



Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Tatsiana Tsarova

**Spektroskopia pojemnościowa wybranych
defektów w półprzewodnikowych
związkach III-V.**

Praca doktorska

wykonana w Oddziale Fizyki Półprzewodników
pod kierunkiem prof. dr hab. Tadeusza Wosińskiego.

Warszawa, 2009

Spis treści.

1. Wstęp.	2
1.1. Defekty punktowe rodzime i domieszki.	2
1.2. Defekty liniowe (dyslokacje).	5
1.3. Techniki otrzymywania związków półprzewodnikowych III-V i wpływ defektów na ich właściwości.	8
2. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS).	12
2.1. Właściwości idealnego obszaru ładunku przestrzennego.	12
2.2. Głębokie stany defektowe: pułapki i centra rekombinacyjne.	16
2.3. Podstawy niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (DLTS).	19
2.4. Koncepcja „okna szybkości” w niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów.	23
2.5. Opis układu pomiarowego DLTS.	27
2.6. Efekt krawędziowy.	29
3. Wpływ pola elektrycznego na emisję termiczną nośników ładunku z głębokich centrów.	32
3.1. Metoda DDLTS (Double correlation Deep Level Transient Spectroscopy).	32
3.2. Zależność szybkości emisji nośników ładunku z głębokich pułapek od pola elektrycznego.	35
3.2.1 Efekt Poole’a-Frenkela.	35
3.2.2 Mechanizm tunelowania z udziałem fononów.	38
4. Wyniki doświadczalne dla defektów EL3 i EL5 w arsenku galu.	44
4.1. Badane próbki i sposób pomiarów.	45
4.2. Wyniki DLTS.	46
4.3. Defekt EL3: wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji elektronów.	49
4.4. Defekt EL5: wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji elektronów.	56
4.5. Dyskusja i wnioski.	60
5. Głębokie stany defektowe w heterostrukturze diody laserowej na bazie azotku galu.	63
5.1. Analiza kinetyki wychwytu nośników ładunku.	64
5.2. Analiza kształtu linii sygnału DLTS defektów rozciągłych.	65
5.3. Heterostruktura diody laserowej.	67
5.4. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa diody.	69
5.5. Wyniki DLTS dla diody laserowej.	71
5.6. Dyskusja i wnioski.	76
6. Podsumowanie.	80
Spis literatury.	82

1. Wstęp.

Idealne sieci krystaliczne nie występują w naturze. W rzeczywistych kryształach zawsze występują różnego rodzaju defekty struktury krystalicznej. Defektami (z języka łacińskiego defectus- 'brak') nazywamy dowolne odstępstwa od idealnych, uporządkowanych położeń atomów w strukturze krystalicznej. Defekty – zaburzające idealną periodyczność kryształu – mogą być generowane w sposób niezamierzony (na przykład w procesie krystalizacji) lub wprowadzone celowo poprzez działania mechaniczne, np. bombardowanie kryształu wysokoenergetycznymi cząstkami.

Duże zainteresowanie badaniami zakłóceń prawidłowości budowy strukturalnej kryształów (defektów) jest związane z tym, że odpowiadają one za ważne właściwości ciał stałych (elektryczne, mechaniczne, optyczne). W półprzewodnikach defekty powodują zakłócenia ich struktury pasmowej, w wyniku czego powstają poziomy energetyczne (stany kwantowe), którym odpowiadają energie leżące w przerwie wzbronionej lub w poszczególnych pasmach. Właśnie one odgrywają zasadniczą rolę w elektrycznej aktywności defektów oraz domieszek. Defekty i domieszki naładowane elektrycznie efektywnie rozpraszają elektrony bądź dziury przewodnictwa, ograniczając ruchliwość nośników prądu. Defekty struktury mogą stanowić centra rekombinacji nadmiarowych elektronów i dziur, co decyduje o sprawności większości przyrządów półprzewodnikowych. Za parametry przyrządów półprzewodnikowych, takich jak stabilność i trwałość, odpowiadają defekty struktury. Z nimi również związane są dodatkowe pasma absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

Ogólnie nieprawidłowości struktury krystalicznej możemy podzielić na defekty punktowe, liniowe oraz przestrzenne (jak np. błędy ułożenia, granice ziaren czy wytrącenia).

1.1. Defekty punktowe rodzime i domieszki.

Defektami punktowymi nazywamy zakłócenia budowy krystalicznej, które występują w obszarach kryształu o rozmiarach rzędu odległości międzyatomowej (10^{-8} cm). Najprostszymi defektami tego typu są (na przykładzie związku półprzewodnikowego GaAs):

- 1) Luka (wakans), nazywana defektem Schottky'ego – brak atomu w węźle sieci, w którym w idealnym kryształ GaAs powinien być atom Ga (V_{Ga}); analogicznie (V_{As}).
- 2) Atom międzywęzłowy - atom Ga ulokowany pomiędzy atomami regularnej struktury (I_{Ga}); analogicznie pozycja międzywęzłowa atomu As (I_{As}).

3) Defekt antypołożeniowy (antypodstawienie) (ang. antisite) - atom Ga zamienia miejsce atomu As (Ga_{As}) i odwrotnie.

4) Defekt Frenkla – powstaje, gdy atom węzłowy zostanie przesunięty w położenie międzywęzłowe tworząc dwa defekty punktowe np.: luka Ga i atom Ga wtrącony międzywęzłowo ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{-I}_{\text{Ga}}$); analogiczne ($\text{V}_{\text{As}}\text{-I}_{\text{As}}$).

Te defekty należą do defektów punktowych *rodzimych*, ponieważ nie są związane z obecnością obcych atomów.

Bardzo ważnym rodzajem defektów punktowych są domieszki – obce atomy, wprowadzone w sieć krystaliczną, które mogą znajdować się w położeniu węzłowym (domieszki podstawieniowe), mogą również być w położeniu międzywęzłowym (domieszki międzywęzłowe). W odróżnieniu od domieszek międzywęzłowych domieszka podstawieniowa charakteryzuje się na ogół dużą aktywnością elektryczną.

Kanonicznym przykładem domieszek podstawieniowych w półprzewodnikach grupy IV (Si, Ge) są atomy V grupy (N, P, As) z pięcioma elektronami walencyjnymi (s^2p^3) oraz atomy III grupy (B, Al, Ga) z trzema elektronami walencyjnymi (s^2p^1). Jeżeli atomy V grupy podstawić w węzłach sieci atomów IV grupy z czterema elektronami walencyjnymi (s^2p^2), to dla wytworzenia 4 silnych wiązań kowalencyjnych sp^3 (sieć diamentu) potrzebujemy tylko 4 elektrony atomu V grupy. Piąty elektron jest słabo związany z atomem i łatwo ulega jonizacji przechodząc do pasma przewodnictwa. Taki atom stanowi tak zwany *plytki donor*. Domieszkowanie półprzewodników atomów IV grupy atomami III grupy (B, Al, In) z trzema elektronami walencyjnymi (s^2p^1) prowadzi do sytuacji, w której wytworzenie wiązań sp^3 wymaga „wykorzystania” elektronów walencyjnych z wierzchołka pasma walencyjnego. Takie atomy tworzą *plytkie akceptory*. Gdy liczba donorów w półprzewodniku znacznie przewyższa liczbę akceptorów, wtedy w paśmie przewodnictwa znajdują się nadmiarowe elektrony walencyjne, które biorą udział w przewodnictwie typu *n*. Natomiast, jeśli liczba akceptorów jest dużo większa niż liczba donorów, o przewodnictwie decydują nadmiarowe dziury w paśmie walencyjnym i mamy do czynienia z przewodnictwem typu *p*. Dlatego domieszki podstawieniowe w kryształach półprzewodnikowych decydują o ich przewodności elektrycznej. Ponieważ typowe energie jonizacji elektronów z płytkich centrów donorowych (akceptorowych) do pasm przewodnictwa (walencyjnego) wnoszą 10 - 40 meV, to takie centra są efektywnym źródłem elektronów (dziur) przewodnictwa już w temperaturze pokojowej (energia termiczna $kT = 26$ meV, gdzie k - stała Boltzmanna, T - temperatura). Na przykład, tak niewielka ilość domieszek jak jeden atom boru na 10^5 atomów rodzimych w monokryształe krzemu zwiększa

przewodność krzemu 10^3 razy (w temperaturze pokojowej). Półprzewodniki domieszkowane donorami lub akceptorami nazywano odpowiednio *typu n* lub *typu p*.

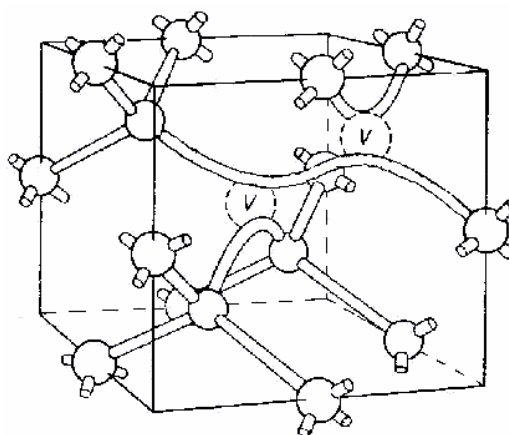
Struktura elektronowa płytkich domieszek została prawidłowo opisana za pomocą teorii masy efektywnej. Teoria ta zakłada potencjał zaburzający wywołany przez płytką domieszkę w postaci ekranowanego potencjału kolumbowskiego i rozwiązanie równania Schrödingera w przybliżeniu „wodoropodobnym”.

Zupełnie innymi właściwościami charakteryzuje się *głębokie centrum* bądź *poziom*. Nazwa historycznie wiązała się z defektami lub domieszkami, których poziomy elektrony znajdowały się głęboko w przerwie energetycznej. To określenie okazało się nie do końca prawdziwe, ponieważ istnieją poziomy, które zachowują się tak samo jak głębokie, a jednak leżą w przerwie energetycznej blisko pasma walencyjnego lub przewodnictwa. Obecnie zwraca się uwagę na charakter potencjału wiążącego stanów defektowych lub domieszkowych. Dla stanów głębokich jest on bardziej zlokalizowany niż kolumbowski a stany nie są opisywane w modelu masy efektywnej. W przeciwieństwie do płytkich domieszek, głębokie poziomy defektowe mogą często znajdować się w więcej niż w dwóch stanach ładunkowych. Przykładem może być zmiana stanu ładunkowego defektu z neutralnego na dodatni przez emisję elektronu, którego poziom oznaczamy jako $(0/+)$ (nazywany także pojedynczym poziomem donorowym). Natomiast poziom związany z emisją drugiego elektronu (podwójny poziom donorowy) oznaczamy $(+/2+)$; analogicznie dla defektów ujemnie naładowanych.

W każdej temperaturze w warunkach równowagi termodynamicznej kryształ, w którym n spośród N atomów stanowią defekty punktowe, może mieć ich określoną liczbę, rozmieszczonych na $P = \frac{(N+n)!}{N!n!}$ różnych sposobów. Wytworzenie dowolnego defektu związane jest ze zwiększeniem energii wewnętrznej kryształu o E_D , a wytworzenie pewnej niezerowej koncentracji defektów $n(T)$ może być korzystne energetycznie tylko poprzez zysk w entropowej części energii swobodnej: $F = nE_D - TS$, gdzie E_D – energia tworzenia defektu, $S = k \ln P$ – entropia konfiguracyjna układu. Tak więc, kryształ zawiera defekty w równowadze termodynamicznej, a ich koncentracja rośnie z temperaturą i określona jest przez:

$$\frac{n}{N} \cong \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) [1].$$

Oprócz defektów punktowych istnieją defekty złożone z defektów punktowych, takie jak dwuluki (diwakansy), tetraedry wakansjowe, kompleksy luka + atom domieszkowy i inne. Model atomowy dwuluki w strukturze diamentu pokazany jest na rys. 1.1.



Rys. 1.1. Model atomowy dwuluki w strukturze diamentu.

1.2. Defekty liniowe (dyslokacje).

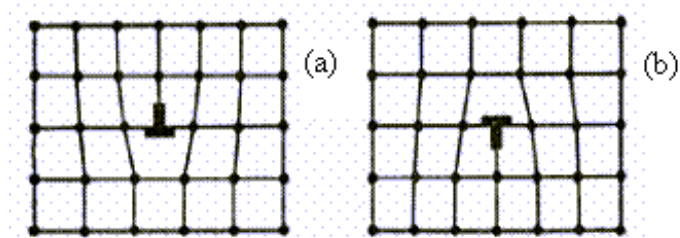
Defektem liniowym jest zaburzenie prawidłowości struktury krystalicznej wzdłuż linii (nie koniecznie linii prostej). Poprzeczne rozmiary defektu liniowego nie przekraczają kilku bądź kilkunastu odległości międzyatomowych, a długość może osiągać rozmiar kryształu.

Do niestabilnych *defektów liniowych* kryształu należą „łańcuchy” defektów punktowych – luk albo atomów międzywęzłowych, które łatwo ulegają dysocjacji.

Stabilne w kryształach są **dyslokacje** – liniowe zniekształcenia w postaci przerwania bądź przesunięcia warstw atomowych, zakłócające prawidłowość kolejności warstw w sieci krystalicznej. Rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje defektów liniowych: **dyslokacja krawędziowa** i **dyslokacja śrubowa**. Dyslokację krawędziową zaproponowali w 1934 r. niezależnie od siebie Taylor [2], Orowan [3] i Polanyi [4], co umożliwiło wyjaśnienie zjawiska plastyczności metali. W 1939 r. Burgers wprowadził pojęcie dyslokacji śrubowej [5].

W momencie tworzenia się dyslokacji, kiedy przesuwają się, na przykład, dwie części kryształu (jedna w stosunku do drugiej), wartość i kierunek przesunięcia atomów sieci krystalicznej określa tzw. **wektor Burgersa**. Z *dyslokacją krawędziową* mamy do czynienia, jeśli jedna z płaszczyzn sieciowych urywa się we wnętrzu kryształu, co prowadzi do powstania dodatkowej półpłaszczyzny atomowej, której krawędź jest dowolną linią graniczną, nazywaną linią dyslokacji. Dyslokacja krawędziowa charakteryzuje się *wektorem Burgersa*, który jest prostopadły do linii dyslokacji. Pojawienie się dodatkowej półpłaszczyzny powoduje lokalne naprężenia sieci krystalicznej, które mogą ustąpić, jeżeli górna i dolna część kryształu zostaną przesunięte względem siebie pod działaniem ścinających sił zewnętrznych. Pod wpływem tych sił dyslokacje krawędziowe mogą poruszać się w *płaszczyźnie poślizgu*, w wyniku czego

następuje *poślizg* części kryształu wzdłuż określonej płaszczyzny sieciowej. Dyslokacje krawędziowe oznacza się symbolem \perp (pionowa kreska w symbolu dyslokacji oznacza dodatkową półpłaszczyznę, pozioma – płaszczyznę poślizgu) lub symbolem odwróconym; rys. 2.1. Dyslokacja krawędziowa może przemieszczać się w kryształach również przez *wspinanie*, które zachodzi dzięki dołączaniu się nowych atomów do krawędzi dodatkowej półpłaszczyzny (np. mogą to być atomy zajmujące poprzednio położenia międzywęzłowe) lub odłączaniu się atomów od krawędzi dodatkowej półpłaszczyzny i ich migracji do wakansów.



Rys. 2.1. Dodatnia (a) i ujemna (b) dyslokacje krawędziowe.

Między przesuniętą a nieprzesuniętą częścią kryształu może utworzyć się inny rodzaj dyslokacji z wektorem Burgersa równoległym do linii dyslokacji. Jest to **dyslokacja śrubowa**. Jeśli w płaszczyźnie poślizgu nie ma przeszkód hamujących ruch dyslokacji śrubowej, to może ona przemieszczać się przy małych naprężeniach stycznych. W wyniku przesunięć poszczególne płaszczyzny atomowe przekształcają się w powierzchnie śrubowe.

Między granicznymi przypadkami dyslokacji krawędziowej i śrubowej możliwe są dowolne kombinacje dyslokacji, złożone z dyslokacji krawędziowych i śrubowych, w których linia dyslokacji tworzy dowolny kąt z wektorem Burgersa. Jest to tak zwana **dyslokacja mieszana**. Przykładem takiej dyslokacji jest dyslokacja sześćdziesięciostopniowa, która może występować w kryształach z tetraedryczną koordynacją o strukturze diamentu, blendy cynkowej bądź wurcytu (kąt między wektorem Burgersa a linią dyslokacji wynosi 60°). Linie dyslokacji nie mogą urwać się wewnątrz kryształu. Powinny one być albo zamknięte, tworząc pętle, albo kończyć się na jego powierzchniach.

Wokół linii dyslokacyjnej wytwarza się pole naprężeń mechanicznych. Energia związana z tymi naprężeniami jest stosunkowo duża i w przeciwieństwie do defektów punktowych dyslokacja nie może pojawić się w kryształach samoistnie (np. w wyniku drgań cieplnych atomów). Oznacza to, że dyslokacja nie jest defektem termodynamicznie równowagowym, a zatem może być całkowicie usunięta z kryształu. Gęstość dyslokacji w kryształach zwykle waha

się od 10^2 do 10^3 cm^{-2} w najbardziej doskonałych monokryształach i dochodzi do 10^{11} - 10^{12} cm^{-2} w bardzo zdeformowanych kryształach metalicznych.

Występowanie dyslokacji ma zasadniczy wpływ na właściwości plastyczne kryształów. Gdyby nie było dyslokacji krawędziowych, poślizg dwóch części kryształu względem siebie wymagałby znacznie większych naprężeń, tzn. musiałyby przesuwac się całe płaszczyzny atomowe zamiast przemieszczania pojedynczych rzędów atomowych, znajdujących się wzdłuż „tymczasowej” krawędzi dyslokacji. Dyslokacje śrubowe, ze swej strony, wpływają w istotny sposób na procesy wzrostu kryształów. Wokół linii dyslokacji śrubowej wychodzącej na powierzchnię rosnącego kryształu (np. z fazy gazowej) mogą dobudowywać się zewnętrzne atomy, gdzie wiążą się one z więcej niż jednym atomem na powierzchni, zwiększając w ten sposób szybkość wzrostu kryształu. W półprzewodnikach dyslokacje wpływają zarówno na ich właściwości elektronowe jak i atomowe. Wzdłuż dyslokacji zachodzi szybsza dyfuzja domieszek, która może pogorszyć ich rozkład przestrzenny w półprzewodnikach. Dyslokacje mogą również działać jako centra rekombinacji, obniżając tym samym czas życia mniejszościowych nośników prądu.

W 1954 r. pojawiły się pierwsze prace teoretyczne W. T. Reada [6], dotyczące elektronowych właściwości dyslokacji w półprzewodnikach, rozwijające wcześniejsze spostrzeżenie W. Shockleya [7], że niewysyczone wiązania chemiczne występujące wzdłuż dyslokacji krawędziowej mogą wiązać elektrony. Opracowano w tych pracach statystykę obsadzania stanów elektronowych dyslokacji uwzględniającą kulombowskie oddziaływanie między elektronami wychwyconymi wzdłuż dyslokacji, które powoduje, że stany te nigdy całkowicie nie zapełniają się elektronami. W 1963 r. T. Figielski ze współpracownikami z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie badając fotoprzewodnictwo plastycznie deformowanego germanu zauważyli, że stacjonarna koncentracja wzbudzonych światłem nośników ładunku rośnie liniowo z logarytmem natężenia światła w bardzo szerokim zakresie oświetleń [8]. Ta zależność jest dzisiaj wykorzystywana w technice eksperymentalnej DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) [9, 10] do odróżniania pułapek elektronowych związanych z defektami liniowymi od pułapek związanych z defektami punktowymi. Wykorzystując model Shockleya-Reada T. Figielski zaproponował barierowy mechanizm rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku przez centra dyslokacyjne [11], który tłumaczy zarówno fotoprzewodnictwo stacjonarne jak i logarytmiczną kinetykę zaniku fotoprzewodnictwa obserwowane w różnych półprzewodnikach.

1.3. Techniki otrzymywania związków półprzewodnikowych III-V i wpływ defektów na ich właściwości.

Półprzewodniki grup III-V są ważnymi związkami półprzewodnikowymi o podstawowym znaczeniu dla optoelektroniki (lasery, diody emitujące światło). Znalazły one też szerokie zastosowanie w szybkich układach scalonych, takich jak tranzystory polowe oraz bipolarne o wysokiej ruchliwości nośników, szybko-przełączane lasery, baterie słoneczne.

Związki półprzewodnikowe III-V krystalizują przeważnie w strukturach sfalerytu (czyli blendy cynkowej) lub wurcytu. Większość półprzewodników III-V posiada prostą przerwę energetyczną z ekstremami pasm w punkcie Γ strefy Brillouina. Pasma walencyjne ma strukturę jakościowo taką samą jak dla krzemu (Si). Półprzewodnikami III-V są GaN (azotek galu), materiał, na którym opiera się obecnie rozwój całej generacji nowych źródeł światła, oraz GaAs, który jest obecnie drugim po krzemie materiałem najczęściej wykorzystywanym w mikro- i optoelektronice oraz technice mikrofalowej. Przyrządy wykonane z tych materiałów znajdują zastosowanie w różnych zakresach spektralnych, ponieważ proste przerwy energetyczne GaN i GaAs różnią się znacznie: 3.4 eV dla GaN, 1.43 eV dla GaAs.

Obecnie nadal występuje problem otrzymywania niektórych materiałów z grup III-V jako kryształów objętościowych, mających na dodatek niską zawartość defektów punktowych oraz dyslokacji. Jednak dla materiałów takich jak GaAs oraz GaN opanowane zostały metody ich wzrostu oraz kontrolowanego domieszkowania. Produkcja zaawansowanych przyrządów elektronicznych opiera się na materiałach hodowanych technikami epitaksjalnymi, które jednak wymagają podłoży z monokrystalicznego materiału objętościowego. Podłoża GaAs otrzymuje się powszechnie metodą Czochralskiego. Dla otrzymywania niskodyslokacyjnych podłoży GaAs ($N_D \sim 10^2 \div 10^3 \text{ cm}^{-2}$) stosowana jest też technika horyzontalnej krystalizacji z fazy ciekłej (metoda Bridgmana). W metodzie Czochralskiego, zarodek umieszczony na urządzeniu do wyciągania kryształu, zanurzony jest w cieczy powstałej po podgrzaniu i stopieniu związku chemicznego tworzącego uzyskiwany kryształ. Urządzenie do wyciągania kryształu obraca się wokół osi tygla i w miarę przyrostu substancji hodowanego kryształu wyprowadza zarodek z obszaru, w którym zachodzi kondensacja.

Niewielkie kryształy GaN, praktyczne nie zawierających dyslokacji (liczba defektów nie przekracza 100 cm^{-2}) można otrzymać metodą syntezy wysokociśnieniowej [12], chociaż powszechnie stosuje się znacznie tańsze podłoża z szafiru (Al_2O_3) o dużym niedopasowaniu sieci krystalicznej. Dla uzyskania materiałów typu n , jako donor wykorzystywany jest Si w

podsięci Ga (tak dla GaAs, jak również i dla GaN); jako akceptory dla materiałów typu *p* wykorzystuje się Be w podsięci Ga bądź C w podsięci As (dla GaAs) oraz Mg – w podsięci Ga (dla GaN).

Jednak nawet przez najbardziej zaawansowany i doskonały proces wzrostu kryształu nie można do końca uniknąć defektów strukturalnych, które ze swojej strony mogą zmienić właściwości struktury półprzewodników i to na ogół w negatywny sposób. Dyslokacje, odgrywające ważną rolę we właściwościach plastycznych kryształów, łatwo przemieszczają się w strukturze krystalicznej pod wpływem naprężeń mechanicznych i mogą wytwarzać wtórne defekty sieciowe oraz powodować skupienie już istniejących defektów wokół siebie. Przykładem może tu być głębokie centrum EL2 – główna pułapka elektronowa w objętościowych kryształach GaAs [13]. Zgodnie z powszechnie akceptowanym obecnie modelem centrum EL2 jest defektem antypodstawieniowym, w którym atom galu jest zastąpiony atomem arsenu (As_{Ga}). Koncentracja As_{Ga} zwykle rośnie podczas procesu deformacji plastycznej kryształów GaAs [14]. Głębokie centrum EL2, którego donorowy poziom energetyczny znajduje się blisko połowy przerwy wzbronionej, odgrywa ważną rolę technologiczną w otrzymywaniu wysokooporowych kryształów podłożowych GaAs, dzięki kompensacji, dominujących w materiale niedomieszkowanym, płytkich poziomów akceptorowych węgla.

Dyslokacje są najbardziej rozpowszechnionymi defektami w półprzewodnikowych strukturach GaAs oraz GaN. Ładunki elektryczne wychwycone przez dyslokacje mogą w zasadzie mieć silny wpływ na ruchliwość dyslokacji. Ma to bardzo ważne znaczenie dla niezawodności oraz wydajności przyrządów z silnym wstrzykiwaniem nośników prądu, takich jak lasery półprzewodnikowe, ponieważ przemieszczające się dyslokacje mogą przyspieszyć degradację przyrządu. Dodatkową przyczyną degradacji przyrządów może być też wkład dyfuzji atomów wzdłuż linii dyslokacji.

Nowe wyzwania dla rozwoju optoelektroniki i elektroniki pojawiły się wraz z możliwością tworzenia kombinacji związków półprzewodnikowych z grup III-V a także wykorzystania związków potrójnych oraz poczwórnych, dla których można dobrać w odpowiednich proporcjach poszczególne pierwiastki z grup III i V (np.: AlGaInP - związek poczwórny glinu, galu, indu i fosforu, GaInN - związek potrójny galu indu i azotu, AlGaAs - związek potrójny arsenu, galu i glinu). Dzięki temu możliwe stało się uzyskanie materiałów półprzewodnikowych o prawie dowolnej szerokości przerwy wzbronionej, dopasowywanie parametrów komórek elementarnych różnych warstw w strukturach wielowarstwowych, a jako rezultat - wytworzenie z nich przyrządów o nowych właściwościach.

W praktyce do produkcji przyrządów elektronicznych objętościowe kryształy półprzewodnikowe są obecnie wykorzystywane rzadko ze względu na dużą ilość defektów oraz brak dobrej kontroli wzrostu. Materiały półprzewodnikowe o dobrej jakości oraz dowolnej stechiometrii można otrzymywać za pomocą dobrze znanych metod wzrostu epitaksjalnego z fazy gazowej lub ciekłej. Używając podłoży (GaN, GaAs lub InP) o różnych kierunkach krystalograficznych oraz stałych sieciowych możemy kontrolować kierunek wzrostu struktur wielowarstwowych oraz ich strukturę krystalograficzną. Wytwarzane struktury warstwowe mogą mieć skład chemiczny identyczny z podłożem (wzrost homoepitaksjalny) lub mogą zawierać kombinację składników odmiennych od podłoża (wzrost heteroepitaksjalny). Podczas wzrostu epitaksjalnego istnieje możliwość domieszkowania poszczególnych warstw półprzewodnika na typ p lub n , co pozwala stworzyć złącze $p-n$ lub struktury bardziej skomplikowane. Materiały otrzymane podczas wzrostu heteroepitaksjalnego nazywane są heterostrukturami bądź heterozłączami.

Techniki osadzania warstw epitaksjalnych związków III-V są drogie i wymagają zastosowania złożonej aparatury. Najbardziej wyrafinowanymi technikami wzrostu epitaksjalnego są MBE (Molecular Beam Epitaxy - epitaksja z wiązek molekularnych) oraz MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy - epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych), zwana również MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition - osadzanie z par chemicznych związków metaloorganicznych). Warstwy, hodowane przy użyciu tych technik, charakteryzują się dużą czystością i wysoką jakością budowy krystalicznej na całej powierzchni podłoża. Podłoża stosowane w obu technikach ogrzewa się do temperatury wzrostu warstw: około 400-1000⁰C. Technika MOVPE polega na osadzaniu na podłożu warstw półprzewodnikowych, których składniki powstają ze związków metaloorganicznych, a reakcje ich rozkładu zachodzą w fazie gazowej, w obszarze wysokiej temperatury w pobliżu podłoża. W technice MBE komory wzrostu wyposażone są w komórki efuzyjne Knudsena ze źródłami pierwiastków, z których składniki związku chemicznego hodowanej warstwy dostarczane są do podłoża w warunkach wysokiej próżni. Technika MOVPE wymaga tańszej aparatury niż MBE, zapewnia dużą wydajność do zastosowań mikrofalowych i optoelektronicznych, jednak wysoka temperatura wzrostu oraz możliwość niezamierzonego domieszkowania warstw węglem ze związków metaloorganicznych w tej technice nie pozwala otrzymać warstwy tak wysokiej jakości, jak przy zastosowaniu techniki MBE. Wadą techniki MOVPE jest też toksyczność i niebezpieczeństwo wybuchu związków chemicznych i gazów używanych w procesie wzrostu. Warstwy otrzymane techniką MBE, które na ogół wzrastają znacznie wolniej i w niższej temperaturze, zawierają mniej defektów punktowych oraz niepożądanych domieszek.

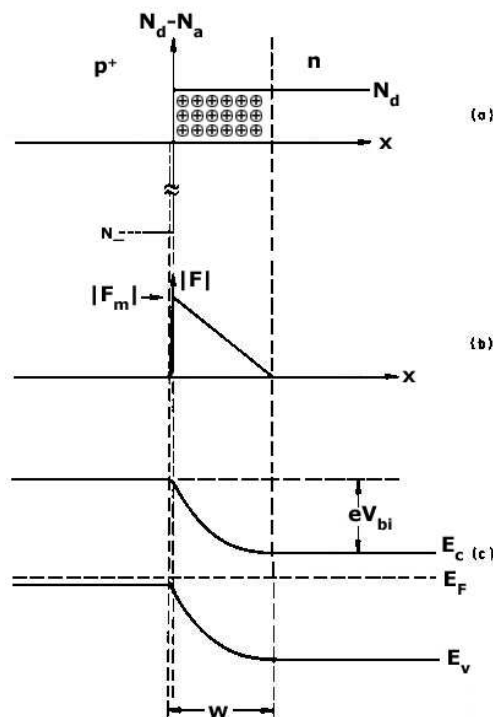
W procesie epitaksjalnego wzrostu heterostruktur możliwe jest ich „koherentne” (pseudomorficzne) oraz „niekoherentne” (zrelaksowane) naprężenie wywołane różnicą parametrów sieciowych warstwy i podłoża. Przy „koherentnym” wzroście pojedynczych monowarstw, jedna po drugiej, niedopasowanie sieciowe warstw i podłoża nie powoduje wytwarzania defektów (dyslokacji niedopasowania). Ze wzrostem grubości naprężonej warstwy występują odchylenia od warunków koherentnego wzrostu; relaksacja naprężeń sprężystych w heterostrukturze doprowadza do powstania defektów (dyslokacji niedopasowania). Jednocześnie ze wzrostem gęstości dyslokacji tworzą się niejednorodności ich rozkładu w płaszczyźnie heterogranicy. Deformacja plastyczna struktury jest oznaką wzrostu „niekoherentnego” w wyniku nieskompensowanych naprężeń i wytworzenia liniowych defektów strukturalnych. Jednocześnie zmieniają się półprzewodnikowe właściwości struktury, które były określone zadaniem składem poszczególnych warstw heterostruktur, a więc i wielkością niedopasowania ich parametrów sieciowych. Dlatego dla heterostruktur epitaksjalnych istnieje związek pomiędzy charakterystykami strukturalnymi (niedopasowania parametrów sieciowych, naprężenia sprężyste, deformacja plastyczna) i wielkościami fizycznymi takimi jak szerokość przerwy wzbronionej czy rekombinacja promienista [15]. Na ogół dąży się do tego, żeby uniknąć niedopasowania parametrów sieciowych warstw i podłoża, ponieważ jakość heterostruktur określa się minimalną deformacją sprężystą oraz brakiem deformacji plastycznej, a efektywność i niezawodność pracy przyrządów, wytworzonych na bazie tych heterostruktur, zależy od lokalizacji aktywnych domieszek i defektów strukturalnych na heterogranicy oraz w obszarze roboczym.

2. Niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS).

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), nazywana po polsku również niestacjonarną spektroskopią pojemnościowa, jest szeroko stosowaną, wszechstronną metodą badania głębokich poziomów energetycznych defektów i domieszek znajdujących się w obszarze ładunku przestrzennego półprzewodnikowego złącza p - n lub złącza metal-półprzewodnik. Polega ona na pomiarze relaksacyjnych zmian pojemności złącza wywołanych termiczną emisją nośników ładunku z tych centrów. W przedstawionej pracy do pomiarów DLTS wykorzystano zarówno złącze p - n jak i diodę Schottky'ego (złącze metal-półprzewodnik).

2.1. Właściwości idealnego obszaru ładunku przestrzennego.

Istnienie obszaru ładunku przestrzennego w złączach p - n lub barierach Schottky'ego jest jedną z podstawowych właściwości półprzewodników [16]. Na rys. 2.1 jest przedstawiony *idealny* (bezułapkowy) obszar ładunku przestrzennego asymetrycznego złącza p^+ - n . W dalszym ciągu tego rozdziału będzie rozpatrywane, dla uproszczenia, złącze p^+ - n lub bariera Schottky'ego (metal- półprzewodnik typu n) (dla którego rys. 2.1 jest również odpowiedni).



