

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

BADANIA CENTRÓW DEFECTOWYCH
POPRAZ POMPIARY TERMICZNE
LUB OPTYCZNIE STYMULOWANYCH PRĄDÓW
I POJEMNOŚCI ZŁĄCZ p-n
I BARIER SCHOTTKY'EGO

1978

Zeszyt 3

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Paweł KAMIŃSKI
Edward PIETRAS

BADANIA CENTRÓW DEFECTOWYCH
POPRAZ POMPIARY TERMICZNE
LUB OPTYCZNIE STYMULOWANYCH
PRĄDÓW I POJEMNOŚCI ZŁĄCZ p-n
I BARIER SCHOTTKY'EGO

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ
Bohdan CISZEWSKI
Zenon HORUBAŁA
Andrzej HRUBAN
Czesław JAWORSKI
Edward SZABELSKI
Andrzej TACZANOWSKI
Władysław WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Krystyna GÓRSKA

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa
tel. 43-74-61, 43-54-24

Właściwości elektronowe defektów strukturalnych w materiale wyjściowym, złączach p - n i przyrządach półprzewodnikowych najwygodniej jest opisywać przedstawiając defekty strukturalne jako centra defektowe, z którymi związane są zlokalizowane w przerwie zabronionej półprzewodnika - poziomy energetyczne.

Większość defektów strukturalnych wprowadza głębokie poziomy energetyczne w przerwie zabronionej /przyjmuje się, że odległość głębokich poziomów energetycznych od pasm walencyjnego bądź przewodnictwa jest zazwyczaj większa niż $2 \div 3$ kT w temperaturze 300 K/. Tak więc centrum defektowe jest modelem stosowanym przy opisie zakłóceń periodyczności przebiegu sieci krystalicznej wywołanych przez określone defekty strukturalne oraz przy opisie ich oddziaływania na swobodne nośniki ładunku.

Przy posługiwaniu się pojęciem centrum defektowego, nie bez znaczenia jest przyjęcie odpowiedniej klasyfikacji defektów strukturalnych, spójnej w aspekcie ich właściwości elektronowych. Najważniejszy w tym przypadku wydaje się podział defektów strukturalnych na:

- defekty zerowymiarowe /punktowe/ - wakanse, atomy międzywęzłowe, centra barwne, biwakanse, kompleksy domieszka - domieszka, domieszka - wakans itp.;
- defekty jednowymiarowe /liniowe/ - np. dyslokacje;
- defekty dwuwymiarowe /powierzchniowe/ - niskokątowe granice ziaren, granice międzyfazami, defekty "bliźniakowania" itp.;
- defekty trójwymiarowe /objętościowe/ - wytrącenia fazowe, wydzielenia domieszki itp.

Defekty jedno-, dwu- i trójwymiarowe zakłócają periodyczność przebiegu sieci krystalicznej w obszarze dziesiątków stałej sieci. Ponieważ ich gęstość zazwyczaj nie przekracza w zlokalizowanych obszarach 10^8 cm^{-2} , ich szkodliwość badana jest najczęściej makroskopowo, poprzez pomiar parametrów złącz p - n. Należy podkreślić, że wpływ tego typu defektów na parametry przyrządów półprzewodnikowych często jest związany ze zmianami geometrii położenia złącz p - n w strukturze przyrządu. Niemniej defekty te /np. dyslokacje/ jednocześnie wprowadzają szeregi zlokalizowanych poziomów energetycznych wskutek rozerwania wiązań międzyatomowych, przez co także wpływają i na mechanizm transportu oraz rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku. Poziomy energetyczne, wprowadzane przez defekty jedno-, dwu- i trójwymiarowe, są zazwyczaj analizowane jedynie teoretycznie. Ze względu na stosunkowo nieznaną gęstość tych defektów oraz trudną analizę wyników /związaną ze złożonością modeli wielowymiarowych defektów/ istnieje niewiele prac eksperymentalnych poświęconych temu zagadnieniu.

Inaczej sprawa przedstawia się w przypadku defektów zerowymiarowych, przy których zaburzenie struktury półprzewodnika jest zlokalizowane w mikroobszarze rzędu stałej sieci. Ich maksymalna gęstość może przekroczyć 10^{20} cm^{-3} , a są one zazwyczaj rozłożone równomiernie. Z tych właśnie względów model centrum defektowego stosuje się najczęściej w odniesieniu do defektów punktowych.

Dla centrów defektowych, wprowadzających głębokie poziomy w przerwie energetyczną półprzewodnika, defektami tymi będą pewne domieszki lub zanieczyszczenia, takie jak Au lub Cu, kompleksy domieszkowe bądź kompleksy domieszka - wakans, w których domieszka znajdować się będzie najczęściej w położeniach międzywęzłowych. Należy dodać, że defekty wielowymiarowe stanowią często skupisko defektów punktowych, będąc

jednocześnie ich źródłem bądź miejscem anihilacji.

Rzeczony rozwój badań właściwości elektronowych defektów punktowych poprzez pomiary parametrów centrów defektowych oraz ich ewentualne dalsze rozszerzenia na wszystkie kategorie defektów związany jest między innymi z ograniczeniami, na jakie napotyka się przy prowadzeniu prac nad wpływem defektów strukturalnych na parametry przyrządów półprzewodnikowych. Okazało się, że przypisywanie zmian gęstości defektów strukturalnych, określonych poprzez badania metalograficzne czy rentgenowskie, zmian w charakterystykach przyrządów /np. zmian prądu i napięcia wstecznego złącz p - n, współczynnika wzmocnienia tranzystorów czy wydajności kwantowej przyrządów świecących/ przedstawia zagadnienie w zbyt wielkim uproszczeniu. Defekty strukturalne są powiązane wzajemnie, a identyfikowane tak samo, na przykład w badaniach metalograficznych, mogą mieć całkiem inne właściwości elektronowe.

Metody badania centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych można podzielić na kilka zasadniczych grup, obejmujących:

- metody polegające na badaniu zjawisk optycznych - luminescencji i absorpcji,
- metody polegające na badaniu przewodnictwa i efektu Halla w funkcji temperatury,
- metody polegające na badaniu fotoprzewodnictwa oraz zjawiska fotomagnetoelektrycznego /foto-Halla/ w funkcji długości fali i temperatury,
- metody polegające na badaniu optycznego "gaszenia" fotoprzewodnictwa,
- metody polegające na badaniu przewodnictwa termicznie stymulowanego,
- metody polegające na badaniu parametrów złącz p - n i barier Schottky'ego.

Metody polegające na badaniu widma luminescencji /np. fotoluminescencji czy katodoluminescencji/ są szczególnie przydatne do określania parametrów płytkich domieszek. Zakres informacji o centrach defektowych uzyskiwany przy ich stosowaniu jest jednak ograniczony, gdyż bezpośrednio możliwe jest wyłącznie określanie parametrów poziomów energetycznych związanych z centrami rekombinacji promienistej. Ponadto metody te nie umożliwiają bezpośredniego określenia koncentracji tych centrów.

Metody polegające na pomiarach widma absorpcyjnego również nie umożliwiają bezpośredniego określenia koncentracji centrów defektowych. Poza tym są one mniej czułe od metod luminescencyjnych, gdyż wpływ głębokich poziomów na kształt widma absorpcyjnego może być zakłócony absorpcją promieniowania na swobodnych nośnikach.

Metody polegające na badaniu przewodnictwa i efektu Halla oraz fotoprzewodnictwa i zjawiska fotomagnetoelektrycznego są dostatecznie czułe w przypadku, gdy w badanym materiale koncentracja określonych centrów mających głębokie poziomy energetyczne jest większa od koncentracji pozostałych centrów aktywnych elektrycznie. Najczęściej metody te są stosowane do badania materiałów przekompensowanych, do których celowo zostały wprowadzone domieszki mające głębokie poziomy energetyczne.

Metody polegające na badaniu optycznego "gaszenia" fotoprzewodnictwa oraz na badaniu przewodnictwa termicznie stymulowanego stosowane są wyłącznie w przypadku materiałów wysokooporowych.

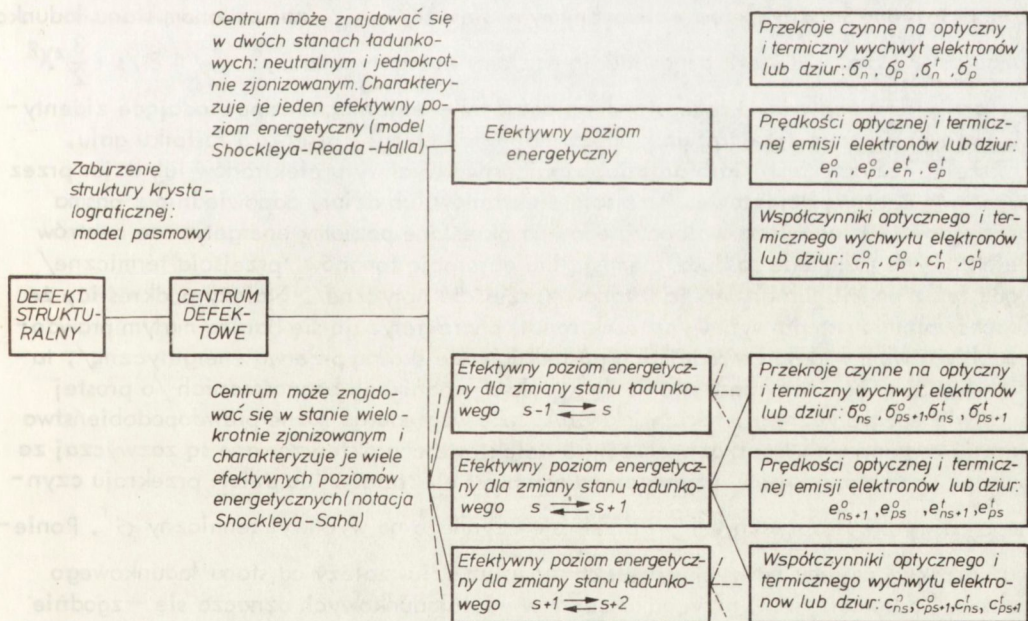
Metody badania centrów defektowych za pomocą pomiarów parametrów złącz p - n i barier Schottky'ego są metodami uniwersalnymi, umożliwiającymi określenie parametrów głębokich poziomów, związanych zarówno z centrami rekombinacji promienistej, jak również z centrami rekombinacji niepromienistej. Należy podkreślić, że metody te mogą być wykorzystane do badań centrów defektowych w materiałach niskooporowych, w których koncentracja centrów mających głębokie poziomy energetyczne jest o kilka rzędów wielkości mniejsza od koncentracji płytkich domieszek. Metody wykorzystujące

złącza p - n lub bariery Schottky'ego umożliwiają badanie centrów defektowych zarówno w materiale wyjściowym, jak również w gotowych przyrządach. Techniki te otwierają szerokie możliwości badań przy wykorzystaniu modeli uproszczonych przyrządów, pozwalając na analizę niedoskonałości wprowadzonych zarówno w czasie wytwarzania materiału, jak i w czasie technologicznego cyklu wytwarzania przyrządu.

Określenie właściwości centrów defektowych poprzez pomiary parametrów złączy p - n i barier Schottky'ego umożliwia analizę ich wpływu na procesy generacji-rekombinacji w różnych warunkach transportu i wstrzykiwania nośników, a zatem - analizę wpływu defektów strukturalnych na parametry przyrządów. Z drugiej strony, uzyskując dane o parametrach poziomów energetycznych centrów defektowych, można na ich podstawie identyfikować defekty strukturalne odpowiedzialne za określone parametry materiału czy przyrządu.

1. CENTRA DEFETOWE. POJĘCIA PODSTAWOWE

Analiza właściwości elektronowych defektów strukturalnych za pomocą modelu centrum defektowego wymaga posługiwania się wieloma pojęciami, takimi jak: poziom energetyczny, przekrój czynny, prędkości emisji lub współczynniki wychwytu nośników ładunku /rys.1/. Analiza ta będzie różna w zależności od liczby stanów ładunkowych, jakie może przyjmować centrum defektowe.



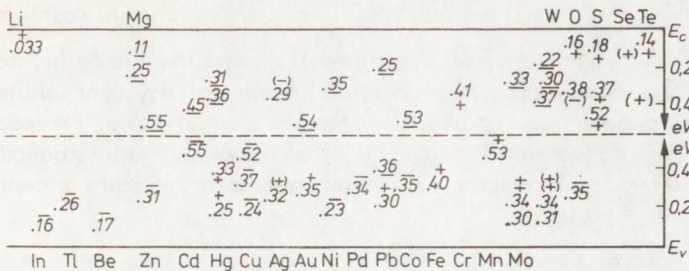
Rys.1. Opis właściwości elektronowych defektu strukturalnego za pomocą modelu centrum defektowego

Centra przyjmujące dwa stany ładunkowe - neutralny $/s = 0/$ i jednokrotnie zjonizowany $/s = 1/$ mają jeden efektywny poziom energetyczny E_T . Centra, których poziomy energetyczne położone są powyżej środka przerwy zabronionej, mają zasadniczo charakter donorowy, zaś centra, których poziomy energetyczne położone są poniżej środka przerwy zabronionej, są w większości przypadków centrami akceptorowymi. Centrum defektowe, przyjmujące wyłącznie dwa stany ładunkowe i charakteryzowane jednym efektywnym poziomem energetycznym, nazywane jest w literaturze centrum Shockley'a - Reada - Halla /w skrócie centrum SRH/. Szczegółowy jego opis przedstawiony jest w [2].

