

Prace Naukowe Instytutu Fizyki
Politechniki Wrocławskiej

Seria: Monografie

25

14

AY 4481

Mag

Beata Radojewska

**Epitaksjalne kryształy mieszane $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$
Wytwarzanie, własności i zastosowanie**

Wrocław 1989



PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Physics
of the Technical University of Wrocław

No. 25

No. 25

Monographs

No. 14

1989

Beata RADOJEWSKA

Epitaxial $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ mixed crystals
Preparation, properties, application



Beata Radojewska

Epitaksjalne kryształy mieszane

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

Wytwarzanie, własności i zastosowanie



Recenzenci

Andrzej KISIEL

Józef PIOTROWSKI

Redaktor naukowy

Elżbieta IDCZAK

Opracowanie redakcyjne

Janina SURMACZYŃSKA

Korekta

Elżbieta ŻURAWSKA-ŁUCZYŃSKA

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1989

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0370 – 0828

Nakład 150 + 60 egz. Ark. wyd. 3,25. Ark. druk. 2½. Papier offset. kl. V, 70 g, B1.

Oddano do druku w marcu 1989 r. Druk ukończono w kwietniu 1989 r.

Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 498/89. Cena zł 200,

*GaAsSb, epitaksja,
optoelektronika*

Beata RADOJEWSKA*

"The Man who woos Nature for her secrets must develop enormous tolerance in seeking for ideas which may please Nature, and enormous patience, self-restraint and humility when his ideas over and over again are rejected by Nature before he arrives at one to please Her."

[R.S. Mulliken, Science, 86 (1937) 65]

*Dziękuję wszystkim Smurfom za
pomoc w podglądaniu natury!*

Rodzicom poświęcam

EPITAKSJALNE KRYSTAŁY MIESZANE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ WYTWARZANIE, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIE

W pracy przedstawiono własności, metody otrzymywania i zastosowania kryształów mieszanych GaAsSb. Omówiono różne techniki epitaksjalnego wzrostu tych kryształów. Podkreślono, że badania własności GaAsSb zostały ubogo udokumentowane w literaturze. Materiał znalazł zastosowanie głównie w opto-elektronice (źródła promieniowania i detektory).

1. WPROWADZENIE

Antymono-arsenek galu jest materiałem z grupy III-V. Podobnie jak większość materiałów z tej grupy, jest on półprzewodnikiem. I choć materiał ten jest kryształem mieszanym dwóch dobrze poznanych półprzewodników, tj. arsenku galu i antymonku galu, nie był on przedmiotem wielu badań i studiów, udokumentowanych w literaturze fachowej. Kryształy mieszane $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

* Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

(w skrócie GaAsSb) nie doczekały się również całościowego opracowania, a mając ciekawe i rzadkie własności oraz znajdując coraz szersze zastosowanie w praktyce, w pełni na to zasługują.

Pierwszą syntezę monokrystalicznego GaAsSb w ograniczonym zakresie składów* przeprowadzono już w 1967 roku (DAY, 1967). Od tej pory, w miarę rozwoju metod wytwarzania kryształów mieszanych, otrzymywano antymonoarsenek galu w coraz szerszym zakresie składów, by w 1977 roku uzyskać GaAsSb o dowolnym stechiometrycznym składzie. Rozwinęło się 6 technik epitaksjalnego wzrostu kryształów GaAsSb, które szczegółowo omówiono w rozdziale 2. Rozdział trzeci poświęcono przeglądowi własności GaAsSb, które w jego dwudziestoletniej historii zostały podane w różnych pismach fachowych i na różnych konferencjach naukowych. W rozdziale 4 przedstawiono główne kierunki zastosowań kryształów GaAsSb. Podsumowanie obejmować będzie problemy dalszych badań kryształów mieszanych GaAsSb i ich miejsca wśród półprzewodników grupy III-V.

2. WYTWARZANIE GaAsSb

Jeśli chodzi o kryształy mieszane III-V, to właściwie rozwinęły się jedynie techniki wzrostu warstw epitaksjalnych, chociaż próbowano uzyskać objętościowe kryształy GaAsSb (metodą rekrytalizacji strefowej i horyzontalną metodą Bridgmana (THOMAS i in., 1970)). Poniżej omówiono poszczególne techniki epitaksjalne w porządku chronologicznym ich użycia do wzrostu antymonoarsenku galu.

