

ANALIZA BŁĘDU WARTOŚCI PARAMETRÓW CENTRÓW DEFECTOWYCH WYZNACZANYCH METODĄ NIESTACJONARNEJ SPEKTROSKOPII FOTOPRĄDOWEJ PITS

Michał Pawłowski¹, Marek Suproniuk¹

¹Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa 49
mpawlowski@wat.edu.pl

Streszczenie: Celem pracy jest analiza błędu wartości parametrów centrów defektowych w wysokorezystywnych materiałach półprzewodnikowych badanych metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej (PITS). Otrzymane wyniki wskazują, że występuje przesunięcie przebiegu linii grzbietowych fałd na korelacyjnej powierzchni widmowej w porównaniu z przebiegiem linii grzbietowych fałd na powierzchni widmowej otrzymanej metodą odwrotnego przekształcenia Laplace'a związanych z termiczną emisją nośników ładunku z tych samych centrów defektowych. Stwierdzono, że przesunięcie to jest wynikiem przyjęcia uproszczonego modelu opisującego relaksację fotoprądu w metodzie korelacyjnej i powoduje obliczenie błędnych wartości parametrów centrów defektowych tą metodą. Zaproponowano metodę zmniejszenia tego błędu polegającą na korekcji temperaturowej zależności amplitudy eksperymentalnych przebiegów fotoprądu do postaci zgodnej z przyjętym uproszczonym modelem. Metodę zilustrowano korekcją relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zarejestrowanych dla centrum A (kompleksu luka-tlen), występującego w próbkach FZ Si napromieniowanych neutronami.

Słowa kluczowe: PITS, centrum defektowe, półprzewodnik wysokorezystywny, adekwatność modelu.

Error analysis of the parameters of the defect centres determined by the photoinduced transient spectroscopy PITS

Abstract. The error in the parameters of the defect centers calculated with a correlation method using the photoinduced transient spectroscopy (PITS) is discussed. The obtained results indicate that an inadequate photocurrent relaxation model causes a shift of the fold ridgeline on the spectral surface obtained using the correlation method towards lower temperatures when compared with the shift obtained using the inverse Laplace transformation. This shift introduces errors in the calculation of the parameters of the defect centers. The method for minimizing the error in the parameters of the defect center, consisting in correcting temperature dependence of the photocurrent transient amplitude so that it is consistent with the simple model, is proposed. The analysis is supplemented with the calculation of the parameters of the defect centers with the new correction method for the centre A (a vacancy-oxygen complex) in neutron-irradiated silicon.

Keywords: defect center, semi-insulating material, PITS, model adequacy.

1. WPROWADZENIE

Najczęściej stosowaną metodą badania centrów defektowych w wysokorezystywnych materiałach półprzewodnikowych jest niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa (PITS) [1 - 3]. Metoda PITS polega na zapełnianiu pułapek nośnikami ładunku, generowanymi za pomocą impulsów optycznych, oraz na rejestracji relaksacyjnych przebiegów fotoprądu wywołanych termiczną emisją nośników po zaniku impulsu optycznego, przy czym oba te procesy zachodzą w tej samej temperaturze. Metodą tą eksperymentalnie wyznaczone są temperaturowe zależności szybkości emisji nośników ładunku z zaobserwowanych centrów defektowych. Na podstawie przebiegu tych zależności określone są parametry centrów defektowych: energia aktywacji E_a oraz parametr A , równy iloczynowi przekroju czynnego na wychwytywanie nośników ładunku σ i stałej materiałowej γ , będącej funkcją masy efektywnej nośników ładunku. Temperaturowa zależność szybkości emisji nośników ładunku z pojedynczego centrum defektowego opisywana jest równaniem Arrheniusa w postaci:

$$e_T(T) = AT^2 \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

w którym k_B jest stałą Boltzmanna. Zarówno zależność ta, jak i wartości parametrów E_a i A jednoznacznie charakteryzują określony rodzaj centrów defektowych i w oparciu o bazę wiedzy są wykorzystywane do określenia struktury mikroskopowej centrów defektowych.

Relaksacyjny przebieg fotoprądu zarejestrowany po wyłączeniu oświetlenia dla pojedynczego centrum defektowego można opisać przebiegiem wykładniczym [4]:

$$i(t, T) = Q(\lambda, T) e_T(T) \exp[-e_T(T)t] \quad (2)$$

gdzie $Q(\lambda, T)$ jest efektywnym ładunkiem uwalnianym z centrum defektowego opisanym wyrażeniem:

$$Q(\lambda, T) = n_{T0}(T)\mu(T)\tau(T)C(\lambda, T)qE \quad (3)$$

gdzie n_{T0} oznacza koncentrację centrum defektowego zapełnionego nośnikami ładunku w momencie wyłączenia światła, $\mu(T)\tau(T)$ – iloczyn czasu życia i ruchliwości nośników ładunku, $C(\lambda, T)$ – parametr geometryczny zależny od geometrii obszaru, w którym zachodzi zmiana obsadzenia pułapek w czasie trwania impulsu światła, E – natężenie pola elektrycznego oraz q – ładunek elementarny.

Do analizy niestacjonarnych przebiegów fotoprądu stosowane są obecnie dwie procedury obliczeniowe: metoda korelacyjna [5 - 6] oraz procedura wykorzystująca odwrotne przekształcenie Laplace'a [7 - 8]. Za pomocą tych procedur zarejestrowane relaksacje fotoprądu przekształcane są w dwuwymiarowe widma korelacyjne i Laplace'a w układzie osi: amplituda, szybkość emisji i temperatura [9]. W widmach tych termiczna emisja nośników ładunku z centrów defektowych uwidacznia się w postaci podłużnych fałd, stanowiących dwuwymiarowe prążki widmowe. Rzuty linii grzbietowych fałd na płaszczyznę wyznaczoną osiami temperatury i szybkości emisji określają eksperymentalne temperaturowe zależności szybkości emisji nośników ładunku opisywane równaniem Arrheniusa (1).

Z porównania widm otrzymanych metodami korelacyjną i Laplace'a wynika, że obie procedury są komplementarne. Procedura Laplace'a charakteryzuje się większą rozdzielczością i umożliwia wyznaczenie parametrów znacznie większej liczby centrów defektowych niż metoda korelacyjna. Jednak wyniki otrzymywane tą metodą nie zawsze są jednoznaczne ze względu na dużą czułość procedury Laplace'a na szumy zawarte w relaksacjach fotoprądu. Zatem niskorozdzielcze widmo korelacyjne, dające dobry jakościowy obraz struktury defektowej materiału, powinno pełnić rolę weryfikującą w stosunku do widma otrzymywanego poprzez zastosowanie odwrotnej transformaty Laplace'a. Dlatego w celu zobrazowania struktury defektowej badanego kryształu temperaturowe zależności szybkości emisji nośników ładunku dla wykrytych centrów defektowych wyznaczone za pomocą odwrotnego przekształcenia Laplace'a nakładane są na rzut korelacyjnej powierzchni widmowej na płaszczyznę wyznaczoną osiami temperatury i szybkości emisji [10]. W wielu przypadkach obserwowana jest niezgodność pomiędzy przebiegami linii grzbietowych fałd na obu powierzchniach [11]. Ponieważ weryfikacja wyników pomiarów odbywa się poprzez porównanie z wynikami otrzymanymi w innych laboratoriach

i zgromadzonymi w bazie wiedzy, rozbieżność taka utrudnia prawidłową identyfikację defektu. W pracy [12] wykazano, że rozbieżność ta jest spowodowana błędem adekwatności modelu opisującego temperaturową zależność amplitudy niestacjonarnego przebiegu fotoprądu przyjmowanego w metodzie korelacyjnej. W metodzie PITS amplituda relaksacji zależy od wielu czynników, m. in. jest proporcjonalna do szybkości emisji nośników ładunku e_r oraz do koncentracji centrów defektowych obsadzonych nośnikami ładunku n_{T0} . Przy obliczaniu korelacyjnej powierzchni widmowej przyjmuje się, że centra defektowe są całkowicie zapełnione nośnikami ładunku $n_{T0m} = N_{Tm}$, $m = 1..M$, gdzie N_{Tm} jest koncentracją m -tego centrum [6]. Niespełnienie tego warunku jest przyczyną przesunięcia linii grzbietowej fałdy na korelacyjnej powierzchni widmowej związanej z danym centrum defektowym i powstania błędów wyznaczenia jego parametrów.

