpowiedzialne za znaczącą redukcję fotoprądu i niską wydajność ogniw fotowoltaicznych wykonanych na bazie badanych w niniejszej pracy heterozłącz *p*-ZnTe/*n*-CdTe [Karczewski 2014, Zielony 2014].
- Pułapka H8 była obserwowana w heterozłączach *p*-ZnTe/*n*-CdTe otrzymanych zarówno na podłożu GaAs, jak i na podłożu CdTe, dopiero po przyłożeniu dodatniego impulsu zapełniającego. Najprawdopodobniej defekt odpowiedzialny za tę pułapkę powstał w wyniku niedopasowania sieciowego między badanym absorberem CdTe, a warstwą ZnTe domieszkowaną na typ *p* azotem i związany jest z dyslokacjami niedopasowania na tej międzypowierzchni.

Pomiary transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały, że w wyniku niedopasowania sieciowego między arsenkiem galu a tellurkiem kadmu, na międzypowierzchni powstała duża liczba dyslokacji niedopasowania, które propagują się przez badane warstwy CdTe w postaci dyslokacji przenikających. Ich gęstość maleje wraz ze wzrostem odległości od międzypowierzchni. Mimo to można je również zaobserwować w obszarze absorbera heterozłącz *p*-ZnTe/*n*-CdTe. Niektóre z nich propagują się od podłoża aż do warstwy ZnTe:N. Z przeprowadzonej analizy wynika, że są to najprawdopodobniej dyslokacje 60-stopniowe biegnące wzdłuż kierunków krystalograficznych $\langle 110 \rangle$.

Ponadto, zarówno w warstwach CdTe jak i ZnTe, zaobserwowano wewnętrzne i zewnętrzne błędy ułożenia, które w strukturze blendy cynkowej stanowią wytrącenia wurcytowe.

Obliczenia teoretyczne z pierwszych zasad wykazały, że takie mikro-wytrącenia znacząco modyfikują właściwości elektryczne tellurku kadmu [Yan 2000]. Dla warstw CdTe domieszkowanych na typ p zachowują się one jak pułapki dziurowe. Dodatkowo błędy ułożenia kończące się wewnątrz kryształu są źródłem dyslokacji częściowych Shockleya i Franka. Natomiast dwie dyslokacje częściowe z różnych płaszczyzn poślizgu mogą przecinać się tworząc dyslokacje kątowe, które również obserwowano w badaniach TEM warstw CdTe hodowanych na podłożu GaAs.

Za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykonano również zdjęcia przekroju poprzecznego heterostruktur p -ZnTe/ n -CdTe otrzymanych na podłożu CdTe. W warstwie CdTe nie zaobserwowano w nich żadnych defektów rozciągłych. Natomiast gęstą sieć dyslokacji oraz błędy ułożenia zaobserwowano w warstwie ZnTe.

Aby określić jakość krystalograficzną, parametry sieciowe i naprężenia występujące w badanych heterostrukturach wykonano również pomiary za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Wynika z nich, że warstwy CdTe hodowane na podłożu GaAs są prawie całkowicie zrelaksowane. Występują w nich jedynie resztkowe naprężenia ściskające generujące odkształcenia rzędu 10^{-4} . Przeprowadzone obliczenia pokazały, że są to naprężenia termiczne wynikające z różnych współczynników rozszerzalności termicznej podłoża i warstwy. Naprężenia związane z niedopasowaniem sieciowym całkowicie zrelaksowały w temperaturze wzrostu kryształu poprzez wygenerowanie dużej liczby dyslokacji niedopasowania. Niespodziewanie, naprężenia ściskające tego samego rzędu zaobserwowano także w warstwach tellurku kadmu hodowanych homoepitaksjalnie na podłożu CdTe. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki stwierdzono, że niewystarczająco dobra jakość strukturalna kryształu podłoża jest odpowiedzialna za te nietypowe naprężenia.