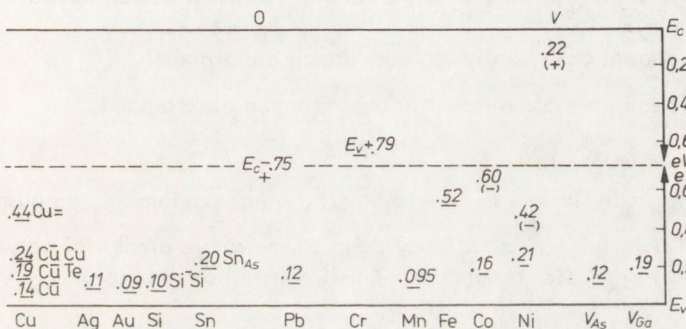
Centra wieloładunkowe, które mogą być wielokrotnie zjonizowane i przyjmować więcej niż dwa stany ładunkowe, wychwytyją z pasma przewodnictwa lub z pasma walencyjnego /bądź emitują do odpowiedniego pasma/ więcej niż jeden elektron. Mają więc one wiele efektywnych poziomów energetycznych. Parametr s , określający stan ładunkowy centrum defektowego, przyjmuje w tym przypadku wartości z przedziału $r \leq s \leq t$, gdzie r jest liczbą wszystkich elektronów, które mogą być uwolnione, zaś t oznacza liczbę wszystkich elektronów, które mogą być wychwycone przez centrum defektowe, będące początkowo w stanie neutralnym. Liczba efektywnych poziomów energetycznych charakteryzujących centrum wieloładunkowe wynosi $r + t$. Należy dodać, że w przypadku centrum wieloładunkowego efektywny poziom energetyczny nie jest związany z pojedynczym stanem ładunkowym s , lecz przyporządkowany określonym zmianom stanu ładunkowego centrum, zachodzącym w wyniku emisji lub wychwytu elektronu poprzez ten poziom. Tak więc na przykład zmianom stanu ładunkowego centrum od s do $s + 1$ oraz od $s + 1$ do s odpowiada jeden poziom energetyczny, który zgodnie z notacją Shockley'a - Saha [3] jest oznaczony symbolem $E /s + \frac{1}{2}/$, zaś zmianom stanu ładunkowego $s - 1 \rightleftharpoons s$ oraz $s + 1 \rightleftharpoons s + 2$ odpowiadają poziomy energetyczne $E /s - \frac{1}{2}/$ i $E /s + \frac{3}{2}/$.

Na rys. 2-4 poglądowo przedstawiono poziomy energetyczne odpowiadające zidentyfikowanym centrům defektowym - odpowiednio w krzemie, arsenku i fosforu galu.

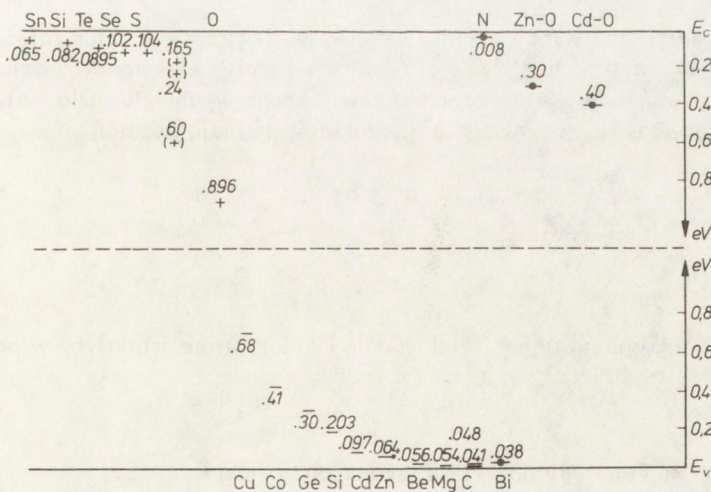
Przekrój czynny jest miarą prawdopodobieństwa wychwytu elektronów lub dziur przez określone centrum defektowe. Przejścia elektronów lub dziur, odpowiednio z pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego, na określone poziomy energetyczne centrów defektowych związane są bądź z emisją lub absorpcją fononów /przejścia termiczne/ bądź też z emisją lub absorpcją fotonów /przejścia optyczne/. Należy podkreślić, że procesy promienistego wychwytu elektronów charakteryzują się bardzo małym prawdopodobieństwem w półprzewodnikach pośrednich /ze skośną przerwą energetyczną/, takich jak Si i Ge, natomiast istotne są w półprzewodnikach bezpośrednich /o prostej przerwie energetycznej/, takich jak GaAs. Ze względu na różne prawdopodobieństwa przejść termicznych i optycznych centra defektowe charakteryzowane są zazwyczaj za pomocą dwóch przekrojów czynnych na wychwyt elektronów lub dziur: przekroju czynnego na wychwyt optyczny σ_{\downarrow}^0 i przekroju czynnego na wychwyt termiczny σ_{\downarrow}^1 . Ponieważ przekrój czynny na wychwyt elektronów lub dziur zależy od stanu ładunkowego centrum, parametr ten w przypadku centrów wieloładunkowych oznacza się - zgodnie z notacją Shockley'a - Saha - dodatkowym indeksem określającym ich początkowy stan ładunkowy. Tak więc oznaczenia σ_{ns}^0 , σ_{ns}^1 przedstawiają przekroje czynne na wychwyt elektronów przez centra znajdujące się w s -owym stanie ładunkowym i przechodzące w wyniku ich wychwytu do stanu $s + 1$.



Rys.2. Głębokie poziomy energetyczne w krzemie [1]. Symbole "+" i "-" oznaczają odpowiednio poziomy donatorowe i akceptorowe. Nawiasami zaznaczono poziomy, odnośnie których brak jest pełnych danych



Rys.3. Głębokie poziomy energetyczne w arsenku galu [1]. Symbole "+" i "-" oznaczają odpowiednio poziomy donatorowe i akceptorowe. Nawiasami zaznaczono poziomy, odnośnie których brak jest pełnych danych



Rys.4. Głębokie poziomy energetyczne w fosforu galu [1]. Symbole "-", "+", i "0" oznaczają odpowiednio poziomy akceptorowe, donatorowe i izoelektronowe. Nawiasami zaznaczono poziomy, odnośnie których brak jest pełnych danych

Prędkości emisji $/e_n, e_p/$ i współczynniki $/c_n, c_p/$ wychwytu nośników ładunku są parametrami określającymi zmiany koncentracji elektronów lub dziur, zachodzące w jednostce czasu w pasmie przewodnictwa lub pasmie walencyjnym wskutek przejść termicznych i optycznych poprzez określony poziom energetyczny. Przypadające na jednostkę czasu zmiany koncentracji swobodnych elektronów lub dziur zachodzące wskutek przejść nośników ładunku poprzez poziom energetyczny związany z centrami SRH można przedstawić [4] w postaci:

$$-\left(\frac{dn}{dt}\right)_T = c_n n p_T - e_n n_T \quad /1/$$

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_T = c_p p n_T - e_p p_T \quad /2/$$

gdzie: n, p - koncentracje elektronów i dziur w pasmie przewodnictwa i pasmie walencyjnym,

n_T - koncentracja centrów obsadzonych elektronami,

p_T - koncentracja centrów nie obsadzonych elektronami,

$e_n = e_n^o + e_n^t$ - prędkości emisji elektronów i dziur z poziomu E_T do pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego równe sumie prędkości optycznej emisji

$e_p = e_p^o + e_p^t$ i prędkości termicznej emisji elektronów lub dziur,

$c_n = c_n^o + c_n^t$ - współczynniki wychwytu elektronów i dziur przez poziom E_T równe

$c_p = c_p^o + c_p^t$ sumie współczynników promienistego (c_n^o, c_p^o) i termicznego (c_n^t, c_p^t) wychwytu elektronów lub dziur.

Prędkości emisji oraz współczynniki wychwytu elektronów i dziur zależą od odpowiednich przekrojów czynnych. Prędkości termicznej emisji elektronów i dziur można wyrazić poprzez odpowiednie współczynniki termicznego wychwytu. Dla małych odchyień od stanu równowagi termodynamicznej wyrażenia te mają postać:

$$e_n^t = c_n^t n_1 \quad /3/$$

$$e_p^t = c_p^t p_1 \quad /4/$$

gdzie n_1 i p_1 są koncentracjami elektronów i dziur, które istniałyby w półprzewodniku,

w którym poziom Fermiego pokrywałby się z poziomem E_T .

Korzystając z definicji koncentracji n_1 i p_1 oraz wyrażając współczynniki termicznego wychwytu nośników ładunku poprzez odpowiednie przekroje czynne, prędkości termicznej emisji elektronów i dziur można przedstawić w postaci [17, 30] :

$$e_n^t = \sigma_n^t v_n N_c \exp \left[- \left(E_c - E_T \right) / kT \right] \quad /5/$$

$$e_p^t = \sigma_p^t v_p N_v \exp \left[- \left(E_T - E_v \right) / kT \right] \quad /6/$$

gdzie: v_n i v_p - prędkości termiczne elektronów i dziur,

N_c i N_v - efektywne gęstości stanów odpowiednio w pasmie przewodnictwa i w pasmie walencyjnym.

Prędkości termiczne nośników zależą od temperatury proporcjonalnie do $T^{1/2}$, zaś efektywne gęstości stanów są proporcjonalne do $T^{3/2}$. Przyjmując, że przekrój czynny jest niezależny od temperatury, oraz uwzględniając obecność silnego pola elektrycznego w złączach p - n, równania /5/ i /6/ mogą być przedstawione w postaci [8, 40]:

$$e_n^t = B_n T^2 \left(\exp - \Delta E_n / kT \right) \quad /7/$$

$$e_p^t = B_p T^2 \left(\exp - \Delta E_p / kT \right) \quad /8/$$

gdzie B_n i B_p - współczynniki zależne od odpowiednich przekrojów czynnych

σ_n^t i σ_p^t .

Często stosowany jest podział centrów defektowych na centra pułapkowania, centra rekombinacji lub centra generacji. Pomimo że centrum, któremu odpowiada poziom energetyczny leżący bliżej krawędzi pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego, z dużym prawdopodobieństwem będzie centrum pułapkowym /w przeciwieństwie do centrów, którym odpowiadają poziomy energetyczne położone w pobliżu środka przerwy zabronionej i które będą raczej centrami generacji lub rekombinacji/, kryteria wyżej wymienionego podziału określone są nie przez położenie poziomu energetycznego, lecz przez prędkości emisji i wychwytu nośników ładunku oraz warunki zewnętrzne, w których znajduje się próbka. Centrum defektowe będące w określonych warunkach /na przykład w ustalonej temperaturze lub przy określonej intensywności oświetlenia próbki/ centrum rekombinacji, w innych warunkach może być centrum pułapkowym.

2. CHARAKTERYSTYKI ZŁĄCZ P-N W PRZYPADKU OBECNOŚCI CENTRÓW DEFEKTOWYCH WPROWADZAJĄCYCH GŁĘBOKIE POZIOMY W PRZERWĘ ENERGETYCZNĄ

W przypadku idealnego złącza p-n, równania opisujące charakterystykę pojemnościowo-napięciową C/V/ oraz prądowo-napięciową I/V/ zostały wyprowadzone przy założeniu obecności w obszarach typu n i typu p wyłącznie domieszek mających płytkie poziomy energetyczne, a więc całkowicie zjonizowanych. Gdy w złączach p-n oprócz płytkich domieszek znajdują się centra defektowe wprowadzające głębokie poziomy energetyczne, ich stan ładunkowy - ze względu na niepełną jonizację - może ulegać zmianie pod wpływem czynników zewnętrznych - oświetlenia, temperatury, napięcia polaryzacji. Zmiany stanu ładunkowego tych centrów są przyczyną odpowiednich zmian pojemności i prądu płynącego przez złącze p-n przy ustalonym napięciu wstecznym.

Szybkość zmiany koncentracji elektronów wychwyconych przez centrum defektowe mające efektywny poziom E_T położony głęboko w przerwie zabronionej jest określona równaniem Shockley'a-Reada-Halla [2, 79] :

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = N_T \left[c_n n (1 - f_T) + e_p (1 - f_T) - e_n f_T - c_p p f_T \right] \quad /9/$$

gdzie: N_T - koncentracja głębokich centrów defektowych,

f_T - funkcja określająca prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu E_T ,

$$n_T = f_T \cdot N_T$$

W warunkach równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu E_T określone jest funkcją Fermiego-Diraca:

$$(f_T)_e = \frac{1}{1 + \gamma_e \cdot (E_T - E_F) / kT} \quad /10/$$

gdzie: E_F - poziom Fermiego,

γ - współczynnik zależny od stopnia zdegenerowania danego poziomu.

