

**INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**



**Bistabilność przewodnictwa elektrycznego w
kryształach mieszanych CdZnTe.**

TOMASZ WOJCIECHOWSKI

PRACA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. Grzegorz Karczewski

Warszawa 2010

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi Panu **Profesorowi Grzegorzowi Karczewskiemu** za wyrozumiałość, wsparcie, opiekę naukową oraz za wszelką pomoc, której mi udzielił w trakcie studiów doktoranckich oraz w czasie redagowania pracy.

Dziękuję również Panu **Profesorowi Tomaszowi Wojtowiczowi** za życzliwość, niezliczone dyskusje, oraz wspieranie mnie w pracy.

Pragnę również wyrazić głęboką wdzięczność Panu **Profesorowi Grzegorzowi Karczewskiemu i Profesorowi Tomaszowi Wojtowiczowi**, za przekazanie mi części swojego ogromnego doświadczenia potrzebnego do realizacji rozmaitych zadań naukowo-badawczych oraz organizacyjnych.

Dziękuję Pani **Doktor Elżbiecie Janik** za liczne uwagi przy opracowywaniu wyników pomiarów oraz za inspirujące i cenne rady, które wzbogaciły niniejszą pracę. Po prostu dziękuję za wszystko.

Chciałbym również podziękować wszystkim życzliwym osobom, które pomogły mi w wykonywaniu poszczególnych pomiarów i ich analizie, a szczególności:

- Pani doc. dr hab. Jadwidze Bąk-Misiuk i Pani dr Elżbiecie Dynowskiej - za wykonanie charakteryzacji badanych warstw przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej,
- Pani dr Marcie Aleszkiewicz - za wykonanie pomiarów AFM,
- Panu Prof. dr hab. Tomaszowi Storemu i mgr Wojciechowi Knoffowi - za wykonanie pomiarów na magnetometrze SQUID,
- Panu dr Krzysztofowi Froncowi - za wykonanie kontaktów metalicznych,
- Panu śp. dr Krzysztofowi Świątkowi - za wykonanie pomiarów EPR.

Wszystkim pracownikom Środowiskowego Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych pragnę podziękować za okazałą pomoc i życzliwość.

Niniejsza praca naukowa była współfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego poprzez promotorski projekt badawczy Nr **N N202 102736**, który umożliwił autorowi finansowanie pracy naukowo-badawczej w okresie od maja 2009 do maja 2010.



W okresie od października 2008 do kwietnia 2009 praca ta współfinansowana przez Europejski Fundusz Społeczny w ramach projektu Mazowieckie Stypendium Doktoranckie.



Spis treści

Wstęp	7
Rozdział 1. Ogólna charakterystyka ferroelektryków i ich zastosowania.....	11
1.1 Zjawisko ferroelektryczności	11
1.2 Zastosowania ferroelektryków	16
Rozdział 2. Początkowy stan wiedzy o własnościach ferroelektrycznych	
Cd_{1-x}Zn_xTe	21
2.1 Właściwości ferroelektryczne kryształów Cd _{1-x} Zn _x Te.....	21
2.2 Problem symetrii kryształów objętościowych Cd _{1-x} Zn _x Te	25
2.3 Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego kryształów Cd _{1-x} Zn _x VI (VI = Te, Se, S).....	27
Rozdział 3. Szczegóły doświadczalne	30
3.1 Technologia epitaksji z wiązek molekularnych	30
3.2 Opis urządzenia do epitaksji z wiązek molekularnych EPI 620	34
3.3 Przegląd badanych próbek	34
3.4 Charakteryzacja strukturalna	37
3.5 Zasada działania układu Sawyera-Towera.....	42
3.6 Metodyka pomiarów prądowo - napięciowych (I-V)	44
3.7 Metodyka pomiarów transportowych w niskich polach magnetycznych ...	45
3.8 Metodyka badań optycznych.....	47
Rozdział 4. Wyniki doświadczalne	49
4.1 Przewodnictwo elektryczne w funkcji temperatury.....	49
4.2 Polaryzacja elektryczna w funkcji pola elektrycznego	52
4.3 Polaryzacja spontaniczna w funkcji temperatury.....	56
4.4 Efekt piezoelektryczny, domeny ferroelektryczne w Cd _{1-x} Zn _x Te.....	57
4.5 Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego	63
4.6 Pomiar transportowe	67
4.7 Własności optyczne kryształów Cd _{1-x} Zn _x Te	69
4.8 Warstwy Cd _{1-x} Zn _x Te z manganem	78

Rozdział 5. Interpretacja wyników	84
Rozdział 6. Tranzystor polowy z bramką ferroelektryczną Cd_{1-x}Zn_xTe	90
Podsumowanie	95
Bibliografia.....	97

Wstęp

Ze względu na duże znaczenie aplikacyjne materiały ferroelektryczne badane są intensywnie od wielu lat. Najbardziej charakterystyczną cechą tych materiałów, która wykorzystywana jest w różnych aplikacjach, jest spontaniczna polaryzacja dielektryczna, której kierunek można zmieniać zewnętrznym polem elektrycznym. Cecha ta jest szczególnie istotna i użyteczna dla konstrukcji trwałych (niełotnych, z ang. nonvolatile) nośników pamięci [1-3].

Spośród znanych materiałów ferroelektrycznych, szczególnym zainteresowaniem cieszą się ferroelektryki o strukturze typu perowskitu tj. BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, SrTiO_3 , BiFeO_3 itp. [4-6]. Stosunkowo prosta struktura krystaliczna tych tlenków oraz łatwość ich wytwarzania w postaci ceramicznych polikryształów, daje szerokie możliwości zastosowań. Tlenki te, badano na przykład pod kątem zastosowań w dynamicznych pamięciach RAM w związku z ich dużą stałą dielektryczną. Tranzystor polowy z bramką ferroelektryczną (Field Effect Transistor with Ferroelectric Gate - Fe-FET) może stanowić idealną, trwałą pamięć wielokrotnego zapisu. Taki element pamięciowy charakteryzuje się dużą szybkością zapisu i odczytu, małym poborem mocy, nieniszczącym odczytem, trwałością zapisu oraz swobodnym dostępem do informacji. Nierozwiązanym jak dotąd problemem jest jednak integracja ferroelektrycznych tlenków (perowskitów) z istniejącą technologią półprzewodnikową. Szczególnie trudnym problemem technologicznym jest umieszczenie materiału tlenkowego w bezpośrednim sąsiedztwie kanału przewodzącego tranzystora półprzewodnikowego. Z innych poważnych wad, które znacznie utrudniają zastosowania perowskitów w elementach pamięci, wymienić należy obecność różnych zanieczyszczeń tlenkowych oraz łatwość indukowania defektów strukturalnych. Prowadzi to do szybkiego zmęczenia materiału oraz tworzenia makroskopowych wytrąceń [7,8]. Mimo tych wad podejmowane były próby hodowania ferroelektryków o strukturze typu perowskitu na podłożach półprzewodnikowych, ale jakość i wydajność tak otrzymywanych przyrządów była zbyt niska [9,10].

Żeby wyeliminować wymienione wyżej trudności należy znaleźć materiał, który byłby jednocześnie półprzewodnikiem i ferroelektrykiem. W poszukiwaniu takiego materiału rozpoczęto badania roztworów stałych z grupy II-VI typu $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{A}$ gdzie $\text{A} = \text{Te}, \text{Se}$ lub S . Warstwy z grupy półprzewodników II-VI mogą być łatwo hodowane metodami epitaksjalnymi na różnych podłożach półprzewodnikowych – są, zatem kompatybilne

z istniejącymi technologiami półprzewodnikowymi. Ponadto materiały te nie są tlenkami, co otwiera drogę do uzyskania materiałów o znacznie lepszych właściwościach i większej trwałości mechanicznej niż w przypadku perowskitów. Szereg badań doświadczalnych i teoretycznych przeprowadzonych w ostatnich latach pokazało, że półprzewodniki z grupy II-VI tzn. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [1,11-21], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ [10,22-24], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [25], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [26,27] oraz ZnO [28-31] wykazują silne właściwości ferroelektryczne. W wielu związkach II-VI ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, ZnO), oprócz właściwości ferroelektrycznych, zaobserwowano również zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego [13,14,18,20-23,27,31]. Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego polega na tym, że przyłożenie zewnętrznego napięcia elektrycznego do badanego materiału, powoduje przejście tego materiału z jednego stanu oporowego do innego stanu oporowego, w którym oporność zmienia się o kilka rzędów wielkości. Co więcej, efekt przełączania przewodnictwa jest odwracalny (przyłożenie napięcia o odwrotnej polaryzacji powoduje powrót do poprzedniego stanu oporowego) i powtarzalny (obserwuje się go przez wiele cykli). Bistabilność przewodnictwa elektrycznego oraz efekt jego przełączania są niezwykle atrakcyjne z punktu widzenia zastosowań w komórkach pamięci.

Zainteresowanie roztworem stałym $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, znacznie wzrosło w ostatnich latach, głównie ze względu na opanowanie nowych metod technologicznych do wytwarzania tego materiału, w szczególności metod epitaksjalnych pozwalających na wytwarzanie cienkich warstw tych półprzewodników. Wymienić tu należy przede wszystkim metodę epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Ponadto pojawiły się również nowe koncepcje zastosowania struktur warstwowych wytworzonych z tego materiału (podobnie jak materiałów o strukturze perowskitu) w nieulotnych pamięciach. Ten powrót zainteresowania materiał $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ zawdzięcza swoim atrakcyjnym właściwościom ferroelektrycznym i elektrycznym wspomnianym powyżej. Właściwości te znane są wprawdzie już od ponad 20 lat (pierwsze badania własności ferroelektrycznych kryształów objętościowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ przeprowadzone były w 1989 r.), ale do roku 2005 obserwowane były wyłącznie w kryształach objętościowych. Własności ferroelektryczne cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ nie były badane do chwili rozpoczęcia prac przez autora niniejszej rozprawy. Dopiero badania opisane w tej rozprawie wykazały, że cienkie warstwy podobnie jak materiały objętościowe wykazują bistabilność oporności i właściwości ferroelektryczne.

Niniejsze badania motywowane były perspektywami aplikacyjnymi, które otwierają się przed cienkimi warstwami półprzewodnikowymi o własnościach ferroelektrycznych. Perspektywy te obejmują przede wszystkim: komórki pamięci [32,33], ferroelektryczne

bramki elektroniczne FET [34], tranzystory [16,20,35] etc. Korzystając z cienkich warstw zbudowano prototypowe układy pamięciowe o dostępnym swobodnym. Takie cienko warstwowe komórki pamięciowe powinny charakteryzować się małym czasem przełączania, niskimi napięciami zasilania, możliwością pracy w szerokim zakresie temperatur i co najważniejsze trwałą pamięcią. Obecne badania nad cienkimi warstwami $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ pozwalają wiązać nadzieje, iż zostaną one wykorzystane w dynamicznie rozwijającej się dziedzinie elektroniki – technologii nośników pamięci.

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań właściwości ferroelektrycznych i bistabilności przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wytworzonych w laboratorium SL3 Instytutu Fizyki PAN metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Wyniki te analizowane są i porównane z wynikami literaturowymi dla materiałów objętościowych. Przede wszystkim przedstawiony jest szczegółowy opis badań własności ferroelektrycznych warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (pomiar pętli histerezy, obserwacje anomalii w pomiarach przewodnictwa itp.), dzięki którym wyjaśniono przyczyny istnienia w tym materiale fazy ferroelektrycznej. Właściwości ferroelektryczne warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ badane były także przy użyciu mikroskopu ze skanującą sondą piezoelektryczną. Dzięki tej metodzie zaobserwowano, że aktywność ferroelektryczna, tzn. przełączanie kierunku polaryzacji zewnętrznym polem elektrycznym ograniczone jest tylko do obszarów o rozmiarach submikronowych. W obszarach takich zaobserwowano trwałe przełączanie kierunku domen ferroelektrycznych pod wpływem pola elektrycznego oraz pętle histerezy współczynnika piezoelektrycznego [16]. W ramach niniejszej pracy doktorskiej wykonano także tranzystor polowy z bramką ferroelektryczną $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, w którym koncentrację elektronów w dwuwymiarowym kanale elektronowym 2DEG sterowano poprzez zmianę polaryzacji bramki ferroelektrycznej.

Na podstawie licznych wyników eksperymentalnych zaproponowany został model teoretyczny, zgodnie z którym za efekt bistabilności przewodnictwa elektrycznego oraz za właściwości ferroelektryczne warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, odpowiedzialne są pary Frenkla (jon cynku w położeniu międzywęzłowym i pozostała po nim luka w podsieci kationowej kryształu). Takie pary w sieci $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ są zlokalizowanymi dipolami elektrycznymi, co pozwala na pojawienie się spontanicznej polaryzacji elektrycznej [14].

Większość badań doświadczalnych została wykonana przez autora niniejszej rozprawy lub przy jego aktywnym uczestnictwie. Pomiar XRD, EPR oraz SQUID wykonali współpracownicy autora. Natomiast obliczenia teoretyczne zostały przeprowadzone przez dr Pawła Jakubasa.

Niniejsza rozprawa podzielona została na sześć rozdziałów. W rozdziale pierwszym, opisano zagadnienia wstępne o materiałach ferroelektrycznych, które będą niezbędne w dalszej części pracy. W rozdziale tym opisano także w skrócie możliwe zastosowania materiałów ferroelektrycznych. Z kolei w rozdziale drugim zamieszczono krótki przegląd literatury na temat stanu badań kryształów objętościowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, wykazujących bistabilność przewodnictwa elektrycznego i właściwości ferroelektryczne. W rozdziale trzecim opisano szczegółowo stosowane metody badawcze a ponadto przedstawiono dokładny opis metody wzrostu warstw, którą była metoda epitaksji z wiązek molekularnych. Zaprezentowano także aparaturę do epitaksji z wiązek molekularnych EPI 620, która posłużyła do wyhodowania badanych warstw. W dalszej części zaprezentowano przegląd badanych próbek oraz ich charakteryzację strukturalną. Rozdział czwarty poświęcono eksperymentalnym wynikom badań właściwości ferroelektrycznych, elektrycznych, optycznych i magnetycznych uzyskanych przez autora pracy oraz współpracowników, a także ich analizie, interpretacji oraz wnioskowi. Rozdział piąty zawiera interpretację teoretyczną zjawiska ferroelektryczności i bistabilności przewodnictwa elektrycznego obserwowanego w badanych warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Pracę doktorską zamyka rozdział szósty – podsumowujący, w którym przedstawiono możliwe użycie warstw ferroelektrycznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ do budowy tranzystora polowego. Na końcu tego rozdziału zawarto zwięzłe podsumowanie, w którym autor wymienia publikacje zarówno własne jak i powstałe przy jego współudziale i mające związek z tematem niniejszej pracy doktorskiej.

Rozdział 1

Ogólna charakterystyka ferroelektryków i ich zastosowania

1.1 Zjawisko ferroelektryczności

Początek rozwoju działu fizyki ciała stałego, zwanego fizyką ferroelektryków, datuje się na rok 1917. W 1917 roku podczas badania własności piezoelektrycznych soli Seignette'a (ortofosforan jedno-potasowy KH_2PO_4), A. M. Anderson, J. A. Nicolson i W. G. Cady zaobserwowali anomalie w jej właściwościach dielektrycznych. Stwierdzili istnienie pętli histerezy w zależności polaryzacji od przyłożonego pola elektrycznego. Kilka lat później, fizyczne własności soli Seignette'a zostały opisane przez J. Valaseka w serii artykułów [36-39], w których szczegółowo opisano właściwości soli oraz przedstawiono podobieństwa między własnościami ferroelektrycznymi a ferromagnetycznymi. Tak więc, pierwszym zaobserwowanym ferroelektrykiem jest sól Seignette'a, stąd też dawna nazwa ferroelektryków – segnetoelektrykami [40].

Istnieje pewna grupa kryształów, które posiadają wypadkowy moment dipolowy różny od zera, nawet w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego. Powstanie stanu z momentem dipolowym różnym od zera prowadzi do zmniejszenia energii sieci krystalicznej. Takie kryształy nazywamy kryształami samoistnie lub spontanicznie spolaryzowanymi, inaczej piroelektrykami. W piroelektrykach polaryzacja spontaniczna istnieje w całym przedziale temperatur aż do temperatury topnienia. W rodzinie piroelektryków wyróżnia się pewną grupę materiałów charakteryzujących się istnieniem spontanicznej polaryzacji w pewnym zakresie temperatur. Kierunek tej polaryzacji może być zmieniany zewnętrznym polem elektrycznym. Materiały te nazywamy ferroelektrykami. Są to materiały charakteryzujące się m.in.: dużymi wartościami polaryzacji spontanicznej oraz przenikalności elektrycznej, strukturą domenową, właściwościami nieliniowymi i elektrooptycznymi.

Powyżej pewnej temperatury uporządkowanie momentów dipolowych dalekiego zasięgu zostaje zniszczone przez ruchy cieplne. Temperaturę, w której zanika polaryzacja spontaniczna nazywamy ferroelektryczną temperaturą Curie, T_C . W temperaturze T_C występują anomalie wielu wielkości fizycznych: przenikalności elektrycznej, ciepła właściwego, przewodnictwa cieplnego, rozszerzalności cieplnej, współczynników sprężystości, itp. W temperaturze T_C materiał doznaje strukturalnej przemiany fazowej,

przechodząc z fazy o symetrii niższej (ferroelektrycznej) do fazy o symetrii wyższej (paraelektrycznej). Zakres temperatur powyżej T_C nazywa się fazą paraelektryczną. W zakresie tej fazy, temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej spełnia prawo Curie-Weissa:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

gdzie: C oznacza stałą Curie-Weissa, a T_0 jest temperaturą Curie-Weissa. Stan ferroelektryczny w kryształach pojawia się w wyniku przemiany fazowej i wiąże się najczęściej z fazą niskotemperaturową ($T < T_C$). Poniżej temperatury Curie energia oddziaływania dipoli przewyższa wartość energii sprężystej koniecznej do wytworzenia momentów elektrycznych i kryształ polaryzuje się spontanicznie.

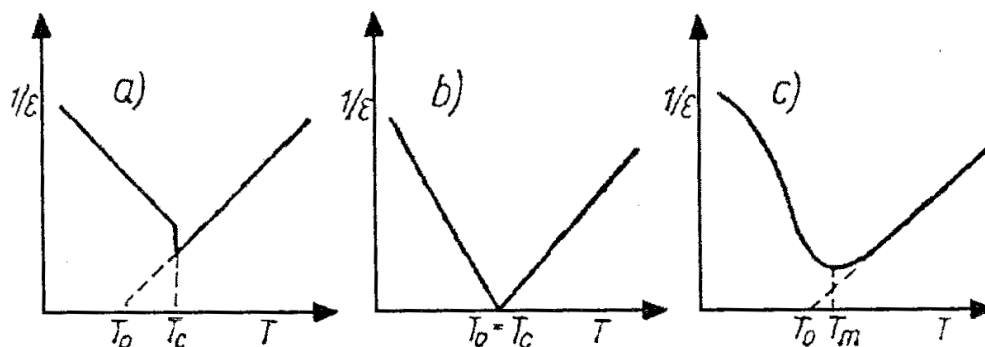
Zatem, ferroelektrykami nazywamy ciała, w których poniżej pewnej temperatury w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego pojawia się spontaniczna polaryzacja. W pobliżu przejścia ze stanu paraelektrycznego do ferroelektrycznego stałe pole elektryczne oraz inne czynniki zewnętrzne mają silny wpływ na własności dielektryczne. W ferroelektrykach występuje, więc przejście z fazy polarnej (uporządkowanej) do fazy niepolarnej (nieuporządkowanej).

Warunkiem koniecznym do tego, aby kryształ był ferroelektrykiem, jest jego przynależność do jednej z 10 polarnych klas symetrii. Warunek ten nie jest jednak wystarczający. Ważne jest, aby kryształ miał jeden wyróżniony kierunek krystalograficzny – oś polarną. Według wielu autorów, np. Burfoota, za ferroelektryczny jest uważany kryształ piroelektryczny z odwracalną polaryzacją elektryczną w zewnętrznym polu elektrycznym [41]. Do określenia stanu ferroelektrycznego nie wystarczy tylko kryterium krystalograficzne, gdyż wszystkie ferroelektryki są piroelektrykami, lecz nie wszystkie piroelektryki są ferroelektrykami. Niezbędne są, więc dodatkowe kryteria. Bardzo istotnym kryterium, jest odwracalność polaryzacji elektrycznej w zewnętrznym polu elektrycznym i związana z tym histereza dielektryczna. Równie ważnym kryterium eksperymentalnym jest obecność struktury domenowej, obserwacja piku przenikalności elektrycznej w temperaturze Curie (T_C), oraz zmiany właściwości dielektrycznych zachodzące w wyniku przemiany fazowej.

Ferroelektryki stanowią podgrupę kryształów polarnych. Każdą ferroelektryczną strukturę można przedstawić jako słabo zdeformowaną, odpowiednio niepolarną strukturę występującą powyżej temperatury Curie. Na przykład materiały $BaTiO_3$, $NaNbO_3$ w określonych przedziałach temperatur posiadają różne struktury ferroelektryczne. Niektórzy autorzy jak I. S. Zheludev i L. A. Shvalov wykazali, że struktura ferroelektryczna nie odnosi

się do najbliższej (ze względu na temperaturę) fazy kryształu, lecz do jego fazy nieferroelektrycznej [42]. Każda z faz ferroelektrycznych (np. BaTiO_3 : tetragonalna, rombowa i romboedryczna) przedstawia nieznacznie zniekształconą strukturę fazy nieferroelektrycznej (paraelektrycznej, niepolarnej); w przypadku BaTiO_3 – fazy regularnej (powyżej $T_C = 393$ K). Odtąd również inni autorzy przyjmują, że możliwe kierunki spontanicznej polaryzacji określa nie symetria danej lub sąsiedniej fazy ferroelektrycznej, lecz symetria wyjściowej fazy nieferroelektrycznej, spontanicznie zdeformowanej w czasie przemiany fazowej [43,44].

Zmiany warunków zewnętrznych mogą zmieniać symetrię kryształu. W porównaniu z symetrią klas polarnych symetria klas niepolarnych - ogólnie mówiąc jest wyższa. Znając tylko klasę krystalograficzną, nie sposób wykazać, który z piroelektryków można przepolaryzować, a więc który z nich jest ferroelektrykiem. Jeżeli pod wpływem warunków zewnętrznych takich jak temperatura, pole elektryczne, naprężenia mechaniczne, piroelektryk przechodzi z klasy polarnej do klasy o wyższej symetrii, wolno wtedy twierdzić, że w fazie polarnej jest on ferroelektryczny [44,45]. Wraz z podwyższaniem temperatury w ferroelektrykach zachodzi ferroelektryczna przemiana fazowa, przejawiająca się zanikiem polaryzacji spontanicznej i zmianą symetrii kryształu. W ferroelektrykach, podobnie jak w innych materiałach, istniejące przemiany fazowe można podzielić zgodnie z klasyfikacją termodynamiczną na przemiany I-go rodzaju i II-go rodzaju. Przy przemianie fazowej I-go rodzaju występuje skokowa zmiana pierwszych pochodnych potencjału termodynamicznego, takich jak: polaryzacja, objętość i entropia, wydzielą się utajone ciepło przemiany, a temperatura Curie-Weissa jest niższa od temperatury Curie ($T_0 < T_C$, rys. 1.1.1 a). W punkcie przemiany fazowej I-go rodzaju obserwuje się ostre maksimum przenikalności elektrycznej a polaryzacja spontaniczna doznaje skoku w punkcie Curie. Z kolei przy przemianie II-go rodzaju, skokowej zmianie ulegają drugie pochodne potencjału termodynamicznego, takie jak: ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności liniowej, współczynnik piezoelektryczny, a temperatura Curie-Weissa pokrywa się z temperaturą Curie ($T_0 = T_C$, rys. 1.1.1 b) [46]. Polaryzacja spontaniczna w tej przemianie zanika w sposób ciągły.

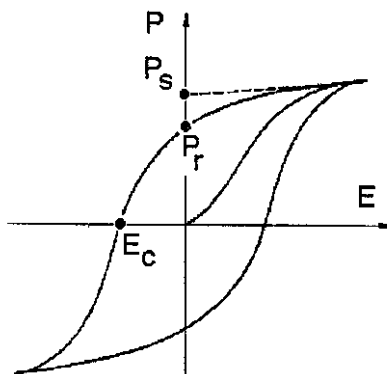


Rys. 1.1.1 Wykresy zależności odwrotności przenikalności dielektrycznej ($1/\epsilon$) od temperatury dla przemiany fazowej I-go rodzaju (a), przemiany fazowej II-go rodzaju (b) oraz rozmytej przemiany fazowej (c).

Przestrzenna jednorodność pola krystalicznego w kryształach ze strukturalnym nieporządkiem powoduje, że ich właściwości nie są jednorodne w objętości kryształu, a przebieg przemiany fazowej ulega pewnemu rozmyciu (rys. 1.1.1 c). Rozmycie takie ujawnia się w charakterze przenikalności dielektrycznej i polaryzacji spontanicznej. W miejsce ostrego maksimum przenikalności elektrycznej występuje maksimum rozmyte, a polaryzacja spontaniczna nie znika gwałtownie, lecz stopniowo maleje do zera w pewnym zakresie temperatur. Przemiana ta występuje zazwyczaj w materiałach złożonych, w których krystalograficznie równoważne pozycje zajmowane są przez różne pierwiastki. Wskutek statystycznego rozkładu tych pierwiastków w strukturze, pojawia się stan pewnego nieuporządkowania prowadzący do lokalnego złamania symetrii. Przez rozmyte przejście fazowe rozumie się przejście ferroelektryczne - paraelektryczne, zachodzące stopniowo w szerokim przedziale temperatur.

Poniżej punktu Curie, w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego, ferroelektryk dzieli się na obszary zwane domenami. Domena ferroelektryczna to jednorodny makroskopowy obszar, w którym polaryzacja spontaniczna (P_S) ma ten sam kierunek, różniący się od kierunku P_S w domenach sąsiednich. Domeny podzielone są obszarami zwanymi ścianami domenowymi o grubości rzędu rozmiarów kilku komórek elementarnych. Gdy kryształ składa się tylko z jednej domeny, to na zewnątrz niego powstaje pole elektryczne tak zwane pole depolaryzujące. Ściany domenowe mogą przemieszczać się wewnątrz kryształu, co powoduje zwiększanie rozmiaru jednych domen kosztem innych. W pracy Erharta z 2004 roku można znaleźć opis możliwych orientacji ścian domenowych w ferroelektrykach [47].

Ferroelektryki, w przeciwieństwie do dielektryków liniowych, wykazują nieliniowy charakter zależności polaryzacji elektrycznej od przyłożonego pola elektrycznego, wyrażający się pętlą histerezy dielektrycznej, rys. 1.1.2.



Rys. 1.1.2 Pętla histerezy ferroelektrycznej.

Po przyłożeniu pola elektrycznego do ferroelektryka następuje szybki wzrost polaryzacji związany z przeorientowaniem domen, poczym polaryzacja P_S osiąga nasycenie. Polaryzacja nie znika zupełnie po wyłączeniu pola elektrycznego – kryształ posiada wówczas tzw. polaryzację pozostałą P_r . Całkowite zdepolaryzowanie otrzymujemy, gdy przyłożymy pole elektryczne o natężeniu E_C w kierunku przeciwnym. Pole to nazywane jest polem koercji. W miarę wzrostu częstotliwości pola elektrycznego proces przeorientowania staje się coraz trudniejszy, gdyż pole koercji rośnie. Ogólnie, do powstania stanu ferroelektrycznego jest konieczne, aby uporządkowany stan dipoli w kryształce posiadał mniejszą energię całkowitą (nawet bez pola zewnętrznego) niż kryształ o zerowym elektrycznym momencie dipolowym. Wymaga to istnienia dużej gęstości jonów wysoko polaryzowalnych [48].

Obecnie znanych jest ponad tysiąc krystalicznych materiałów ferroelektrycznych, których właściwości strukturalne i fizyczne zebrano w wielu monografiach między innymi: Xu (1991), Jona i Shirane (1993), Salje (1993), Wadhawan (2000), Vydrochanski i wsp. (2006); z polskojęzycznych opracowań to monografie Dudka i wsp. (1985) oraz Surowiaka i wsp. (2000 i 2004).

Materiałami ferroelektrycznymi mogą być też cienkie warstwy. To właśnie cienkie warstwy są obecnie szeroko badane i wytwarzane oraz znalazły szerokie zastosowanie w elektronice [3,22,23,27,49]. Istnieje dużo prac poświęconych cienkim warstwom ferroelektrycznym na przykład; monografia Tomaszpolskiego z 1984, prace Tilleya (1993), Shura (1996), Dawbera i wsp. (2005) oraz Marvana z Fouskiem (2006). Wśród polskich publikacji i monografii należy wymienić prace Surowiaka (1976, 1977, 1989 oraz 1990).

1.2 Zastosowania ferroelektryków

Wyróżniające właściwości elektryczne, optyczne, elektromechaniczne ferroelektryków znalazły praktyczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ze względu na znaczną wartość przenikalności elektrycznej, dużą wytrzymałość elektryczną, stosunkowo małe straty dielektryczne, histerezę dielektryczną oraz właściwości piezoelektryczne, materiały ferroelektryczne stosowane są na elementy pamięci, elementy piezoelektryczne, kondensatory, sensory (promieniowania, temperatury, naprężeń i sił), elektrooptyczne wyłączniki świateł, generatory z modulowaną częstotliwością, stabilizatory temperatury, wzmacniacze dielektryczne (z wykorzystaniem nieliniowych właściwości ferroelektryka), wzmacniacze elektroniczne i inne.

Ferroelektrykami najczęściej stosowanymi w przemyśle są:

- a) $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), BaMgF_4 - w elementach pamięciowych,
- b) LiTaO_3 , TGS - w detektorach piroelektrycznych,
- c) LiNbO_3 , NaNbO_3 , - w przetwornikach piezoelektrycznych,
- d) $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$, LiNbO_3 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ - w elektrooptyce,
- e) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - w fotopowielaczach.

Zjawisko przepolaryzowania ferroelektryków charakteryzujących się pętlą histerezy elektrycznej znalazło zastosowanie w elementach pamięciowych. Występowanie dwóch trwałych stanów polaryzacji wykorzystano w konstrukcji nieulotnych pamięci np. FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [32]. Do zapisu dowolnej informacji w powszechnie stosowanym systemie dwójkowym nadaje się dowolny element mogący występować w dwóch różnych niestabilnych stanach. W ferroelektrykach stany te można jednoznacznie związać z dwoma kierunkami polaryzacji spontanicznej. Informacja zawarta w takim ferroelektrycznym elemencie może być odczytana za pomocą impulsu elektrycznego.

Dotychczas w komputerach stosujemy trzy typy pamięci - każdy z nich dedykowany jednemu celowi i spełniający tylko jego wymogi:

- a) pamięć ROM tylko do odczytu (Read Only Memory) jest pamięcią stałą nieulotną - oznacza, że po wyłączeniu jej zasilania informacja w niej przechowywana nie jest tracona,
- b) pamięć operacyjna RAM (Random Acces Memory) gdzie dane mogą być swobodnie odczytywane i zapisywane, chociaż szybka - traci swą zawartość po odcięciu zasilania,

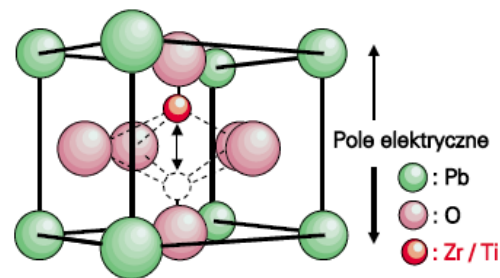
- c) pamięć masowa (dyski stałe) nadaje się do przechowywania danych, ale charakteryzuje ją duży pobór mocy, mała szybkość zapisu i odczytu, spore rozmiary i ciężar oraz wrażliwość na wstrząsy.

Ze względu na rosnącą popularność miniaturowych i przenośnych urządzeń cyfrowych: telefonów komórkowych, palmtopów, cyfrowych aparatów fotograficznych, czy też odtwarzaczy muzyki w formacie mp3, potrzebny jest jeden uniwersalny zamiennik wszystkich tradycyjnych pamięci (w tym również operacyjnej). Potrzebny jest układ, nie tracący zawartości po wyłączeniu zasilania, tani w produkcji, pobierający niewiele prądu i dostatecznie szybki, by można było uruchamiać z niego bezpośrednio programy. Z uwagi na potencjalny zysk producenci ścigają się w pomysłach i badaniach. Potrzebne są pamięci niezawodne o 10-letniej trwałości i dużej liczbie cykli zapisu i odczytu. Jednym z potencjalnych następców pamięci flash¹ są pamięci ferroelektryczne FRAM. Pamięć FRAM jest rodzajem pamięci operacyjnej łączącej cechy pamięci RAM i możliwości zachowania danych po wyłączeniu zasilania komputera (rodzaj nieulotnej pamięci).

Pierwszą pamięć opartą na materiale ferroelektrycznym FRAM opracowano w firmie Ramtron w latach 1984 -1992. Od kilku lat na rynku dostępna jest pamięć FRAM – 64 kB, która jest zamiennikiem standardowej pamięci EEPROM. Napięcie zasilające pamięć FRAM wynosi 3 V i jest dużo niższe niż w pamięci EEPROM, gdzie jest 18 V, a czas zapisu/kasowania jest 300 razy krótszy niż w pamięci EEPROM. Pamięć FRAM jest szybką pamięcią o niskich wymaganiach zasilania, jest doskonałym rozwiązaniem do urządzeń typu palmtop, przenośnych telefonów, mierników, kart pamięci i może stać się głównym rodzajem pamięci stosowanej w przenośnych urządzeniach.