Rys. 2.1. Idealne złącze p^+ - n (bądź złącze metal-półprzewodnik typu n) przy zerowym napięciu: (a) rozkład ładunku przestrzennego, (b) rozkład pola elektrycznego, (c) schemat pasmowy złącza; według [16].

W utworzonym złączu w stanie równowagi termodynamicznej poziomy Fermiego obu materiałów są wyrównane w wyniku przepływu elektronów z półprzewodnika do metalu, co prowadzi do powstania bariery potencjałów (napięcia dyfuzyjnego V_{bi}) w obszarze złącza. Po stronie półprzewodnika typu n pozostaje nieskompensowany przestrzenny ładunek zjonizowanych donorów i związane z tym zagięcie pasm do góry. Wtedy równanie Poissona w jednym wymiarze, prostopadłym do płaszczyzny złącza, (przy założeniu, że gęstość ładunku przestrzennego wyraża się: $\rho = eN_d$, gdzie e jest ładunkiem elektrycznym elektronu o wartości: 1.6×10^{-19} C, N_d jest koncentracją domieszek donorowych) ma postać [17]:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.1)$$

gdzie φ jest potencjałem pola elektrycznego, ϵ – względną stałą dielektryczną, ϵ_0 – stałą dielektryczną próżni = 8.85×10^{-12} F/m.

Na odległości $x = W$ od złącza potencjał maleje do zera, tzn. $\varphi(x = W) = 0$. Funkcja $\varphi(x)$ ma sens fizyczny, jeżeli jej pochodna spełnia warunek brzegowy:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)\Big|_{x=W} = 0. \quad (2.2)$$

Rozwiązując równanie Poissona z powyższymi warunkami brzegowymi otrzymamy zależność zmiany potencjału od odległości x :

$$\varphi(x) = \frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} N_d (W - x)^2. \quad (2.3)$$

Ponieważ na krawędzi złącza $\varphi(x = 0) = V_{bi}$, możemy otrzymać szerokość W obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{bi}}{eN_d}}. \quad (2.4)$$

Dla złącz Schottky'ego bądź $p-n$ wysokość bariery potencjału V_{bi} można określić z charakterystyki prądowo-napięciowej $I(V)$ [18]:

$$I(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2.5)$$

gdzie

$$I_0 = SA^* T^2 \exp\left(\frac{-eV_{bi}}{kT}\right), \quad (2.6)$$

gdzie S jest polem powierzchni złącza, A^* - efektywna stała Richardsona.

Jeżeli jest spełniony warunek $V \gg \frac{3kT}{e}$, to zgodnie z równaniem (2.5) zależność $\ln I$ od V opisana jest linią prostą, której przecięcie z osią rzędnych pozwala wyznaczyć I_0 . Wysokość bariery potencjału wyznaczmy wówczas z zależności:

$$V_{bi} = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{I_0}{SA^*T^2}\right). \quad (2.7)$$

Szerokość obszaru ładunku przestrzennego oraz wysokość bariery potencjału można zmieniać (tym samym naruszając równowagę termodynamiczną) przykładając do materiałów kontaktowych dodatkowe zewnętrzne napięcie elektryczne (tzw. napięcie polaryzacji), przy czym, w zależności od polaryzacji podłączonego napięcia wynik nie będzie taki sam. Jeżeli do metalu podłączymy dodatni potencjał, to zewnętrzne napięcie polaryzacji V_F (tzw. napięcie polaryzacji w kierunku przewodzenia) wytworzy w obszarze złącza pole elektryczne przeciwne kontaktowemu. To oznacza dla elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika zmniejszenie bariery potencjału o wielkość V_F . Przy takiej polaryzacji szerokość obszaru ładunku przestrzennego złącza metal-półprzewodnik zmniejsza się:

$$W_F = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_{bi} - V_F)}{eN_d}} \quad (2.8)$$

W przypadku, kiedy napięcie polaryzacji ma znak przeciwny (tzw. napięcie polaryzacji w kierunku zaporowym (V_R)), wysokość bariery powiększa się do $V_{bi} + V_R$, a szerokość obszaru ładunku przestrzennego zwiększa się:

$$W_R = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_{bi} + V_R)}{eN_d}} \quad (2.9)$$

Tak, na przykład, dla bariery Schottky'ego Au-GaAs o $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, w stanie równowagi termodynamicznej szerokość obszaru ładunku przestrzennego $W \sim 0.3 \mu\text{m}$ i rozszerza się do $W_R \sim 0.9 \mu\text{m}$ przy przyłożeniu $V_R = 5\text{V}$.

Półprzewodnikowy obszar ładunku przestrzennego można traktować jako warstwę izolatora o zmiennej grubości, która mieści się w przedziale od $0.1 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$ [16]. Ze zmianą napięcia polaryzacji V_R od 1-100V, w obszarze tym powstaje silne pole elektryczne F_m , zwykle rzędu wielkości 10^4 - $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Z równania Poissona dla złącza asymetrycznego przedstawionego na rys. 2.1. można otrzymać:

$$|F_m| = \frac{eN_d W_R}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.10)$$

Na podstawie powyższych równań można zauważyć dwie zasadnicze różnice pomiędzy obszarem ładunku przestrzennego a izolatorem. Po pierwsze, szerokość obszaru można z łatwością zmieniać przykładając zewnętrzne napięcie elektryczne zgodnie z (2.8, 2.9). Właściwość zmiany szerokości obszaru ładunku przestrzennego na skutek przyłożenia napięcia zewnętrznego jest podstawą wszystkich form spektroskopii pojemnościowej. Po drugie, silne przestrzennie zmienne pole elektryczne istnieje w obszarze ładunku przestrzennego nawet przy zerowym napięciu. Zaletą istnienia pola elektrycznego jest to, że można je wykorzystać do badania wewnętrznej symetrii funkcji falowej zlokalizowanego defektu.

Teraz warto przedstawić bardzo ważną właściwość obszaru ładunku przestrzennego, a mianowicie jego pojemność C . Z równania (2.9) widać, że zmiana koncentracji ładunku w obszarze ładunku przestrzennego powoduje odpowiednią zmianę jego szerokości, a stąd - i jego pojemności (te wielkości są powiązane między sobą w sposób przedstawiony niżej). Dlatego pojemność obszaru ładunku przestrzennego jest bezpośrednią miarą całkowitego ładunku w nim zawartego. Później będzie pokazane, że jeżeli koncentracja swobodnych nośników ładunku, wychwyconych na głębokie poziomy, zmienia się pod wpływem procesów *emisji* bądź *wychwyty* nośników, to tę zmianę można zaobserwować przez odpowiednią zmianę pojemności złącza przy ustalonej wartości napięcia zewnętrznego. Wszystkie formy spektroskopii pojemnościowej wykorzystują tę właściwość. Pojemność złącza jest związana z W_R w sposób analogiczny do pojemności płasko-równoległego kondensatora, dla którego:

$$C = \frac{SdQ}{dV}, \quad (2.11)$$

gdzie Q jest ładunkiem całkowitym na jednostkę powierzchni złącza i wynosi:

$$Q = eN_d W_R = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 e N_d (V_{bi} + V_R)}, \quad (2.12)$$

Wtedy można otrzymać następane równanie dla pojemności obszaru ładunku przestrzennego na jednostkę powierzchni złącza:

$$C = S \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_d}{2(V_{bi} + V_R)}} = S \frac{\epsilon\epsilon_0}{W_R}. \quad (2.13)$$

To równanie można również przedstawić w postaci:

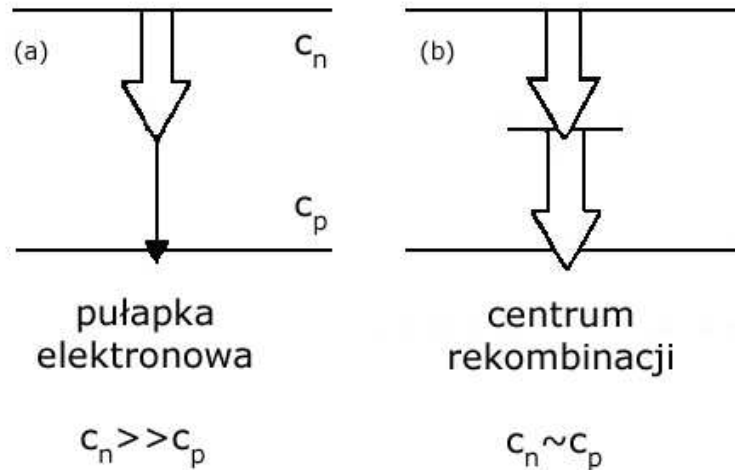
$$N_d = \frac{2}{S^2 e \epsilon\epsilon_0} \left[\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV_R} \right]^{-1} \quad (2.14)$$

Jeżeli koncentracja N_d jest stała w całym obszarze ładunku przestrzennego, to zależność $1/C^2$ od V_R jest linią prostą, której nachylenie określa N_d . Do tego jeszcze, jeżeli ekstrapolować tę zależność do punktu gdzie $1/C^2 = 0$, to można otrzymać wartość V_{bi} . W ten sposób, mierząc zależność pojemnościowo-napięciową ($C-V$) złącza można wyznaczyć wysokość bariery potencjału V_{bi} oraz koncentrację płytkich donorów N_d .

2.2. Głębokie stany defektowe: pułapki i centra rekombinacyjne.

Głębokie stany defektowe występujące w półprzewodnikach mogą być różnie nazywane, co czasami może dezorientować [19]. Do takich stanów można zaliczyć *pułapki nośników ładunku i centra rekombinacyjne*. Często powyższe rodzaje stanów głębokich są dobrze zdefiniowane, jednak może być i tak, że szczególnie stan głęboki może wystąpić w *obu* rolach: jako *centrum rekombinacji* i jako *pułapka*, w zależności od takich zmiennych jak domieszkowanie i temperatura. Te powyżej wymienione nazwy głębokich stanów defektowych można zdefiniować, po pierwsze, na podstawie *szybkości wychwyty* (capture rate) elektronów (dziur), c_n (c_p), nazywanej również współczynnikiem wychwyty, która określa ilość nośników wychwyconych przez pułapkę w jednostkowym czasie i w jednostce objętości (w sytuacji, gdy głęboki stan defektowy znajduje się w materiale neutralnym) oraz, po drugie, na podstawie *szybkości emisji termicznej* (emission rate) elektronów (dziur), e_n (e_p), określanej również współczynnikiem emisji lub emisyjnością, która oznacza ilość nośników wyemitowanych z pułapek w jednostkowym czasie i w jednostce objętości (w sytuacji, gdy defekt jest zlokalizowany w obszarze ładunku przestrzennego w złączu $p-n$ lub Schottky'ego).

Na początku rozpatrzmy sytuację głębokiego stanu defektowego w neutralnym materiale półprzewodnikowym. *Pułapką elektronową* nazywamy defekt, dla którego szybkość wychwyty elektronów c_n jest dużo większa niż szybkość wychwyty dziur c_p ; rys. 2.2 (a). Natomiast defekt występuje jako *centrum rekombinacji*, jeżeli szybkości wychwyty zarówno elektronów jak i dziur są bardzo duże; rys.2.2 (b).



Rys. 2.2. Definicja (a) pułapki elektronowej oraz (b) centrum rekombinacji za pomocą szybkości wychwyty c_n i c_p , które pokazane są strzałkami o różnej szerokości; według [19].

Z drugiej strony, *pułapka* bądź *centrum rekombinacji* charakteryzują się własnymi przekrojami czynnymi na wychwyty elektronów lub dziur (σ_n lub σ_p). *Przekrój czynny na wychwyty* σ jest miarą prawdopodobieństwa wychwyty swobodnych nośników przez głębokie centrum defektowe. Jest on związany z szybkością wychwyty nośników, z ich koncentracją i średnią prędkością termiczną w następujący sposób:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n \quad (2.15)$$

oraz

$$c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p, \quad (2.16)$$

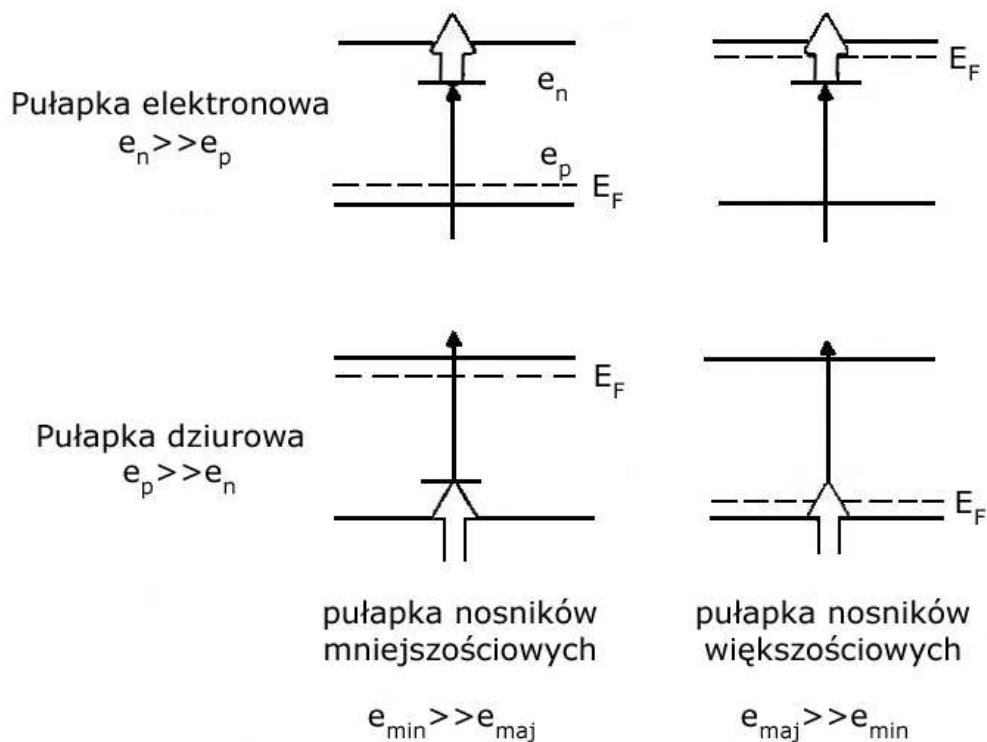
gdzie n (p) jest koncentracją elektronów (dziur) oraz $\langle v_n \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_n^*}}$ jest średnią prędkością termiczną elektronów, gdzie m_n^* jest masą efektywną elektronów. Analogicznie wyrażona jest średnia prędkość termiczna dziur $\langle v_p \rangle$.

Z równań (2.15) oraz (2.16) staje się jasne, że głęboki stan defektowy z określonym przekrojem czynnym σ_n (σ_p) może odgrywać rolę *centrum rekombinacyjnego* bądź *pułapki* tylko w zależności od koncentracji nośników.

Następnie rozpatrzmy sytuację, w której defekt znajduje się w obszarze ładunku przestrzennego złącza, gdzie n i p są, w zasadzie, równe zero. Właściwie wszystkie głębokie defekty w obszarze ładunku przestrzennego są pułapkami, ponieważ (przy założeniu zerowego prądu upływności) nie zachodzą tu procesy rekombinacji. Nieużyteczne w takiej sytuacji jest definiowanie defektu na podstawie szybkości wychwyty nośników, ponieważ te szybkości są

równe zero. Rozpatrujemy wówczas oraz definiujemy dwa rodzaje defektów na podstawie ich właściwości termoemisyjnych w obszarze ładunku przestrzennego, a mianowicie *pułapki nośników większościowych* oraz *mniejszościowych*; rys. 2.3.

Pułapkę nośników większościowych definiujemy jako defekt, dla którego szybkość emisji termicznej nośników większościowych e_{maj} jest o wiele większa od odpowiedniej szybkości emisji termicznej nośników mniejszościowych e_{min} . *Pułapka nośników mniejszościowych* ma przeciwną definicję, a mianowicie $e_{min} \gg e_{maj}$. Jak widać z rys. 2.3 taka definicja może doprowadzić do pewnego zamieszania, gdy mamy również do czynienia z pułapką elektronową z $e_n \gg e_p$ oraz z pułapką dziurową z $e_p \gg e_n$. Należy zauważyć, że pułapka elektronowa jest pułapką nośników większościowych w materiale typu *n* oraz pułapką nośników mniejszościowych w materiale typu *p* a na odwrót jest dla pułapki dziurowej.



Rys. 2.3. Definicja terminów „pułapka nośników mniejszościowych” i „pułapka nośników większościowych” (kolumny pionowe) oraz „pułapka elektronowa” i „pułapka dziurowa” (wiersze poziome). Strzałkami o różnej szerokości pokazane są szybkości emisji termicznej nośników: e_n oraz e_p ; według [19].

Szybkość emisji termicznej elektronów do pasma przewodnictwa wyraża się w sposób następujący:

$$e_n = (\sigma_n \langle v_n \rangle N_c / g) \exp[-(E_c - E_t / kT)], \quad (2.17)$$

natomiast szybkość emisji termicznej dziur do pasma walencyjnego:

$$e_p = (\sigma_p \langle v_p \rangle N_v / g) \exp[-(E_t - E_v / kT)], \quad (2.18)$$

gdzie:

$N_{c(v)}$ jest efektywną gęstością stanów w paśmie przewodnictwa (c) lub walencyjnym (v) i wyraża

się zależnością: $N_{c(v)} = \frac{2(2\pi m_{e(p)}^* kT)^{3/2}}{h^3}$, gdzie h jest stałą Plancka;

g – degeneracja poziomu pułapek;

$E_{c(v)}$ – energia dna pasma przewodnictwa lub wierzchołka pasma walencyjnego;

E_t – energia głębokiego poziomu.

Odwrotnością szybkości emisji termicznej jest stała czasowa emisji nośników z pułapek opisywana następującą zależnością:

$$\tau = \frac{1}{e_{n(p)}}, \quad (2.19)$$

gdzie τ - jest stałą czasową emisji (uwalniania) nośników z pułapek.

2.3. Podstawy niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (DLTS).

Metoda DLTS, która wykorzystuje techniki pomiarów pojemnościowych, służy do określenia podstawowych parametrów głębokich stanów elektronowych, takich jak energia jonizacji termicznej, przekrój czynny na wychwyt elektronu lub dziury, koncentracja pułapek. Williams [20] po raz pierwszy zaproponował określenie podstawowych parametrów głębokich poziomów przy wykorzystaniu pojemności nierównowagowej złącza półprzewodnikowego. Tę ideę później rozwinęli Sah i współpracownicy [21], aż w końcu legła ona u podstaw opracowanej przez D.V. Langa metody pomiarowej DLTS [22]. Metoda ta ma wysoką czułość, jest szybka i łatwa do analizy. Daje ona możliwość otrzymania widma wszystkich głębokich poziomów w kryształach w funkcji temperatury, które ma postać dodatnich lub ujemnych linii (ekstremów) pojemności (znak linii wskazuje, czy dany poziom stanowi pułapkę nośników większościowych, czy też mniejszościowych).

Zmiana rozkładu ładunku w obszarze ładunku przestrzennego złącza objawia się jako zmiana pojemności złącza. Żeby określić wpływ głębokich poziomów pułapkowych na pojemność złącza, rozpatrzmy obszar ładunku przestrzennego złącza Schottky'ego dla

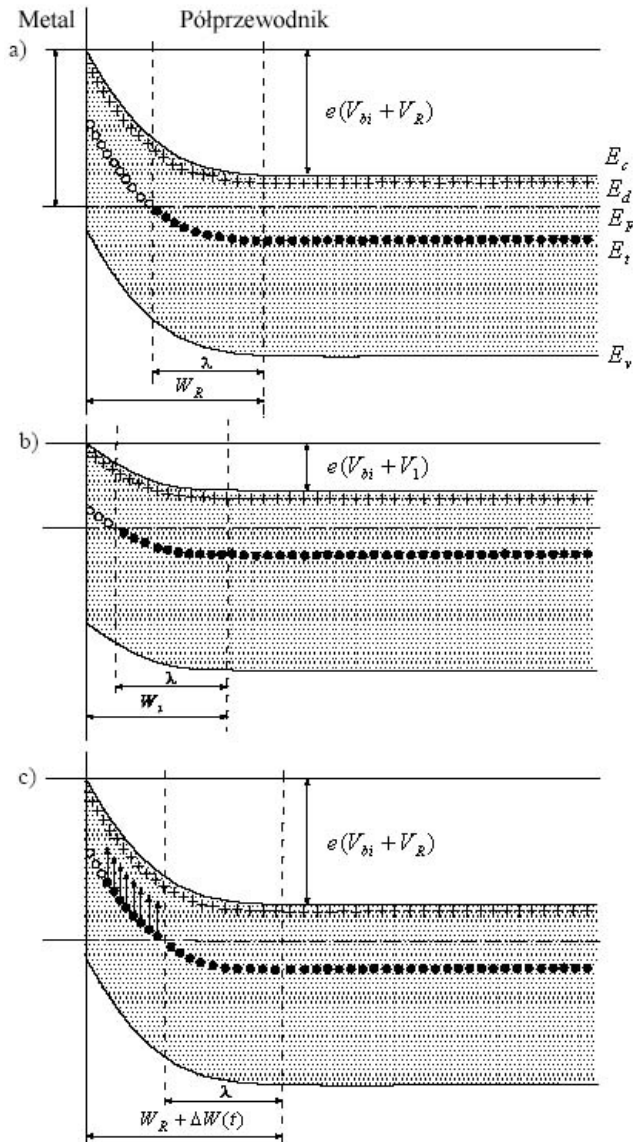
półprzewodnika typu n ; rys. 2.4. W obszarze ładunku przestrzennego graniczącym z neutralnym półprzewodnikiem typu n głęboki poziom pułpkowy o koncentracji N_t i energii E_t znajduje się energetycznie poniżej poziomu Fermiego (któremu na rys. 2.4 odpowiada energia E_F) i jest zawsze obsadzony, zwykle przez nośniki większościowe (w danym przypadku są to elektrony), nawet w warunkach wysokich temperatur. Zagięcie pasm przewodnictwa oraz walencyjnego w obszarze ładunku przestrzennego złącza Schottky'ego powoduje, iż położenie energetyczne głębokiego poziomu pułpkowego w odniesieniu do poziomu Fermiego, jak również jego obsadzenie, zmienia się w funkcji odległości od płaszczyzny złącza. W części przylegającej bezpośrednio do powierzchni styku metal-półprzewodnik poziom pułpkowy znajduje się (w skali energetycznej) nad poziomem Fermiego, a oznacza to, że nie może on być obsadzony przez elektrony. To znaczy, iż w półprzewodniku typu n w tym obszarze głęboki poziom donorowy w stanie równowagi termodynamicznej powinien być zjonizowany dodatnio (analogiczna sytuacja jest dla półprzewodnika typu p , w którym głęboki poziom akceptorowy jest zjonizowany ujemnie w obszarze ładunku przestrzennego złącza).

W wyniku szybkich zmian napięcia polaryzacji model pasmowy złącza Schottky'ego zmienia się, jak pokazano na rys. 2.4. Na początku przyłożone jest do złącza napięcie w kierunku zaporowym o wartości V_R ; rys. 2.4 (a). Szerokość obszaru ładunku przestrzennego dla złącza spolaryzowanego zaporowo oznaczono na rys. 2.4 (a) symbolem W_R . Jeżeli zmniejszyć napięcie zaporowe V_R do wartości V_I to szerokość obszaru ładunku przestrzennego zmienia się do zredukowanej wartości W_I ; rys. 2.4 (b). Badany poziom E_t w pewnym obszarze ładunku przestrzennego znajdzie się poniżej poziomu Fermiego, wskutek czego zapełni się elektronami z pasma przewodnictwa. Przy ponownym spolaryzowaniu złącza w kierunku zaporowym napięciem V_R ; rys. 2.4 (c), szerokość obszaru ładunku przestrzennego zwiększa się do wartości nierównowagowej $W_R + \Delta W(t)$, co powoduje skokowe obniżenie się pojemności złącza do wartości minimalnej; rys. 2.5. To również spowoduje termiczną emisję elektronów, które dążą do równowagi termodynamicznej, z głębokiego poziomu pułpkowego do macierzystego pasma. Proces emisji zachodzi z pewną charakterystyczną szybkością, która zależy od temperatury oraz położenia energetycznego głębokiej pułpki. W czasie emisji nośników większościowych ładunek obszaru ładunku przestrzennego zwiększa się, co prowadzi do zmniejszenia szerokości obszaru ładunku przestrzennego od wartości $W_R + \Delta W(t)$ do W_R , a to prowadzi do wzrostu pojemności złącza; rys. 2.5.

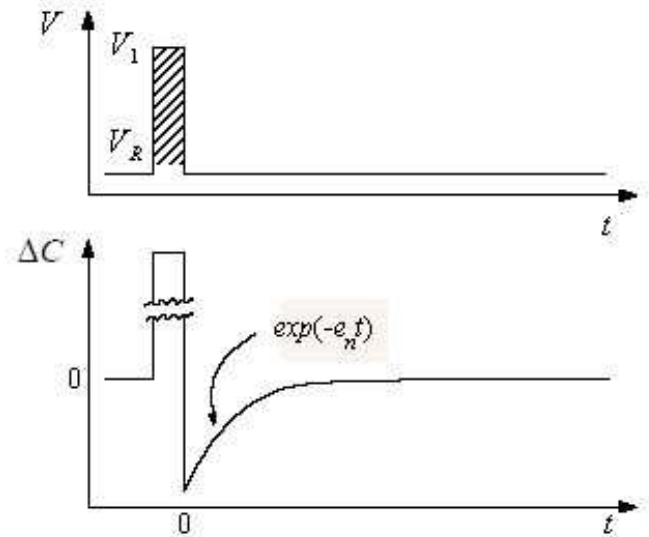
W przybliżeniu, niestacjonarną zmianę pojemności ΔC złącza Schottky'ego z rys. 2.5, wskutek zmiany obsadzenia poziomu E_t , można opisać zależnością wykładniczą [22]:

$$\Delta C(t) = \Delta C(0) \exp(-e_n t), \quad (2.20)$$

gdzie ΔC – niestacjonarna zmiana pojemności złącza Schottky'ego, $\Delta C(0)$ jest zmianą pojemności w chwili początkowej, zależną od amplitudy i czasu trwania impulsu zapełniającego.



Rys. 2.4. Schematyczne przedstawienie przeładowania głębokiego poziomu; według [23].

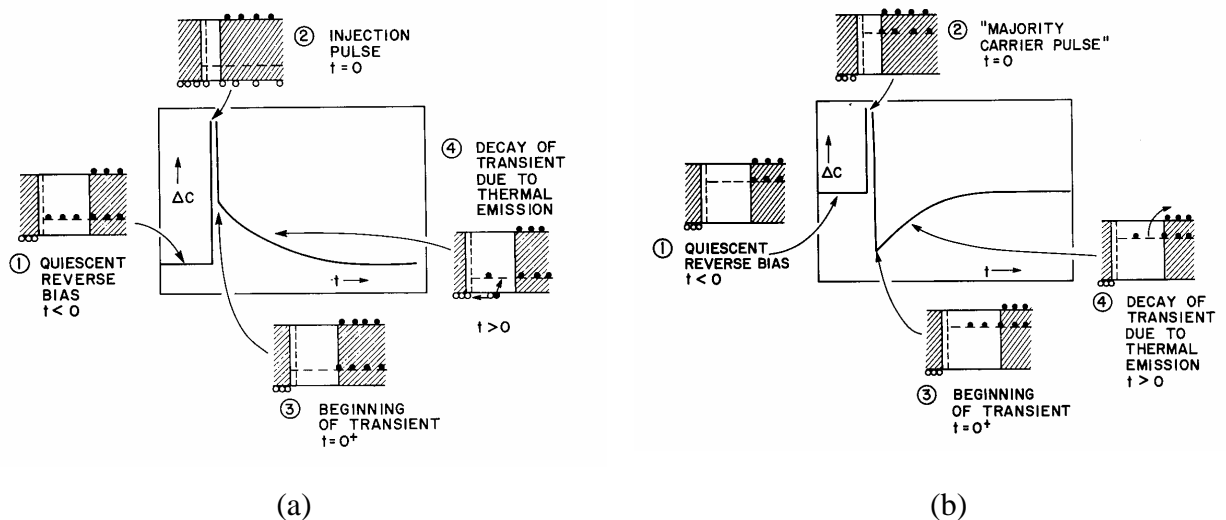


Rys. 2.5. Czasowe zmiany pojemności złącza dla pulpek większościowych, wskutek impulsowej zmiany napięcia polaryzacji; według [23].

Podobne zmiany pojemności zachodzą również w złączach $p-n$, jednak układ ten jest bardziej skomplikowany. W złączu $p-n$, przykładając napięcie w kierunku zaporowym bądź w kierunku przewodzenia prądu, można zwiększać lub zmniejszać obszar ładunku przestrzennego, i w ten sam sposób zmieniać zapełnianie głębokich pułapek nośnikami większościowymi oraz mniejszościowymi. W procesie emisji nośników większościowych do pasma macierzystego

odbywa się wzrost pojemności złącza, natomiast, jeżeli występuje proces emisji nośników mniejszościowych – pojemność złącza zmniejsza się. Poprzez przyłożenie napięcia polaryzacji, zmieniając jego wartość oraz znak, można również analizować rozkład przestrzenny rozpatrywanych defektów.

W układzie DLTS zmiana pojemności złącza $p-n$ jest realizowana poprzez przyłożenie sygnału impulsowego, który polaryzuje złącze w kierunku przewodzenia lub zmniejsza napięcie początkowe, polaryzujące złącze w kierunku zaporowym. Gdy impuls zapełniający polaryzuje złącze w kierunku przewodzenia (tzw. impuls wstrzykujący), rys. 2.6 (a), blisko złącza może wystąpić wychwyty nośników mniejszościowych na pułapki nośników mniejszościowych. Po przestaniu działania impulsu odbywa się emisja nośników mniejszościowych do macierzystego pasma. Nierównowagowa pojemność złącza związana z taką emisją jest dodatnia. W czasie trwania impulsu zapełniającego, nałożonego na napięcie polaryzujące złącze $p-n$ w kierunku zaporowym, w obszarze ładunku przestrzennego dominuje proces wychwyty nośników większościowych, a po jego ustaniu odbywa się ich emisja z głębokich centrów; rys. 2.6 (b). Tzn. stany pułapkowe, które zostały zapełnione w czasie trwania impulsu, znowu wracają do początkowego stanu zjonizowanego. Nierównowagowa pojemność złącza związana z emisją nośników większościowych jest ujemna.



Rys. 2.6. Schemat zmian pojemności podczas termicznej emisji nośników z pułapek w warunkach impulsu wstrzykującego w kierunku przewodzenia (a) oraz impulsu zapełniającego zmniejszającego napięcie polaryzacji w kierunku zaporowym (b); według [16].

Na podstawie wartości względnej zmiany pojemności niestacjonarnej przy całkowitym obsadzeniu pułapek za pomocą impulsu wstrzykującego (w przypadku pułapek nośników mniejszościowych) bądź impulsu redukującego napięcie polaryzujące złącze w kierunku

zaporowym (w przypadku pułapek nośników większościowych) można zdefiniować koncentrację głębokich pułapek, która wyraża się w następujący sposób:

$$\frac{N_t}{N_d} \cong \frac{2\Delta C(0)}{C}. \quad (2.21)$$

Przybliżoną naturę równania (2.21) pokazano w pracach [16, 19, 22, 24] a bardziej dokładne wyrażenia przedstawiono w pracach [16, 24]. Jednakże istnieje dość dużo przypadków, gdzie równanie (2.21) nie może być stosowane. Tak na przykład, stosowanie materiału cienkowarstwowego może doprowadzić do poważnych błędów przy określeniu koncentracji głębokich stanów defektowych, gdy głębokie stany występują jako pułapki nośników większościowych. W podrozdziale 2.6 będą rozpatrzone ograniczenia równania (2.21) oraz pokazana poprawka umożliwiająca otrzymanie prawdziwych wyników koncentracji głębokich pułapek za pomocą DLTS.

2.4. Koncepcja „okna szybkości” w niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów.

Oryginalną metodę pomiarów szybkości emisji nośników ładunku oraz jej zależności od temperatury ze zmian pojemności nierównowagowej złącz półprzewodnikowych zaproponował D.V. Lang [22]. Metoda ta polega na możliwości ustanowienia „okna szybkości” emisji, przy którym aparatura pomiarowa rejestruje zmiany pojemności złącza tylko wtedy, gdy szybkość emisji nośników ładunku przyjmuje określone, zadane elektronicznie wybranym „oknem”, wartości. Z równań (2.17) i (2.18) wynika, że szybkość emisji jest zależna od temperatury, a to znaczy, że zmieniając temperaturę próbki w ustalonym „oknie szybkości” można obserwować emisję odpowiadającą różnym głębokim pułapkom.