W stanie ustalonym, lecz w warunkach braku równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo obsadzenia głębokiego poziomu E_T można obliczyć z równania /9/ i wyrazić w postaci:

$$(f_T)_{ne} = \frac{c_n n + e_p}{c_n n + c_p p + e_p + e_n} \quad /11/$$

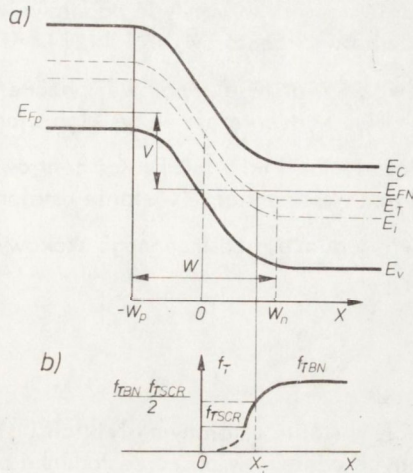
Dla spolaryzowanego wstecznie złącza p-n statystyka Fermiego-Diraca określa prawdopodobieństwo obsadzenia głębokich poziomów, znajdujących się w neutralnych obszarach typu n i typu p. W obszarze ładunku przestrzennego prawdopodobieństwo obsadzenia głębokich poziomów centrów defektowych określone jest równaniem /11/. Uwzględniając fakt, że w warstwie ładunku przestrzennego spolaryzowanego wstecznie złącza p-n koncentracja swobodnych nośników jest bardzo mała, równanie /11/ można przedstawić w postaci:

$$f_{T \text{ SCR}} = \frac{e_p}{e_p + e_n} \quad /12/$$

Tak więc prawdopodobieństwo obsadzenia głębokich poziomów centrów defektowych znajdujących się w warstwie ładunku przestrzennego w pewnej odległości od jej granic zależy wyłącznie od prędkości emisji elektronów i dziur.

Na rys.5 przedstawiono model pasmowy złącza p-n [81] /w którym obecne są centra defektowe, reprezentowane przez pojedynczy głęboki poziom akceptorowy/ oraz zilustrowano przebieg funkcji określającej prawdopodobieństwo obsadzenia tego poziomu w zależności od odległości mierzonej od złącza metalurgicznego.

W modelu przedstawionym na rys. 5 wartości funkcji f_T zmieniają się w sposób ciągły.



Rys. 5. Złącze p-n zawierające głębokie centra defektowe:

- a/ model pasmowy spolaryzowanego wstecznie złącza p-n, z głębokim poziomem akceptorowym; W_n i W_p oznaczają głębokość wnikania obszaru ładunku przestrzennego odpowiednio w materiał typu n i typu p;
- b/ przebieg zależności prawdopodobieństwa obsadzenia poziomu E_T w funkcji odległości mierzonej od metalurgicznego złącza; X_T jest punktem, w którym prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu E_T określone jest średnią arytmetyczną wartości funkcji Fermiego-Diraca oraz funkcji f_{TSCR}

- od wartości określonych równaniem Fermiego-Diraca dla obszarów neutralnych do wartości określonych równaniem [12] dla obszarów położonych głęboko w warstwie zaoparowej. Z dobrym przybliżeniem można jednak przyjąć, że zmiana ta następuje skokowo w punkcie X_T , który odpowiada przecięciu się odpowiedniego poziomu quasi-Fermiego /w przypadku przedstawionym na rys. 5 poziomu quasi-Fermiego dla elektronów/ z danym poziomem E_T [4, 8]. Należy dodać, że w punkcie przecięcia poziomu quasi-Fermiego z poziomem E_T następuje również zmiana stanu ładunkowego centrów.

2.1. Stan ustalony w skokowym złączu p-n

Korzystając z dodatkowego uproszczenia, że punkt przecięcia poziomu quasi-Fermiego z poziomem E_T leży bardzo blisko granicy warstwy ładunku przestrzennego /przybliżenie słuszne w przypadku dużych napięć wstecznych [4] oraz zakładając skokowy roz-

kład płytkich domieszek, można przyjąć, że w stanie ustalonym koncentracja zjonizowanych głębokich centrów defektowych w warstwie zaporowej wyraża się iloczynem $N_T \cdot f_T SCR$ w przypadku centrów akceptorowych i $N_T(1 - f_T) SCR$ w przypadku centrów donorowych. Ponieważ w warstwie zaporowej obecne są jednocześnie płytkie domieszki, przy czym $N_D > N_T$, koncentracja wszystkich zjonizowanych centrów zależy zarówno od rodzaju złącza, jak i od właściwości centrów tworzących głębokie poziomy. Wyrażenia określające koncentrację w stanie ustalonym wszystkich zjonizowanych centrów w warstwie ładunku przestrzennego skokowych złącz $p^+ - n$ i $n^+ - p$ przedstawiono w tab.1.

Tabela 1

Koncentracje w stanie ustalonym płytkich i głębokich zjonizowanych centrów w obszarze ładunku przestrzennego skokowych złącz $p^+ - n$ i $n^+ - p$ [4]

Typ złącza	Centra defektowe wprowadzające głęboki poziom donorowy	Centra defektowe wprowadzające głęboki poziom akceptorowy
$p^+ - n$	$N_I / \infty = N_D + N_T \frac{e_n}{e_n + e_p}$	$N_I / \infty = N_D - N_T \frac{e_p}{e_n + e_p}$
$n^+ - p$	$N_I / \infty = N_A - N_T \frac{e_n}{e_n + e_p}$	$N_I / \infty = N_A + N_T \frac{e_p}{e_n + e_p}$

Uwzględniając fakt, że gęstość ładunku przestrzennego $\rho = q \cdot N_I$, pojemność skokowego złącza $p^+ - n$ lub $n^+ - p$ w zakresie dużych częstotliwości $\omega \tau \gg 1$, gdzie τ jest czasem zmiany stanu ładunkowego głębokich poziomów/ można przedstawić w postaci [4, 33]:

$$C = \left[\frac{q \varepsilon_a A^2 N_I}{2 (V_D + V_R)} \right]^{1/2} \quad /13/$$

gdzie N_I jest koncentracją wszystkich zjonizowanych centrów, określoną dla stanu ustalonego równaniami przedstawionymi w tab.1.

Prąd płynący w stanie ustalonym przez spolaryzowane wstecznie złącze $p^+ - n$ lub $n^+ - p$ jest prądem generacji nośników ładunku /prąd ciemny/ i może być wyrażony równaniem [4, 8]:

$$I / \infty = q W / \infty A N_T \left[\frac{e_n^t e_p^t}{e_n^t + e_p^t} \right] \quad /14/$$

gdzie W/∞ - szerokość warstwy ładunku przestrzennego w stanie ustalonym, którą można, korzystając z zależności /13/, przedstawić w postaci:

$$W/\infty = \left[\frac{2 \epsilon_a V_D + V_R}{q N_I/\infty} \right]^{\frac{1}{2}} \quad /15/$$

2.2. Stan nieustalony w skokowym złączu p-n

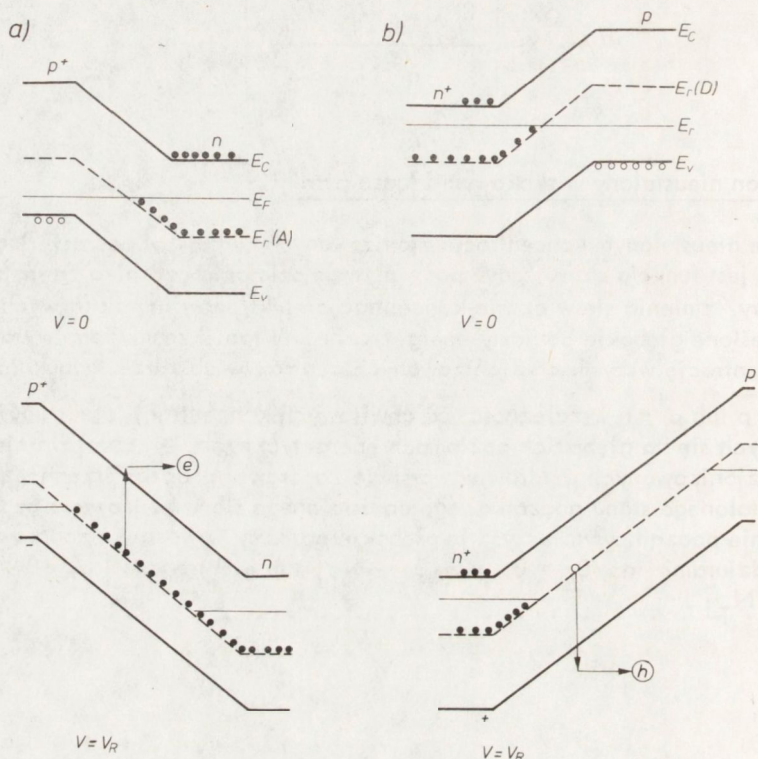
W stanie nieustalonym koncentracja zjonizowanych centrów w obszarze ładunku przestrzennego jest funkcją czasu, gdyż pod wpływem działania czynnika zewnętrznego /np. temperatury/ zmienia się w czasie koncentracja elektronów lub dziur wychwyconych po- przez określone głębokie poziomy energetyczne. W tab.2 zestawiono wyrażenia określa- jące koncentrację wszystkich zjonizowanych centrów w obszarze ładunku przestrzennego złącz $n^+ - p$ lub $p^+ - n$ w zależności od chwilowych koncentracji elektronów lub dziur znajdujących się na głębokich poziomach energetycznych 4. Najsilniejsze zmiany kon- centracji zjonizowanych centrów w warstwie zaporowej podczas przechodzenia złącza p-n od ustalonego stanu początkowego do ustalonego stanu końcowego będą wówczas, gdy w stanie początkowym wszystkie głębokie poziomy w warstwie zaporowej będą za- pełnione dziurami [$n_T/0 = 0$, $p_T/0 = N_T$] lub elektronami [$p_T/0 = 0$, $n_T/0 = N_T$].

Tabela 2

Koncentracja zjonizowanych centrów w warstwie zaporowej złącz $p^+ - n$ i $n^+ - p$ w stanie nieustalonym, w zależności od chwilowych koncentracji elektronów lub dziur na głębokich poziomach ener- getycznych centrów defektowych [4]

Typ złącza	Centra mające głęboki poziom donorowy	Centra mające głęboki poziom akceptorowy
$p^+ - n$	$N_I/t = N_D + p_T/t$	$N_I/t = N_D - n_T/t$
$n^+ - p$	$N_I/t = N_A - p_T/t$	$N_I/t = N_A + n_T/t$

2.3. Zapełnianie nośnikami ładunku centrów defektowych



Rys.6. Mechanizm zapełniania centrów defektowych większościami nośnikami ładunku poprzez zmianę napięcia polaryzacji:

- model pasmowy złącza $p^+ - n$, zawierającego centra defektowe wprowadzające głęboki poziom akceptorowy;
- model pasmowy złącza $n^+ - p$, zawierającego centra defektowe wprowadzające głęboki poziom donorowy

Na rys.6, wykorzystując modele pasmowe złącza $p^+ - n$ zawierającego centra defektowe wprowadzające głęboki poziom akceptorowy oraz złącza $n^+ - p$ zawierającego centra defektowe wprowadzające głęboki poziom donorowy, przedstawiono mechanizm zapełniania centrów defektowych większościami nośnikami ładunku zmiany napięcia polaryzacji.

Przy braku polaryzacji ($V = 0$) szerokość warstwy zaporowej jest niewielka. Głębokie poziomy istniejące w neutralnych obszarach typu n /złącze $p^+ - n$ / lub typu p /złącze $n^+ - p$ / znajdują się odpowiednio poniżej lub powyżej poziomu Fermiego i zgodnie ze statystyką Fermiego - Diraca są całkowicie zapełnione elektronami lub dziurami. Po spolaryzowaniu złącza napięciem wstecznym $V = V_R$, tak aby warstwa zaporowa dostatecznie głęboko wniknęła w materiał typu n /rys. 6a/ lub w materiał typu p /rys. 6b/,

uprzednio zapełnione głębokie poziomy znajdują się w warstwie ładunku przestrzennego. Jeśli zmiana napięcia polaryzującego złącza nastąpi w dostatecznie niskiej temperaturze, w której prędkości emisji termicznej elektronów i dziur są bardzo małe, w obszarze ładunku przestrzennego ustali się stan, w którym prawie wszystkie głębokie poziomy pozostaną zapełnione elektronami lub dziurami, a przejścia elektronów do pasma przewodnictwa lub dziur do pasma walencyjnego można zaniedbać.