Zastosowanie materiałów ferroelektrycznych jako podstawy pamięci nieulotnej (energetycznie niezależnej) jest oparte na możliwości przełączania polaryzacji w pojedynczych atomach. W pamięci FRAM nośnikiem informacji mogą być kryształy specjalnie dobranej substancji PZT (cyrkonia-tytanian ołowiu $Pb(TiZr)O_3$) lub SBT (tlenki ołowiu, bizmutu, tantalu domieszkowane niobem – $SrBi_2Ta_2O_9$), zawierające wewnątrz siatki krystalicznej atomy o dwóch stabilnych pozycjach, rys. 1.2.1.

¹ Pamięć flash jest to rodzaj pamięci EEPROM (ang. *Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory*), pozwalającej na zapisywanie lub kasowanie wielu komórek pamięci podczas jednej operacji programowania, jest to pamięć stała (nieulotna) – po odłączeniu zasilania nie traci swej zawartości. Pamięć EEPROM – pozwala tylko na zapisywanie lub kasowanie tylko jednej komórek pamięci podczas jednej operacji co oznacza, że pamięci flash są znacznie szybsze.



Rys. 1.2.1 Mikroskopowy model pamięci ferroelektrycznej FRAM opartej na $Pb(TiZr)O_3$.

W zwykłych dielektrykach poddanych działaniu pola elektrycznego, nośniki ładunku ulegają przemieszczeniu pod wpływem pola, ale po jego zaniku wracają do neutralnego stanu spoczynkowego. W materiałach ferroelektrycznych działanie pola elektrycznego o odpowiedniej biegunowości trwale zmienia polaryzację cząstek krystalicznego materiału czynnego. W pamięciach FRAM wykorzystujących materiał ferroelektryczny PZT zewnętrzne pole elektryczne powoduje przeskakiwanie centralnych atomów (cyrkonu/tytanu) między dwoma stabilnymi położeniami. Ilustruje to rysunek 1.2.1. Taki materiał ferroelektryczny zachowuje się jak kondensator trwale ładowany naprzemian napięciem o przeciwnej polaryzacji. Z zależności pola koercji od grubości cienkich warstw, można sądzić, że w pamięciach ferroelektrycznych będą wykorzystywane cienkie warstwy o grubościach około 400 nm pod warunkiem, że napięcie przełączające polaryzację nie przekroczy 5 V. Istotnym wskaźnikiem jakości ferroelektrycznych pamięci jest ich wytrzymałość.

Pamięci FRAM odznaczają się wyjątkowo dużą trwałością – wytrzymują 10^{10} zapisów (dla flash 10^5 , dla EEPROM – 1 milion cykli), są tak szybkie jak DRAM² (około 70 ns) jeśli nie szybsze, a jednocześnie mają rozmiary pamięci flash [50]. Tradycyjna pamięć dynamiczna RAM wymaga odświeżania co kilka milisekund, z kolei pamięć FRAM nie wymaga odświeżania. FRAM zużywa mniej energii, a jako że jest ferroelektrykiem, ma bardzo wysoką stałą dielektryczną, wynoszącą co najmniej 100. Ponadto FRAM ma prostszą konstrukcję. Pamięć RAM wymaga użycia kondensatora do przechowywania ładunku, w przypadku FRAM wystarczy sam tranzystor z bramką wykonaną z materiału ferroelektrycznego.

² Pamięć dynamiczna, DRAM (ang. *Dynamic Random Access Memory*) – rodzaj ulotnej pamięci półprzewodnikowej o dostępie swobodnym, której bity są reprezentowane przez stan naładowania kondensatorów.

Niektóre materiały ferroelektryczne wykazują w temperaturze pokojowej istnienie bistabilności przewodnictwa elektrycznego. Występowanie dwóch trwałych stanów oporowych w materiałach ferroelektrycznych próbuje się wykorzystać między innymi w konstrukcji nieulotnych pamięci - FRRAM (Ferro Resistive Random Access Memory).

Postęp w tej dziedzinie jest możliwy dzięki postępowi w technologii cienkich warstw ferroelektrycznych. Materiały ferroelektryczne do wytwarzania elementów pamięciowych powinny charakteryzować się dużą pozostałą polaryzacją i powinny posiadać małe pole koercji. Wadą pamięci PZT i SBT są duże rozmiary, kłopotliwe odświeżanie i mała kompatybilność z technologią CMOS (Complementary MOS – technologia wytwarzania układów scalonych).

Innym przykładem zastosowania materiałów ferroelektrycznych są kondensatory. Duża wartość przenikalności elektrycznej wykorzystana została do budowy kondensatorów o małych wymiarach i bardzo dużych pojemnościach. Dzięki opracowaniu technologii formowania cienkich warstw ferroelektrycznych, skonstruowano wielowarstwowe kondensatory o bardzo dużych pojemnościach. Takie kondensatory znalazły zastosowanie w układach radiowych, mogących pracować w obwodach prądu stałego, przemiennego i impulsowego [44].

Materiały ferroelektryczne wykorzystane są także do konstrukcji nadajników i odbiorników fal akustycznych i ultradźwiękowych. W metodzie echa przetwornik działa zarówno jako nadajnik jak i odbiornik sygnałów akustycznych. Metoda echa została wykorzystana między innymi w medycynie do oglądania organów wewnętrznych człowieka (w ultrasonografii). Wykorzystanie sygnałów o częstotliwości 1.5 MHz – 30 MHz pozwala rozróżnić szczegóły o wielkości od 1 mm do 50 μm [51]. Efekt piezoelektryczny wykorzystano między innymi w budowie precyzyjnych siłowników stosowanych w skaningowym mikroskopie elektronowym, precyzyjnej optyce i mechanice [52]. Piroelektryczne właściwości wykorzystano do konstrukcji detektorów promieniowania cieplnego oraz do budowy przetworników obrazu w kamerach pracujących na podczerwień. Ferroelektryki znalazły również zastosowanie w optyce, optoelektronice. W tych dziedzinach wykorzystano nieliniowe właściwości ferroelektryków (zależność przenikalności elektrycznej i współczynnika załamania od natężenia pola elektrycznego) [45]. Ferroelektryczne właściwości mogą zostać na przykład wykorzystane przy tworzeniu tranzystorów polowych FET z bramką ferroelektryczną (Fe-FET) [16,20,53,54].

Przedstawione przykłady nie wyczerpują wszystkich znanych i potencjalnych możliwości zastosowań materiałów ferroelektrycznych w różnych urządzeniach

elektronicznych. Intensywny rozwój badań tych materiałów, który ma miejsce w ostatnich latach, jest uwarunkowany ogromnymi możliwościami aplikacyjnymi.

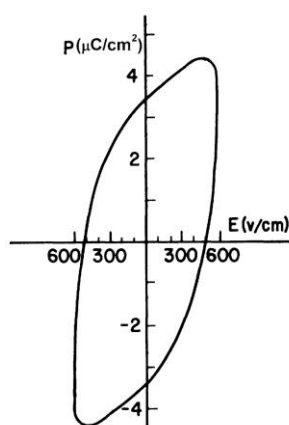
Rozdział 2

Początkowy stan wiedzy o własnościach ferroelektrycznych

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

2.1 Właściwości ferroelektryczne kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

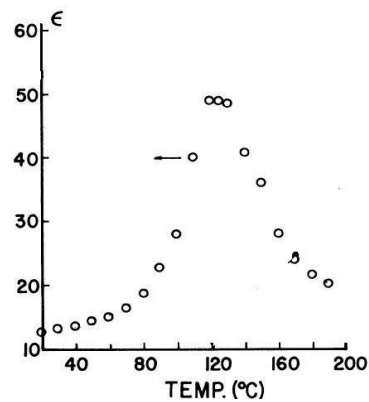
Do momentu rozpoczęcia naszych badań opublikowano zaledwie kilka artykułów na temat właściwości ferroelektrycznych materiałów typu $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Pierwsze doniesienie o obserwacji fazy ferroelektrycznej w objętościowych próbkach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ pojawiło się w 1989 roku w pracy R. Weila. Było ono oparte na obserwacji pętli histerezy (zależności polaryzacji dielektrycznej od zewnętrznego pola elektrycznego) oraz na temperaturowej zależności stałej dielektrycznej kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [17]. Na rysunku 2.1.1 przedstawione zostały pętle histerezy, zmierzone przez Weila, dla kryształu $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ w temperaturze pokojowej.



Rys. 2.1.1 Pętla histerezy otrzymana przez Weila dla próbki $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ [17].

Otrzymane pętle histerezy charakteryzowały się znacznym poszerzeniem a nawet posiadały zaokrąglone wierzchołki, co wskazywało na znaczny przyczynek od przewodnictwa elektronowego. Wartość remanencji ferroelektrycznej dla kryształu objętościowego $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ była znaczna i wyniosła $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. W późniejszych latach zaobserwowano nie tylko pętle histerezy, ale również zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego. Weil stwierdził, że jest to pierwszy przypadek zaistnienia fazy ferroelektrycznej w materiale o strukturze blendy cynkowej. Przeprowadził on także pomiary stałej dielektrycznej ϵ w funkcji temperatury i wykonał dokładną ich analizę. Na rysunku 2.1.2 przedstawiono wykres stałej dielektrycznej ϵ w funkcji temperatury, otrzymany dla kryształu objętościowego $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$.

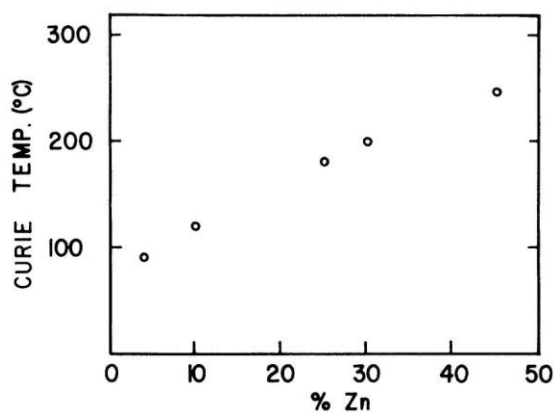
Kierunek przykładanego pola elektrycznego był zgodny z kierunkiem krystalograficznym (111) [17].



Rys. 2.1.2 Wykres stałej dielektrycznej w funkcji temperatury dla kryształu $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ zmierzony w 100 MHz [17].

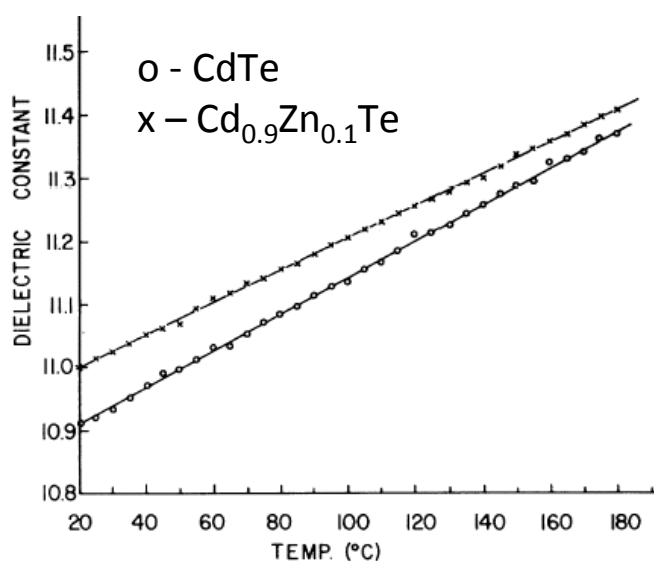
Jak wynika z rys. 2.1.2 stała dielektryczna tego materiału w temperaturze 20°C równa jest 13. Wartość ta jest większa od wartości wynikającej z interpolacji liniowej między wartościami zmierzonymi dla CdTe (11) i ZnTe (10.1) [55,56]. Dla kryształu $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ wynik z interpolacji wynosi $\epsilon = 10.9$. Stwierdzono, że większa wartość stałej dielektrycznej wynika z występowania stałych dipoli elektrycznych. Wskazuje to, że materiał charakteryzuje się zachowaniem ferroelektrycznym w temperaturze 20 °C i wyższych, aż do temperatury Curie równej 120°C. Przejście od fazy ferroelektrycznej do dielektrycznej w temperaturze Curie wiąże się ze znacznym wzrostem stałej dielektrycznej, rys. 2.1.2.

Weil przeprowadził także analizę odwrotności stałej dielektrycznej w funkcji temperatury i stwierdził, że obserwowane przejście jest przejściem drugiego rodzaju. Otrzymana temperatura przejścia jest równa temperaturze Curie, co też jest cechą przejścia drugiego rodzaju. Zaobserwowano także, że temperatura Curie zmienia się liniowo ze wzrostem zawartości cynku, co pokazane jest na rys. 2.1.3. Ekstrapolacja temperatury Curie do składu $x=0$ mogłaby prowadzić do wniosku, że tellurek kadmu powinien być także ferroelektrykiem w z temperaturą Curie około 70 °C, co nie potwierdza się doświadczalnie. - czyste CdTe pozostaje materiałem dielektrycznym w całym zakresie temperatur [17].



Rys. 2.1.3 Zależność temperatury Curie od zawartości cynku w materiale objętościowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Pole elektryczne przykładano w kierunku (111) [17].

Weil przeprowadził pomiary stałej dielektrycznej w funkcji temperatury dla takiego samego kryształu $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, gdzie kierunek pola elektrycznego był zgodny z kierunkiem (110) a także dla kryształu bez cynku tzn. dla czystego CdTe w kierunku (111), rys. 2.1.4.

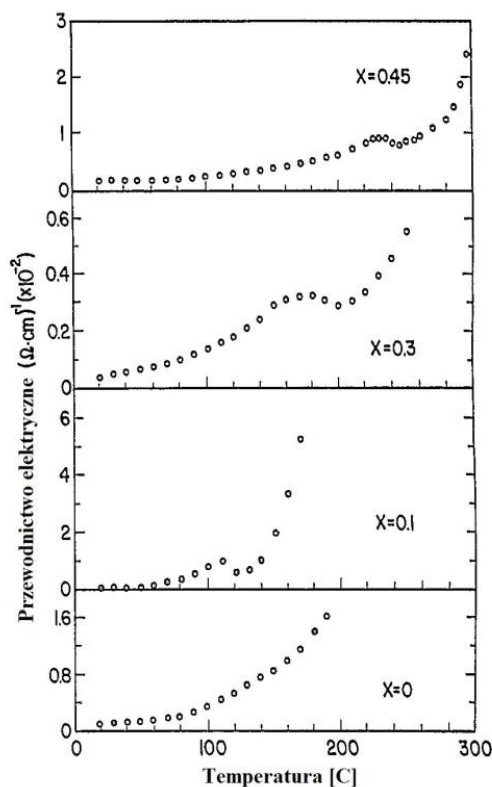


Rys. 2.1.4 Zależności temperaturowe stałej dielektrycznej zmierzone w 100 MHz dla: (o) - czystego CdTe (pole elektryczne przykładano w kierunku (111)) i dla (x) - $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (pole elektryczne przykładano w kierunku (110)) [17].

Stwierdzono w obu przypadkach brak widocznego zachowania ferroelektrycznego, a temperaturowy współczynnik stałej dielektrycznej dla CdTe wynoszący $(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ jest zgodny z wartością zaobserwowaną przez Strzałkowskiego, Joshi i Crowella [57]. Ponadto wartości stałych dielektrycznych kryształów objętościowych w temperaturze pokojowej są zgodne z wartościami oczekiwanymi w materiałach niebędących

ferroelektrykami. Weil, w swoich badaniach nad ferroelektrycznymi półprzewodnikami $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, stwierdził, że występują tam dipole elektryczne ułożone w kierunku (111) oraz zasugerował, że obserwowana faza ferroelektryczna jest wynikiem przemieszczania się mniejszych, podstawieniowych atomów Zn z węzłów sieci atomów Cd [17]. Podobnie Hott sugeruje, że faza ferroelektryczna obserwowana przez niego w podobnym materiale, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ może być konsekwencją niedopasowania rozmiaru jonów Zn i Cd [10].

W 1996 roku L. Benguigui i inni, wykazali wpływ fazy ferroelektrycznej na właściwości elektryczne materiału objętościowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [12]. Przeprowadzili oni pomiary przewodnictwa elektrycznego i efektu Halla w pobliżu temperatury przejścia z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o składach $x = 0.10$; 0.30 ; 0.45 . Wyniki uzyskane przez L. Benguigui wskazują na występowanie silnego spadku koncentracji nośników przy przejściu do fazy paraelektrycznej [12]. Ponadto, w pomiarach przewodnictwa elektrycznego kryształu objętościowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w funkcji temperatury autorzy ci zaobserwowali anomalię w postaci piku. Anomalia taka nie była obserwowana dla czystego CdTe, rys. 2.1.5.



Rys. 2.1.5 Zależność przewodnictwa elektrycznego kryształu objętościowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (dla $x = 0$; 0.1 ; 0.30 i 0.45) od temperatury [12].

Stwierdzono, że obserwowana anomalia przesuwana się liniowo w stronę wyższych temperatur ze wzrostem koncentracji cynku od około 80 °C dla $x = 0.04$ do 220 °C dla $x = 0.45$. Według L. Benguigui przejście z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej jest przejściem drugiego rodzaju, natomiast obserwowana anomalia w pomiarach przewodnictwa wynika z obserwowanej anomalii w pomiarach koncentracji dziur w funkcji temperatury. Wykazano, że w pobliżu przejścia fazowego następuje zmiana położenia poziomu energetycznego akceptora oraz zmiana ruchliwości nośników. Zmiana położenia poziomu energetycznego akceptora jest proporcjonalna do kwadratu polaryzacji P^2 , a zmiana ruchliwości wynika z przestrzennych fluktuacji polaryzacji w fazie ferroelektrycznej [11,12].

Parę lat później, w 2002 roku Fu i jego współpracownicy potwierdzili istnienie histerezy dielektrycznej i występowanie bistabilności przewodnictwa elektrycznego w kryształach objętościowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, co zostało opisane w rozdziale 2.3 [13].

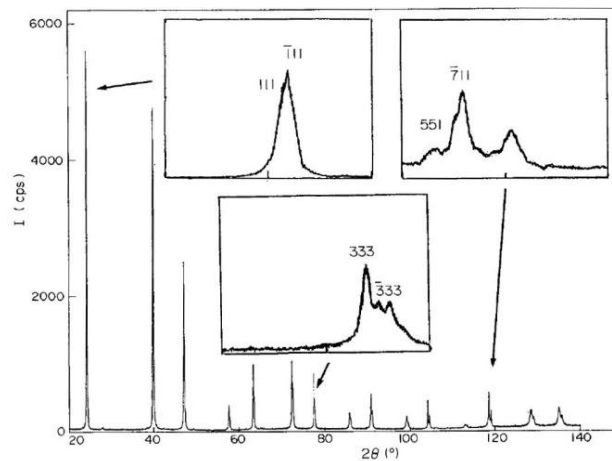
2.2 Problem symetrii kryształów objętościowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Jednym z głównych problemów badawczych w zakresie fizyki kryształów mieszanych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazujących własności ferroelektryczne było dokładne zbadanie ich struktury krystalograficznej. Struktura krystalograficzna jest bardzo ważna, ponieważ określa ona, czy dany kryształ może być ferroelektryczny czy też nie. Materiały II-VI krystalizują w wysoko-symetrycznej, kubicznej strukturze blendy cynkowej, w której istnienie fazy ferroelektrycznej jest zabronione. Zatem, duża część badań kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ koncentrowała się na badaniach strukturalnych mających wykazać odchylenia od struktury blendy cynkowej. W przypadku perowskitów, na przykład tlenku BaTiO_3 , przejściu do stanu ferroelektrycznego towarzyszy strukturalna przemiana fazowa polegająca na deformacji regularnych komórek kubicznych sieci perowskitu.

Dlatego zostały podjęte różne próby, które miały na celu poszukiwanie deformacji sieci krystalicznej. Wśród dotychczasowych prób wyjaśnienia pochodzenia fazy ferroelektrycznej w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ dominuje hipoteza, że istnienie tej fazy związane jest z romboedrycznym zniekształceniem struktury blendy cynkowej (podobnie jak w materiałach o strukturze typu perowskitu), wywołanym wprowadzeniem atomów Zn do wnętrza sieci krystalicznej CdTe. Promień jonowy cynku ($\text{Zn}^{+2} = 74 \text{ pm}$) jest znacznie mniejszy od promienia jonowego kadmu ($\text{Cd}^{+2} = 95 \text{ pm}$), co może powodować deformację komórki kubicznej $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Rozpoczęto badania, które miały na celu sprawdzenie istnienia

deformacji komórki. W badaniach strukturalnych używano różnych metod dyfrakcyjnych, w których wykorzystywano konwencjonalne źródła promieniowania rentgenowskiego oraz dające większą dokładność promieniowanie synchrotronowe.

W 1990 Marbeuf z współpracownikami przeprowadzili badania rentgenowskie na sproszkowanych kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ dla $x = 0.22$, celem stwierdzenia istnienia deformacji sieci krystalicznej. Przy użyciu dyfraktometru PW 1710 autorzy ci uzyskali widma rentgenowskie przedstawione na rys. 2.2.1 [15].



Rys. 2.2.1 Dyfraktogram rentgenowski otrzymany z pomiarów metodą proszkową kryształu $\text{Cd}_{0.78}\text{Zn}_{0.22}\text{Te}$ [15].

Stwierdzono, że refleksy (111) i (333) są rozdzielone, podczas gdy refleks (551) jest bardziej złożony. Wyjaśniono to niewielkim romboedrycznym zniekształceniem kubicznej struktury sfalerytu, które jest spowodowane wprowadzeniem atomów Zn do wnętrza sieci krystalicznej CdTe. Parametry komórki dla takiego kryształu wynoszą: $a = (6.401 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $\alpha = (89.94 \pm 0.01)^\circ$. Odchylenie od regularnej sieci kubicznej jest, zatem bardzo małe.

Marbeuf wytłumaczył to tym, że występowanie samoistnej polaryzacji elektrycznej w kryształach jest możliwe, jeżeli kryształ zawiera kierunek polarny. Większość półprzewodników (związków III-V i II-VI) w tym także $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ posiada kubiczną, polarno-neutralną strukturę sfalerytu, dlatego występowanie samoistnej polaryzacji elektrycznej w kierunku polarnym (111) można zrozumieć na podstawie rozważań dotyczących symetrii. Wychodząc od klas symetrii, Zheludev ustalił kolejność krystalograficznych przekształceń faz paraelektrycznych (polarno-neutralnej i niepolarnych) w fazy ferroelektryczne (polarne) i antyferroelektryczne (antypolarne) [58]. Kubiczna struktura sfalerytu (grupa przestrzenna $\bar{F}43m$) należy do polarno-neutralnej klasy symetrii

$\bar{4}3m$. Romboedryczna faza polarna wydaje się być tu wykluczona. Jednak, jeśli założyć się, że kryształy charakteryzują się „reorientowalnym”, choć nie „odwracalnym” zachowaniem ferroelektrycznym, możliwe jest występowanie romboedrycznych klas symetrii $3m$ lub 3 . W pierwszym przypadku faza ferroelektryczna polarna krystalizowałaby w jednej z następujących romboedrycznych grup przestrzennych: $P3m1$, $P31m$, $P3c1$, $P31c$, $R3m$ lub $R3c$, natomiast przejście $\bar{4}3m \rightarrow 3$ oznaczałoby grupy $P3$, $P3_1$, $P3_2$ lub $R3$ [15]. Kryształy z tych klas polarnych byłyby spontanicznie spolaryzowane, a wartości ich polaryzacji spontanicznej zależałyby od temperatury. Marbeuf udowodnił, że w wyniku dystorsji sieci krystalicznej $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ możliwe jest istnienie fazy ferroelektrycznej.

W przypadku kryształów o niskiej zawartości Zn, na przykład $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, w których obserwowano wyraźnie zachowania ferroelektryczne, nie stwierdzono natomiast dystorsji struktury sieci krystalicznej. Hipotezę mówiącą o romboedrycznej dystorsji sieci krystalicznej obaliły wykonane w 2002 roku przez Yoneda badania dyfrakcyjne kryształu $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$, przeprowadzone przy użyciu promieniowania synchrotronowego, w których stwierdzono brak dystorsji w strukturze blendy cynkowej [59].

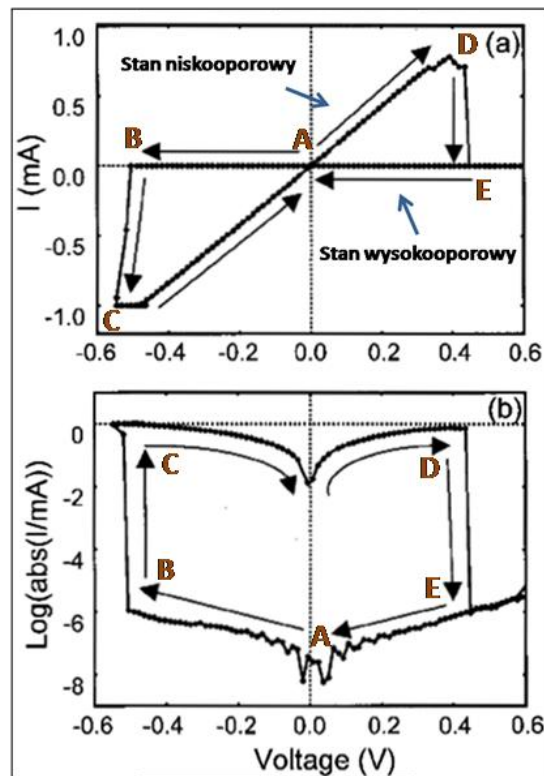
Mimo licznych dowodów eksperymentalnych na istnienie fazy ferroelektrycznej w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ nie udało się do tej pory jednoznacznie stwierdzić, czy pojawienie się fazy ferroelektrycznej wiąże się z obniżeniem symetrii krystalicznej tego materiału. Konkludując, badania strukturalne wskazują raczej na istnienie fazy ferroelektrycznej w kubicznym materiale $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ co jest sprzeczne z obowiązującą teorią.

2.3 Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VI}$ (VI = Te, Se, S)

W kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VI}$ (VI = Te, Se, S) obok właściwości ferroelektrycznych zaobserwowano zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego. Pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego oporność tych materiałów przełącza się pomiędzy dwoma stabilnymi stanami – wysoko i niskooporowym [18]. Możliwość przełączania oporności czyni te kryształy interesującymi materiałami do konstruowania nietlotnych pamięci i urządzeń włączających/wyłączających przepływ prądu. W przeciwieństwie do większości materiałów ferroelektrycznych, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{VI}$ (VI = Te, Se, S) nie są tlenkami, co oznacza, że są materiałem kompatybilnym z istniejącymi technologiami (np. z CMOS) opartymi na krzemie, co otwiera szeroki zakres możliwych zastosowań [60].

W 2002 roku D. J. Fu i inni, zaobserwowali zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego w kryształach objętościowych $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ o dziurowym typie przewodnictwa. Do zmiany stanu przewodnictwa stosowano dość wysokie napięcia ok. 20 V a stosunek oporowy wynosił około 2 rzędy wielkości. Dla porównania, stosunek oporowy warstwy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ jest dużo większy i wynosi około 6 rzędów wielkości [18].

Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego zostało dobrze opisane w pracy P. van der Sluis, który zajmował się cienkimi warstwami $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$. Na rysunku 2.3.1 przedstawiono typową charakterystykę prądowo-napięciową warstwy $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ wykonaną przez P. van der Sluis w 2003 roku [23]. Na rysunku widać pętlę (ABCDE) zwaną pętlą oporową zbudowaną ze stanu niskooporowego i wysokooporowego.

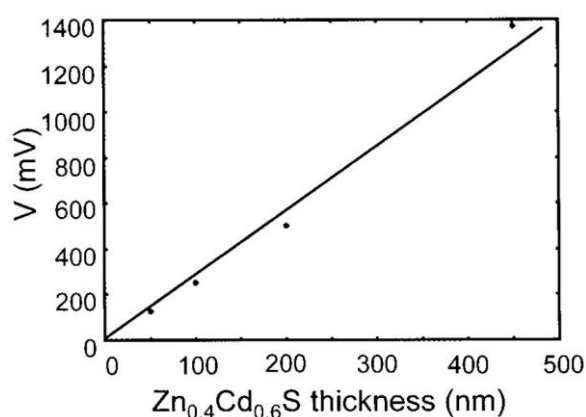


Rys. 2.3.1 Charakterystyka prądowo-napięciowa warstwy $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$: (a) wykres przedstawiony w skali liniowej, (b) w skali logarytmicznej [23].

Próbka początkowo znajduje się w stanie wysokooporowym (A). Podczas zwiększania napięcia elektrycznego w kierunku ujemnej polaryzacji (AB) prąd początkowo liniowo wzrasta ale przy pewnym napięciu (B) następuje jego gwałtowne zwiększenie o kilka rzędów wielkości (C). W tym punkcie następuje przełączenie oporności. Próbka ze stanu wysokooporowego przechodzi do stanu niskooporowego. Dalsze zwiększanie lub

zmniejszanie napięcia nie wpływa na zmianę stanu oporowego, próbka pozostaje w stanie niskooporowym. Jednakże, przy przyłożeniu odpowiedniego napięcia o dodatnim potencjale (D), prąd gwałtownie zmniejsza się o sześć rzędów wielkości (E), a próbka powraca do stanu wysokooporowego. Wartość oporu w stanie niskooporowym zmienia się między 100Ω a $10 \text{ k}\Omega$, niezależnie od powierzchni próbki ($9 \mu\text{m}^2 - 1 \text{ mm}^2$). Sluis ustalił, że dzieje się tak ponieważ tylko niewielka część próbki ($<1 \mu\text{m}^2$) przechodzi do stanu niskooporowego. Gdy część próbki przejdzie do stanu niskooporowego cały prąd zaczyna płynąć przez tę część, co powoduje pojawienie się mniejszego napięcia na pozostałej części. Ta wartość napięcia jest za mała żeby przełączyć pozostałe obszary do stanu niskooporowego. W takim przypadku różne obszary w próbce przechodzą do stanu niskiej oporności przy różnych napięciach [23].

Przeanalizowano także wpływ grubości warstwy $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ na wartość napięcia przełączającego w kierunku niskiej oporności, rys. 2.3.2. Tak jak oczekiwano, wartość napięcia przełączającego zależy liniowo od grubości warstwy. Linia ekstrapoluje się do zera dla grubości próbki dążącej do zera, zgodnie z intuicją [23].



Rys. 2.3.2 Zależność napięcia przełączającego ze stanu wysokooporowego do niskooporowego od grubości warstwy $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ [23].

P. van der Sluis pokazał, że zjawisko bistabilności oporności można wykorzystać w nieulotnych komórkach pamięci. Zbudował ferroelektryczną komórkę pamięci na bazie półprzewodnika $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ wykonując diodę Schottky [61,62]. W takiej diodzie szerokość obszaru zubożonego zależy od kierunku polaryzacji warstwy ferroelektrycznej. W przypadku polaryzacji równoległej do pola wbudowanego, szerokość obszaru zubożonego jest tak mała, że przez ten obszar zachodzi tunelowanie, przez co efektywna rezystancja takiej komórki jest mała [63]. W przypadku polaryzacji antyrównoległej do wbudowanego pola, szerokość obszaru zubożonego jest duża, a efektywna rezystancja wysoka.

Stan polaryzacji w takiej komórce pamięci można ustalać na podstawie pomiarów oporu wykonanego pod małym napięciem. W przeciwieństwie do konwencjonalnych pamięci opartych na kondensatorach ferroelektrycznych nie ma potrzeby przyłączania dodatkowych urządzeń do odczytu stanu pamięci.

Sluis przetestował taką ferroelektryczną komórkę pamięci $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{S}$ w wysokich temperaturach i stwierdził, że bez odpowiednich zabezpieczeń takie urządzenie może pracować do 180 °C w atmosferze powietrza i że można łatwo je zintegrować z technologią krzemową [23].

Rozdział 3

Szczegóły doświadczalne

3.1 Technologia epitaksji z wiązek molekularnych

Większość wyników przedstawiona w tej pracy, została głównie uzyskana w drodze doświadczeń przeprowadzonych na warstwach wyhodowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych w skrócie MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy). Historia technologii MBE jest stosunkowo długa i sięga końca lat pięćdziesiątych, kiedy to K. G. Günther opracował *metodę trzech temperatur* i zastosował ją z powodzeniem do wzrostu warstw InAs i InSb [64]. Do tej pory technika MBE przeszła intensywny rozwój. W latach 80 dokonał się przełom, zaobserwowano oscylacje w obrazie dyfrakcji odbiciowej wysokoenergetycznych elektronów RHEED (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) [64-66]. Zjawisko to okazało się bardzo pomocne w precyzyjnym wyznaczeniu prędkości wzrostu, co w konsekwencji umożliwia wzrost warstw o ściśle określonej grubości.

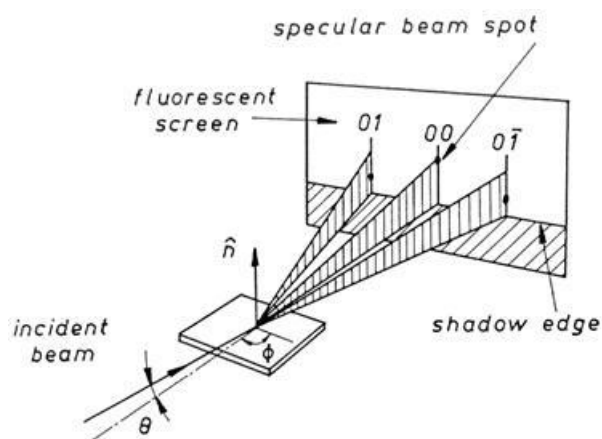
MBE jest bardzo wyrafinowaną techniką osadzania cienkich warstw. Umożliwia ona wytwarzanie warstw o grubości rzędu nanometrów o ściśle określonym składzie chemicznym i kontrolowanym rozkładzie profilu koncentracji domieszki na materiale podłożowym. Możliwe jest to dzięki doprowadzaniu do podłoża składników warstwy oddzielnymi wiązkami molekularnymi. Epitaksja z wiązek molekularnych jest obecnie jedną z najpowszechniej stosowanych metod wzrostu cienkich warstw półprzewodnikowych, metalicznych jak i dielektrycznych [67,68].