Celem pracy było przeprowadzenie analizy metody korelacyjnej i opracowanie procedury minimalizacji błędów wyznaczenia parametrów centrów defektowych tą metodą. Metoda minimalizacji błędów polega na skorygowaniu amplitud relaksacyjnych przebiegów fotoprądu do wartości zgodnych z modelem przyjętym w metodzie korelacyjnej. Opracowana procedura została zilustrowana analizą relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zarejestrowanych w zakresie temperatur 90 - 130 K w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych dla próbki kryształu FZ Si napromieniowanego neutronami. W tym zakresie temperatur obserwowane są symptomy termicznej emisji nośników ładunku z centrum radiacyjnego luka-tlen (V-O).

2. METODA KORELACYJNA ANALIZY RELAKSACYJNYCH PRZEBIEGÓW FOTOPRĄDU

Metoda korelacyjna jest oparta na założeniu, że wszystkie składowe w zarejestrowanych przebiegach fotoprądu związane z termiczną emisją nośników ładunku można opisać funkcją eksponencjalną (2) o odwrotności stałej czasowej zmieniającej się zgodnie z równaniem Arrheniusa (1) [5 - 6, 13]. Należy zwrócić uwagę, że występująca w równaniu (2) szybkość emisji jest zarówno parametrem funkcji wykładniczej, jak i czynnikiem w wyrażeniu przed funkcją wykładniczą. Innymi słowy, szybkość emisji wpływa na stałą czasową oraz amplitudę relaksa-

cyjnych przebiegów fotoprądu. Fakt ten powoduje, że analiza tych przebiegów, mająca na celu wyznaczenie parametrów centrów defektowych, jest trudniejsza niż w przypadku relaksacyjnych przebiegów pojemności (DLTS), których amplituda nie zależy od szybkości emisji [5].

Metoda korelacyjna jest prosta obliczeniowo i polega na przekształceniu niestacjonarnych przebiegów fotoprądu $i(t, T_j)$, $j = 1..J$, w zbiór G jednowymiarowych temperaturowych widm $S_{K_g}(T_j)$ wyznaczanych dla ustalonych wartości szybkości emisji e_{T_g} , $g = 1..G$, zgodnie z równaniem [4]:

$$S_{K_g}(T_j) = \frac{i(t_{1g}, T_j) - i(t_{2g}, T_j)}{i(0, T_j)}, \quad j = 1..J \quad (4)$$

gdzie: t_{1g} i t_{2g} wyznaczają momenty czasu, w których próbkowany jest niestacjonarny przebieg fotoprądu, $i(0, T_j)$ jest wartością amplitudy impulsu fotoprądu w momencie wyłączenia oświetlenia. Wartość szybkości emisji e_{T_g} zakładana dla każdego z G widm, określana jest przez położenie punktów próbkowania przebiegu fotoprądu t_{1g} i t_{2g} . Przedział czasu $[t_{1g}, t_{2g}]$ nazywany jest oknem szybkości emisji o wartości e_{T_g} [5]. Maksimum w przebiegu widma $S_{K_g}(T_j)$ występujące w temperaturze T_{M_g} wskazuje, że w tej temperaturze odwrotność stałej czasowej $1/\tau(T_{M_g})$ analizowanego relaksacyjnego przebiegu fotoprądu ma wartość równą szybkości emisji e_{T_g} przyjętej przy wyznaczaniu przebiegu tego widma, zgodnie z zależnością:

$$\frac{1}{\tau(T_{M_g})} = e_{T_g} = e_T(T_{M_g}) = AT_{M_g}^2 \exp(-E_a/k_B T_{M_g}) \quad (5)$$

W celu wyznaczenia eksperymentalnej temperaturowej zależności szybkości emisji nośników ładunku z zaobserwowanego centrum defektowego należy określić temperaturowe położenia maksimum występujących w każdym z G widm, a następnie nanieść je na wykres opisany osiami: szybkość emisji-temperatura. Aproksymując otrzymany wykres linią opisaną równaniem Arrheniusa (1) wyznacza się parametry centrum defektowego.

Zależność wartości okna szybkości emisji e_{T_g} od jego położenia $[t_{1g}, t_{2g}]$ wyznaczana jest z warunku determinującego maksimum widma [6, 13]:

$$\frac{dS_K}{dT} = \frac{dS_K}{de_T} \frac{de_T}{dT} = 0 \quad (6)$$

Warto zauważyć, że temperaturowa zależność szybkości emisji opisana równaniem Arrheniusa (1) jest funkcją monotoniczną rosnącą, dlatego drugi czynnik zależności (6) o postaci:

$$\frac{de_T}{dT} = A \left(2T + \frac{E_a}{k_B} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) > 0 \quad (7)$$

jest zawsze dodatni. Zatem o realizacji warunku (6) decyduje pochodna przebiegu widma korelacyjnego względem szybkości emisji dS_K/de_T . Korzystając z zależności (2) i (3) równanie (4) można przedstawić w postaci ciągłej funkcji temperatury jako:

$$S_K(T) = B(T) e_T(T) \{ \exp[-e_T(T)t_1] - \exp[-e_T(T)t_2] \} \quad (8)$$

gdzie funkcja $B(T)$ wyrazi się zależnością:

$$B(T) = Q(\lambda, T)/i(0, T) \quad (9)$$

Dotychczas, przy wyznaczaniu relacji pomiędzy położeniem okna szybkości emisji $[t_{1g}, t_{2g}]$, a jego wartością e_{T_g} z warunku (6), przyjmowano, że centrum defektowe o koncentracji N_T jest całkowicie wypełnione nośnikami ładunku, tzn. $n_{T0} = N_T$, a temperaturowe zmienności pozostałych składników równania (3) są pomijalnie małe w porównaniu z temperaturową zależnością szybkości emisji $e_T(T)$. Oznacza to przyjęcie założenia, że funkcja $B(T)$ nie jest zależna od temperatury:

$$B(T) \approx B_0 = const \quad (10)$$

Przyjęcie założenia (10) oznacza, że zmienność temperaturowa wysokości fałdy i amplitudy relaksacji określone są wyłącznie poprzez temperaturową zależność szybkości emisji nośników ładunku i można ją opisać równaniem Arrheniusa (1).