2.4. Uwalnianie nośników ładunku z centrów defektowych poprzez stymulację termiczną lub optyczną

W stanie nieustalonym, wskutek oddziaływania termicznego lub optycznego na nośniki ładunku "zamrożone" na określonych głębokich poziomach centrów defektowych, prawdopodobieństwo obsadzenia tych poziomów jest funkcją czasu. Tak więc funkcje określające przebiegi czasowe koncentracji elektronów $n_T/t/ = N_T f_T/t/$ lub dziur $p_T/t/ = N_T [1 - f_T/t/]$ mogą być wyznaczone po określeniu funkcji $f_T/t/$ z równania:

$$\frac{d f_T}{dt} = - (e_p + e_n) f_T + e_p \quad /16/$$

W przypadku stymulacji termicznej, polegającej na uwalnianiu nośników ładunku poprzez ogrzewanie złącza bez oświetlenia od odpowiednio niskiej temperatury T_0 ze stałą prędkością wzrostu temperatury $\beta_t - T = \beta_t t -$, funkcję $f_T/t/$, wyznaczoną z równania /16/, można przedstawić w postaci zależnej od temperatury [8, 16] :

$$f_T/T/ = \exp \left[- \int_{T_0}^T (e_n^t + e_p^t) \frac{dT'}{\beta_t} \right] \cdot \left\{ f_T/T_0/ + \int_{T_0}^T e_p^t \cdot \right. \\ \left. \cdot \exp \left[\int_{T_0}^{T'} (e_n^t + e_p^t) \frac{dT''}{\beta_t} \right] \frac{dT'}{\beta_t} \right\} \quad /17/$$

gdzie $f_T/T_0/$ - prawdopodobieństwo obsadzenia głębokich poziomów w temperaturze T_0 . Zakładając, że w temperaturze T_0 wszystkie poziomy są zapełnione elektronami, można przyjąć $f_T/T_0/ = 1$

W przypadku stymulacji optycznej, kiedy złącze p-n w dostatecznie niskiej temperaturze T_0 oświetlane jest światłem monochromatycznym, przy czym długość fali zmienia się od wartości λ_0 w kierunku fal krótszych ze stałą prędkością $d\lambda/dt < 0$, funkcja $f_T/\lambda/$, określająca prawdopodobieństwo obsadzenia głębokich poziomów w zależność

ci od długości fali, ma postać analogiczną do postaci funkcji f_T/T , przedstawionej w równaniu /17/, lecz zmienne T , β_t , e_n^+ , e_p^+ zastąpione są odpowiednio zmiennymi λ , β_l , e_n^o , e_p^o mającymi inny sens fizyczny. Biorąc pod uwagę fakt, że w obszarze ładunku przestrzennego znajdują się centra mające w przerwie zabronionej różne efektywne poziomy energetyczne, można przyjąć, że równanie /17/ wyraża prawdopodobieństwo obsadzenia i -tego poziomu energetycznego E_{Ti} w warunkach stymulacji termicznej lub optycznej. Wyrażenie określające pojemność warstwy zaporowej złącza $p-n$ w zakresie dużych częstotliwości w stanie nieustalonym, wywołanym stymulacją termiczną lub optyczną, można przedstawić [16] w postaci:

$$C/T = C_o \exp \left\{ \sum_i \frac{N_{Ti}}{2N_D} \left(\frac{X_{Ti}}{W} \right)^2 \left[1 - f_{Ti}/T \right] \right\} \quad /18/$$

gdzie: C_o - pojemność złącza w stanie początkowym, w warunkach gdy głębokie poziomy wypełnione są elektronami,
 W - szerokość warstwy ładunku przestrzennego,
 X_{Ti} - odległość od metalurgicznego złącza do punktu przecięcia poziomu quasi-Fermiego z i -tym poziomem energetycznym.

Gęstość prądu w stanie nieustalonym w warunkach stymulacji termicznej /optycznej/ wyraża [16] równanie:

$$J/T = \frac{q}{2} \sum_i N_{Ti} X_{Ti} \left\{ e_{ni} f_{Ti}/T + e_{pi} \left[1 - f_{Ti}/T \right] \right\} \quad /19/$$

gdzie e_{ni} i e_{pi} - odpowiednio prędkości emisji elektronów i dziur z i -tego poziomu energetycznego.

Powyższa analiza wpływu głębokich poziomów centrów defektowych na pojemność i prąd płynący przez spolaryzowane wstecznie złącza $p-n$ została przeprowadzona dla skokowych złącz $p-n$ i $n-p$. W przypadku spolaryzowanych wstecznie barier Schottky'ego, w których warstwa ładunku przestrzennego wnika także tylko do materiału półprzewodnikowego /bazy/ wpływ głębokich poziomów na pojemność i gęstość prądu będzie analogiczny jak w przypadku skokowych złącz $p-n$ lub $n-p$ i może być odpowiednio wyrażony równaniami /13/, /14/ dla stanu ustalonego oraz równaniami /18/, /19/ dla stanu nieustalonego.

W przypadku liniowych złącz $p-n$ w analizie wpływu głębokich poziomów centrów defektowych charakterystyki C/V i I/V należy uwzględnić wnikanie warstwy zaporowej zarówno w materiał typu n jak i typu p oraz istniejący rozkład płytkich domieszek w obszarze ładunku przestrzennego. Analityczne wyrażenie opisujące w stanie ustalonym charakterystykę C/V , otrzymane w wyniku rozwiązania równania Poissona przy uwzględnieniu wpływu głębokich poziomów na gęstość ładunku przestrzennego, ma postać uwikłaną i może być przedstawione następująco [28]:

$$C^3 V_1 = \frac{q a \epsilon_a^2 A^3}{12} - \frac{q \epsilon_a A^2 V_2 N_T}{2} \cdot \frac{C (V_1 - V_2)}{V_1^2} \quad /20/$$

gdzie: a - gradient płytkich domieszek,

$V_1 = V_D - V = 0,125 \text{ V}$, przy czym V jest napięciem polaryzacji, a V_D napięciem dyfuzyjnym,

$$V_2 = \frac{E_T - E_F}{q} n_{p} \quad \text{- przy czym } E_F n_{p} \text{ jest odpowiednio poziomem gusi-}$$

-Fermiego dla elektronów lub dziur.

Natężenie prądu płynącego w stanie ustalonym przez spolaryzowane wstecznie złącze p-n można wyrazić równaniem analogicznym dla przypadku złącz skokowych:

$$I = q W A N_T \left[e_n^t e_p^t / (e_n^t + e_p^t) \right] \quad /21/$$

gdzie: $W = \frac{\epsilon_a A}{C}$ - szerokość warstwy ładunku przestrzennego,

C - pojemność złącza wyrażona równaniem /20/.

Postać matematyczna równań /20/, /21/, opisujących charakterystyki C/V i I/V liniowych złącz p-n w stanie ustalonym z uwzględnieniem wpływu głębokich poziomów, jest o wiele bardziej złożona niż w przypadku złącz skokowych. Należy dodać, że analiza wpływu głębokich poziomów na charakterystyki C/V i I/V liniowych złącz p-n w stanie nieustalonym jest znacznie trudniejsza niż w przypadku złącz skokowych i nie została dotychczas przeprowadzona. Tak więc podawane w literaturze wyrażenia [4, 34] umożliwiające określenie parametrów głębokich poziomów na podstawie danych eksperymentalnych, będące wynikiem stymulowanego prądu lub stymulowanej pojemności, dotyczą skokowych złącz p-n lub barier Schottky'ego.

3. METODY BADANIA CENTRÓW DEFECTOWYCH ZA POMOCĄ STYMULACJI TERMICZNEJ I OPTYCZNEJ PRĄDÓW LUB POJEMNOŚCI ZŁĄCZ P-N I BARIER SCHOTTKY'EGO

Zasadniczymi metodami badania parametrów centrów defektowych, należącymi do grupy metod wykorzystujących złącza p-n lub bariery Schottky'ego, są: metoda stymulowanego prądu oraz metody stymulowanej pojemności.

3.1. Metoda prądu stymulowanego /TSC/

Jak opisano poprzednio, prąd stymulowany jest prądem płynącym w stanie nieustalonym przez złącze p-n wskutek emisji nośników ładunku z głębokich poziomów energetycznych pod wpływem czynnika zewnętrznego - temperatury lub oświetlenia. Prąd ten jest sumą prądu unoszenia elektronów lub dziur, uwolnionych w obszarze ładunku przestrzennego, oraz prądu przesunięcia, spowodowanego zmianą w czasie stanu ładunkowego centrów defektowych. Najczęściej do badania parametrów centrów defektowych przez pomiary prądu stymulowanego stosuje się stymulację termiczną [17, 63]. Metodę określenia parametrów centrów defektowych na podstawie pomiarów termicznych stymulowanego prądu opisano najpełniej w pracach [1, 8]

Przed rozpoczęciem termostymulacji spolaryzowane wstecznie złącze p-n /bariera Schottky'ego/ oziębiane jest do temperatury ciekłego azotu. Następnie, poprzez zmianę napięcia polaryzacji do zera i ponowne przyłożenie znacznego napięcia w kierunku zaporowym, głębokie poziomy centrów defektowych w obszarze ładunku przestrzennego zapełniane są większościami nośnikami ładunku. Po ich zapełnieniu próbka ogrzewana jest do temperatury pokojowej z ustaloną prędkością narastania temperatury. Zakresy temperatur oraz szybkości nagrzewania próbek stosowane najczęściej podczas pomiarów termicznie stymulowanego prądu przedstawiono w tab.3.

Tabela 3

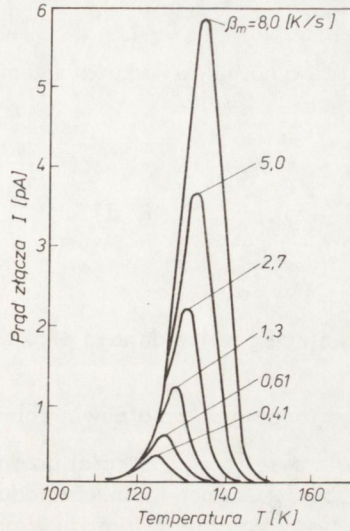
Zestawienie zakresów temperatur oraz zakresów prędkości wzrostu temperatury, wykorzystywanych dla termicznej stymulacji prądu [8, 41, 66]

Materiał	Si	Si	GaP
Zakres temperatur [K]	77 ÷ 300	77 ÷ 300	77 ÷ 400
Zakres szybkości wzrostu temperatury [deg · s ⁻¹]	0,41 ÷ 8	0,3 ÷ 2	0,1 ÷ 0,5

Rozpoczęcie pomiarów w temperaturze ciekłego azotu umożliwia badanie poziomów położonych w odległości większej niż 0,20 eV od krawędzi pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego. Poziomy płytsze niż 0,20 eV mogą być badane wówczas, jeżeli złącze p-n przed rozpoczęciem termostymulacji zostanie umieszczone w temperaturze niższej od 77 K. Górna granica zakresu temperatur określa maksymalną odległość głębokich poziomów od krawędzi pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego, powyżej której nie zostaną one zaobserwowane. Dobór jej zależy od szerokości przerwy zabronionej materiału, w którym zostało wytworzone złącze p-n. Złącza p-n /bariery Schottky'ego/ wytworzone w materiałach o większej przerwie zabronionej nagrzewane są do wyższych temperatur. Należy dodać, że maksymalną temperaturę, do której nagrzewane jest złącze p-n bądź bariera Schottky'ego wytworzone w danym materiale, ograniczają prądy upływności.

Szybkość grzania próbki wpływa na kształt przebiegu prądu termicznie stymulowanego. Typowe przebiegi otrzymane przez M.G.Buehlera [8] przy różnych prędkościach wzrostu temperatury przedstawiono na rys.7. Przy małych prędkościach nagrzewania diody krzywa prądu termicznie stymulowanego ulega rozmyciu. Ograniczenie prędkości grzania od góry spowodowane jest wzrostem błęd pomiaru temperatury złącza p-n wskutek wzrostu różnicy temperatur między temperaturą czujnika a temperaturą złącza.

Parametry centrum defektowego, wprowadzającego w przerwę energetyczną materiału poziom E_T , takie jak energia jonizacji oraz współczynnik emisji nośników ładunku, mogą być określone z zależności temperatury, w której występuje maksimum prądu termicznie



Rys.7. Eksperymentalne krzywe prądu termicznie stymulowanego otrzymane dla krzemowego złącza $n^+ - p$ z domieszką złota w bazie przy różnych prędkościach wzrostu temperatury [8]

stymulowanego, od prędkości grzania złącza p-n. Zależność ta może być [8] przedstawiona w postaci:

$$\ln \left(\frac{T_m^4}{\beta_{tm}} \right) = \left(\frac{E_T - E_V}{k} \right) \frac{1}{T_m} + \ln \left(\frac{E_T - E_V}{k B_p} \right) \quad /22/$$

gdzie: $\beta_{tm} = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{T=T_m}$ - prędkość grzania określona dla temperatury pików T_m ,

B_p - współczynnik emisji dziur,

E_V - energia odpowiadająca wierzchołkowi pasma walencyjnego.

W przypadku emisji elektronów odległość od krawędzi pasma walencyjnego $E_T - E_V$ zastąpiona jest w równaniu /20/ odległością od krawędzi pasma przewodnictwa $E_C - E_T$, a współczynnik B_p - odpowiednim współczynnikiem emisji elektronów B_n . Koncentracja centrów mających określony głęboki poziom energetyczny może być wyznaczona przez pomiary ładunku, określonego liczbą nośników ładunku uwolnionych podczas stymulacji termicznej do pasma przewodnictwa lub pasma walencyjnego. Zależność koncentracji centrów od sumarycznego ładunku Q_T można przedstawić równaniem [66]:

$$N_T = Q_T (N_A - N_D)^{1/2} / A (2q \xi_a)^{1/2} \left[V_D^{1/2} - q^{-1/2} (E_T - E_F)^{1/2} \right] \quad /23/$$

Sumaryczny ładunek, określony liczbą nośników ładunku wyemitowanych z danego poziomu E_T , można wyrazić równaniem:

$$Q_T = \frac{I}{\beta_t} \int_{T_0}^{T_1} I/T \, dT \quad /24/$$

gdzie T_0 i T_1 - temperatury określające granice danego pikę w widmie prądu termicznie stymulowanego.

Tak więc ładunek Q_T jest proporcjonalny do pola powierzchni pod krzywą przebiegu prądu termicznie stymulowanego dla określonej prędkości grzania złącza p-n.