W procesie MBE warstwy krystalizują z wiązek molekularnych bądź atomowych, padających na podgrzane do odpowiedniej temperatury podłoże. Wzrost w technologii MBE odbywa się w warunkach dalekich od równowagi termodynamicznej. Określony jest on głównie przez procesy fizyczne zachodzące przy powierzchni podłoża takie jak: absorpcja i dysocjacja padających molekuł, migracja powierzchniowa, osadzanie w sieci podłoża oraz desorpcja termiczna atomów z powierzchni. Całość procesu wzrostu odbywa się w komorze ultra-wysokiej próżni (**U**ltra **H**igh **V**acuum - UHV) - ciśnienie rzędu 10^{-8} Pa. Wiązki molekularne wytwarzane są w komórkach efuzyjnych wskutek grzania materiałów źródłowych. Krystalizacja warstwy epitaksjalnej następuje w wyniku reakcji zachodzących między cząsteczkami lub atomami z padających wiązek, a atomami tworzącymi powierzchnie podłoża. Skład chemiczny jak i poziom domieszkowania zależą głównie od ilości

poszczególnych składników docierających do podłoża i są regulowane za pomocą temperatury komórki efuzyjnej. Powszechnie stosowane prędkości osadzania nie przekraczają 1 $\mu\text{m/h}$ (ok. 1 monowarstwy atomowej na sekundę) i zapewniają dostateczną dla wzrostu epitaksjalnego mobilność atomów na powierzchni. Tak wolny wzrost umożliwia dyfuzję osadzanych atomów po powierzchni, w efekcie powierzchnia wyhodowanej warstwy jest gładka w skali atomowej. Dodatkowo, dzięki umieszczeniu mechanicznych przesłon bezpośrednio za komórkami efuzyjnymi możliwa jest precyzyjna kontrola momentu rozpoczęcia i zakończenia osadzania konkretnego materiału. Dużo lepsza kontrola zarówno strumieni wiązek jak i warunków wzrostu jest jedną z podstawowych cech odróżniających MBE od innych metod hodowania kryształów (epitaksja z fazy ciekłej albo z fazy gazowej). Istotne cechy epitaksji z wiązek molekularnych to:

- możliwość wytwarzania struktur wielowarstwowych złożonych ze związków o różnych składach chemicznych, np. GaAs – AlGaAs,
- możliwy wysoki stopień czystości chemicznej osadzanych warstw, $< 10^{-7} = 0.1$ ppm,
- dobra kontrola ostrości interfejsu, możliwość otrzymywania pojedynczej warstwy atomowej,
- możliwość kontroli procesu wzrostu (RHEED),
- bardzo dobra jakość powierzchni,
- możliwość otrzymywania supersieci o okresie od kilku \AA ,
- możliwość domieszkowania w szerokim zakresie.

W precyzyjnym wyznaczeniu prędkości wzrostu, a w konsekwencji wzrost warstw o ściśle określonej grubości, bardzo pomocna jest obserwacja oscylacji warstw w obrazie dyfrakcji odbiciowej wysokoenergetycznych elektronów RHEED [69]. Metoda ta pozwala również określić morfologię powierzchni wzrostu warstwy. W metodzie RHEED wiązka elektronów o energii od kilku do kilkudziesięciu kiloelektronowoltów pada pod małym kątem na powierzchnie hodowanej próbki ulegając dyfrakcji. Następnie na ekranie fluorescencyjnym rejestrowany jest obraz dyfrakcyjny. Ponieważ kąt padania elektronów na powierzchnie warstwy jest bardzo mały, zatem głębokość wnikania wiązki elektronów pierwotnych w głąb kryształu nie przekracza kilku monowarstw. Obraz dyfrakcyjny (rys. 3.1.1), który powstaje na ekranie fluorescencyjnym wskutek oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią krystalizowanej warstwy pozwala uzyskać podstawowe informacje zarówno o jakości warstwy jak i o przebiegu procesu wzrostu [67].



Rys. 3.1.1 Dyfrakcja wiązki elektronowej RHEED od powierzchni próbki. Wiązka wnika na głębokość około 10 \AA (kąt θ jest rzędu $1^\circ - 3^\circ$) i oddziałuje z powierzchnią próbki na długości kilku mm. Na ekranie fluorescencyjnym widoczne są refleksy dyfrakcyjne w formie prążków interferencyjnych, odchylonych o kąt Φ od prążka środkowego oraz widoczna jest na ekranie plamka odbita oraz granica cienia.

Istnieją cztery podstawowe typy obrazu dyfrakcyjnego, które odpowiadają różnym modom wzrostu:

- gdy powierzchnia jest amorficzna, obraz RHEED nie wykazuje żadnej struktury, widoczne jest tylko mleczone tło,
- gdy hodowana warstwa jest krystaliczna i gładka w skali atomowej, obraz RHEED składa się z równoległych prążków,
- gdy hodowana warstwa krystalizuje w postaci trójwymiarowych wysp, obraz RHEED składa się z kropek,
- gdy osadzany materiał jest polikryształem, obraz RHEED na ekranie fluorescencyjnym składa się z pierścieni (obręczy).

Analiza obrazu RHEED, pozwala także na wyznaczenie czasu potrzebnego na wyhodowanie jednej monowarstwy, takim elementem analizy jest pomiar oscylacji intensywności plamki zwierciadlane odbitej (specular spot). Rozpoczynając wzrost warstwy na atomowo płaskim podłożu w początkowym etapie wzrostu powstają wyspy i klastry, które w dalszej kolejności tworzą pełną monowarstwę. Zmiana od gładkiej do pofałdowanej powierzchni odbywa się, zatem w sposób periodyczny. Zakładając, że plamka zwierciadlana jest najbardziej intensywna w przypadku atomowo gładkiej powierzchni niż w przypadku powierzchni pokrytej atomami niecałkowicie, intensywność jej

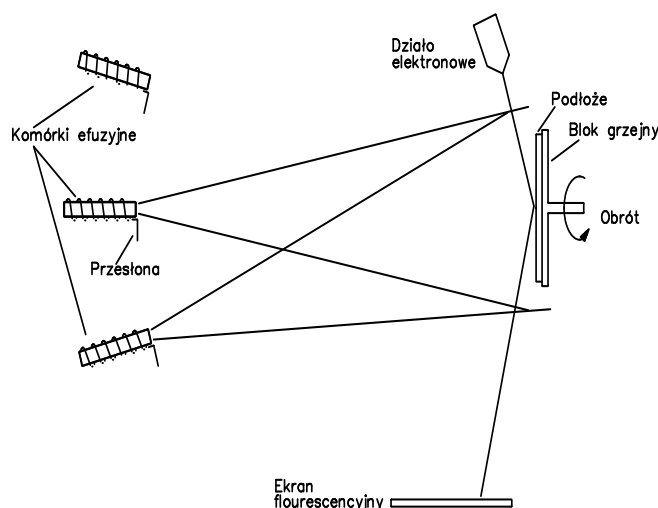
będzie oscylować w czasie. Odległość zaś pomiędzy sąsiednimi maksimami czy też minimami intensywności odpowiada czasowi wzrostu jednej monowarstwy. Właśnie ta metoda została wykorzystana do określania grubości warstw badanych w tej pracy.

Dokładne omówienie technologii MBE wykracza poza ramy niniejszej pracy. Jest ona natomiast przedmiotem wielu opracowań [68,70].

3.2 Opis urządzenia do epitaksji z wiązek molekularnych EPI 620

Urządzenie EPI 620, wykorzystane w niniejszej pracy do otrzymywania badanych warstw, zakupiono w 1992 roku w amerykańskiej firmie EPI. Urządzenie to składa się z komory załadowniczej i komory wzrostu. Obie komory wyposażone są w kriogeniczne pompy firmy Leybold do uzyskania w nich ultra wysokiej próżni rzędu 10^{-8} Pa. Urządzenie EPI 620 wyposażone jest w siedem komórek efuzyjnych zawierających kadm (Cd), cynk (Zn), mangan (Mn), magnez (Mg), tellur (Te), komórkę azotową oraz jodek cynku (ZnJ_2). Komórki są termicznie izolowane i chłodzone wodą. Termiczna izolacja pozwala na niezależną kontrolę temperatury, każdej z komórek, w szczególności strumieni wiązek molekularnych. Dodatkowo urządzenie wyposażone jest w komórkę azotową wysokiej częstotliwości radiowej (RF), co pozwala na domieszkowanie azotem hodowanych struktur.

Procesy wzrostu metodą MBE w naszym laboratorium monitorowane są przy pomocy dyfraktometru RHEED firmy PERKIN ELMER model 06-190, zainstalowanego w komorze wzrostu. Energie wiązki elektronów można zmieniać w zakresie od 1 keV do 15 keV. Obraz dyfrakcyjny powstający na ekranie luminescencyjnym jest rejestrowany przez komputer, co umożliwia określenie okresu oscylacji plamki zwierciadłanie odbitej. Wzrost warstw i struktur w niniejszym urządzeniu MBE odbywa się w szerokim zakresie temperatur od 75 – 600° C. Można zastosować różnorakie podłoża takie jak arsenek galu GaAs, krzem Si, tellurek cynku ZnTe oraz inne, co pozwala na odpowiedni dobór podłoża w zależności od hodowanych materiałów. Typowe stanowisko MBE wyposażone w komórki efuzyjne ze źródłami z indywidualnymi mechanicznymi przesłonami oraz w RHEED przedstawione jest na rysunku 3.2.1.



Rys. 3.2.1 Schematyczne przedstawienie systemu MBE.

3.3 Przegląd badanych próbek

Materiały użyte do badań należą do rodziny związków grupy $A^{II} B^{VI}$, a ściślej są to półprzewodniki z grupy tellurków. Związki te wzbudzają zainteresowanie ze względu na liczne zastosowania. Praca ta poświęcona jest warstwom $Cd_{1-x}Zn_xTe$, które zostały wyhodowane metodą epitaksji z wiązek molekularnych w Instytucie Fizyki PAN. Proces technologiczny przygotowania struktury składał się z następujących etapów:

- wybór i przygotowanie podłoża (arsenek galu lub krzem pokryty złotem),
- wzrost warstwy,
- osadzanie kontaktów omowych do pomiarów elektrycznych,
- mocowanie struktury na odpowiednim uchwycie.

Wzrost prowadzony był przy prawie stechiometrycznym stosunku gęstości strumieni anionów i kationów z niewielkim nadmiarem telluru. Grubość warstw wyznaczono metodą pomiaru oscylacji RHEED.

Wszystkie wyhodowane cienkie warstwy $Cd_{1-x}Zn_xTe$ można podzielić na dwie grupy: warstwy monokrystaliczne o orientacji (111) i (100) oraz warstwy polikrystaliczne.

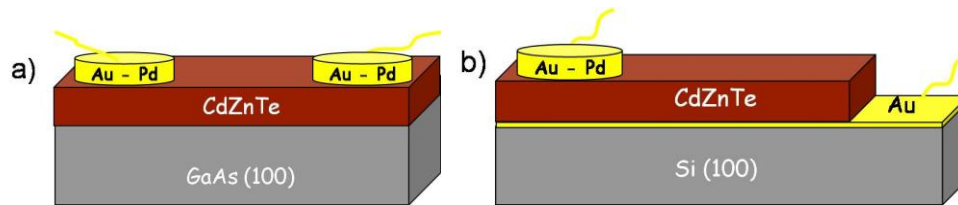
Pierwszą grupę wyhodowanych warstw $Cd_{1-x}Zn_xTe$, stanowiły warstwy monokrystaliczne, wyhodowane na nieprzewodzącym podłożu GaAs o orientacji (100) w temperaturze rutynowego wzrostu cienkich warstw II – VI.

Na podłożu GaAs o orientacji (100) warstwy CdTe z małą zawartością Zn mają tendencje wzrostu w kierunku (111). Żeby wymusić wzrost takiej samej warstwy, ale w kierunku (100), wyhodowano najpierw warstwę ZnTe o grubości kilku monowarstw która

ma tendencje wzrostu w kierunku (100) na następnie wyhodowano warstwę $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w pożądanym kierunku wzrostu (100).

Drugą grupę stanowiły warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowane na podłożu krzemowym pokrytym złotem o grubości 500 Å. Warstwy te wyhodowano w temperaturze dużo niższej od temperatury wzrostu warstw monokrystalicznych tzn. w (200-300) °C. Krzem pokryty złotem zastosowano po to, aby pod wyhodowaną warstwą uzyskać kontakt elektryczny.

Zawartość cynku w badanych warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wynosiła od około $x = 0.008$ do $x = 0.55$. Aby przekonać się jak obecność atomów Zn wpływa na interesujące nas właściwości badanego materiału, wyhodowano także próbki referencyjne CdTe monokrystaliczne o orientacji (100) i (111) na podłożu GaAs (100). Na poniższym rysunku 3.3.1 przedstawiono schematy wykonanych struktur $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.



Rys. 3.3.1 Schematyczne przedstawienie wykonanych struktur $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowanych; a) na GaAs o orientacji (100), b) na krzemie o orientacji (100) pokrytym złotem, wraz z osadzonymi kontaktami elektrycznymi.

Tak przygotowane struktury poddawane były pomiarom elektrycznym, optycznym oraz strukturalnym. Próbki o wymiarach ok. 5 x 5 mm wycinano zawsze ze środkowej części całej wyhodowanej struktury tak, aby uniknąć ewentualnych zabrudzeń i niejednorodności warstwy na brzegach. Elektryczne kontakty wykonywane były różnymi technikami wykorzystując różne metale takie jak In, Au, Pd/Au.

W Tabeli 3.3.1 przedstawiono wykaz badanych próbek oraz ich parametry wzrostu. Tabela podzielona jest na dwie części, w pierwszej części przedstawiono próbki monokrystaliczne wyhodowane na arsenku galu i krzemie, w drugiej części znajdują się próbki polikrystaliczne wyhodowane na krzemie pokrytym złotem. Próbki zostały ułożone względem koncentracji cynku.

Tabela 3.3.1 Spis próbek $Cd_{1-x}Zn_xTe$ oraz ich parametry wzrostu.

Nr próbki $Cd_{1-x}Zn_xTe$	Podłoże i orientacja krystalograficzna	T [°C] wzrostu	Koncentracja Zn - x (ułamek procentowy)	Grubość	Orientacja krystalograficzna warstwy $Cd_{1-x}Zn_xTe$
Warstwy monokrystaliczne wyhodowane na GaAs i Si					
050107B	GaAs (100)	300	0.008	0.4; 0.84; 1; 2.3 μm	Monokryształ (111)
050107A	GaAs (100)	300	0.024	1 μm	Monokryształ (111)
122204B	GaAs (100)	240	0.030	1 μm	Monokryształ (111)
122304A	GaAs (100)	240	0.030	1 μm	Monokryształ (100)
043007C	GaAs (100)	260	0.035	1.2 μm	Monokryształ (111)
111004A	GaAs (100)	220	0.036	1 μm	Monokryształ (100)
111004B	GaAs (100)	220	0.036	1 μm	Monokryształ (111)
043007B	GaAs (100)	260	0.040	1.2 μm	Monokryształ (100)
122304B	GaAs (100)	245	0.040	1 μm	Monokryształ (111)
043007A	GaAs (100)	260	0.050	1 μm	Monokryształ (111)
020805A	GaAs (100)	300	0.075	1 μm	Monokryształ (111)
020705A	GaAs (100)	300	0.08	1 μm	Monokryształ (111)
090204A	Si (100)	200	0.090	1 μm	Monokryształ (111)
020805B	GaAs (100)	300	0.095	1.2 μm	Monokryształ (111)
070105B	GaAs (100)	250	0.100	2 μm	Monokryształ (111)
081304A	Si (100)	200	0.13	1 μm	Monokryształ (111)
122104A	Si (100)	200	0.15	1 μm	Monokryształ (111)
122204A	Si (100)	270	0.17	1 μm	Monokryształ (111)
090704A	Si (100)	200	0.20	1 μm	Monokryształ (111)
031406A	GaAs (100)	250	0.500	1 μm	Monokryształ (111)
Warstwy polikrystaliczne wyhodowane na Si pokrytym złotem					
041405C	Si (100)/Au	205	0.08	1 μm	Polikryształ
090304A	Si (100)/Au	200	0.14	1 μm	Polikryształ
110204B	Si (100)/Au	210	0.15	1 μm	Polikryształ
090304B	Si (100)/Au	200	0.20	1 μm	Polikryształ
090704A	Si (100)/Au	200	0.30	1 μm	Polikryształ
081204A	Si (100)/Au	200	0.55	1 μm	Polikryształ

W pracy badane były także kryształy objętościowe $Cd_{1-x}Zn_xTe$ wyhodowane wysokotemperaturową metodą Bridgmana w zespole Profesora Andrzeja Mycielskiego. Kryształy te badano równoległe z warstwami po to, aby przekonać się, czy obserwowane zmiany w warstwach są także obserwowane w kryształach objętościowych. Koncentracja cynku w kryształach objętościowych wynosiła ok. 4 %. Próbką referencyjną był kryształ

monokrystaliczny CdTe o orientacji (111). Parametry badanych kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ zostały zebrane w Tabeli 3.3.2.

Tabela 3.3.2 *Badane kryształy objętościowe $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.*

Nr próbki $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	Koncentracja Zn - x (ułamek procentowy)	Orientacja krystalograficzna warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$
4278	0.04	Monokryształ (211)
4264	0.04	Monokryształ (111)
4348	0.04	Monokryształ (100)

W ostatnim etapie pracy doktorskiej tematyka badań została rozszerzona na półprzewodnik półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, stwarzając szanse poznania nowych, nieznanych dotychczas własności materiału $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ domieszkowanego manganem Mn takich jak zmiana zachowania magnetycznego wyniku zmiany stanu oporowego. Wyhodowano serie warstw $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ z różnym składem cynku i manganu, x, y, na podłożu GaAs o orientacji (100). Parametry badanych warstw $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ zostały zebrane w Tabeli 3.3.3. Próbkę zostały ułożone względem koncentracji manganu.

Tabela 3.3.3 *Spis próbek $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ oraz ich parametry wzrostu, gdzie x – oznacza koncentrację Zn, y – koncentrację Mn.*

Nr próbki $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$	T [°C] wzrostu	Koncentracja Zn – x Koncentracja Mn – y (ułamek procentowy)	Grubość	Orientacja krystalograficzna warstwy $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$
100907A	320	$x_{\text{Zn}} = 0.03, y_{\text{Mn}} = 0.010$	3.5 μm	Monokryształ (111)
101007A	320	$x_{\text{Zn}} = 0.03, y_{\text{Mn}} = 0.015$	3.5 μm	Monokryształ (111)
010808A	305	$x_{\text{Zn}} = 0.03, y_{\text{Mn}} = 0.020$	3.5 μm	Monokryształ (111)
051508A	310	$x_{\text{Zn}} = 0.03, y_{\text{Mn}} = 0.025$	3.5 μm	Monokryształ (111)
062708A	320	$x_{\text{Zn}} = 0.03, y_{\text{Mn}} = 0.350$	3.5 μm	Monokryształ (111)

3.4 Charakteryzacja strukturalna

Na strukturę krystaliczną badanych w niniejszej pracy warstw silnie wpływa ich sposób wytwarzania oraz zastosowane podłoże.

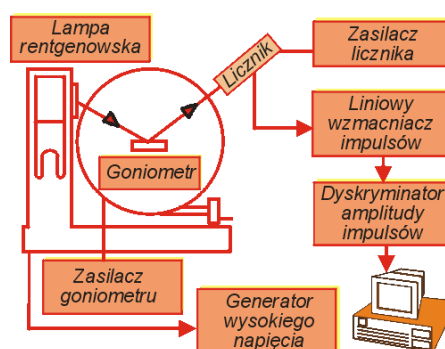
Właściwości strukturalne warstw krystalicznych badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze rentgenowskim DRON z wykorzystaniem promieniowania charakterystycznego Fe o długościach fal: $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.936042 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.93998 \text{ \AA}$ oraz

$\lambda_{K\beta} = 1.75661 \text{ \AA}$. W celu wyeliminowania (osłabienia) linii dyfrakcyjnej od promieniowania K_{β} stosowano filtr manganowy.

Zastosowana technika umożliwia badanie struktur i doskonałości szerokiego zakresu materiałów w postaci ciał stałych polikrystalicznych i monokrystalicznych. Obszary zastosowań techniki XRD to; jakościowa i ilościowa analiza fazowa, określanie struktur krystalograficznych, określenie orientacji monokryształu, parametry komórki elementarnej, badanie tekstury oraz struktury defektowej. Standardowy dyfraktometr składa się z trzech podstawowych elementów:

- lampy rentgenowskiej z generatorem wysokiego napięcia,
- goniometru, na którym znajduje się płaska próbka i licznik,
- układu rejestracyjnego.

Schemat blokowy dyfraktometru przedstawiony jest na rysunku 3.4.1.

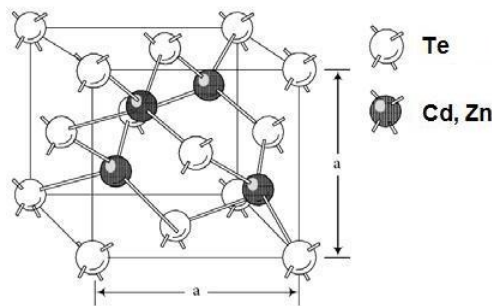


Rys. 3.4.1 Schematyczne przedstawienie dyfraktometru rentgenowskiego DRON.

Wiązka promieni X wychodząca z lampy rentgenowskiej po kolimacji przez układ szczelin pada na badaną próbkę i po odbiciu jest rejestrowana w liczniku. Ognisko lampy rentgenowskiej, próbka i okienko licznika znajdują się na jednym okręgu - warunek ogniskowania Bragga - Brentano. Rozpraszane promieniowanie jest rejestrowane krokowo. Ze względu na duży promień koła dyfraktometru, można rozdzielić linie położone bardzo blisko siebie dla stosunkowo niskich kątów. Wynikiem pomiarów dyfrakcyjnych jest dyfraktogram, przedstawiający zależność natężenia wiązki ugiętej od kąta 2θ . Na dyfraktogramie otrzymujemy krzywe odpowiadające poszczególnym refleksom a ich analiza numeryczna pozwala określić parametry struktury krystalicznej. Położenia maksimów pików dyfrakcyjnych zależą od typu symetrii krystalograficznej, parametrów sieciowych materiału oraz długości fali.

Wiele związków z grupy II-VI w tym także $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ krystalizuje w strukturze typu blendy cynkowej (sfalerytu). Oznacza to, że sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej przypisujemy bazę złożoną z atomów dwóch rodzajów: Cd i Te, natomiast atomy Zn zastępują atomy Cd. Elementy struktury mają kształt regularnych czworościanów z atomami jednego rodzaju w środku i czterech atomów drugiego rodzaju w narożnikach. Wiązania między atomami są wiązaniami atomowymi z pewną składową jonową, zależną od rodzaju atomów wchodzących w skład związku [71].

Komórka elementarna blendy cynkowej (rysunek 3.4.2) zawiera 4 atomy telluru (Te) i cztery atomy kadmu Cd lub cynku Zn o współrzędnych: Te – 0,0,0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0, Cd lub Zn: $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$.



Rys. 3.4.2 Schemat komórki elementarnej blendy cynkowej $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, ciemne kule reprezentują atomy Cd lub Zn, jasne kule – atomy Te.

Pomiary rentgenowskie wykonywane na urządzeniu DRON posłużyły do wyznaczenia koncentracji Zn w warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (oraz Mn i Zn w warstwach $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$) i stwierdzenia, jaka jest struktura krystaliczna i jaką posiada orientację oraz czy warstwa jest mono czy polikrystaliczna. W celu wyznaczenia koncentracji cynku x skorzystano z faktu, że kryształy mieszane II-VI z dobrą dokładnością spełniają tzw. prawo Vegarda mówiące o liniowej zależności stałej sieci od zawartości Zn, $a_0(x)$. Zależność ta dotyczy wartości stałej sieci a_0 badanego materiału nie naprężonego, a koncentracja x dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyraża się następująco:

$$x = \frac{a_0^{\text{CdTe}} - a_0^{\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}}}{0.385},$$

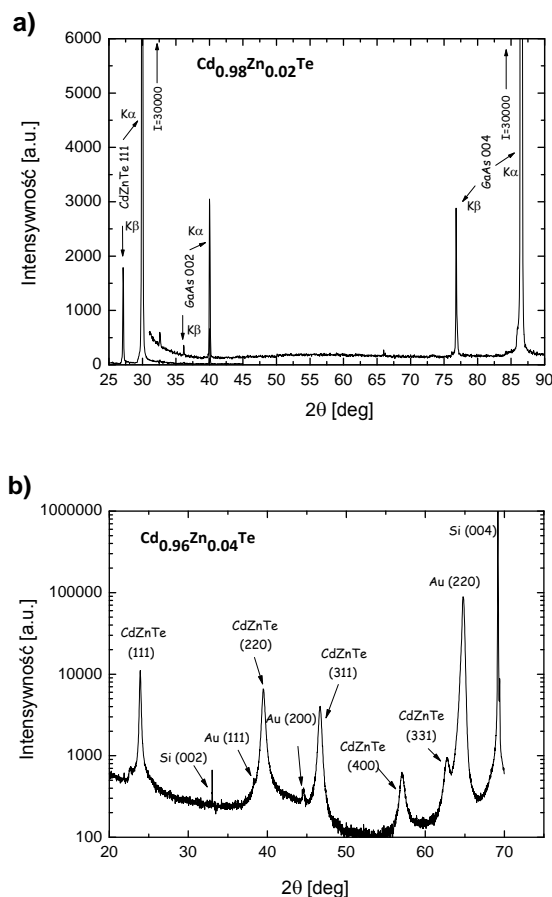
gdzie $a_0^{\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}}$ jest wartością stałej sieci wyznaczoną z pomiaru danego materiału o szukanej koncentracji cynku x , natomiast a_0^{CdTe} jest stałą sieci CdTe i wynosi 6.487\AA .

W przypadku badanych warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ koncentracja cynku x wyznaczana była na podstawie bezwzględnej wartości stałej sieci prostopadłej do płaszczyzny warstwy a_{\perp} otrzymanej z pomiarów dyfrakcji promieni X ($T = 300 \text{ K}$). Wartość stałej sieci a_{\perp} była korygowana w stosunku do linii GaAs (lub Si), traktowanej jako wzorzec wewnętrzny dlatego jest uznawana za wartość bezwzględną. Przy czym przyjęto założenie, że komórka elementarna badanego kryształu jest całkowicie zrelaksowana (nienaprzężona) tzn. $a_{\perp} = a_0$. Błąd wyznaczania koncentracji Zn w tym przypadku (tzn. jeżeli przyjmiemy, że wynika on jedynie z dokładności pomiaru stałej sieci a_{\perp}) jest stosunkowo mały i wynosi $\Delta x = \pm 0.004$ dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Niestety, jest obecnie wiadomo, warstwy o grubości kilku μm , nie są całkowicie zrelaksowane. Pozostałe w warstwach naprężenie tzw. szczątkowe powoduje, że mierzona wartość stałej sieci a_{\perp} jest różna od wartości stałej sieci a_0 kryształu nie naprężonego $a_{\perp} \neq a_0$. Prowadzi to do dodatkowego błędu wyznaczenia koncentracji x . Aby zbadać stan naprężenia warstwy należałoby zmierzyć oprócz stałej sieci prostopadłej do warstwy a_{\perp} również stałą sieci w płaszczyźnie warstwy a_{\parallel} . Dla badań warstw będących przedmiotem tej pracy nie dysponowano wynikami pomiarów wartości sieci w płaszczyźnie warstwy a_{\parallel} , które pozwoliłyby na dokładne wyznaczenie stałej sieci.

Wykonane pomiary rentgenowskie warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowanych metodą MBE na podłożach GaAs (100) bądź na podłożach Si (100) wykazały, że warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ krystalizują w strukturze blendy cynkowej a mimo to wykazują własności ferroelektryczne mimo zakazu ze strony symetrii. Na przykładowym dyfraktogramie pokazanym na rysunku 3.4.3 a) widzimy, poza refleksami od podłoża GaAs, jedynie silny refleks (111) właściwy dla kubicznej struktury $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{Te}$ o parametrze sieci $a = (6.476 \pm 0.001) \text{ \AA}$. Świadczy to o monokrystalicznym charakterze wyhodowanej warstwy $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{Te}$.

Warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowane na Si pokrytym złotem są warstwami polikrystalicznymi o strukturze blendy cynkowej, co wynika z analizy dyfraktogramu przedstawionego na rysunku 3.4.3 b). O tym, iż otrzymana warstwa $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ jest materiałem polikrystalicznym świadczy obecność refleksów pochodzących od różnych płaszczyzn krystalograficznych. Dodatkowo w obrazie dyfrakcyjnym obserwujemy piki związane z obecnością Si i Au.



Rys. 3.4.3 Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane w modzie ω - 2θ :

- próbka $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{Te}$ na podłożu GaAs – widoczny refleks (111) pochodzi od kubicznej fazy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ oraz refleksy (002) i (004) od podłoża GaAs;*
- próbka $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ na podłożu Si pokrytym złotem. Widoczne refleksy (111), (220), (311), (400), (331) są właściwe dla polikrystalicznej warstwy natomiast inne refleksy pochodzą od Si i Au.*

Przeprowadzono także pomiary rentgenowskie warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ znajdujących się w stanie wysoko i niskooporowym. Analiza tych wyników pokazała, że zmiana stanu oporowego nie wpływa na strukturę krystaliczną.

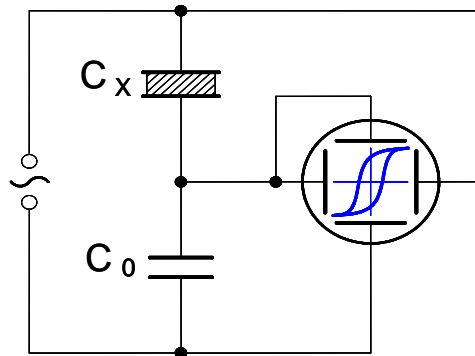
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów rentgenowskich stwierdzono, że warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowane metodą MBE krystalizują w strukturze blendy cynkowej. Nie zaobserwowano występowania innych faz czy też romboedrycznej dystorsji sieci krystalicznej.

3.5 Zasada działania układu Sawyera-Towera

Znanych jest kilka metod pomiaru polaryzacji spontanicznej w ferroelektrykach. Najczęściej stosowaną metodą jest metoda opracowana przez Sawyera-Towera w 1930 roku [72]. Układ ten pozwala na bezpośrednią obserwację zjawiska histerezy dielektrycznej i ze względu na swoją prostotę zastosowano go w badaniach.

Badanie zależności polaryzacji od zewnętrznego przemiennego pola elektrycznego wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą układu Sawyera-Towera, którego ideę przedstawia rysunek 3.5.1.

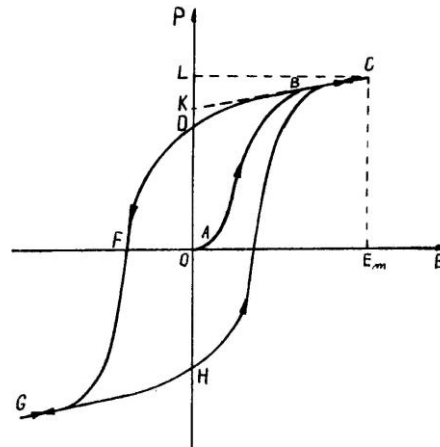
Układ ten składa się oscyloskopu firmy Tektronix TDS2000, generatora Agilent 33250A, próbki $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, którą traktujemy jako kondensator o pojemności C_x oraz bezstratnego kondensatora o pojemności C_0 .



Rys. 3.5.1 Schemat układu do obserwacji ferroelektrycznej pętli histerezy $P(E)$ (C_x – kondensator ferroelektryczny, C_0 – kondensator wzorcowy, $C_0 > C_x$).

Na płytki poziome oscyloskopu podawane jest napięcie z kondensatora C_x , natomiast na płytki pionowe – napięcie z kondensatora C_0 , który jest szeregowo połączony z kondensatorem C_x . Dzięki połączeniu szeregowemu ładunki na okładkach kondensatorów będą równe $q_0 = q_x$ i spadek napięcia na kondensatorze będzie wynosił $V_0 = q_0 / C_0$, będzie więc proporcjonalny do polaryzacji próbki, która jest określona wielkością ładunku na jej powierzchni. Na ekranie oscyloskopu otrzymujemy, więc zależność ładunku q_x (kondensatora z próbką albo polaryzacji $P = q_x / S$, gdzie S oznacza powierzchnię badanej próbki) od napięcia U_x na jego okładkach (albo od natężenia pola elektrycznego $E = U_x / d$,

gdzie d - oznacza grubość próbki). Tak dobieramy elementy układu, że $C_0 \gg C_x$, to praktycznie całe napięcie podawane odłoży się na próbce C_x . Przedstawiony układ Sawyera-Towera pozwala na bezpośrednią obserwację na ekranie oscyloskopu krzywej przedstawiającej zależność $P(E)$, która jest pętlą histerezy dielektrycznej ferroelektryka, rys. 3.5.2.



Rys. 3.5.2 Pętla histerezy dielektrycznej ferroelektryka.

Pętla histerezy odpowiada wielu procesom zachodzącym wewnątrz badanego ferroelektryka. W wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego do próbki, w której momenty dipolowe są spontanicznie spolaryzowane następuje proces przeorientowania momentów dipolowych. Prowadzi to do pojawienia się wypadkowej polaryzacji próbki, jako całości. W dostatecznie słabych polach polaryzacja zależy liniowo od natężenia pola elektrycznego (odcinek OA na rys. 3.5.2), a procesy mają charakter odwracalny. Przy natężeniu pola odpowiadającemu punktowi B wszystkie dipole są zorientowane w kierunku pola. Stan ten nazywamy nasyceniem. Przy dalszym zwiększaniu natężenia pola elektrycznego całkowita polaryzacja próbki rośnie wskutek polaryzacji indukowanej, tj. dzięki zwiększaniu polaryzacji elektronowej i jonowej. Krzywa $OABC$, od jej charakterystycznego kształtu, nazywana jest często krzywą pierwotną lub krzywą S . Krzywej tej nie można zaobserwować za pomocą układu Sawyera-Towera. Aby tego dokonać, należy stosować inną metodę.