Do wyboru „okna szybkości” w metodzie DLTS oryginalnie użyto układu z podwójnym integratorem typu „box-car”, który mierzy różnicę pojemności ΔC w dwóch punktach czasowych: t_1 oraz t_2 , jak pokazano na rys. 2.7. Zgodnie z równaniami (2.17) i (2.18) szybkość emisji jest bardzo mała dla niskich temperatur i staje się znacznie większa ze wzrostem temperatury. Związana z nią wielkość ΔC obszaru ładunku przestrzennego po wyłączeniu impulsu zapełniającego jest minimalna dla skrajnie niskich oraz wysokich temperatur. Jak widać z rys. 2.7, dla tych temperatur szybkość emisji nośników „nie mieści się” w ustalonym „oknie” z dobranymi czasami t_1 i t_2 . Z rys. 2.7 również widać, że wielkość $C(t_1) - C(t_2)$ przechodzi przez maksimum, kiedy τ , odwrotność szybkości emisji, staje się mniej więcej równa czasowi separacji bramek: $t_2 - t_1$. W taki sposób wielkości t_1 i t_2 określają „okno szybkości” emisji przy

temperaturowym skanowaniu sygnału DLTS. Zależność pomiędzy τ_{\max} (wartość τ dla maksimum $C(t_1) - C(t_2)$) przy pewnej wartości temperatury dla danej pułapki oraz czasami pomiarów t_1 i t_2 otrzymuje się zakładając, że czas pomiaru pojemności za pomocą integratora „box-car” jest znacznie mniejszy od czasów t_1 i t_2 . Sygnał DLTS, $S_{DLTS}(T)$ (prawa część rys. 2.7) można zapisać w postaci:

$$S_{DLTS}(T) = [C(t_1) - C(t_2)] / \Delta C(0). \quad (2.22)$$

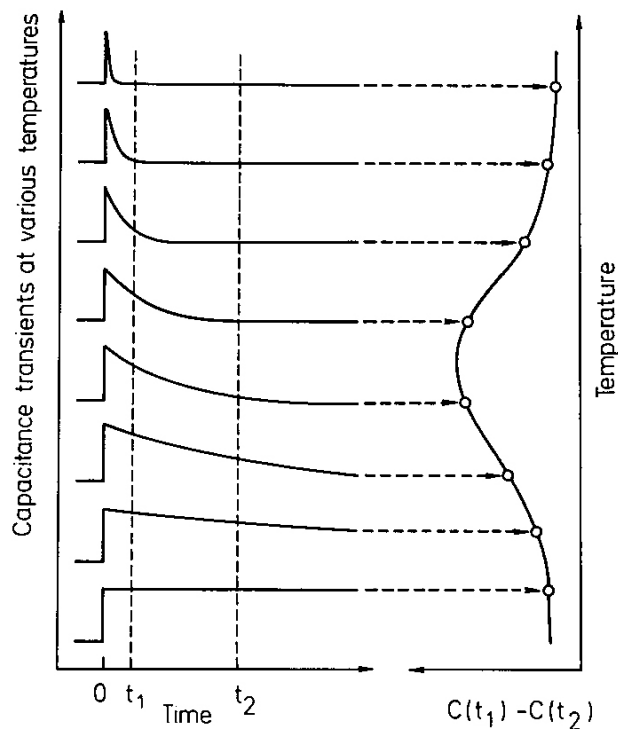
Wtedy dla eksponencjalnej relaksacji pojemności mamy:

$$S_{DLTS}(T) = [\exp(-t_1 / \tau)] - [\exp(-t_2 / \tau)], \quad (2.23)$$

байд inaczej można to równanie zapisać w postaci:

$$S_{DLTS}(T) = \exp(-t_1 / \tau) [1 - \exp(-\Delta t / \tau)], \quad (2.24)$$

gdzie $\Delta t = t_2 - t_1$.



Rys. 2.7. Ilustracja pracy podwójnego integratora typu „box-car”, określającego „okno szybkości”. Lewa część rysunku pokazuje zmianę pojemności przy różnych temperaturach, prawa część – odpowiedni sygnał DLTS na wyjściu podwójnego integratora, pokazującego różnicę pomiędzy wielkościami pojemności w czasach t_1 i t_2 jako funkcja temperatury; według [16].

Zależność między τ_{\max} oraz t_1 i t_2 łatwo określić różniczkując $S_{DLTS}(T)$ odnośnie τ i przyrównując wynik do zera. Wyrażenie wtedy ma postać:

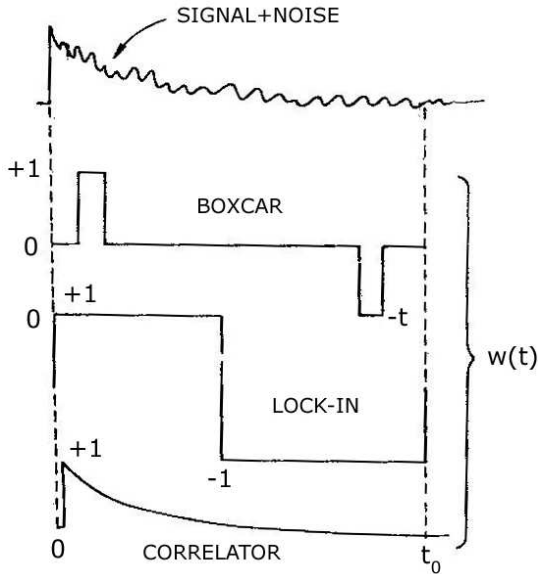
$$\tau_{\max} = (t_1 - t_2)[\ln(t_1/t_2)]^{-1}. \quad (2.25)$$

W ten sposób szybkość emisji, odpowiadająca maksimum linii pułapki, obserwowanej przy skanowaniu termicznym, jest pewną dokładną wielkością, która może być zastosowana razem z wartością temperatury położenia linii do konstrukcji wykresu energii aktywacji w skali półlogarytmicznej. To jest tzw. wykres Arrheniusa: zależność $\ln(e_{n(p)}/T^2)$ w funkcji $1000/T$. Czynniki T^2 bierze się z zależności temperaturowej iloczynu $\langle v_{n(p)} \rangle N_{c(v)}$ w równaniach (2.17) i (2.18). W maksimum sygnału można zmierzyć temperaturę i obliczyć τ_{\max} z równania (2.25), żeby otrzymać jeden punkt na wykresie Arrheniusa. Inne punkty mogą być otrzymane analogicznie stosując skanowanie temperaturowe z ustawieniem innych czasów pomiarów oraz odpowiednio innych wielkości τ_{\max} i położenia linii pułapki. Położenie głębokiej pułapki w przerwie wzbronionej półprzewodnika, czyli wartość podstawowego parametru - energii aktywacji - wyliczamy z nachylenia prostej Arrheniusa. Na podstawie wykresu Arrheniusa wyznacza się jeszcze jeden podstawowy parametr głębokiego poziomu, a mianowicie przekrój czynny na wychwyty nośników, z przecięcia prostej Arrheniusa z osią rzędną. W celu wyznaczenia obu parametrów stosuje się metodę regresji liniowej.

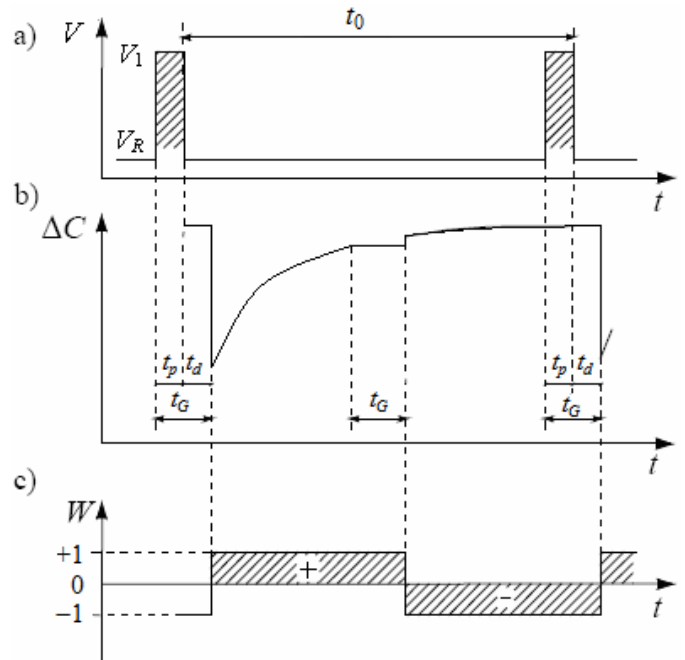
Zastosowanie „okna szybkości” jest procesem wykonującym filtrację sygnału niestacjonarnej zmiany pojemności w funkcji czasu [19]. Problem optymalnej filtracji polega na pytaniu, jakiego kształtu powinna być funkcja wagowa $w(t)$, przedstawiona niżej na rys. 2.8, żeby otrzymać najlepszy wynik pomiarowy o nieznannej amplitudzie i znanym kształcie sygnału w obecności szumu. Najlepszymu wynikowi będzie odpowiadać funkcja wagowa o tym samym kształcie sygnału, tylko bez szumu - zanikająca eksponenta; rys. 2.8 (c). Dla porównania na rys. 2.8 (a) i (b) pokazane są również inne kształty funkcji wagowej stosowane w metodzie z podwójnym integratorem typu „box-car” oraz w metodzie z przetwornikiem synchronizowanym „lock-in”. Ponieważ kształty funkcji wagowych stosowanych w tych metodach różnią się, stosunek wyjściowy sygnał/szum (S/N) będzie też różny. Obliczenia pokazują, że stosunek S/N po korelacji przedstawionej na rys. 2.8 (c) jest 2 razy lepszy niż w przetworniku synchronizowanym „lock-in”, a w integratorze „box-car” jest on gorszy niż w „lock-in”. [19]

Do otrzymania wyników eksperymentalnych w niniejszej pracy używano metody Lock-in DLTS. Zasada działania tej metody pokazana jest na rys. 2.9. Tutaj wykorzystywana jest funkcja wagowa w kształcie prostokątnym, którego okres jest regulowany przez ustawienie częstotliwości integratora typu „lock-in”. Gdy częstotliwość integratora jest porównywalna do

odwrotności stałej czasowej emisji nośników z pułapek τ , można zaobserwować linię sygnału DLTS.



Rys. 2.8. Porównawczy wykres sygnału wejściowego z eksperymentu spektroskopii niestacjonarnej z trzema różnymi funkcjami wagowymi; według [19].



Rys. 2.9. Zasada działania metody pomiarowej Lock-in DLTS: sekwencja napięć przykładanych do złącza – (a); mierzony przebieg zmian pojemności – (b); funkcja wagowa – (c); według [19].

W pomiarze DLTS złącze jest spolaryzowane zaporowo napięciem V_R . W stałych odstępach czasu t_0 (tzw. czas powtarzania) polaryzacja zaporowa złącza jest zmniejszana poprzez przyłożenie impulsu napięciowego V_1 ; rys.2.9 (a). Czas trwania impulsu napięciowego V_1 wynosi t_p . Długość tego czasu musi spełniać warunek:

$$t_p \leq 0.05t_0, \quad (2.26)$$

gdzie t_p jest czas trwania impulsu zapełniającego V_1 .

W celu uniknięcia sytuacji, w której duża zmiana pojemności złącza podczas impulsu zapełniającego może spowodować przeciążenie integratora, w metodzie Lock-in DLTS wprowadza się czas t_G (zwany „czasem martwym”), w którym „lock-in” jest odłączony od próbki (na rys. 2.9 (b) wycięcia na początku i w środku przebiegu nierównowagowej pojemności złącza), co pozwala wykluczać z pomiaru fazę zapełniania pułapek oraz początek fazy emisji

nośników. Jak widać z rys. 2.9 (b) czas martwy t_G jest równy: $t_p + t_d$, gdzie t_d jest czasem opóźnienia. Długość czasu opóźnienia t_d jest proporcjonalna do czasu powtarzania t_0 i wynosi:

$$t_d = 0.05t_0 \quad (2.27)$$

W opisywanej metodzie sygnał DLTS, S_{DLTS} , otrzymywany jest dzięki skorelowaniu niestacjonarnego sygnału zmian pojemności złącza w funkcji czasu $\Delta C(t)$ i funkcji wagowej $w(t)$ z impulsowym sygnałem odniesienia (impulsem zapełniającym). Sygnał DLTS można opisać równaniem:

$$S_{DLTS} = \frac{1}{t_0} \int_{t_d}^{t_0+t_d} \Delta C(t)w(t)dt, \quad (2.28)$$

gdzie $w(t)$ - funkcja wagowa, jest przedstawiona na rys. 2.9 (c) i wyraża się:

$$w(t) = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{dla } t_d < t \leq \frac{1}{2}(t_d + t_0) \\ -1 & \text{dla } \frac{1}{2}(t_d + t_0) < t \leq t_d + t_0 \end{array} \right\}. \quad (2.29)$$

Szybkość emisji nośników ładunku w temperaturze odpowiadającej ekstremum sygnału DLTS wyraża się zależnością:

$$e_{n(p)} = \tau^{-1} = Bf, \quad (2.30)$$

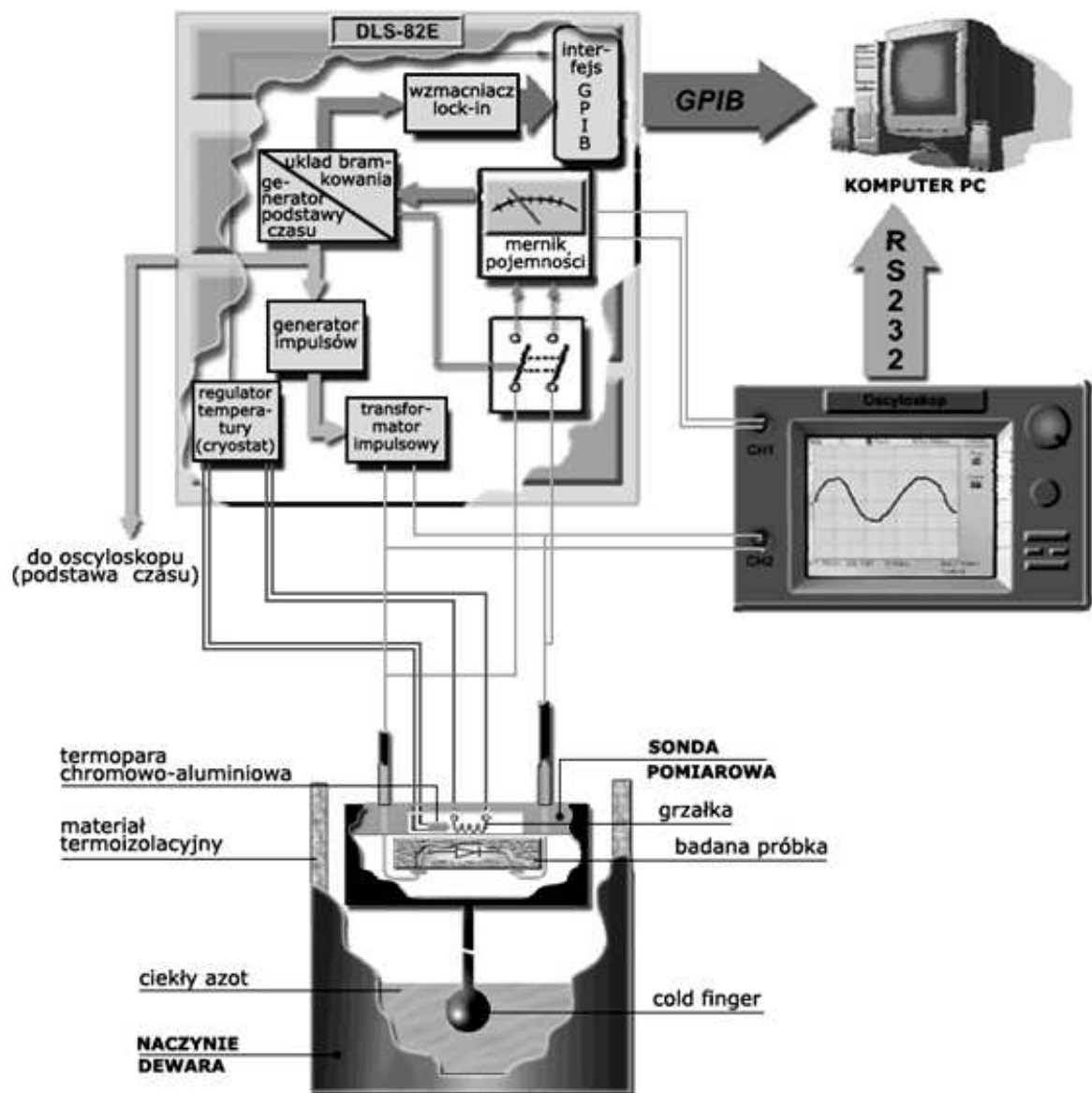
w której: $f = 1/t_0$ jest częstotliwość powtarzania impulsów zapełniających, B - stała zależna od przesunięcia fazowego pomiędzy niestacjonarnym sygnałem pojemnościowym a sygnałem impulsu zapełniającego. W przypadku stosowanego w niniejszej pracy spektrometru SemiTRAP DLS-82E stała B równa jest 2.17.

2.5. Opis układu pomiarowego DLTS.

Do badania głębokich centrów defektowych stosowano układ pomiarowy DLTS, zbudowany z czterech głównych bloków funkcjonalnych:

1. Spektrometr DLTS typu DLS-82E
2. Komputerowy układ wizualizacji i obliczeń
3. Układ kriogeniczny
4. Oscyloskop analogowy

Kompletny układ pomiarowy ilustruje rys. 2.10.



Rys. 2.10. Schemat układu pomiarowego DLTS.

Spektrometr DLS-82E węgierskiej firmy SemiTrap jest urządzeniem analogowo-cyfrowym, w którym wykorzystano bardziej zaawansowany integrator typu „lock-in”, pozwalający uzyskać większą czułość pojemnościową układu niż w przypadku integratora typu „box-car”. Zaletą metody lock-in jest to, że zmiany pojemności mierzone są za pomocą miernika pojemności (pracującego na częstotliwości 1MHz) z wykorzystaniem wzmacniacza lock-in, co umożliwi pomiar sygnału DLTS nawet przy małym stosunku S/N. Spektrometr pozwala na realizację różnych wariantów pomiarowych: pomiary $C-V$ oraz $I-V$, zmiany pojemności złącza w funkcji temperatury od 77K do 400K oraz częstotliwości powtarzania, a także pomiar profilu koncentracji pułapek oraz pomiar wpływu pola elektrycznego. Spektrometr wyposażony jest w

generator podawania impulsów zapewniających V_1 i V_2 o amplitudach od -20V do + 20V, czasach trwania od 100 ns do 50 ms i częstotliwościach powtarzania od 0.25 Hz do 2500 Hz.

Spektrometr jest połączony z komputerem za pomocą interfejsu GPIB. Dzięki temu możliwe jest przekazanie parametrów pomiaru oraz wyników pomiaru ze spektrometru do komputera. Odpowiednie oprogramowanie do spektrometru DLS-82E pozwala przeprowadzić analizę komputerową uzyskanych wyników pomiarowych w zależności od wariantów pomiarowych. Za pomocą komputerowej obróbki i interpretacji danych pomiarowych można w sposób bezpośredni otrzymać informację na temat badanych głębokich pułapek nośników ładunku oraz ułatwić ich identyfikację.

Układ kriogeniczny spektrometru zawiera naczynie Dewara zastosowane do użycia w nim ciekłego azotu (od 77 K do 450 K), w którym zanurzona jest głowica pomiarowa wraz z badaną próbką.

Oscyloskop analogowy jest zastosowany do pokazywania procesu pomiarowego oraz kontroli ustawienia czasu trwania oraz częstotliwości powtarzania impulsów zapewniających.

2.6. Efekt krawędziowy.

W tym podrozdziale będą omówione ograniczenia dotyczące równania (2.21) oraz na podstawie [25] pokazana poprawka do wzoru na koncentrację głębokich pułapek.

Rozpatrujemy obszar ładunku przestrzennego złącza Schottky'ego; rys. 2.11.

Podwójne całkowanie równania Poissona w obszarze ładunku przestrzennego prowadzi do:

$$V_R + V_{bi} = \int_0^{W_R - \lambda} N_t(x) \cdot x dx + \int_0^{W_R} N_d(x) \cdot x dx, \quad (2.31)$$

gdzie:

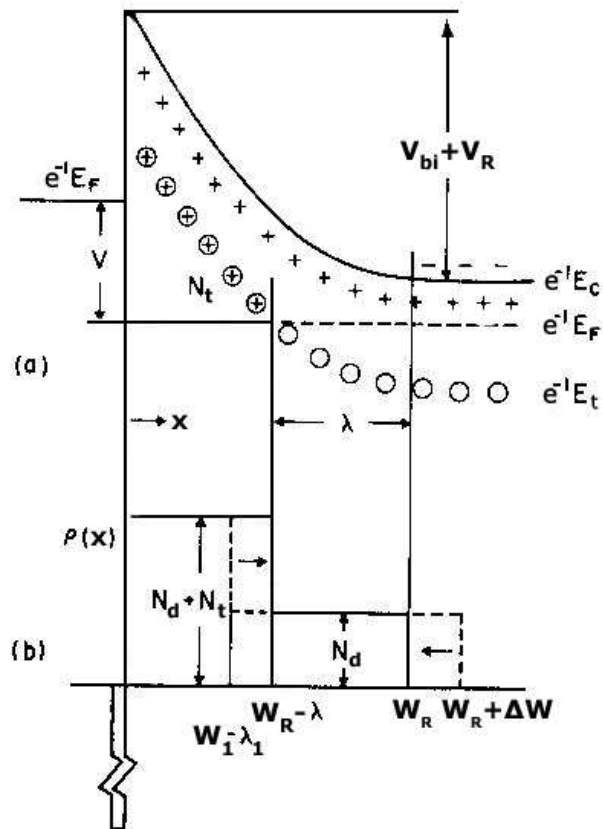
$$\lambda = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_o(E_F - E_t)}{e^2 N_d} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

jest przykrawędziową częścią obszaru ładunku przestrzennego w warunkach polaryzacji zaporowej, w którym poziom głębokich pułapek znajduje się poniżej poziomu Fermiego i nie są one zjonizowane.

Natychmiast po zakończeniu impulsu zapewniającego, zmniejszającego napięcie zaporowe V_R , głębokie pułapki w obszarze $W_1 - \lambda_1 \leq x \leq W_R - \lambda$ są wypełnione przez elektrony i mamy wtedy:

$$V_R + V_{bi} = \int_0^{W_1 - \lambda_1} N_t(x) \cdot x dx + \int_0^{W_R + \Delta W} N_d(x) \cdot x dx, \quad (2.33)$$

gdzie $W_R + \Delta W$ oznacza wartość nierównowagową szerokości obszaru ładunku przestrzennego natychmiast po przyłożonym impulsie. $W_1 - \lambda_1$ odpowiada wielkości $W_R - \lambda$ w czasie działania impulsu zapełniającego.



Rys. 2.11. (a) Schematyczna struktura pasmowa bariery Schottky'ego z głębokimi centrami donorowymi w warunkach napięcia zaporowego. (b) Odpowiedni rozkład ładunku przestrzennego jest pokazany linią ciągłą. Linia przerywana - rozkład ładunku natychmiast po zakończeniu impulsu zapełniającego, który wraca z czasem do rozkładu pokazanego linią ciągłą; według [25].

Rozkład ładunku opisany równaniem (2.33) wraca z czasem do opisanego przestawionym wcześniej równaniem (2.31), jak pokazano na rys 2.11. Z porównania (2.33) z (2.31) otrzymujemy:

$$\int_{W_R}^{W_R+\Delta W} N_d(x) \cdot x dx = \int_{W_1-\lambda_1}^{W_R-\lambda} N_t(x) \cdot x dx \quad (2.34)$$

W większości przypadków zmiana pojemności $\Delta C(0)$ jest mała w porównaniu z pojemnością C (przedstawioną wcześniej za pomocą równania (2.13)) oraz N_d jest wolno zmienną funkcją w obszarze $W_R \leq x \leq W_R + \Delta W$. Ponadto, jeżeli przyjąć, że N_t jest również wolno zmienną funkcją w obszarze $W_1 - \lambda_1 \leq x \leq W_R - \lambda$, to można otrzymać z (2.13) i (2.34) równanie dla koncentracji głębokich pułapek:

$$\frac{N_t(W_m - \lambda_m)}{N_d(W_R)} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\lambda}{W_R}\right)^2 - \left(\frac{W_1 - \lambda_1}{W_R}\right)^2} \cdot \frac{2\Delta C(0)}{C}, \quad (2.35)$$

gdzie:

$$W_m - \lambda_m = \frac{1}{2} [(W_R - \lambda) + (W_1 - \lambda_1)]. \quad (2.36)$$

Równanie (2.35) sprowadza się do znanego równania (2.21) przy spełnieniu następujących warunków: $\lambda/W_R \ll 1$ oraz $(W_1 - \lambda_1)/W_R \ll 1$. Przybliżone równanie (2.21), podane w oryginalnej pracy Langa [22], stosowane jest bardzo często. Jednak jest oczywiste, że jeżeli użyć równanie (2.21) zamiast (2.35) w przypadku, kiedy warunek $\lambda/W_R \ll 1$ nie jest spełniony, otrzymana wartość N_t jest zaniżona i różni się od prawdziwej wartości o czynnik: $(1 - \lambda/W_R)^2 - (W_1/W_R - \lambda_1/W_R)^2$. Różnica pomiędzy (2.21) i (2.35) wynika z faktu, że obszarem odpowiedzialnym za zmianę pojemności związaną z jonizacją głębokich pułapek jest nie cały obszar ładunku przestrzennego lecz obszar $0 \leq x \leq W_R - \lambda$, tzn. szerokość obszaru ładunku przestrzennego minus λ . Efekt ten nazywany jest też w literaturze jako **efekt λ** .

Trzeba również zwrócić uwagę na to, że dla pułapek mniejszościowych obszarem efektywnym jest prawie cały obszar ładunku przestrzennego, ponieważ kwazi-poziom Fermiego dla nośników mniejszościowych różni się od tego poziomu dla nośników większościowych w obszarze ładunku przestrzennego. Dlatego, w tym przypadku, nie ma potrzeby uwzględnianie efektu λ .

3. Wpływ pola elektrycznego na emisję termiczną nośników ładunku z głębokich centrów.

Głębokie centra defektowe odgrywają zasadniczą rolę w elektronowych właściwościach materiałów półprzewodnikowych i dlatego są przedmiotem intensywnych badań [26, 27]. Właśnie głębokie centra zwykle określają czas życia nośników nierównowagowych, działając jako centra rekombinacji niepromienistej oraz jonizacji termicznej. Jedną z tradycyjnych metod badania głębokich poziomów energetycznych defektów i domieszek jest badanie wpływu pola elektrycznego na procesy jonizacji termicznej oraz wychwyty nośników. W szczególności, badanie jonizacji bądź wychwyty nośników w silnym polu elektrycznym okazuje się faktycznie jedyną metodą, która pozwala znaleźć parametry przejść wielofononowych. Jedną z najczęściej używanych technik pomiarowych jest niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS) i jej różne modyfikacje (w niniejszej pracy używano metody DDLTS).

3.1. Metoda DDLTS (Double correlation Deep Level Transient Spectroscopy).

Zakres głębokości obszaru ładunku przestrzennego, badanego za pomocą metody DLTS, zależy od przyłożonego napięcia zaporowego oraz impulsu zapełniającego, które dają możliwość ustalenia odpowiednio maksymalnej i minimalnej wartości głębokości. Rejestrując zmiany pojemności DLTS przy różnych warunkach napięciowych, a następnie odejmując je od siebie (ten proces będzie opisywany niżej), możliwe jest obserwowanie defektów, które leżą wyłącznie w ograniczonym obszarze. Metoda ta jest zwykle wykorzystywana do pomiarów profilu koncentracji defektów w głąb obszaru ładunku przestrzennego. Została ona opracowana przez H. Lefèvre'a i M. Schulz'a [28] i nosi nazwę DDLTS (z języka angielskiego: Double correlation DLTS).

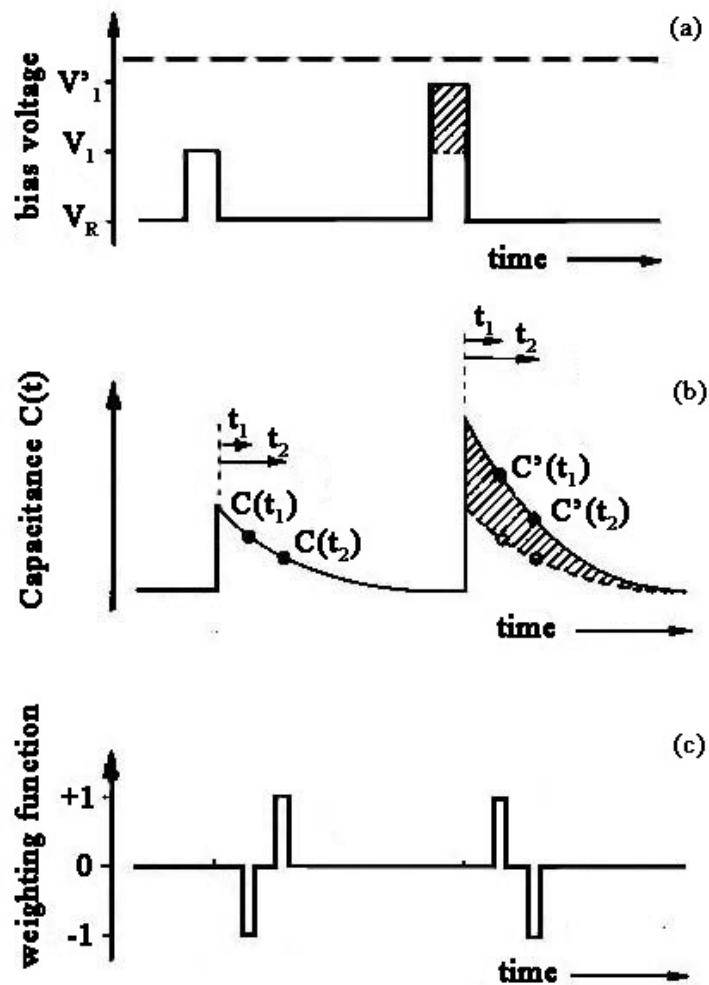
Jednak metoda DDLTS nie ogranicza się tylko do pomiarów profilu koncentracji defektów w głąb. Na rys. 2.1 (b) pokazano, że pole elektryczne F w obszarze ładunku przestrzennego zmienia się liniowo ze zmianą głębokości i opisane jest równaniem [16]:

$$F(x) = \frac{eN_d(W_R - x)}{\epsilon\epsilon_o}, \quad (3.1)$$

Defekty na różnych głębokościach poniżej powierzchni złącza doznają wpływu od różnych wartości pola elektrycznego. Prowadząc pomiar tylko w ograniczonym przedziale głębokości obszaru ładunku przestrzennego można zaobserwować, jak zachowuje się defekt pod wpływem

pola elektrycznego, które istnieje w tym przedziale głębokości. Przykładając wypełniające impulsy napięciowe o różnych amplitudach istnieje możliwość zmieniania pola elektrycznego w obszarze ładunku przestrzennego od prawie zera do wartości maksymalnej.

Metoda DDLTS jest modyfikacją metody niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej z użyciem podobnej do zastosowanej w metodzie DLTS korelacji Langa [28]. Na rys. 3.1 przedstawiono zasadę działania metody pomiarowej DDLTS.

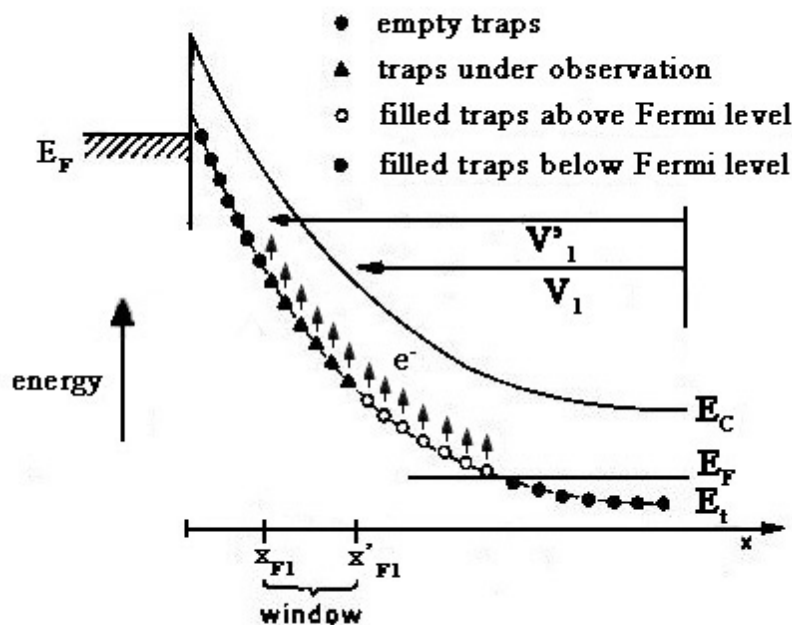


Rys. 3.1. Zasada działania metody pomiarowej DDLTS: sekwencja napięć przykładanych do złącza – (a); mierzony przebieg zmian pojemności – (b); funkcja wagowa typu „box-car” – (c); według [28].

Do wypełniania nośnikami głębokich poziomów w obszarze ładunku przestrzennego w metodzie DDLTS wykorzystuje się dwa impulsy wypełniające V_1 i V'_1 o różnych amplitudach; rys. 3.1 (a). Wartości pojemności $C'(t_1)$, $C(t_1)$ oraz $C'(t_2)$, $C(t_2)$, otrzymane po przyłożeniu dwóch impulsów wypełniających o różnych amplitudach, są poddane pierwszej korelacji tworząc różnice zmian

pojemności: $\Delta C(t_1) = C'(t_1) - C(t_1)$ oraz $\Delta C(t_2) = C'(t_2) - C(t_2)$ dla odpowiednich czasów opóźnienia po każdym impulsie; rys. 3.1 (b). Druga korelacja, podobna do opisywanej w metodzie DLTS (w rozdziale 2.4), tworzy różnicę: $\Delta C(t_1) - \Delta C(t_2) = [C'(t_1) - C(t_1)] - [C'(t_2) - C(t_2)]$, która reprezentuje sygnał DLTS będący różnicą pomiędzy wielkościami pojemności w czasach t_1 i t_2 w funkcji temperatury. Taką podwójną korelację można otrzymać używając układu z czterokanałowym integratorem typu „box-car” bądź podwójnym integratorem typu „lock-in”.