Wyrażenie opisujące widmo korelacyjne wyrazi się wtedy następująco:

$$S_K(T) = B_0 e_T(T) \{ \exp[-e_T(T)t_1] - \exp[-e_T(T)t_2] \} \quad (11)$$

Podstawiając równanie (11) do warunku (6) otrzymuje się zależność:

$$\frac{dS_K}{de_T} = B_0 [(1 - e_T t_1) \exp(-e_T t_1) - (1 - e_T t_2) \exp(-e_T t_2)] \quad (12)$$

oraz:

$$\frac{dS_K}{dT} = (1 - e_T t_1) \exp(-e_T t_1) - (1 - e_T t_2) \exp(-e_T t_2) = 0 \quad (13)$$

Wyrażenie (13) można przekształcić do postaci [4, 6]:

$$\frac{(1 - e_T t_1)}{(1 - e_T t_2)} = \exp[-e_T(t_2 - t_1)] \quad (14)$$

W celu wyznaczenia związku pomiędzy położeniem okna czasowego a wartością szybkości emisji $e_T(t_1, t_2)$ wyrażenie (14) rozwiązywane jest numerycznie. Ze względu na występujące w równaniu (14)

trzy zmienne, przyjmowany jest stosunek $t_2 / t_1 = \alpha$ i wyznaczana jest relacja $e_T(\alpha, t_1)$. Najczęściej przyjmowana jest wartość $\alpha = 3$ i wartość okna szybkości emisji obliczana jest wówczas z zależności:

$$e_{Tg} = \frac{1,23}{t_{1g}} = \frac{3,69}{t_{2g}} \quad (15)$$

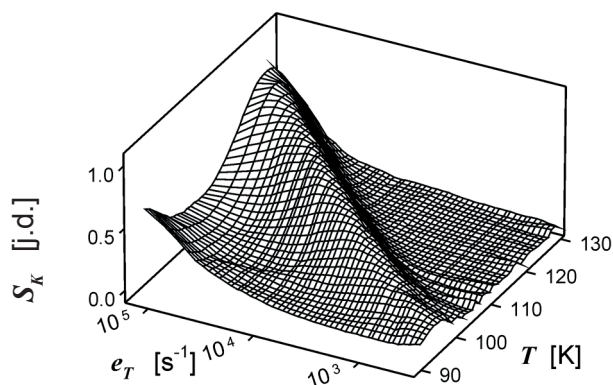
Tak więc zmiana wartości okna szybkości emisji e_{Tg} może być dokonana poprzez zmianę początkowego momentu próbkowania t_{1g} . Dla różnych par punktów czasowych (t_{1g} , $3t_{1g}$) wyznaczone są jednowymiarowe temperaturowe widma korelacyjne dla założonego zbioru G wartości okien szybkości emisji e_{Tg} . Zestawiając jednowymiarowe widma w formę dwuwymiarową otrzymuje się powierzchnię widmową, na której termiczna emisja nośników ładunku z centrów defektowych uwidacznia się w postaci fałd. Następnie na podstawie przebiegu linii grzbietowych tych fałd wyznacza się parametry zaobserwowanych centrów defektowych korzystając z równania Arrheniusa (1).

Eksperymentalna temperaturowa zależność szybkości emisji nośników ładunku opisywana równaniem Arrheniusa (1) jest przedstawiana również w układzie współrzędnych $[\ln(T^2/e_T), 1000/T]$ i aproksymowana metodą regresji liniowej prostą o równaniu:

$$\ln\left(\frac{T^2}{e_T}\right) = \frac{E_a}{1000 \cdot k_B} \cdot \frac{1000}{T} - \ln A \quad (16)$$

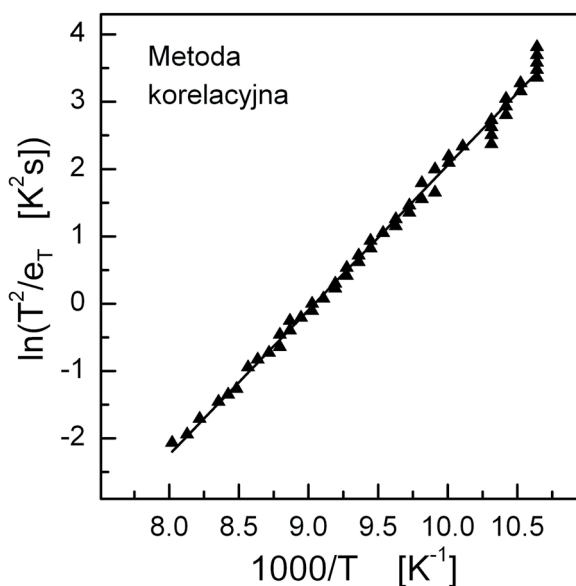
której nachylenie wyznacza energię aktywacji centrów E_a , zaś punkt przecięcia z osią rzędnych określa wartość współczynnika A , występującego przed wyrażeniem wykładniczym w równaniu Arrheniusa.

Przykładową korelacyjną powierzchnię widmową wyznaczoną dla próbki kryształu FZ Si napromieniowanego neutronami przedstawiono na Rys. 1. Powierzchnię wyznaczono na podstawie relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zmierzonych w zakresie temperatur 90 - 130 K. Można zauważyć szeroką fałdę będącą wynikiem termicznej emisji nośników ładunku z centrum radiacyjnego luka-tlen (V-O). Natomiast na Rys. 2 przedstawiono rzut linii grzbietowej tej fałdy, przedstawiony w unormowanym układzie współrzędnych zgodnie z równaniem (16). Na Rys. 2 pokazana jest prosta, aproksymująca zbiór punktów przedstawiających rzuty maksimum przekrojów fałdy dla kolejnych wartości szybkości emisji. Parametry tej prostej wyznaczone metodą regresji liniowej uwzględniając wszystkie punkty pokazane na rysunku. Wyznaczone na podstawie parametrów



Rys. 1. Trójwymiarowa wizualizacja widma korelacyjnego dla próbki FZ Si napromieniowanego neutronami, wyznaczonego na podstawie relaksacji fotoprądu zarejestrowanych w zakresie temperatur 90 - 130 K. Fałda jest wynikiem termicznej emisji nośników ładunku z centrum radiacyjnego luka-tlen (V-O).

Fig. 1. Three-dimensional visualisation of the correlation spectrum for experimental photocurrent relaxations recorded in the temperature range of 90 - 130 K for a neutron irradiated FZ Si sample. The fold shows the thermal emission of charge carriers from the vacancy-oxygen (V-O) defect centre.



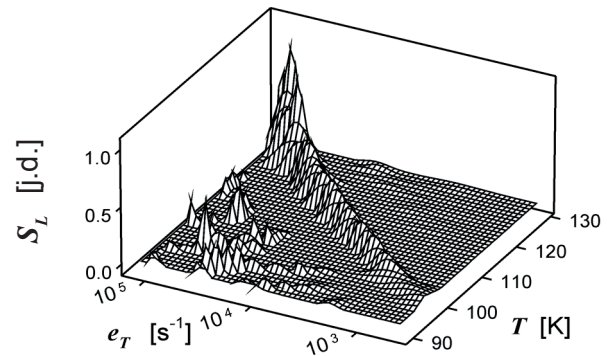
Rys. 2. Przebieg linii grzbietowej fałdy widma korelacyjnego dla próbki FZ Si w zakresie temperatur 90 - 130 K pokazanej na Rys. 1, związanej z centrum defektowym luka-tlen (V-O).