Szerokości połówkowe krzywych odbić, otrzymane z map składających się z wielu krzywych odbić $I(2\theta/\omega)$ oraz $I(\omega)$, dla warstw CdTe otrzymanych na podłożu GaAs są o rząd wielkości większe niż dla warstwy hodowanej homoepitaksjalnie. Najprawdopodobniej duża gęstość dyslokacji przenikających, powstałych w wyniku niedopasowania sieciowego między warstwą a podłożem, jest odpowiedzialna za wzrost wartości FWHM. Poza tym szerokości połówkowe otrzymane dla warstwy CdTe hodowanej homoepitaksjalnie są nawet mniejsze niż dla podłoża CdTe, co świadczy o ich bardzo dobrej jakości krystalograficznej.

Przedstawione powyżej podsumowanie dowodzi, że założony cel niniejszej rozprawy został w pełni osiągnięty. Dzięki zastosowaniu różnych metod pomiarowych zbadano defekty strukturalne występujące w heterozłączach otrzymanych na bazie tellurku kadmu. Zamieszczone w pracy wyniki znalazły się w sześciu artykułach opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, m. in. w *Semicond. Sci. Technol.* oraz *J. Appl. Phys.*, i dwóch publikacjach w materiałach konferencyjnych.

Dorobek naukowy autorki

Publikacje

- [1] „*Capture kinetics at deep-level defects in MBE-grown CdTe layers*”, **K. Olender**, T. Wosinski, A. Makosa, S. Kret, V. Kolkovsky, G. Karczewski, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 045008 (2011).
- [2] „*Native Deep-Level Defects in MBE-Grown p-Type CdTe*”, **K. Olender**, T. Wosinski, A. Makosa, P. Dłuzewski, V. Kolkovsky, G. Karczewski, *Acta Phys. Pol. A* **120**, 946 (2011).
- [3] „*Extended deep-level defects in MBE-grown p-type CdTe layers*”, **K. Olender**, T. Wosinski, A. Makosa, P. Dłuzewski, V. Kolkovsky, Z. Tkaczyk, G. Karczewski, *Phys. Stat. Sol. C* **10**, 113 (2013).
- [4] „*Identification of recombination centers responsible for reduction of energy conversion efficiency in CdTe-based solar cells*”, G. Karczewski, S. Chusnutdinow, **K. Olender**, T. Wosiński, T. Wojtowicz, *Phys. Stat. Sol. C* **11**, 1296 (2014).
- [5] „*Electrical and photovoltaic properties of CdTe/ZnTe n-i-p junctions grown by molecular beam epitaxy*”, E. Zielony, **K. Olender**, E. Płaczek-Popko, T. Wosiński, A. Racino, Z. Gumienny, G. Karczewski, S. Chusnutdinow, *J. Appl. Phys.* **115**, 244501 (2014).
- [6] „*High-Resolution X-Ray Diffraction Studies on MBE-Grown p-ZnTe/n-CdTe Heterojunctions for Solar Cell Applications*”, **K. Wichrowska**, J. Z. Domagała, T. Wosinski, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1083 (2014).

Publikacje konferencyjne

- [1] „*Native Defects in MBE-grown CdTe*” **K. Olender**, T. Wosinski, A. Makosa, Z. Tkaczyk, V. Kolkovsky, G. Karczewski, *AIP Conference Proceedings* **1566**, 89 (2013).
- [2] „*Surface defect states in MBE-grown CdTe layers*”, **K. Olender**, T. Wosinski, K. Fronc, Z. Tkaczyk, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, *AIP Conference Proceedings* **1583**, 140 (2014).
- [3] „*Magnetic domain wall manipulation in (Ga,Mn)As nanostructures for spintronic applications*”, T. Wosinski, T. Andrearczyk, T. Figielski, **K. Olender**, J. Wrobel, and J. Sadowski, *AIP Conference Proceedings* **1583**, 182 (2014).