Szczególna właściwość metody podwójnej korelacji DLTS pokazana jest na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Schematyczna struktura pasmowa bariery Schottky'ego w warunkach napięć zaporowych V_1' i V_1 o różnych wartościach: ustalenie odpowiedniego „okna”, $x'_{F1} - x_{F1}$, w przedziale którego odbywa się emisja elektronów z odpowiednią szybkością.

Z rysunku 3.2 widać, jak przyłożone impulsy tworzą w obszarze ładunku przestrzennego „okno”: $x'_{F1} - x_{F1}$, w przedziale którego odbywa się emisja elektronów z odpowiednią szybkością. Ta metoda ma następujące zalety:

- 1) Wszystkie pułapki w „oknie” są zlokalizowane powyżej poziomu Fermiego E_F . Otrzymany zanik pojemności określony jest wyłącznie szybkością termicznej emisji elektronów.

2) Metoda pozwala określić, w jaki sposób emisja elektronów zależy od przyłożonego pola elektrycznego, które przyjmuje różne wartości na różnych głębokościach obszaru ładunku przestrzennego.

3) Podwójna korelacja stosowana w metodzie DDLTS prowadzi ponadto do zmniejszenia szumów pomiarowych.

3.2. Zależność szybkości emisji nośników ładunku z głębokich pułapek od pola elektrycznego.

W rozdziale 2.1 wspomniano, że pole elektryczne istniejące w obszarze ładunku przestrzennego diody Schottky'ego może być bardzo duże (rzędu $10^4 - 10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Jeżeli pułapka znajduje się w obszarze ładunku przestrzennego diody Schottky'ego, to będzie ona poddana wpływowi pola elektrycznego, które może deformować kształt jej studni potencjału (potencjał Coulombowski). Zniekształcenie studni potencjału może mieć wpływ na prawdopodobieństwo emisji nośników wychwyconych w studni. Stopień wynikającej z tego zależności szybkości emisji nośników od pola elektrycznego zależy, między innymi, od kształtu oraz wielkości studni potencjału.

Wpływ pola elektrycznego na emisję nośników może być rozpatrywany jako wynik jednego z trzech mechanizmów fizycznych:

1) **Efekt Poole'a-Frenkela**, w którym elektron przechodzi ponad barierą potencjału studni obniżoną pod wpływem pola elektrycznego.

2) **Mechanizm tunelowania z udziałem fononów**, w którym elektron absorbuje energię termiczną drgań sieci krystalicznej i tuneluje przez barierę potencjału.

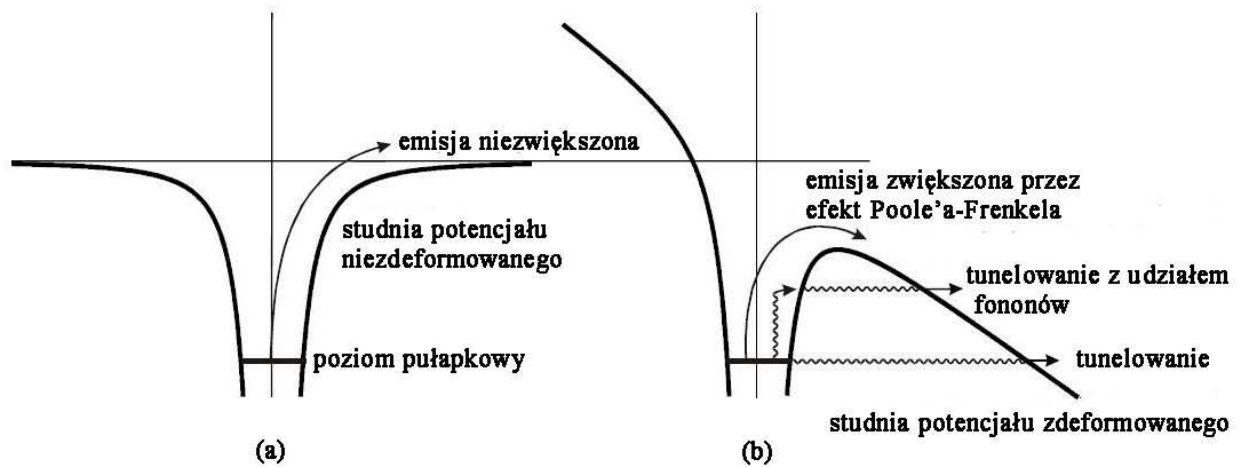
3) **Mechanizm czystego tunelowania**, który ma znaczenie tylko przy bardzo silnych polach elektrycznych - powyżej 10^7 V/cm .

W podrozdziałach 3.2.1 i 3.2.2 będą opisane pierwsze dwa mechanizmy zależności szybkości emisji od pola elektrycznego, które ujawniają się w zakresie praktycznie występujących pól elektrycznych, i będą również pokazane zasadnicze różnice między nimi.

3.2.1 Efekt Poole'a-Frenkela.

Najprostszym mechanizmem, zgodnie z którym szybkość emisji nośników ze studni potencjału zwiększa się, jest klasyczny efekt Poole'a-Frenkela. Kiedy zewnętrzne pole

elektryczne działa na wychwycony przez pułpkę elektron w studni potencjału, jest on poddany wpływowi obu pól (wewnętrznemu studni potencjału i zewnętrznemu). Jest to przyczyną zaburzenia kształtu studni potencjału w taki sposób, że jedna strona bariery Coulombowskiej podnosi się, a druga obniża się w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola elektrycznego; rys. 3.3.



Rys. 3.3. Deformacja Coulombowskiej studni potencjału pod wpływem pola elektrycznego. (a) studnia potencjału niezdeformowanego (pole elektryczne jest równe zero) i (b) studnia potencjału pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Trzy mechanizmy emisji elektronów są pokazane schematycznie.

Teoria tego efektu została przedstawiona przez Frenkela w 1938 r., który pokazał, że prawdopodobieństwo jonizacji rośnie proporcjonalnie do eksponenty z pierwiastka z natężenia pola elektrycznego [29]. Efekt Poole'a-Frenkela jest dominującym mechanizmem zwiększania polem elektrycznym prawdopodobieństwa jonizacji przyciągających centrów Coulombowskich, przy niezbyt dużych natężeniach pola elektrycznego, kiedy jonizacja zachodzi przez emisję nadbarierową, a tunelowanie nośników nie odgrywa żadnej roli. Obliczenia pokazują, że w polu elektrycznym bariera na emisję elektronu w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola elektrycznego jest zmniejszona o wielkość:

$$\Delta E(F) = \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon \epsilon_0}}. \quad (3.2)$$

W wyniku tego zmniejszenia bariery prawdopodobieństwo emisji pod wpływem pola elektrycznego zwiększa się i zależność szybkości emisji od pola opisana jest równaniem:

$$e_n(F) = e_n(0) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{kT}\right), \quad (3.3)$$

gdzie $e_n(0)$ jest szybkością emisji przy zerowym polu elektrycznym a parametr Poole'a-Frenkela β dla pojedynczej pułapki donorowej z jednowymiarowym potencjałem Coulombowskim wyraża się w sposób następujący:

$$\beta = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

Wyniki doświadczalne pokazują jednak często niezgodność z teorią Frenkela. W szczególności, eksperymenty pokazują, że nachylenie $\ln[e_n(F)/e_n(0)]$ w funkcji \sqrt{F} jest często mniejsze niż wynikające z wartości β opisanej równaniem (3.4) a przy małej wartości natężenia pola elektrycznego szybkość emisji praktycznie od pola nie zależy [30]. Te rozbieżności częściowo rozwiązuje teoria Hartkego [31] z 1968 r., w której autor rozważa emisję nośników w trójwymiarowej studni Coulombowskiej i otrzymuje następującą zależność:

$$e_n(F) = e_n(0) \left\{ \left(\frac{kT}{\beta\sqrt{F}} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT} - 1 \right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT} \right) \right] + \frac{1}{2} \right\}. \quad (3.5)$$

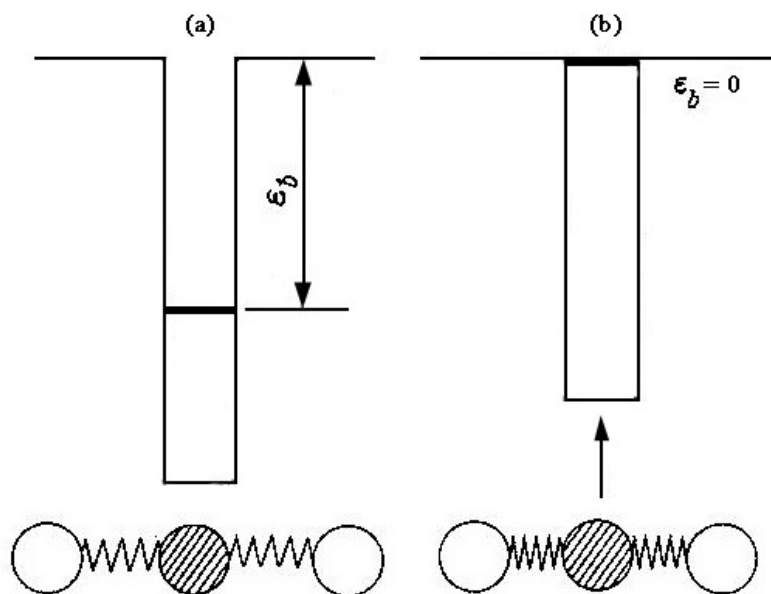
Charakterystyczną zależność szybkości emisji od pola elektrycznego $e_n(F)$ w przypadku jednowymiarowego efektu Poole'a-Frenkela dla studni Coulombowskiej, tzn., że $\log(e_n(F))$ jest proporcjonalne do \sqrt{F} , wykorzystuje się do rozróżnienia pomiędzy defektami donorowymi i akceptorowymi. Ta liniowa zależność jest oznaką tego, że emitowany ładunek pozostawia centrum defektowe o znaku przeciwnym. W materiale typu n będzie to oznaczać, że mamy do czynienia z defektem donorowym, natomiast w materiale typu p – z defektem akceptorowym [32].

Jasne jest, że efekt Poole'a-Frenkela może mieć miejsce w stosunkowo słabych polach elektrycznych, kiedy obniżenie bariery nie przekracza skali energii Coulombowskich w półprzewodnikach, tzn. przy natężeniach pola elektrycznego F mniejszych niż pole zdefiniowane równaniem: $\Delta E(F) = Z^2 Ry^*$, gdzie Z jest stanem ładunkowym centrum defektowego po emisji nośnika a $Ry^* = e^4 m^* / 2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 \hbar^2$ jest efektywną energią elektronu w potencjale Coulombowskim naładowanej domieszki (energia Rydberg'a) [33]. W silniejszych polach elektrycznych albo przy niskich temperaturach zaczynają grać rolę efekty tunelowania, gdyż przezroczystość bariery zwiększa się w wyniku obniżania jej wysokości i szerokości.

3.2.2 Mechanizm tunelowania z udziałem fononów.

Energia wiązania głębokich centrów defektowych jest znacznie większa od wielkości średniej energii fononów, i dlatego wystąpienie emisji termicznej możliwe jest tylko dzięki procesom wielofononowym. Ponieważ przejścia elektronowe odbywają się znacznie szybciej niż przejścia w układzie fononowym, dla opisu oddziaływania elektron-fonon można wykorzystać przybliżenie adiabatyczne [33].

Rozpatrujemy najprostszyp przypadk, kiedy głęboki defekt ma jeden stan związany. Położenie głębokiego poziomu określa potencjał wprowadzany przez ten defekt oraz istotnie zależy ono od odległości defektu do sąsiednich atomów. W ten sposób drgania defektu i sieci krystalicznej modulują położenie poziomu elektronowego tak, jak schematycznie pokazano na rys. 3.4.



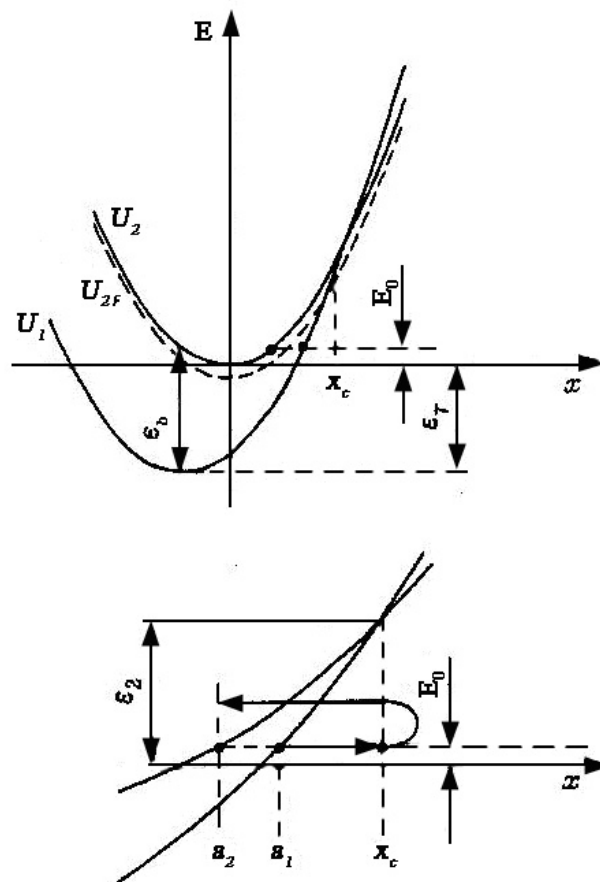
Rys. 3.4. Modulacja położenia głębokiego poziomu elektronowego podczas drgań defektu oraz sieci krystalicznej. **(a)** - elektron związany na defekcie, kiedy układ drgań defektu jest w stanie równowagi; **(b)** - układ drgań defektu jest wzbudzony, poziom elektronowy dochodzi do poziomu elektronu swobodnego.

W przypadku silnych drgań cieplnych poziom elektronowy w końcu może dojść do poziomu widma ciągłego (elektronu swobodnego), co prowadzi do jonizacji defektu [34]. Do rozważań ilościowych zwykle używa się modelu z jednym modem drgań, który opisuje drgania defektu poprzez zmianę jednej współrzędnej konfiguracyjnej x . To przybliżenie jest na ogół spełnione, ponieważ główną rolę przy jonizacji głębokich centrów defektowych, oraz wychwytu na nie,

odgrywa tzw. „oddychający” mod (ang.: „breathing mode”) drgań lokalnych. W ramach przybliżenia adiabaticznego przejścia elektronowe rozpatrywane są jako odbywające się przy ustalonej wartości współrzędnej konfiguracyjnej x . Drgania samego defektu są określone przez potencjał wytworzony przez otaczające atomy oraz uśrednione pole zlokalizowanego elektronu. Taki potencjał, uśredniony po ruchu elektronu, nazywa się potencjałem adiabaticznym i zawiera on energię elektronu przy ustalonej wartości współrzędnej x .

Na rys. 3.5 przedstawiono energię elektronu na defekcie w funkcji współrzędnej konfiguracyjnej x . Krzywa energii potencjalnej U_1 odpowiada przypadkowi, kiedy elektron jest związany na defekcie, a U_2 – przypadkowi defektu zjonizowanego oraz elektronu swobodnego o zerowej energii kinetycznej. Energia ε_T jest energią termicznej jonizacji defektu. Energia ε_b , która rozdziela oba potencjały jest energią wiązania elektronu na defekcie przy ustalonej wartości współrzędnej x :

$$U_1(x) = U_2(x) - \varepsilon_b(x) \quad (3.6)$$



Rys. 3.5. Diagram konfiguracyjny w przypadku niezbyt silnego sprzężenia elektron-fonon. Dolna część rysunku pokazuje powiększenie trajektorii tunelowania.

Położenia równowagi stanu podstawowego (elektron jest związany na defekcie) i stanu zjonizowanego defektu są przesunięte względem siebie w wyniku oddziaływania elektron-fonon.

Ograniczymy się tu do uproszczonego lecz szeroko stosowanego w teorii przejść wielofononowych modelu dwóch jednakowych, przesuniętych parabol, który po raz pierwszy został wprowadzony przez Huanga i Rhysa [35]. W ramach tego modelu mamy:

$$U_2(x) = \frac{M\omega^2 x^2}{2}, \quad (3.7)$$

$$U_1(x) = \frac{M\omega^2 (x - x_0)^2}{2} - \varepsilon_T, \quad (3.8)$$

gdzie M jest efektywną masą defektu (dla modu drgań „oddychających” jest to masa jonów otaczających defekt), ω – częstotliwość drgań modu podstawowego, x_0 – równowagowa wartość współrzędnej konfiguracyjnej w stanie podstawowym. $\varepsilon_b(x_0) = \varepsilon_{opt}$ – jest energią optycznej jonizacji defektu.

Rozpatrujemy na początku emisję termiczną nośników ładunku z głębokiego centrum defektowego w nieobecności pola elektrycznego. Dla ustalenia uwagi będziemy rozpatrywać elektrony, chociaż rozważany w dalszym ciągu model jest stosowany zarówno dla elektronów jak i dla dziur.

W przybliżeniu klasycznym (bez uwzględnienia tunelowania) prawdopodobieństwo emisji określa wyrażenie w postaci:

$$e_n \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_T + \varepsilon_2}{kT}\right), \quad (3.9)$$

gdzie $\varepsilon_2 = U_2(x_c)$, a x_c – jest punktem przecięcia obydwóch krzywych energii potencjalnych, w którym $\varepsilon_b = 0$; rys. 3.5. W ten sposób, $\varepsilon_T + \varepsilon_2$ - jest minimalną energią wzbudzenia, która jest niezbędną do oderwania się elektronu w klasycznym opisie ruchu defektu. W modelu Huanga i Rhysa, gdzie potencjały adiabatyczne $U_1(x)$ i $U_2(x)$ opisane są dwiema identycznymi parabolami, $\varepsilon_2 = (\varepsilon_T - \Delta\varepsilon)^2 / 4\Delta\varepsilon$, gdzie $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{opt} - \varepsilon_T$ - jest energią relaksacji (nazywaną też przesunięciem Francka - Condon), która charakteryzuje siłę sprzężenia elektron-fonon (tzn. im silniejsze jest to sprzężenie, tym większa jest wartość $\Delta\varepsilon$). W przypadku słabego sprzężenia ($\Delta\varepsilon \ll \varepsilon_T$), kiedy $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_T$, zależności (3.9) z energią aktywacji równą $\varepsilon_T + \varepsilon_2$ w rzeczywistości nie obserwuje się. Zmierzona energia aktywacji jest zwykle mniejsza niż $\varepsilon_T + \varepsilon_2$, ponieważ emisja elektronu odbywa się z energią aktywacji $\varepsilon_T + E$ (energia E jest liczona od minimum potencjału U_2 , $E < \varepsilon_2$) dzięki tunelowaniu defektu z konfiguracji, która odpowiada

stanowi podstawowemu do konfiguracji, która odpowiada defektowi zjonizowanemu; rys. 3.5. Ze wzrostem wartości energii E szerokość bariery tunelowej, która rozdziela potencjały U_1 i U_2 (przy $x < x_c$), zmniejsza się, a zatem prawdopodobieństwo tunelowania rośnie. Z drugiej strony, prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu o energii $\varepsilon_T + E$ zmniejsza się ze wzrostem E proporcjonalnie do $\exp(-E/kT)$. W ten sposób dla każdej temperatury istnieje energia optymalna $E = E_0$, przy której prawdopodobieństwo tunelowania jest maksymalne [36]; rys. 3.5.

W obszernej pracy [33] przedstawiono analizę procesu tunelowania z udziałem fononów w przybliżeniu półklasycznym. W tym przybliżeniu elektron ma dobrze określoną trajektorię nawet pod barierą potencjału, kiedy jego energia kinetyczna jest ujemna. Trajektorię tunelowania można podzielić na dwie części: 1) pod potencjałem U_1 od punktu a_1 do punktu x_c , gdzie potencjały adiabatyczne przecinają się; 2) pod potencjałem U_2 od x_c do a_2 ; rys. 3.5. Trajektoriom tym odpowiadają dwa czasy tunelowania τ_1 i τ_2 , które zdefiniowano następująco [33]:

$$\tau_i = \sqrt{\frac{M}{2}} \left| \int_{a_i}^{x_c} \frac{dx}{\sqrt{U_i(x) - E_0}} \right|, \quad i = 1, 2. \quad (3.10)$$

Całkowity czas tunelowania τ_t między punktami a_1 i a_2 można określić jako różnicę czasów τ_2 i τ_1 . Zależy on silnie od temperatury ze względu na zależność E_0 od temperatury [33]:

$$\tau_t = \tau_2 - \tau_1 = \frac{\hbar}{2kT}. \quad (3.11)$$

Ponieważ energia E_0 jest zwykle znacznie mniejsza od ε_T , czas τ_1 może być obliczony przy założeniu $E_0 = 0$ we wzorze (3.10) i nie zależy on wówczas od temperatury:

$$\tau_1 = \sqrt{\frac{M}{2}} \int_{a_1}^{x_c} \frac{dx}{\sqrt{U_1(x)}} \quad (3.12)$$

Podstawiając zależność (3.8) do (3.12) otrzymamy następujące wyrażenie:

$$\tau_1 = \frac{1}{2\omega} \ln \frac{\varepsilon_T}{\Delta\varepsilon}, \quad (3.13)$$

z którego widać, że τ_1 jest stałą czasową związaną z okresem lokalnych drgań własnych defektu.

Natomiast równanie (3.11) określa zależność temperaturową czasu tunelowania τ_2 .

Rozpatrzmy teraz wielofononową tunelową jonizację defektu w obecności zewnętrznego pola elektrycznego F . Jak pokazano wcześniej, pole elektryczne zmienia kształt studni potencjału elektronu związanego na defekcie; rys. 3.3 (b). Elektron ten może tunelować przez barierę potencjału poniżej jej wierzchołka przy ujemnej wartości energii kinetycznej $-\varepsilon_F$. Na

diagramie konfiguracyjnym zjonizowanemu defektowi odpowiada teraz potencjał adiabatyczny przesunięty w dół o energię $-\varepsilon_F$, $U_{2F} = U_2 - \varepsilon_F$, zaznaczony linią przerywaną na rys. 3.5. Trajektoria tunelowania do tego potencjału w przestrzeni konfiguracyjnej skraca się oraz wysokość bariery zmniejsza się.

Prawdopodobieństwo emisji termicznej elektronu o energii $-\varepsilon_F$ wyraża się zależnością [33]:

$$e_n(\varepsilon_F) = e_n(0) \exp(2\varepsilon_F \tau_2 / \hbar), \quad (3.14)$$

gdzie $e_n(0)$ – prawdopodobieństwo jonizacji w nieobecności pola elektrycznego. Zwiększenie prawdopodobieństwa emisji elektronu o energii $-\varepsilon_F$ o czynnik $\exp(2\varepsilon_F \tau_2 / \hbar)$ jest związane z obniżeniem wysokości bariery przy tunelowaniu defektu pod potencjałem adiabatycznym U_{2F} na poziomie energii drgań E_0 . Czynnik ten zwiększa się ze wzrostem ε_F , ale jednocześnie prawdopodobieństwo tunelowania elektronu przez barierę trójkątną, przedstawioną na rys. 3.3 (b), maleje ze wzrostem ε_F proporcjonalnie do $\exp[-(4\varepsilon_F^{2/3} \sqrt{2m_n^*}) / (3\hbar eF)]$ ze względu na wzrost szerokości trójkątnej bariery z obniżeniem energii, przy której następuje tunelowanie, tzn. zwiększeniem ε_F liczonej od wierzchołka trójkątnej bariery potencjału. W związku z tym, prawdopodobieństwo wielofononowej jonizacji tunelowej defektu w polu elektrycznym F będzie proporcjonalne do iloczynu obu powyższych prawdopodobieństw:

$$e_n(F, \varepsilon_F) \propto \exp\left(\frac{2\varepsilon_F \tau_2}{\hbar} - \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_F^{3/2} \sqrt{2m_n^*}}{\hbar eF}\right). \quad (3.15)$$

Zależność (3.15) osiąga wartość maksymalną dla energii $\varepsilon_F = \varepsilon_m$, którą znajdujemy przyrównując pierwszą pochodną wyrażenia pod eksponentą do zera (druga pochodna jest dla tej wartości ujemna):

$$\varepsilon_m = \frac{\tau_2^2 e^2 F^2}{2m_n^*}. \quad (3.16)$$

Znaleziona wartość optymalnej energii elektronowej ε_m , przy której następuje tunelowanie elektronu przez trójkątną barierę potencjału, odpowiada energii, przy której czas tunelowania elektronu w polu elektrycznym F jest równy czasowi τ_2 . Rzeczywiście, podstawiając $\varepsilon_F = \varepsilon_m$ we wzoru (3.16) do wyrażenia na czas tunelowania elektronu przez trójkątną barierę potencjału w polu elektrycznym F [33]:

$$\tau_F = \frac{\sqrt{2m_n^* \varepsilon_F}}{eF}, \quad (3.17)$$

otrzymamy $\tau_F = \tau_2$.

Podstawiając $\varepsilon_F = \varepsilon_m$ ze wzoru (3.16) do wyrażenia (3.15) otrzymujemy zależność prawdopodobieństwa wielofononowej jonizacji tunelowej w funkcji natężenia pola elektrycznego [30, 33]:

$$e_n(F) = e_n(0) \exp\left(\frac{\tau_2^3 e^2 F^2}{3m_n^* \hbar}\right) = e_n(0) \exp\left(\frac{F^2}{F_c^2}\right). \quad (3.18)$$

Szybkość emisji w polu elektrycznym zwiększa się jak $\exp(F^2 / F_c^2)$, gdzie $F_c^2 = (3m^* \hbar) / (\tau_2^3 e^2)$ - pole charakterystyczne, zdefiniowane czasem tunelowania τ_2 , a zatem, zależne od temperatury. Jak widać z (3.18) oraz (3.11), prawdopodobieństwo jonizacji rośnie eksponencjalnie z kwadratem natężenia pola elektrycznego, a ponadto silnie zależy od temperatury. Zwiększenie stosunku $e_n(F) / e_n(0)$ z obniżeniem temperatury wynika z faktu, że w niskich temperaturach optymalna dla tunelowania z udziałem fononów energia E_0 dąży do zera a czas tunelowania τ_2 wzrasta do nieskończoności dla $T = 0$. Tak więc, małe obniżenie potencjału adiabatycznego U_2 zjonizowanego defektu, wywołane polem elektrycznym, prowadzi do silnego zwiększenia prawdopodobieństwa emisji.

Tunelowanie jest zjawiskiem kwantowo-mechanicznym i ścisła teoria opisująca zjawisko tunelowania z udziałem fononów powinna być opracowana w podejściu kwantowo-mechanicznym. Teorię taką zaproponowali S. Makram-Ebeid i M. Lannoo w pracach [37, 38]. Używając rozległego aparatu fizyki kwantowej autorzy otrzymali wyrażenie na szybkość jonizacji tunelowej z udziałem fononów wprowadzając efekt oddziaływania pomiędzy elektronem i siecią krystaliczną do teorii perturbacji Oppenheimera. Teoria ta nie daje jednak prostych analitycznych wzorów na zależność szybkości emisji od pola elektrycznego, które można by było porównać z wynikami doświadczalnymi. Dlatego też w większości prac dostępnych w literaturze (np.: [39, 40, 41, 42]) stosuje się analizę wyników doświadczalnych przy użyciu przedstawionego obszernie powyżej półklasycznego modelu tunelowania z udziałem fononów zaproponowanego przez Karpusa i Perela [36] i rozwiniętego przez Ganicheva i współpracowników [30,33]. Również w niniejszej rozprawie zastosowano ten model a słuszność takiego wyboru potwierdzają wyniki eksperymentalne przedstawione w dalszej części rozprawy.

4. Wyniki doświadczalne dla defektów EL3 i EL5 w arsenku galu.

Arsenek galu (GaAs), wykorzystywany od wielu lat jako materiał do produkcji szerokiej gamy podzespołów w optoelektronice a także w technice wielkiej częstotliwości, jest nadal obiektem niesłabnącego zainteresowania eksperymentatorów. Doprowadziło to do znacznych osiągnięć w technologii otrzymywania czystych, wręcz prawie doskonałych monokryształów i struktur epitaksjalnych z GaAs. Jednakże technologia GaAs, w porównaniu z krzemową, jest bardziej skomplikowana.

Pracując z arsenkiem galu napotyka się na istotne problemy związane z obecnością domieszek technologicznych i defektów stechiometrycznych, a także niejednorodnością struktury krystalograficznej. Podstawowym warunkiem dalszego rozwoju bazy technologicznej do niezawodnej, powtarzalnej i wydajnej produkcji podzespołów i układów scalonych na bazie GaAs jest szybkie rozwiązanie tych problemów. Stąd zagadnienia doskonałości struktury oraz oddziaływania między defektami i domieszkami pojawiającymi się w procesie technologicznego przygotowania GaAs są w centrum zainteresowania fizyków i technologów [43].

Objętościowy arsenek galu zawiera dużą ilość głębokich centrów defektowych, których koncentracja przekracza 10^{13} cm^{-3} . Kilkadziesiąt różnych głębokich poziomów, powszechnie obserwowanych w kryształach GaAs po ich wzroście, zostało scharakteryzowane oraz skatalogowane około 30 lat temu [44, 45]. Przez lata głębokie pułapki były intensywnie badane pokazując, że większość z nich jest związana z defektami rodzimymi sieci krystalicznej, chociaż ich struktura atomowa nie zawsze została jednoznacznie wyjaśniona. Defekty w kryształach hodowanych z roztopu biorą swoje pochodzenie od niewielkich odchyłeń od stechiometrii w temperaturach wzrostu krystalicznego. Kryształy GaAs otrzymywane metodami zarówno Czochralskiego jak i Bridgmana należą do kryształów, które zazwyczaj wzrastają w warunkach nadmiaru arsenu. Wyniki dokładnych pomiarów parametrów sieci w GaAs otrzymanym metodą Czochralskiego pokazują, że głównym defektem odpowiedzialnym za niestechiometrię w kryształach z nadmiarem arsenu jest międzywęzłowy arsen [46]. Duże koncentracje izolowanych luk galowych są mało prawdopodobne, ponieważ są one łatwo podstawiane przez szybko przemieszczające się międzywęzłowe atomy As, tworząc zatem antypołożeniowe defekty As_{Ga} .

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod badania głębokich pułapek jest metoda DLTS. Pozwala ona scharakteryzować oraz skatalogować głębokie pułapki za pomocą ich przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów lub dziur oraz energii aktywacji emisji termicznej dla każdej z pułapek. Jednak informacje otrzymane tylko za pomocą standardowej metody

DLTS na ogół nie są wystarczające żeby rozwikłać mikroskopową naturę głębokiego defektu. Więcej informacji o atomowej strukturze defektu można uzyskać „rozszerzając” metodę DLTS przez zastosowanie zewnętrznego zaburzenia, przykładając, na przykład, silne pole elektryczne podczas pomiaru DLTS. W widmie DLTS wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji objawia się przesunięciem maksimum linii DLTS ku niższym temperaturom oraz zmniejszeniem energii aktywacji odpowiednich głębokich poziomów wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego. Zmianę natężenia pola elektrycznego realizuje się poprzez zastosowanie dwóch impulsów wypełniających o różnej amplitudzie, tzn. stosując metodę DDLTS.

Cztery głębokie pułapki nazwane EL2, EL3, EL5 oraz EL6, zgodnie z [44], należą do najczęściej obserwowanych za pomocą DLTS defektów w kryształach objętościowych GaAs typu *n*. Wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji termicznej z defektów EL2 i EL6 był badany techniką DLTS również w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie [47, 48]. W niniejszej pracy będą przedstawione wyniki badań defektów EL3 oraz EL5 jako najslabiej dotąd zbadanych defektów spośród czterech wymienionych powyżej. W tym rozdziale przedstawiona będzie szczegółowa analiza otrzymanych przy użyciu techniki DLTS z podwójną korelacją zależności szybkości emisji termicznej elektronów z głębokich poziomów energetycznych związanych z defektami EL3 oraz EL5 w kryształach GaAs typu *n* od natężenia pola elektrycznego.