Emisja wychwyconych przez głębokie poziomy nośników ładunku, zachodząca pod wpływem temperatury, powoduje nie tylko przepływ prądu w obwodzie zewnętrznym, ale także zmianę pojemności złącza p-n wskutek zmiany gęstości ładunku przestrzennego.

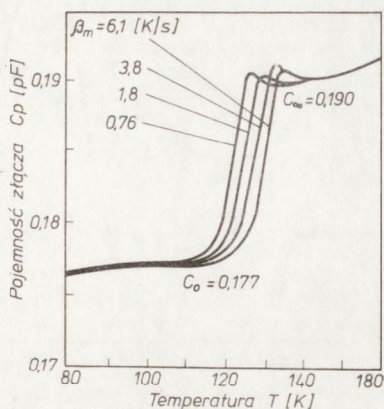
Stymulację optyczną prądu w złączu p-n stosuje się raczej rzadko [53, 66].

3.2. Metody stymulowanej pojemności /TSCap, PhCap/

Metodyka badania parametrów centrów defektowych poprzez pomiary termicznie stymulowanej pojemności /TSCap/ została najpełniej opisana w pracach [8, 17, 33]. Krzywe ilustrujące przebiegi termicznie stymulowanej pojemności w zależności od prędkości narastania temperatury przedstawiono na rys. 8.

W celu określenia poziomu energetycznego badanego na przykład centrum SRM oraz współczynników emisji nośników ładunku analizuje się przesunięcie maksymalnego nachylenia krzywej termicznie stymulowanej pojemności wzdłuż osi temperatury spowodowane wzrostem prędkości grzania złącza p-n /bariery Schottky'ego/. Zależność temperatury, w której występuje maksymalne nachylenie krzywej termicznie stymulowanej pojemności od prędkości grzania złącza p-n można wyrazić równaniem o postaci analogicznej do równania /20/, w którym T_m jest temperaturą, w jakiej obserwuje się maksymalne nachylenie krzywej termicznie stymulowanej pojemności, zaś β_{tm} - odpowiednią prędkością wzrostu temperatury [8]. Tak więc pomiary termicznie stymulowanej pojemności, podobnie jak pomiary termicznie stymulowanego prądu, umożliwiają wyznaczenie energii jonizacji głębokich poziomów poprzez określenie nachylenia prostej będącej wykresem $\ln\left(\frac{T_m^4}{\beta_{tm}}\right)$ w funkcji $\frac{1}{T_m}$ oraz wyznaczenie współczynników emisji nośników ładunku poprzez określenie jej punktu przecięcia z osią odciętych.

Koncentracja centrów defektowych może być obliczona poprzez określenie zmiany



Rys.8. Eksperymentalne krzywe pojemności stymulowanej termicznie /1 MHz/ otrzymane dla krzemowych złączy n⁺-p z domieszką złota w bazie przy różnych prędkościach narastania temperatury [8]

pojemności złącza p-n /bariery Schottky'ego/, zachodzącej podczas przechodzenia od stanu początkowego, kiedy $p_T/0 = N_T$, zaś $C = C_0$ /złącze n⁺-p/ do stanu końcowego, gdy $p_T/\infty = 0$, zaś $C = C_\infty$. Równanie wyrażające koncentrację głębokich poziomów za pomocą wymienionych wyżej pojemności ma postać [8] :

$$N_T = N_A \frac{C_b^2 (C_\infty^2 - C_0^2)}{C_\infty^2 (C_b^2 - C_0^2)} \quad /25/$$

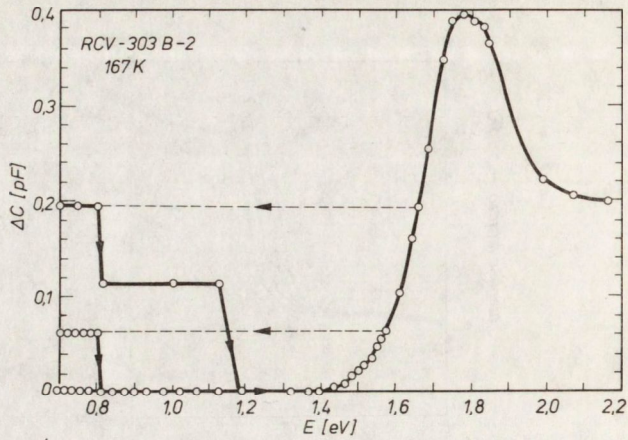
gdzie C_b - pojemność złącza p-n w temperaturze 77 K, przy napięciu polaryzującym równym zero.

Często równanie /25/ przedstawia się w uproszczonej postaci [12]:

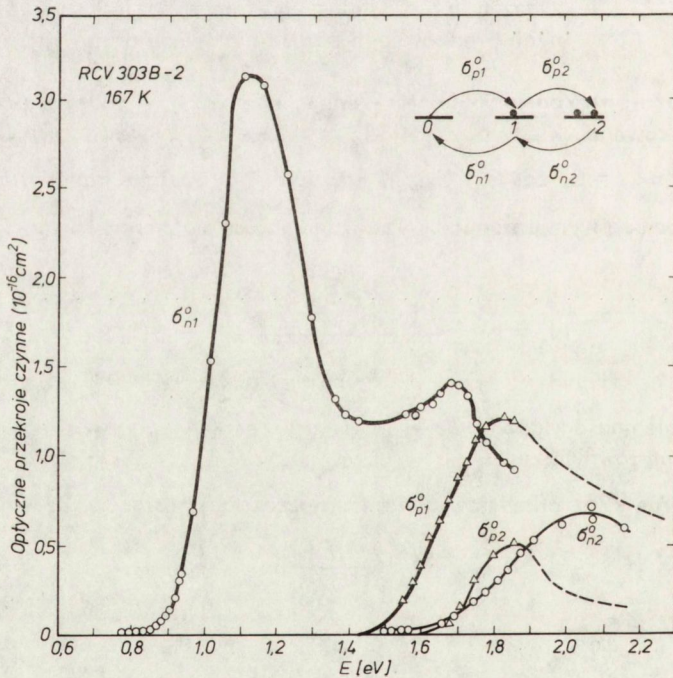
$$N_T = 2 N_A \frac{\Delta C}{C_0} \quad /26/$$

gdzie $C = C_\infty - C_0$

Metoda optycznie stymulowanej pojemności, nazywana także metodą fotopojemnościową, jest szczególnie przydatna do badania centrów defektowych reprezentowanych przez wielokrotnie poziomy energetyczne i opisywanych przy użyciu notacji Shockley'a-Saha. Pomiar optycznie stymulowanej pojemności polega na rejestracji zmian pojemności złącza p-n /bariery Schottky'ego/, zachodzących wskutek zmian gęstości ładunku przestrzennego spowodowanych emisją wychwyconych przez głębokie poziomy nośników ładunku poprzez absorpcję promieniowania o danej długości fali. Pomiar przeprowadza się - po uprzednim zapełnieniu głębokich poziomów nośnikami ładunku - w ustalonej



Rys.9. Przebiegi pojemności optycznie stymulowanej diod wytworzonych z GaP z domieszką tlenu w warstwie typu p [21]



Rys.10. Odpowiadające zmianom pojemności w funkcji energii promieniowania zmiany przekrojów czynnych na optyczną emisję dziur σ_{p1}^0 , σ_{p2}^0 z centrów tlenowych, będących odpowiednio w stanach ładunkowych 0 i 1, oraz zmiany przekrojów czynnych na optyczną emisję elektronów z tych centrów σ_{n1}^0 , σ_{n2}^0 będących w stanach ładunkowych 1 i 2 [21]

temperaturze, dostatecznie niskiej, aby nie zachodziły przejścia termiczne. Długość fali promieniowania zmienia się od wartości odpowiadającej energii $\sim 0,3$ eV do wartości odpowiadających energii bliskiej szerokości przerwy zabronionej. Zmiany długości fali następują dostatecznie wolno $\beta_1 \rightarrow 0$, aby dla określonej długości fali istniał stan ustalony.

Metodyka badania centrów defektowych poprzez pomiary pojemności stymulowanej optycznie została najszerszej opisana w pracach [20, 21]. Na rys. 9 przedstawiono zmiany pojemności w funkcji energii promieniowania dla wytworzonych z GaP złącz p-n z domieszką tlenu w warstwie typu p [21]. Atomy tlenu w sieci GaP mogą znajdować się w trzech stanach ładunkowych: dodatnim 0, neutralnym -1 oraz ujemnym -2.

Na rys. 10 przedstawiono związane z poszczególnymi stanami ładunkowymi przekroje czynne na optyczną emisję dziur z centrów tlenowych bądź emisję elektronów z tych centrów, w zależności od energii promieniowania [21].

Jak wynika z rys. 9 i rys. 10, małe zmiany pojemności, obserwowane przy 0,8 eV, związane są z emisją elektronów z centrów tlenowych będących w stanie neutralnym σ_{n1}^0 osiąga wartość progową. Dalsze zmiany pojemności, występujące przy 1,4 eV, związane są z wychwytem elektronów z pasma walencyjnego /emisją dziur/ przez centra naładowane dodatnio σ_{p1}^0 osiąga wartość progową.

Dla energii promieniowania mniejszej od 1,58 eV, a więc poniżej wartości progowej σ_{p2}^0 , centra tlenowe są w stanie neutralnym 1 i tylko poziomo związane z tym stanem ładunkowym są obsadzone elektronami. Wzrost energii promieniowania powyżej 1,58 eV powoduje duży przyrost pojemności, gdyż zaczynają być obsadzone poziomo odpowiadające stanowi 2.

Przekroje czynne, przedstawione na rys. 10, określono w [21] na podstawie pomiarów charakterystyk przejściowych pojemności /tj. przebiegów pojemności w funkcji czasu/ po oświetleniu złącz p-n światłem o odpowiedniej długości fali. Zmiana pojemności w czasie po oświetleniu złącza p-n ma charakter eksponensyjny [21, 31] i dla omawianego przypadku może być opisana za pomocą dwu stałych czasowych, które są funkcjami odpowiednich przekrojów czynnych. Wartości przekrojów czynnych σ_{n1}^0 , δ_{p1}^0 , δ_{n2}^0 , δ_{p2}^0 obliczono z układu 4 równań, w których wielkościami wyznaczonymi eksperymentalnie były dwie stałe czasowe oraz dwie wartości bezwzględne zmian pojemności, spowodowane zmianą obsadzenia głębokich poziomów związanych ze stanami ładunkowymi 1 i 2.

Koncentrację centrów reprezentowanych przez wielokrotne poziomy energetyczne wyznaczono w [21] z równania:

$$N_T = \frac{2 \Delta C_1 |N_A - N_D|}{C\left(\frac{n_{T1}}{N_T}\right)} \quad /27/$$

gdzie C_1 - zmiana pojemności złącza p-n /bariery Schottky'ego/ pod wpływem oświetlenia, spowodowana zmianą obsadzenia głębokich poziomów odpowiadających stanowi 1,

n_{T1}/N_T - funkcja określonych wyżej przekrojów czynnych.

Oprócz opisanych wyżej metod badania głębokich poziomów oraz ich modyfikacji istnieją dwie grupy metod badawczych, opartych na pomiarach innych charakterystyk złącz p-n i barier Schottky'ego. Technikami tymi są wprowadzona przez D.V. Langa [23] spektroskopia głębokich poziomów z wykorzystaniem charakterystyk przejściowych pojemności /DLTS - deep level transient spectroscopy/ oraz techniki oparte na pomiarach charakterystyk częstotliwościowych admitancji złącz p-n i barier Schottky'ego [22, 85 - 87].

W przypadku metody DLTS wykorzystywane są następujące zależności:

- 1/ wysokość pików krzywej DLTS jest wprost proporcjonalna do koncentracji centrów;
- 2/ temperatura, w której pik jest obserwowany, jest jednoznacznie powiązana z energią poziomu;
- 3/ znak pików jest wskaźnikiem emisji nośników większościowych /-/ lub mniejszościowych /+/-/;
- 4/ przekroje czynne na wychwyt nośników ładunku mogą być określone z zależności wysokości pików od szerokości impulsu napięcia polaryzującego.

W przypadku metod polegających na badaniu charakterystyk częstotliwościowych administracji złącz p-n bądź barier Schottky'ego, parametry głębokich poziomów określa się poprzez analizę odpowiednich schematów zastępczych.

4. REZULTATY BADAŃ

Na zakończenie przykładowo przedstawione zostaną wyniki badań parametrów centrów defektowych wprowadzających głębokie poziomy energetyczne w przerwę zabronioną materiałów półprzewodnikowych, uzyskane z wykorzystaniem wyżej opisanych metod. Z punktu widzenia przedmiotu badań należy tu wyróżnić dwie grupy materiałów półprzewodnikowych. Pierwszą stanowią krzem i krzemowe warstwy epitaksjalne, a drugą - materiały luminescencyjne, GaAs, GaAsP i GaP, stosowane w przyrządach świecących.

W technologii krzemowych przyrządów półprzewodnikowych pewne pierwiastki /takie jak Au, Ni, Pt/ tworzące głębokie poziomy energetyczne w przerwie zabronionej, mogą być wprowadzane w celu zmniejszenia czasu życia nośników mniejszościowych w bazie przyrządów. Polepsza to parametry wysokonapięciowych diod prostowniczych i tyrystorów, zmniejsza czasy przełączania diod impulsowych, a także - ogólnie mówiąc - zwiększa szybkość działania tranzystorów czy cyfrowych układów scalonych.