Prezentacje konferencyjne

- [1] VI Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszów, Polska, 26.05.2011),

„Głębokie stany defektowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE”,

K. Olender, T. Wosiński, A. Mąkosa, S. Kret, V. Kolkovsky, G. Karczewski, Prezentacja ustna.

[2] 40th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Krynica Zdrój, Polska, 25.06 - 01.07.2011),

„Native deep-level defects in MBE-grown p-type CdTe”,

K. Olender, T. Wosinski, A. Makosa, P. Dłużewski, V. Kolkovsky, G. Karczewski, Plakat.

[3] 41st „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Krynica Zdrój, Polska, 08.06 - 15.06.2012),

„Surface defect states in MBE-grown p-type CdTe”,

K. Olender, T. Wosinski, Z. Tkaczyk, G. Łuka, V. Kolkovsky, G. Karczewski, Plakat.

[4] Conference on Extended Defects in Semiconductors (Thessaloniki, Grecja, 24.06 - 29.06.2012),

„Extended deep-level defects in MBE-grown p-type CdTe layers”,

K. Olender, T. Wosinski, A. Makosa, P. Dłużewski, V. Kolkovsky, Z. Tkaczyk, G. Karczewski, Plakat.

[5] 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (Zurich, Szwajcaria, 29.07 - 03.08.2012),

„Native defects in MBE-grown CdTe”,

K. Olender, T. Wosinski, A. Makosa, P. Dłużewski, Z. Tkaczyk, , V. Kolkovsky, G. Karczewski, Plakat.

[6] 42th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Wisła, Polska, 22 - 27.06.2013),

„Native Deep-Level Defects in MBE-Grown p-ZnTe/n-CdTe Heterojunctions”,

K. Olender, T. Wosiński, M. Rawski, O. Yastrubchak, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, Plakat.

[7] International Conference on Defects in Semiconductors (Bolonia, Włochy, 21-26.07.2013),

„Surface defect states in MBE-grown CdTe layers”,

K. Olender, T. Wosinski, K. Fronc, Z. Tkaczyk, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, Plakat.

[8] The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (Nagahama, Japonia, 9 - 13.09.2013),

„Identification of recombination centers responsible for reduction of energy conversion efficiency in CdTe-based solar cells”,

G. Karczewski, S. Chusnutdinow, **K. Olender**, T. Wosiński, T. Wojtowicz, Plakat.

[9] 43rd „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors (Wisła, Polska, 7 - 12.06.2014),

„*High-Resolution X-Ray Diffraction Studies on MBE-Grown p-ZnTe/n-CdTe Heterojunctions for Solar Cell Applications*”,

K. Wichrowska, J. Z. Domagala, T. Wosiński, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, Plakat.

[10] Conference on Extended Defects in Semiconductors (Getynga, Niemcy, 14 – 19.09.2014),

„*Extended defects in MBE-Grown CdTe-Based Solar Cells*”,

K. Wichrowska, T. Wosiński, S. Kret, M. Rawski, O. Yastrubchak, S. Chusnutdinow, G. Karczewski, Plakat.

Wygłoszone seminaria

[1] „*Głębokie stany defektowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE*”, Seminarium ON1, Instytut Fizyki PAN, 2011

[2] „*Stany powierzchniowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE*”, Seminarium ON1, Instytut Fizyki PAN, 2012

[3] „*Stany powierzchniowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE*”, Symposium Doktoranckie Instytutu Fizyki PAN, Mądralin, 2013

[4] „*Głębokie stany defektowe w heterozłączach p-ZnTe/n-CdTe otrzymanych metodą MBE*”, Seminarium ON1, Instytut Fizyki PAN, 2013

[5] „*Defekty strukturalne w ogniwach fotowoltaicznych p-ZnTe/n-CdTe otrzymanych metodą MBE*”, Seminarium ON1, Instytut Fizyki PAN, 2014

Nagrody i wyróżnienia

[1] Otrzymanie pierwszego miejsca za najlepszą pracę doświadczalną przedstawioną na VI Rzeszowskiej Konferencji Młodych Fizyków (Rzeszów 26.05.2011 r), pt. „*Głębokie stany defektowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE*”, K. Olender, T. Wosiński, A. Mąkosa, S. Kret, V. Kolkovsky, G. Karczewski.