4.1. Badane próbki i sposób pomiarów.

Badane próbki były uzyskane z domieszkowanego tellurem kryształu arsenku galu typu *n* (GaAs:Te), który był otrzymany metodą Czochralskiego. Do badania metodą DLTS centrów defektowych wykorzystano struktury z barierą Schottky’ego. Kontakty Schottky’ego wykonano przez naporowanie złota w postaci okręgów o średnicy 1 mm na cztery płaskorównoległe próbki, wycięte z kryształu, o czterech różnych powierzchniach krystalograficznych: (111)A (płaszczyzna zakończona atomami galu), (111)B (płaszczyzna zakończona atomami arsenu), (110) oraz (100). Na przeciwległych powierzchniach próbek wykonano uprzednio kontakty omowe przez wtopienie indu w temperaturze 350⁰C w próżni. Dla zestawu powyższych próbek wykonano pomiary prądu w funkcji napięcia (*I-V*). Z otrzymanych charakterystyk *I-V* wyznaczono, korzystając z zależności (2.7), wysokości barier V_{bi} , które mieszczą się w przedziale od 0.7 eV do 0.8 eV. Gęstość prądu wynosiła poniżej 10⁻⁴ A/cm² przy napięciu zaporowym poniżej 6.5 V. Na podstawie zmierzonych charakterystyk pojemnościowo-

napięciowych ($C-V$) obliczono wartości koncentracji płytkich donorów z zależności (2.14). W temperaturze pokojowej wynosiła ona około $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

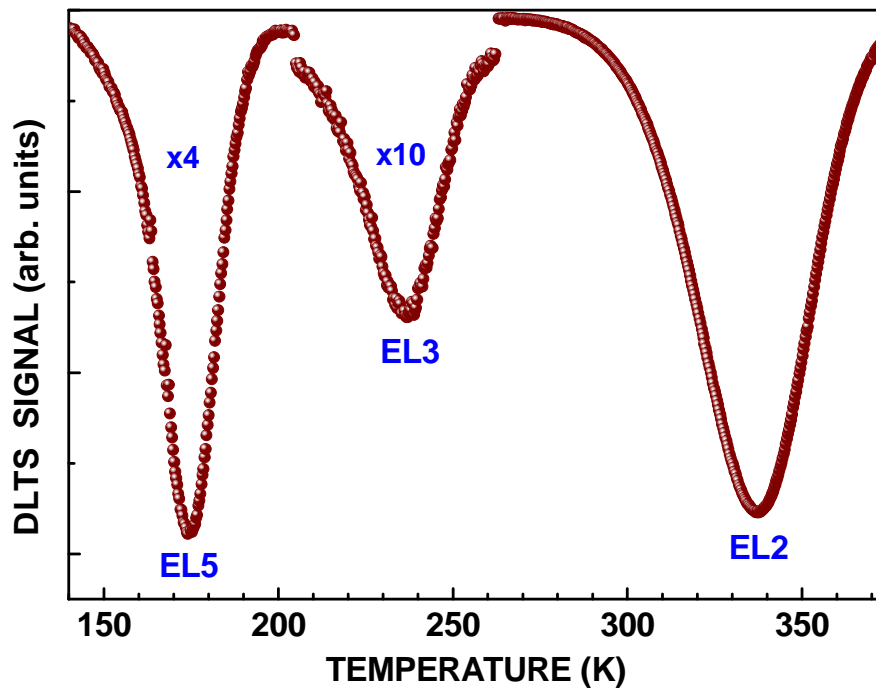
Eksperymentalne widma DLTS oraz DDLTS zostały otrzymane za pomocą spektrometru DLS-82E węgierskiej firmy SemiTrap w przedziale temperatur $T = 77 \div 400 \text{ K}$. Pomiar wpływu pola elektrycznego na termiczną emisję elektronów z głębokich centrów były wykonane za pomocą metody DLTS z podwójną korelacją (DDLTS). Z pomiarów otrzymano szybkości emisji odpowiadające ściśle określonym wartościom natężenia pola elektrycznego skierowanego równoległe do czterech podstawowych kierunków krystalograficznych struktury krystalicznej (prostopadle do czterech powyżej opisanych powierzchni próbek). Wartości natężenia pola elektrycznego obliczono na podstawie danych uzyskanych z charakterystyk $C-V$ zmierzonych w różnych temperaturach w sposób przedstawiony niżej.

4.2. Wyniki DLTS.

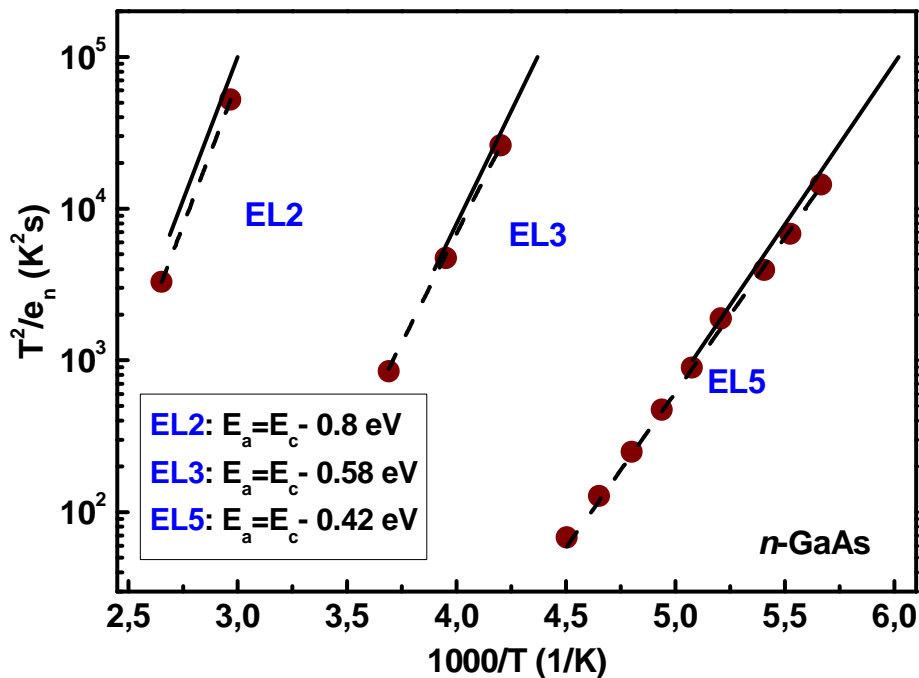
Pomiary widm DLTS przeprowadzono w zakresie temperatur $77 - 400 \text{ K}$ i częstotliwości powtarzania impulsu zapełniającego f w zakresie od 1 do 333 Hz, odpowiadających wartościom „okna szybkości” od 2.17 do 722 s^{-1} . Pomiar w słabym polu elektrycznym wykonano przy napięciu w kierunku zaporowym $V_R = -1.5 \text{ V}$, amplitudzie impulsu zapełniającego $V_I = -1 \text{ V}$ oraz czasie trwania impulsu zapełniającego $t_p = 100 \mu\text{s}$. W widmach DLTS zmierzonych dla wszystkich omówionych powyżej próbek z barierą Schottky’ego wykonanych z krysztalu GaAs:Te zaobserwowano trzy głębokie pułapki elektronowe, oznaczone jako EL2, EL3 oraz EL5.

Rys. 4.1 przedstawia widmo DLTS zmierzone przy niskiej wartości natężenia pola elektrycznego, poniżej $1 \times 10^5 \text{ V/cm}$, przyłożonego prostopadle do powierzchni krystalograficznej (110). Korzystając ze wzoru (2.35) zostały obliczone koncentracje dwóch głębokich pułapek: $N_t = 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dla EL3 oraz $N_t = 3,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dla EL5.

Na rys. 4.2 przedstawiono temperaturową zależność szybkości termicznych emisji elektronów (wykresy Arrheniusa) obliczonych z widm DLTS, zmierzonych przy niskiej wartości natężenia pola elektrycznego dla różnych „okien szybkości” emisji, dla pułapek elektronowych EL2, EL3 oraz EL5. Porównanie z danymi z literatury [44] potwierdziło identyfikację pułapek. Z wykresów Arrheniusa zostały obliczone energie aktywacji emisji termicznej: 0.8, 0.58 oraz 0.42 eV oraz przekroje czynne na wychwyty: $1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, $2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ oraz $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$, odpowiednio dla głębokich pułapek EL2, EL3 oraz EL5.



Rys. 4.1. Widmo DLTS dla próbki GaAs:Te, otrzymanej metodą Czochralskiego, mierzone przy ustalonym oknie szybkości 2.17 s^{-1} przy niskiej wartości natężenia pola elektrycznego przyłożonego prostopadle do powierzchni krystalograficznej (110). Widoczne są trzy rodzaje pułapek elektronowych EL5, EL3 oraz EL2.



Rys. 4.2. Temperaturowe zależności prędkości termicznych emisji elektronów (wykresy Arrheniusa) dla wszystkich wykrytych pułapek pokazanych na rys. 4.1. Linia ciągłą pokazane są dane z literatury [44] dla pułapek EL2, EL3 oraz EL5.

Dla wyjaśnienia mechanizmów jonizacji głębokich centrów energetycznych związanych z defektami EL3 oraz EL5 w silnym polu elektrycznym przeprowadzono pomiary techniką DLTS z podwójną korelacją dla trzech różnych „okien szybkości”: 2.17, 13.54, 86.68 s⁻¹ (odpowiadających częstotliwościom 1, 6.25, 40 Hz) i czasu trwania impulsu zapełniającego 500 μs. Na podstawie poleżeń linii w widmach DDLTS zmierzonych dla różnych wartości pola elektrycznego F (różnych wartości napięcia zaporowanego V_R oraz impulsów zapełniających V_1 i V_1') wykreślono proste Arrheniusa dla różnych wartości natężenia pola elektrycznego, z których wyznaczono szybkości emisji termicznej elektronów e_n z głębokich poziomów dla tych wartości natężenia pola elektrycznego w różnych temperaturach. Wyniki te przedstawione są na rys. 4.5 i 4.7 oraz rys. 4.9 i 4.10.

Do obliczenia pola elektrycznego uwzględniono, że dla pułapek nośników większościowych obszarem efektywnym, związanym ze zmianą pojemności na skutek redystrybucji ładunku, jest nie cały obszar ładunku przestrzennego, lecz obszar pomniejszony o długość λ (patrz rozdz. 2.6). Przykładając dwa zapełniające impulsy napięciowe o różnych wartościach obserwujemy, jak zachowuje się defekt pod wpływem pola elektrycznego, które znajduje się w ograniczonym obszarze głębokości. Dlatego do obliczenia natężenia pola elektrycznego w równaniu (3.1) za współrzędną x podstawiamy: $x = \frac{1}{2} [W(V_1) + W(V_1') - 2\lambda]$, gdzie λ wyrażone jest wzorem (2.32). Dla obliczenia wartości λ uwzględniano zależność od temperatury położenia poziomu Fermiego oraz koncentracji zjonizowanych donorów uzyskanych na podstawie pomiarów charakterystyk $C-V$ badanych diod zmierzonych w różnych temperaturach w zakresie 77 ÷ 400 K.

Trzeba jednak dodać, że w niniejszej pracy podczas obliczeń długości λ zakłada się skokowy rozkład ładunku przestrzennego w obszarze zubożonym, jak pokazano na rys. 2.11 (b). Nie uwzględniono tu rozmycia rozkładu koncentracji swobodnych nośników w pobliżu krawędzi obszaru zubożonego, w obszarze tzw. „ogona” Debye’a (ang. Debye tail). Dokładniejsza analiza przedstawiona jest na przykład w pracy [49], w której długość λ wyrażona jest następującym wzorem:

$$\lambda = L_D \sqrt{2 \left(\frac{E_F - E_t}{kT} - 1 \right)^{1/2}}, \quad (4.1)$$

gdzie L_D jest tzw. długością Debye’a i jest zdefiniowana następująco:

$$L_D = [\epsilon \epsilon_0 kT / e^2 N_d]^{1/2}. \quad (4.2)$$

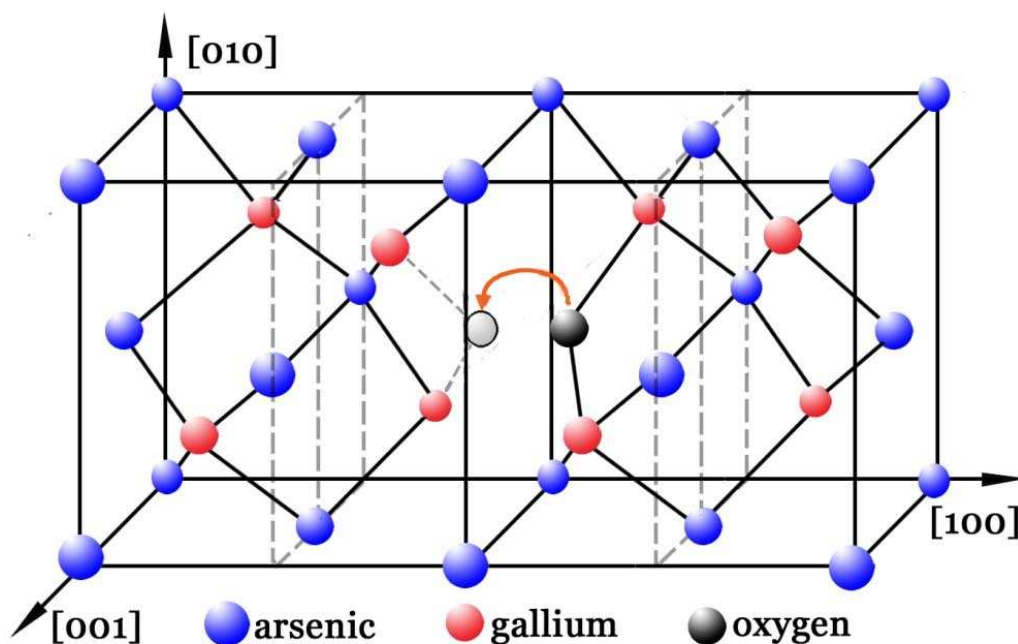
Zależność (4.1) uzyskano przy założeniu, że koncentracja głębokich pułapek jest znacznie mniejsza od koncentracji płytkich domieszek. Założenie to jest bardzo dobrze spełnione dla pułapek EL3 oraz EL5 w badanych w niniejszej pracy próbkach. Nieuwzględnienie rozmycia rozkładu koncentracji swobodnych elektronów w obszarze „ogona” Debye’a w niniejszej pracy nie miało znaczącego wpływu na otrzymane wartości pola elektrycznego, ponieważ obliczone wartości długości λ za pomocą wzorów (2.32) i (4.1) różnią się tylko o ok. 2.5 %. Tak, na przykład dla próbki o powierzchni krystalograficznej (110), z zależności (2.32) długość λ wynosiła 1.36×10^{-5} cm dla defektu EL3 ($T = 230$ K) oraz 1.12×10^{-5} cm dla EL5 ($T = 170$ K). Natomiast według zależności (4.1) długości te wynoszą odpowiednio: 1.33×10^{-5} cm oraz 1.09×10^{-5} cm. Jednocześnie zastosowanie długiego czasu trwania impulsów wypełniających, znacznie dłuższego od stałej czasu wychwytu na pułapki $\tau_c = c_n^{-1}$, zapewnia pełne obsadzenie pułapek w badanym przedziale obszaru ładunku przestrzennego.

W rozdziale 3 pokazano, że emisja Poole’a-Frenkela i tunelowanie z udziałem fononów stanowią dwa konkurencyjne mechanizmy odpowiedzialne za wywołane polem elektrycznym zwiększenie szybkości jonizacji centrum defektowego i że efekty z nimi związane mogą być rozpoznane z zależności eksponencjalnej e_n , odpowiednio, od \sqrt{F} bądź F^2 . Zaobserwowana silna anizotropia zmian szybkości emisji termicznej elektronów w zależności od wektora pola elektrycznego skierowanego wzdłuż czterech podstawowych kierunków krystalograficznych, pozwoliła na uzyskanie informacji o symetrii krystalograficznej badanych defektów EL3 oraz EL5.

4.3. Defekt EL3: wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji elektronów.

Defekt EL3 powszechnie występuje w krysztalach GaAs i często był rozpatrywany jako defekt rodzimy. Jednak późniejsze pomiary absorpcji w obszarze podczerwieni zlokalizowanych modów wibracyjnych (ang.: local vibrational modes (LVM)) wykonane przez dwie różne grupy [50, 51] pozwoliły na identyfikację EL3 jako defektu związanego z domieszką tlenu. Mikroskopowa struktura defektu została określona jako niecentralny („off-centre”) defekt podstawieniowy O_{As} , w którym atom tlenu zastępuje atom arsenu, ale nie pozostaje w węźle sieci krystalicznej, lecz przesuwają się wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$, przybliżając się do dwóch z czterech sąsiednich atomów galu, z którymi tworzy wiązania, jak pokazano na rys. 4.3. Defekt

charakteryzuje się ujemną energią korelacji Hubbarda U (w literaturze angielskojęzycznej określa się tę właściwość jako: „negative- U property”).

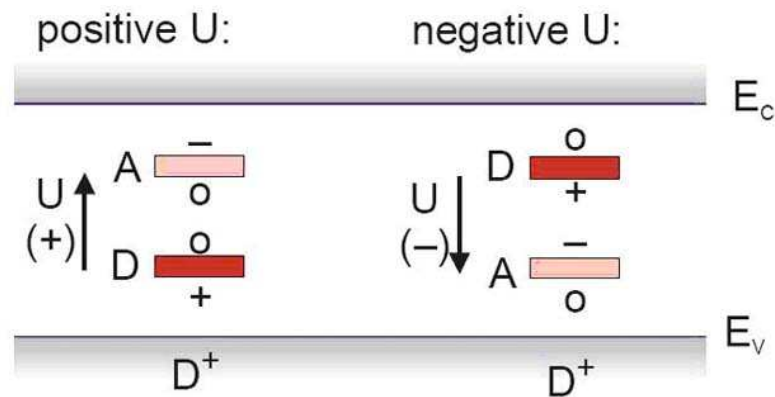


Rys. 4.3. Model atomowy defektu EL3 związanego z tlenem w GaAs; według [52].

Żeby wyjaśnić tę właściwość, rozpatrzmy hipotetyczny defekt, który może znajdować się w trzech stanach ładunkowych: D^+ , D^0 , D^- ; tzn., jeżeli defekt jest na początku w stanie całkowicie zjonizowanym D^+ , to może on wychwycić dwa elektrony. Pierwszy elektron zostaje wychwycony w sposób następujący: $D^+ + e^- \rightarrow D^0$, drugi elektron: $D^0 + e^- \rightarrow D^-$. Wychwyty pierwszego elektronu odpowiada poziomowi donorowemu $D^{+/0}$, który jest w stanie ładunkowym dodatnim, kiedy znajduje się powyżej poziomu Fermiego oraz w stanie ładunkowym neutralnym, gdy jest poniżej poziomu Fermiego. Podobnie, drugi poziom $A^{0/-}$, odpowiada poziomowi akceptorowemu. Oba te poziomy defektowe mogą być przedstawione w strukturze pasmowej tak, jak jest to pokazane na rys. 4.4.

Różnica energii między krawędzią pasma przewodnictwa a poziomem donorowym jest energią wiązania pierwszego elektronu a różnica energii między krawędzią pasma przewodnictwa a poziomem akceptorowym jest energią wiązania drugiego elektronu. Z powodu odpychającego oddziaływania Coulombowskiego między elektronami oczekuje się, że drugi elektron będzie związany znacznie słabiej niż pierwszy elektron, a zatem, poziom akceptorowy będzie leżał powyżej poziomu donorowego. Energia oddziaływania, która jest odpowiedzialna za to zjawisko, nazywana jest energią korelacji Hubbarda i oznaczana U . Skoro oddziaływanie

Coulombowskie między dwoma elektronami jest odpychające, to sensownie jest oczekiwać, że U powinno być zawsze dodatnie. Tak jest dla większości defektów w półprzewodnikach, jednak obserwuje się defekty, dla których kolejność ich poziomów jest odwrócona, co oznacza, że charakteryzują się one ujemną energią korelacji U . A to sugeruje, iż drugi elektron jest silniej wiązany niż pierwszy. W tym przypadku, relaksacja sieci krystalicznej wokół defektu, wywołana wychwyceniem drugiego elektronu, kompensuje energię odpychania elektrostatycznego między elektronami i powoduje zmniejszenie energii całkowitej defektu.

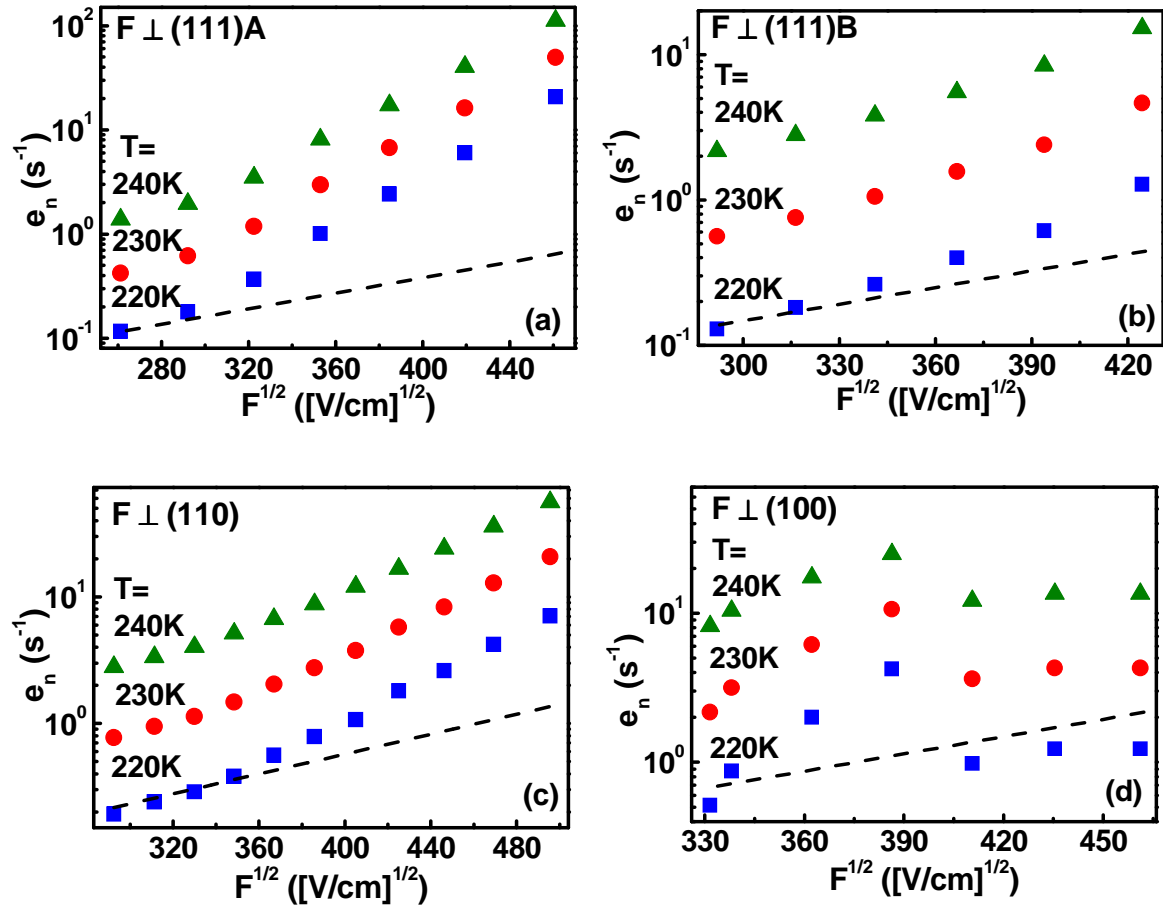


Rys. 4.4. Schematyczna struktura pasmowa pokazująca zachowanie defektu D o trzech stanach ładunkowych: D^+ , D^0 , D^- .

W wyniku posiadania ujemnej energii korelacji, $U < 0$, centrum defektowe O_{As} w równowadze termicznej, w zależności od położenia poziomu Fermiego, może być obsadzone dwoma elektronami, wtedy jego stan ładunkowy jest ujemny, lub całkowicie zjonizowane (stan ładunkowy dodatni). W eksperymencie DLTS, kiedy badamy defekt z ujemną energią U , impuls zapełniający powoduje obsadzenie defektu dwoma elektronami a po zakończeniu impulsu następuje emisja obu elektronów do pasma przewodnictwa. W wyniku tego, zmierzona amplituda linii DLTS odpowiada podwojonej wartości koncentracji głębokiego centrum. Dlatego obliczona koncentracja defektu EL3 powinna być poprawiona i wynosi ona połowę podanej uprzednio koncentracji $N_t = 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (obliczonej przy założeniu emisji jednoelektronowej) tzn. $N_t = 4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Wyniki pomiarów metodą DDLTS zależności szybkości emisji elektronów od natężenia pola elektrycznego dla pułapki EL3 dla różnych temperatur, w próbkach GaAs o orientacjach (111)A, 111(B), (110) oraz (100), są przedstawione na rys. 4.5. Zaobserwowano, że dla trzech pierwszych orientacji próbek szybkości emisji rosną eksponentalnie z \sqrt{F} dla natężenia pola elektrycznego poniżej około 10^5 V/cm ; rys. 4.5 (a, b, c). Taka zależność szybkości emisji od

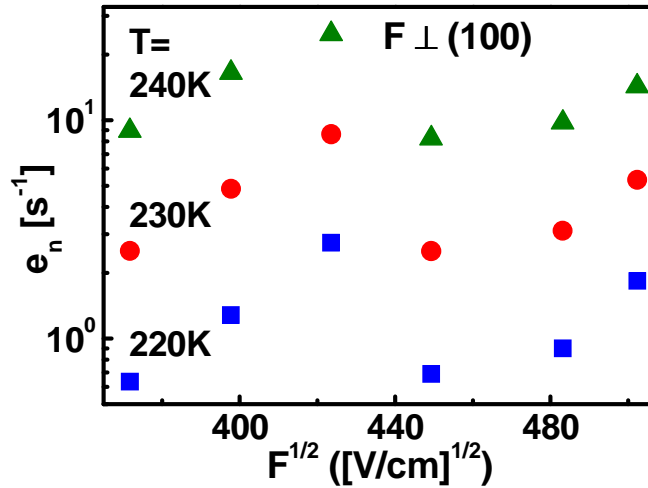
natężenia pola elektrycznego jest charakterystyczna dla efektu Poole'a-Frenkela. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego powyżej 10^5 V/cm prowadzi do zmiany zależności szybkości emisji elektronów od pola elektrycznego z $\ln(e_n) \propto \sqrt{F}$ do $\ln(e_n) \propto F^2$; rys. 4.7.



Rys. 4.5. Zależności szybkości emisji termicznej od pierwiastka z natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla defektu EL3, zmierzone w próbkach o różnych orientacjach, pokazanych na poszczególnych wykresach. Linia przerywaną pokazano wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji według mechanizmu Poole'a-Frenkela z uwzględnieniem tego, że emisja nośników rozpatrywana jest w trójwymiarowej studni Coulombowskiej (model Hartke'ego).

Dla wektora pola elektrycznego skierowanego wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 100 \rangle$ zależność zmian szybkości emisji ma charakter niemonotoniczny; rys. 4.5 (d). Zaskakujące załamanie przebiegu zmian pojawia się dla natężenia pola elektrycznego powyżej 1.69×10^5 V/cm, tzn. dla $F^{1/2} > 410 [V/cm]^{1/2}$. Ponieważ efekt ten był niespodziewany, wykonane zostały dodatkowe pomiary dla innej próbki o tej samej orientacji krystalograficznej, wyciętej z

innej części kryształu GaAs. Jak widać z rys. 4.6 podobny efekt występuje i dla tej próbki dla pola elektrycznego o natężeniu ok. 2×10^5 V/cm, tzn. dla $F^{1/2} > 450$ $[\text{V/cm}]^{1/2}$.



Rys. 4.6. Zależności szybkości emisji termicznej od pierwiastka z natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla defektu EL3, zmierzone dla drugiej próbki o orientacji (100).

Zaproponowano interpretację tego zjawiska jako wynikającego z reorientacji defektu EL3 wywołanej silnym polem elektrycznym równoległym do kierunku $\langle 100 \rangle$ [53]. Reorientacja taka mogłaby polegać na przeskoku jonu tlenu, wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$, do sąsiedniego położenia międzywęzłowego w sieci krystalicznej, jak pokazano schematycznie na rys. 4.3. Ponieważ w sieci krystalicznej GaAs istnieją trzy nierównoważne (wzajemnie prostopadłe) kierunki $\langle 100 \rangle$, defekty EL3 rozłożone są statystycznie wzdłuż tych trzech kierunków. Ponadto defekt taki, jak przedstawiono na rys. 4.3, nie ma symetrii zwierciadlanej względem płaszczyzny prostopadłej do osi symetrii defektu. Dlatego też pole elektryczne, przyłożone wzdłuż jednego, wybranego kierunku $\langle 100 \rangle$ może wywołać reorientację tylko 1/6 obecnych w kryształach defektów.

Jednak oba położenia międzywęzłowe pokazane na rys. 4.3 są równoważne w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego i jon tlenu może oscylować pomiędzy nimi z częstotliwością zależną od temperatury i wysokości bariery potencjału, którą musi pokonać podczas przeskoku. Bariera ta wynika przede wszystkim z konieczności zerwania wiązań chemicznych atomu tlenu z dwoma atomami Ga przed przeskokiem.

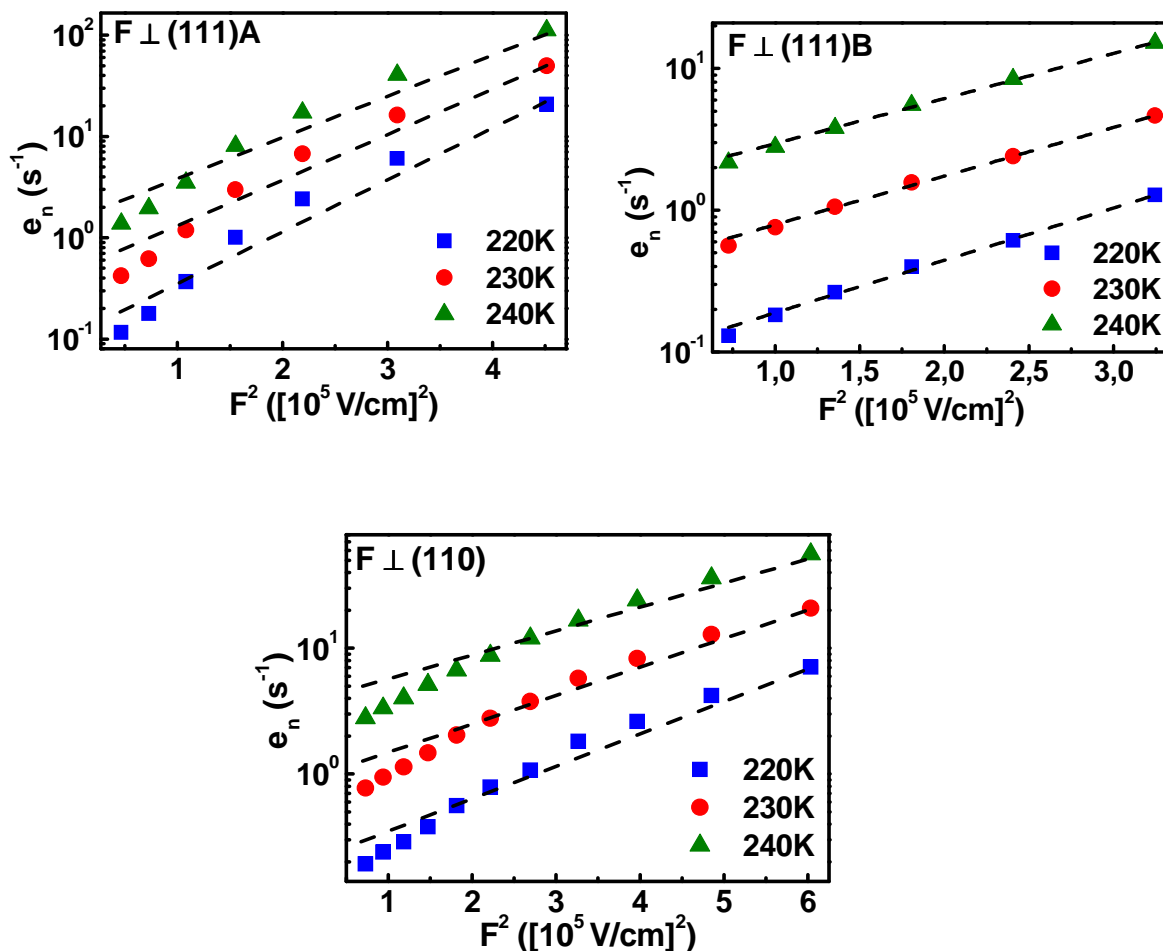
Tego typu termicznie aktywowany proces oscylacji zaobserwowano dla analogicznego defektu występującego w krzemie (tzw. centrum A) na podstawie pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) pod ciśnieniem jednoosiowym [54]. Z pomiarów tych

wyznaczono częstotliwość przeskoku atomu tlenu od jednej pary atomów Si do pary sąsiedniej, która – ekstrapolowana do temperatury 230 K, w której mierzone były linie DLTS dla defektów EL3 w GaAs – wynosi ok. $6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Częstotliwość ta odpowiada stałej czasu procesu ok. 0.15 ms. Jeśli proces o podobnej skali czasowej zachodziłby dla defektu EL3 w GaAs, to w pomiarach DLTS oba położenia jonu tlenu byłyby nierozróżnialne. Niemonotoniczne zachowanie szybkości emisji od natężenia pola elektrycznego przedstawione na rys. 4.5 (d) oraz 4.6 można wówczas interpretować jako wynik reorientacji defektu EL3 polegającej na stabilizacji jonu tlenu w jednym z dwóch sąsiednich położzeń międzywęzłowych pokazanych na rys. 4.3. Zewnętrzne pole elektryczne znosi równowagę tych dwóch położzeń, z których jedno staje się preferowane energetycznie. Takiej reorientacji podlegałoby 1/3 wszystkich defektów EL3.