Jeżeli pole elektryczne zacznie się zmniejszać, to polaryzacja nie będzie się zmieniała wzdłuż krzywej pierwotnej, lecz wzdłuż krzywej BD . W zerowym polu próbka będzie spolaryzowana. Wartość polaryzacji określana odcinkiem OD w polu $E = 0$ nazywa się

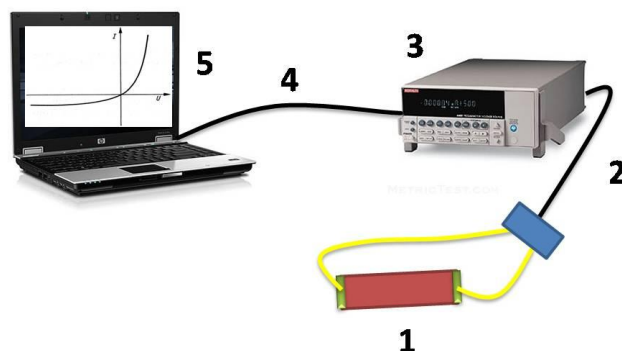
polaryzacją pozostałą, szczątkową albo remanencją P_R . Tak więc po zmniejszeniu wartości pola elektrycznego do zera znajdujemy się w punkcie D , a nie w punkcie O , gdyż pomiędzy stanami o przeciwległych kierunkach polaryzacji istnieje pewna bariera potencjalna. Jeśli kierunek pola elektrycznego zmieni się na przeciwny, to wartość polaryzacji będzie się stopniowo zmniejszała do zera. Wartość pola, przy którym to następuje nazywamy polem koercji (odcinek OF). Pole koercji jest jedną z wielkości opisujących proces odwracalności polaryzacji spontanicznej w zewnętrznym polu elektrycznym. Charakteryzuje ono krystaliczne pole elektryczne, w którym wektor polaryzacji spontanicznej z metastabilnego położenia, antyrównoległego do pola zewnętrznego, reorientuje się w stabilne położenie, równoległe do przyłożonego pola. Należy podkreślić, że ferroelektryk można przepolaryzować polem o stosunkowo małym natężeniu, jeżeli działa ono dostatecznie długo, lub polem o dużym natężeniu, w przypadku krótszego czasu jego działania.

Zwiększając następnie wartość pola elektrycznego, uzyskujemy stan nasycenia o kierunku przeciwnym do wyjściowego. Cały cykl jest opisany krzywą zamkniętą $CDGHC$, zwaną pętlą histerezy dielektrycznej. Wskutek tego, że odwracanie polaryzacji spontanicznej w zmiennym polu odbywa się przez wymagające określonego czasu procesy związane z uporządkowaniem momentów dipolowych, kształt pętli histerezy zależy od częstotliwości i amplitudy zmiennego pola. W punkcie B wszystkie dipole są zorientowane w jednym kierunku i dlatego polaryzacja w tym punkcie jest równa sumie polaryzacji spontanicznej i indukowanej przez pole elektryczne równe polu w punkcie B . Polaryzację indukowaną można odjąć graficznie, jeżeli założy się, że jest ona liniową funkcją natężenia pola. Gdy przedłużymy prostą BC w stronę osi OP , otrzymujemy wartość polaryzacji wyznaczoną przez odcinek OK , który odpowiada polaryzacji spontanicznej.

3.6 Metodyka pomiarów prądowo - napięciowych (I-V)

Pomiar bistabilności przewodnictwa elektrycznego warstw polegał na pomiarze ich charakterystyk prądowo – napięciowych w dwóch stanach przewodnictwa. Wszystkie wyhodowane warstwy metodą MBE na nieprzewodzącym podłożu GaAs oraz na krzemie, poddawano pomiarom prądowo-napięciowym. Grubość badanych warstw zmieniała się od 0.5 do 2.5 μm . Warstwy po wyhodowaniu zostały połamane na mniejsze kawałki o kształcie prostopadłościanów o wymiarach $5 \times 5 \times 2$ mm. Następnie wykonano kontakty elektryczne różnymi technikami wykorzystując różne metale (Au, Au/Pd, In). Gotowe struktury poddawano pomiarom elektrycznym stałoprądowym w temperaturze pokojowej

tzn. wyznaczano ich charakterystyki I-V używając miernika Keithley model 6487 Picoammeter/Voltage Source. Schemat układu do pomiaru charakterystyki I-V przedstawiony jest na rys. 3.6.1.



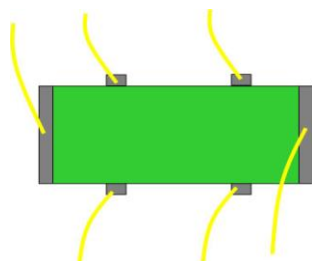
Rys. 3.6.1 Schemat układu elektrycznego do pomiaru charakterystyki prądowo – napięciowej. Poszczególne elementy układu to: 1- próbka z wykonanymi kontaktami oraz przylutowanymi drutami, 2 – kabel z holderem łączący próbkę z miernikiem, 3 - miernik Keithley model 6487, 4 – kabel GPIB służący do transferu danych pomiarowych z miernika do komputera, 5 – komputer pomiarowy.

3.7 Metodyka pomiarów transportowych w niskich polach magnetycznych

Pomiary przewodnictwa oraz efektu Halla wykonano w temperaturze pokojowej w układzie wyposażonym w magnes rdzeniowy umożliwiający uzyskanie pól magnetycznych o maksymalnej indukcji nie przekraczającej 1.5 T. Pomiary zostały wykonane na kryształach objętościowym $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ wykazującym efekt bistabilności przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości ferroelektryczne. Do pomiarów transportowych wybrano kryształ objętościowy a nie cienką warstwę, ponieważ chciano wykonać pomiary koncentracji i ruchliwości dla próbek będących zarówno w stanie wysokooporowym jak i niskooporowym. Dla kryształu objętościowego $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ stosunek oporowy jest około jednego rzędu wielkości, co pozwalało na wykonanie takich pomiarów. Pomiary takie były by nie możliwe do wykonania na cienkich warstwach będących w stanie niskooporowym, gdyż ich opór w tym stanie jest rzędu 200Ω , co uniemożliwia wykonanie pomiarów Halla.

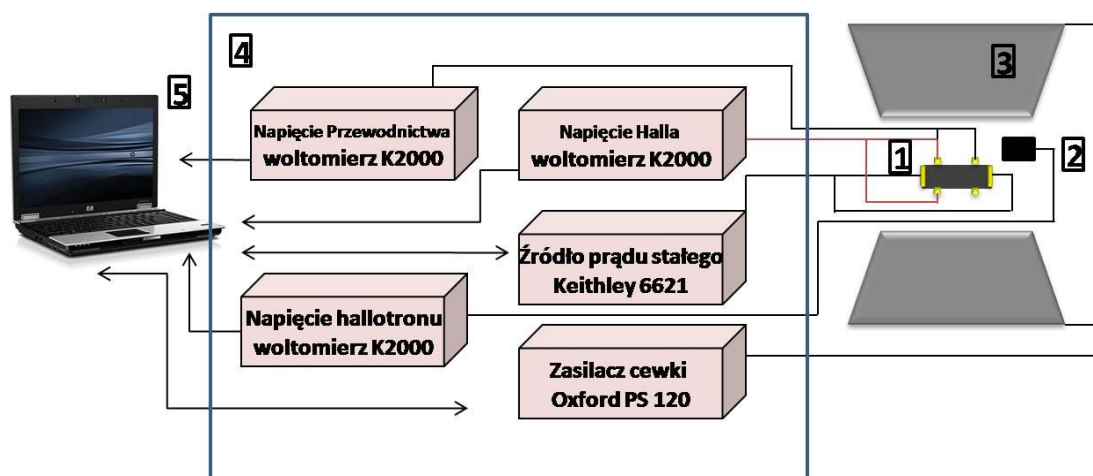
Pomiary transportowe były wykonywane przy użyciu standardowej stałoprądowej metody sześćo - kontaktowej. Kryształy były cięte na płytki prostopadłościowe o wymiarach około $7 \times 2 \times 1$ mm i poddawane czyszczeniu chemicznemu. Następnie z indu wykonano

kontakty elektryczne. Tak przygotowane próbki były następnie lutowane do odpowiednich uchwytów. Liniowość charakterystyki prądowo – napięciowej każdej pary kontaktów była sprawdzana przed każdym pomiarem. Typowe podłączenie kontaktów elektrycznych do badanej próbki zostało schematycznie przedstawione na rys. 3.7.1.



Rys. 3.7.2 Schemat próbki z kontaktami elektrycznymi, stosowany w pomiarach transportowych.

Pomiary transportowe tzn. pomiary oporności właściwej oraz efektu Halla, zostały wykonane w temperaturze pokojowej przy pomocy układu doświadczalnego przedstawionego na rys. 3.7.2.



Rys. 3.7.2 Schemat przedstawiający układ pomiarowy używany podczas pomiarów transportowych w niskich polach magnetycznych. Poszczególne elementy układu to: 1-próbka wraz z kontaktami elektrycznymi, 2 – hallotron wraz z zasilaczem, 3- magnes rdzeniowy, 4 – układy pomiarowe i zasilające, 5 – komputer pomiarowy.

Pole magnetyczne wykorzystywane podczas pomiarów było generowane za pomocą magnesu rdzeniowego umożliwiającego uzyskanie pól magnetycznych o indukcji w zakresie

$-1.5 \leq B \leq +1.5$ T. Zwojnica była zasilana za pomocą zasilacza Oxford PS 120 generującego prąd stały. Sterowanie zasilacza odbywało się za pomocą komputera. Wartość indukcji pola magnetycznego była mierzona w pobliżu próbki za pomocą hallotronu zasilanego prądem stałym. Napięcie Halla proporcjonalne do pola magnetycznego rejestrowane było za pomocą miernika Keithley model 2000.

Do próbki przykładano prąd stały za pomocą sterowanego komputerowo źródła prądowego firmy Keithley model 6621. Rejestracja napięcia przewodnictwa oraz napięcia Halla odbywała się za pomocą multimetrów Keithley model 2000. Całkowita kontrola układu jak i rejestracja otrzymanych napięć odbywała się za pomocą komputera klasy PC.

3.8 Metodyka badań optycznych

Pomiary fotoluminescencji zostały przeprowadzone na monokryształach objętościowych $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (przewodnictwo typu dziurowego), otrzymanych (z fazy ciekłej) metodą Bridgmana w zespole profesora Andrzeja Mycielskiego z Instytutu Fizyki PAN.

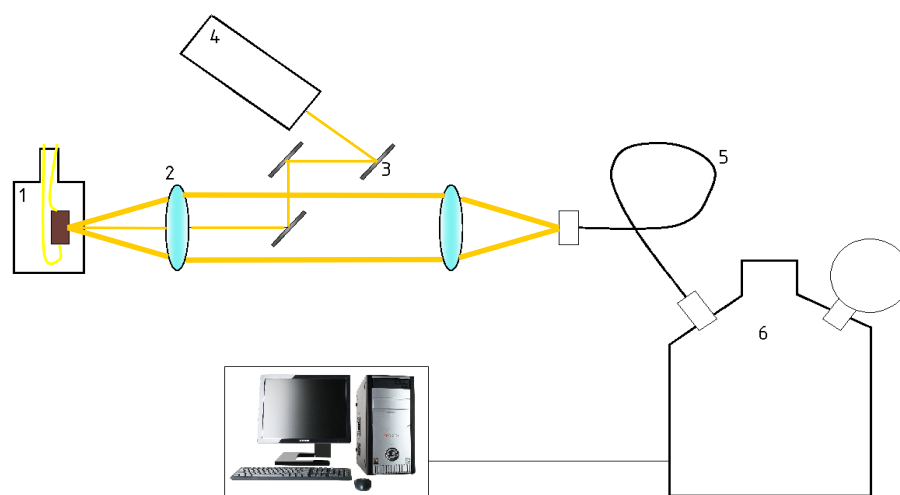
Monokrystały przeznaczone do badań cięto piłą drutową w płaszczyźnie (211). Powierzchnie płytek najpierw szlifowano i polerowano mechanicznie, a następnie odtłuszczano i polerowano chemicznie. Na próbkach w kształcie prostopadłościanów ($3 \times 3 \times 6$) mm wykonano dwa kontakty (na przeciwległych bokach prostopadłościanu - rys. 3.8.1) o liniowej charakterystyce I-V.



Rys. 3.8.1 Schemat próbki wraz z kontaktami wykonanymi ze złota.

Wykonane zostały pomiary fotoluminescencji (PL) w funkcji temperatury i mocy pobudzenia. Fotoluminescencja kryształu pobudzana była linią lasera zielonego o długości fali 532 nm. Plamka wiązki laserowej na próbce miała średnicę ok. 0.5 mm. Aparatura, którą użyto do pomiarów fotoluminescencji, składała się z monochromatora Spex 270M firmy Jobin-Yvon, kriostatu helowego typu „continuous flow”, filtru, lasera oraz urządzenia do pomiaru mocy. Układ umożliwiał pomiary w szerokim zakresie temperatur od 16 K do 300 K. Do regulacji i pomiaru temperatury służył miernik firmy Lake Shore. Kontrola

temperatury próbki odbywała się poprzez zmianę przepływu helu przez kriostat a jej wartość uzyskiwano ze wskazań termometru umieszczonego na zimnym palcu ok. 1cm pod miejscem mocowania próbki. Moc pobudzania próbki regulowana była za pomocą filtru neutralnej gęstości a mierzona miernikiem mocy Corerent Labmaster Ultima. Siatka dyfrakcyjna posiadała 600 nacięć na milimetr. Do detekcji widma użyto matrycy CCD (ang. Charge coupled devices) chłodzonej ciekłym azotem. Schemat układu pomiarowego przedstawiony został na rysunku 3.8.2.



Rys. 3.8.2 Schemat układu eksperymentalnego użytego do pomiarów fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzania i temperatury. 1- kriostat helowy z próbką, 2- układ soczewek, 3- lustro, 4- laser pobudzający, 5- światłowód, 6- monochromator z kamerą CCD i komputer do analizy danych.

Warunkiem koniecznym, aby badania mogły doprowadzić do poznania własności fizycznych i struktury mikroskopowej odpowiedzialnej za efekt bistabilności była dobra jakość krystalograficzna i czystość chemiczna badanych próbek oraz precyzja wykonywania pomiarów. Badanie nie obejmowało pomiarów cienkich warstw epitaksjalnych ($d = 2 \mu\text{m}$), gdyż ich fotoluminescencja była na tyle słaba, aby można było uchwycić subtelne różnice w widmach PL pomiędzy dwoma stanami oporowymi.

Rozdział 4

Wyniki doświadczeń

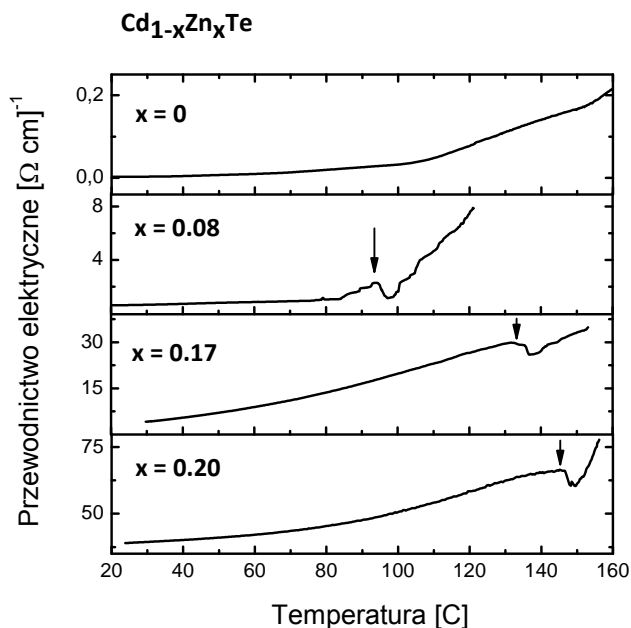
4.1 Przewodnictwo elektryczne w funkcji temperatury

Materiał $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w zależności od temperatury wykazuje właściwości ferro - bądź para-elektryczne. W celu porównania wpływu fazy ferroelektrycznej na przewodnictwo elektryczne cienkich warstw, wykonano podobne pomiary jak dla materiałów objętościowych to znaczy, wykonano pomiary przewodnictwa elektrycznego warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w funkcji temperatury dla próbek o różnych koncentracjach cynku (x) [12].

Wyznaczenie zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury polegało na pomiarze oporu w funkcji temperatury a następnie przeliczeniu go na przewodnictwo elektryczne. Opór mierzono klasyczną metodą z dwoma kontaktami na końcach próbki używając miernika Keithley model 6487 Picoammeter/Voltage Source. Takim pomiarom poddawane były warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ oraz CdTe ($d = 1\mu\text{m}$) monokrystaliczne o orientacji (111) wyhodowane na izolacyjnym podłożu GaAs. Pomiary oporu przeprowadzono w procesie grzania w zakresie temperatur od 30 do 200° C. Temperaturę zmieniano z szybkością ok. 5° C/min.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury przeprowadzono zarówno dla stanu wysokooporowego jak i niskooporowego. Okazało się, że w stanie wysokooporowym wszystkie badane warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazują anomalię w pomiarach przewodnictwa.

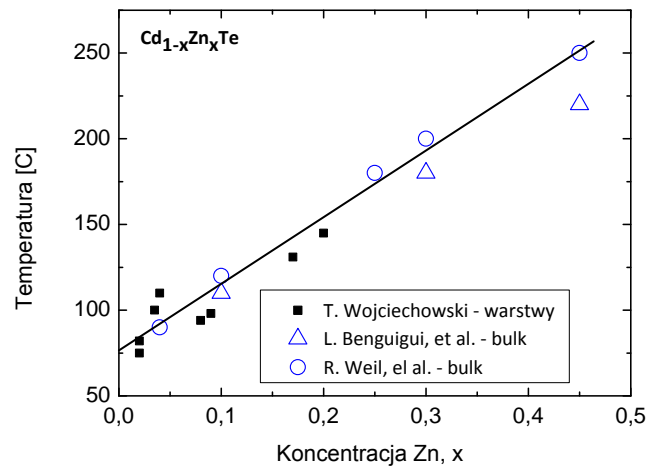
Wyniki pomiaru przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury uzyskane dla czystego CdTe oraz warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, będących w stanie wysokooporowym, dla $x = 0.08; 0.17$ i 0.20 przedstawione są na rysunku 4.1.1.



Rys. 4.1.1 Zależność przewodnictwa elektrycznego warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (dla $x = 0$; 0.08; 0.17 i 0.20) będących w stanie wysokooporowym od temperatury.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wartość przewodnictwa elektrycznego silnie zależy od temperatury. We wszystkich warstwach zawierających Zn wyraźnie widoczna jest anomalia przewodnictwa w postaci maksimum (piku). Dla warstw bez cynku tzn. dla czystego CdTe nie obserwowano żadnej anomalii w pomiarach przewodnictwa w funkcji temperatury. Anomalia przejawia się spadkiem przewodnictwa a następnie jego wzrostem ze wzrostem temperatury. Położenie jej przesuwa się w stronę wyższych temperatur ze wzrostem koncentracji cynku w warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Okazało się także, że występowanie anomalii w pomiarach przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury zależy od stanu oporowego. Tylko w stanie wysokooporowym obserwujemy anomalie w pomiarach przewodnictwa. Po przełączeniu próbek w stan niskooporowy w temperaturze pokojowej i powtórzeniu pomiarów nie obserwuje się anomalii przewodnictwa.

Wiadomo, że materiały będące ferroelektrykiem w temperaturze pokojowej, stają się paraelektrykiem powyżej temperatury Curie. W punkcie Curie, tzn. w punkcie przejścia z jednej fazy do drugiej obserwuje się różnego rodzaju anomalie np. wzrost wartości stałej dielektrycznej [48]. Obserwowana anomalia, tak jak w przypadku próbek objętościowych, związana jest z przejściem fazowym pomiędzy fazą ferroelektryczną a paraelektryczną i tym samym określa temperaturę Curie danej warstwy. [12].



Rys. 4.1.2 Zależność temperatury Curie od koncentracji cynku w $Cd_{1-x}Zn_xTe$: cienkie warstwy (czarne kwadraty), materiały objętościowe (niebieskie trójkąty i koła).

Na rysunku 4.1.2 przedstawiony jest wykres zależności temperatury Curie wyznaczonej tą metodą od zawartości Zn w cienkich warstwach i porównano go z danymi uzyskanymi dla kryształów objętościowych [12,17]. Stwierdzono, że temperatura Curie (temperatura, w której obserwujemy anomalie) wzrasta liniowo ze wzrostem zawartości cynku, co pokrywa się z wynikami literaturowymi dotyczącymi próbek objętościowych. Zgodność obu zbiorów danych dowodzi, że mikroskopowe przyczyny obserwowanego efektu są takie same dla próbek objętościowych jak i dla cienkich warstw. Ekstrapolacja temperatury Curie do wartości $x = 0$ mogłaby sugerować, że czysty CdTe jest ferroelektrykiem powyżej $75^\circ C$, co jednak nie jest prawdą. Czysty CdTe nie wykazuje ani zjawiska przełączania oporności ani anomalii w przebiegu przewodnictwa w funkcji temperatury, tzn. nie wykazuje on żadnych właściwości ferroelektrycznych. Oznacza to, że dla zajścia obserwowanych zjawisk konieczna jest obecność atomów Zn.

Podsumując, temperaturowe zmiany przewodnictwa elektrycznego wykazują istnienie anomalii (piku) w okolicy punktu Curie jedynie dla warstw $Cd_{1-x}Zn_xTe$ będących w stanie wysokooporowym. Istnienie anomalii tylko w stanie wysokooporowym jest jednym z wielu dowodów potwierdzających istnienie wysokotemperaturowej fazy ferroelektrycznej w materiale $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Stwierdzono także, że temperatura Curie wzrasta liniowo ze wzrostem zawartości cynku, co pokrywa się z wynikami literaturowymi dla próbek objętościowych [19].

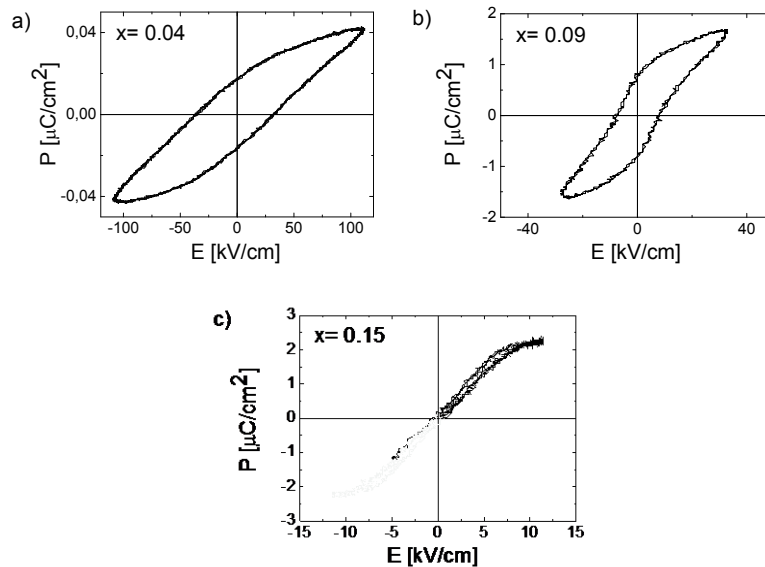
4.2 Polaryzacja elektryczna w funkcji pola elektrycznego

Charakterystyczną właściwością ferroelektryków jest możliwość odwracania ich polaryzacji spontanicznej zewnętrznym polem elektrycznym. W kryształach ferroelektrycznych zależność polaryzacji od zewnętrznego pola elektrycznego wyraża się pętlą histerezy dielektrycznej [73]. To przede wszystkim różni ferroelektryki od typowych piroelektryków, w których polaryzacja spontaniczna nie jest odwracalna. W tej części pracy przedstawione zostaną pętle histerezy badanych warstw oraz zostanie pokazany wpływ koncentracji cynku na polaryzację szczytkową i pole koercji cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Badania zależności polaryzacji od natężenia pola elektrycznego w temperaturze pokojowej na epitaksjalnych warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wyhodowanych na podłożu GaAs wykonane zostały za pomocą układu Sawyera-Towera, opisanego w rozdziale 3. W tej części pracy zostanie przedstawiona tylko analiza rezultatów badań warstw monokrystalicznych o orientacji (111) różniących się zawartością Zn. Pole elektryczne było przykładane do warstwy wzdłuż kierunku (111) będącego kierunkiem polarnym. Grubość badanych warstw jak i częstotliwość przykładanego sinusoidalnie zmiennego pola była taka sama dla wszystkich badanych warstw.

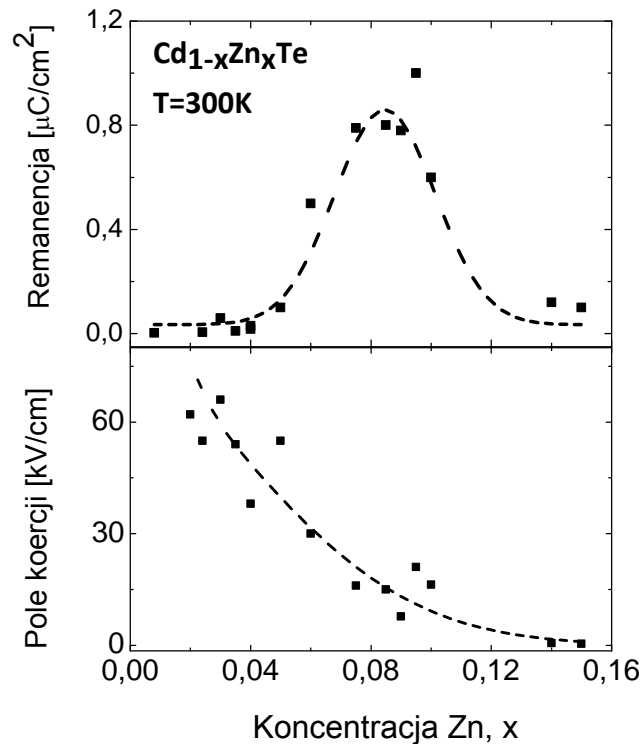
Jak wspomniano wcześniej, pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego, oporność tych materiałów przełącza się pomiędzy dwoma stabilnymi stanami – wysoko i nisko oporowym. Badanie zależności polaryzacji od natężenia pola elektrycznego wykonywano zarówno dla warstw będących w stanie wysokooporowym jak i niskooporowym. Okazało się, że występowanie zjawiska histerezy zależy od stanu oporowego. Tylko w stanie wysokooporowym wszystkie badane monokrystaliczne warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazują histerezowe zachowanie stałej dielektrycznej. Aby uniknąć efektu przełączania oporności w czasie pomiaru pętli histerezy do próbki przykładano niewielkie napięcie i to było powodem obserwowania nienasyconych pętli histerezy. Cienkie warstwy polikrystaliczne $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w stanie wysokooporowym również wykazywały istnienie pętli histerezy.

Na rysunku 4.2.1 przedstawione są przykłady otrzymanych pętli histerezy dielektrycznych warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ dla $x = 0.04$, $x = 0.09$ i $x = 0.15$ zmierzonych w 50 Hz w temperaturze pokojowej.



Rys. 4.2.1 Pętla histerezy otrzymane dla próbek o różnej koncentracji $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: a) $x = 0.04$, b) $x=0.09$, c) $x = 0.15$.

Opór badanych warstw w stanie wysokooporowym zarówno przed pomiarem pętli histerezy jaki i po pomiarze był rzędu $1\text{M}\Omega$. Główne parametry procesu przepolaryzowania tzn. pole koercji i polaryzacja szczątkowa (remanentna) zostały wyznaczone z pętli histerezy badanych próbek. Pętle histerezy cienkich warstw są jakościowo bardzo podobne do pętli obserwowanych na próbkach objętościowych. Próbki objętościowe mają w przybliżeniu wartość remanencji o rząd wielkości większą niż cienkie warstwy o takim samym składzie chemicznym; np. dla składu cynku $x = 0.04$ wartość remanencji dla kryształu objętościowego wynosi $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ natomiast dla cienkiej warstwy $0.018 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, dla $x = 0.10$, wartość remanencji dla kryształu objętościowego wynosi $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a dla cienkiej warstwy $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Z kolei, wartości pola koercji cienkich warstw są zawsze większa niż dla kryształów objętościowych [13,17]. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zależność polaryzacji od natężenia pola elektrycznego dla cienkich warstw monokrystalicznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ mocno zależy od zawartości cynku. Rysunek 4.2.2 pokazuje remanencje i pole koercji warstw w funkcji koncentracji Zn w zakresie do $x = 0.15$.



Rys. 4.2.2 Remanencja i pole koercji warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w funkcji koncentracji Zn.

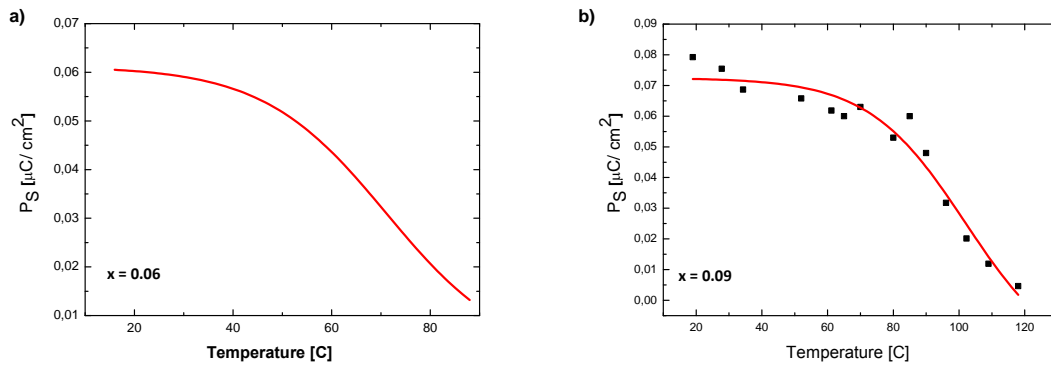
Wartość remanencji początkowo silnie wzrasta ze wzrostem koncentracji cynku i osiąga największą wartość $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dla $x = 0.09$. Dla wyższych koncentracji cynku (powyżej $x = 0.1$) remanencja zaczyna spadać i znikać dla $x > 0.2$.

Dla próbki o zawartości Zn równej 0.02, wartość pola koercji wynosi 62 kV/cm, natomiast dla koncentracji $x = 0.15$ pole koercji jest równe 0.44 kV/cm. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pole koercji monotonicznie maleje ze wzrostem koncentracji Zn. Powyższe wyniki pokazują, że polaryzacja spontaniczna w badanych warstwach jest najsilniejsza dla małych zawartości cynku, dla $0.05 < x < 0.10$.

Zależność pola koercji od składu jest dość zagadkowa. Można by oczekiwać, że dla małych zawartości Zn pole koercji będzie małe. Z drugiej strony, w wyższych koncentracjach cynku x , kiedy koncentracja cynku osiąga wartość, w której prawdopodobieństwo tworzenia pary najbliższych sąsiadów silnie wzrasta, zarówno pole koercji i remanencja zbliżają się do zera, wskazuje na to, że faza ferroelektryczna $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ związana jest z obecnością pojedynczych, izolowanych atomów Zn w sieci krystalicznej CdTe.

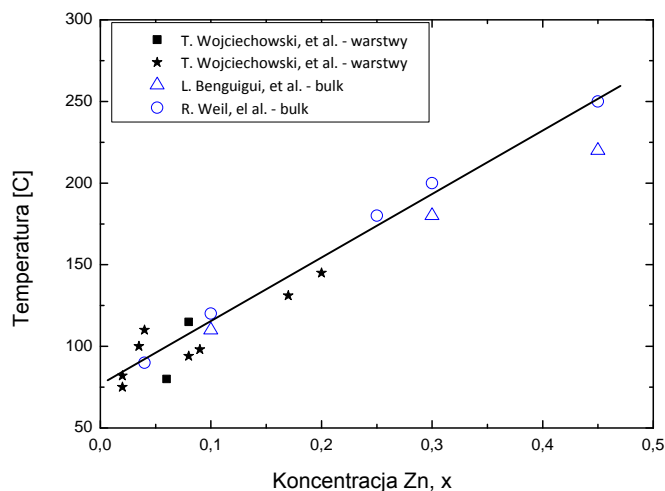
4.3 Polaryzacja spontaniczna w funkcji temperatury

Kolejnym etapem pracy było wyznaczenie temperaturowej zależności polaryzacji spontanicznej w warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ dla $x = 0.06$ i 0.09 . Na rysunku 4.3.1 przedstawiona jest temperaturowa zależność polaryzacji spontanicznej warstw monokrystalicznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ mierzonych wzdłuż kierunku (111).



Rys. 4.3.1 Zależność temperaturowa polaryzacji spontanicznej warstw monokrystalicznych (111) $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: (a) $x = 0.06$, (b) $x = 0.09$.

W pobliżu temperatury 80°C dla $x = 0.06$ i 115°C dla $x = 0.09$ polaryzacja spontaniczna zanika. Temperatura, w której zanika polaryzacja spontaniczna odpowiada temperaturze, w której występuje maksimum stałej dielektrycznej. W kryształach objętościowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ przejście z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej jest przejściem drugiego rodzaju [11]. Uzyskane temperatury przejścia oraz charakter zaniku polaryzacji spontanicznej dla warstw epitaksjalnych są bardzo podobne do wyników podanych w literaturze dla kryształów objętościowych [11]. Świadczy to o tym, że w warstwach mamy do czynienia z przejściami drugiego rodzaju. W poprzedniej części pracy został przedstawiony wykres, pokazujący zależność temperatury Curie od koncentracji cynku dla warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ oraz dla materiałów objętościowych. Jeżeli na tym samym wykresie przedstawimy punkty (czarne kwadraty), w których polaryzacja spontaniczna zanika, to stwierdzimy zgodność danych. Rysunek 4.3.2. przedstawia zależność temperatury Curie od koncentracji cynku.