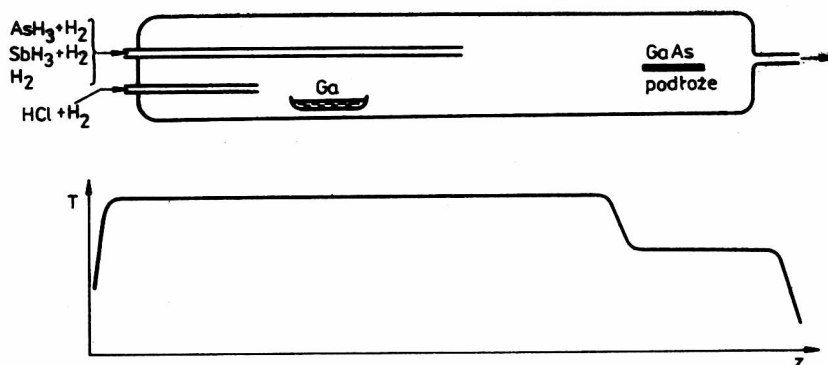
2.1. Klasyczna epitaksja z fazy gazowej

Do pierwszej syntezy monokrystalicznego $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (DAY, 1967) wykorzystano, znaną już wcześniej dla arsenku galu, metodę epitaksji z fazy gazowej. Jako źródła par antymonu użyto pięciochlorku antymonu. Z powodu znacznej kondensacji antymonu poza strefą wzrostu uzyskano jedynie zawartości antymonku galu w kryształach poniżej $x = 0,02$.

Dwa lata później Clough i in. (CLOUGH i in., 1969) opublikowali wyniki epitaksjalnego wzrostu GaAsSb o składach z zakresu $0,01 \leq x \leq 0,08$.

* Przez skład kryształu rozumie się ułamek molowy GaSb w $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Metoda polegała na użyciu jako źródła par arsenu i antymonu odpowiednio arsenowodoru i antymonowodoru (zwanego stybina). Użycie stybiny zamiast pięciochlorku antymonu pozwoliło na otrzymanie kryształów bogatszych w antymon, ale utrudniło przeprowadzenie procesu technologicznego. Stybina łatwo ulega dekompozycji w podwyższonych temperaturach, dlatego też musiała być dostarczana do strefy wzrostu z dużą szybkością przepływu, by antymon nie zdążył skondensować przed osiągnięciem tej strefy. Schemat układu do epitaksjalnego wzrostu GaAsSb z fazy gazowej przedstawiono na rysunku 1.



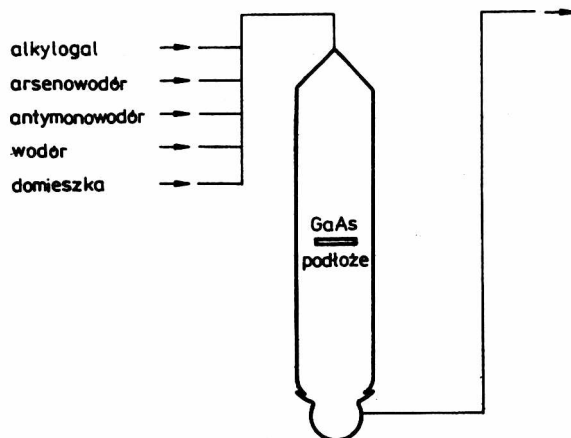
Rys. 1. Schemat układu (z pokazanym profilem temperatury) do epitaksjalnego wzrostu GaAsSb z fazy gazowej (CLOUGH i in., 1969)

Fig. 1. Diagram of GaAsSb vapour-phase epitaxial growth set-up (CLOUGH et al., 1969) with the system temperature profile

Głównym ograniczeniem wzrostu z fazy gazowej jest niska prężność par antymonu, a utrzymanie jej na maksymalnym poziomie podczas wzrostu w temperaturze bliskiej temperatury solidusu pozwoliło uzyskać prędkości wzrostu jedynie do 5 $\mu\text{m/h}$. Skład epitaksjalnej warstwy kryształu mieszanego okazał się być niezależny od temperatury wzrostu, a zależał jedynie od ułamka molowego antymonu w fazie gazowej. Wadą metod, oprócz ograniczenia składu kryształu, jest trujące działanie reagentów oraz konieczność przechowywania stybiny w niskich temperaturach.

2.2. Metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej

W metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej transport galu, w postaci podchlorku galu, do strefy reakcji został zastąpiony dostarczaniem gazowego alkylogalu. Manasevit i in. (MANASEVIT i in., 1969) zastosowali trzymetylogal jako źródło par galu. Jako źródła par arsenu użyto arsenowodoru, a źródłem antymonu była stybina, później zastąpiona trzymetylo-



Rys. 2. Układ do metaloorganicznej epitaksji antymono-arsenku galu z fazy gazowej (MANASEVIT i in., 1969)

Fig. 2. Diagram of gallium arsenide antimonide organometallic chemical vapour deposition set-up (MANASEVIT et al., 1969)

antymonem. Układ do metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej przedstawiono na rysunku 2. Kontrolując w danej temperaturze stosunek przepływu par arsenu i antymonu, w układzie tym uzyskano kryształy mieszane o składach z zakresu $0,1 \leq x \leq 0,3$.