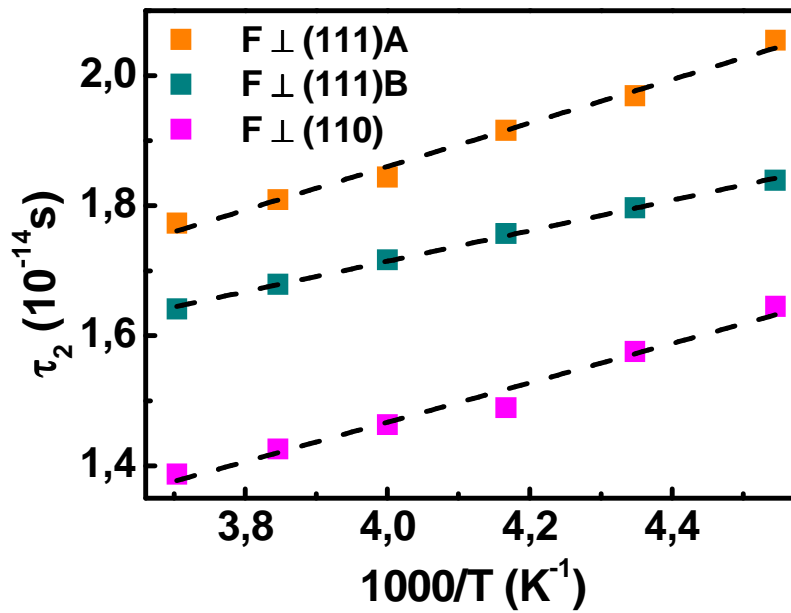
Zwykła analiza geometryczna nakazywałaby spodziewać się wystąpienia reorientacji defektu EL3 również w polu elektrycznym przyłożonym w kierunkach $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$ dla wartości natężenia pola, dla których jego składowa w kierunku $\langle 100 \rangle$ osiąga odpowiednią wartość. Dla pola elektrycznego w kierunku $\langle 110 \rangle$ odpowiednie natężenie pola wynosi powyżej $2.39 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ($1.69 \times 10^5 \times \sqrt{2}$), tzn. $F^{1/2} > 490 \text{ [V/cm]}^{1/2}$, co odpowiada krańcowi zakresu pomiarowego z rys. 4.5 (c). Natomiast dla pola elektrycznego w kierunku $\langle 111 \rangle$ niezbędne do obserwacji reorientacji defektu natężenie pola wynosi $2.93 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ($1.69 \times 10^5 \times \sqrt{3}$), tzn. $F^{1/2} > 540 \text{ [V/cm]}^{1/2}$, znacznie powyżej uzyskanego w pomiarach zakresu zmian natężenia pola elektrycznego.

Dla próbek o orientacjach (111)A, (111)B oraz (110) uzyskano dobre dopasowanie zależności $\ln(e_n)$ w funkcji F^2 (przedstawione przerywanymi liniami prostymi na rys. 4.7), co pokazuje, że emisja nośników zachodzi poprzez tunelowanie z udziałem fononów. Z nachylenia dopasowanych zależności $\ln[e_n(F)]$ w funkcji F^2 otrzymano wartości natężenia pola charakterystycznego F_c , zdefiniowanego równaniem (3.18), oraz czasy tunelowania τ_2 dla różnych temperatur i trzech różnych kierunków wektora pola elektrycznego. Tak otrzymane czasy tunelowania τ_2 , wykreślone na rys. 4.8, wykazują zależność liniową w funkcji odwrotności temperatury, zgodnie z wyrażeniem (3.11) dla przedstawionego w rozdz. 3.2.2 modelu tunelowania z udziałem fononów. Linie przerywane na rys. 4.8 stanowią dopasowanie do wyników doświadczalnych wyrażenia: $\tau_2 = \tau_1 + \alpha \hbar / 2kT$, będącego przybliżeniem równania (3.11), w którym $\alpha (\approx 1)$ stanowi parametr dopasowania. Stałe czasowe τ_1 , opisane zależnością (3.13), związane są z okresem lokalnych drgań własnych defektu i charakteryzują siłę

oddziaływania elektron-fonon. Otrzymane z dopasowania przedstawionego na rys. 4.8 stałe τ_1 wynoszą: 5.8×10^{-15} s, 7.3×10^{-15} s oraz 2.5×10^{-15} s dla wektorów pola elektrycznego skierowanych odpowiednio wzdłuż kierunków $\langle 111 \rangle_A$, $\langle 111 \rangle_B$ oraz $\langle 110 \rangle$.



Rys. 4.7. Zależności szybkości emisji termicznej od kwadratu natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla defektu EL3, zmierzone w próbkach o różnych orientacjach, pokazanych na poszczególnych wykresach. Linia przerywaną pokazano zależności dla mechanizmu tunelowania z udziałem fononów dopasowane do wyników eksperymentalnych.

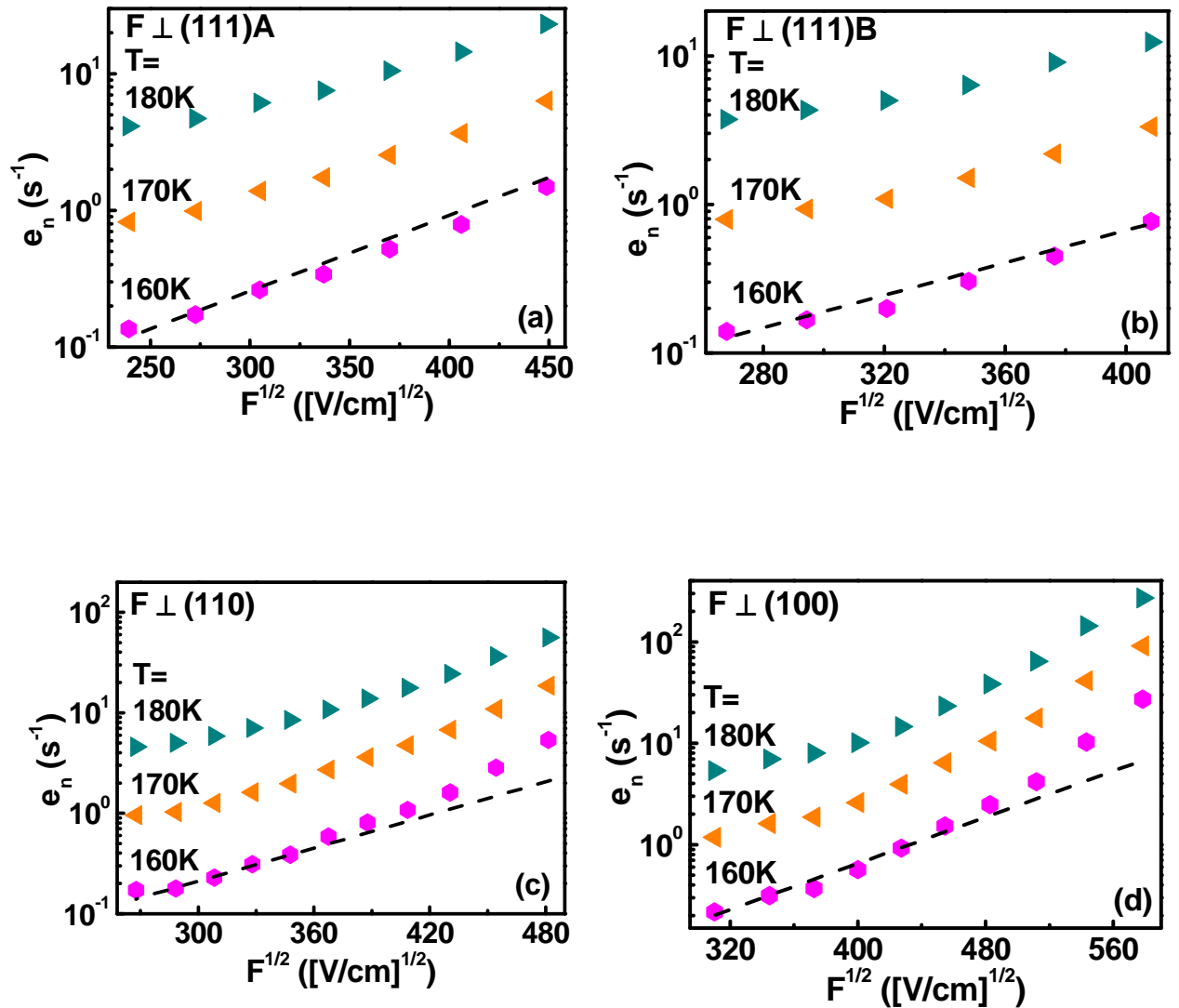


Rys. 4.8. Czasy tunelowania τ_2 , wyznaczone z natężenia pola charakterystycznego F_c , w funkcji odwrotności temperatury dla defektu EL3. Linie przerywane odpowiadają wyrażeniu $\tau_2 = \tau_1 + \alpha\hbar/2kT$ dopasowanemu do wyników eksperymentalnych.

4.4. Defekt EL5: wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji elektronów.

Struktura atomowa defektu EL5 jest znacznie słabiej udokumentowana niż defektu EL3. Systematyczne badania natury centrum EL5 przeprowadzone w pracy [55] przy użyciu szeregu metod pomiarowych pokazały, że EL5 jest defektem rodzimym, nie związanym z żadną domieszką w GaAs. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki, przedstawione poniżej, dają nowe informacje na temat symetrii krystalograficznej defektu EL5 [53, 56].

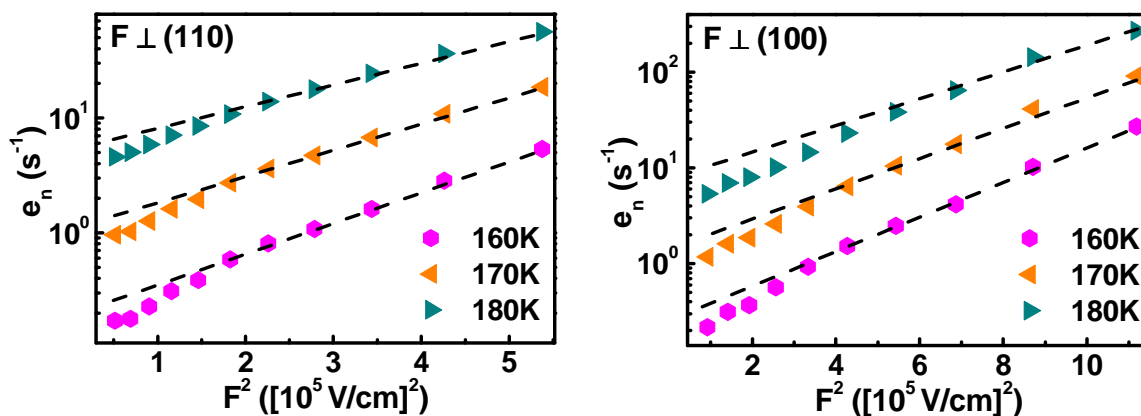
Na rys. 4.9 przedstawiono zależności szybkości termicznej od pierwiastka z natężenia pola elektrycznego dla defektu EL5 dla czterech różnych kierunków wektora pola elektrycznego. Dla pola elektrycznego przyłożonego prostopadle do powierzchni krystalograficznych (111)A oraz (111)B (rys. 4.9 (a, b)) zwiększenie szybkości emisji termicznej elektronów dla defektu EL5 jest stosunkowo słabe i może być dobrze opisane zależnością (3.5) dla mechanizmu Poole'a-Frenkela i trójwymiarowej Coulombowskiej studni potencjału, zgodnie z modelem Hartke'ego. Wyniki dopasowania zależności (3.5), gdzie jedynym parametrem dopasowania jest $e_n(0)$, przedstawione są liniami przerywanymi na rys. 4.9.



Rys. 4.9. Zależności szybkości emisji termicznej od pierwiastka z natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla defektu EL5, zmierzone w próbkach o różnych orientacjach, pokazanych na poszczególnych wykresach. Linia przerywaną pokazano wpływ pola elektrycznego na szybkość emisji według mechanizmu Poole'a-Frenkela z uwzględnieniem modelu Hartke'ego.

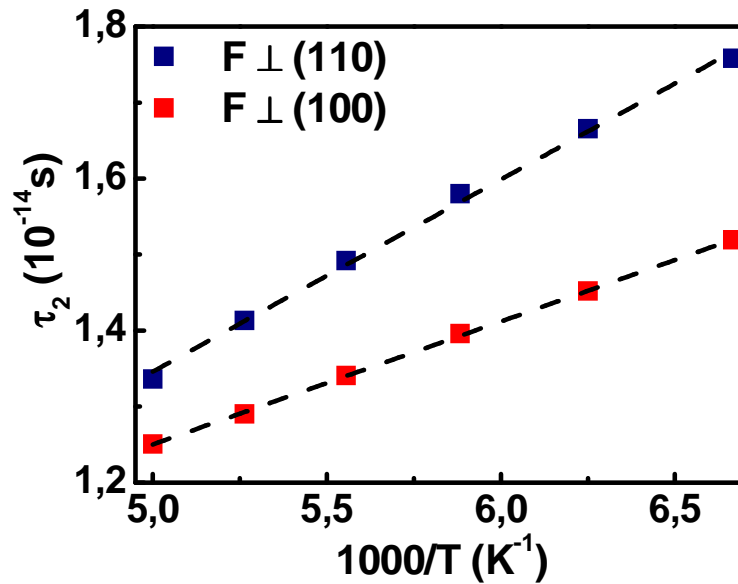
W odróżnieniu, zwiększenie szybkości emisji termicznej elektronów jest znacznie silniejsze dla wektora pola elektrycznego przyłożonego wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$; rys. 4.9 (c, d). Dla tych dwóch przypadków otrzymane wyniki wskazują na występowanie mechanizmu tunelowania z udziałem fononów. Dowodem tego są wyniki zależności szybkości emisji termicznej elektronów od kwadratu pola elektrycznego, przedstawione na rys. 4.10, gdzie liniami przerywanymi pokazano dopasowanie zależności (3.18) dla mechanizmu tunelowania z udziałem fononów do danych doświadczalnych, z parametrami dopasowania: $e_n(0)$ oraz F_c .

Dobre dopasowanie uzyskano dla natężenia pola elektrycznego powyżej ok. 1.4×10^5 V/cm. Dla słabszych pól wyniki doświadczalne dobrze opisuje mechanizm Poole'a-Frenkela; rys. 4.9 (a, b).



Rys. 4.10. Zależności szybkości emisji termicznej od kwadratu natężenia pola elektrycznego dla różnych temperatur dla defektu EL5, zmierzone w próbkach o różnych orientacjach, pokazanych na poszczególnych wykresach. Linia przerywaną pokazano zależności dla mechanizmu tunelowania z udziałem fononów dopasowane do wyników eksperymentalnych.

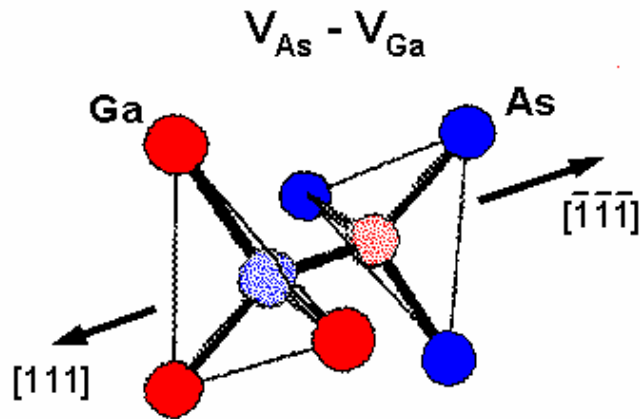
Czasy tunelowania τ_2 , wyznaczone z otrzymanych z dopasowania pól charakterystycznych F_c , przedstawione są na rys. 4.11 w funkcji odwrotności temperatury. Wyznaczone podobnie jak dla defektu EL3 (rozdz. 4.3) stałe czasowe τ_1 wynoszą: 1.2×10^{-15} s oraz 4.4×10^{-15} s dla pola elektrycznego przyłożonego prostopadle do powierzchni krystalograficznych odpowiednio (110) oraz (100).



Rys. 4.11. Czasy tunelowania τ_2 , wyznaczone z natężenia pola charakterystycznego F_c , w funkcji odwrotności temperatury dla defektu EL5. Linie przerywane odpowiadają wyrażeniu $\tau_2 = \tau_1 + \alpha\hbar/2kT$ dopasowanemu do wyników eksperymentalnych.

Wyniki przedstawione na rys. 4.9 i 4.10 wskazują, że defekt odpowiedzialny za pułapkę EL5 charakteryzuje się symetrią trygonalną o osi symetrii wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 111 \rangle$. Dla wektora pola elektrycznego skierowanego wzdłuż tego kierunku, wywołane polem zwiększenie szybkości emisji termicznej elektronów z defektu jest najslabsze i zachodzi zgodnie z klasycznym efektem Poole'a-Frenkela. Biorąc pod uwagę opisaną powyżej symetrię trygonalną defektu oraz wcześniejsze wyniki dostępne w literaturze zaproponowano dwulukę, $V_{As}-V_{Ga}$, przedstawioną schematycznie na rys. 4.12, jako odpowiedzialną za defekt EL5 [56].

Taki model defektu EL5 jest zgodny z wnioskami z wcześniejszych badań zależności koncentracji głębokich centrów defektowych w kryształach GaAs otrzymanych metodą Czochralskiego od stechiometrii roztopu [57] oraz badań transformacji defektów w GaAs pod wpływem drgań ultradźwiękowych o dużym natężeniu [46] a także najnowszych wyników badań DLTS kryształów GaAs poddanych implantacji wodorem [58]. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi „z pierwszych zasad” [59] dwuluka $V_{As}-V_{Ga}$ jest stabilnym defektem w GaAs o silnym wiązaniu kowalencyjnym i stosunkowo małej energii tworzenia, szczególnie w kryształach typu n . Obliczenia te przewidują również silną relaksację sieci krystalicznej wokół defektu.



Rys. 4.12. Schematyczna struktura atomowa dwuluki, $V_{As}-V_{Ga}$, odpowiedzialnej za defekt EL5 w GaAs.

4.5. Dyskusja i wnioski.

Silnie anizotropowe zależności szybkości emisji elektronów od pola elektrycznego zaobserwowane dla obu defektów, EL3 oraz EL5, dowodzą, że nie są one izolowanymi defektami punktowymi o symetrii kubicznej, lecz złożonymi defektami o obniżonej symetrii. Na podstawie uzyskanych wyników oraz danych z literatury zaproponowano mikroskopową strukturę atomową defektu EL5 jako dwuluki $V_{As}-V_{Ga}$ o lokalnej symetrii trygonalnej. Natomiast wyniki uzyskane dla defektu EL3 są zgodne z zaproponowanym wcześniej modelem defektu, w którym tlen zastępuje arsen w sieci krystalicznej GaAs i przesuwa się z położenia węzłowego wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$ do położenia międzywęzłowego. Defekt ten wykazuje lokalną symetrię rombowa C_{2v} , co zostało potwierdzone zarówno w badaniach zlokalizowanych modów wibracyjnych (LVM) pod ciśnieniem jednoosiowym [60], jak i w pomiarach techniką ODENDOR (optycznie detekowany podwójny rezonans elektronowo-jądrowy) [52]. Zaobserwowana w niniejszej pracy niemonotoniczna zależność szybkości emisji termicznej z defektu EL3 od natężenia pola elektrycznego skierowanego wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$ została zinterpretowana jako wynik wywołanej silnym polem elektrycznym możliwej reorientacji defektu, w której atom tlenu przeskakuje do sąsiedniego położenia międzywęzłowego lub zostaje unieruchomiony w jednym z dwóch położen międzywęzłowych.

Oba defekty, EL3 oraz EL5, o obniżonej symetrii lokalnej mogą być rozmieszczone w kubicznej sieci krystalicznej GaAs wzdłuż kilku różnych równoważnych kierunków krystalograficznych. Charakteryzują się one tzw. degeneracją orientacyjną. Zewnętrzne

zaburzenie, takie jak np. pole elektryczne lub ciśnienie jednoosiowe, przyłożone wzdłuż wybranego kierunku krystalograficznego sieci kubicznej GaAs częściowo znosi tę degenerację. Powoduje to rozczepienie właściwości defektów o różnej orientacji względem wybranego kierunku. Szczegółowa analiza zjawisk wynikających ze zniesienia degeneracji orientacyjnej dla różnych niekubicznych centrów w kryształach kubicznych, opracowana przy użyciu teorii grup, przedstawiona jest np. w pracy [61]. Lecz nawet prosta analiza geometryczna pokazuje, jak powinna rozczepiać się np. linia DLTS pod wpływem zaburzenia jednoosiowego.

Tak, na przykład, defekt EL3, który charakteryzuje się lokalną symetrią rombową C_{2v} , jest sześciokrotnie zdegenerowany (są trzy równoważne kierunki $\langle 100 \rangle$ i każdy ma dwa przeciwne zwroty) w warunkach nieobecności zewnętrznego zaburzenia. Natomiast defekt EL5 o symetrii trygonalnej ma degenerację czterokrotną (są cztery równoważne kierunki $\langle 111 \rangle$ w sieci kubicznej GaAs). W obecności pola elektrycznego przyłożonego wzdłuż kierunków krystalograficznych $\langle 100 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$ linia DLTS dla defektu EL3 powinna się rozczepić na dwie o amplitudach sygnału w stosunku 1:2. Natomiast przy przyłożeniu pola elektrycznego wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$ tego rozczepienia nie należy się spodziewać (wynika to z obliczeń kąta między kierunkami $\langle 100 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$, który dla wszystkich kierunków równoważnych jest taki sam). Dla defektu EL5 o symetrii trygonalnej przy zewnętrznym zaburzeniu wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 100 \rangle$ również nie należy się spodziewać rozczepienia. Natomiast dla pola elektrycznego przyłożonego wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$ powinno się zaobserwować rozszczepienie na dwie linie o stosunku amplitud, odpowiednio, 2:2 oraz 3:1. W niniejszej pracy tych rozszczepień nie widać, prawdopodobnie dlatego, że w standardowej metodzie DLTS linie są zbyt szerokie. Natomiast obserwowane przesunięcie maksimum linii DLTS w funkcji natężenia pola elektrycznego jest w rzeczywistości przesunięciem „środka ciężkości” sumy rozszczepionych linii. W literaturze nie ma prawdopodobnie żadnych prac, w których byłyby doniesienia o obserwacji rozszczepienia linii DLTS w silnym polu elektrycznym. W pracy [42] autor obserwuje jedynie rozczepienie linii DLTS od defektu typu DX w InGaP ze wzrostem natężenia pola elektrycznego. Wywołane silnym polem elektrycznym rozszczepienie linii DLTS na pewno łatwiej można by było zaobserwować przy zastosowaniu metody Laplace DLTS [62], w której dzięki numerycznej obróbce sygnału uzyskano znaczne zwiększenie rozdzielczości energetycznej pomiaru widma DLTS. Jednak, jak dotąd, nie ma prawdopodobnie w literaturze doniesień o takich wynikach.

Małe wartości stałych czasowych τ_1 , poniżej 10^{-14} s, otrzymane dla obu defektów EL3 oraz EL5, wskazują na silne sprzężenie defektów z modami wibracyjnymi sieci krystalicznej.

Zgodnie z zależnością (3.13) stała czasowa τ_1 jest związana z okresem drgań własnych defektu oraz maleje ze wzrostem energii relaksacji $\Delta\varepsilon$ charakteryzującej siłę sprzężenia elektron-fonon. Podobnie krótki czas $\tau_1 \approx 3 \times 10^{-15}$ s otrzymano dla centrum typu DX w domieszkowanym tellurem potrójnym związku AlGaAs [30]. Natomiast znacznie dłuższe czasy τ_1 , powyżej 5×10^{-14} s, uzyskano dla głębokich centrów pułapkowych związanych z domieszkami Au oraz Hg w germanie [39] a także dla kompleksów luka-atom tlenu w germanie [41].

5. Głębokie stany defektowe w heterostrukturze diody laserowej na bazie azotku galu.

Azotek galu, azotki glinu i indu oraz ich roztwory stałe stanowią obecnie niezwykle intensywnie badaną rodzinę półprzewodników III-V. Przyczyną tego są przede wszystkim nadzieje na uzyskanie i zastosowanie tych materiałów w optoelektronice do konstrukcji diod laserowych działających w obszarze światła niebieskiego i w ultrafiolecie. Diody emitujące niebieskie światło laserowe pozwalają na czterokrotne zwiększenie ilości informacji na dyskach optycznych w porównaniu z najpopularniejszymi dziś urządzeniami wykorzystującymi lasery czerwone. Niebieskie światło ma większą częstotliwość niż światło czerwone, a więc i krótszą długość fali. Dzięki temu można zapisać informację z większą rozdzielczością, a więc więcej informacji na jednostce powierzchni. Zespół prof. Sylwestra Porowskiego w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie skonstruował półprzewodnikową diodę laserową emitującą światło niebieskie o długości fali 425 nm. Polacy byli pierwszą w Europie grupą naukowców, którzy uzyskali akcję laserową w strukturach na bazie azotku galu. Przed Polakami długotrwałą akcją laserową udało się osiągnąć tylko Amerykanom i Japończykom.

Rodzina azotków grupy III pozwala na wykorzystanie inżynierii przerwy energetycznej w obszarze od poniżej 1 eV (InN) do powyżej 6 eV (AlN). Diody elektroluminescencyjne na bazie azotków, wytwarzane już na skalę przemysłową, pokrywają obszar pomiędzy niebieską i żółtą częścią widma. Wydajności tych źródeł światła w obszarze fal krótkich przewyższają znacznie parametry diod opartych na związkach fosforu. Krótkie i silne wiązanie metalu z azotem powoduje, że azotki to materiały trwałe chemicznie i stabilne temperaturowo. Ta ostatnia cecha czyni je szczególnie przydatnymi do zastosowań w elektronice wysokotemperaturowej.

Powstaje pytanie o przyczynę tak późnego zainteresowania się tą rodziną materiałów. Jednym z głównych problemów, istotnym z punktu widzenia wydajnych laserów opartych na GaN, jest brak sieciowo dopasowanych podłoży do epitaksjalnego nanoszenia warstw azotków. Prowadzi to do otrzymywania materiałów charakteryzujących się bardzo dużymi gęstościami defektów (głównie dyslokacji). Rozwiązaniem bardzo obiecującym jest homoepitaksja. W Instytucie Wysokich Ciśnień zastosowano wytwarzane tam monokrystaliczne podłoża z azotku galu otrzymywane metodą syntezy wysokociśnieniowej. Wykorzystywanie tego materiału jako podłoży do epitaksji pozwoliło uzyskać warstwy o rekordowo wysokiej jakości optycznej.

Nawet stosunkowo duże gęstości dyslokacji – rzędu 10^8 cm^{-2} – nie są przeszkodą do uzyskania wydajnych diod elektroluminescencyjnych z aktywnym obszarem InGaN. Wysoka

wydajność rekombinacji promienistej w tych diodach jest wynikiem mikrofluktuacji zawartości indu w warstwach InGaN. Powoduje to lokalizację par elektron-dziura w mikroobszarach o większej zawartości indu, które nie docierają do dyslokacji. Jednak w diodach laserowych – przy wysokich poziomach wstrzykiwania nośników – dyslokacje stają się aktywnymi centrami rekombinacji niepromienistej i zabijają emisję światła. Ponadto dyslokacje rozpraszają światło, które podróżując w kryształach musi ulec wzmocnieniu, by wystąpiła akcja laserowa. Duża gęstość dyslokacji prowadzi też do zwiększonej dyfuzji atomów i, w konsekwencji, do degradacji lasera, skracając okres jego pracy. Jest oczywiste, że identyfikacja oraz zbadanie właściwości defektów występujących w heterostrukturach azotkowych ma zasadnicze znaczenie dla poprawy technologii i wydajności przyrządów na bazie GaN.

W tym rozdziale będą przedstawione wyniki badań głębokich poziomów defektowych przy użyciu techniki DLTS w wytworzonej w Instytucie Wysokich Ciśnień na bazie azotku galu heterostrukturze fioletowo- niebieskiej diody laserowej, hodowanej metodą epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu (ang.: plasma assisted molecular beam epitaxy (PAMBE)). Oprócz wyznaczenia podstawowych parametrów defektów, uzyskiwanych techniką DLTS: energii aktywacji, koncentracji oraz przekrojów czynnych na wychwytywanie elektronów i dziur, dodatkową informację o strukturze defektów można otrzymać z zależności amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu wypełniającego. Uzyskanie tych zależności daje możliwość rozróżnienia między głębokimi poziomami związanymi z izolowanymi defektami punktowymi a poziomami związanymi z defektami rozciągniętymi takimi jak dyslokacje.

5.1. Analiza kinetyki wychwytywania nośników ładunku.

Ważną właściwością głębokich pułapek związanych z defektami rozciągniętymi, takimi jak dyslokacje, która pozwala rozróżnić je od pułapek związanych z defektami punktowymi, jest logarytmiczna kinetyka wychwytywania nośników ładunku na głębokie stany pułapkowe. Taka logarytmiczna kinetyka była po raz pierwszy obserwowana eksperymentalnie w badaniach fotoprzewodnictwa plastycznie deformowanego germanu oraz krzemu i wyjaśniona w barierowym modelu rekombinacji nośników ładunku przez centra dyslokacyjne, zaproponowanym przez T. Figielskiego [11]. Kinetyka ta wynika z oddziaływania Coulombowskiego między nośnikami ładunku, które właśnie są wychwytywane na stany dyslokacyjne a nośnikami, które już zostały wychwycone wzdłuż linii dyslokacji. Oddziaływanie to prowadzi do powstania elektrostatycznej bariery potencjału wokół naładowanej elektrycznie

dyslokacji, której wysokość rośnie z ilością wychwyconych nośników ładunku. Takie oddziaływanie ujawnia się w pomiarach DLTS jako liniowa zależność amplitudy sygnału DLTS od logarytmu czasu trwania impulsu zapełniającego t_p i może być opisane następującą zależnością [10]:

$$n_t(t_p) = N_t c_{n(p)} t_t \ln\left(\frac{t_p + t_t}{t_t}\right), \quad (5.1)$$

gdzie n_t – jest koncentracją pułapek obsadzonych przez elektrony lub dziury, t_t - jest stałą czasową zależną od parametrów defektu. Zjawisko to obserwowano w badaniach DLTS dyslokacji w plastycznie zdeformowanym Si [9, 63] oraz GaAs [10], jak również w heterozłączach z niedopasowaniem sieci krystalicznej, takich jak SiGe/Si [64–66], InGaAs/GaAs [67-72] oraz GaAsSb/GaAs [73, 74].

W odróżnieniu, izolowane defekty punktowe bądź domieszki charakteryzują się eksponencjalną kinetyką wychwytu nośników, dla której zależność koncentracji obsadzonych pułapek od czasu zapełniania ma postać [16]:

$$n_t = N_t [1 - \exp(-c_{n(p)} t_p)]. \quad (5.2)$$

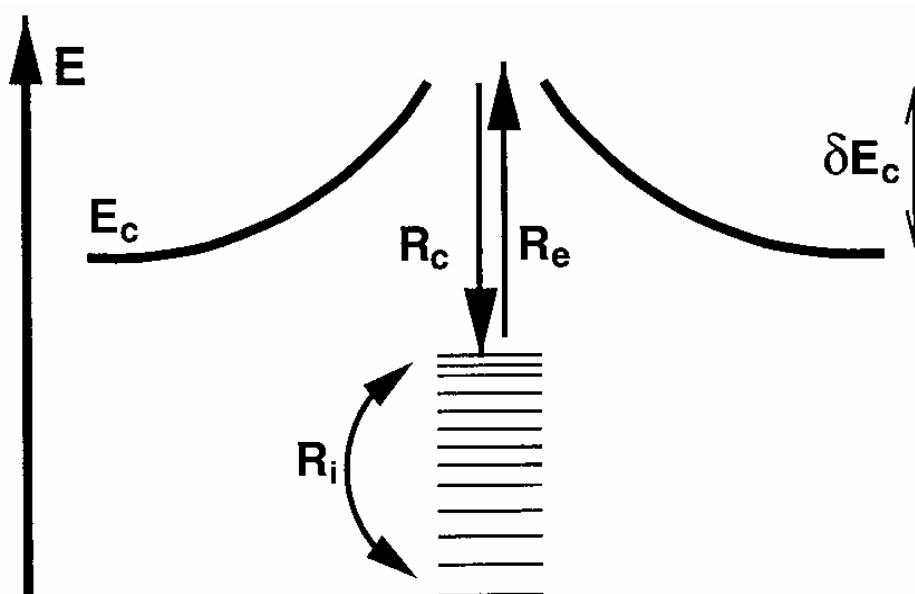
W tym przypadku, w pomiarach techniką DLTS, następuje charakterystyczne szybkie nasycenie amplitudy sygnału DLTS podczas zwiększania czasu trwania impulsu zapełniającego. Takie zachowanie jest typowe dla nieoddziaływujących defektów punktowych. Ponieważ amplituda sygnału DLTS jest proporcjonalna do koncentracji głębokich pułapek N_t , aby określić ich koncentrację, należy wykonać pomiar z czasem zapełniania, przy którym następuje nasycenie amplitudy sygnału.