Rys. 4.3.2 Zależność temperatury Curie od koncentracji cynku w warstwach (czarne kwadraty i gwiazdki) i materiałach objętościowych (niebieskie trójkąty i kółka) $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Zgodność danych doświadczalnych dowodzi, że makroskopowe pochodzenie obserwowanego efektu jest podobne dla wszystkich cienkich warstw i dla materiałów objętościowych [11,17].

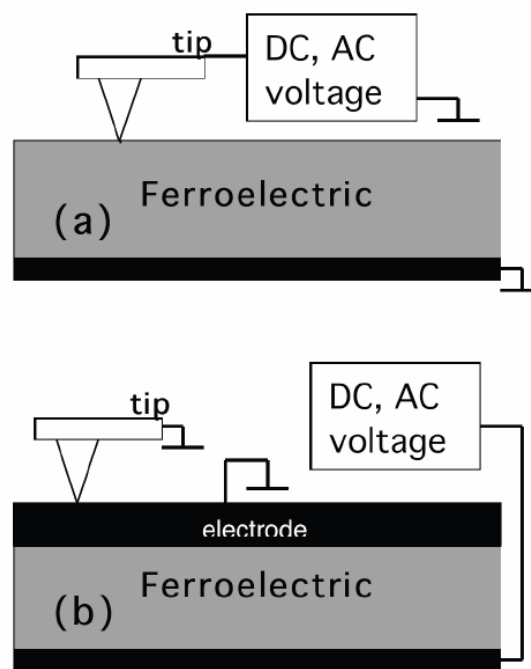
4.4 Badanie efektu piezoelektrycznego i obserwacja domen ferroelektrycznych w $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Badania właściwości ferroelektrycznych związków $Cd_{1-x}Zn_xTe$ obejmowały między innymi pomiary piezoelektryczne i obserwację domen ferroelektrycznych. Pomiary takie zostały wykonane przy użyciu mikroskopu ze skanującą sondą piezoelektryczną (piezo-SPM – piezoforce scanning probe microscopy). Za pomocą tej techniki mierzono zmiany grubości próbki a nie jak standardowo podczas obserwacji pętli histerezy zmiany ładunku gromadzącego się na okładkach kondensatora. Metoda ta jest mniej podatna na wpływ artefaktów związanych z przewodnictwem (np. pułapkowaniem ładunku na domieszkach), które stwarzają duże problemy w materiałach półprzewodnikowych wykazujących słabe efekty ferroelektryczne [16].

Przy użyciu techniki piezo-SPM zbadano następującą serię próbek:

1. monokryształ $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ o orientacji (111) wyhodowany metodą Bridgmana,
2. warstwę $Cd_{0.97}Zn_{0.03}Te$ polikrystaliczną o grubości 1.5 μm wyhodowaną na krzemie domieszkowanym na typ n metodą MBE,
3. warstwę referencyjną $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$.

Pomiar techniką piezo-SPM polegał na przyłożeniu do próbki słabego zmiennego napięcia elektrycznego i monitorowaniu powstających odkształceń (odwrotny efekt piezoelektryczny) poprzez pomiary amplitudy i fazy lokalnych zmian grubości warstwy [74]. Zastosowana metoda pomiarowa była stosowana w dwóch konfiguracjach (rys. 4.4.1 (a) i (b)). W pierwszej z nich (rys. 4.4.1 (a)), standardowej, powierzchnia próbki była skanowana za pomocą przewodzącej sondy SPM sterowanej napięciem AC, a w pewnych wypadkach napięciem DC. W drugiej konfiguracji, rys. 4.4.1 (b) próbka została pokryta od góry cienką elektrodą a sonda SPM wykrywała drgania indukowane piezoelektrycznie, wywoływane przez górną elektrodę [75].



Rys. 4.4.1 Zastosowane konfiguracje pomiarowe: (a) - powierzchnia próbki $Cd_{1-x}Zn_xTe$ jest skanowana za pomocą przewodzącej sondy SPM sterowanej napięciem AC lub DC, (b) – powierzchnia próbki została pokryta od góry cienką elektrodą a sonda SPM była wykorzystana do wykrywania drgań wywoływanych przez górną elektrodę.

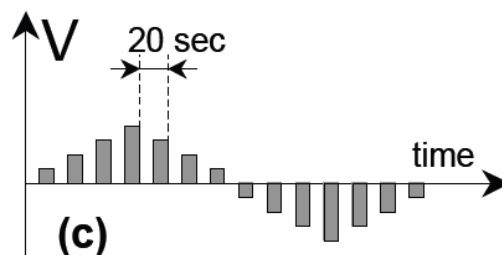
Pierwsza konfiguracja zapewnia lepszą rozdzielczość, natomiast druga lepiej eliminuje elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy sondą SPM a próbką. Mierzona amplituda pionowej odpowiedzi piezoelektrycznej tzn. zmiana grubości, jest proporcjonalna

do poprzecznej składowej współczynnika piezoelektrycznego d_{33} , który jest sprzężony z normalną składową polaryzacji P :

$$d_{33} = 2Q_{11}\varepsilon_0 P,$$

gdzie $Q_{11}, \varepsilon, \varepsilon_0$ są odpowiednio współczynnikiem elektrostrykcji, stałą dielektryczną i przenikalnością dielektryczną próżni. W materiałach ferroelektrycznych zależność współczynnika piezoelektrycznego d_{33} od napięcia opisuje się pętlą histerezy współczynnika piezoelektrycznego.

Technika piezo-SPM jest odpowiednia do badania materiałów będących izolatorami, stwarza ona natomiast szereg problemów w przypadku zastosowania jej do badania półprzewodników. Przyłożenie napięcia stałego DC, wymagane przy pomiarach pętli histerezy piezoelektrycznej, wywołuje przepływ dość dużego prądu przez sondę SPM. Prąd ten może znacznie wpływać na mierzony sygnał i maskować efekt piezoelektryczny. Technika zaproponowana przez nas, w celu obejścia tego problemu, polega na zastosowaniu specjalnego profilu napięcia DC, składającego się z sekwencji prostokątnych impulsów o czasie trwania 10 s i odstępach między nimi wynoszącymi również 10 s, rys. 4.4.2 [16].

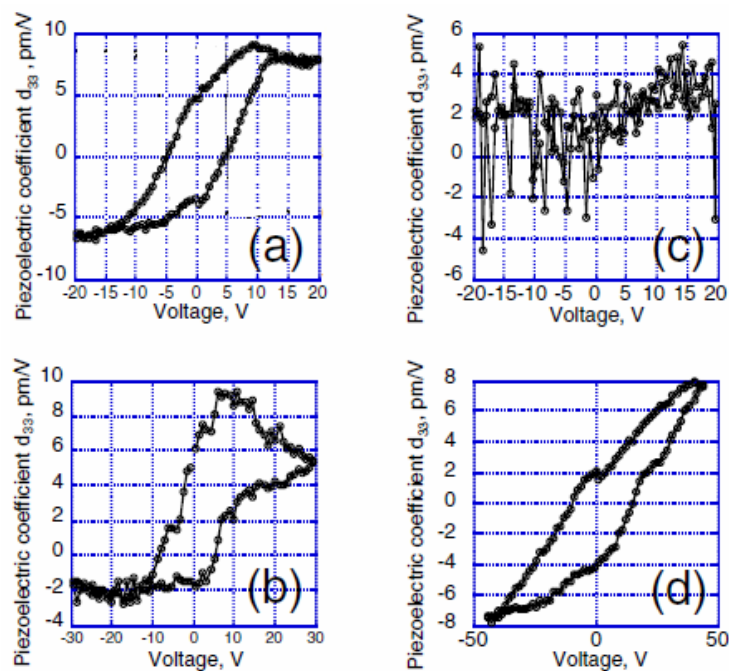


Rys. 4.4.2 Profil napięcia stosowany podczas pomiarów piezoelektrycznej pętli histerezy.

Amplituda i faza lokalnej odpowiedzi piezoelektrycznej mierzone były w przerwach, w których nie było przykładane napięcie DC. Zastosowana technika umożliwia bardziej niezawodną identyfikację pętli piezoelektrycznej, ponieważ przez sondę SPM nie przepływa prąd stały i nie występują związane z tym oddziaływania elektrostatyczne.

Na rysunku 4.4.3 (a) i (b) przedstawiono pętle histerezy piezoelektrycznej podłużnego współczynnika piezoelektrycznego d_{33} warstwy polikrystalicznej $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ - rys. 4.4.3 (a) oraz monokryształu $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ - rys. 4.4.3 (b). Zarówno cienka warstwa jak i monokryształ wykazują wyraźnie pętle histerezy, natomiast dla podobnej warstwy $\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$ nie będącej ferroelektrykiem otrzymano jedynie sygnał o charakterze szumów,

rys. 4.4.3 (c). Trzeba dodać, że pętle histerezy obserwowane były tylko w niektórych obszarach warstw. Dla wszystkich przebadanych próbek $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, piezoelektryczne pętle histerezy otrzymywano jedynie w obszarach o rozmiarach submikronowych, podczas gdy większa część powierzchni nie wykazywała istnienia pętli histerezy. Aby potwierdzić, że mierzone pętle histerezy reprezentują rzeczywiste zmiany grubości a nie oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy sondą a naładowaną powierzchnią, wykonano ponowny pomiar monokryształu $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, ale na jego powierzchni osadzono elektrodę. Zarówno sonda SPM jak i elektroda były uziemione w celu eliminacji oddziaływań elektrostatycznych, natomiast napięcie AC było przykładane od spodu elektrody. Obserwowane odkształcenia wywołane napięciem AC, mierzone poprzez górną powierzchnię elektrody, dały w wyniku wyraźnie widoczną, choć zdeformowaną pętlę piezoelektryczną rys. 4.4.3 (d), co jest potwierdzeniem, że obserwowany efekt jest związany z rzeczywistą zmianą grubości kryształu [16].



Rys. 4.4.3 Pętle histerezy podłużnego współczynnika piezoelektrycznego d_{33} : (a) - warstwa polikrystaliczna $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$, (b) monokryształ $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ bez górnej elektrody, (c) warstwa $\text{Cd}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Te}$ nie wykazująca właściwości ferroelektrycznych oraz (d) monokryształ $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ z górną elektrodą. Pętle histerezy zmierzono za pomocą techniki piezo-SPM na obszarze $0,4 \times 0,4 \mu\text{m}$.

W przypadku monokryształu d_0 , pętla jest przesunięta względem punktu o współrzędnych (0,0) w kierunku dodatnich wartości d_{33} , rys. 4.4.3 (b). Przesunięcie to wynika z faktu, że wysokotemperaturowa faza paraelektryczna tego materiału nie jest środkowo symetryczna (blendy cynkowa) i wykazuje przy tym aktywność piezoelektryczną, choć nie tworzy histerezy. Dlatego współczynnik piezoelektryczny mierzony bezpośrednio w fazie ferroelektrycznej zawiera składową d_0 niezależną od spontanicznej polaryzacji P ,

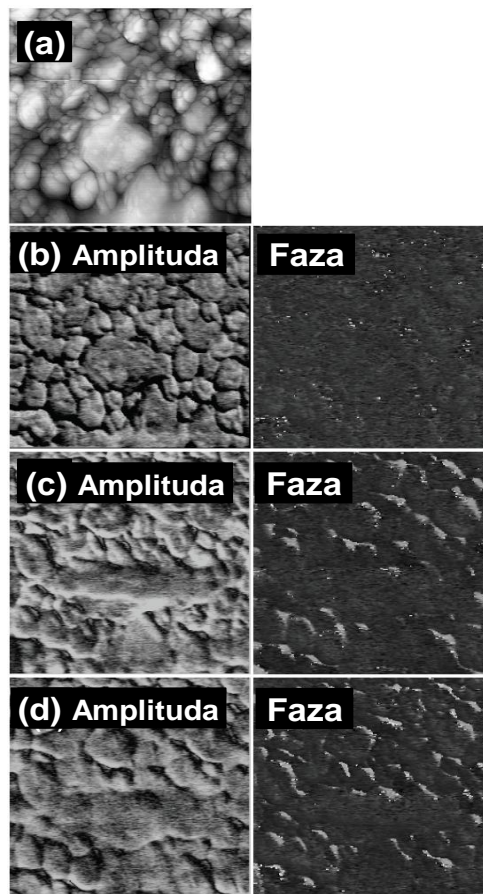
$$d_{33} = d_0 + 2Q_1 \varepsilon_0 P.$$

Oczywiście jedynie drugi wyraz w tym równaniu zmienia znak w wyniku przyłożenia zewnętrznego napięcia DC, dlatego też pętla histerezy jest przesunięta o d_0 w kierunku d_{33} . W warstwie polikrystalicznej o przypadkowej orientacji efekty związane z d_0 są uśredniane, dając w wyniku mniejsze przesunięcie, co widać na rys. 4.4.3 (a).

Pole koercji w monokryształe $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ jest znacznie mniejsze niż w przypadku cienkiej warstwy. Warstwa o grubości $1.5 \mu\text{m}$ i kryształ objętościowy o grubości 0.4 mm (rys. 4.4.3 (a) i 2(b)) charakteryzują się podobnymi wartościami napięcia koercji bliskimi 5 V . Z oszacowania wynika, że ich pola koercji (rys. 4.4.3 (a) i 2(b)) różnią się o co najmniej 2 rzędy wielkości. Podobne różnice pomiędzy polami koercji w kryształach objętościowych i cienkich warstwach są powszechnie obserwowane w klasycznych ferroelektrykach takich jak na przykład BaTiO_3 [76].

Przeprowadzono także pomiary polegające na obrazowaniu domen ferroelektrycznych warstwy $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ przy użyciu mikroskopu piezo-SPM. W wyniku pomiarów uzyskano topografię powierzchni (rys. 4.4.4 a) oraz odpowiedź amplitudowo-fazową efektu piezoelektrycznego (rys. 4.4.4 b, c, d) dla obszaru $2 \times 2 \mu\text{m}$ stosując sygnał AC o częstotliwości 10531 Hz i amplitudzie 1.2 V . Początkowo, obrazy uzyskiwane bez przykładania napięcia DC (rys. 4.4.4 b) wykazywały słaby sygnał o jednorodnym rozkładzie fazy. Zmiany fazy nie zaobserwowano również po przyłożeniu napięcia ujemnego -15 V do sondy SPM, co sugeruje, że bezpośrednio po wyhodowaniu warstwa ma preferowaną polaryzację skierowaną z dołu (od podłoża) do góry. Dodatnie napięcie DC o wartości $+15 \text{ V}$ przyłożone do sondy SPM podczas skanowania tego samego obszaru $2 \times 2 \mu\text{m}$ prowadzi do zasadniczej zmiany obrazu. Obraz otrzymany w 1 godzinę po przyłożeniu dodatniego napięcia wykazuje obecność obszarów o zmienionej fazie, widocznych w postaci jasnych plamek na mapie fazowej (rys. 4.4.4 c). Te obszary przełączania domen są również wyraźnie widoczne na odpowiednich obrazach rozkładu

amplitudy. Drugi pomiar wykonany po 24 h na tym samym obszarze $2 \times 2 \mu\text{m}$ przedstawia podobny wzór (rys. 4.4.4 d) wskazując, że obszary wykazujące przejście pozostają stabilne. Ta długo czasowa stabilność obrazu wskazuje, że obserwowane zjawisko polaryzacji jest spowodowane istnieniem domen ferroelektrycznych w badanych warstwach. Należałoby oczekiwać, że inne przyczyny, np. efekty pułapkowania ładunku powinny w ciągu 24 godzin wykazywać wyraźne zmiany. Próby zmierzające do uzyskania jednorodnego na całej powierzchni próbki przejścia przez zastosowanie wyższego napięcia nie zakończyły się powodzeniem. Wydaje się, że przyczyną niejednorodności przejścia może być lokalna niejednorodność koncentracji Zn, powodująca, że tylko stosunkowo małe obszary warstw podatne są na polaryzację elektryczną. Prowadzi to do wniosku, że faza ferroelektryczna w warstwach $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ występuje lokalnie i jest ograniczona do obszarów submikronowych.

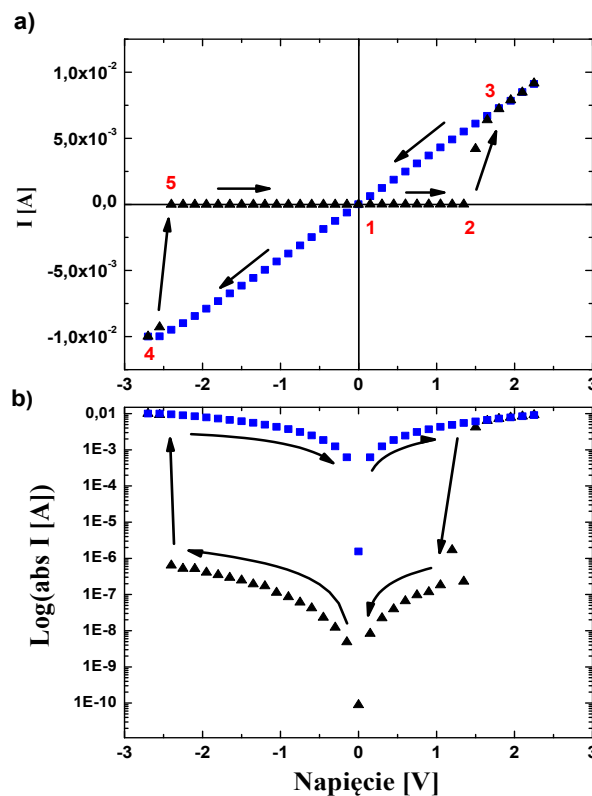


Rys. 4.4.3 Obraz topograficzny obszaru $2 \times 2 \mu\text{m}$ - (a) oraz rozkłady amplitud i faz lokalnych odpowiedzi piezoelektrycznych mierzonych dla polikrystalicznej warstwy $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Te}$ (b), (c), (d). Obraz (b) otrzymano przed polaryzacją warstwy, obraz (c) po 1 h od momentu polaryzacji za pomocą napięcia ujemnego -15 V , zaś obraz (d) po 24 h od momentu polaryzacji.

Podsumowując, zaprezentowano szereg wyników doświadczeń stanowiących silny argument na rzecz występowania fazy ferroelektrycznej w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ i wykazujących, że polaryzacja spontaniczna zarówno w kryształach objętościowych jak i w cienkich warstwach może być przełączana za pomocą dość niskich napięć zewnętrznych.

4.5 Zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego

Podrozdział ten, poświęcony jest analizie bistabilności przewodnictwa elektrycznego warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ monokrystalicznych o orientacji (111), niedomieszkowanych. Podczas wykonywania pomiarów I-V, stwierdzono występowanie anomalii polegającej na gwałtownej zmianie wartości prądu przy określonym napięciu, tzn. stwierdzono występowanie różnych stanów oporowych próbki.



Rys. 4.5.1 Charakterystyka prądowo-napięciowa I-V warstwy $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ wyhodowanej metodą epitaksji z wiązek molekularnych; (a) skala liniowa, (b) skala logarytmiczna. Trójkąty koloru czarnego oznaczają stan wysokooporowy natomiast kwadraty koloru niebieskiego stan niskooporowy.

Pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego oporność badanych warstw przełącza się pomiędzy dwoma stabilnymi stanami – wysoko i nisko - oporowym, w których wartość oporu różni się o kilka rzędów wielkości. Przykładowa charakterystyka I-V warstwy $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ o grubości $1 \mu\text{m}$ przedstawiona jest na rysunku 4.5.1

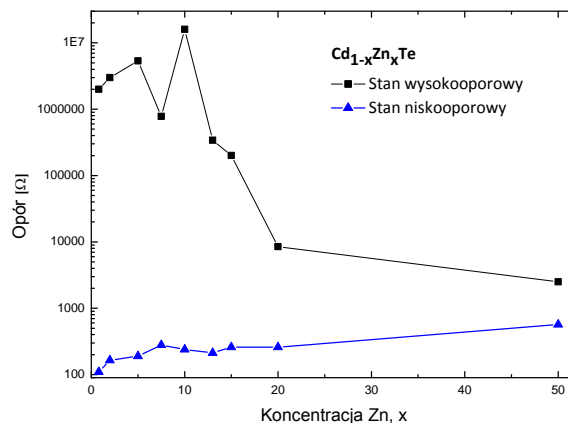
Numerory od 1 do 5 na rysunku 4.5.1 pokazują kierunek pomiaru, całość zamyka się w kształcie pętli zwanej pętlą oporności. Warstwa początkowo znajduje się w stanie wysokooporowym ok. $16 \text{ M}\Omega$ (pkt. 1) (stan wysokooporowy jest zawsze pierwszym stanem), zwiększanie napięcia elektrycznego powoduje zwiększanie prądu zgodnie z prawem Ohma, dla napięcia progowego ok. $+1.5 \text{ V}$ (pkt. 2) następuje przełączenie tzn. gwałtownie wzrasta natężenie prądu o 5 rzędów wielkości (pkt. 3), oporność warstwy przechodzi ze stanu wysokooporowego $16 \text{ M}\Omega$ do stanu niskooporowego ok. 240Ω . Dalsze zwiększanie napięcia nie wpływa na zmianę tego stanu oporowego. Warstwa osiągnęła swój stan niskooporowy. Aby przełączyć próbkę ponownie do stanu wysokooporowego należy zmienić kierunek polaryzacji przykładanego napięcia. Kiedy napięcie o polaryzacji ujemnej osiągnie określoną wartość ok. -2.5 V (pkt. 4), następuje gwałtowny spadek natężenia prądu o 5 rzędów wielkości. Warstwa przechodzi wtedy do początkowego stanu wysokooporowego (pkt. 5) i w nim pozostaje. Po osiągnięciu stanu niskiej lub wysokiej oporności, stany te są stabilne, nawet w przypadku odłączenia napięcia lub przyłożenia napięcia o wartości mniejszej niż wartość progowa. Pomiędzy dwoma omawianymi stanami oporności ma miejsce zjawisko kontrolowanego elektrycznie przełączania oporności.

Pierwsze przełączenie następuje zawsze ze stanu wysokooporowego do niskooporowego. W stanie wysokooporowym próbki mogą wykazywać liniową lub diodową charakterystykę w zależności od wykonanych kontaktów elektrycznych, co nie wpływa na efekt przełączania oporności. W przypadku kontaktów omowych kierunek polaryzacji jest umowny, ważne jest tylko, aby po pierwszym przełączeniu nie zmieniać kierunku polaryzacji. Istotną różnicą pomiędzy kontaktami omowymi jest fakt, że złącza wykazują biegunowość przełączania. W charakterystyce diodowej, przełączanie oporności ze stanu wysokooporowego do niskooporowego zachodzi zawsze w kierunku przewodnictwa.

Przełączanie pomiędzy dwoma stanami oporowymi zostało zaobserwowane we wszystkich badanych warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o przewodnictwie samoistnym oraz w warstwach domieszkowanych, polikrystalicznych jak i monokrystalicznych, zarówno hodowanych na GaAs jak i krzemie, ze stosunkiem oporowym ok. $10^1 - 10^5$. W strukturze referencyjnej nie zawierającej atomów cynku, CdTe nie stwierdziliśmy efektu przełączania.

Stąd wniosek, że obecność atomów Zn ma decydujące znaczenie dla tworzenia się bistabilności przewodnictwa elektrycznego.

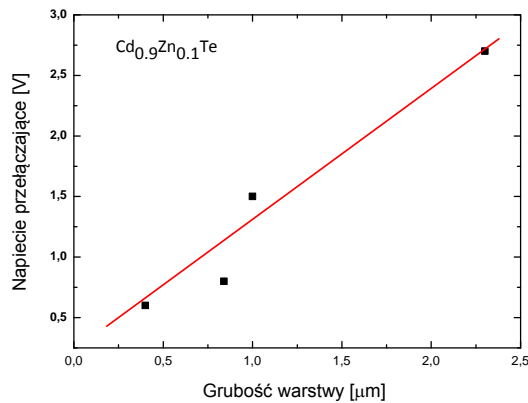
Typowe wartości oporu zmierzone dla warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o grubości $1\mu\text{m}$ o różnym składzie Zn w stanie niskooporowym zmieniają się od około 100 do $600\ \Omega$ a dla stanu wysokooporowego od $2.5\ \text{k}\Omega$ do $16\ \text{M}\Omega$. Na rysunku 4.5.2 przedstawiona jest zależność stanów oporowych (nisko - i wysoko - oporowego) od koncentracji cynku dla różnych warstw.



Rys. 4.5.2 Zależność oporu od koncentracji cynku dla stanu nisko – i wysokooporowego warstw monokrystalicznych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o grubości $1\mu\text{m}$. Czarnymi kwadratami przedstawiono stan wysokooporowy a niebieskimi trójkątami stan niskooporowy.

Dla małych koncentracji Zn_x od około $x = 0.01$ do $x = 0.12$ stosunek oporowy jest największy - około 5 rzędów wielkości, natomiast dla większych koncentracji stosunek ten wyraźnie maleje. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wartości stanów oporowych bardzo zależą od koncentracji cynku. Im większa koncentracja cynku tym stosunek oporowy pomiędzy dwoma stanami jest mniejszy.

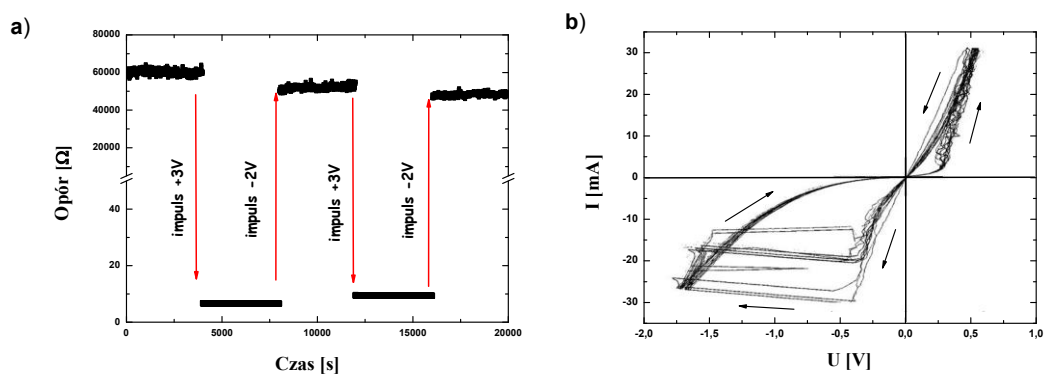
Sprawdzono także, wpływ grubości warstwy na efekt przełączania oporności. Im warstwa jest cieńsza tym wartości stanów oporowych są mniejsze. Grubość warstwy ma nie tylko wpływ na wielkość oporu w poszczególnych stanach, ale także wpływa na wartości napięć przełączających. Na rysunku 4.5.3 przedstawiono wartości napięć przełączających ze stanu wysokooporowego do niskooporowego w funkcji grubości warstwy $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (koncentracja cynku w mierzonych warstwach była stała).



Rys. 4.5.3 Zależność napięcia przełączającego ze stanu wysoko – do niskooporowego od grubości warstwy monokrystalicznej $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$.

Widzimy, że wartości napięć przełączających (ze stanu wysokooporowego do niskooporowego) wzrastają liniowo ze wzrostem grubości warstwy. Ekstrapolując grubość warstwy do wartości 0 powinniśmy otrzymać wartość napięcia równą 0 i taką wartość otrzymujemy. Wartości tych napięć są bardzo małe w porównaniu z materiałami objętościowymi co czyni warstwy bardzo atrakcyjnymi pod względem zastosowań.

Kolejnym etapem pracy było sprawdzenie stabilności i powtarzalności efektu przełączania przewodnictwa elektrycznego warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Na rysunku 4.5.4 pokazano wyniki pomiarów stabilności stanów oporowych w funkcji czasu (4.5.4 a) oraz ich powtarzalność (4.5.4 b).



Rys. 4.5.4 Stabilność stanów oporowych w funkcji czasu - (a) oraz ich powtarzalność - (b).

Stabilność stanów oporowych badano metodą impulsową. Metoda ta polegała na podawaniu do próbki krótkotrwałych impulsów elektrycznych o odpowiedniej szerokości i wysokości. Oporność wyjściowa badanej warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (rys. 4.5.4 a) była wysoka -

rzędu 60 k Ω , stan ten był stabilny w czasie. Pomiar stanu oporowego wykonywano przy takiej wartości napięcia (+ 0.1 V), która nie wpływała na jego zmianę. Następnie przyłożono o próbki dodatni impuls o wysokości 3 V i szerokości 10 ms, spowodowało to przejście próbki do stanu niskooporowego rzędu 10 Ω . Stan ten także był stabilny w czasie i nie zanikał nawet po wyłączeniu napięcia. Aby z powrotem przejść do stanu wysokooporowego, należało przyłożyć do próbki ujemny impuls o wysokości - 2 V i szerokości 10 ms (rys. 4.5.4 a). Próbka przełączyła się do stanu wysokooporowego do wartości około 52 k Ω . Widać, że próbka nie osiągnęła takiej samej wartości oporu jak na początku. Stosunek pomiędzy stanami zaczyna się zmniejszać ze wzrostem liczby przełączeń. Wykonany test powtarzalności przełączeń (rys. 4.1.4 b) wykazał, że próbkę można przełączyć około 100 razy. Po czym próbka przechodzi w pośredni stan oporowy i przestaje się przełączać. W związku z powyższym w pracy przedstawione zostały tylko wyniki dotyczące pierwszych przełączeń. Najlepszą stabilność i powtarzalność wykazywały warstwy Cd_{1-x}Zn_xTe z małą zawartością cynku (około 4%) oraz grubości około 1 μm [18].

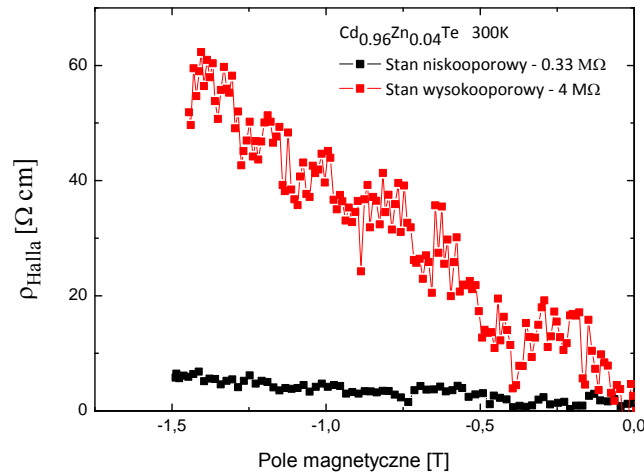
Wszystkie warstwy Cd_{1-x}Zn_xTe z wyjątkiem warstw bez cynku tzn. CdTe wykazują w temperaturze pokojowej istnienie dwóch stabilnych stanów oporowych. Zjawisko przełączania oporności występuje zarówno w warstwach monokrystalicznych, jak i polikrystalicznych, hodowanych na podłożach GaAs i krzemie. Przedstawiony efekt przełączania przewodnictwa elektrycznego charakteryzuje się dużym stosunkiem oporowym dla warstw o małej zawartości cynku. Przełączanie do określonego stanu jest powtarzalne (około 100 razy) i stabilne. Efekt przełączania oporności czyni Cd_{1-x}Zn_xTe atrakcyjnym kandydatem do zastosowania w urządzeniach pamięci trwałej, oraz w przyrządach przełączających lub filtrujących sygnały elektryczne [60].

Zjawisko kontrolowanego elektrycznie przełączania oporności uważane jest za jeden z wielu dowodów potwierdzających istnienie wysokotemperaturowej fazy ferroelektrycznej w tych materiałach [10,12,13,15-18,23,26,59].

4.6 Pomiary transportu elektronowego

Pomiary przewodnictwa i efektu Halla wykonano na kryształach objętościowym Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te wykazującym efekt bistabilności przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości ferroelektryczne. Wyniki przeprowadzonych pomiarów w dwóch stanach oporowych tej samej próbki w postaci zależności oporności właściwej Halla ρ_{Halla} od pola magnetycznego B zostały przedstawione na rys. 4.6.1. Z wykresu widać, że dla dwóch stanów

oporowych mamy różne przebiegi charakterystyk tzn. obserwujemy różne ich nachylenia. Zmiana nachylenia tych charakterystyk świadczy o zmianie koncentracji nośników w badanym kryształ.



Rys. 4.6.1 Zależność oporności właściwej Halla od pola magnetycznego dla kryształu $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ w dwóch stanach oporowych.

Wartości koncentracji nośników oraz ruchliwości wyznaczone w temperaturze pokojowej zostały zebrane w Tabeli 4.6.1.

Tabela 4.6.1 Wyniki pomiarów efektu Halla przeprowadzane w temperaturze pokojowej na monokryształ $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ dla dwóch stanów oporowych.

Stan oporowy warstwy $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$	Koncentracja dziur [cm ⁻³]	Ruchliwość [cm ² /(Vs)]
Stan wysokooporowy 4 MΩ	$1.35 \cdot 10^{13}$	106
Stan niskooporowy 0.33 MΩ	$1.53 \cdot 10^{14}$	81

Otrzymane wyniki wskazują, że badany kryształ $Cd_{1-x}Zn_xTe$ z małą zawartością cynku około 4% w dwóch stanach oporowych charakteryzuje się przewodnictwem typu dziurowego. Stwierdzono także, że koncentracja dziur w stanie niskooporowym jest o rząd większa niż w stanie wysokooporowym, natomiast ruchliwość nośników w obu stanach oporowych jest na podobnym poziomie.