[2] Uzyskanie stypendium na okres od 1.10.2013 do 30.09.2014 r. w ramach projektu systemowego Samorządu Województwa Mazowieckiego pn. Rozwój nauki – rozwojem regionu – stypendia i wsparcie towarzyszące dla mazowieckich doktorantów.

Literatura

- [**Babentsov 2010**] V. Babentsov, V.Boiko, G.A.Schepelskii, R.B.James, J.Franc, J.Procházka, P.Hlídek, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **633**, 81 (2011).
- [**Berding 1999**] M. A. Berding, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 522 (1999).
- [**Bobrova 2002**] A. E. Bobrova, Yu. V. Klevkov, S. A. Medvedev, A. F. Plotnikov, *Semiconductors* **36**, 1341 (2002).
- [**Carvalho 2009**] A. Carvalho, A. K. Tagantsev, S. Öberg, P. R. Briddon, N. Setter, *Physica B* **404**, 5019 (2009).
- [**Carvalho 2010**] A. Carvalho, A. K. Tagantsev, S. Öberg, P. R. Briddon, N. Setter, *Phys. Rev. B* **81**, 075215 (2010).
- [**Carvalho 2011**] A. Carvalho, S. Öberg, P. R. Briddon, *Thin Solid Films* **519**, 7468 (2011).
- [**Castaldini 1997**] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, *Phys. Rev. B* **56**, 14897 (1997).
- [**Castaldini 1998**] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, *J. Appl. Phys.* **83**, 2121 (1998).
- [**Chadi 1972**] D. J. Chadi, J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **5**, 3058 (1972).
- [**Cullity 1964**] B. D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1964.
- [**Chusnutdinow 2012**] S. Chusnutdinow, V. P. Makhniy, T. Wojtowicz, G. Karczewski, *Acta Phys. Polon. A* **122**, 1077 (2012).
- [**Ciszewski 1979**] B. Ciszewski, J. Kątecki, *Materiały Elektroniczne* **26**, 7 (1979).
- [**Dąbrowska-Szata 2009**] M. Dąbrowska-Szata, *Spektroskopia głębokich poziomów w strukturach półprzewodnikowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- [**Domagała 1999**] J. Domagała, J. Bąk-Misiuk, J. Adamczewska, Z. R. Zytkeiwicz, E. Dynowska, J. Trela, D. Dobosz, E. Janik, M. Leszczyński, *Phys. Status Solidi A* **171**, 289 (1999).
- [**Eisberg 1983**] R. Eisberg, R. Resnick, *Fizyka kwantowa atomów, cząsteczek, ciał stałych, jąder i cząstek elementarnych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983.
- [**Elhadidy 2007**] H. Elhadidy, J. Franc, P. Moravec, P. Höschl, M. Fiederle, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 537 (2007).
- [**Elhadidy 2008**] H. Elhadidy, J. Franc, E. Belas, P. Hlidek, P. Moravec, R. Grill, P. Hoschl, *J. Electron. Mater.* **37**, 1219 (2008).