Fig. 2. Correlation spectral fringe obtained by the projection of the fold ridgeline shown in Fig. 1 on the plane given by the axes: temperature, emission rate in the temperature range of 90 - 130 K. The line represents the temperature dependences of the emission rate for the vacancy-oxygen (V-O) trap.

prostej parametry centrum defektowego V-O mają wartości: energia aktywacji $E_a = 173$ meV i parametr $A = 8,55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$. W praktyce eksperymentator wybiera zbiór punktów do aproksymacji pochodzący z fragmentu fałdy o najmniejszych zniekształceniach.

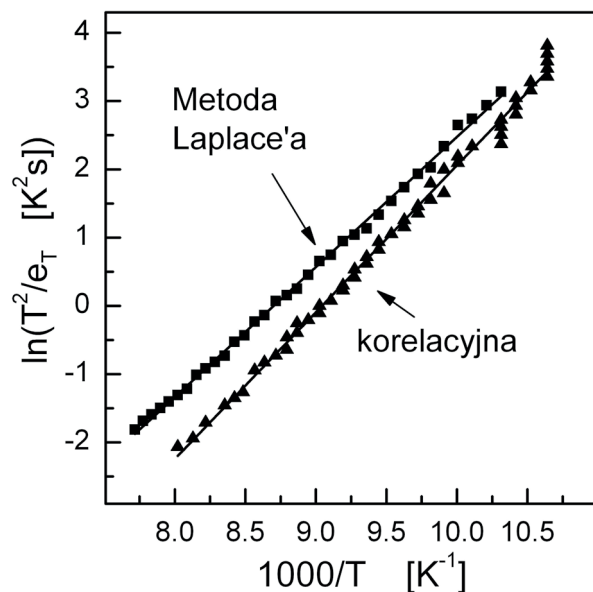
3. ANALIZA BŁĘDU WARTOŚCI PARAMETRÓW CENTRÓW DEFEKTOWYCH WYZNACZANYCH ZA POMOCĄ METODY KORELACYJNEJ

Zgodnie z procedurą stosowaną w metodzie PITS, przebieg linii grzbietowej fałdy widma korelacyjnego przedstawiony na Rys. 2 wyznaczony dla centrum defektowego V-O w kryształach FZ Si porównano z przebiegiem linii grzbietowej fałdy dwuwymiarowego widma Laplace'a otrzymanego dla tego samego centrum defektowego. Widmo Laplace'a wyznaczono przy pomocy programu CONTIN powszechnie stosowanego do analizy przebiegów eksponencyjnych [7-8,14]. Trójwymiarową wizualizację widma Laplace'a przedstawiono na Rys. 3. Warto zwrócić uwagę na znacznie mniejszą szerokość fałdy widma Laplace'a w porównaniu z fałdą widma korelacyjnego. Rzuty eksperymentalnie wyznaczonych linii grzbietowych fałd widm otrzymanych obydwoma metodami zestawiono na Rys. 4 w unormowanym układzie współrzędnych zgodnie z równaniem (16). Można zauważyć znaczną rozbieżność przebiegu obydwu linii, przy czym linia grzbietowa fałdy na powierzchni korelacyjnej jest przesunięta w stronę niższych temperatur w porównaniu z linią grzbietową fałdy na powierzchni Laplace'a. Z analizy metodą odwrotnego przekształcenia Laplace'a symulowanych relaksacyjnych przebiegów fotoprądu przedstawionej w pracy [10] wynika, że odtworzone tą metodą parametry centrów defektowych mają wartości zgodne z przyjętymi do symulacji przebiegów czasowych. Zatem można przyjąć, że eksperymentalna zależność szybkości emisji wyznaczona metodą Laplace'a pozwala na obliczenie właściwych wartości parametrów centrum defektowego V-O. Wartości parametrów centrum V-O wyznaczone metodą regresji liniowej na podstawie rzutów punktów maksimum przekrojów widma Laplace'a przedstawionych na Rys. 4 wynoszą: energia aktywacji $E_a = 162$ meV i parametr $A = 1,25 \times 10^7 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$. Z zestawienia otrzy-



Rys. 3. Trójwymiarowa wizualizacja widma wyznaczonego metodą odwrotnego przekształcenia Laplace'a dla próbki FZ Si w zakresie temperatur 90 - 130 K odpowiadająca widmu korelacyjnemu przedstawionemu na Rys. 1. Fałda jest wynikiem termicznej emisji nośników ładunku z centrum defektowego luka-tlen (V-O).

Fig. 3. Three-dimensional visualisation of the Laplace spectrum for experimental photocurrent relaxations recorded at 90 - 130 K for an FZ Si sample. This surface corresponds to the one shown in Fig. 1 for the correlation method. The fold shows the thermal emission of charge carriers from the vacancy-oxygen (V-O) defect centre.



Rys. 4. Porównanie przebiegów linii grzbietowych fałd widm korelacyjnego i Laplace'a, przedstawionych odpowiednio na Rys. 1 i Rys. 3, dla defektu radiacyjnego V-O zaobserwowanego w FZ Si. Rozbieżność przebiegu obu linii jest spowodowana przyjęciem uproszczonego modelu opisującego relaksacyjny przebieg fotoprądu przy wyznaczaniu widma korelacyjnego.

Fig. 4. Comparison of the Arrhenius plots for the vacancy-oxygen (V-O) defect centre in FZ Si obtained by the correlation and Laplace methods. The presented curves correspond to the spectral surfaces shown in Fig. 1 and Fig. 3. The discrepancy between the plots is caused by inadequacy of the transient model used in the correlation method.

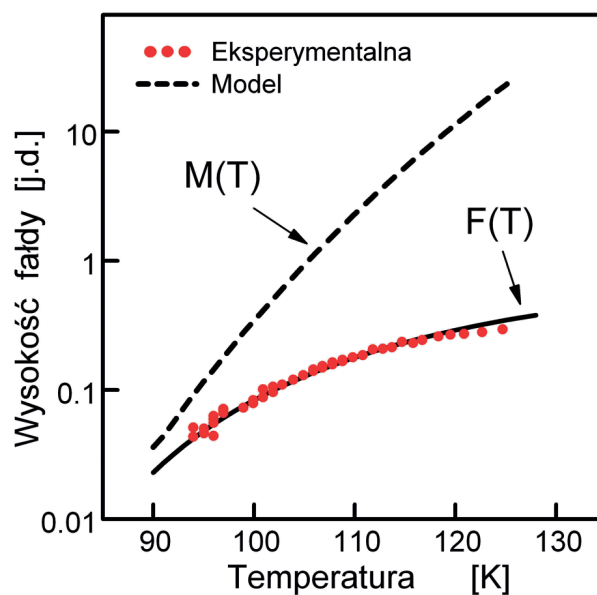
many wartości parametrów centrum defektowego V-O wynika, że wartości wyznaczone metodą korelacyjną różnią się o $\sim 7\%$ dla energii aktywacji i o ~ 7 razy dla współczynnika A w odniesieniu do wartości wyznaczonych metodą Laplace'a.