Pomiary efektu Halla pozwoliły stwierdzić, że mamy do czynienia z dziurowym typem przewodnictwa oraz, że zmiana stanu oporowego wywołuje zmianę koncentracji nośników.

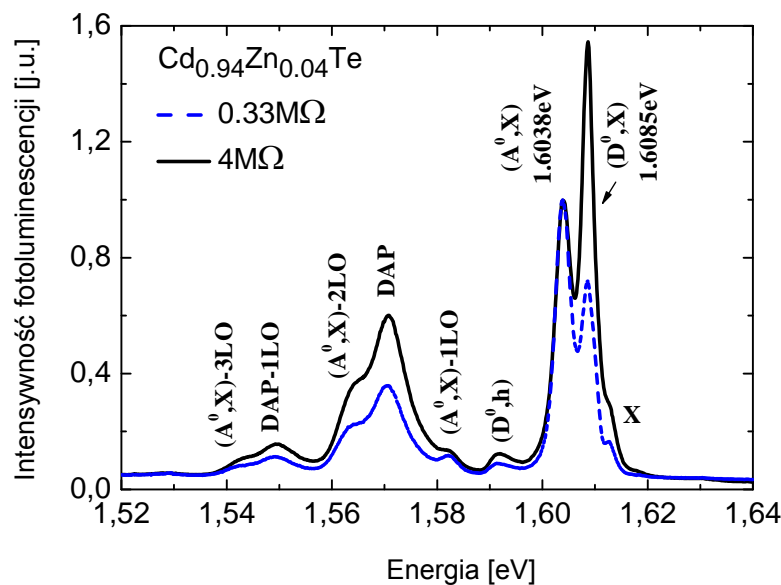
4.7 Własności optyczne kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

4.7.1 Pomiar fotoluminescencji próbek $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$

a) Fotoluminescencja w warunkach pobudzenia ciągłego

W celu sprawdzenia czy zmiana oporu powstająca w wyniku efektu przełączania ma związek ze zmianą struktury pasmowej przeprowadzona została seria pomiarów optycznych.

Pomiary fotoluminescencji wykonano dla dwóch stanów oporowych tej samej próbki objętościowej. Dla stanu wysokooporowego ($4 \text{ M}\Omega$) wykonano pomiar fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia i temperatury, następnie odgrzano próbkę do temperatury pokojowej i przykładając do niej odpowiednie zewnętrzne impulsowe napięcie elektryczne (ok. $+30 \text{ V}$) zmieniono jej stan na niskooporowy ($0.33 \text{ M}\Omega$). Dla stanu niskooporowego przeprowadzono takie same pomiary jak dla stanu wysokiego oporu. Niskotemperaturowa fotoluminescencja kryształu $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (18 K) dla dwóch stanów przewodnictwa w pobliżu energii przerwy wzbronionej w zakresie od 1.53 eV – 1.64 eV jest przedstawiona na rys. 4.7.1.



Rys. 4.7.1 Widma niskotemperaturowej fotoluminescencji monokryształu $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ zmierzone dla dwóch stanów oporowych w temperaturze 18 K (moc pobudzenia 7 mW).

W celu łatwiejszej interpretacji uzyskanych wyników oba widma zostały znormalizowane względem intensywności ekscytonu związanego na akceptorze w energii 1.6038 eV .

Jak widać, widma energetycznie składają się z maksimum położonych w takich samych energiach, a różnią się jedynie względnymi intensywnościami konkretnych linii emisyjnych. Poniżej emisji swobodnego ekscytonu X (1.6127 eV) widać ostrą linię emisyjną o energii 1.6085 eV. Linia ta odpowiada rekombinacji ekscytonów związanych na donorach (D^0, X) [77-80]. Różnica energii między przejściami X i (D^0, X) jest określona przez energie wiązania ekscytonu na donorze i wynosi 4.2 meV. W odległości 16.9 meV od (D^0, X) obserwujemy przejście neutralnego donora do pasma walencyjnego (D^0, h) [81]. Energia wiązania swobodnego ekscytonu zmienia się liniowo między około 10.3 meV dla CdTe [77] i 12,7 [82] meV dla ZnTe (prawo Vegarda), stąd dla $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ wynosi ona 10.4 meV. Wyliczona wartość przerwy energetycznej dla takiego kryształu wynosi $E_g = 1.6231$ eV.

Od strony niższych energii, poza rekombinacją ekscytonów związanych na donorach, na rys. 4.7.1 widoczna jest silna linia emisyjna (1.6038 eV). Z literatury wiemy, że jest to ekscyton związany na akceptorze (A^0, X) [77,83,84]. Wraz z rekombinacją (A^0, X) obserwowana jest emisja 1,2 i ,3 fononów. Odległości pomiędzy tymi pikami wynoszą około 21 meV, co odpowiada znanej dobrze energii fononów LO. Świecenie widoczne w okolicach energii 1.5707eV związane jest z zero-fononową emisją pary donora-akceptor (DAP), natomiast pik przy niższej energii (1.5493 eV) odpowiada emisji z udziałem fononów- (DAP)-1LO [77]. Wyliczona energia jonizacji donora dla takiego układu wynosi $E_D = 32$ meV, a z kolei energia jonizacji akceptora jest na poziomie $E_A = 21$ meV. Wartość 21 meV stanowi około 1/3 energii jonizacji wszystkich znanych płytkich zanieczyszczeń akceptora w kryształach CdTe. Zatem jest to płytka domieszka i może nią być na przykład sód (Na); w CdTe energia jonizacji tej domieszki wynosi 28 meV lub lit (Li) o energii jonizacji 34 meV [85,86].

Znane energie jonizacji płytkich donorów w CdTe są o połowę mniejsze niż wyliczona wartość 32 meV. Na przykład dla *F* – energia jonizacji tej domieszki w CdTe wynosi 13.67 meV, dla *Ga* – 13.88 meV, dla *Al* – 14.05 meV, dla *In* – 14.15 meV, dla *Cl* – 14.48 meV i dla *I* – 15.10 meV [87]. Wydaje się, zatem, że może to być głęboki donator.

Najważniejszym wynikiem wynikającym z tych pomiarów jest stwierdzenie, że dla stanu wysokooporowego intensywność linii emisyjnej (A^0, X) o energii 1.6038 eV w stosunku do intensywności linii emisyjnej (D^0, X) o energii 1.6085 eV jest wyraźnie słabsza, natomiast dla stanu niskooporowego stosunek intensywności tych linii odwrotny. Wynik ten pokazuje, że w obu stanach obserwujemy te same przejścia optyczne, natomiast zmiana intensywności świecenia ekscytronu związanego na donorze (D^0, X) względem ekscytronu związanego na akceptorze (A^0, X) świadczy o tym, że liczba donorów do akceptorów się zmienia. Trzeba podkreślić, że wyniki te potwierdzają dane otrzymane

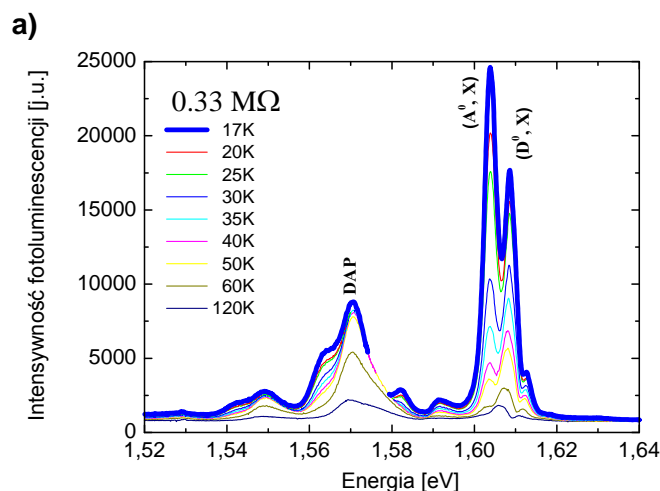
z pomiarów efektu Halla. Z obu eksperymentów wynika, że w stanie wysokooporowym w próbce jest stosunkowo więcej donorów niż w stanie niskooporowym. Efekt przełączania oporności ze stany niskooporowego do wysokooporowego związany jest zatem ze wzrostem koncentracji donorów w próbce typu p , tym samym kompensacji próbki.

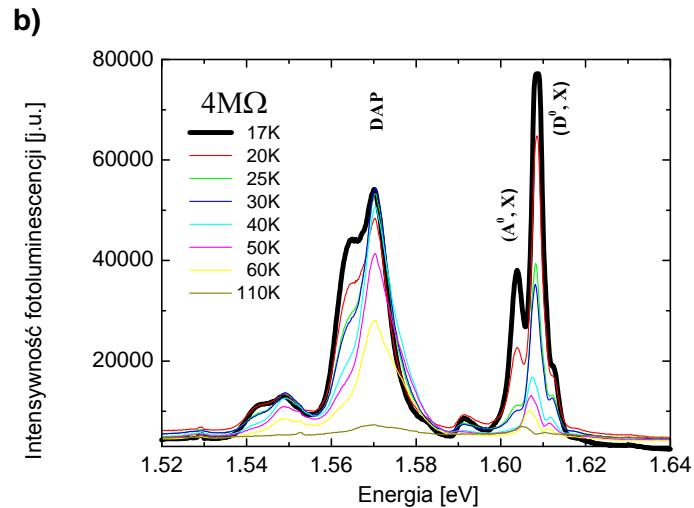
b) Zależność fotoluminescencji od temperatury

Widma fotoluminescencji objętościowej próbki $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ w funkcji temperatury w dwóch stanach przewodnictwa przedstawione są na rys. 4.7.2. W bogatych widmach optycznych dla dwóch stanów oporowych widzimy dwie silne linie emisyjne, które interpretujemy jako przejścia (A^0, X) i (D^0, X) .

W temperaturze ok. 17 K dla stanu niskooporowego (rys. 4.7.2 a) dominuje emisja z ekscytronów związanych na akceptorze, natomiast dla temperatury wysokiej (około 100 K) dominuje emisja pary donor-akceptor. Patrząc na stan wysokooporowy (rys. 4.7.2 b) dla $T = 17$ K widać, że: dominuje emisja z ekscytronów związanych na donorze natomiast dla wysokich temperatur dominuje emisja pary donor-akceptor.

Ze wzrostem temperatury obserwujemy, że intensywność fotoluminescencji dla obu stanów oporowych maleje, a maksima widm przesuwały się w stronę niższych energii. Przesuwanie się maksimów jest związane ze zmianą przerwy energetycznej z temperaturą. Wyraźny podział widma na linie emisyjne pozwala na niezależną obserwację temperaturowej ewolucji PL. W analizie wyników pomiarów skupiono się głównie na położeniu linii donora związanego i akceptora związanego gdyż zmiana stanu oporowego wywołuje zmianę intensywności tych linii. Dla dwóch stanów oporowych intensywność emisji (A^0, X) maleje bardzo szybko ze wzrostem temperatury i dla temperatury ok. 40 K fotoluminescencja (A^0, X) przestaje być mierzalna. Natomiast fotoluminescencje (D^0, X) obserwowano aż do około 120 K.

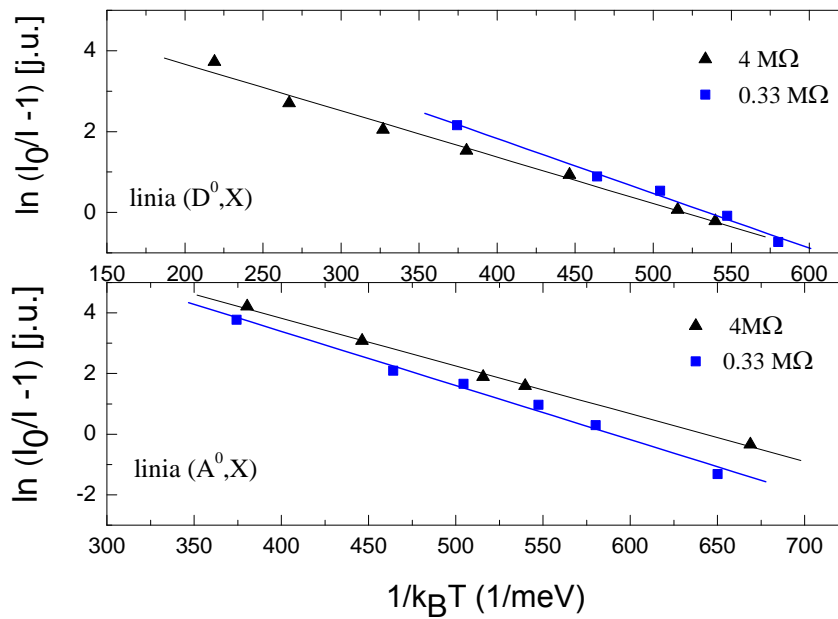




Rys. 4.7.2 *Temperaturowa zależność widm fotoluminescencji $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ dla: a) wysokiego stanu oporowego, b) niskiego stanu oporowego.*

Z zachowania się fotoluminescencji kryształu $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ w funkcji temperatury, dla wysokiego i niskiego oporu wynika, że stany te charakteryzują się tymi samymi przejściami i tym samym mechanizmem gaszenia intensywności PL. W niskiej temperaturze główny wkład do widma PL wnoszą rekombinacja związana ze zlokalizowanymi ekscytonami. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie energia termiczna ekscytonów zlokalizowanych, co umożliwia im ucieczkę przez co stają się one swobodnymi ekscytonami.

W celu ilościowej analizy zaniku luminescencji w funkcji temperatury została wyznaczona całkowita intensywność luminescencji w różnych temperaturach. Zależność całkowitej intensywności luminescencji w funkcji temperatury podaje się zazwyczaj w formie wykresu Arrheniusa, gdzie na osi odciętych umieszcza się odwrotność temperatury pomnożoną przez stałą Boltzmanna, a na osi rzędnych intensywność fotoluminescencji w skali logarytmicznej. Wykresy Arrheniusa dla próbki $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ będącej w wysokim i niskim stanie oporowym przedstawiono na rysunku 4.7.3.



Rys. 4.7.3 Porównanie zależności różnicy intensywności PL od odwrotności temperatury dla linii (A^0, X) i (D^0, X) w kryształce $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ w dwóch stanach oporowych.

Celem dopasowania zależności całkowitej intensywności luminescencji w funkcji temperatury zastosowano funkcję $I(T)$ opisaną wzorem:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}}}$$

gdzie:

- E_A - energia wiązania ekscytynu na akceptorze lub donorze,
- C - stosunek prawdopodobieństwa przejścia promienistego do niepromienistego,
- $I(T)$ - intensywność fotoluminescencji w funkcji temperatury,
- I_0 - współczynnik proporcjonalności opisujący intensywność luminescencji w najniższych temperaturach,
- T - temperatura,
- k_B - stała Boltzmann.

Korzystając z powyższej zależności wyznaczono energie wiązania ekscytynu na donorze i akceptorze. W poniższej Tabeli 4.7.1 przedstawione są obliczone energie wiązania wyliczone dla dwóch stanów przewodnictwa.

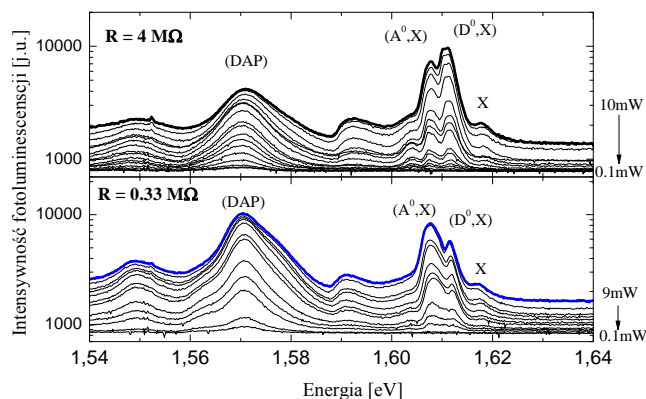
Tabela 4.7.1 Obliczone energie wiązania ekscytynu na akceptorze i donorze.

Stan oporowy	Energia wiązania ekscytynu na akceptorze	Energia wiązania ekscytynu na donora
wysoki - 4 M Ω	16 \pm 2 meV	11.5 \pm 2 meV
niski - 0.33 M Ω	18 \pm 2 meV	11.7 \pm 2 meV

Jak wynika z rys. 4.7.3 wpływ temperatury na intensywność poszczególnych linii emisyjnych (A^0, X) i (D^0, X) jest podobny dla obu stanów oporowych. Energie aktywacji akceptora i donora mają podobne wartości w obu stanach oporowych. Widać także, że energia aktywacji donorów jest znacznie mniejsza od aktywacji akceptorów, a wynika to stąd, że masa efektywna elektronów jest znacznie mniejsza do masy efektywnej dziur. Stąd wniosek, że dla dwóch stanów mamy takie same mechanizmy rekombinacji. Wyznaczone energie aktywacji mają podobne wartości do wartości literaturowych [88]. Błędy w wyznaczaniu energii aktywacji w powyższym eksperymencie wynikają z dokładności pomiaru temperatury oraz określenia intensywności pików PL.

c) Zależność fotoluminescencji od mocy pobudzenia

Różnice pomiędzy własnościami optycznymi w dwóch stanach oporowych pojawiają się również w zachowaniu fotoluminescencji przy zmianie mocy pobudzenia. Na rys. 4.7.4 przedstawiono zależność PL od mocy pobudzenia dla stanu 4 M Ω i 0.33 M Ω w temperaturze 18K. Widma zostały znormalizowane do intensywności ekscytynu związanego na akceptorze. Taka normalizacja pozwala nam na obserwacje linii (D^0, X), (DAP) w funkcji mocy pobudzenia.

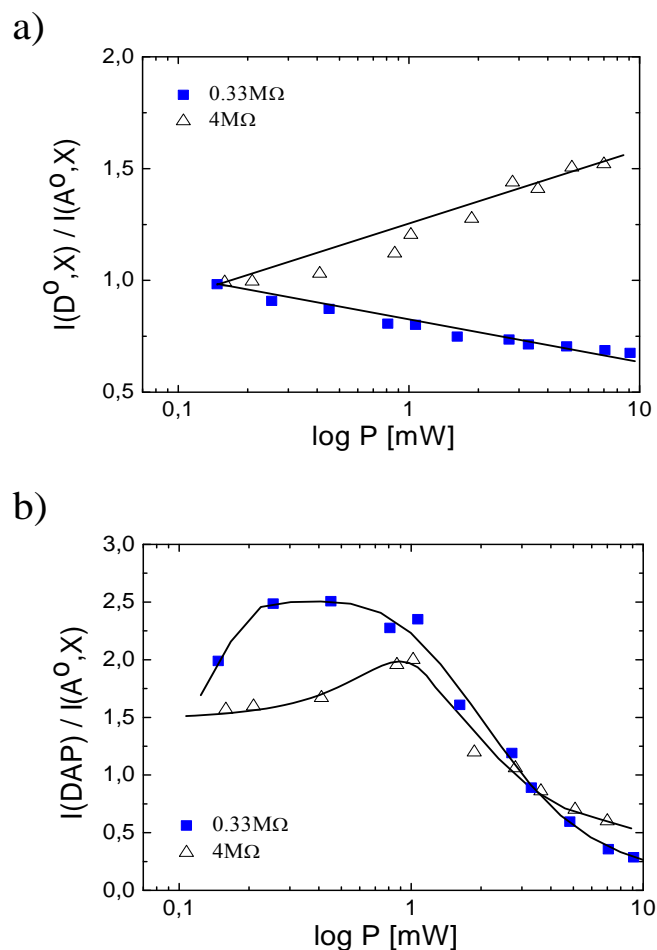


Rys. 4.7.4 Porównanie zależności widm PL od mocy pobudzenia dla $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ dla dwóch stanów oporowych.

W obu stanach oporowych energia fotoluminescencji nie zależy od mocy pobudzenia. Istotne różnice pojawiają się gdy przeanalizuje się intensywności odpowiednich linii emisyjnych. Widać, że dla stanu niskooporowego widmo zdominowane jest przez silną linię emisyjną (A^0, X), natomiast w stanie wysokooporowym dominująca jest linia (D^0, X).

Na rysunku 4.7.5 a) i b) przedstawiono względną intensywność linii ekscytynu związanego na donorze (D^0, X) oraz zero fononową rekombinację pary donor – akceptor (DAP) w stosunku do intensywności (A^0, X) w funkcji mocy pobudzenia.

Stosunek intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ (Rys. 4.7.5 a) zachowuje się monotonicznie tzn. w stanie wysokooporowym (4 M Ω) wzrasta proporcjonalnie do mocy pobudzenia natomiast w stanie niskooporowym (0.33 M Ω) stosunek $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ maleje liniowo z mocą pobudzenia. Sugeruje to, że dla wysokiego oporu w materiale typu p, jest większa liczba donorów niż w stanie niskooporowym.



Rys. 4.7.5 Zależność stosunków intensywności a) $I(D^0, X)/I(A^0, X)$, b) $I(DAP)/I(A^0, X)$ od mocy pobudzenia dla dwóch stanów oporowych.

Ważną informację otrzymujemy z zależności intensywności linii para donor – akceptor w stosunku do intensywności linii ekscytonu związanego na akceptorze $I(\text{DAP})/I(A^0, X)$ od mocy pobudzenia (rys. 4.7.5 b). Widzimy, że w stanie niskooporowym stosunek $I(\text{DAP})/I(A^0, X)$ osiąga maksimum w dużo niższej mocy pobudzenia (0.3 mW) niż dla stanu wysokooporowego (1 mW). Takie zachowanie potwierdza wcześniejszy wniosek, że w stanie niskiego oporu liczba donorów w materiale jest niższa niż w stanie wysokooporowym.

Z pomiarów Halla wiemy, że $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ ma przewodnictwo typu dziurowego i zawiera w stanie niskooporowym akceptory o koncentracji na poziomie $N_A - N_D = 1.53 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; zaś w stanie wysokooporowym $N_A - N_D = 1.35 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Warto podkreślić także, że ruchliwość nośników w obu stanach oporowych jest bardzo podobna, rzędu $\mu = 100 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$.

Zmiany koncentracji akceptorów oraz zmiany w widmach PL pomiędzy dwoma stanami oporowymi spowodowane są zmianą liczby donorów kompensujących większościowe dziury w materiale $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Dla stanu niskooporowego maleje liczba donorów, które kompensują większościowe dziury a z tym idzie wzrost koncentracji akceptorów co także widzimy w pomiarach Halla. Natomiast dla stanu wysokooporowego mamy odwrotny przypadek, spadek koncentracji akceptorów spowodowany jest wzrostem koncentracji kompensujących je donorów.

Z przeprowadzonego eksperymentu wynika ważny wniosek, że istnienie dwóch stanów przewodnictwa jest skutkiem zmiany liczby kompensujących donorów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ typu p [19].

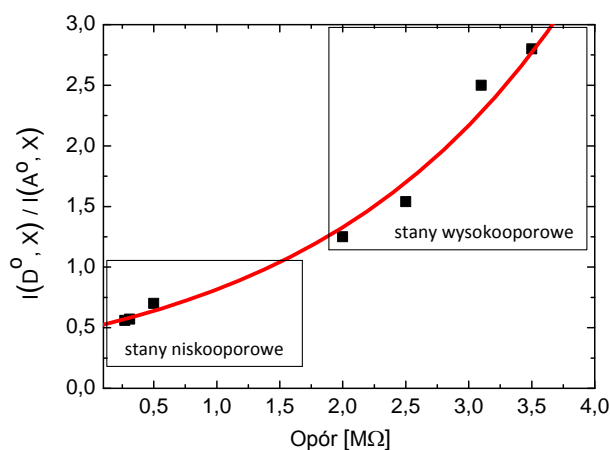
4.7.2 Własności transportowe a własności optyczne kryształu $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$

W celu analizy ilościowej wyników konieczne jest powiązanie wyników pomiarów optycznych z pomiarami transportowymi. W tym podrozdziale zostanie przedstawiona zależność stosunku intensywności $I(\text{DAP})/I(A^0, X)$ od oporu i koncentracji nośników.

Widma PL dla różnych stanów oporowych charakteryzują się obecnością takich samych linii emisyjnych, natomiast ich intensywności zależą od wielkości oporu a co za tym idzie od koncentracji nośników. Jednym zmienianym parametrem był tylko stan oporowy próbki.

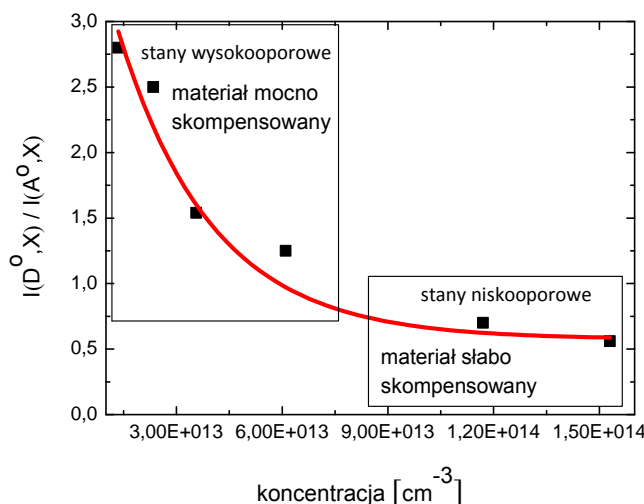
Na rysunku. 4.7.6 przedstawione zostały zależności stosunku intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ dla dwóch stanów oporowych tej samej próbki (które powstały w wyniku

kolejnych przełączeń). Stosunek intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ dla stanów wysoko i niskooporowych rośnie ze wzrostem oporu. Im opór jest większy tym intensywność piku (D^0, X) jest silniejsza od intensywności (A^0, X), dla niskich stanów oporowych jest odwrotnie.



Rys. 4.7.6 Zależność stosunku intensywności $I(DAP)/I(A^0, X)$ od wielkości stanów oporowych.

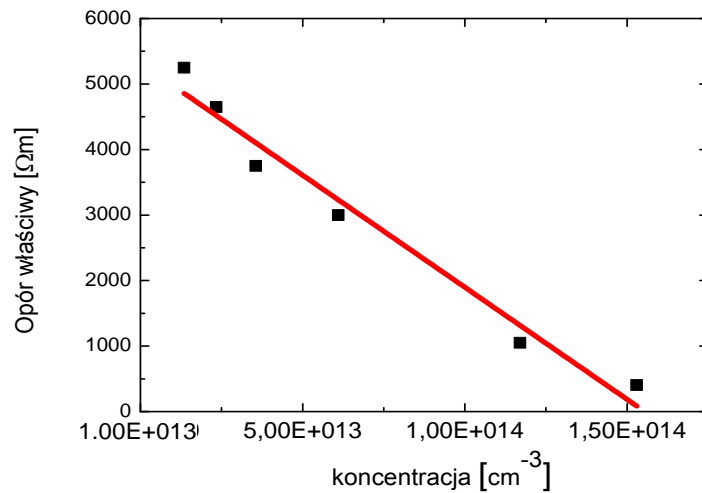
Na rysunku 4.7.7 przedstawiono stosunek intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ od koncentracji nośników. Można zauważyć, że ze wzrostem oporu koncentracja dziur ($N_A - N_D$) maleje, a co za tym idzie stosunek intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ wzrasta.



Rys. 4.7.7 Zależność stosunku intensywności $I(DAP)/I(A^0, X)$ od koncentracji dziur, czyli ($N_A - N_D$).

Jak wykazano wcześniej zmiany koncentracji akceptorów, oraz zmiany w widmach PL pomiędzy dwoma stanami oporowymi spowodowane są zmianą koncentracji kompensujących donorów.

Warto zwrócić uwagę, że ruchliwość nośników w kryształach nie zależy od wielkości stanu oporowego. Fakt ten może mieć znaczenie praktyczne, ponieważ jego konsekwencją jest liniowa zależność między koncentracją akceptorów w kryształach $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ a ich stanami przewodnictwa właściwego. Tę prostą i użyteczną zależność ilustruje rysunek 4.7.8, na którym przedstawiono zależność oporu właściwego $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ od koncentracji dziur ($N_A - N_D$).



Rys. 4.7.8 Wartość oporu właściwego powstałego w wyniku przelączenia $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ w funkcji koncentracji dziur ($N_A - N_D$).

Na podstawie danych z rysunków 4.7.6, 4.7.7, 4.7.8 można znacznie uprościć procedurę wyznaczania koncentracji dziur, oraz oszacować stan oporowy z widma PL. By móc oszacować koncentracje nośników, zamiast pomiarów Halla, wystarczy bowiem prosty pomiar oporności, wymagający nie sześciu a tylko dwóch kontaktów. Mając widmo PL materiału $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ z małą zawartością Zn, można oszacować stan oporowy ze stosunku intensywności $I(D^0, X)/I(A^0, X)$.

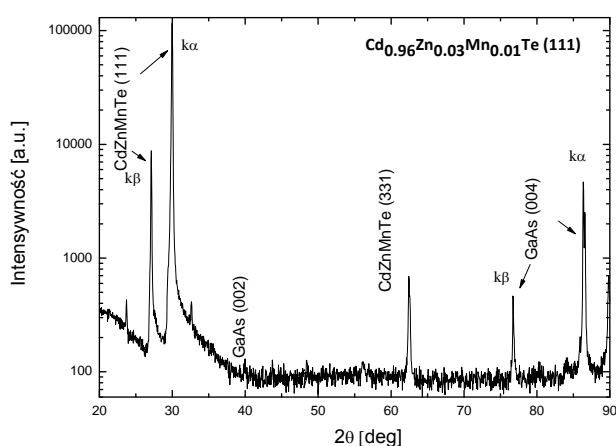
4.8 Warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ z manganem

W ostatnim etapie pracy doktorskiej, tematykę badań rozszerzono o półprzewodnik półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ (CZMT). Realizacja tego zadania zmierzała do osiągnięcia dwóch celów. Po pierwsze, stwierdzenie czy półprzewodnik zawierający dodatkowo jony magnetyczne $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ wykazuje podobne własności ferroelektryczne jak mieszane kryształy niemagnetyczne $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, a po drugie eksperymentalne sprawdzenie jak własności magnetyczne tego materiału zależą od stanu oporowego. Bistabilność

przewodnictwa elektrycznego warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, zgodnie z modelem teoretycznym jest bowiem ściśle związana z istnieniem fazy ferroelektrycznej. Dlatego ważne było sprawdzić jak magnetyczne oddziaływanie par Mn-Mn zależy będzie od tego czy w otoczeniu tej pary znajdować się będzie defekt Frenkla $V_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{I}}$. Oddziaływanie magnetyczne par Mn-Mn badaliśmy przy użyciu magnetometru SQUID oraz spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [89].

Warstwy CZMT zostały wyhodowane metodą MBE na monokrystalicznych podłożach GaAs (100). Zawartość cynku w badanych warstwach była stała i wynosiła $x = 0.03$, natomiast manganu zmieniała się od $y = 0.01$ do $y = 0.035$. Grubość warstw określona z szybkości wzrostu wynosiła około $1 \mu\text{m}$. Warstwy po wyhodowaniu zostały połamane na płytki o szerokości 2 mm i długości około 7 mm. Na obu końcach płytek utworzono kontakty elektryczne z indu.

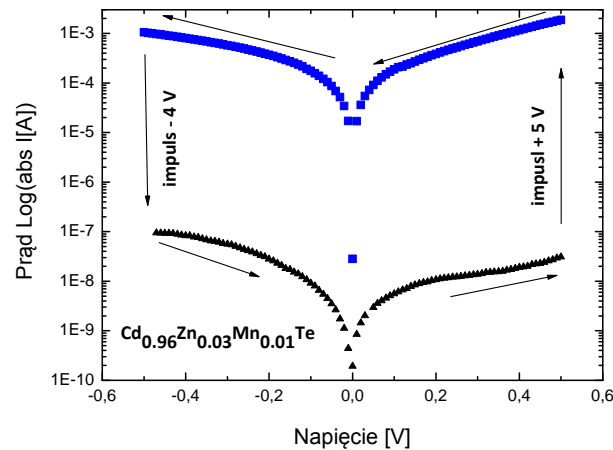
Jakość krystaliczna wyhodowanych warstw była badana metodą dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej. Pomiar rentgenowski wykazały, że wszystkie wyhodowane warstwy CZMT są monokrystaliczne, dobrej jakości krystalicznej i krystalizują w strukturze blendy cynkowej z osią wzrostu równoległą do kierunku (111). Na rysunku 4.8.1 przedstawiony jest przykładowy dyfraktogram rentgenowski próbki $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$.



Rys. 4.8.1 Dyfraktogram rentgenowski otrzymany w modzie ω - 2θ warstwy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ na podłożu GaAs.

Widoczne refleksy (111) i (331) pochodzą od monokrystalicznej regularnej fazy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ o strukturze blendy cynkowej, natomiast refleksy (002) i (004) od monokrystalicznego podłoża GaAs.

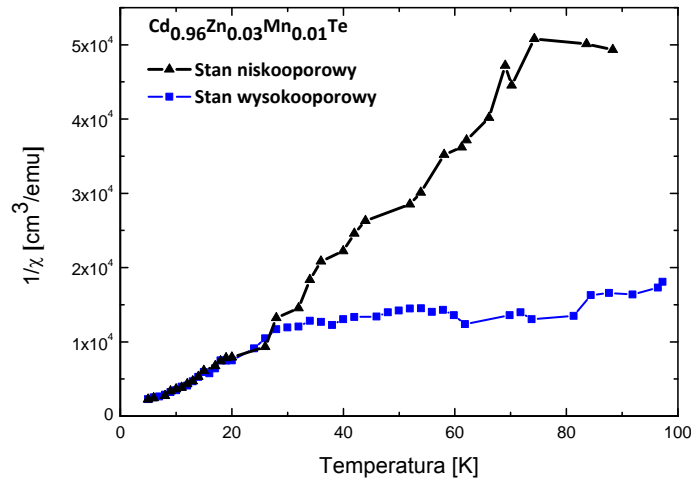
Pomiary prądowo-napięciowe wykazały, że oporność próbek CZMT pod wpływem napięcia elektrycznego ulega przełączaniu pomiędzy stanem wysokiej a niskiej oporności i odwrotnie. Na rysunku 4.8.2 przedstawiono charakterystykę prądowo - napięciową warstwy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ w skali logarytmicznej.