- [Emanuelsson 1993] P. Emanuelsson, P. Omling, B. K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk, *Phys. Rev. B* **47**, 15578 (1993).
- [Fewster 1995] B. P. F. Fewster, N. L. Andrew, *J. Appl. Cryst.* **28**, 451 (1995).
- [Figielski 1978] T. Figielski, *Solid State Electron.* **21**, 1403 (1978).
- [Figielski 1980] T. Figielski, *Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980.
- [Fraboni 2009] B. Fraboni, L. Pasquini, A. Castaldini, A. Cavallini, P. Siffert, *J. Appl. Phys.* **106**, 093713 (2009).
- [Ganichev 1997] S. D. Ganichev, W. Prettl, I. N. Yassievich, *Phys. Solid State* **39**, 1703 (1997).
- [Ganichev 2000] S. D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl, I. N. Yassievich, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Phys. Rev. B* **61**, 10361 (2000).
- [Gilliland 2003] S. Gilliland, J. González, H. S. Güder, A. Segura, I. Mora, V. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. B* **235**, 441 (2003).
- [Gombia 2003] E. Gombia, F. Bissoli, M. Zah, A. Zappettini, T. Görög, L. Zanotti, *Phys. Stat. Sol. C* **0**, 881 (2003).
- [Hartke 1968] J. L. Hartke, *J. Appl. Phys.* **39**, 4871 (1968).
- [Hedemann 1997] H. Hedemann, W. Schröter, *J. Phys. III France* **7**, 1389 (1997).
- [Heinke 1994] H. Heinke, A. Waag, M. O. Möller, M. M. Regnet, G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* **135**, 53 (1994).
- [Hornstra 1958] J. Hornstra, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 129 (1958).
- [Hossain 2009] A. Hossain, Y. Cui, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, G. Yang, D. Kochanowska, M. Witkowska-Baran, A. Mycielski, R. B. James, *J. Electronic Materials* **38**, 1593, 2009.
- [Hull 1982] D. Hull, *Dyslokacje*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1982.
- [Ibach 1996] H. Ibach, H. Lüth, *Fizyka ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [Ikhmayies 2013] S. J. Ikhmayies, R. N. Ahmad-Bitar, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* **16**, 118 (2013).
- [Isett 1984] L. C. Isett, P. K. Raychaudhuri, *J. Appl. Phys.* **65**, 3605 (1984).
- [Kang 2000] C. K. Kang, Sh. U. Yuldashev, J. H. Leem, Y. S. Ryu, J. K. Hyun, H. S. Jung, H. J. Kim, T. W. Kang, H. I. Lee, Y. D. Woo, and T. W. Kim, *J. Appl. Phys.* **88**, 2013 (2000).

- [**Karczewski 1995**] G. Karczewski, A. K. Zakrzewski, L. Dobaczewski, W. Dobrowolski, E. Grodzicka, J. Jaroszyński, T. Wojtowicz, J. Kossut, *Thin Solid Films* **267**, 79 (1995).
- [**Karczewski 2014**] G. Karczewski, S. Chusnutdinow, K. Olender, T. Wosiński, T. Wojtowicz, *Phys. Stat. Sol. C* **11**, 1296 (2014).
- [**Karpus 1986**] V. Karpus, V. I. Perel, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 2319 (1986).
- [**Kłopotowski 2010**] Ł. Kłopotowski, M. Goryca, P. Kossacki, A. Kudelski, O. Krebs, P. Wojnar, T. Wojtowicz, G. Karczewski, *J. Phys.: Conference Series* **210**, 012007 (2010).
- [**Kobak 2014**] J. Kobak, T. Smoleński, M. Goryca, M. Papaj, K. Gietka, A. Bogucki, M. Koperski, J.-G. Rousset, J. Suffczyński, E. Janik, M. Nawrocki, A. Golnik, P. Kossacki, W. Pacuski, *Nat. Commun.* **5**, 3191 (2014).
- [**Kolkovsky 2008**] V. Kolkovsky, T. Wojciechowski, T. Wojtowicz, G. Karczewski, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1173 (2008).
- [**Kolkovsky 2011**] V. Kolkovsky, V. Kolkovsky, J. Weber, *Energy Procedia* **3**, 70 (2011).
- [**Kotina 1998**] I. M. Kotina, L. M. Tukhkonen, G. V. Patsekina, A. V. Shchukarev, and G. M. Gusinskii, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 890 (1998).
- [**Kret 2000**] S. Kret, P. Dłużewski, P. Dłużewski, E. Sobczak, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10313 (2000).
- [**Kret 2003**] S. Kret, P. Dłużewski, P. Dłużewski, J. Y. Laval, *Philos. Mag.* **83**, 231 (2003).
- [**Krsmanovic 2000**] N. Krsmanovic, K. G. Lynn, M. H. Weber, R. Tjossem, Th. Gessmann, Cs. Szeles, E. E. Eissler, J. P. Flint, H. L. Glass, *Phys. Rev. B* **62**, R16279 (2000).
- [**Lang 1974**] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3022 (1974).
- [**Lang 1975**] D. V. Lang, R. A. Logan, *J. Electron. Mat.* **4**, 1053 (1975).
- [**Lang 1979**] D. V. Lang, *Topics in Applied Physics* **37**, Ed. P. Bräunlich, Springer Berlin 1979.
- [**Laurenco 1997**] M. A. Laurenco, Y. K. Yew, K. P. Homewood, K. Durose, H. Richter, D. Bonnet, *J. Appl. Phys.* **82**, 1423 (1997).
- [**Lee 1997**] T. S. Lee, K. K. Choi, Y. T. Jeoung, H. K. Kim, J. M. Kim, Y. H. Kim, J. M. Chang, W. S. Song, S. U. Kim, M. J. Park, and S. D. Lee, *J. Electron. Mater.* **26**, 552 (1997).
- [**Leszczynski 1995**] M. Leszczynski, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, J. Muszalski, M. Kaniewska, J. Marczewski, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 539 (1995).
- [**Li 2013**] C. Li, J. Poplawsky, Y. Wu, A. R. Lupini, A. Mouti, D. N. Leonard, N. Paudel, K. Jones, W. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan, S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **134**, 113 (2013).