Przyczyną błędów wartości parametrów centrów defektowych wyznaczanych za pomocą procedury korelacyjnej jest przyjęcie założenia (10) zgodnie z którym temperaturowe zmiany amplitudy relaksacyjnego przebiegu fotoprądu określone są wyłącznie poprzez temperaturową zależność szybkości emisji nośników ładunku opisaną równaniem Arrheniusa (1). Biorąc pod uwagę ten model, temperaturowe zmiany wysokości linii grzbietowej fałdy wyznaczonej za pomocą dwuwymiarowej procedury korelacyjnej można przedstawić w postaci:

$$M(T) = M_0 A T^2 \exp(-E_a/k_B T) \quad (17)$$

gdzie M_0 jest niezależnym od temperatury ładunkiem elektrycznym uwalnianym z centrum defektowego. Na Rys. 5 porównano temperaturową zależność wysokości linii grzbietowej fałdy związanej z termiczną emisją z centrum V-O określoną na podstawie równania (17) z zależnością wyznaczoną na podstawie danych eksperymentalnych, przedstawionych na Rys. 1. Należy dodać, że w celu obliczenia zależności $M(T)$ dla tego centrum przyjęto wartości parametrów $E_a = 162$ meV i $A = 1,25 \times 10^7$ s $^{-1}$ K $^{-2}$ wyznaczone za pomocą procedury Laplace'a. Linia ciągła na Rys. 5 przedstawiono zależność otrzymaną w wyniku aproksymacji danych eksperymentalnych funkcją $F(T)$ w postaci wielomianu czwartego stopnia. Można zauważyć, że rozbieżność wykresów funkcji $F(T)$ i $M(T)$ zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze ~ 90 K pomiędzy modelem opisanym równaniem (17), a danymi eksperymentalnymi jest ona najmniejsza.

Warto podkreślić, że funkcje $F(T)$ i $M(T)$ są różne dla każdego zaobserwowanego centrum defektowego. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że jeżeli funkcja opisująca eksperymentalną zależność wysokości fałdy $F(T)$ przebiega poniżej zależności $M(T)$ to można spodziewać się zawyżonych wartości parametrów centrum defektowego wyznaczonych metodą korelacyjną [12]. W wielu widmach można również zaobserwować fałdy o kształcie wyspowym, o wyraźnie zaznaczonym maksimum [11]. W tym przypadku przebieg linii grzbietowej fałdy rzutowany na płaszczyznę w układzie współrzędnych $[\ln(T^2/e_r), 1000/T]$ cechuje znaczna nieliniowość. Wyznaczone parametry centrum defektowego na



Rys. 5. Temperaturowe zależności wysokości fałd dla centrum defektowego luka-tlen w FZ Si. Wykres oznaczony czerwonymi punktami i etykietą „Eksperymentalna” jest wyznaczony na podstawie widma korelacyjnego przedstawionego na Rys. 1. Wykres oznaczony etykietą $M(T)$ - „Model” został obliczony teoretycznie i odpowiada założeniom przyjętym przy wyznaczaniu współczynnika okna szybkości emisji ($e_{T_g} \times t_{T_g} = 1,23$). Na rysunku przedstawiono przebieg funkcji $F(T)$ aproksymującej charakterystykę eksperymentalną.

Fig. 5. Temperature dependence of the fold ridgeline amplitude for the vacancy–oxygen (V-O) defect centre in FZ Si. Red points labelled „Eksperymentalna” are determined on the basis of the correlation fold presented in Fig. 1 and approximated to the function $F(T)$. The plot labelled $M(T)$ - „Model” is determined theoretically in accordance with the assumptions accepted in determining the rate of thermal emission windows ($e_{T_g} \times t_{T_g} = 1.23$).

podstawie aproksymacji prostą z zastosowaniem równania (16) zależne będą zatem od wyboru fragmentu fałdy poddanego analizie.

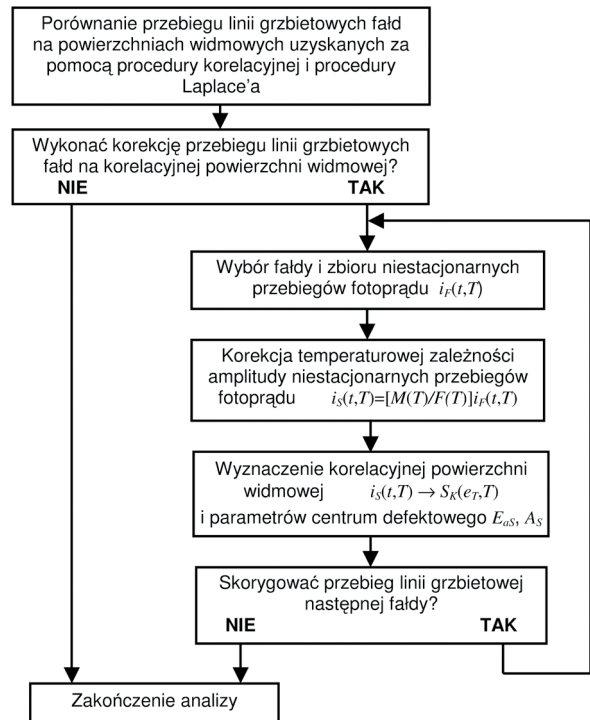
4. METODA KOREKCJI TEMPERATUROWEJ ZALEŻNOŚCI AMPLITUDY RELAKSACYJNYCH PRZEBIEGÓW FOTOPRAŁDU PODDAWANYCH ANALIZIE ZA POMOCĄ PROCEDURY KORELACYJNEJ

W celu zmniejszenia błędu wartości parametrów pułapek wyznaczanych za pomocą procedury korelacyjnej, spowodowanego przyjęciem uproszczonego modelu opisującego amplitudę relaksacyjnego przebiegu fotoprałdu, zaproponowano poszerzenie tej procedury o czynności pozwalające na skorygowanie przebiegu linii grzbietowych fałd na korelacyjnej powierzchni widmowej w celu uzyskania ich zgodności z przebiegami odpowiednich linii grzbietowych fałd na powierzchni widmowej wyznaczonej za pomocą procedury Laplace'a. Modyfikacja procedury korelacyjnej polega na wprowadzeniu korekcji temperaturowej zależności amplitudy zarejestrowanych przebiegów fotoprałdu związanych z wybraną fałdą w taki sposób, aby zależność ta była zgodna z założeniem (10) i była określona wyłącznie poprzez temperaturową zależność szybkości emisji nośników ładunku, opisaną równaniem Arrheniusa (1).

Ponieważ temperaturowa zmienność amplitudy eksperymentalnych przebiegów fotoprałdu odpowiada temperaturowej zależności wysokości fałdy $F(T)$ na korelacyjnej powierzchni widmowej, do wykonania korekcji można wykorzystać tę zależność. Proponowana korekcja amplitudy przebiegów fotoprałdu polega zatem na zamianie funkcji opisującej eksperymentalną temperaturową zmienność amplitudy fotoprałdu $F(T)$ funkcją modelową $M(T)$. Korekcję należy wykonać dla wszystkich przebiegów fotoprałdu $i_F(t, T_j)$ zarejestrowanych w przedziale temperatur $[T_1, T_j]$, w którym przebiega linia grzbietowa wybranej fałdy. Dla przebiegu $i_F(t, T_j)$ zarejestrowanego w temperaturze T_j , $j = 1..J$, korekcję jego amplitudy można wykonać korzystając z zależności:

$$i_S(t, T_j) = \frac{M(T_j)}{F(T_j)} i_F(t, T_j) \quad (18)$$

gdzie: $i_S(t, T_j)$ jest przebiegiem fotoprałdu po korekcji amplitudy, $M(T)$ jest wartością funkcji danej zależnością (17), a $F(T_j)$ jest wysokością eksperymentalnej fałdy wyznaczonej metodą korelacyjną. Po wykonaniu korekcji zgodnie z równaniem (18) wszystkich



Rys. 6. Schemat czynnościowy ilustrujący modyfikację procedury korelacyjnej z zastosowaniem korekcji temperaturowej zależności amplitudy niestacjonarnych przebiegów fotoprałdu.