5.2. Analiza kształtu linii sygnału DLTS defektów rozciągniętych.

Defekty rozciągnięte przestrzennie, wskutek ich wieloelektronowego charakteru, związane są z dużą ilością stanów elektronowych w przerwie wzbronionej półprzewodnika. Tworzą one wąskie pasmo energetyczne w przerwie wzbronionej a nie izolowane poziomy energetyczne charakterystyczne dla defektów punktowych. Kształt linii DLTS w przypadku defektów rozciągniętych analizuje szczegółowo model zaproponowany przez Schrötera i współpracowników [63, 75, 76]. W modelu tym defekty rozciągnięte charakteryzowane są za pomocą: (1) gęstości stanów defektowego pasma energetycznego $N_d(E)$, z którą związane jest poszerzenie linii DLTS; (2) barierą na wychwyty δE_C , która zmienia się ze zmianą ładunku wychwyconych nośników oraz

modyfikuje szybkość wychwytu nośników; (3) szybkością redystrybucji ładunku w paśmie defektowym R_i (tzn. szybkością, z którą stany defektowe osiągną stan równowagi wewnętrznej w energetycznym paśmie defektowym); rys. 5.1.

Biorąc pod uwagę szybkość redystrybucji ładunku R_i autorzy [75, 76] pokazali, że stany elektronowe defektów rozciągniętych mogą być zaklasyfikowane jako *zlokalizowane* bądź *pasmopodobne* (ang.: „localized” bądź „band-like”). Różnica między stanami *zlokalizowanymi* i *pasmopodobnymi* została określona poprzez porównanie szybkości redystrybucji ładunku R_i z szybkością emisji nośników R_e oraz szybkością wychwytu nośników R_c . Kiedy $R_i \ll R_e, R_c$, tzn. wewnętrzna szybkość osiągnięcia stanu równowagi w paśmie defektowym jest mała, stany nazwano *zlokalizowanymi*. Natomiast, kiedy szybkość ta jest duża, tzn. $R_i \gg R_e, R_c$, to stany określono jako *pasmopodobne*. Autorzy prac [63, 75, 76] pokazali również, za pomocą symulacji komputerowej widm DLTS, że te dwa rodzaje stanów mogą być rozróżniane na podstawie pomiarów zmian położenia maksimum linii DLTS oraz jej kształtu ze wzrostem czasu trwania impulsu zapełniającego t_p w eksperymencie DLTS.



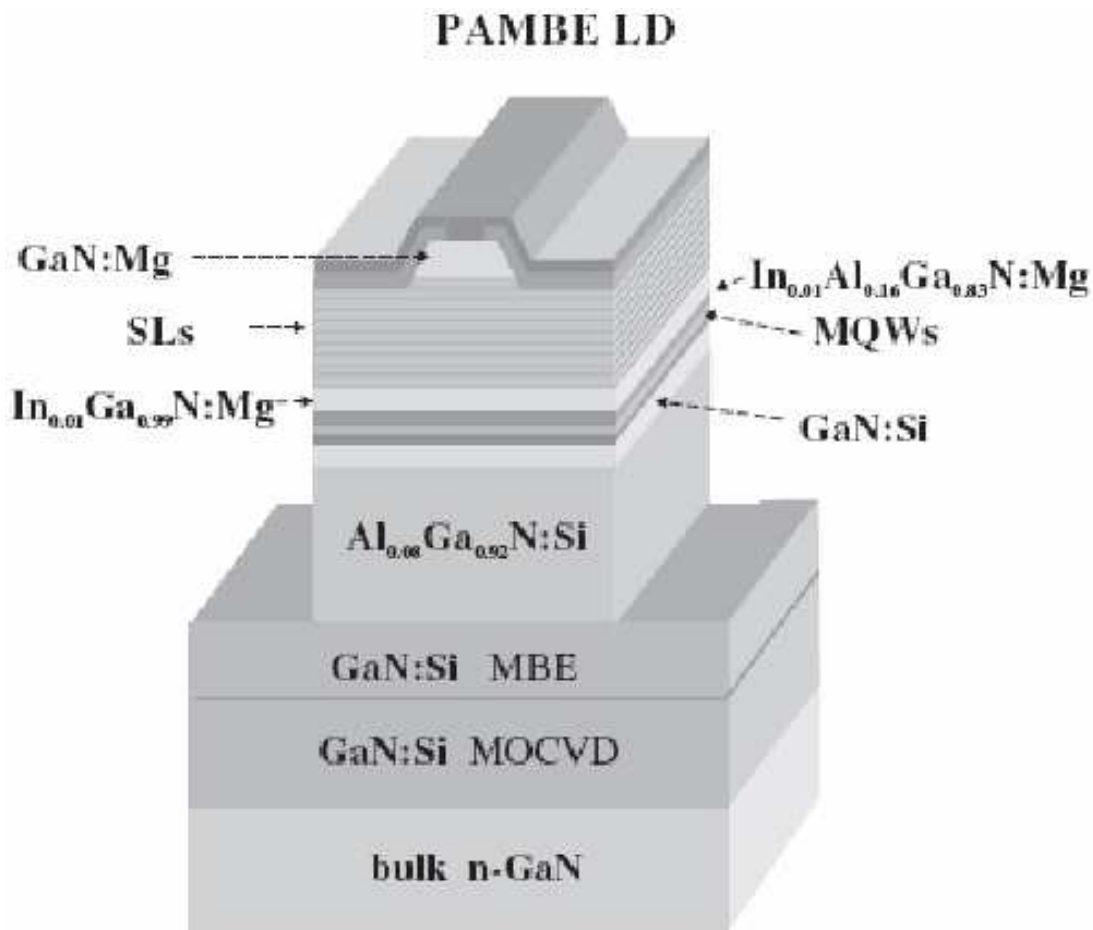
Rys. 5.1. Struktura pasmowa stanów elektronowych defektu rozciągniętego, według [75]. Bariera na wychwyty δE_c , szybkość redystrybucji ładunku w paśmie defektowym R_i , szybkości emisji oraz wychwytu nośników, R_e i R_c , pokazane są na rysunku.

Dla stanów *zlokalizowanych*, ze wzrostem czasu trwania impulsu zapełniającego maksimum linii DLTS nie przesuwa się na osi temperatury. Jego położenie jest określone przez średnią energię pasma defektowego w przerwie wzbronionej. W odróżnieniu, dla stanów

pasmopodobnych, ze wzrostem czasu trwania impulsu zapełniającego linia DLTS poszerza się a jej maksimum przesuwają się w stronę niższych temperatur, podczas gdy jej krawędź wysokotemperaturowa nie przesuwają się. Takie zachowanie linii DLTS wynika z faktu, że wychwytywane podczas impulsu zapełniającego nośniki ładunku najpierw obsadzają najgłębiej położone w przerwie wzbronione stany pasma defektowego, a w miarę wzrostu współczynnika zapełnienia pasma, obsadzają coraz płytsze jego stany. Dla obu klas stanów związanych z defektami rozciągłymi zachowana jest logarytmiczna kinetyka wychwytu nośników ładunku a linie DLTS są poszerzone; ich szerokość określona jest przez szerokość energetyczną pasma defektowego w przerwie wzbronionej.

5.3. Heterostruktura diody laserowej.

Heterostruktura fioletowo-niebieskiej diody laserowej na bazie azotku galu została wyhodowana metodą epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu (PAMBE) na bezdyslokacyjnym podłożu GaN; rys. 5.2. Podłoża takie, otrzymane metodą syntezy wysokociśnieniowej (w temperaturze ok. 1500°C i ciśnieniu ok. 1.5 GPa) [77], charakteryzują się wysoką jakością strukturalną i bardzo niską gęstością dyslokacji (poniżej 100 cm⁻²). Wysoką jakością interfejsów między warstwami oraz poszczególnych warstw heterostruktury uzyskano dzięki zastosowaniu w metodzie PAMBE wzrostu w warunkach nadmiaru galu oraz stosunkowo niskiej temperatury. Badana heterostruktura zawierała wielostudnię kwantową InGa_xN_{1-x}/GaN (ozn. MQWs na rys. 5.2) jako obszar czynny, znajdującą się między dwiema warstwami falowodowymi (ang.: wave-guiding layers) azotku galu (z 1% zawartością In) domieszkowanymi krzemem Si (typu *n*) z jednej strony oraz magnezem Mg (typu *p*) z drugiej; oraz dwiema warstwami „okrywającymi” AlGa_xN_{1-x} (ang.: cladding layers), typu *n* z jednej strony oraz supersieci (SLs), typu *p* z drugiej. Te powyżej wymienione warstwy przykryte były warstwą kontaktową azotku galu silnie domieszkowanego magnezem. Dodatkowo, cienka warstwa blokująca InAlGa_xN_{1-x}, domieszkowana Mg, była osadzona po stronie *p* złącza *p-n*. Szczegółowa informacja o strukturze jest przedstawiona w tabeli 5.1.



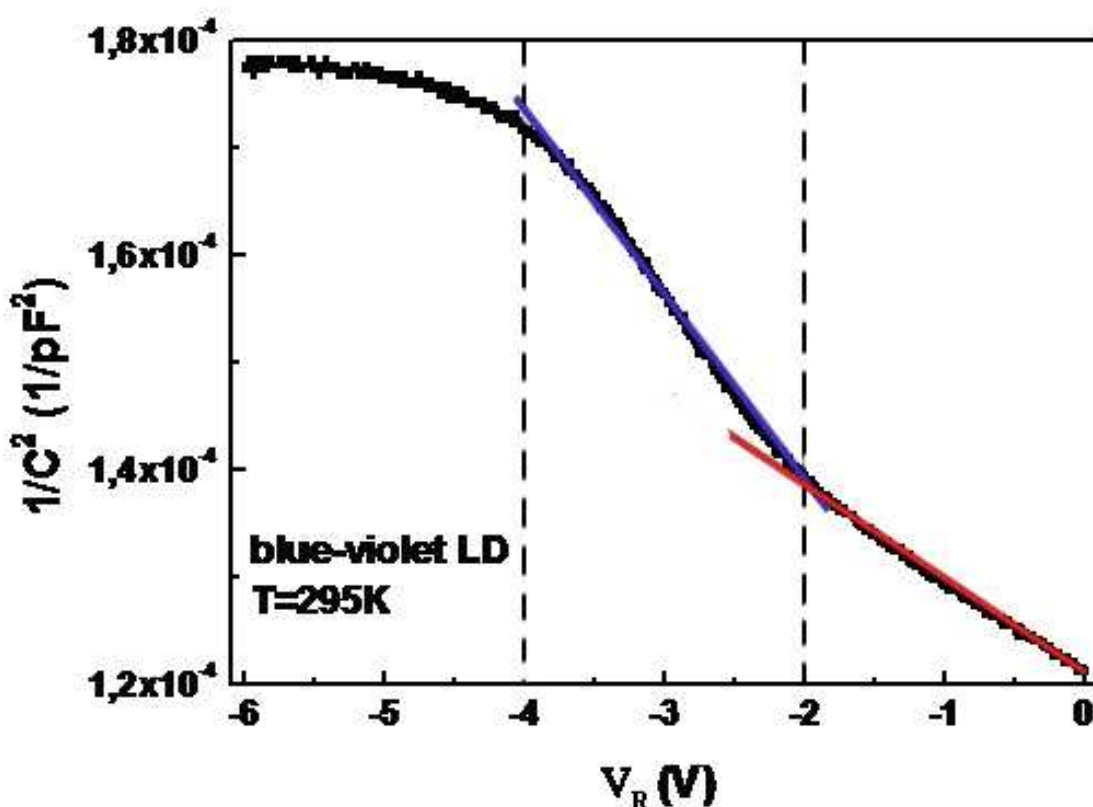
Rys. 5.2. Schematyczna struktura diody laserowej wytworzonej metodą PAMBE, według [78].

Warstwa kontaktowa	100 nm GaN:Mg
Górna warstwa „cladding“	2.5 nm $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N:Mg}$ ×80 2.5 nm $\text{In}_{0.01}\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.83}\text{N:Mg}$
Górna warstwa „wave-guiding“	70 nm $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N:Mg}$
Warstwa blokująca	14 nm $\text{In}_{0.01}\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.83}\text{N:Mg}$
Wielostudnia kwantowa	4 nm $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ ×5 7 nm $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N:Si}$
Dolna warstwa „wave- guiding“	40 nm $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N:Si}$ 100 nm GaN:Si
Dolna warstwa „cladding“	550 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N:Si}$
Warstwa buforowa	200 nm GaN:Si
Podłoże	<i>MOVPE warstwa buforowa 2μm GaN</i> <i>Podłoże GaN</i>

Tabela 5.1. Struktura diody laserowej.

5.4. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa diody.

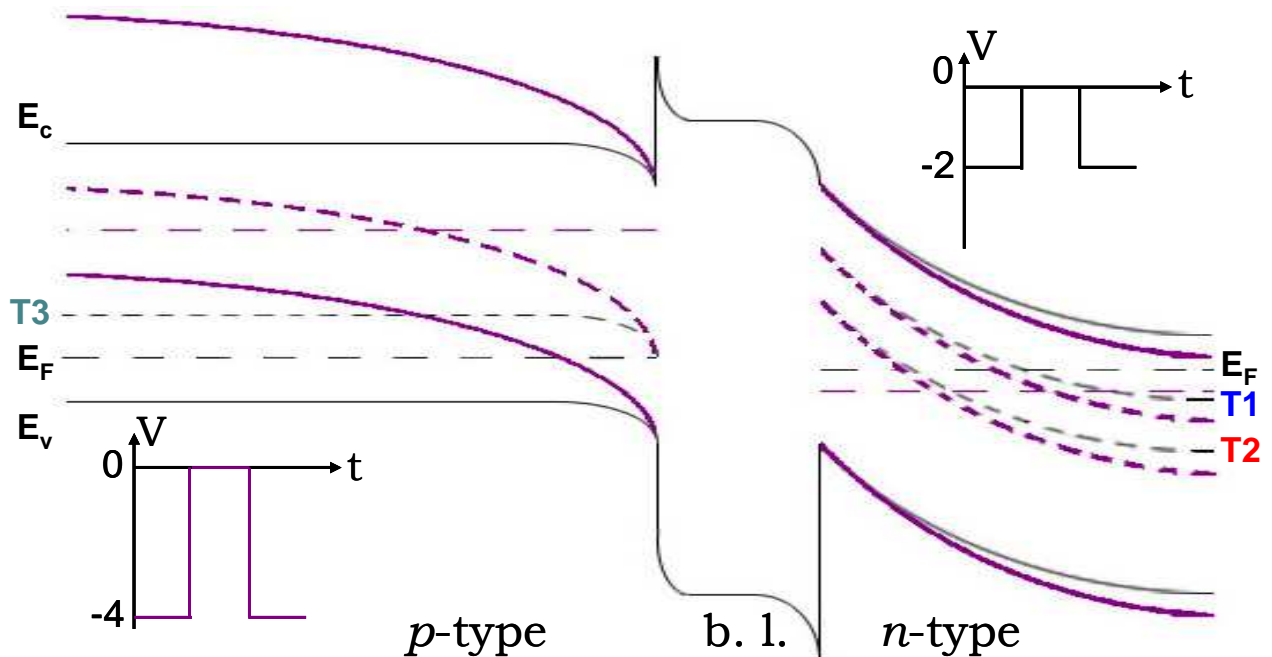
Mamy tu do czynienia ze skomplikowaną strukturą heterozłącza diody laserowej. W odróżnieniu od badanych uprzednio złącz Schottky'ego na kryształach GaAs, charakterystyka pojemnościowo-napięciowa ($C-V$) nie daje jednoznacznej informacji o koncentracji domieszek w kryształach. Prowadząc pomiar $C-V$ badanej diody laserowej w zakresie napięć w kierunku zaporowym do -6 V, znajdujemy dwa obszary napięć: od 0 do -2 V oraz od -2 V do -4 V, dla których otrzymano liniową zależność $1/C^2$ od V_R i które odpowiadają obszarom o ustalonej koncentracji płytkich domieszek; rys. 5.3. Dla pierwszego obszaru napięć z charakterystyki $C-V$ i wzoru (2.14) wyznaczono wartość koncentracji domieszek $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Drugi obszar napięcia z charakterystyki $C-V$ zawiera informację o koncentracji domieszek $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



Rys. 5.3. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa dla złącza $p-n$ diody laserowej. Liniami przerywanymi są pokazane dwa obszary napięcia, w których otrzymano liniową zależność $1/C^2$ od V_R . Z nachylenia pokazanego linią czerwoną znaleziono koncentrację donorów w warstwie „wave-guiding” $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ typu n ; z nachylenia pokazanego linią niebieską - koncentrację akceptorów w warstwie „wave-guiding” $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ typu p .

Na podstawie pomiarów efektu Halla na pojedynczych warstwach $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ domieszkowanych Si bądź Mg i hodowanych techniką PAMBE w warunkach takich samych, jak dla diody laserowej, wykonawcy diody podają koncentracje płytkich domieszek: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w warstwie falowodowej $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Si}$ (typu n) oraz $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w warstwie falowodowej $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Mg}$ (typu p) [78]. Porównując powyższe dane z wynikami otrzymanymi z charakterystyk C-V dla diody laserowej wnioskujemy, że koncentracja domieszek $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ odnosi się do obszaru typu n a koncentracja $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ – do obszaru typu p .

Zauważamy tu pewną osobliwość obszaru ładunku przestrzennego badanego złącza p - n diody laserowej. Osobliwość ta polega na tym, że choć wartość koncentracji donorów jest dwa razy większa od wartości koncentracji akceptorów, to obszar ładunku przestrzennego po przyłożeniu napięcia zaporowego od 0 do -2 V zaczyna się rozciągać w stronę $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Si}$ (typu n), a dopiero po przyłożeniu większego napięcia (do -4 V) – w stronę $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Mg}$ (typu p). Możliwe jest, że takie niestandardowe zachowanie obszaru ładunku przestrzennego związane jest z obecnością cienkiej warstwy blokującej $\text{In}_{0.01}\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.83}\text{N}:\text{Mg}$, o większej szerokości przerwy wzbronionej, która znajduje się po stronie p złącza p - n .



Rys. 5.4. Schematyczne przedstawienie przebiegu pasm energetycznych złącza p - n diody laserowej na bazie GaN przy ustawieniu różnych warunków napięcia zaporowego (b.l. – warstwa blokująca). Na podstawie pomiarów DLTS można wnioskować, że pułapki T1 i T2 oraz T3 znajdują się w różnych obszarach tego złącza.

To przypuszczenie zgadza się z obliczonymi przez nas wartościami szerokości obszaru ładunku przestrzennego. Szerokość obszaru ładunku przestrzennego przy napięciu zaporowym

-2 V i koncentracji donorów $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wyniosła ok. 36 nm (technologiczna grubość warstwy $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Si}$ (typu n) wynosiła 40 nm; tab. 5.1). To może oznaczać, że w przedziale napięcia zaporowego od 0 do -2 V obszar ładunku przestrzennego rozciągał się w stronę warstwy $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Si}$ i osiągnął krawędź tej warstwy. Przy zwiększaniu napięcia zaporowego od -2 V do -4 V (dla koncentracji akceptorów $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) szerokość obszaru ładunku przestrzennego zwiększa się o 58 nm (technologiczna grubość warstwy $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Mg}$ (typu p) wynosiła 70 nm; tab. 5.1), tzn. obszar ładunku przestrzennego rozszerza się w zakresie tej warstwy.

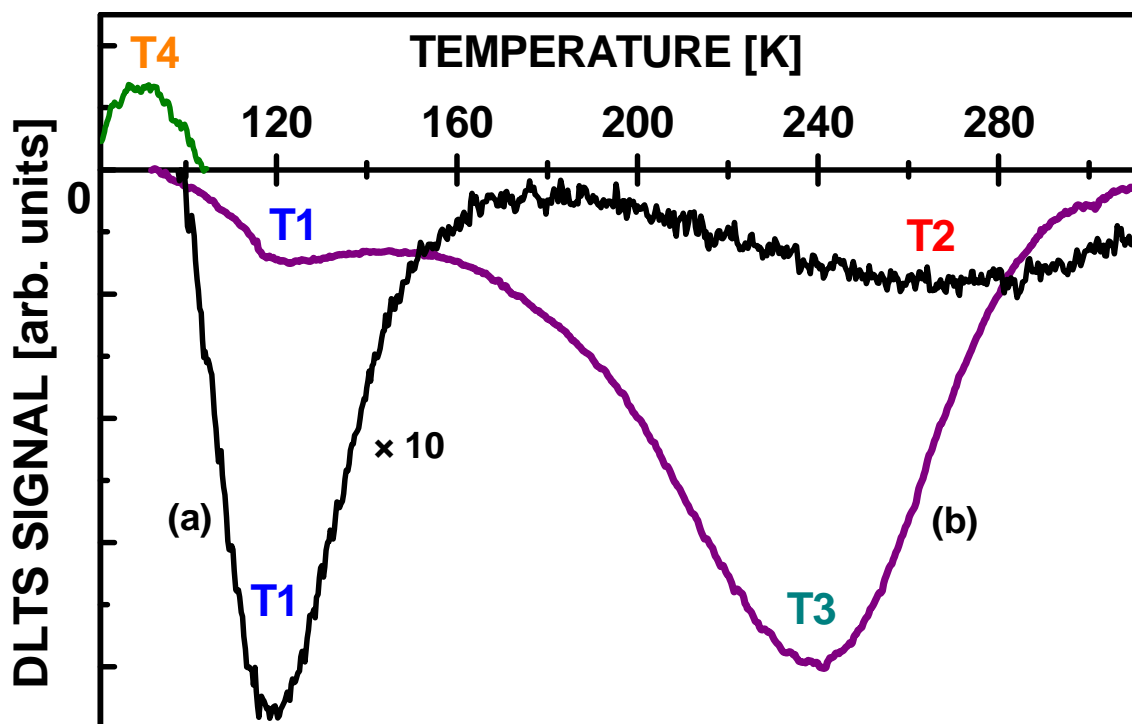
Taka interpretacja wyników pomiarów charakterystyki $C-V$ ma zasadnicze znaczenie dla dalszej interpretacji wyników otrzymanych za pomocą DLTS. Rys. 5.4 przedstawia schematyczny przebieg pasm energetycznych badanej diody laserowej zgodny z powyższą interpretacją.

5.5. Wyniki DLTS dla diody laserowej.

Przeprowadzono badania techniką DLTS heterostruktury niebieskiego lasera $\text{AlGaIn}/\text{InGaIn}/\text{GaIn}$. Pomiar widm DLTS przeprowadzono w zakresie temperatur 80 – 400 K oraz częstotliwości powtarzania impulsu zapełniającego od 1 do 333 Hz, co odpowiada zakresowi „okna szybkości” od 2.17 do 722 s^{-1} . Napięcie w kierunku zaporowym było ustawione w dwóch zakresach: 1) w zakresie $V_R = -2 \text{ V}$, amplituda impulsu zapełniającego $V_I = 0 \text{ V}$ oraz 2) w zakresie $V_R = -4 \text{ V}$, amplituda impulsu zapełniającego $V_I = -2 \text{ V}$ (dla obszarów od 0 do -2 V oraz od -2 V do -4 V otrzymano liniową zależność I/C^2 od V_R , która odpowiada obszarom o ustalonej koncentracji płytkich domieszek; podrozdział 5.4.). Również przeprowadzono pomiar, w którym impuls zapełniający polaryzował złącze w kierunku przewodzenia; amplituda impulsu wstrzykującego wynosiła $V_I = 2 \text{ V}$ ($V_R = 0 \text{ V}$). Czasy trwania impulsów zapełniającego oraz wstrzykującego zmieniano w zakresie od 5 μs do 12 ms.

Na rys. 5.5 przedstawiono widma DLTS złącza $p-n$ diody laserowej na bazie GaN, z których wykryto trzy głębokie pułapki nośników większościowych oznaczone jako T1, T2 oraz T3, obserwowane przy różnych warunkach polaryzacji diody w kierunku zaporowym oraz impulsu zapełniającego zmniejszającego te napięcia zaporowe do zera. Pułapki T1 oraz T2 obserwowano w widmie DLTS przy przyłożeniu napięcia zaporowego -2 V, natomiast sygnał od pułapki T3 pojawia się przy zmianie napięcia polaryzacji w kierunku zaporowym do -4 V (w zakresie napięć $V_R = -4 \text{ V}$ do $V_I = -2 \text{ V}$ obserwowana jest tylko pułapka T3). W warunkach

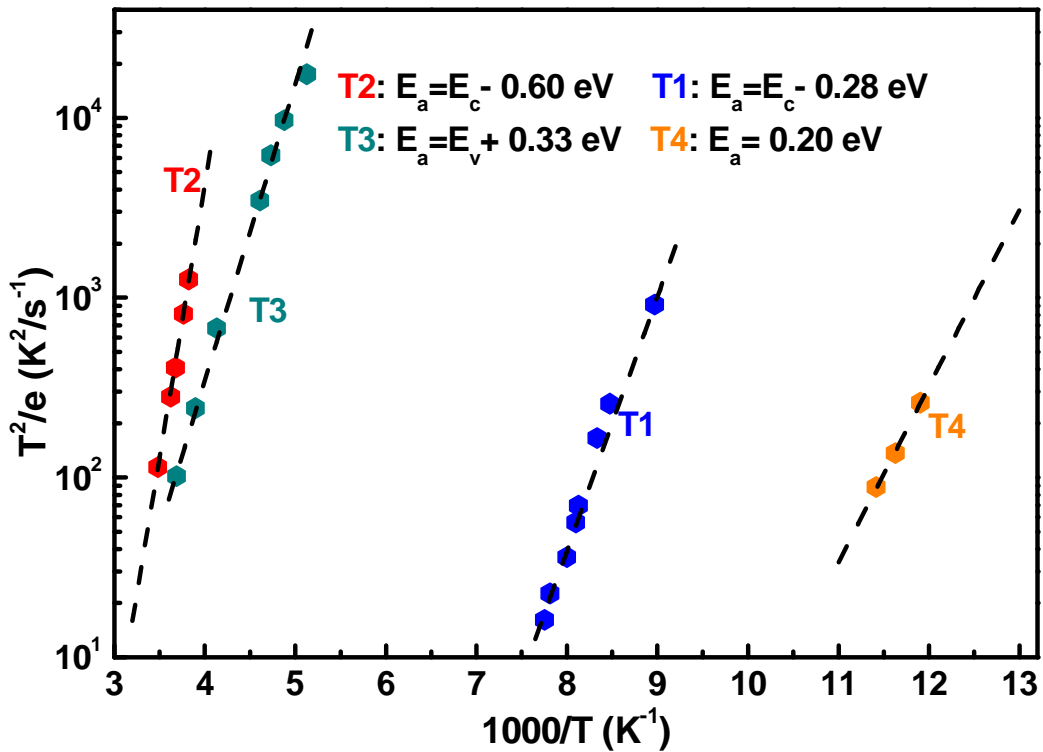
polaryzacji $V_R = 0$ V i impulsu wstrzykującego w kierunku przewodzenia zaobserwowano występowanie pułapki nośników mniejszościowych, oznaczonej jako T4.



Rys. 5.5. Widma DLTS złącza p - n diody laserowej na bazie GaN, zmierzone przy różnych warunkach napięcia zaporowego: (a) -2 V oraz (b) -4 V, przy ustalonym oknie szybkości 87 s^{-1} , impulsie zapełniającym $V_1 = 0$ V oraz czasie jego trwania $t_p = 100 \mu\text{s}$. Znaleziono trzy głębokie pułapki nośników większościowych oznaczone jako T1, T2 oraz T3. Dla przebiegu (a) amplituda sygnału jest powiększona 10 razy. W warunkach polaryzacji w kierunku przewodzenia zaobserwowano występowanie pułapki nośników mniejszościowych, oznaczonej jako T4.

Fakt, że różne pułapki nośników większościowych obserwowano w widmie DLTS mierzonym przy różnych warunkach napięcia zaporowego sugeruje, że pułapki te znajdują się w różnych obszarach diody laserowej. Wnioskujemy, że pułapki T1 i T2 są pułapkami elektronowymi znajdującymi się w warstwie falowodowej typu n $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Si}$ (40 nm), natomiast T3 jest pułapką dziurową w warstwie falowodowej typu p $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}:\text{Mg}$ (70 nm), jak pokazano schematycznie na rys. 5.4. Z otrzymanych widm DLTS zostały obliczone koncentracje trzech głębokich pułapek nośników większościowych: $N_t = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla T1, $N_t = 2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dla T2 oraz $N_t = 3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla T3.

Na rys. 5.6. pokazana jest temperaturowa zależność szybkości emisji termicznych nośników z pułapek T1, T2, T3 oraz T4, obliczonych z widm DLTS zmierzonych dla różnych „okien szybkości”. Z nachylenia wykresów Arrheniusa oraz zależności (2.17) i (2.18) zostały obliczone energie aktywacji tych pułapek oraz ich przekroje czynne na wychwyt elektronów (dziur), które wynoszą: $E_a = E_c - 0.28$ eV oraz $\sigma_n = 7.8 \times 10^{-12}$ cm² dla T1, $E_a = E_c - 0.60$ eV oraz $\sigma_n = 4.9 \times 10^{-13}$ cm² dla T2, $E_a = E_v + 0.33$ eV oraz $\sigma_p = 4.3 \times 10^{-18}$ cm² dla T3, oraz $E_a = 0.20$ eV dla T4. Dla pułapki nośników mniejszościowych T4 nie można na podstawie otrzymanych wyników pomiarów DLTS określić przekroju czynnego na wychwyt (ani też koncentracji pułapek), ponieważ nie wiemy, czy jest to pułapka dziurowa w obszarze typu *n*, czy też pułapka elektronowa typu *p*.

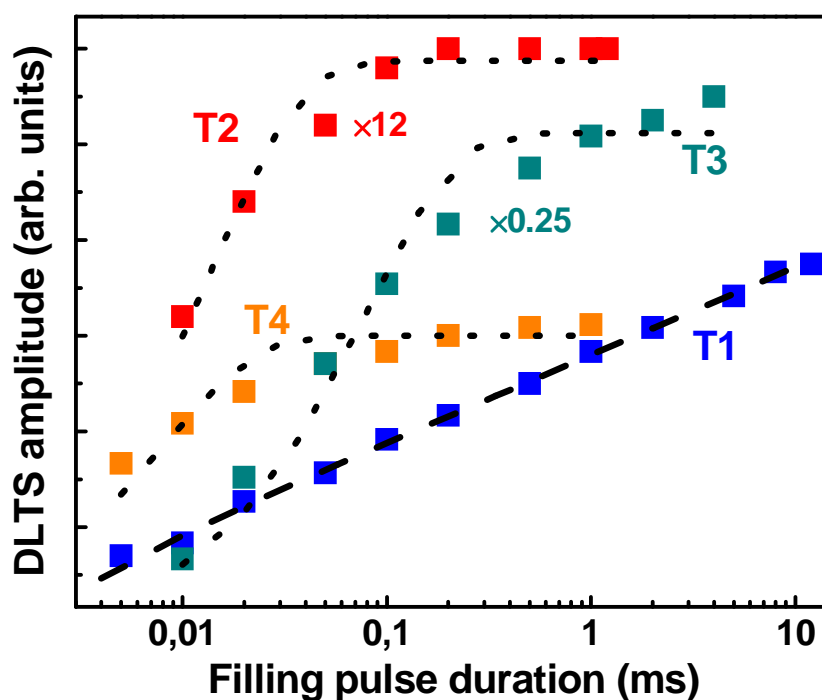


Rys. 5.6. Temperaturowe zależności szybkości emisji termicznych nośników (wykresy Arrheniusa) dla pułapek T1, T2, T3 oraz T4 obserwowanych w widmach DLTS diody laserowej na bazie GaN.

Ponadto, znalezione pułapki wykazują różne kinetyki wychwytu nośników ładunku. Na rys. 5.7. przedstawiono zależność amplitudy sygnału DLTS od logarytmu czasu trwania impulsu zapełniającego pułapki. Pułapka T1 charakteryzuje się logarytmiczną kinetyką wychwytu

nośników (zgodnie z równaniem (5.1)), co sugeruje jej związek z elektronowymi stanami dyslokacji; na rys. 5.7 pokazana jest linią przerywaną. W przeciwieństwie do pułapki T1, inne pułapki: T2, T3 oraz T4, wykazują eksponencjalną kinetykę wychwytu nośników, co oznacza, że są związane z izolowanymi defektami punktowymi lub domieszkami; na rys. 5.7 eksponencjalne kinetyki są pokazane liniami punktowymi.

Eksponencjalna kinetyka wychwytu nośników charakteryzuje się wyraźnym nasyceniem amplitudy sygnału DLTS podczas zwiększenia czasu zapełniania. Widać to na rys. 5.8, na którym przedstawiono zależności amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki T3. To również wyraźnie widać na rys. 5.7, gdzie do zależności amplitudy sygnału DLTS od logarytmu czasu trwania impulsu zapełniającego dla defektów punktowych T2, T3 oraz T4 dopasowano zależność (5.2).



Rys. 5.7. Zależność amplitudy sygnału DLTS od logarytmu czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapek T1, T2, T3 oraz T4. Linia przerywana oraz linie punktowe przedstawiają dopasowane do danych eksperymentalnych odpowiednio logarymiczną (5.1) oraz eksponencjalną (5.2) kinetykę. Dla przebiegów związanych z pułapkami T2 oraz T3 amplituda sygnału jest odpowiednio 12 razy powiększona oraz 4 razy pomniejszona w stosunku do przebiegów dla pułapek T1 oraz T4.