Z drugiej strony domieszki te, a także inne szybko dyfundujące pierwiastki, takie jak Cu, Fe, Ag, Zn, mogą zanieczyszczać inne obszary przyrządu w czasie obróbki termicznej. Obecność tego typu zanieczyszczeń, a także ich kompleksów z innymi defektami strukturalnymi prowadzić będzie do wzrostu prądów i napięć wstecznych, zmniejszenia współczynnika wzmocnienia, wzrostu szumów, histerezy charakterystyki itp.

W przypadku materiałów elektroluminescencyjnych głębokie poziomy związane z centrami defektowymi powodują niepromieniste przejścia rekombinacyjne bądź rekombinację w zakresie długofalowego widma. Obniża to wydajność kwantową DEL, powoduje wzrost prądu progowego laserów. Centra defektowe odgrywają też zasadniczą rolę w procesach degradacyjnych.

W tab. 4 - 7 zestawiono wyniki badań centrów defektowych w krzemie i krzemowych warstwach epitaksjalnych oraz w materiałach elektroluminescencyjnych: GaAs, GaAsP, GaP.

Zestawienie wyników badań centrów defektowych w Si

Centrum defektowe	Metoda badania	Rodzaj próbki	Parametry		Uwagi
			poziom energetyczny [eV]	przekrój czynny na wychwyty elektronów [cm ²]	
1	2	3	4.1	4.2.	5
Au	TSC, TSCap	złącza n ⁺ -p	$E_V + 0,37$ /D/	-	badano materiał typu p; koncentracja $N_T = 1,4 \cdot 10^{15} \div 2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [8]
	PhCap	złącza p ⁺ -n i n ⁺ -p	$E_C - 0,55$ /A/ $E_V + 0,35$ /D/	-	badano materiały typu n i p; określono prędkości emisji elektronów [30]
S	PhCap	złącza p ⁺ -n /n = 10 ¹⁵ cm ⁻³ /	$E_C - 0,30$ /D/ $E_C - 0,55$ /D/	-	badano materiał typu n; koncentracja wprowadzonej celowo siarki rzędu 3 · 10 ¹⁴ cm ⁻³ [31]
Zn	TSCap	złącza n ⁺ -p	$E_V + 0,316$ /A/ $E_V + 0,617$ /A/	-	badano materiał typu p; koncentracja celowo wprowadzonego cynku 10 ¹⁴ ÷ 10 ¹⁵ cm ⁻³ [32]

Tab. 4 /cd./

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Co	TSCap	złącza n^-p^+ $/\xi = 15 \Omega \cdot \text{cm}/$	$E_V + 0,377 / D/$ $E_C - 0,569 / A/$	-	-	badano materiał typu p; koncentracja celowo wprowadzonego kobaltu $1 \div 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [33]
Ag	PhCap	złącza n^+p^- $/p = 10^{14} \text{ cm}^{-3}/$ p^-n^+ $/n = 5,14 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}/$	$E_V + 0,405 / D/$ $E_C + 0,593 / A/$	-	-	badano materiał typu p i n; koncentracja $N_T = 0,9 \div 1,26 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [34]
Fe	PhCap	złącza n^-p^+	$E_V + 0,41 \div 0,5/$	-	-	badano materiał typu p; koncentracja centrów $N_T = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [35]
Niezidentyfikowane	TSCap	złącza p^-n^+ $/\xi = 8 \text{ i } 47 \cdot \Omega \text{ cm}/$	$E_C - 0,264$ $E_C - 0,542$	-	-	badano materiał typu n; centra defektowe wprowadzono celowo poprzez gwałtowne studzenie próbki od temperatury 1200°C do temperatury pokojowej; $N_T \approx 10^{13} \div 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [36]
Niezidentyfikowane	TSC	złącza p^-n^+ $/\xi = 1000 \Omega \cdot \text{cm}/$	$E_V + 0,25$	$3 \cdot 10^{-17}$	-	badano materiał typu n; centra defektowe obserwowano po implantacji B i wygrzewaniu [37]

Tab. 4 /cd./

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Niezi- denty- fikowane	TSCap	złącza p ⁺ -n, ba- riery Schottky'ego Al/Si	<p>EC - 0,276</p> <p>EC - 0,270</p> <p>EC - 0,287</p> <p>EC - 0,293</p> <p>EC - 0,538</p> <p>EC - 0,542</p> <p>EC - 0,545</p> <p>EC - 0,546</p>	-	-	<p>badano materiał typu n; centra defektowe obserwowano w próbkach, w których istniała warstwa naruszona po obróbce mechanicznej /defekty strukturalne, naprężenia; $N_T = 10^{12} \div 10^{13} \text{ cm}^{-3}$</p> <p>[38]</p>

Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaAs

Centrum defektowe	Metoda badania	Rodzaj próbki	Parametry			Uwagi
			poziom energetyczny [eV]	przekrój czynny na wychwyty elektronów [cm ²]	przekrój czynny na wychwyty dziur [cm ²]	
1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
			$E_V + 0,14$ /A/	-	-	badano materiał typu n; koncentracja centrów defektowych zmieniła się w zależności od zawartości Cu w roztworze Ga: Cu/Ga $2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ /proporcje atomowe/; $N_T = 6 \cdot 10^{13} \div 3 \cdot 10^{14}$ [47]
Cu	DLTS	złącza p ⁺ -n /LPE + Cu/	$E_V + 0,44$ /A/	$8 \cdot 10^{-21}$ /250 K/ $7 \cdot 10^{-21}$ /227 K/		badano materiał typu n; koncentracja centrów zmieniła się w zależności od zawartości Cu w roztworze Ga:Cu/Ga $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ /proporcje atomowe/; $N_T = 2 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}$ cm ⁻³ [47]

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Cu	DLTS	złącza n ⁺ -p /LPE + Cu/	$E_V + 0,44$ /A/	-	$3 \cdot 10^{-15} / 360$ K/ $4 \cdot 10^{-15} / 250$ K/	badano materiał typu p; $N_T \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [47]
Fe	DLTS	złącza p ⁺ -n /LPE + Fe/	$E_V + 0,52$ /A/	$3 \cdot 10^{-19} / 385$ K/ $3 \cdot 10^{-20} / 265$ K/	-	badano materiał typu n; $N_T \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [47]
		złącza n ⁺ -p /LPE + Fe/			$8 \cdot 10^{-17} / 385$ K/ $3 \cdot 10^{-16} / 265$ K/	badano materiał typu p; $N_T \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [47]
Niezi- denty- fiko- wane	TSCap PhCap	bariery Schottky' ego Au/GaAs: objętoś- ciowy, $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$1/E_C - 0,30$ $2/E_C - 0,70$ $3/E_C - 0,85$	$2,4 \cdot 10^{-15}$ $1,1 \cdot 10^{-15}$ $7 \cdot 10^{-13}$		badano materiał typu n; koncentracja centrów defekto- wych: $N_{T1} = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T2} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T3} = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [17]
	PhCap	bariery Schottky' ego Au/GaAs:LPE, $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, podłoże wysoko- udarowe	$1/E_V + 0,45$ $2/E_V + 0,44$ $3/E_C - 0,75$ $4/E_C - 0,85$	$1,2 \cdot 10^{-14}$ $7 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	badano materiał typu n; konce- ntracja centrów defektowych: $N_{T1} > 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ /Cu?/ $N_{T2} > 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T3} = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ /0?/ $N_{T4} = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [17]

Tab. 5 /cd./

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
<p>Niezidentyfikowane</p>	<p>TSCap</p>	<p>bariery Schottky'ego Mo/GaAs: VPE, badana na warstwa przejściowa przy granicy z podłożem $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$</p>	<p>1/ $E_V + 0,12 \text{ /A/}$ 2/ $E_V + 0,45 \text{ /A/}$ 3/ $E_C - 0,5 \text{ /A/}$</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>w przypadku obecności warstwy buforowej: $N_{T2} = /6-1/ 10^{16} \text{ cm}^{-3} / \text{Cu?/}$ $N_{T3} = /3-0,3/ 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bez warstwy buforowej: $N_{T1} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T2} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T3} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [48]</p>
<p>Niezidentyfikowane</p>	<p>PhCap</p>	<p>bariery Schottky'ego Au/GaAs: VPE, LPE, objętościowy</p>	<p>1/ $E_V + 0,35$ 2/ $E_V + 0,40$ 3/ $E_V + 0,45$ 4/ $E_V + 0,6$ 5/ $E_C - 0,65$</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>badano materiał typu n; koncentracja centrów defektowych $N_{T1} = 10^{12} \div 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T2} = 7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $N_{T4} = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} / \text{O?/}$ $N_{T5} = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} / \text{Cr?/}$ [49]</p>

Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaAsP

Centrum defektowe	Metoda badania	Rodzaj próbki	Parametry			Uwagi
			poziom energii - czny [eV]	przekrój czynny na wychwyty elektronów [cm ²]	przekrój czynny na wychwyty dziur [cm ²]	
1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Cu	PhCap	dyfuzyjne złącza p ⁺ -n; bariery Schottky'ego Au/GaAs _{0,6} P _{0,4} $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	1/E _V + 0,43 2/E _V + 0,13 3/E _V + 0,24	-	-	badano materiał typu n; koncentracja przewodzonej celowo miedzi rzędu $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [57]
Nieizodentyfikowane	PhCap	dyfuzyjne złącza p ⁺ -n typowych DEL	E _C - 0,3 E _C - 0,9 E _V + 0,3 E _V + 0,75	-	-	badano materiał typu n; centra defektowe charakteryzowane określonymi poziomami związane są raczej z zakłóceniami stochiometrii, a nie z zanieczyszczeniami [58]
Nieizodentyfikowane	PhCap	złącza p ⁺ -n; bariery Schottky'ego Au, Al/GaAs _{0,6} P _{0,4}	E _C - 0,9 E _C - 0,6	-	-	badano materiał typu n; wykryte centra defektowe decydują o rekombinacji niepromienistej; $N_T = 10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [59]

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Niezidentyfikowane	TSC	DEL	<p>1/ $\Delta E = 0,2$ 2/ $\Delta E = 0,4$</p>	-	-	<p>badano DEL, w których zaobserwowano 15-51% degradację parametrów oraz korelację pomiędzy spadkiem wydajności kwantowej a koncentracją centrów defektowych; w przypadku spadku o 15,3% $N_T \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, zaś w przypadku spadku o 45-52% $N_T \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [60]</p>

Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaP

Centrum defektowe	Metoda badania	Rodzaj próbki	Parametry			Uwagi
			poziom energetyczny [eV]	przekrój czynny na wychwyty elektronów [cm ²]	przekrój czynny na wychwyty dziur [cm ²]	
1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
0	PhCap	1/ złącza p-n; LPE n = 7 · 10 ¹⁷ cm ⁻³ /Te/ p = 4,2 · 10 ¹⁷ cm ⁻³ /Zn, 0/ 2/ bariery Schottky'ego Au/GaP	1/ E _C - 0,9 2/ E _C - 0,45	1 · 10 ⁻¹⁸ 1 · 10 ⁻¹⁹	4,4 · 10 ⁻²¹ 4 · 10 ⁻¹⁷	badano materiały typu n i p; koncentracja centrum defektowych N _T ≈ 2,8 · 10 ¹⁶ cm ⁻³ ; stwierdzono, że tlen nie jest dominującym centrum rekombinacji niepromienistej w GaP [21, 62]
Kompleks Zn-0	PhCap	złącza p-n; LPE n = 7 · 10 ¹⁷ cm ⁻³ /Te/ p = 4,2 · 10 ¹⁷ cm ⁻³ /Zn, 0/	E _C - 0,3	9 · 10 ⁻¹⁶		badano materiał typu p; koncentracja centrów defektowych N _T = /2,3 ÷ 1,1/ · 10 ¹⁵ cm ⁻³ [63, 64]
N	PhC	1/ złącza p-n; LPE n = 10 ¹⁶ cm ⁻³ /nieodmieszczkowa - ny/	E _V + 2,24			badano materiał typu n w celu określenia koncentracji azotu; zmiany jego koncentracji obserwowane są poprzez zmiany intensywności linii absorpcyjnej

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Niezidentyfikowane	TSC	$p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /Zn/ 2/ bariery Schottky'ego Au/GaP	$E_V + 2,24$			A względem absorpcji samoistnej koncentracja azotu $N_T = /18 \div 10 / 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [66]
Niezidentyfikowane	TSC	złącza p - n; LPE	$1/E_C - 0,27 / D/$ $2/E_C - 0,36 / D/$ $3/E_C - 0,64 / D/$ $4/E_C - 0,9 / D/$ $5/E_V + 0,22 / A/$ $6/E_V + 0,29 / A/$ $7/E_V + 0,39 / A/$ $8/E_V + 0,55 / A/$			badano materiały typu n i p; stwierdzono, że wraz z degradacją intensywności promieniowania DEL występuje w widmie TSC wzrost intensywności pików związanych z poziomami 6 i 8 /Cu?/ [67]
Niezidentyfikowane	TSC	bariery Schottky'ego Au/GaP; LPE $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /nie- domieszkowany/ $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /Te, S, Se, Te + O ₂ /	$1/E_C - 0,27$ $2/E_C - 0,36$ $3/E_C - 0,43$ $4/E_C - 0,50$ $5/E_C - 0,56$ $6/E_C - 0,64$ $7/E_C - 0,72$			badano materiał typu n; poziomy 1 i 2 wykryto we wszystkich próbkach; poziom 3 - nied., Te poziom 4 - nied., Te, S poziom 5 - nied., Te, Te + O ₂ poziom 6 - nied., Te, Se, S poziom 7 - nied., Te

1	2	3	4.1	4.2	4.3	5
Niezidentyfikowane	TSC		$8/E_C - 0,80$ $9/E_C - 0,90$			poziom 8 - nied., poziom 9 - nied., Se, Te + 0 ₂ [68] 2

PODSUMOWANIE

Przedstawione metody określania zawartości oraz właściwości elektronowych centrów defektowych umożliwiają badanie defektów strukturalnych znajdujących się w materiale wyjściowym bądź wprowadzanych w technologicznym cyklu wytwarzania przyrządów oraz w czasie ich pracy.