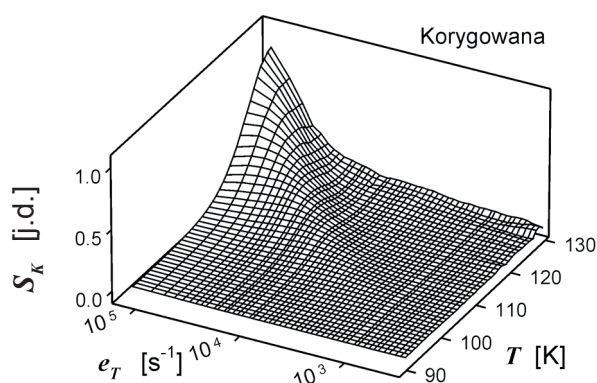
Fig. 6. Flow diagram illustrating the modification of the correlation procedure by correcting the photocurrent waveform amplitude.

J wybranych niestacjonarnych przebiegów fotoprałdu $i_F(t, T_j)$ amplitudy fotoprałdu $i_S(t, T_j)$ związanego z termiczną emisją nośników ładunku z centrum defektowego zależą już tylko od szybkości emisji i są zgodne z założeniem (10). Skorygowane niestacjonarne przebiegi fotoprałdu $i_S(t, T_j)$, $j = 1..J$ można przekształcić w korelacyjną powierzchnię widmową korzystając z równania (4) wybierając położenia punktów próbkowania przebiegu fotoprałdu t_{1g} i t_{2g} na podstawie relacji (15). Zaletą takiego postępowania jest zachowanie prostoty obliczeniowej procedury korelacyjnej, natomiast główną jej wadą jest konieczność wykonania odrębnej analizy dla każdej fałdy zaobserwowanej na powierzchni widmowej.

Proces wyznaczania wartości parametrów centrów defektowych metodą PITS z uwzględnieniem procedury korekcji temperaturowych zależności amplitud niestacjonarnych przebiegów fotoprałdu można przedstawić w postaci schematu czynnościowego pokazanego na Rys. 6. Zgodnie z tym schematem w pierwszej kolejności porównywane są przebiegi linii grzbietowych fałd zaobserwowanych na powierzchniach widmowych: korelacyjnej i La-

place'a. Jeśli przebiegi linii grzbietowych fałd na obu powierzchniach związane z tym samym centrum defektowym różnią się znacząco, należy wykonać korekcję temperaturowej zależności amplitud relaksacyjnych przebiegów fotoprądu związanych z tym centrum. W tym celu najpierw wybierany jest zakres temperatur, w którym będzie korygowany przebieg linii grzbietowej fałdy na korelacyjnej powierzchni widmowej i określany jest zbiór relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zarejestrowany w tym przedziale temperatur. Następnie wyznaczana jest postać funkcji $F(T)$ poprzez aproksymację temperaturowego przebiegu wysokości linii grzbietowej fałdy oraz obliczana funkcja $M(T)$ z zastosowaniem parametrów centrum defektowego wyznaczonych wcześniej metodą Laplace'a. Korzystając z zależności (19) korygowane są następnie wartości amplitud wybranych relaksacyjnych przebiegów fotoprądu, ponownie wyznaczana jest korelacyjna powierzchnia widmowa w zakresie korygowanej fałdy i obliczane są nowe parametry centrum defektowego. Proces korekcji należy powtórzyć dla wszystkich fałd, których przebiegi linii grzbietowych na powierzchni widmowej korelacyjnej różnią się od wyznaczonych na powierzchni Laplace'a.

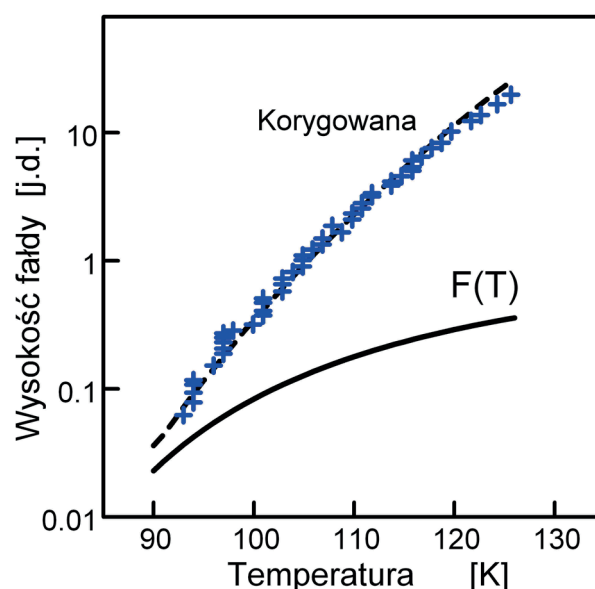
Działanie procedury można przedstawić na przykładzie korygowania amplitud relaksacyjnych przebiegów fotoprądu związanych z emisją nośników ładunku z centrum radiacyjnego V-O w kryształach FZ Si, dla którego wyznaczone powierzchnie widmowe korelacyjna i Laplace'a są pokazane odpowiednio na



Rys. 7. Trójwymiarowa wizualizacja widma korelacyjnego dla próbki FZ Si wyznaczonego na podstawie skorygowanych relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zarejestrowanych w zakresie temperatur 90-130 K. Widoczna fałda odpowiada pokazanej na Rys. 1.

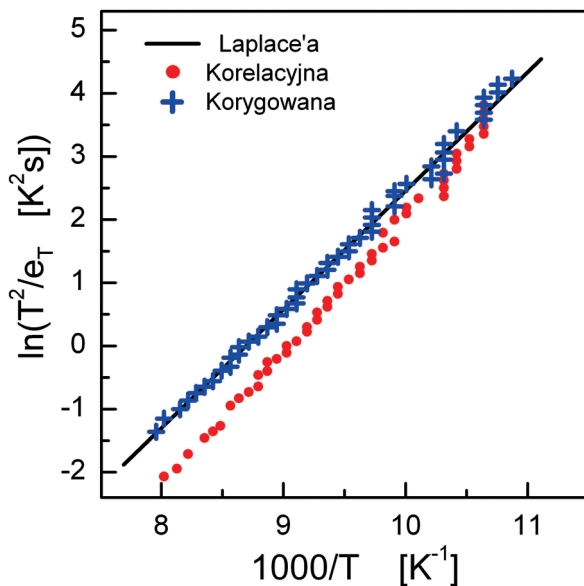
Fig. 7. Three-dimensional visualisation of the correlation spectrum for corrected photocurrent relaxations recorded in the temperature range of 90 - 130 K for an FZ Si sample. The fold corresponds to the one shown in Fig. 1.