Rys. 4.8.2 Charakterystyka prądowo-napięciowa warstwy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ w skali logarytmicznej. Trójkąty koloru czarnego oznaczają stan wysokooporowy natomiast kwadraty koloru niebieskiego stan niskooporowy.

Okazało się, że dodanie jonów manganu (o małej koncentracji) do warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o określonym składzie cynku nie powoduje zmian wielkości stanów oporowych i właściwości ferroelektrycznych jak dla warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

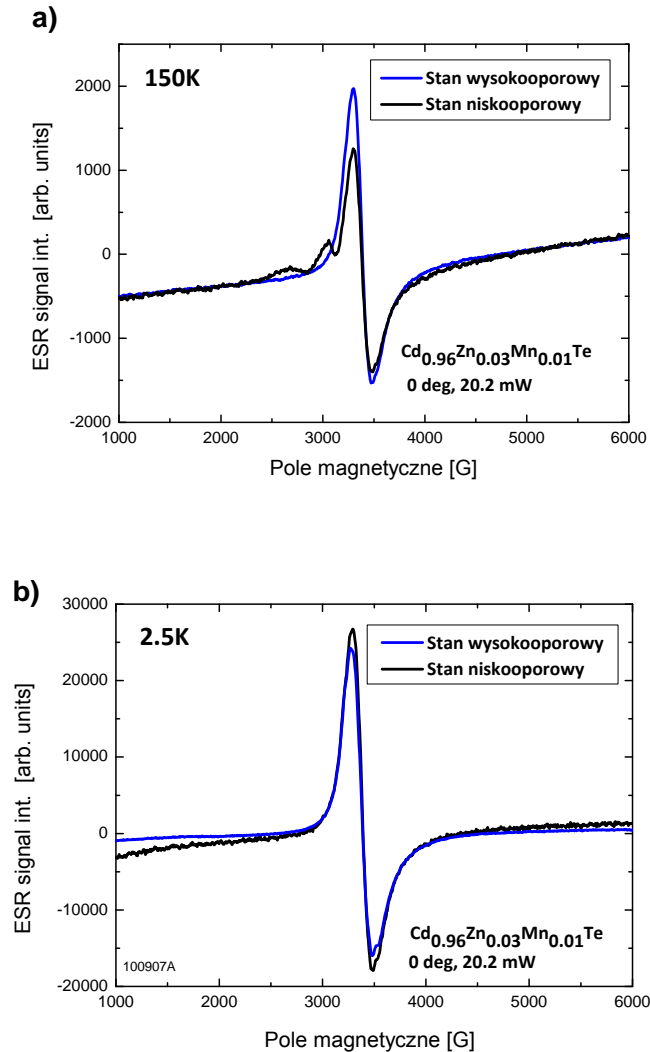
Zostały wykonane także pomiary podatności magnetycznej w funkcji temperatury $\chi(T)$ przy użyciu magnetometru SQUID dla dwóch stanów oporowych tzn. najpierw dla stanu wysokooporowego a następnie przełączono próbkę do stanu niskooporowego i wykonano identyczne pomiary na tej samej próbce. Zaobserwowano, że podatność magnetyczna próbki $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ zależy od stanu oporowego, tzn. jest inna dla stanu wysokooporowego i inna dla stanu niskooporowego, rysunek 4.8.3.



Rys. 4.8.3 *Odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla warstwy $Cd_{0.96}Zn_{0.03}Mn_{0.01}Te$ monokrystalicznej (111) na podłożu GaAs (diamagnetyczny wkład podłoża został odjęty) zmierzona dla stanu wysoko- i nisko-oporowego.*

W stanie niskooporowym odwrotność podatności magnetycznej wzrasta proporcjonalnie ze wzrostem temperatury, wykazując typowe zachowanie paramagnetyczne, charakterystyczne dla układu z niesprzężonymi jonami magnetycznymi, $\chi = \frac{1}{T}$. Odwrotność podatności magnetycznej tej samej próbki po przełączeniu do stanu wysokooporowego wykazuje odmienne zachowanie. A mianowicie odwrotność podatności magnetycznej wykazuje liniową zależność od temperatury tylko w niskich temperaturach. W wysokich temperaturach ($T > 30$ K) odwrotność podatności magnetycznej zdominowana jest przez składnik niezależny od temperatury. Wykres odwrotności podatności magnetycznej staje się płaski. Znaczna, niezależna od temperatury podatność magnetyczna obserwowana w wyższych temperaturach sugeruje, że w stanie wysokooporowym jony manganu ulegają sprzężeniu magnetycznemu i ich podatność lepiej opisuje zależność $\chi = \frac{1}{T} + \chi_F$. Dla innych składów Zn i Mn otrzymano podobne zachowanie podatności magnetycznej w funkcji temperatury w zależności od stanu oporowego[89].

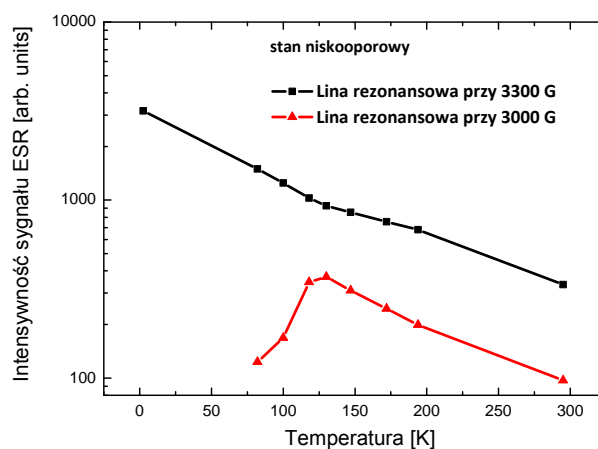
Badania wykonane za pomocą Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR) wykazały również istnienie różnych właściwości magnetycznych w zależności od stanu oporowego próbki CZMT.



Rys. 4.8.4 Elektronowy rezonans paramagnetyczny warstwy $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$ zmierzony w temperaturze (a) 150 K i (b) 2.5 K. Niebieska linia przedstawia dane z pomiarów w stanie wysokooporowym, zaś czarna linia dane z pomiarów w stanie niskooporowym.

W stanie niskooporowym (w temperaturze 150 K) w widmie EPR widoczne są trzy linie rezonansowe: dominująca linia rezonansowa przy 3300 G, słaba linia przy około 3000 G i bardzo słaba linia przy około 2700 G (rysunek 4.8.4 a). Linia rezonansowa przy 3300 G ($g = 2$) charakterystyczna jest dla pojedynczych izolowanych jonów Mn. Intensywność tej linii maleje monotonicznie ze wzrostem temperatury (rysunek 4.8.5) i jest izotropowa względem kierunku pola magnetycznego. Z kolei linia rezonansowa przy 3000 G wykazuje anizotropowe zachowanie a jej intensywność zachowuje się niemonotonicznie w funkcji temperatury (rys. 4.8.5). Linia ta przesuwana się w kierunku niższych pól magnetycznych w wyższych temperaturach. Natomiast w niskich temperaturach linia ta całkowicie zanika (rys. 4.8.4 b), co sugeruje, że rezonans jest aktywowany termicznie. Tego rodzaju zachowanie

jest charakterystyczne dla antyferromagnetycznie sprzężonych par Mn, które są obecne w materiale [89].



Rys. 4.8.5 Zależność intensywności linii rezonansowej przy 3300 G i 3000 G od temperatury wyznaczone z pomiarów EPR warstwy $Cd_{0.96}Zn_{0.03}Mn_{0.01}Te$ w stanie niskooporowym.

W stanie wysokooporowym w widmie EPR obserwujemy tylko główny rezonans przy 3300 G, natomiast nie obserwuje się linii rezonansowej przypisanej sprzężonym parom jonów Mn, rysunek 4.8.4. W stanie niskooporowym w układzie pojawia się mechanizm, który sprzęga, prawdopodobnie antyferromagnetycznie, sąsiadujące jony magnetyczne. Przełączenie próbki ponownie do stanu wysokooporowego powoduje zniknięcie sprzężenia. Procesy te są powtarzalne.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że czteroskładnikowy stop półmagnetyczny $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$, podobnie jak niemagnetyczny trójskładnikowy $Cd_{1-x}Zn_xTe$, wykazuje bistabilność oporności i właściwości ferroelektryczne w temperaturze pokojowej. Co więcej właściwości magnetyczne warstw $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ zależą od ich stanu oporowego. Zjawisko to znajduje wyjaśnienie w zmianie sprzężenia magnetycznego pomiędzy sąsiadującymi jonami Mn z antyferromagnetycznego na ferromagnetyczne, co zostanie bliżej opisane w rozdziale następnym. [19].

Rozdział 5

Interpretacja wyników

Występowanie polaryzacji elektrycznej i bistabilności przewodnictwa zaobserwowano wcześniej w diodach Schottky'ego wykonanych na bazie materiału ferroelektrycznego PbTiO_3 [61]. Interpretacja bistabilności w tym materiale, oparta jest na fakcie, że zmiana polaryzacji ferroelektrycznej indukuje zmiany szerokości obszaru zubożonego, przełączając w ten sposób diodę pomiędzy stanem wysokiej a niskiej oporności. Zaobserwowane charakterystyki I-V na bazie stopów II-VI są bardzo podobne do charakterystyk uzyskanych dla materiału PbTiO_3 . Jednakże struktura blendy cynkowej stopów II-VI wyklucza ferroelektryczność, więc należało poszukiwać innego wytłumaczenia obserwowanych zjawisk.

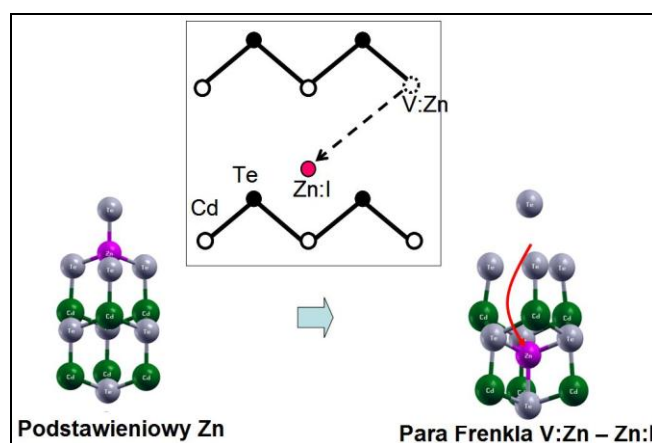
W materiałach II-VI własności ferroelektryczne związane są z bistabilnością przewodnictwa elektrycznego. Potwierdzona doświadczalnie symetria kubiczna $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ zabrania istnienia makroskopowej polaryzacji elektrycznej [59]. Przyczyną polaryzacji nie może być, więc efekt powodujący globalne łamanie symetrii kryształu (jakim jest np. wewnętrzna dystorsja każdej komórki elementarnej w materiałach PbTiO_3), lecz zachodzący w skali atomowej efekt lokalny.

Na podstawie przedstawionych w poprzednich rozdziałach wyników eksperymentalnych można jednoznacznie stwierdzić, że efekt bistabilności przewodnictwa elektrycznego i występowania fazy ferroelektrycznej w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ związany jest z obecnością pojedynczych atomów Zn w sieci krystalicznej CdTe. Teoretyczny model opracowany przez P. Jakubasa sugeruje, że obserwowane zjawiska mogą być związane z obecnością par Frenkla (PF) w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Parą Frenkla nazywa się kation lub anion znajdujący się w pozycji międzywęzłowej oraz pozostawioną przez ten kation lub anion lukę w podsieci kationowej lub anionowej. W przypadku $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ takimi parami Frenkla są luka po atomie Zn w podsieci metalicznej (V_{Cd}) oraz atom cynku w położeniu międzywęzłowym (Zn_i) [14,18,19]. Pary Frenkla są klasycznymi defektami w ciałach stałych. Taki defekt stanowi, więc podwójne zaburzenie sieci, lukę (wakans) i atom międzywęzłowy.

Cynk znajdujący się w pozycji międzywęzłowej Zn_i oraz pozostawioną przez kation lukę V_{Zn} (lub ogólnie $V_{\text{kationowa}}$) w podsieci kationowej nazywamy defektem Frenkla ($V_{\text{Zn}} + \text{Zn}_i$) w sieci $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Generacja takiej pary Frenkla polega na przesunięciu atomu cynku z położenia równowagowego w węzle sieci o ok. 5.5 \AA do położenia metastabilnego

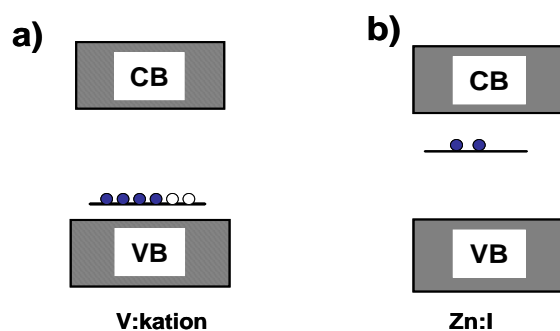
międzywęzłowego. Proces przedstawiony jest schematycznie na rysunku 5.1.1. Efektywność tego procesu zależy przede wszystkim od wysokości bariery energetycznej, czyli energii potrzebnej do utworzenia pary luka - atom międzywęzłowy.

Przyłożenie napięcia zewnętrznego do warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ zmienia położenie poziomu Fermiego, co w istotny sposób wpływa na generację par luka-atom międzywęzłowy. Obliczenia wykazały, że efektywność generacji PF w temperaturze pokojowej silnie zależy od obecności swobodnych nośników: obecność elektronów wstrzykiwanych (nadmiarowych) do próbki zwiększa efektywność generacji par o ok. 10 rzędów wielkości [14].



Rys. 5.1.1 Schemat tworzenia pary Frenkla luka - atom międzywęzłowy w kubicznym kryształcie $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Strzałka przedstawia trajektorię atomu Zn wzdłuż kierunku (111) z pozycji węzłowej do położenia odpowiadającego konfiguracji metastabilnej.

W sieci $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ luka kationowa jest podwójnie naładowanym płytkim akceptorem o energii jonizacji ok. 0.1 eV, rys. 5.1.2 a), natomiast międzywęzłowy atom Zn jest podwójnym głębokim donorem, rys. 5.1.2 b).



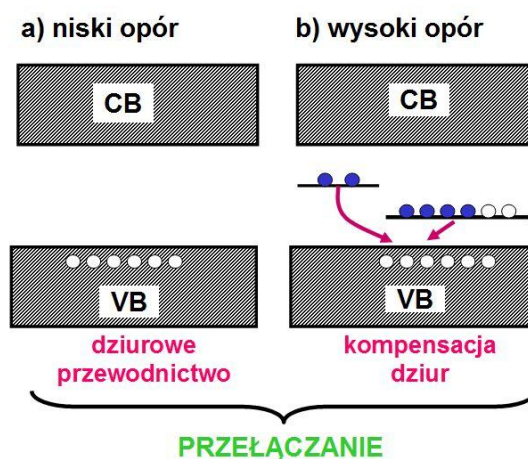
Rys. 5.1.2 Schemat energetyczny; (a) luki kationowej, (b) atomu międzywęzłowego w sieci $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Obliczenia bariery energetycznej na tworzenie par Frenkla w stopie $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazały istnienie dwóch zaskakująco silnych efektów. Po pierwsze, w samoistnych materiałach CdTe i ZnTe energia tworzenia PF równa jest około 2.2 eV. Ta wartość jest stosunkowo wysoka i w tym wypadku nie powinno oczekiwać się by taki proces był efektywny. Kiedy położenie poziomu Fermiego jest blisko pasma przewodnictwa, energia tworzenia PF zmniejsza się do około 1 eV. Ta wartość energii jest wystarczająca, by PF mogły powstawać w temperaturze pokojowej. Po drugie, wartość bariery zależy od podsięci: obliczenia pokazały dużą asymetrię pomiędzy podsięcią kationową a anionową. Utworzenie par Frenkla w podsięci anionowej wymaga trzykrotnie wyższej energii niż w podsięci kationowej.

Przeprowadzone obliczenia pokazały, że wysokość bariery na generację pary Frenkla silnie zależy od procesów transferu ładunku między defektami, a także od procesów wychwytywania nośników przez defekty w warunkach dużych natężeń prądów wstrzykiwanych do próbki. Procesy takie mogą obniżyć wysokość bariery przez co generacja par Frenkla jest łatwiejsza. Analiza wyników wskazuje na to, że rola obu procesów rośnie ze wzrostem przerwy energetycznej, a więc te procesy będą istotne w półprzewodnikach o szerokiej przerwie wzbronionej jak np. ZnO [14].

Proponowany model zakłada, że znacząca liczba atomów Zn przesuwa się wzdłuż kierunku (111) z tetraedrycznej pozycji węzłowej w strukturze blendy cynkowej, powodując zerwanie wiązań, do trygonalnej pozycji międzywęzłowej, tworząc pary Frenkla (PF). Proces tworzenia takiego defektu ($V_{\text{Zn}} + \text{Zn}_\text{i}$) obniża lokalnie symetrię w pobliżu defektu z klasy $3m$ do klasy $\bar{4}3m$.

Uzyskane obliczenia teoretyczne pozwalają zaproponować tezę, że otrzymane wyniki doświadczalne wynikają z generacji - rekombinacji par Frenkla. W szczególności, generowanie PF może wyjaśnić zmiany stanów oporowych w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Na rysunku 5.1.3 przedstawiono schematycznie proces zmiany stanów oporowych.



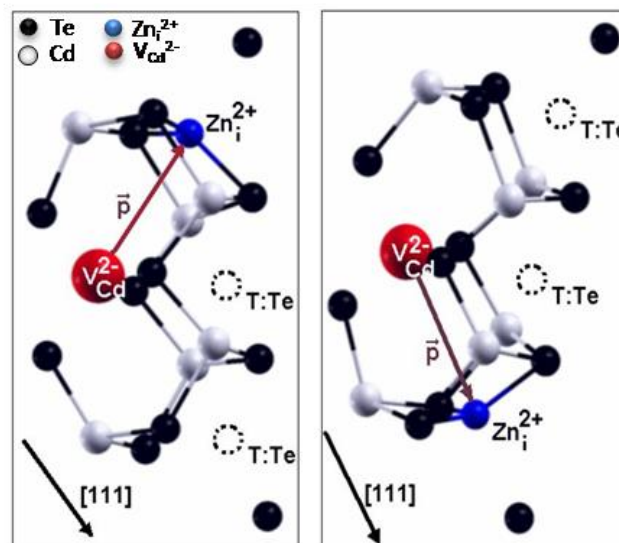
Rys. 5.1.3 Schemat energetyczny struktury $Cd_{1-x}Zn_xTe$. (a) Sytuacja niskiej oporności: $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (typu p) z dziurami w paśmie walencyjnym, brak defektów, (b) sytuacja wysokiej oporności: po wygenerowaniu par ($V_{zn} + Zn_I$) następuje kompensacja dziur elektronami ze stanów defektowych.

Początkowo warstwa $Cd_{1-x}Zn_xTe$ z dziurami w paśmie walencyjnym znajduje się w stanie niskooporowym, (stężenia możliwych defektów kompensujących są pomijane), rys. 5.1.3 a). Kiedy przyłożymy napięcie elektryczne o odpowiedniej polaryzacji, indukowane pole elektryczne powoduje zagięcie pasm i nagromadzenie się elektronów na właściwym interfejsie. Obecność dodatkowych elektronów wywołuje z kolei generowanie PF, rys. 5.1.3 b). Podczas tworzenia PF, w paśmie wzbronionym pojawiają się stany częściowo zajęte a elektrony ze stanów defektowych mogą kompensować swobodne dziury i powodować przejście układu do stanu wyskooporowego. Przedstawiony proces zmiany stanu oporowego dotyczy warstwy $Cd_{1-x}Zn_xTe$ typu p , lecz możliwość kompensowania w warstwach typu n jest także oczywisty. Po kompensacji, tzn. po utracie elektronów ze stanu całkowicie zajętego nie przewiduje się, że luka kationowa będzie zachowywać się jak dominujący akceptor co ma miejsce w przypadku izolowanej luki kationowej. Tworzenie PF wywołuje po pierwsze wzrost poziomów elektronów luki kationowej o 0.2 eV, a po drugie jonizację, która jest znacznie mniej wydajniejsza w temperaturze pokojowej. Z kolei rekombinacja par Frenkla, powoduje powrót układu do stanu niskooporowego, rys. 5.1.3 a). Rekombinacja może być spowodowana przyłożeniem do próbki napięcia o przeciwnej polaryzacji lub wstrzykiwaniem dziur. W ten sposób kation międzywęzłowy (tworzący PF), który jest elektrycznie aktywny, może w momencie przyłożenia wysokiego napięcia o odpowiedniej polaryzacji przechodzić z położenia węzłowego do położenia międzywęzłowego czyli ze stanu niskooporowego do stanu wyskooporowego lub odwrotnie.

Obecność PF jest także źródłem spontanicznej polaryzacji elektrycznej i wywoływanych przez nią zmian. Utworzenie skończonej gęstości PF może prowadzić do wystąpienia nieznikającej polaryzacji elektrycznej [14].

Doświadczenia wykazały, że polaryzacja elektryczna istnieje tylko w stanie wysokooporowym w którym, zgodnie z zaproponowanym modelem – koncentracja PF ma wartość skończoną. Ponieważ V_{kation} jest płytkim podwójnie naładowanym akceptorem, a Zn_{I} jest głębokim podwójnie naładowanym donorem, po powstaniu kompleksu ($V_{\text{kation}} + Zn_{\text{I}}$), dwa elektrony przechodzą z pozycji międzywęzłowej do luki, co prowadzi do utworzenia dipola elektrycznego pokazanego na rysunku 5.1.4.

Okazało się, że dyfuzja kationów międzywęzłowych jest bardziej efektywna niż dyfuzja luk kationowych i jest zależna od stanu ładunkowego. Wyniki teoretyczne pokazują, że dyfuzja dodatnio naładowanego cynku Zn_i^{2+} jest najbardziej efektywniejsza i zachodzi skokowo pomiędzy dwoma przyległymi pozycjami międzywęzłowymi T:Te z barierą o wysokości około 0.85 eV.



Rys. 5.1.4 Dwie konfiguracje par Frenkla ($V_{\text{kation}} + Zn_{\text{I}}$) w $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Atomy Cd i Te przedstawione są jako odpowiednio białe i czarne kule. Kropkowane okręgi oznaczają możliwe miejsca międzywęzłowe T:Te. Rysunki z prawej i lewej strony odpowiadają dwóm różnym orientacjom dipoli elektrycznych.

Na rysunku 5.1.4 przedstawiono dwie możliwe konfiguracje dodatnio naładowanego cynku Zn_i^{2+} znajdującego się w kompleksie ($V_{\text{kation}} + Zn_{\text{I}}$). W obecności zewnętrznego pola elektrycznego dipole ustawiają się wzdłuż kierunku pola, natomiast zmiana kierunku pola

indukuje zmianę kierunku dipoli elektrycznych. Ponieważ istnieją bariery energetyczne pomiędzy różnymi konfiguracjami dipoli należy spodziewać się istnienia pętli histerezy. Ponadto, ponieważ zewnętrzne pole elektryczne w próbce jest w przybliżeniu jednorodne to tworzenie się dipoli w kierunku wskazanym przez kierunek przyłożonego pola elektrycznego jest energetycznie uprzywilejowane. Należy zaznaczyć także, że dipola elektryczne obniżają swoją energię tworzenia, kiedy ustawią się równoległe do siebie, co sugeruje orientację makroskopową dipoli.

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na zaproponowanie modelu, zgodnie z którym, za obserwowane efekty odpowiedzialna jest generacja par luka - atom międzywęzłowy, czyli pary Frenkla. Tworzenie par Frenkla krytycznie zależy od poziomu Fermiego, który określa stan ładunkowy takiego kompleksu. Takie pary są także zlokalizowanymi dipolami elektrycznymi, co pozwala na utworzenie polaryzacji elektrycznej w warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Zgodnie z zaproponowanym modelem w $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, obserwowane zjawiska magnetyczne wynikają z tworzenia/anihilacji PF typu międzywęzłowy jon Zn - luka jonowa w bliskim sąsiedztwie par jonów Mn. PF pojawiają się lub znikają z sieci krystalicznej $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ jak i $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ w wyniku przyłożenia zewnętrznego napięcia elektrycznego. W stanie niskooporowym, w stanie nieobecności PF, najbliższe sąsiadujące ze sobą jony Mn pozostają sprzężone antyferromagnetycznie, co jest sytuacją typową dla wszystkich rozcieńczonych materiałów magnetycznych. Obliczenia wykazują jednak, że pojawianie się PF w sąsiedztwie par Mn-Mn zmienia ich sprzężenie na ferromagnetyczne. To wyjaśnia niezależną od temperatury podatność magnetyczną i zaniku linii EPR przy 3000 G i 2700 G w stanie wysokooporowym. Czynniki g ferromagnetycznie sprzężonych par jonów Mn wynosi 2, przez co odpowiadająca mu linia EPR jest nieodróżnialna od linii przypisanej pojedynczym jonom Mn.

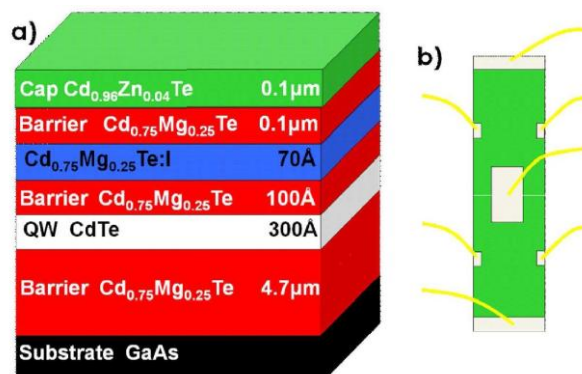
Rozdział 6

Tranzystor polowy z bramką ferroelektryczną $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Obecnie prowadzi się intensywne prace nad zastosowaniem cienkich warstw ferroelektrycznych do budowy tranzystorów polowych. Tranzystory takie są bardzo atrakcyjnymi urządzeniami gdyż charakteryzują się dużą szybkością, nieniszczącym odczytem, wysoką liczbą cykli zapisu-odczytu i niskim zużyciem energii elektrycznej [54,60,90].

W oparciu o wyniki uzyskane w trakcie naszych badań wykonany został tranzystor polowy ze strukturą modulacyjnie domieszkowaną, w którym kontrolę przewodnictwa dwuwymiarowego gazu elektronowego zamkniętego w studni kwantowej CdTe uzyskiwano przez zmianę kierunku polaryzacji bramki ferroelektrycznej wykonanej z $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Zmianę kierunku polaryzacji bramki wykonywano poprzez przykładanie napięcia elektrycznego do bramki ferroelektrycznej.

Na rysunku 6.1 a) przedstawiono przekrój poprzeczny badanego tranzystora polowego Fe-FET, wyhodowanego metodą epitaksji z wiązek molekularnych.



Rys. 6.1 Przekrój poprzeczny struktury zawierającej studnię kwantową CdTe i warstwę ferroelektryczną $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ - (a). Schemat połączeń elektrycznych używanych podczas pomiarów transportowych, środkowy kontakt stanowi bramkę - (b).

Dwuwymiarowy kanał elektronowy w badanej próbce wytworzono poprzez modulacyjne domieszkowanie studni kwantowej CdTe o grubości 300 Å, umieszczonej pomiędzy dwoma barierami $\text{Cd}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$. Strukturę Fe-FET wyhodowano na buforze $\text{Cd}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$ o grubości 4.7 μm na podłożu GaAs. Taka gruba warstwa buforowa kompensuje niedopasowanie sieci krystalicznej pomiędzy GaAs a strukturą opartą na stopie

CdTe i znacznie zwiększa jakość kanału przewodzącego. Domieszkowaną warstwę $Cd_{0.75}Mg_{0.25}Te:I$ (typu n) o grubości 70 Å oddzielono od studni kwantowej CdTe warstwą $Cd_{0.75}Mg_{0.25}Te$ o grubości 100 Å. Na górze takiej struktury wyhodowano warstwę ferroelektryczną $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ o grubości 100 nm.

Na rysunku 6.1 b) przedstawiono ogólny wygląd próbki z kontaktami. Oprócz sześciu kontaktów wykonano dodatkowy kontakt na powierzchni warstwy ferroelektrycznej – stanowiący bramkę. Tak stworzoną bramkę ferroelektryczną polaryzowano dodatnio lub ujemnie poprzez przyłożenie dodatniego lub ujemnego napięcia elektrycznego o wielkości około 50 V. Pomiary efektu Halla i pomiary przewodnictwa wykonano techniką DC w funkcji pola magnetycznego do 9 T, w różnych temperaturach (4 - 300 K).

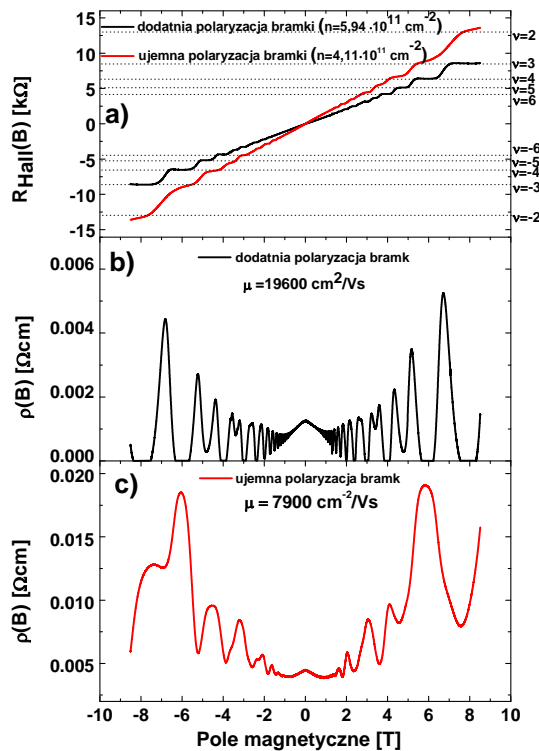
Wykazano, że oporność warstwy ferroelektrycznej jest bardzo wysoka w niskich temperaturach (niemierzalna w temperaturach poniżej temperatury skroplonego azotu). Wynik ten wyraźnie wskazuje, że w badanej strukturze jedynym kanałem przewodzenia jest modulacyjnie domieszkowana studnia kwantowa. Wynika stąd, że pojawiające się w warstwie ferroelektryka stałe pole elektryczne jest jedynym parametrem, który może wpływać na kanał przewodnictwa.

W obecności prostopadłego do płaszczyzny struktury pola magnetycznego poziomy energetyczne dwuwymiarowego gazu elektronowego ulegają rozszczepieniu Landara i kwantyzacji spinowej. W wyniku tego pojawiają się dyskretne poziomy energetyczne (poziomy Landara) rozdzielone energiami cyklotronowymi i spinowymi. Rozproszone elektrony powodują poszerzenie poziomów Landaua dając wkład do dwuwymiarowego magneto-transportu.

Na rysunku 6.2 przedstawiono wyniki pomiarów efektu Halla uzyskane dla próbki Fe-FET w temperaturze 4 K. Próbkę badano dwukrotnie: po spolaryzowaniu bramki ferroelektrycznej napięciem ujemnym i dodatnim względem dwuwymiarowego kanału elektronowego. Dla obu kierunków polaryzacji zaobserwowano typowe cechy całkowitego kwantowego efektu Halla (IQHE), (skwantyfikowane poziomy plateau występują tylko w pobliżu całkowitych wartości czynnika wypełnienia poziomów Landaua, (ν) rys. 6.2 a).

Widać, że nachylenie krzywych Halla (rys. 6.2 a) zmienia się wraz ze zmianą kierunku polaryzacji, co wskazuje na zmianę koncentracji dwuwymiarowego gazu elektronowego w kanale przewodzenia. Zjawisko to jest wyraźnie widoczne, gdy porówna się położenia plateau w polu magnetycznym. Na przykład dla $\nu = 3$, poziom plateau pojawia się przy wartości około 8 T dla dodatniej polaryzacji, natomiast dla ujemnej polaryzacji plateau uległo przesunięciu do wartości około 6 T. Przesunięcie to potwierdza zmianę koncentracji

nośników. Ponadto, w przypadku ujemnej polaryzacji bramki, poziomy plateau IQHE ulegają zwężeniu, co może oznaczać niższą ruchliwość nośników niż w przypadku dodatniej polaryzacji bramki. Koncentracje nośników wyznaczone z nachylenia krzywych Halla wynoszą odpowiednio $n = 4.11 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ i $n = 5.94 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ dla polaryzacji ujemnej i dodatniej.

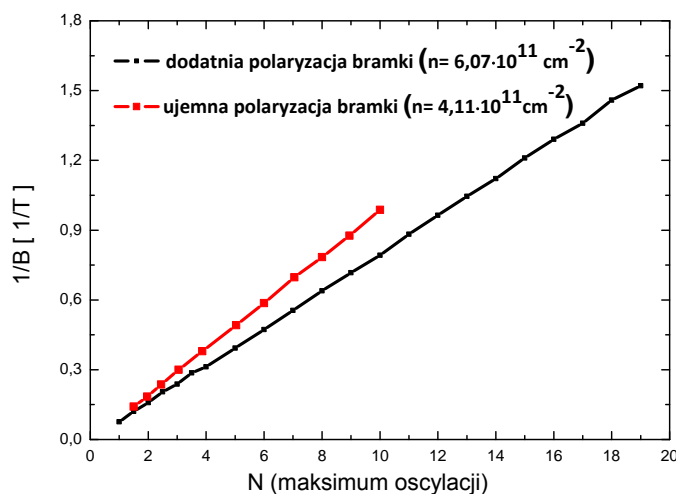


Rys. 6.2 Krzywe eksperymentalne otrzymane dla struktury Fe-FET w temperaturze 1.4 K: (a) - kwantowego efektu Halla (IQHE), (b) - oscylacji SdH dla dodatniej polaryzacji bramki oraz (c) - oscylacji SdH dla ujemnej polaryzacji bramki.