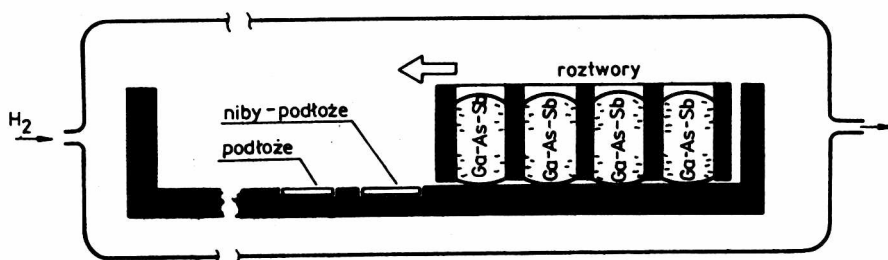
Udoskonaleniem tej metody było wprowadzenie przez Coopera i in. (COOPER i in., 1980) trzymetyloarsenu zamiast arsenowodoru. Źródłem galu i antymonu były, jak poprzednio, trzymetylogal i trzymetyloantymon. Pozwoliło to na uzyskanie bardziej jednnorodnej epitaksji i większych szybkości wzrostu. Uzyskano kryształy GaAsSb o składach $0 < x \leq 0,11$. Stwierdzono, że skład kryształu zależy od temperatury wzrostu i że istnieją ograniczenia uzyskania bogatych w antymon kryształów GaAsSb.

2.3. Termiczna epitaksja z fazy ciekłej

Trzy lata po pierwszej syntezie GaAsSb z fazy gazowej Antypas i in. (ANTYPAS i in., 1970) dokonali pierwszego epitaksjalnego wzrostu z fazy ciekłej. W tym celu zaadaptowano technikę wzrostu arsenku galu, podaną przez Nelsona (NELSON, 1963). Roztwór, z którego krystalizował materiał, był roztopionym galem, nasyconym w temperaturze wzrostu arsenem pochodzącym z arsenku galu oraz następnie antymonem pochodzącym z antymonku galu. Dodanie antymonku galu powodowało wytrącanie dendrytów GaAsSb z nasyconego już roztworu i tworzących konkurencyjne z podłożem zarodki nukleacji. Przechylając układ, zalewano podłoże roztworem Ga-As-Sb o tej

samej temperaturze, po czym temperatura układu była obniżana ze stałą szybkością. Po osiągnięciu temperatury końcowej układ przywracano do położenia początkowego. W ten sposób otrzymano kryształy o składach do $x = 0,25$. Identyczną technikę zastosowano też do wzrostu $\text{GaAs}_{95}\text{Sb}_{05}$ i $\text{GaAs}_{83}\text{Sb}_{17}$ (ANTYPAS i in., 1970 b).

Pewnym udoskonaleniem konstrukcyjnym, umożliwiającym hodowanie wielowarstwowego GaAsSb z fazy ciekłej, było użycie wielokomorowego tygla ze ślizgaczem. Stosując takie rozwiązanie, Sugiyama i in. (SUGIYAMA i in., 1972 b) wyhodowali podwójną heterostrukturę. Układ tygla do wzrostu wielowarstwowego GaAsSb przedstawiono na rysunku 3. Podobny układ do



Rys. 3. Układ do epitaksjalnego wzrostu wielowarstwowych struktur z antymono-arsenku galu z fazy ciekłej (SUGIYAMA i in., 1972)

Fig. 3. Diagram of multi-layer gallium arsenide antimonide liquid-phase epitaxial growth system (SUGIYAMA et al., 1972)

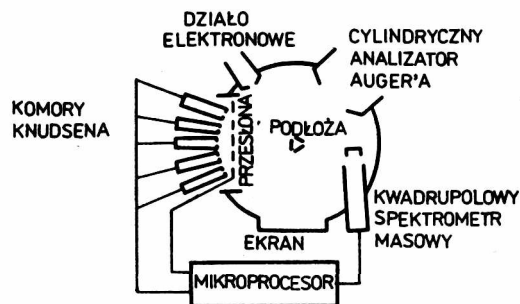
wzrostu wielowarstwowych struktur z GaAsSb oraz $\text{GaAsSb}/\text{AlGaAsSb}$ w ograniczonym zakresie składów $x \leq 0,2$ został użyty następnie wielokrotnie (ANTYPAS i in., 1974), (BRIERLEY i in., 1975), (NAHORY i in., 1976), (PEARSALL i in., 1976), (NAHORY i in., 1977b), (CAMPBELL i in., 1978), (LENDVAY i in., 1981), (RADOJEWSKA i in., 1986a).