Rys. 1 i Rys. 3. Do korekcji wybrano zbiór przebiegów fotoprądu zarejestrowany w przedziale temperatur 90 - 130 K. Funkcję $M(T)$ obliczono przyjmując parametry centrum defektowego: energię aktywacji $E_a = 162$ meV i parametr $A = 1,25 \times 10^7$ s⁻¹K⁻² wyznaczone metodą Laplace'a. Funkcja $F(T)$, opisująca wysokość fałdy przed korekcją została wyznaczona na podstawie przebiegu linii grzbietowej fałdy na korelacyjnej powierzchni widmowej pokazanej na Rys. 1. Sposób wyznaczenia funkcji $F(T)$ jest przedstawiony na Rys. 5. Fałdę na korelacyjnej powierzchni widmowej związaną z centrum defektowym V-O w kryształach FZ Si wyznaczoną na podstawie przebiegów fotoprądu otrzymanych po korekcji temperaturowej zmienności amplitudy z zastosowaniem zależności (19) przedstawiono na Rys. 7. Porównując powierzchnie widmowe



Rys. 8. Temperaturowe zależności wysokości fałd dla centrum defektowego luka-tlen w FZ Si. Wykres oznaczony niebieskimi krzyżykami i etykietą - „Korygowana” jest wyznaczony na podstawie skorygowanego widma korelacyjnego przedstawionego na Rys. 6 i odpowiada założeniom przyjętym przy wyznaczaniu współczynnika okna szybkości emisji ($e_{Tg} \times t_{Ig} = 1,23$). Na rysunku przedstawiono przebieg funkcji $F(T)$ aproksymującej charakterystykę eksperymentalną.

Fig. 8. Temperature dependence of the fold ridgeline amplitude for the vacancy-oxygen (V-O) defect centre in FZ Si. The graph marked with blue crosses and labelled „Korygowana” is determined on the basis of the corrected correlation spectrum shown in Fig. 6. This graph is determined in accordance with the assumptions accepted in determining the rate of thermal emission windows ($e_{Tg} \times t_{Ig} = 1.23$). The function $F(T)$ approximating experimental characterization is presented.

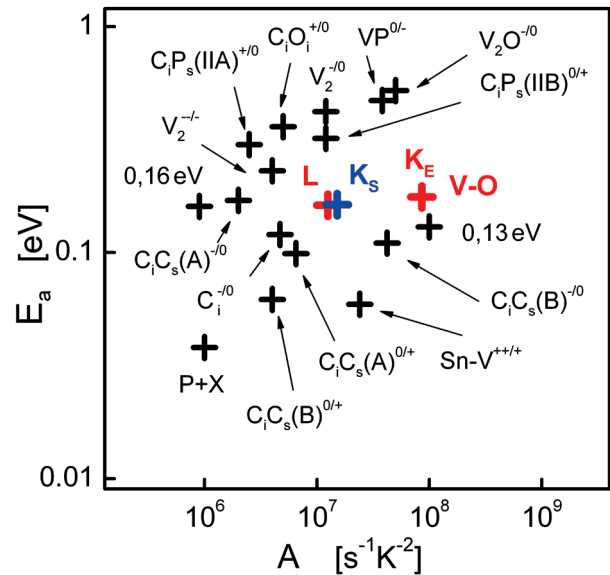


Rys. 9. Porównanie przebiegów linii grzbietowych widm korelacyjnych dla centrum defektowego luka-tlen w FZ Si: przed korekcją – oznaczona czerwonymi punktami i po korekcji – oznaczona niebieskimi krzyżykami. Powierzchnie widmowe przedstawiono odpowiednio na Rys. 1 i Rys. 6. Linia ciągła opisana jest równaniem Arrheniusa dla parametrów centrum V-O wyznaczonych na podstawie widma Laplace'a.

Fig. 9. Comparison of the Arrhenius plots for the vacancy-oxygen (V-O) defect centre in FZ Si obtained by the original and corrected correlation methods. The line marked with red points shows the Arrhenius plot obtained from the original correlation spectral surface shown in Fig. 1. The line marked with blue crosses shows the Arrhenius plot obtained from the corrected surface shown in Fig. 6. The solid line represents the Arrhenius plot calculated with the Laplace method.

przedstawione na Rys. 1 i na Rys. 7 można zauważyć znaczną zmianę wysokości linii grzbietowej skorygowanej fałdy. Temperaturową zależność wysokości tej fałdy przedstawiono linią krzyżkową na Rys. 8. Na rysunku tym pokazano również przebieg funkcji $F(T)$ oznaczony linią ciągłą, opisującą wysokość fałdy przed korekcją oraz zaznaczono linią przerywaną przebieg funkcji $M(T)$ obliczony z zastosowaniem wartości parametrów E_a i A wyznaczonych na podstawie widma Laplace'a. Można zauważyć, że eksperymentalna temperaturowa zależność wysokości fałdy po korekcji jest zbieżna z przebiegiem funkcji $M(T)$.

Przebieg linii grzbietowej skorygowanej fałdy pokazanej na Rys. 7 rzutowano na płaszczyznę w układzie współrzędnych $[\ln(T^2/e_T), 1000/T]$ i przedstawiono linią krzyżkową na Rys. 9. Na rysunku zaznaczono punktami przebieg linii grzbie-



Rys. 10. Zestawienie parametrów – wartości energii aktywacji E_a i współczynnika A dla centrów defektowych wykrytych w kryształach Si napromieniowanych neutronami [15]. Etykietą K_E oznaczono wynik pomiaru parametrów defektu V-O z zastosowaniem procedury korelacyjnej, etykietą L – parametry otrzymane na podstawie eksperymentalnego widma Laplace'a oraz etykietą K_S – parametry otrzymane na podstawie widma korelacyjnego po korekcji temperaturowej zależności amplitudy eksperymentalnych relaksacji fotoprądu pokazanego na Rys. 6. Na rysunku podano identyfikacje defektów.

Fig. 10. Presentation of parameters – values of the activation energy and the pre-exponential factor A in the Arrhenius equation – for defect centres detected in neutron irradiated FZ Si [15]. In this work, the parameters labelled with K_E and L are obtained from the correlation spectral surface and the Laplace spectral surface shown in Fig. 1 and Fig. 3, respectively. The parameters labelled K_S are calculated from the corrected correlation spectral surface shown in Fig. 6. The tentative configurations of defects are presented.

towej fałdy przed korekcją oraz prostą opisaną równaniem Arrheniusa obliczoną na podstawie parametrów centrum V-O wyznaczonych metodą Laplace'a. Przebieg linii grzbietowej skorygowanej fałdy aproksymowano prostą opisaną równaniem (16) stosując metodę regresji liniowej. Na podstawie parametrów prostej obliczono parametry centrum radiacyjnego V-O i otrzymano wartości energii aktywacji $E_a = 163$ meV i parametru $A = 1,52 \times 10^7$ s⁻¹K⁻². Otrzymane nowe wartości parametrów różnią się od wartości wyznaczonych metodą Laplace'a o < 1 % dla energii aktywacji i o ~20% dla współczynnika A.

Otrzymane parametry centrum defektowego V-O pokazano na Rys. 10 na tle wyników wartości parametrów centrów defektowych wykrytych w krzemie

i zgromadzonych w bazie wiedzy inteligentnego systemu pomiarowego HRPITS w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych [15]. Wartości parametrów zestawiono w postaci punktów na płaszczyźnie opisanej osiami: energia aktywacji E_a i parametr A . Punkty oznaczone na rysunku kolorem czerwonym obrazują parametry centrum defektowego V-O otrzymane na podstawie wykresów Arrheniusa przedstawionych na Rys. 4, przy czym etykietą K_E oznaczono punkt o współrzędnych obliczonych metodą korelacyjną, a punkt oznaczony etykietą L – metodą Laplace’a. Natomiast współrzędne punktu oznaczonego niebieską etykietą K_S obliczono metodą korelacyjną po skorygowaniu temperaturowej zależności amplitud relaksacyjnych przebiegów fotoprądu. Można zauważyć, że odległość punktów o etykietach L i K_E jest większa od wielu odległości między sąsiednimi punktami wizualizującymi wyniki pomiarów zgromadzone w bazie wiedzy. Na Rys. 10 podano również hipotetyczne konfiguracje atomowe zidentyfikowanych defektów [11,15].