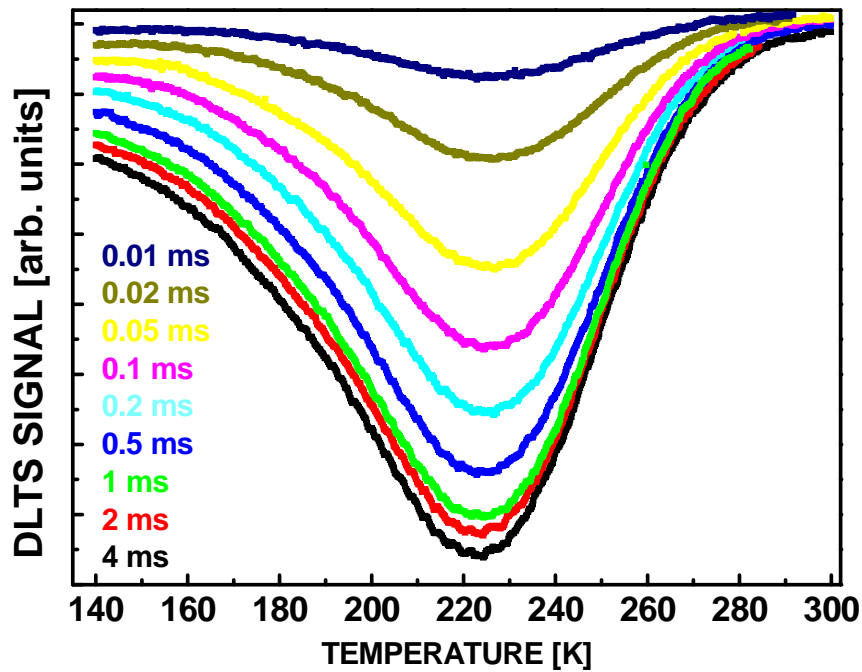


Fig. 5.8. Zależność sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki T3 przy ustalonym oknie szybkości 27 s^{-1} . Widać, że podczas zwiększania czasu trwania impulsu zapełniającego, którego wartości są pokazane z lewej strony widm DLTS, amplituda sygnału wyraźnie nasycy się.

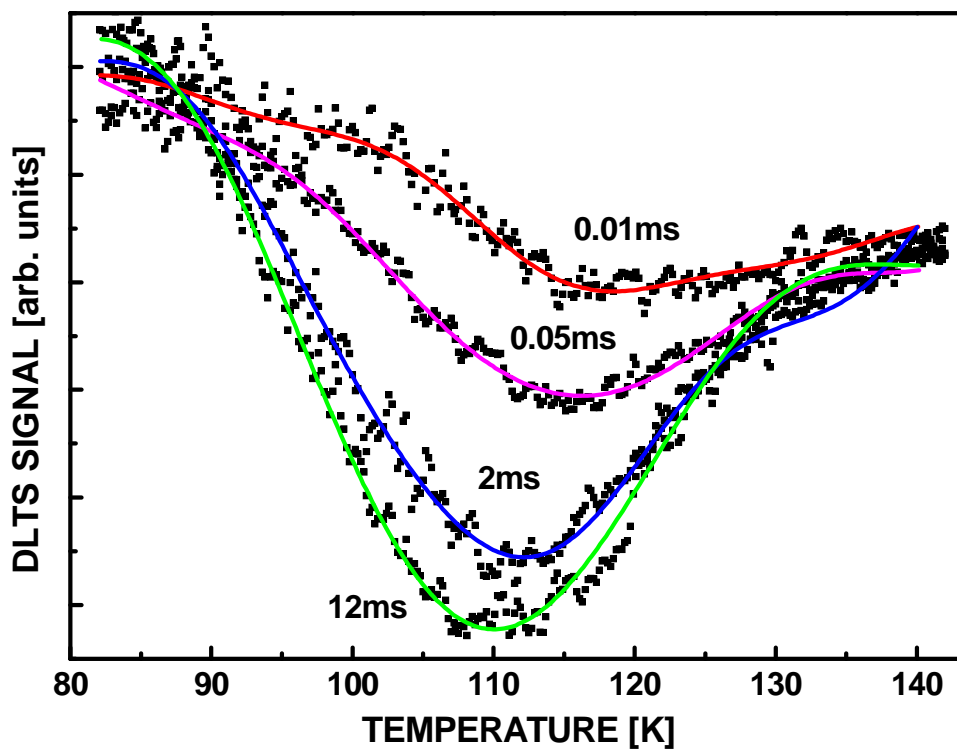


Fig. 5.9. Zależność sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki T1 przy ustalonym oknie szybkości 7.2 s^{-1} . Wartości czasu trwania impulsu zapełniającego są pokazane przy liniach DLTS.

Na rysunku 5.9 pokazana jest zależność kształtu linii i amplitudy sygnału DLTS od czasu trwania impulsu zapełniającego dla pułapki T1, zmierzonej przy ustalonym oknie szybkości 7.2 s^{-1} . Na rysunku wyraźnie widać, że zwiększanie czasu trwania impulsu zapełniającego wywołuje poszerzenie linii DLTS pułapki T1. Maksimum linii DLTS pułapki przesuwają się w stronę niższych temperatur podczas wzrostu czasu trwania impulsu zapełniającego, natomiast po stronie temperatur wysokich linie DLTS schodzą się. Takie zachowywanie kształtu linii DLTS w zależności od czasu trwania impulsu zapełniającego świadczy o tym, że stany elektronowe pułapki T1, związanej z dyslokacjami, należą do klasy stanów *pasmopodobnych*, według klasyfikacji opisanej w rozdz. 5.2.

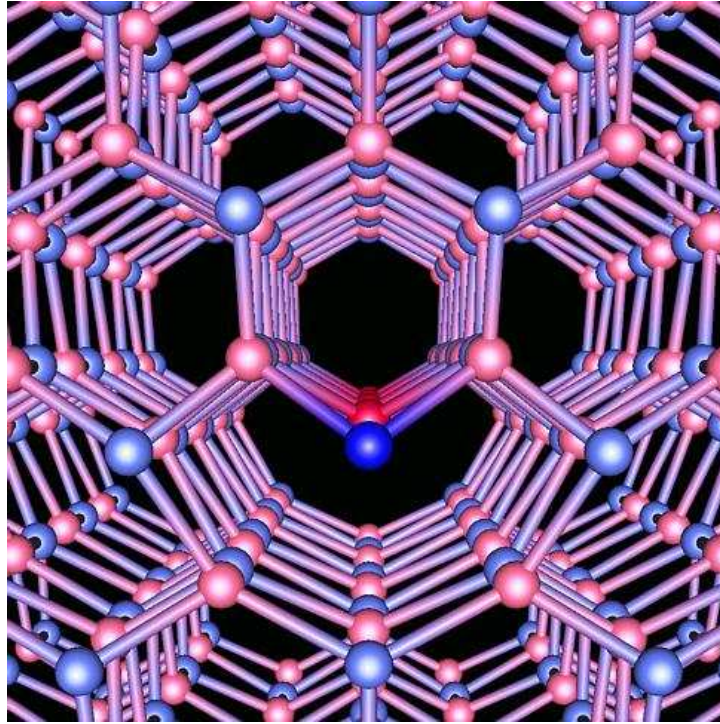
5.6. Dyskusja i wnioski.

O pułapce elektronowej T1 dowiedzieliśmy się, że ma logarytmiczną kinetykę wychwytu nośników i że jej stany elektronowe należą do klasy stanów *pasmopodobnych*, co pokazuje, że pułapka ta jest najprawdopodobniej związana z elektronowymi stanami rdzenia dyslokacji. Występowanie dyslokacji w heterostrukturze diody laserowej na bazie azotku galu, wytworzonej na podłożu GaN z bardzo niską gęstością dyslokacji, jest wynikiem procesów relaksacji naprężeń w niedopasowanych sieciowo warstwach AlGaIn oraz InGaIn zachodzących podczas wzrostu tych warstw. Obecność dyslokacji ujawniono niedawno w heterostrukturach podobnych diod laserowych hodowanych metodą epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE) na podłożach GaN w Instytucie Wysokich Ciśnień. Zarówno przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej [79] jak i selektywnego trawienia chemicznego [80] zaobserwowano obecność dyslokacji przenikających o gęstości rzędu 10^5 cm^{-2} w tych strukturach.

Prawdopodobnie tę samą pułapkę co T1, nazywaną E1, zaobserwowano niedawno w widmie DLTS opisanej powyżej, podobnej do badanej w niniejszej pracy, heterostrukturze hodowanej metodą MOVPE [81]. Wcześniej pułapkę E1 obserwowano techniką DLTS w warstwach GaN typu *n* hodowanych metodą MOVPE na szafirze [82, 83]. Zauważono, że jej koncentracja rośnie z gęstością krawędziowych dyslokacji przenikających w tych warstwach i sugerowano związek pułapek E1 z tymi dyslokacjami. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań kinetyki wychwytu nośników na pułapkę T1 oraz kształtu jej linii DLTS stanowią silne potwierdzenie związku pułapki ze stanami elektronowymi rdzenia tych dyslokacji. Na rys. 5.10 pokazany jest model dyslokacji przenikającej w GaN, której stany elektronowe – według naszej

interpretacji – mogą być odpowiedzialne za pułapkę T1 w przerwie wzbronionej półprzewodnika.

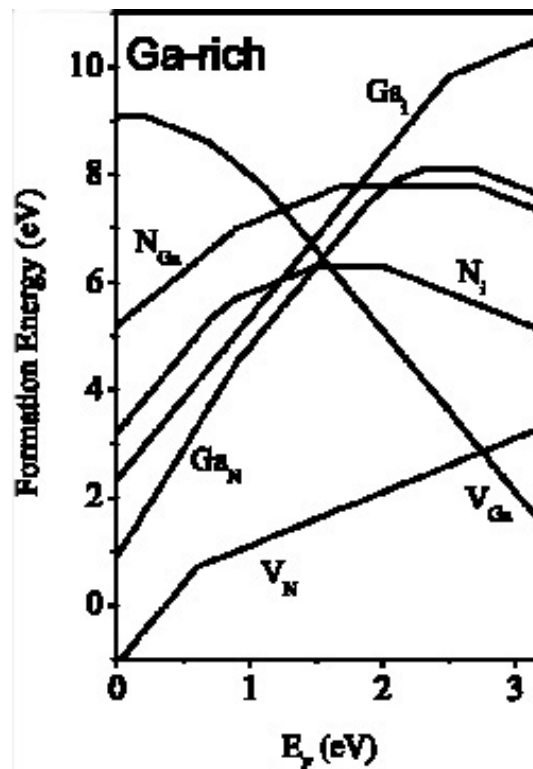
O pułapkach T2, T3 oraz T4 dowiedzieliśmy się, że są związane z defektami punktowymi, o czym świadczą: nasycenie amplitudy sygnału DLTS podczas zwiększania czasu impulsu wypełniającego oraz eksponencjalna kinetyka wychwytu nośników. Jednak tylko jedna z tych pułapek, pułapka T2, opisana jest w literaturze. Według różnych danych literaturowych uzyskanych z pomiarów DLTS, energia aktywacji emisji termicznej nośników z tej pułapki mieści się w przedziałach $E_c - 0.50 \div 0.62$ eV (energia aktywacji dla pułapki T2 z wyników pomiarowych wynosiła $E_c - 0.60$ eV) a pułapka oznaczana jest jako B2, D2 lub E2. Pułapka ta jest często najsilniejszą pułapką elektronową obserwowaną w widmach DLTS w GaN typu *n*. Hacke i współpracownicy [84] oraz Haase i współpracownicy [85] złączyli tę pułapkę z punktowym defektem antypołożeniowym (antypodstawieniowym) N_{Ga} , na podstawie wyników obliczeń teoretycznych w przybliżeniu ciasnego wiązania wyznaczających położenie głębokiego poziomu donorowego defektu N_{Ga} w przerwie wzbronionej GaN na: $E_c - 0.54$ eV [86]. Na podstawie wyników otrzymanych przez Chunga i współpracowników [87] oraz Cho i współpracowników [83] pokazano, że koncentracja tej pułapki może być efektywnie zmniejszona przez domieszkowanie indem, co potwierdza powyższą interpretację, ponieważ atomy In podstawiające miejsca sieciowe Ga w sieci krystalicznej GaN prowadzą do zmniejszenia koncentracji defektów okupujących luki galowe. Niedawno, ta sama pułapka została również zaobserwowana jako dominująca głęboka pułapka w widmie DLTS heterostruktury diody laserowej hodowanej metodą MOVPE [81]. Jednak z pomiarów DLTS przedstawionych w niniejszej pracy wynika, że koncentracja pułapki T2 jest najmniejsza z ujawnionych w pomiarach. Przyczyną tego mogą być warunki nadmiaru Ga zastosowane dla uzyskania wysokiej jakości warstw heterostruktury diody laserowej na bazie GaN hodowanej metodą PAMBE. Przypuszczamy [88], że właśnie takie warunki wzrostu prowadzą do zmniejszenia koncentracji luk galowych w sieci krystalicznej, które są niezbędne do tworzenia antypołożeniowych defektów azotowych N_{Ga} , podczas wzrostu struktury i w konsekwencji – małej koncentracji pułapki T2.



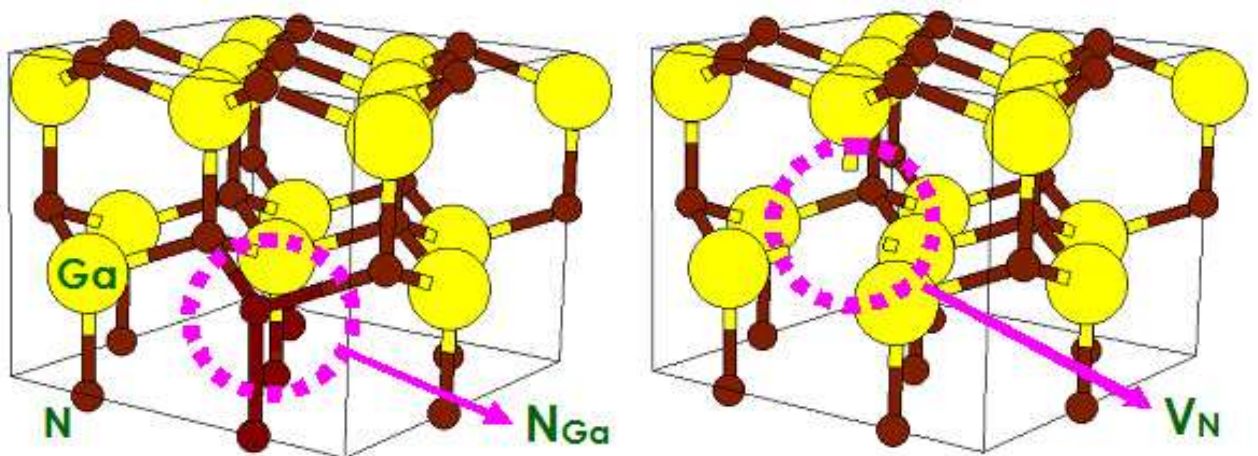
Rys. 5.10. Model dyslokacji przenikającej w strukturze wurcytu GaN. Atomy N są pokazane na niebiesko, atomy Ga - na różowo. Oś c [0001] w strukturze wurcytu jest prostopadła do płaszczyzny rysunku.

Niedawne obliczenia teoretyczne z pierwszych zasad struktury i energii rodzimych defektów punktowych w azotkach grupy III [89, 90] pokazały, że luka azotowa V_N , ma najmniejszą energię tworzenia w GaN typu p hodowanym w warunkach nadmiaru galu i może powstać w znacznej koncentracji podczas wzrostu struktury. Na rys. 5.11 pokazano zależność energii tworzenia od energii Fermiego dla defektów rodzimych w GaN hodowanym w warunkach wzbogacenia galem. Zaproponowaliśmy [88], że właśnie ten defekt może być dobrym kandydatem na defekt odpowiedzialny za wyznaczoną przez nas dominującą pułapkę T3 w warstwie typu p heterostruktury diody laserowej. Teoretycznie obliczony poziom energetyczny dodatnio naładowanej luki azotowej V_N , znajduje się w przedziale energii między 0.39 eV [91] i 0.59 eV [89] powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Biorąc pod uwagę błąd obliczeń teoretycznych wartości położenia poziomów energetycznych, wyniki obliczeń są bliskie otrzymanej przez nas energii aktywacji pułapki T3: $E_a = E_v + 0.33$ eV.

W podsumowaniu, opierając się na otrzymanych wynikach pomiarów DLTS oraz na wynikach z literatury doszliśmy do wniosku, że pułapka T1 jest związana ze stanami elektronowymi rdzenia dyslokacji, natomiast za pułapki T2 i T3 odpowiedzialne są rodzime defekty punktowe – odpowiednio: antypołożeniowy azot N_{Ga} oraz luka azotowa V_N . Na rys. 5.12 schematycznie przedstawione są oba te defekty w strukturze krystalicznej GaN.



Rys. 5.11. Zależność energii tworzenia od energii Fermiego dla defektów rodzimych w kryształach GaN hodowanych w warunkach nadmiaru galu; według obliczeń teoretycznych [89].



Rys. 5.12. Model kryształu GaN o strukturze wurcytu. Schematycznie pokazane są defekty punktowe: po lewej stronie – antypołożeniowy azot N_{Ga} , po prawej – luka azotowa V_N .

6. Podsumowanie.

W niniejszej pracy wykorzystano technikę niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS) do badania głębokich poziomów defektowych w kryształach i strukturach półprzewodnikowych. Oprócz pomiaru standardowo wyznaczanych techniką DLTS parametrów głębokich pułapek, takich jak: energia aktywacji, przekrój czynny na wychwyty nośników ładunku oraz koncentracja pułapek, badano wpływ silnego pola elektrycznego na emisję nośników ładunku z pułapek oraz kinetyki wychwyty nośników na pułapki. Badania te, które były głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej, pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji o badanych defektach, przydatnych do określenia ich mikroskopowej struktury. Badania przeprowadzono w domieszkowanym tellurem kryształach arsenku galu typu n (GaAs:Te) otrzymanym metodą Czochralskiego oraz w wytworzonej na bazie azotku galu heterostrukturze fioletowo-niebieskiej diody laserowej (AlGaIn/InGaIn/GaN) hodowanej metodą MBE.

- Z kryształu GaAs:Te wycięto próbki o czterech różnych powierzchniach krystalograficznych: (111)A, (111)B, (110) oraz (100), i wykonano na nich złącza Schottky'ego. W pomiarach DLTS zidentyfikowano trzy, powszechnie występujące w objętościowych kryształach GaAs, głębokie pułapki elektronowe, znane jako EL2, EL3 oraz EL5.
- Na próbkach o różnej orientacji krystalograficznej przeprowadzono systematyczne pomiary techniką DLTS z podwójną korelacją dla wyjaśnienia mechanizmów jonizacji głębokich centrów pułapkowych związanych z defektami EL3 oraz EL5 w silnym polu elektrycznym. Zaobserwowana silna anizotropia zmian szybkości emisji termicznej dla pól elektrycznych skierowanych wzdłuż czterech podstawowych kierunków krystalograficznych pozwoliła na uzyskanie informacji o symetrii krystalograficznej tych defektów.
- Zależności wpływu pola elektrycznego na szybkość emisji termicznej elektronów dla defektu EL3 w próbkach o orientacjach (111)A, (111)B oraz (110) opisane zostały zgodnie z mechanizmem tunelowania z udziałem fononów. Wskazuje to na silne sprzężenie defektu EL3 z lokalnymi modami drgań sieci krystalicznej. Dla próbki o orientacji (100) zaobserwowano zaskakujące załamanie przebiegu zmian zależności szybkości emisji od pola elektrycznego.
- Dla defektu EL5 zwiększenie szybkości emisji termicznej elektronów dla pola elektrycznego przyłożonego prostopadle do powierzchni krystalograficznych (111)A oraz

(111)B jest stosunkowo słabe i zostało opisane zgodnie z klasycznym efektem Poole'a-Frenkela. W odróżnieniu, zwiększenie szybkości emisji termicznej elektronów jest znacznie silniejsze dla wektora pola elektrycznego przyłożonego wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$. Dla tych dwóch przypadków otrzymane wyniki wskazują na występowanie mechanizmu tunelowania z udziałem fononów. Zaproponowano, że defekt odpowiedzialny za pułapkę EL5 charakteryzuje się symetrią trygonalną o osi symetrii wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 111 \rangle$.

- Na podstawie uzyskanych wyników oraz danych z literatury zaproponowano mikroskopową strukturę atomową defektów EL3 oraz EL5. Mikroskopowa struktura defektu EL3 została określona jako niecentralny („off-centre”) defekt podstawieniowy O_{As} , w którym atom tlenu zastępuje atom arsenu w węźle sieci krystalicznej, ale nie pozostaje tam, lecz przesuwa się wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$ do położenia międzywęzłowego. Zaobserwowaną niemonotoniczną zależność szybkości emisji termicznej od pola elektrycznego skierowanego wzdłuż kierunku krystalograficznego $\langle 100 \rangle$ zinterpretowano jako wynik wywołanej silnym polem elektrycznym, możliwej reorientacji defektu EL3, w której atom tlenu przeskakuje do sąsiedniego położenia międzywęzłowego. Defekt EL5 związane z bliską parą wakansów (dwuluką) $V_{As}-V_{Ga}$.
- W badaniach techniką DLTS heterostruktury diody laserowej na bazie GaN znaleziono trzy głębokie pułapki nośników większościowych oznaczone jako T1, T2 oraz T3, obserwowane w warunkach polaryzacji diody w kierunku zaporowym oraz pułapkę nośników mniejszościowych T4, ujawnioną w warunkach impulsu wstrzykującego w kierunku przewodzenia. Pułapki nośników większościowych obserwowano w widmie DLTS mierzonym w różnych zakresach napięcia zaporowego, co pokazuje, że pułapki te znajdują się w różnych obszarach diody laserowej. Pułapki elektronowe T1 i T2 umiejscowiono w obszarze typu n a pułapkę dziurową T3 – w obszarze typu p diody laserowej.
- Znalezione pułapki wykazują różne kinetyki wychwyty nośników ładunku. Pułapka T1 charakteryzuje się logarytmiczną kinetyką wychwyty nośników i jej stany elektronowe należą do klasy stanów *pasmopodobnych*, co sugeruje, że pułapka ta jest najprawdopodobniej związana z elektronowymi stanami rdzenia dyslokacji. Natomiast dwie inne pułapki, T2 i T3, wykazujące eksponencjalną kinetykę wychwyty, związane z rodzimymi defektami punktowymi: odpowiednio, antypołożeniowym azotem N_{Ga} oraz luką azotową V_N .

Spis literatury.

- [1] T. Figielski, *Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach* (PWN, Warszawa, 1980) s. 29.
- [2] G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 362 (1934).
- [3] E. Orowan, *Zeit. Phys.* **89**, 605, 614, 634 (1934).
- [4] M. Polanyi, *Zeit. Phys.* **89**, 66 (1934).
- [5] J. M. Burgers, *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap.* **42**, 293 (1939).
- [6] W. T. Read, *Philos. Mag.* **45**, 775, 1119 (1954).
- [7] W. Shockley, *Phys. Rev.* **91**, 228 (1953).
- [8] T. Figielski, *Phys. Stat. Sol.* **6**, 429 (1964).
- [9] P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michel, *Phys. Rev. B* **32**, 6571 (1985).
- [10] T. Wosiński, *J. Appl. Phys.* **65**, 1566 (1989).
- [11] T. Figielski, *Solid State Electron.* **21**, 1403 (1978).
- [12] I. Grzegory, S. Krukowski, M. Leszczyński, P. Perlin, T. Suski, S. Porowski, *Acta Phys. Pol. A* **100 Supplement**, 57 (2001).
- [13] M. Kamińska, M. Skowroński, W. Kuszko, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2204 (1985).
- [14] E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider, T. Wosiński, *J. Appl. Phys.* **53**, 6140 (1982).
- [15] Л. А. Даценко, В. Ф. Мачулин, В. П. Кладько, В. Б. Молодкин, *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии* (Академперіодика, Киев, 2002).
- [16] D. V. Lang, in: *Topics in Applied Physics* **37** (Ed. P. Bräunlich, Springer Berlin, 1979), s. 93.
- [17] И. К. Верещагин, С. М. Кокин, В. А. Никитенко и др., *Физика Твёрдого тела*, (“Высшая школа”, Москва, 2001), s. 161.
- [18] E. H. Rhoderick, *Metal-semiconductor contacts*, (Clarendon Press –Oxford, 1978), s. 58.
- [19] G. L. Miller, D. V. Lang, L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Matter. Sci.* **7**, 377-448 (1977).
- [20] R. Williams, *J. Appl. Phys.* **37**, 3411 (1966).
- [21] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier, A. F. Tasch, *Solid State Electron.* **13**, 759 (1970).
- [22] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [23] <http://www.wemif.pwr.wroc.pl/pdm/old/cw3/cwiczenie%203.pdf>.
- [24] G. H. Glover, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-19**, 138 (1972).

- [25] Y. Zohta, M. O. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **53**, 1809 (1982).
- [26] G. M. Martin, S. Makram-Ebeid. In: Deep centers in semiconductors, Ed. S.T. Pantelides, Gordon and Breach Science Publisher, N. Y. (1986).
- [27] R. C. Newman, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1749 (1994).
- [28] H. Lefèvre, M. Schulz, *Appl. Phys. A* **12**, 45 (1977).
- [29] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [30] S. D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl, I. N. Yassievich, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Phys. Rev. B*, **61**, 10361 (2000).
- [31] J. L. Hartke, *J. Appl. Phys.* **39**, 4871 (1968).
- [32] J. Bourgoin, M. Lannoo, Point defects in semiconductors II, Springer, Berlin (1983).
- [33] S. D. Ganichev, I. N. Yassievich, W. Prettl, *Fiz. Tverd. Tela* **39**, 1905 (1997).
- [34] C.H. Henry, D.V. Lang, *Phys. Rev. B* **15**, 989 (1977).
- [35] K. Huang, A. Rhys, *Proc. R. Soc. A* **204**, 406 (1950).
- [36] V. Karpus, V. I. Perel, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 2319 (1986).
- [37] S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **25**, 6406 (1982).
- [38] S. Makram-Ebeid and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1281 (1982).
- [39] S. D. Ganichev, W. Prettl, P. G. Huggard, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3882 (1993).
- [40] A. V. Markevich, V. V. Litvinov, V. V. Emtsev, V. P. Markevich, A. R. Peaker, *Physica B*, **376-377**, 61 (2006).
- [41] V. P. Markevich, A. R. Peaker, V. V. Litvinov, L. I. Murin, N. V. Abrosimov, *Physica B* **376-377**, 200 (2006).
- [42] Yu. K. Krutogolov, *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **42**, 171 (2008).
- [43] N. A. Akimow, D. Jaworska, F. F. Komarow, L. A. Własukowa, Defekty i domieszki w arsenku galu (UMCS, Lublin, 2005).
- [44] G. M. Martin, A. Mitonneau, A. Mircea, *Electron. Lett.* **13**, 191 (1977).
- [45] A. Mitonneau, G. M. Martin, A. Mircea, *Electron. Lett.* **13**, 666 (1977).
- [46] T. Wosiński, A. Mąkosa, Z. Witczak, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 2047 (1994).
- [47] L. Dobaczewski, *Mater. Sci. Forum* **38-41**, 113 (1989).
- [48] A. Mąkosa, T. Wosiński, W. Szkiełko, *Acta Phys. Polon. A* **82**, 813 (1992).
- [49] D. Pons, *J. Appl. Phys.* **55**, 3644 (1984).
- [50] M. Skowronski, S. T. Neild, R. E. Kremer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 902 (1990).
- [51] U. Kaufmann, E. Klausmann, J. Schneider, H. Ch. Alt, *Phys. Rev. B* **43**, 12106 (1991).
- [52] F. K. Koschnick, M. Linde, M. V. B. Pinheiro, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. B* **56**, 10221 (1997).
- [53] T. Tsarova, T. Wosiński, A. Mąkosa, Z. Tkaczyk, *Semicond. Sci. Technol.* (w recenzji).

- [54] G. D. Watkins, J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
- [55] D. C. Look, S. Chaudhuri, J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 829 (1983).
- [56] T. Tsarova, T. Wosiński, A. Mąkosa, Z. Tkaczyk, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* **9**, 351 (2006).
- [57] G. Marrakchi, A. Kalboussi, G. Bremond, G. Guillot, S. Alaya, H. Maaref, R. Fornari, *J. Appl. Phys.* **71**, 3325 (1992).
- [58] V. Kolkovsky, K. Bonde Nielsen, A. Nylandsted Larsen, L. Dobaczewski, *Phys. Rev. B* **78**, 035211 (2008).
- [59] S. Poykko, M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **53**, 3813 (1996).
- [60] C.-Y. Song, B. Pajot, C. Porte, *Phys. Rev. B* **41**, 12330 (1990).
- [61] A. A. Kaplyanskii, *Opt. Spectrosc.* **16**, 329 (1964).
- [62] L. Dobaczewski, A. R. Peaker, K. Bonde Nielsen, *J. Appl. Phys.* **96**, 4689 (2004).
- [63] W. Schröter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, M. Seibt, *Phys. Rev. B* **52**, 13726 (1995).
- [64] P. N. Grillot, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, G. P. Watson, Y. H. Xie, *J. Appl. Phys.* **77**, 676 (1995).
- [65] P. N. Grillot, S. A. Ringel, E. A. Fitzgerald, G. P. Watson, Y. H. Xie, *J. Appl. Phys.* **77**, 3248 (1995).
- [66] O. Chretien, R. Apetz, L. Vescan, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1838 (1996).
- [67] G. P. Watson, D. G. Ast, T. J. Anderson, B. Pathangey, Y. Hayakawa, *J. Appl. Phys.* **71**, 3399 (1992).
- [68] L. Panepinto, U. Zeimer, W. Seifert, M. Seibt, F. Bugge, M. Weyers, W. Schröter, *Mater. Sci. Eng. B* **42**, 77 (1996).
- [69] D. Pal, E. Gombia, R. Mosca, A. Bosacchi, S. Franchi, *J. Appl. Phys.* **84**, 2965 (1998).
- [70] T. Wosiński, O. Yastrubchak, A. Mąkosa, T. Figielski, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10153 (2000).
- [71] O. Yastrubchak, T. Wosiński, A. Mąkosa, T. Figielski, A. L. Tóth, *Physica B* **308-310**, 757 (2001).
- [72] Ł. Gelczuk, M. Dąbrowska-Szata, G. Józwiak, D. Radziejewicz, *Physica B* **388**, 195 (2007).
- [73] T. Wosiński, A. Mąkosa, T. Figielski, J. Raczyńska, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1131 (1995).
- [74] E. Płaczek-Popko, J. Szatkowski, A. Hajdusianek, B. Radojewska, *Proc. SPIE* **2780**, 153 (1996).
- [75] F. Riedel, W. Schröter, *Phys. Rev. B* **62**, 7150 (2000).
- [76] W. Schröter, H. Hedemann, V. Kveder, F. Riedel, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 13047 (2002).
- [77] I. Grzegory, S. Porowski, *Thin Solid Films* **367**, 281 (2000).

- [78] C. Skierbiszewski, P. Perlin, I. Grzegory, Z.R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Wiśniewski, J. Borysiuk, P. Prystawko, G. Kamler, T. Suski, S. Porowski, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 809 (2005).
- [79] P. Perlin, T. Suski, M. Leszczyński, P. Prystawko, T. Świetlik, Ł. Marona, P. Wiśniewski, R. Czernecki, G. Nowak, J. L. Weyher, G. Kamler, J. Borysiuk, E. Litwin-Staszewska, L. Dmowski, R. Piotrkowski, G. Franssen, S. Grzanka, I. Grzegory, S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **281**, 107 (2005).
- [80] G. Kamler, J. Smalc, M. Woźniak, J. L. Weyher, R. Czernecki, G. Targowski, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **293**, 18 (2006).
- [81] O. Yastrubchak, T. Wosiński, A. Mąkosa, T. Figielski, S. Porowski, I. Grzegory, R. Czernecki, P. Perlin, *Phys. Stat. Sol. C* **4**, 2878 (2007).
- [82] H. K. Cho, K. S. Kim, C.-H. Hong, H. J. Lee, *J. Cryst. Growth* **223**, 38 (2001).
- [83] H. K. Cho, C. S. Kim, C.-H. Hong, *J. Appl. Phys.* **94**, 1485 (2003).
- [84] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Tadatomo, K. Miyake, *J. Appl. Phys.* **76**, 304 (1994).
- [85] D. Haase, M. Schmid, W. Kürner, A. Dörnen, V. Härle, F. Scholz, M. Burkard, H. Schweizer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2525 (1996).
- [86] D. W. Jenkins, J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **39**, 3317 (1989).
- [87] H. M. Chung, W. C. Chuang, Y. C. Pan, C. C. Tsai, M. C. Lee, W. H. Chen, W. K. Chen, C. I. Chiang, C. H. Lin, H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 897 (2000).
- [88] T. Tsarova, T. Wosiński, A. Mąkosa, C. Skierbiszewski, I. Grzegory, P. Perlin, *Acta Phys. Polon. A* **112**, 331 (2007).
- [89] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [90] K. Laaksonen, M. G. Ganchenkova, R. M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 015803 (2009).
- [91] C.H. Park, D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **55**, 12995 (1997).