Wpływ polaryzacji bramki na koncentrację i ruchliwość elektronów w dwuwymiarowym kanale potwierdzono także w pomiarach oporności podłużnej w funkcji pola magnetycznego, których wyniki przedstawiono na rys. 6.2 b) i c). Minima i maksima oscylacji Shubnikova - de Haasa (SdH) w przypadku oporności poprzecznej, są wyraźnie przesunięte pomiędzy dwoma stanami polaryzacji. Ponadto, w przypadku polaryzacji ujemnej oscylacje te charakteryzują się słabszym rozdzielaniem, co jest oznaką niższej ruchliwości.

Z analizy położenia oscylacji SdH w polu magnetycznym (rys. 6.3), uzyskano koncentracje elektronów wynoszące odpowiednio $4.11 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ i $6.07 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ dla ujemnej i dodatniej polaryzacji bramki. Uzyskane wartości są zgodne z wielkościami uzyskanymi z pomiarów efektu Halla. Z powodu obecności wbudowanych potencjałów pochodzących

z bramki ferroelektrycznej, wyliczenie bezwzględnych wartości ruchliwości elektronów w badanej strukturze Fe-FET jest dość trudne. Wbudowany potencjał wywołuje równoległy sygnał, który zmniejsza wiarygodność pomiaru oporności.

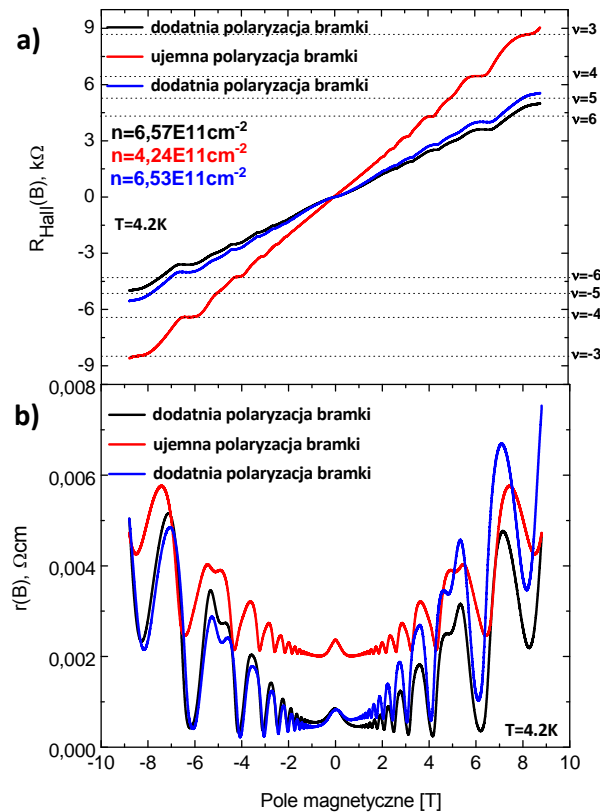


Rys. 6.3 Analiza oscylacji Shubnikova - de Haasa dla dwóch stanów polaryzacji.

Analiza amplitudy oscylacji SdH w strukturze Fe-FET wskazuje, że ruchliwość elektronów dla ujemnej polaryzacji bramki jest 2.5 razy mniejsza niż dla polaryzacji dodatniej ($\mu = 7900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dla ujemnej polaryzacji, $\mu = 19600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dla dodatniej polaryzacji).

Obserwowane zmiany koncentracji i ruchliwości elektronów w wyniku zmiany polaryzacji bramki ferroelektrycznej $Cd_{1-x}Zn_xTe$ wyhodowanej na strukturze ze studnią kwantową CdTe modulacyjnie domieszkowaną, potwierdzają istnienie pola elektrycznego pochodzącego od materiału ferroelektrycznego, który można kontrolować zewnętrznym napięciem elektrycznym. Pole elektryczne, w zależności od kierunku, zmienia koncentrację dwuwymiarowego gazu elektronowego w kanale przewodzącym i jest źródłem obserwowanego efektu polowego [20].

Przeprowadzono także test powtarzalności przełączania takiego tranzystora Fe-FET na innym kawałku takiej samej struktury, rysunek 6.4. Koncentracja elektronów przy dodatniej polaryzacji bramki wyniosła $6.57 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a po spolaryzowaniu bramki w kierunku ujemnym koncentracja elektronów zmalała do wartości $4.24 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Następnie bramkę spolaryzowano ponownie w kierunku dodatnim i otrzymano taką samą wartości jak poprzednio dla tej samej polaryzacji, czyli $6.53 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.



Rys. 6.4 Test powtarzalności przełączeń tranzystora Fe-FET. Krzywe eksperymentalne: (a) - kwantowego efektu Halla (IQHE), (b) - oscylacji SdH, zmierzone dla dodatniej i ujemnej bramki ferroelektrycznej w temperaturze 4.2 K.

Test wypadł pozytywnie to znaczy, przy kolejnym spolaryzowaniu bramki w kierunku dodatnim otrzymano taką samą wartość koncentracji elektronów w kanale przewodnictwa jak pierwotnie dla takiej samej polaryzacji.

Wykazano, że w tranzystorze polowym z bramką z warstwy ferroelektrycznej $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ przewodnictwo dwuwymiarowego kanału elektronów 2DEG może być sterowane poprzez zmiany polaryzacji zewnętrznej warstwy ferroelektrycznej. Zmiany te są trwałe, stabilne, lecz jednocześnie odwracalne. Zjawisko to może być wykorzystane do budowy nowej klasy komórek pamięci używających tranzystora polowego z bramką wykonaną z ferroelektrycznego półprzewodnika II-VI (Fe-FET) [16,20].

Podsumowanie

Rozprawa dotyczyła badania bistabilności przewodnictwa elektrycznego oraz własności ferroelektrycznych cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, należących do grupy II-VI układu okresowego pierwiastków. Jest to jeden z głównych tematów priorytetowych współczesnej elektroniki; znalezienie i wdrożenie do praktycznych zastosowań materiału będącego ferroelektrykiem i półprzewodnikiem wykazującym zjawisko bistabilności przewodnictwa elektrycznego. Taki materiał mógłby znaleźć zastosowanie np. w nieulotnych pamięciach. Podstawowym zadaniem niniejszej pracy było sprawdzenie czy cienkie warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazują własności ferroelektryczne oraz istnienie zjawiska bistabilności przewodnictwa elektrycznego podobnie jak materiał objętościowy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Przeprowadzono szereg pomiarów elektrycznych, dielektrycznych, optycznych, strukturalnych i magnetycznych. Dzięki zastosowaniu szerokiego spektrum badań doświadczalnych możliwe było poznanie nieznanych jak dotąd własności cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, a także uzyskanie szerszej wiedzy prowadzącej do rozszerzenia tematyki badań o materiał półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są następujące:

- W cienkich warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ stwierdzono występowanie fazy ferroelektrycznej w temperaturze pokojowej zarówno w warstwach monokrystalicznych jak i polikrystalicznych, ale tylko w stanie wysokooporowym. Obserwowane pętle histerezy wykazują, że efekt ferroelektryczny jest najsilniejszy dla warstw z małą zawartością Zn.
- Warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ wykazują w temperaturze pokojowej istnienie dwóch stabilnych stanów oporowych tzn. występuje bistabilność przewodnictwa elektrycznego. Przyłożenie zewnętrznego napięcia elektrycznego powoduje przejście warstwy ze stanu wysokooporowego do niskooporowego, w którym oporność zmienia się o kilka rzędów wielkości w zależności od koncentracji cynku. Efekt przełączania oporności charakteryzuje się dużym stosunkiem oporowym szczególnie dla warstw z małą zawartością cynku od $x = 0.01$ do $x = 0.12$. Co więcej, efekt przełączania jest odwracalny i powtarzalny, obserwuje się około 100 cykli.
- Występowanie fazy ferroelektrycznej i zjawiska przełączania przewodnictwa elektrycznego obserwuje się tylko w stopach trójskładnikowych, nie występują one w związkach dwuskładnikowych takich jak CdTe czy ZnTe.

- Przy użyciu mikroskopu ze skanującą sondą piezoelektryczną zaobserwowano domeny ferroelektryczne oraz trwałe przełączanie ich kierunku pod wpływem pola elektrycznego.
- Wyniki pomiarów optycznych wskazują, że bistabilność oporności związana jest ze zmianą liczby donorów kompensujących większościowe dziury w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.
- Badania efektu Halla wykazały, że zmiany oporu wynikają ze zmiany koncentracji nośników a nie ze zmiany ruchliwości.
- Badania strukturalne wykonane przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ posiadają strukturę kubiczną blendy cynkowej, a mimo zakazu ze strony symetrii wykazują własności ferroelektryczne.
- Stwierdzono, że czteroskładnikowy stop półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$, podobnie jak niemagnetyczny trójskładnikowy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, wykazuje efekt bistabilności przewodnictwa elektrycznego i właściwości ferroelektryczne w temperaturze pokojowej. Co więcej właściwości magnetyczne warstw $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ zależą od ich stanu oporowego. Zaobserwowano, że w stanie wysokooporowym jony manganu ulegają sprzężeniu magnetycznemu natomiast w stanie niskooporowym ulegają sprzężeniu antyferromagnetycznemu.
- Zbadane własności wykorzystano do konstrukcji prototypowego tranzystora polowego z bramką ferroelektryczną Fe-FET. Wykazano, że przepływ elektronów w dwuwymiarowym kanale elektronowym 2DEG można sterować zmieniając polaryzację bramki ferroelektrycznej.
- Zaproponowany model teoretyczny zakłada, że za obserwowane efekty odpowiedzialna jest generacja par luka-atom międzywęzłowy ($V_{\text{Zn}} + \text{Zn}_\text{I}$), czyli pary Frenkla oraz, że takie pary są także zlokalizowanymi dipolami elektrycznymi, co pozwala na występowanie spontanicznej polaryzacji elektrycznej w warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań efekt przełączania oporności czyni $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ bardzo atrakcyjnym materiałem do zastosowania w urządzeniach pamięciowych. Uzyskane wyniki dla cienkich warstw są jakościowo podobne jak dla kryształów objętościowych. Przewagą cienkich warstw nad kryształami objętościowymi jest: mała objętość, większy efekt przełączania (około 5 rzędów wielkości), większa stabilność i powtarzalność oraz dużo niższe napięcia przełączające. To wszystko czyni cienkie warstwy $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ materiałami bardzo atrakcyjnymi.

Bibliografia

- [1] Ke S, Huang H, Wang T, Fan H, Jie W, and Chan H L W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162901
- [2] Meyer R and Waser R 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 51611
- [3] Takasu H 2001 *Microelectronic Engineering* **59** 237
- [4] Beck A, Bednorz J G, Gerber C, Rossel C, and Widmer D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 139
- [5] Ovshinsky S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450
- [6] Wang J, Zheng H, Ma Z, Prasertchoung S, Wuttig M, Droopad R, Yu J, Eisenbeiser K, and Ramesh R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2574
- [7] Yang P, Carroll D L, Ballato J, and Schwartz R W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4583
- [8] Ashikaga K and Ito T 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7471
- [9] Amanuma K, Hase T, and Miyasaka Y 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 221
- [10] Hotta Y, Rokuta E, Tabata H, Kobayashi H, and Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3283
- [11] Benguigui L, Weil R, Muranevich E, Chack A, Fredj E, and Zunger A 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 513
- [12] Benguigui L, Weil R, Chack A, Muranevich E, and Nkum R 1996 *Solid State Communications* **99** 619
- [13] Fu D J, Lee J C, Choi S W, Lee S J, Kang T W, Jang M S, Lee H I, and Woo Y D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5207
- [14] Jakubas P and Boguslawski P 2008 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77** 214104
- [15] Marbeuf A, Mondoloni C, Triboulet R, and Rioux J 1990 *Solid State Communications* **75** 275
- [16] Stolichnov I, Colla E, Setter N, Wojciechowski T, Janik E, and Karczewski G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 247601/1
- [17] Weil R, Nkum R, Muranevich E, and Benguigui L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2744
- [18] Wojciechowski T, Janik E, Fronc K, and Karczewski G 2006 *Physica Status Solidi (c)* **3** 4 1197
- [19] Wojciechowski T, Jakubas P, Boguslawski P, and Karczewski G 2008 *JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY* **53** (1) 23

- [20] Kolkovsky V, Wojciechowski T, Wojtowicz T, and Karczewski G 2008 *Acta Physica Polonica A* **114** 1173
- [21] Aleszkiewicz M, Aleszkiewicz P, Wojciechowski T, Fronc K, Kolkovsky V, Janik E, Jakiela R, Mycielski A, and Karczewski G 2008 *Acta Physica Polonica A* **114** 1041
- [22] Subramaniam N G, Lee J C, and Kang T W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 212907
- [23] van der Sluis P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4089
- [24] Hotta Y, Rokuta E, Jhoi J H, Tabata H, Kobayashi H, and Kawai T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3180
- [25] Fu D J, Lee J C, Choi S W, Park C S, Panin G N, Kang T W, and Fan X J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2214
- [26] Kim D H, Lee D J, Kim N M, Lee S J, Kang T W, Woo Y D, and Fu D J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 094111
- [27] Lee J C, Subramaniam N G, Lee J W, and Kang T W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 262909
- [28] Dhananjay, Nagaraju J, and Krupanidhi S B 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 034105
- [29] Lin Y H, Ying M, Li M, Wang X, and Nan C W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 222110
- [30] Yang Y C, Song C, Zeng F, Pan F, Xie Y N, and Liu T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242903
- [31] Chang W Y, Lai Y C, Wu T B, Wang S F, Chen F, and Tsai M J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 022110
- [32] Meyer R, Rodriguez Contreras J, Petraru A, and Kohlstedt H 2004 *Integrated Ferroelectrics* **64** 77
- [33] De Araujo C A P, McMillan L D, Melnick B, Cuchiaro J D, and Scott J 1990 *Ferroelectrics* **104** 241
- [34] Wu S Y 1976 *Ferroelectrics* **11** 379
- [35] Wu S Y 1976 *IEEE Transactions on Electron Devices* **ED-21** 499
- [36] Valasek J 1921 *Phys. Rev.* **17** 475
- [37] Valasek J 1922 *Phys. Rev.* **19** 478
- [38] Valasek J 1924 *Phys. Rev.* **24** 560
- [39] Valasek J 1922 *Phys. Rev.* **20** 639
- [40] E.T.Jaynes. *Ferroelectricity*. Princeton University. 1953.
- [41] J.Burfoot. *Ferroelectrics*. London. 1967.

- [42] I.S.Zheludev and L.A.Shuvalov. *Izv.AN SSSR Ser.fiz.21*. 1967.
- [43] Surowiak Z and Bochenek D 2007 *Elektronika* **6**
- [44] Z.Surowiak and V.P.Dudkevich. *Cienkie warstwy ferroelektryczne*. Katowice. 1996.
- [45] M.E.Lines and A.M.Glass. *Principles and application of ferroelectrics and related materials*. 1977.
- [46] Y.Xu. *Ferroelectric Marerials and Their Applications*. Amsterdam. 1991.
- [47] Erhart J 2004 *Phase Transitions* **77** 989
- [48] J.Massalski. *Fizyka dla inżynierów czeoa II*. Warszawa. 1977.
- [49] Dawber M, Rabe K M, and Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [50] www.automatyka.pl. *Żywa pamięć*. 2007.
- [51] J.Żmija. *Kryształy elektrooptyczne*. Warszawa. 1978.
- [52] Uchino K 1992 *Key Engineering Materials* **66** 273
- [53] Ahn C H, Tybell T, Antognazza L, Char K, Hammond R H, Beasley M R, Fischer O, and Triscone J M 1997 *Science* **276** 1100
- [54] Mathews S, Ramesh R, Venkatesan T, and Benedetto J 1997 *Science* **276** 238
- [55] Marple D T F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 539
- [56] Berlincourt D, Jaffe H, and Shiozawa L R 1963 *Phys. Rev.* **129** 1009
- [57] Strzalkowski I, Joshi S, and Crowell C R 1976 *Appl. Phys. Lett.* **28** 350
- [58] Zheludev I S 1971 *Solid State Physics* **26** 429
- [59] Yoneda Y, Matsumoto N, Suzuya K, Kohara S, and Mizuki J 2002 *Ferroelectrics* **268: 277-82**
- [60] Ishiwara.H. *Ferroelectric Random Access Memories, Fundamentals and Applications Topice in Applied Physics Vol. 93*. Berlin. 2004.
- [61] Blom P W M, Wolf R M, Cillessen J F M, and Krijn M P C M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2107
- [62] Matsuura H 2000 *New Journal of Physics* **2** 8
- [63] S.M.Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. New York. 1981.
- [64] Neave J H, Joyce B A, Dobson P J, and Norton N 1983 *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **31** 1

- [65] Neave J H, Joyce B A, and Dobson P J 1984 *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **34** 179
- [66] Van Hove J M, Lent C S, Pukite P R, and Cohen P I 1983 *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1** 741
- [67] P.Harbison.J. Molecular Beam Epitaxy. In Concise encyclopedia of semiconducting materials and related technologies. Edited by Mahajan.S and C.Kimerling.L. Oxford: Pergamon Press. 1992.
- [68] A.Herman.M and Sitter.H. Molecular Beam Epitaxy. Springer-Verlag. 1989.
- [69] Griesche J, Hoffmann N, Rabe M, and Jacobs K 1998 *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **37** 103
- [70] Molecular Beam Epitaxy, Applications to Key Materials. Edited by Farrow.R. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey. 1995.
- [71] Bojarski.Z, Gigla.M, Stróż.K, and Surowiec.M. Krystalografia. Warszawa. 2001.
- [72] Sawyer C B and Tower C H 1930 *Phys. Rev.* **35** 269
- [73] J.Hańderek. Wstęp do fizyki ferroelektryków. Katowice, Uniwersytet Śląski. 1971.
- [74] Gruverman A, Auciello O, and Tokumoto H 1998 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 101
- [75] Stolichnov I, Colla E, Tagantsev A, Bharadwaja S S N, Hong S, Setter N, Cross J S, and Tsukada M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4804
- [76] Abe K, Yanase N, and Kawakubo T 2000 *Japanese Journal of Applied Physics* **39** 4059
- [77] Hoschl P *et al* 1998 *Journal of Crystal Growth* **184/185** 1039
- [78] Ge Y, Wanqi J, Qiang L, Tao W, Guoqiang L, and Hui H 2005 *Journal of Crystal Growth* **283** 431
- [79] Li Q and Jie W 2006 *Semiconductor Science and Technology* **21** 72
- [80] Golacki Z, Domagala J Z, Swiatek K, and Szczerbakow A 2004 *Materials Letters* **58** 1781
- [81] Qiang L, Wanqi J, Li F, Ge Y, Gangqiang Z, Tao W, and Dongmei Z 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 13518
- [82] Young M Y, Sungun N, Ki S L, Yong D C, and O B 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 807
- [83] H.Bebb and E.Williams. Semiconductors and Semimetals. New York. 1972.
- [84] Hjelt K, Juvonen M, Tuomi T, Nenonen S, Eissler E E, and Bavdaz M 1997 *Physica Status Solidi A* **162** 747

-
- [85] Crowder B L and Hammer W N 1966 *Phys. Rev.* **150** 541
- [86] Molva E, Pautrat J L, Saminadayar K, Milchberg G, and Magnea N 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3344
- [87] Francou J M, Saminadayar K, and Pautrat J L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12035
- [88] Halsted R E and Aven M 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 64
- [89] T.Wojciechowski, P.Jakubas, V.Kolkovsky, K.Swiatek, W.Knoff, T.Story, P.Boguslawski, and G.Karczewski. *In* Influence of the electrical conductivity on magnetic properties of CdZnMnTe epitaxial layers. Rio de Janeiro (Brazil). 2010. p. 533.
- [90] Stolichnov I, Malin L, Muralt P, and Setter N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043512

Uczestnictwo w projektach badawczych:

1. Grant promotorski Nr N N202 102736 przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Wpływ efektu przelączania oporności na własności magnetyczne $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yTe$ „ umożliwił autorowi finansowanie pracy naukowo-badawczej w okresie od maja 2009 do maja 2010.
2. Grant europejski EWG15 Nr. 5070934 „Nosce Memorias” umożliwił autorowi finansowanie pracy naukowo-badawczej w okresie od stycznia 2004 do marca 2007.

Publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej:

1. **T. Wojciechowski**, E. Janik, E. Dynowska, K. Fronc, G. Karczewski „*Conductivity switching effect in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films*”- **Phys. stat. sol. (c)** 3, No. 4, 1197–1200 (2006).
2. I. Stolichnov, E. Colla, N. Setter, **T. Wojciechowski**, E. Janik, G. Karczewski „*Non-volatile gate effect in a ferroelectric-semiconductor quantum well*” - **Phys. Rev. Lett.** 97, 247601 (2006).
3. **T. Wojciechowski**, P. Jakubas, P. Bogusławski, G. Karczewski „*Ferroelectricity in ternary $(Cd,Zn)A_{VI}$ crystals*”- **J. of Korean Phys. Soc.** 53 (1): 23-27 Jul (2008).
4. M. Aleszkiewicz, P. Aleszkiewicz, **T. Wojciechowski**, K. Fronc, V. Kolkovsky, E. Janik, R. Jakięła, A. Mycielski, G. Karczewski „*Atomic force microscopy study of a voltage effect on CdZnTe crystal dimensions*” - **Acta Phys. Pol. A** 114, 1041 (2008).
5. V. Kolkovsky, **T. Wojciechowski**, T. Wojtowicz, G. Karczewski „*Ferroelectric field effect transistor based on modulation doped CdTe/CdMgTe quantum wells*” - **Acta Phys. Pol. A** 114, 1173 (2008).
6. **T. Wojciechowski**, P. Jakubas, V. Kolkovsky, K. Świątek, W. Knoff, T. Story, P. Bogusławski, G. Karczewski „*Influence of the electrical conductivity on magnetic properties of CdZnMnTe epitaxial layers*” - **Conference paper in 29th International Conference on the Physics of Semiconductors**, Rio de Janeiro - Brazil (2008).
7. Z.B. He, I. Stolichnov, N. Setter, M. Cantoni, **T. Wojciechowski**, G. Karczewski „*HREM studies of twins in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \approx 0.04$) thin films grown by molecular beam epitaxy*” - **Journal of Alloys and Compounds** 484 757–762 (2009).

Prezentacje związane z tematyką pracy:

1. **T. Wojciechowski**, P. Jakubas, P. Bogusławski, G. Karczewski „*Ferroelectricity in ternary $(Cd,Zn)A_{VI}$ crystals*” - The 13th International Conference on II-VI Compounds, 10-14 September, Jeju, Korea (2007)– **prezentacja ustana**
2. P. Jakubas, **T. Wojciechowski**, V. Kolkovsky, K. Świątek, W. Knoff, T. Story, P. Bogusławski, and G. Karczewski „*Influence of the electrical conductivity on magnetic*

properties of CdZnMnTe epitaxial layers” - Proc. XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds Jaszowiec June 7-13 (2008) - **prezentacja ustana**

3. **T. Wojciechowski**, E. Janik, E. Dynowska, K. Fronc, and G. Karczewski „*Ferroelectricity of CdZnTe layers*” - Proc. XXXIV International School On The Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec (2005) - **plakat**
4. **T. Wojciechowski**, E. Janik, E. Dynowska, K. Fronc, and G. Karczewski „*Conductivity switching effect in Cd_{1-x}Zn_xTe films*” - 12th International Conference on II-IV Compounds, Warszawa (2005) - **plakat**
5. **T. Wojciechowski**, E. Janik, J. Bak – Misiuk, E. Dynowska, K. Fronc, I. Demchenko, A. Mycielski G. Karczewski “*Influence external electric field on CdZnTe ferroelectric structures*” - Proc. XXXV International School On The Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec (2006) - **plakat**
6. E. Dynowska, W. Szuszkiewicz, J. B. Pełka, **T. Wojciechowski**, E. Janik, G. Karczewski, O. H. Seeck “*The evidence of wurtzite structure in MBE-grown polycrystalline thin Cd_{1-x}Zn_xTe layer*” - Proc. 8th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Sciences, Zakopane, June 12-17 (2006) – **plakat**
7. **T. Wojciechowski**, P. Jakubas, V. Kolkovsky, K. Świątek, W. Knoff, T. Story, P. Bogusławski, G. Karczewski „*Influence of the electrical conductivity on magnetic properties of CdZnMnTe epitaxial layers*” - 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro, Brazil, 27 July – 1 August (2008) - **plakat**
8. V. Kolkowsky, **T. Wojciechowski**, W. Zaleszczyk, M. Wiater, T. Wojtowicz, G. Karczewski „*Ferroelectric field effect transistor based on modulation doped CdTe/CdMgTe quantum wells*” - Proc. XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds Jaszowiec June 7-13, p. 124 (2008) - **plakat**
9. M. Aleszkiewicz, P. Aleszkiewicz, **T. Wojciechowski**, E. Janik, K. Fronc, A. Mycielski, and G. Karczewski „*Extension vs. voltage characteristics of CdZnTe bulk crystals measured by scanning probe microscopy*” - Proc. XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds Jaszowiec June 7-13, p. 62 (2008) – **plakat**

Publikacje nie związane w tematyką pracy doktorskiej:

1. P.Potera, L.Grigorjeva, A.Matkovskii, D.Millers, T. Łukasiewicz, Z.Gałązka, **T.Wojciechowski** „*Time resolved optical absorption in YAlO₃ crystals*” - **Radiation Measurements** 38 371-374 (2004).
2. K. Gas, K. Fronc, P. Dziawa, W. Knoff, **T. Wojciechowski**, W. Zaleszczyk, A. Baranowska-Korczyk, J.F. Morhange, W. Paszkowicz, D. Elbaum, G. Karczewski, T.

Wojtowicz, W. Szuszkiewicz "Physical properties of ZnCoO tetrapodes and nanofibres" - **Acta Phys. Pol. A** 116, 868 (2009).

3. M. Aleszkiewicz, K. Fronc, P. Aleszkiewicz, W. Zaleszczyk, P. Dziawa, **T. Wojciechowski**, T. Wojtowicz, G. Karczewski "Magnetic Force Microscopy study of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanowires grown by rapid thermal evaporation" - **Acta Phys. Pol. A** 116, 685 (2009).
4. P. Dziawa, J. Sadowski, P. Dłużewski, E. Łusakowska, V. Domukhovski, B. Taliashvili, **T. Wojciechowski**, L.T. Baczewski, M. Bukała, M. Galicka, R. Buczek, P. Kacman, T. Story "Defect Free PbTe Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy on GaAs(111)B Substrates" - **Cryst. Growth Des.** (2009).
5. J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, J. Sadowski, **T. Wojciechowski**, E. Dynowska, J. Z. Domagała, W. Caliebe, „Structural properties of (Ga,Mn)Sb thin films on GaAs(111)A substrate” - **Phys. Status Solidi C** 6, No. 12, 2792–2794 (2009).

Prezentacje nie związane w tematyką pracy doktorskiej:

1. Baranowska-Korczyn, B. Sikora, W. Zaleszczyk, A. Nowicka, K. Fronc, W. Knoff, P. Dziawa, K. Gas, W. Paszkowicz, R. Minikayev, W. Szuszkiewicz, K. Świątek, **T. Wojciechowski**, A. Reszka, Ł. Kłopotowski, K. Sobczak, P. Dłużewski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Bujak, D. Elbaum "ZnO nanofibres prepared by electrospinning - characterization and doping" - Proc. VII KSUPS 2009: Abstracts/ Synchr. Rad. Natural Sci. **8**, 88 (2009).
2. J. Bąk-Misiuk, P. Romanowski, E. Dynowska, J.Z. Domagała, J. Sadowski, **T. Wojciechowski**, R. Jakiela, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Caliebe, W. Graeff, "Defect structure of GaMnSb of GaMnSb grown on GaAs substrate" - Proc. VIII KSUPS 2009: Abstracts/Synchr. Rad. Natural Sci. **8**, 54 (2009).
3. P. Romanowski, J. Bąk-Misiuk, E. Dynowska, J. Sadowski, **T. Wojciechowski**, A. Barcz, R. Jakiela, W. Caliebe "Structural properties of high-temperature grown GaMnSb/GaSb" - Proc. VIII KSUPS 2009: Abstracts / Synchr. Rad. Natural Sci. **8**, 62 (2009).
4. W. Zaleszczyk, E. Janik, **T. Wojciechowski**, S. Kret, P. Dłużewski, E. Dynowska, A. Presz, G. Karczewski, T. Wojtowicz "ZnTe-based core-shell nanowires grown by molecular beam epitaxy" - Proc. 14th International Conference on II-VI compounds, St. Petersburg, Russia, August 23-28, p.115 (2009).
5. K. Gołaszewska-Malec, E. Kamińska, I. Pasternak, R. Kruszka, M. Ekielski, A. Piotrowska, P. Struk, T. Pustelny, **T. Wojciechowski** "Warstwy ZnO jako falowody planarne w układzie optyki zintegrowanej" - VIII Krajowa Konferencja Elektroniki (KKE2009), Darłówko Wschodnie 07-10.06.2009, referat.

6. J. Sadowski, P. Dłużewski, **T. Wojciechowski**, K. Gas, W. Zaleszczyk, W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, T. Kasama, R.E. Dunin-Borkowski "*Properties of Ga catalyzed GaAs nanowires grown by MBE on silicon substrates*"- Nordic Semiconductor Meeting, 14-17 czerwca 2009, Reykiavik, Island.
7. M. Czapkiewicz, J. Wróbel, K. Fronc, M. Aleszkiewicz, **T. Wojciechowski**, T. Dietl "*Integration of metallic micromagnets on semiconductor mesa nanostructures*" - Proc. XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec", Krynica-Zdrój, Poland, June 19-26 (2009).
8. J. Sadowski, P. Dłużewski, **T. Wojciechowski**, K. Gas, W. Zaleszczyk, W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, T. Kasama, R.E. Dunin-Borkowski "*Catalyst-free MBE growth of Mn – doped GaAs Nanowires on silicon substrates*" - Proc. XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec" Krynica-Zdrój, Poland, June 19-26 (2009).
9. M.A. Borysiewicz, M.A. di Forte-Poisson, M. Ekielski, E. Kamińska, A. Piotrowska, R. Jakięła, E. Dynowska, **T. Wojciechowski** "*Ti₃SiC₂ thin films as schottky barriers for III-N-HEMT applications*"- Proc. XXXVIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec" Krynica - Zdrój, Poland, June 19 - 26 (2009).
10. E. Kamińska, I. Pasternak, A. Piotrowska, E. Dynowska, A. Barcz, E. Przeździecka, **T. Wojciechowski**, E. Łusakowska, J. Kossut "*Enhancement of p-type conduction in ZnO by dual acceptor doping*" - Proc. XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec" Krynica-Zdrój, Poland, June 19-26 (2009).
11. P. Dziawa, J. Sadowski, E. Łusakowska, P. Dłużewski, V. Domukhovski, B. Taliashvili, L.T. Baczewski, A. Petrouchik, **T. Wojciechowski**, M. Bukała, M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman "*Metal – catalyzed growth of PbTe nanowires by MBE method*" - Proc. XXXVIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec" Krynica - Zdrój, Poland, June 19 - 26 (2009).
12. W. Zaleszczyk, E. Janik, S. Kret, P. Dłużewski, **T. Wojciechowski**, A. Presz, E. Dynowska, G. Karczewski, T. Wojtowicz "*Radial nanowires based on ZnTe grown by molecular beam epitaxy*" - Proc. XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec" Krynica-Zdrój, Poland, June 19-26 (2009).
13. W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, A. Łusakowski, M. Kanehisa, K. Fronc, Z. Gołacki, **T. Wojciechowski**, T. Wojtowicz "*Raman scattering studies of ZnO containing Co: bulk crystals, tetrapodes, and nanowires*", Proc. 14th International Conference on II-VI compounds, St. Petersburg, Russia, August 23-28, 2009.
14. K. Gas, K. Fronc, P. Dziawa, W. Knoff, **T. Wojciechowski**, W. Zaleszczyk, A. Baranowska-Korczyk, J.F. Morhange, W. Paszkowicz, D. Elbaum, G. Karczewski, T. Wojtowicz, W. Szuszkiewicz "*Quasi one-dimensional Co-doped ZnO nanostructures*" - 5th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology, Kraków, Polska 7 - 11 lipca (2009).

15. K. Gołaszewska, E. Kamińska, I. Pasternak, R. Kruszka, T.T. Piotrowski, A. Piotrowska, T. Pustelny, P. Struk, K. Gut, E. Dynowska, E. Łusakowska, **T. Wojciechowski** "Wpływ procesu obróbki termicznej na własności falowodowe warstw ZnO" - Proc. III Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2009, Warszawa, 22 - 26 czerwca (2009).
16. K. Gas, K. Fronc, P. Dziawa, W. Knoff, **T. Wojciechowski**, W. Zaleszczyk, A. Baranowska-Korczyc, J.F. Morhange, W. Paszkowicz, D. Elbaum, G. Karczewski, T. Wojtowicz, W. Szuszkiewicz "Physical properties of ZnCoO tetrapodes and nanofibres" - Proc. XXXVIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec" 2009, Krynica-Zdrój, Poland, June 19-26 (2009).
17. M.A. Borysiewicz, M.A. di Forte-Poisson, M. Ekielski, E. Kamińska, A. Piotrowska, R. Jakiela, E. Dynowska, **T. Wojciechowski** "Fabrication of thin film Ti-Si-C for reliable metallization to power AlInN/GaN HEMTs"- MRS Fall Meeting 2009, Boston, USA, (2009)
18. E. Kamińska, A. Piotrowska, I. Pasternak, M.A. Borysiewicz, M. Ekielski, K. Gołaszewska-Malec, W. Rzodkiewicz, **T. Wojciechowski**, E. Dynowska, P. Struk, T. Pustelny "Fabrication, processing and characterization of thin film ZnO for integrated optical gas sensors"- MRS Fall Meeting 2009, Boston, USA, (2009).