5. PODSUMOWANIE

Dokładność wyznaczenia parametrów centrów defektowych jest istotnym problemem w badaniu struktury defektowej materiałów półprzewodnikowych. Ze względu na duży wpływ składowej losowej na wyniki otrzymywane za pomocą procedury Laplace’a otrzymuje się niejednokrotnie położenie linii widmowych na osi szybkości emisji obarczone dużym błędem. Wprowadzenie dwuwymiarowej analizy polegającej na porównaniu temperaturowych zależności przebiegu linii grzbietowych fałd związanych z termiczną emisją nośników ładunku z centrów defektowych na eksperymentalnych powierzchniach widmowych z wykresami opisanymi równaniem Arrheniusa obliczonymi z zastosowaniem parametrów centrów defektowych zmierzonych w innych laboratoriach, znacznie ułatwiło proces identyfikacji zaobserwowanych centrów defektowych. W wielu przypadkach zaobserwowano rozbieżności pomiędzy przebiegami linii grzbietowych fałd na powierzchniach widmowych korelacyjnej i Laplace’a związanymi z tym samym centrum defektowym. Można wykazać, że przyczyną tych rozbieżności jest nieadekwatny, uproszczony model opisujący temperaturową zależność amplitudy relaksacyjnego przebiegu fotoprądu po wyłączeniu oświetlenia próbki przyjęty w metodzie korelacyjnej. Model ten służy do wy-

znaczania relacji pomiędzy położeniem momentów próbkowania relaksacji a wartością okna szybkości emisji, potrzebnej do skalowania osi szybkości emisji dwuwymiarowego widma korelacyjnego. W niniejszej pracy dokonano analizy właściwości procedury korelacyjnej i zaproponowano jej modyfikację mającą na celu zmniejszenie błędu wartości parametrów centrów defektowych wyznaczanych za pomocą tej procedury. Modyfikacja ta polega na zastosowaniu korekcji temperaturowej zależności amplitudy niestacjonarnych przebiegów fotoprądu związanych z wybranym centrum defektowym do postaci zgodnej z założeniami uproszczonego modelu opisującego relaksacyjny przebieg fotoprądu. W wyniku korekcji otrzymuje się wartości parametrów centrum defektowego wyznaczone metodą korelacyjną, które są zbliżone do otrzymanych metodą Laplace’a. Zaletą zaproponowanej korekcji jest jej prostota obliczeniowa, wadą zaś konieczność wykonania analizy oddzielnie dla każdej fałdy zaobserwowanej na korelacyjnej powierzchni widmowej. Procedura korekcyjna może być uzupełnieniem metody sieci neuronowych stosowanej do wyznaczania przebiegów linii grzbietowych fałd i obliczania parametrów centrów defektowych w systemie pomiarowym HRPITS w ITME [16 - 17]. W przypadku złożonych fałd związanych z centrami defektowymi o zbliżonych wartościach parametrów, procedurę korekcji należy poprzedzić rozplotem tych fałd.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego statutowego WAT nr 811/2011.

Podziękowanie

Szczególne podziękowanie autorzy kierują do dr. hab. inż. Pawła Kamińskiego i dr. inż. Romana Kozłowskiego z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych za cenne dyskusje w okresie powstawania pracy.

LITERATURA

- [1] Hurtes Ch., Boulou M., Mitonneau A., Bois D.: Deep-level spectroscopy in high-resistivity materials, *Appl. Phys. Lett.*, 32 (12), (1978) 821-823
- [2] Fairman R.D., Morin F.J., Oliver J.R.: The influence of semi-insulating substrates on the electrical properties of high-purity GaAs buffer layers grown by vapour-phase epitaxy, *Ins. Phys. Conf. Ser. No. 45: Chapter 2*, (1979) 134 - 143

- [3] Kamiński P., Pawłowski M., Kozłowski R., Ćwirko R., Palczewska M.: High resolution PITS studies of deep-level defects in semi-insulating GaAs and InP, *Solid State Crystals-Materials Science and Applications, Proceedings SPIE*, 3178, (1997) 246 – 250
- [4] Yasutake K., Kakiuchi H., Takeuchi A., Yoshii K., Kawabe H.: Deep-level characterization in semi-insulating GaAs by photo-induced current and Hall effect transient spectroscopy, *J. Mat. Science: Materials in Electronics*, 8, (1997) 239-345
- [5] Lang D.V.: Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors; *J. Appl. Phys.*, 45 (7), (1974) 3023-3032
- [6] Look D. C.: The electrical and photoelectronic properties of semi-insulating GaAs. *Semiconductors and Semimetals*, 19, Academic Press, (1983) 76 – 170
- [7] Pawłowski M., Kamiński P., Kozłowski R., Miczuga M.: Laplace transform photo-induced transient spectroscopy: new powerful tool for defect characterisation in semi-Insulating materials, *Proceedings SPIE, Crystalline Materials for Optoelectronics*, 5136, (2003), 59-65
- [8] Dobaczewski L., Peaker A.R., Bonde Nielsen K.: Laplace-transform deep-level spectroscopy: The technique and its application to study of point defects in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 96, (9), (2004), 4689–4728
- [9] Pawłowski M.: Extraction of deep trap parameters from photocurrent transients by two-dimensional spectral analysis, *Solid State Electronics*, 46, (2002), 1879-1885
- [10] Pawłowski M., Kamiński P., Kozłowski R., Kozubal M., Żelazko J.: Obrazowanie struktury defektowej kryształów półizolującego GaAs poprzez analizę relaksacyjnych przebiegów fotoprądu z zastosowaniem odwrotnego przekształcenia Laplace'a, *Materiały Elektroniczne*, 34, (1/2), (2006) 48-75
- [11] Pawłowski M.: Obrazowanie struktury defektowej materiałów półizolujących z wykorzystaniem niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej, *Rozprawa habilitacyjna*, WAT, (2007)
- [12] Pawłowski M., Suproniuk M.: Błąd adekwatności modelu obrazowania struktury defektowej półprzewodników wysokorezystywnych badanej metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej, *Przegląd Elektrotechniczny*, R87, (10), (2011) 230-235
- [13] Kamiński P.: Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów do badania struktury defektowej półprzewodników typu A^{III}B^V, *Prace ITME*, 36, (1991)
- [14] Provencher S: CONTIN: A portable program for the regularized solution of linear algebraic and integral equations of first kind, *EMBL Technical Report DA07*, European Molecular Biology Laboratory, Heidelberg, (1984)
- [15] Kozłowski R.: Niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa o dużej rozdzielczości jako nowa metoda badania centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych, *Rozprawa doktorska*, ITME, (2001)
- [16] Jankowski S., Wierzbowski M., Kamiński P., Pawłowski M.: Implementation of neural network method to investigation of defect centers in semi-insulating materials, *International Journal of Modern Physics, B.*, 16, (28&29), (2002), 4449-4454
- [17] Pawłowski M., Kamiński P., Kozłowski R., Jankowski S., Wierzbowski M.: Intelligent measuring measuring system for characterisation of defect centres in semi-insulating materials by photoinduced transient spectroscopy, *Metrology and Measurement Systems*, XII, (2005), 207-228