- [**Markevich 2006**] V. P. Markevich, A. R. Peaker, V. V. Litvinov, L. I. Murin, N. V. Abrosimov, *Physica B* **376-377**, 200 (2006).
- [**Markram-Ebeid 1982 a**] S. Markram-Ebeid, M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1281 (1982).
- [**Markram-Ebeid 1982 b**] S. Markram-Ebeid, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **25**, 6406 (1982).
- [**Maślana 2003**] W. Maślana, P. Kossacki, M. Bertolini, H Boukari, D. Ferrand, S. Tatarenko, J. Cibert, J. A. Gaj, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1875 (2003).
- [**Meijer 1983**] E. Meijer, L. A. Ledebro, Z. G. Wang, *Solid State Commun.* **46**, 255 (1983).
- [**Meyer 1992**] B. K. Meyer, P. Omling, E. Weigl, G. Müller-Voigt, *Phys. Rev. B* **46**, 15135 (1992).
- [**Meyer 1995**] B. K. Meyer, D. M. Hoffmann, *Appl. Phys. A* **61**, 213 (1995).
- [**Michler 1999**] J. Michler, M. Mermoux, Y. von Kaenel, A. Haouni, G. Lucazeau i E. Blank, *Thin Solid Films* **357**, 198 (1999).
- [**Miller 1977**] G. L. Miller, D. V. Lang, L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Matter. Sci.* **7**, 377 (1977).
- [**Neumann 1988**] C. Neumann, A. Nöthe, *Phys. Rev. B* **37**, 922 (1988).
- [**Nye 1985**] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, London 1985.
- [**Olender 2010**] K. Olender, *Głębokie stany defektowe w warstwach CdTe otrzymanych metodą MBE*, Praca magisterska, Wydział Matematyczno – Przyrodniczy UKSW, Warszawa 2010.
- [**Olender 2011**] K. Olender, T. Wosinski, A. Makosa, S. Kret, V. Kolkovsky, G. Karczewski, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 045008 (2011).
- [**Park 1995**] C. H. Park, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **52**, 11884 (1995).
- [**Płaczek-Popko 2004**] E. Płaczek-Popko, *Spektroskopia defektów metastabilnych. Centra DX w $Cd_{1-x}Mn_xTe$* , Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
- [**Reiter 2009**] D. E. Reiter, T. Kuhn, V. M. Axt, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177403 (2009).
- [**Riedel 2000**] F. Riedel, W. Schröter, *Phys. Rev. B* **62**, 7150 (2000).
- [**Rockwell 1991**] B. Rockwell, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, A. K. Ramdas, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, *Phys. Rev. B* **20**, 11307 (1991-II).
- [**Sah 1969**] C. T. Sah, L. L. Rosier, L. Forbes, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 316 (1969).
- [**Scholz 1999**] K. Scholz, H. Stiens, G. Müller-Vogt, *J. Cryst. Growth* **197**, 586 (1999).
- [**Schroder 2006**] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley & Sons, Canada 2006.