Istnieje możliwość prowadzenia badań nie tylko na dowolnym etapie cykli wytwarzania materiału wyjściowego bądź przyrządu oraz w wybranym okresie jego eksploatacji; obszar badań może być także zlokalizowany z dokładnością do szerokości warstwy ładunku przestrzennego. Analizowane więc może być zdefektowanie obszarów czynnych przyrządów półprzewodnikowych /warstw ładunku przestrzennego złącz p-n przyrządów krzemowych, obszarów rekombinacji promienistej przyrządów świecących/, defekty obszarów przejściowych warstw epitaksjalnych bądź warstw implantowanych.

Możliwe jest prowadzenie badań w różnych warunkach wymuszenia zewnętrznego, a więc w różnej temperaturze otoczenia, przy różnym oświetleniu i napięciu polaryzacji.

Znaczna jest czułość metod. Koncentracja badanych centrów defektowych może być często $10^4 \div 10^5$ razy niższa od koncentracji zjonizowanych domieszek. Komputeryzacja samych badań oraz analizy ich rezultatów umożliwia stosowanie ich w produkcyjnych badaniach ekspresowych. Jednocześnie specyfika metodyk, polegająca na stosowaniu próbek będących modelami przyrządów bądź samymi przyrządami, pomiarach zasadniczych charakterystyk złączowych przyrządów, jakimi są charakterystyki prądowo- i pojemnościowo-napięciowe - przy jednoczesnej analizie wyników stosującej aparat matematyczno-fizyczny typowy dla badań materiałowych - umożliwia ściślejsze powiązanie badań jakości materiału wyjściowego i badań jakości przyrządów półprzewodnikowych.

LITERATURA

Prace przeglądowe. Modele centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych

1. A.G. Milnes: Deep Impurities in Semiconductors. John Wiley and Sons, New York /1973/
2. C.T. Sah: The Equivalent Circuit Model in Solid-State Electronics - Part I. The Single Level Defect Centers. Proc. IEEE 55, 654 /1967/
3. C.T. Sah: The Equivalent Circuit Model in Solid-State Electronics - Part II. The Multiple Energy Level Impurity Centers, Proc. IEEE 55, 672 /1967/
4. C.T. Sah, Forbes, L.L. Rosier, A.F. Tasch, J.R. Thermal and Optical Emission and Capture Rates and Cross Sections on Electrons and Holes at Imperfection Centers in Semiconductors From Photo and Dark Junction Current and Capacitance Experiments. Solid-State Electronics 13, 759 /1970/
5. C.T. Sah: Bulk and Interface Imperfections in Semiconductors, Solid State-Electronics, 19, 975 /1976/
6. R.H. Bube: Photoconductivity of Solids, New York /1960/
7. H.F. Matare: Defect Electronics in Semiconductors. Wiley-Interscience, New York /1971/

Metodyka badań centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych

8. M.G. Buehler: Impurity Centers in p-n Junctions Determined From Shifts in the Thermally Stimulated Current and Capacitance Response With Heating Rate. Solid State Electronics 15, 69 /1972/
9. M.G. Buehler, W.E. Phillips: A Study of the Gold Acceptor in a Silicon p⁺-n Junction and n-Type MOS Capacitor by Thermally Stimulated Current and Capacitance Measurements. Solid-State Electronics 19, 777 /1976/
10. В.Г. Воеводин, А.Н. Грибенков, М.А. Кривов: Теория термостимулированных токов в p⁺-n переходе с глубокими ловушками в области объемного заряда. ФТП 7, 741 /1973/
11. В.П. Сушков, М.Н. Титов: Применение методов термостимулирования для исследования материалов электронной техники, Обзоры по электронной технике, "п/п приборы", в I /271/, Москва /1975/
12. L. Forbes, C.T. Sah: On the Determination of Deep Level Center Energy and Conductivity Measurements Using Reverse-Biased p-n Junctions. Solid State Electronics 14, 182 /1971/
13. B.L. Smith, M.A. Carter: A Constant-Temperature Method for Evaluating Deep-Level Parameters in Schottky-Barrier TSC Measurements. J. Phys. D: Appl. Phys. 8, 254 /1975/
14. Л.С. Берман: Емкостные методы исследования полупроводников. Изд. Наука /1972/
15. T. Ikoma, B. Jeppsson: Determination of Hole and Electron Traps From Capacitance Measurements. Japan Journal of Appl. Phys. 12, 1011 /1973/
16. K. Sakai, Y. Adachi, T. Ikoma: Thermally Stimulated Capacitance and Thermally Stimulated Current in a p-n Junction With Generation-Recombination Centers. Japan Journal of Appl. Phys. 12, 1816 /1973/
17. K. Sakai, T. Ikoma: Deep Levels in Gallium Arsenide by Capacitance Methods. Appl. Phys. 5, 165 /1974/
18. A. Ito, C. Kimura et al.: Capacitometry and Photocapacitometry Analysis of Deep Impurity Levels in p-n Junction. RIEC Technical Report TR-32 /1969/
19. H. Kukimoto, C.H. Henry, F.R. Merritt: Photocapacitance Studies of the Oxygen Donor in GaP. I. Optical Cross Sections, Energy Levels and Concentration. Phys. Rev. 8, 7, 2486 /1973/
20. C.H. Henry, H. Kukimoto, G.L. Miller, F.R. Merritt: Photocapacitance Studies of the Oxygen Donor in GaP. II. Capture Cross Sections. Phys. Rev. 8, 7, 2499 /1973/
21. C.H. Henry: Photocapacitance in the Study of Nonradiative Centers. Journal of Luminescence 7, 127 /1973/
22. M. Beguwala, C.R. Crowell: Characterization of Multiple Deep-Level Systems in Semiconductor Junctions by Admittance Measurements. Solid-State Electronics 17, 203 /1974/
23. D.V. Lang: Deep-Level Transient Spectroscopy. A New Method to Characterize Traps in Semiconductors. Journal of Appl. Phys. Vol. 45 No 7, 3023 /1974/
24. H. Lefevre, M. Schulz: Double Correlation Technique /DDLTS/ for the Analysis of Deep Level Profiles in Semiconductors. Appl. Phys. 12, 45 /1977/
25. G. Goto, S. Yanagisawa, O. Wada, H. Takanashi: Determination of Deep-Level Energy and Density Profiles in Inhomogeneous Semiconductors. Appl. Phys. Letters 23, 3, 150 /1973/
26. G. Goto, S. Yanagisawa: An Improved Method of Determining Deep Impurity Levels and Profiles in Semiconductor. Japan Journal of Appl. Phys. 13, 1127 /1974/
27. M.G. Collet: An Experimental Method to Analyse Trapping Centers in Silicon at Very Low Concentration. Solid-State Electronics 18, 1077 /1975/
28. W. Lo, E.S. Yang: A Technique for Investigation of Deep Level States in Diffused p-n Junction Devices. Application to GaAs Electroluminescent Diodes. IEEE Transaction on Electron Devices, ED-20, 684 /1973/
29. W. Lo, E.S. Yang: A Method for the Determination of Electron Capture Cross-Section at Imperfection Centers in Gallium Arsenide of Electroluminescent Diodes. Solid-State Electronics 17, 113 /1974/

Badania centrów defektowych

30. C.T. Sah, L. Forbes et al.: Thermal Emission Rates of Carriers at Gold Centers in Silicon. Appl. Phys. Letters 15, 145 /1969/
31. C.R. Sah, L.L. Rosier, L. Forbes: Direct Observation of the Multiplicity of Impurity Charge States in Semiconductors From Low-Temperature High Frequency Photocapacitance. Appl. Phys. Letters 15, 316 /1969/
32. J.M. Herman, C.T. Sah: Thermal Ionization Rates and Energies of Holes at the Double Acceptor Zinc Centers in Silicon. Phys. Stat. Solidi /a/ 14, 405 /1972/
33. L.D. Yau, W.W.C. Han, C.T. Sah: Thermal Emission Rates and Activation Energies of Electrons and Holes at Cobalt Centers in Silicon. Phys. Stat. Solidi /a/ 14, 655 /1972/
34. L.D. Yau, C.F. Smiley, C.T. Sah: Thermal Emission Rates and Activation Energies of Electrons and Holes at Silver Centers in Silicon. Phys. Stat. Solidi /a/ 13, 457 /1972/

35. М. Абдурафурова и ин., Исследование фотоэмиссии диодов из p-Si с примесью железа. ФТН 9, 685 /1975/
36. L.D. Yau, C.T. Sah: Quenched - in Centers in Silicon p⁺-n Junctions. Solid-State Electronics 17, 193 /1974/
37. J.C.Müller, R.Stuck, R. Berger, P. Siffert: Thermally Stimulated Current Measurements on Silicon Junctions Produced by Implantation of Low Energy Boron. Solid-State Electronics 17, 1293 /1974/
38. C.T. Sah: Experiments on the Origin of Process-Induced Recombination Center in Silicon. Journal of Appl. Phys. 46 № 4 /1975/
39. Л.С. Берман: Обнаружение примесей образующих глубокие уровни в запрещенной зоне кремния емкостным методом. Заводская Лаборатория Ю, I209 /1974/
40. R.Kasing et al.: Determination of the Temperature Independence of the Capture Cross-Section of the Gold Acceptor-Level for Electrons in n-Type Silicon. Phys. Stat. Solidi /a/ 30, 141 /1975/
41. P.Ashburn, D.Morgan: The Role of Radiation Damage on the Current Voltage Characteristics of p-n Junctions. Solid-State Electronics 17, 689 /1974/
42. C.T. Sah, L.L. Rosier, L. Forbes: Low Temperature High Frequency Capacitance Measurements of Deep and Shallow-Level Impurity Center Concentrations. Appl. Phys. Letters 15, 161 /1969/
43. L.D. Yaw, C.T. Sah: Measurement of Trapped-Minority-Carrier Thermal Emission Rates from Au, Ag and Co Traps in Silicon, Appl. Phys. Letters 21, 157 /1972/
44. C.T. Sah, W.W. Chan, H.S. Fu, J.W. Walker: Thermally Stimulated Capacitance /TSCAP/ in p-n Junctions. Appl. Phys. Letters 20, 193 /1972/
45. K.Nagasawa, M.Schulz: Fast Transient Capacitance Measurements for Implanted Deep Levels in Silicon. Appl. Phys. Letters 8, 35 /1975/
46. J.Barbolla et al.: Controle de L'elaboration des Thyristors par Thermocapacitance: Caractérisation de Centres Recombinants Industriels. Revue de Physique Appliquée 11, 403 /1976/
47. D.V. Lang, R.A. Logan: A Study of Deep Levels in GaAs by Capacitance Spectroscopy. Journal of Electronic Materials 4, 1953 /1975/
48. J. Engemann, K. Heime: Deep-Impurity Level Spectroscopy at the GaAs Epilayer /Substrate Interface, Using a New Constant-Capacitance TSCAP Method. Crit. Rev. Solid-State Sci. 5, 485 /1975/
49. A.M. White, P.J. Dean, P. Porteous: Photocapacitance Effects of Deep Traps in Epitaxial GaAs. Journal of Appl. Phys. 47, 3230 /1976/
50. A. Mircea, A. Mitonneau: A Study of Electron Traps in Vapour-Phase Epitaxial GaAs. Appl. Phys. 8, 15 /1975/
51. С.С. Хлудков и др.: Исследование частотной и температурной зависимости барьерной емкости р-п переходов в арсениде галлия, содержащих глубокие центры и определение параметров глубоких центров. Радиотехника и Электроника 9, 1893 /1973/
52. H. Okamoto, S. Sakata, K. Sakai: Depth Profile of Concentration of Deep-Level Impurities in Vapour-Phase Epitaxial Gallium-Arsenide Grown under Various Arsenic Pressures. Journal of Appl. Phys. 44, 1316 /1973/
53. Б.В. Паренков, Ю.А. Гольдберг и др.: Метод определения параметров примесных центров в полупроводнике по релаксации обратного тока поверхностно-барьерных структур /на примере GaAs/. ФТН 6, 2392 /1972/
54. R. Williams: Determination of Deep Centers in Conducting Gallium Arsenide. Journal of Appl. Phys. 37, 3411 /1966/
55. Y. Furukawa: Trap Levels in Gallium Arsenide, Japap Journal of Appl. Phys. 6, 6, 675 /1967/
56. A. Humbert, L. Hollan, D.Bois: Incorporation of Deep Centres in VPE GaAs. Appl. Phys. 9, 117 /1976/
57. B.M. Hawkins, L.Forbes: Identification of Copper Energy Levels in GaAs/0,6/P/0,4/. Appl. Phys. Letters 27, 12, 695 /1975/
58. L. Forbes, C.K. Vaughn: Deep-Level Defects in Red GaAs_{1-x}P Light-Emitting Diodes. Proc. IEEE 62, 534 /1974/
59. L. Forbes: Non-Radiative Recombination Centers in GaAs/0,6/P/0,4/ Red Light-Emitting Diodes. Solid-State Electronics 18, 635 /1975/
60. H. Schade, C.J. Neuse, J.J. Gannon: Direct Evidence for Generation of Defect Centers during Forward - Bias Degradation of GaAs_{1-x}P Electroluminescent Diodes. Journal of Appl. Phys. 42, 5072 /1971/
61. H. Klose, D. Zeissig, G. Lindemann, P. Hottewitzsch: On the Frequency Dependence of the Capacitance and Thermally Stimulated Capacitance of GaAsP Diodes. Phys. Stat. Sol. /a/ 28, K11 /1975/
62. H. Kukimoto, C.H. Henry, G.L. Miller: Photocapacitance Studies of Deep-Double-Electron-Trap Oxygen in Gallium Phosphide. Appl. Phys. Letters 21, 6, 251 /1972/
63. D.V. Lang: Fast Capacitance Transient Apparatus: Application to ZnO and O Centers in GaP p-n Junctions. Journal of Appl. Phys. 45, 3014 /1974/
64. M. Mizuta, H. Kukimoto: Optical Cross Sections for the Zn-O Center in GaP. Japan Journal of Appl. Phys. 14, 10, 1617 /1975/
65. B.L. Smith, T.J. Hayes, A.R. Reaker, D.R. Wight: A Deep Center Associated with the Presence of Nitrogen in GaP. Appl. Phys. Letters 26, 122 /1975/
66. H. Kressel, I. Ladany: Photocurrent Measurements on GaP: N Green Light Emitting Diodes. Appl. Phys. Letters 22, 5, 224 /1973/
67. E. Fabre, R.N. Bhargava: Thermally Stimulated Current Measurements and Their Correlation With Efficiency and Degradation in GaP LEDs. Appl. Phys. Letters 24, 322 /1974/
68. E. Fabre, R.N. Bhargava, W.K. Zwickler: Thermally Stimulated Current Measurements in N-Type LEC GaP. Journal of Electronic Materials 3, 409 /1974/
69. B.L. Smith: Background Energy Level Spectroscopy in GaP Using Thermal Release of Trapped Space Charge in Schottky Barriers. Appl. Phys. Letters 21, 8, 350 /1972/
70. G. Vincent, D. Bois, P. Pinard: Conductance and Capacitance Studies in GaP Schottky Barriers. Journal of Appl. Phys. Vol. 46, № 12, 5173 /1975/
71. Y. Okuno, K. Suto, J. Nishizawa: Deep Levels in GaP. Journal of Appl. Phys. 44, 2, 832 /1973/
72. H. Klose, P. Hottewitzsch, W. Kirstein, R. Böhme: Capacitance of p-n Junctions in GaP with Deep Centers. Phys. Stat. Sol. /a/ 16, K. 39 /1973/

Wpływ centrów defektowych na parametry złącz p-n, barier Schottky'ego i przyrządów półprzewodnikowych

73. V. Dolocan: Effects of Spatial Dependence of Recombination Centers on the I-V Characteristics of p-n Junctions. Journal of Appl. Phys. 10, 4095 /1969/

74. Г.Б. Михайлов, Ю.Н. Николаев: Структура и емкость диффузионного р-п перехода с глубокими примесными центрами. ФТП 6, 433 /1972/
75. K. I. Nuttall: An Investigation into the Behaviour of Trapping Centers in Microplasmas. Solid-State Electronics 18, 13 /1975/
76. В.К. Еремин, С.Г. Даненгирш, Н.Б. Строкан и др.: Особенности емкости р- и н- структур с глубокими уровнями. ФТП 9, 95 /1975/
77. L. Schrader: The calculation of the Depletion Layer width of a Metal-Semiconductor Contact with one Deep-Level. Phys. Stat. Solidi /a/ 29, 511 /1975/
78. D.A. Aron, E.P. Kotov, Ya. Kotov: The Influence of Carrier Capture in Deep Traps on the Small-Signal Characteristics of Double Injection Currents in Semiconductors. Phys. Stat. Solidi /a/ 30, 97 /1975/
79. A.M. Mohsen, M.F. Tomsett: The Effects of Bulk Traps on the Performance of Bulk Channel Charge-Coupled Devices. IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-21, 701 /1974/
80. P. Ashburn, D.V. Morgan, M.J. Howes: A Theoretical and Experimental Study of Recombination in Silicon p-n Junctions. Solid-State Electronics 19, 569 /1975/
81. W.G. Oldham, S.S. Naik: Admittance of p-n Junctions Containing Traps. Solid-State Electronics 15, 1805 /1972/
82. Н.Л. Дмитрик, А.К. Трещенко и др.: Влияние глубоких уровней на емкость пространственного заряда и эффект поля в арсениде галлия. ФТП 7, 671 /1973/
83. И.Г. Блиссеев: О кинетике старения электролюминесцентных диодов и инжекционных лазеров, ФТП 6, 1655 /1972/
84. А.Г. Дмитриев, Д.Н. Наследов, Б.В. Царенков: Импеданс C_{GAV} р-п переходов легированных Si ФТП 5, 2101 /1971/
85. G. Beister, K. Duckert, P. Hottewitzsch, H. Klose: Capacitance of p⁺-n Junctions with Deep Centers. I Theory. Phys. Stat. Solidi /a/ 19, 479 /1973/
86. G. Beister, K. Duckert, P. Hottewitzsch, H. Klose: Capacitance of p⁺-n Junctions with Deep Centers. II. Experiments. Phys. Stat. Solidi /a/ 20, 119 /1973/
87. P. Krispin, J. Maeger: The Influence of Deep-Level Impurities on the Admittance of GaP p⁺-n Junctions. Phys. Stat. Solidi /a/ 31, 535 /1975/
88. M. Toyama: Anomalous Capacitance in Gallium Phosphide Electroluminescent p-n Junctions. Japan Journal of Appl. Phys. 9, 904 /1970/

Wykaz oznaczeń

A	- pole powierzchni
a	- gradient koncentracji płytkich domieszek
B_n, B_p	- współczynniki emisji elektronów lub dziur
$C, C/T$	- pojemność złącza p-n /bariery Schottky'ego/, w zakresie dużych częstotliwości w stanie ustalonym oraz w stanie nieustalonym jako funkcja temperatury
c_n, c_p	- sumaryczne współczynniki wychwytu elektronów lub dziur
c_n^o, c_p^o	- współczynniki promienistego /optycznego/ wychwytu elektronów lub dziur
c_n^t, c_p^t	- współczynniki termicznego wychwytu elektronów lub dziur
E_F, E_C, E_V, E_T	- poziomy Fermiego, poziomy energetyczne: dna pasma przewodnictwa, wierzchołka pasma walencyjnego, centrum defektowego
$E_{F n,p}$	- poziom quasi-Fermiego dla elektronów lub dziur
e_n, e_p	- sumaryczne prędkości elektronów lub dziur
e_n^o, e_p^o	- prędkości optycznej emisji elektronów lub dziur
e_n^t, e_p^t	- prędkości termicznej emisji elektronów lub dziur
f_T	- prawdopodobieństwo obsadzenia elektronami poziomu energetycznego w przerwie zabronionej
$I, I/T$	- natężenie prądu w stanie ustalonym oraz w stanie nieustalonym jako funkcja temperatury
J/T	- gęstość prądu w stanie nieustalonym jako funkcja temperatury
k	- stała Boltzmanna
N_A, N_D	- koncentracja płytkich domieszek akceptorowych lub donorowych
N_I	- koncentracja płytkich i głębokich zjonizowanych centrów
N_T	- koncentracja centrów defektowych
n	- koncentracja elektronów w pasmie przewodnictwa
n_T	- koncentracja elektronów wychwyconych przez centra defektowe
n_l	- koncentracja elektronów w pasmie przewodnictwa w przypadku, gdy poziom Fermiego pokrywa się z poziomem E_T
p	- koncentracja dziur w pasmie walencyjnym
p_T	- koncentracja dziur wychwyconych przez centra defektowe
q	- ładunek elektronu
s	- różnica między ilością elektronów wychwyconych przez centrum defektowe a liczbą elektronów, w przypadku gdy centrum jest w stanie neutralnym
T	- temperatura bezwzględna
t	- czas
V	- napięcie
V_R	- napięcie polaryzacji w kierunku wstecznym
V_D	- napięcie dyfuzyjne
v_n, v_p	- prędkość termiczna elektronów lub dziur
W	- szerokość warstwy ładunku przestrzennego
X	- współrzędna
β_t	- prędkość wzrostu temperatury podczas stymulacji termicznej
β_l	- prędkość zmiany długości fali światła podczas stymulacji optycznej
γ	- współczynnik
ξ_a	- stała dielektryczna półprzewodnika
ρ	- gęstość ładunku

σ_n, σ_p

- sumaryczne przekroje czynne na wychwyt elektronów lub dziur

σ_n^o, σ_p^o

- przekroje czynne na optyczny wychwyt bądź emisję elektronów lub dziur

σ_n^o, σ_p^+

- przekroje czynne na termiczny wychwyt elektronów lub dziur

λ

- długość fali świetlnej

SPIS TABEL

- Tabela 1. Koncentracje w stanie ustalonym płytkich i głębokich zjonizowanych centrów w obszarze ładunku przestrzennego skokowych złącz p^+-n i n^+-p [4]
- Tabela 2. Koncentracje zjonizowanych centrów w warstwie zaporowej złącz p^+-n i n^+-p w stanie nieustalonym, w zależności od chwilowych koncentracji elektronów lub dziur na głębokich poziomach energetycznych centrów defektowych [4]
- Tabela 3. Zestawienie zakresów temperatur oraz zakresów prędkości wzrostu temperatury, wykorzystywanych dla termicznej stymulacji prądu [8, 41, 66]
- Tabela 4. Zestawienie wyników badań centrów defektowych w Si
- Tabela 5. Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaAs
- Tabela 6. Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaAsP
- Tabela 7. Zestawienie wyników badań centrów defektowych w GaP

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	3
1. Centra defektowe. Pojęcia podstawowe	5
2. Charakterystyki złącz p-n w przypadku obecności centrów defektowych wprowadzających głąbo- kie poziomy w przerwę energetyczną	9
2.1. Stan ustalony w skokowym złączu p-n	11
2.2. Stan nieustalony w skokowym złączu p-n	13
2.3. Zapętnianie nośnikami ładunku centrów defektowych	14
2.4. Uwalnianie nośników ładunku z centrów defektowych poprzez stymulację termiczną lub optyczną	15
3. Metody badania centrów defektowych za pomocą stymulacji termicznej i optycznej prądów lub pojemności złącz p-n i barier Schottky'ego	17
3.1. Metoda prądu stymulowanego /TSC/	17
3.2. Metody stymulowanej pojemności /TSCap, PhCap/	20
4. Rezultaty badań	24
Podsumowanie	36
Literatura	37
Wykaz oznaczeń	40
Spis tabel	42

Wprowadzenie

1. Celem i zakresem, podziałem na części

2. Charakterystyka i zakres

3.1. Zakres i zakres

3.2. Zakres

3.3. Zakres

3.4. Zakres

4. Zakres

5. Zakres

6. Zakres

7. Zakres

8. Zakres

9. Zakres

10. Zakres

11. Zakres

12. Zakres

13. Zakres

14. Zakres

15. Zakres

16. Zakres

17. Zakres

18. Zakres

19. Zakres

20. Zakres

21. Zakres

22. Zakres

23. Zakres

24. Zakres

25. Zakres

26. Zakres

27. Zakres

28. Zakres

29. Zakres

30. Zakres

31. Zakres

32. Zakres

33. Zakres

34. Zakres

35. Zakres

36. Zakres

37. Zakres

38. Zakres

39. Zakres

40. Zakres

41. Zakres

42. Zakres

43. Zakres

44. Zakres

45. Zakres

46. Zakres

47. Zakres

48. Zakres

49. Zakres

50. Zakres

51. Zakres

52. Zakres

53. Zakres

54. Zakres

55. Zakres

56. Zakres

57. Zakres

58. Zakres

59. Zakres

60. Zakres

61. Zakres

62. Zakres

63. Zakres

64. Zakres

65. Zakres

66. Zakres

67. Zakres

68. Zakres

69. Zakres

70. Zakres

71. Zakres

72. Zakres

73. Zakres

74. Zakres

75. Zakres

76. Zakres

77. Zakres

78. Zakres

79. Zakres

80. Zakres

81. Zakres

82. Zakres

83. Zakres

84. Zakres

85. Zakres

86. Zakres

87. Zakres

88. Zakres

89. Zakres

90. Zakres

91. Zakres

92. Zakres

93. Zakres

94. Zakres

95. Zakres

96. Zakres

97. Zakres

98. Zakres

99. Zakres

100. Zakres