- [**Schröter 2002**] W. Schröter, H. Hedemann, V. Kveder, F. Riedel, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 13047 (2002).
- [**Shinozuka 1993**] Y. Shinozuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4560 (1993).
- [**Sierpiński 2002**] K. Sierpiński, M. Kubisa, J. Szatkowski, J. Misiewicz, *Półprzewodniki i struktury półprzewodnikowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [**Simmons 1967**] J. G. Simmons, *Phys. Rev. B* **155**, 657 (1967).
- [**Soundararajan 2006**] R. Soundararajan, K.G. Lynn, S. Awadallah, Cs. Szeles, S.H. Wei, *J. Electron. Mater.* **35**, 1333 (2006).
- [**Stapiński 2008**] T. Stapiński, *Struktury cienkowarstwowe. Wybrane przykłady i zastosowania*, Uczelniane Wydawnictwo Naukowe – Dydaktyczne, Kraków 2008.
- [**Szarras 1974**] S. Szarras, *Budowa ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
- [**Szeles 1997**] Cs. Szeles, Y. Y. Shan, K. G. Lynn, A. R. Moodenbaugh, E. E. Eissler, *Phys. Rev. B* **15**, 6945 (1997).
- [**Tatsuoka 1998**] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, H. Fujiyasu, Y. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **65**, 2073 (1989).
- [**Tatsuoka 1990**] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **67**, 6860 (1990).
- [**Thomas 1961**] D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **32**, 2298 (1961).
- [**Timoshenko 1925**] S. Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am.* **11**, 233 (1925).
- [**Tsarova 2009**] T. Tsarova, T. Wosinski, A. Makosa, Z. Tkaczyk, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 105021 (2009).
- [**Verstraeten 2003**] D. Verstraeten, C. Longeaud, A. B. Mahmoud, H. J. von Bardeleben, J. C. Launay, O. Viraphong, P. C. Lemaire, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 919 (2003).
- [**Wang 1998**] J. F. Wang, K. Kikuchi, B. H. Koo, Y. Ishikawa, W. Uchida, M. Isshiki, *J. Cryst. Growth* **187**, 373 (1998).
- [**Wasik 1999**] D. Wasik, K. Kudyk, M. Baj, J. Jaroszyński, G. Karczewski, T. Wojtowicz, A. Barcz, J. Kossut, *Phys. Rev. B* **59**, 12917 (1999).
- [**Weertman 1969**] J. Weertman, J. R. Weertman, *Podstawy teorii dyslokacji*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969.
- [**Wei 2002**] S.-H. Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).

- [Wert 1974] C. A. Wert, R. M. Thomson, *Fizyka ciała stałego*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
- [Wierzbicka 2010] A. Wierzbicka, *Naprężenia i defekty w półprzewodnikowych lateralnych strukturach epitaksjalnych badane technikami dyfrakcji i topografii rentgenowskiej*, Praca doktorska, Instytut Fizyki PAN, Warszawa 2010.
- [Williams 1966] R. Williams, *J. Appl. Phys.* **37**, 3411 (1966).
- [Wosiński 1989] T. Wosiński, *J. Appl. Phys.* **65**, 1566 (1989).
- [Yahia 2010] I. S. Yahia, G. B. Sakr, T. Wojtowicz, G. Karczewski, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 095001 (2010).
- [Yan 2000] Y. Yan, M. M. Al-Jassim, K. M. Jones, S. -H. Wei, S. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1461 (2000).
- [Yu 2002] Z. Yu, S. L. Buczkowski, M. C. Petcu, N. C. Giles, T. H. Myers, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 529 (2002).
- [Zanio 1978] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, vol. 13, Academic Press, New York 1978.
- [Zheng 2003] X. H. Zheng, Y. T. Wang, Z. H. Feng, H. Yang, H. Chen, J. M. Zhou, J. W. Liang, *J. Cryst. Growth* **250**, 345 (2003).
- [Zielony 2014] E. Zielony, K. Olender, E. Płaczek-Popko, T. Wosiński, A. Racino, Z. Gumienny, G. Karczewski, S. Chusnutdinow, *J. Appl. Phys.* **115**, 244501 (2014).