Termiczna epitaksja z fazy ciekłej daje zadowalające wyniki w przypadku kryształów GaAsSb z przewagą GaAs w zakresie składów $x < 0,25$. Znaczna różnica koncentracji między solidusem a likwidusem, o czym będzie mowa w rozdziale 3.2, stwarza trudności w zastosowaniu tej metody do wzrostu kryształów GaAsSb bogatych w antymon. Metoda ta wprowadza gradient składu prostopadły do powierzchni wzrostu. Istnienie przerwy rozpuszczalności w fazie stałej GaAsSb , co omówiono również w rozdziale 3.2, ogranicza stosowanie tej metody w zakresie składów wokół $x = 0,5$. Niewątpliwą zaletą metody jest jej prostota i możliwość łatwego wprowadzania dobrze rozpuszczalnych domieszek.

2.4. Epitaksja z wiązki molekularnej

Metodę epitaksji z wiązki molekularnej po raz pierwszy zastosowano do wzrostu $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ w 1977 roku. Cho i in. (CHO i in., 1977) zaadaptowali w tym celu aparaturę do wzrostu kryształów mieszanych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (CHO i in., 1976). Wykonano wówczas epiwarstwę GaAsSb o składzie $x = 0,10$ na warstwie przejściowej o ciągłej zmianie składu, zmniejszające wpływy niedopasowania stałych sieci.

Identyczną metodą wyhodowano kryształy GaAsSb w szerokim zakresie składów ($0,3 < x < 0,9$) (WAHO i in., 1977). Proces technologiczny był sterowany mikroprocesorem. Temperatury komór Knudsenów były regulowane podczas wzrostu w zależności od zadanego natężenia wiązek molekularnych, kontrolowanego quadropolowym spektrometrem masowym. Epiwarstwy były analizowane i charakteryzowane in situ za pomocą dyfrakcji elektronów i spektroskopii elektronów Augera. Schemat stanowiska do epitaksjalnego wzrostu GaAsSb z wiązki molekularnej, użytego przez Waho i in. (WAHO i in., 1977), przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Stanowisko do epitaksjalnego wzrostu GaAsSb z wiązki molekularnej (WAHO i in., 1977)

Fig. 4. Diagram of GaAsSb molecular beam epitaxial growth set-up (WAHO et al., 1977)

Układ, w którym Sakai i in. (SAKAI i in., 1977) wytwarzali GaAsSb ($x > 0,3$), dawał możliwość analizowania warstw in situ metodami dyfrakcji elektronów wysokoenergetycznych, dyfrakcji promieni rentgenowskich i spektroskopii elektronów Augera.

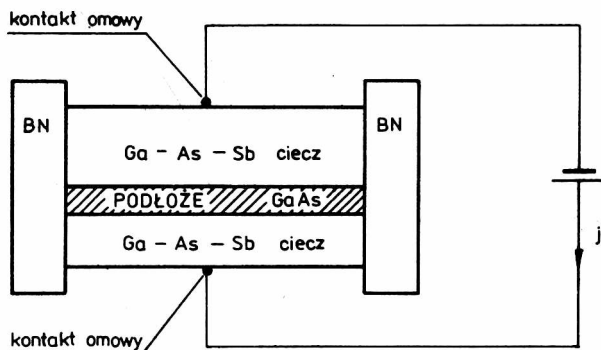
Chang i in. (CHANG i in., 1977) wykonali GaAsSb w całym zakresie składów. Stwierdzono, że w tej metodzie szybkość wzrostu, zależy od szybkości docierania molekuł galu, natomiast skład kryształu mieszanego zależy bardziej od szybkości docierania molekuł antymonu niż molekuł arsenu, szczególnie w niższych temperaturach wzrostu.

Yano i in. (YANO i in., 1978) wykonali warstwy GaAsSb w całym zakresie składów. Stwierdzono, że metoda daje monokryształy wysokiej jakości i o jednorodnym składzie.

Technika epitaksjalnego wzrostu z wiązki molekularnej jest najdoskonalszą techniką ze stosowanych w przypadku GaAsSb, gdyż stwarza większe możliwości precyzyjnego wykonywania skomplikowanych struktur wielowarstwowych. Ujemną stroną tej metody jest wysoki koszt aparatury oraz skomplikowane wyposażenie stanowiska technologicznego.

2.5. Elektroepitaksja z fazy ciekłej

W 1983 roku Birulin i in. (BIRULIN i in., 1983) wyhodowali elektroepitaksjalny GaAsSb w zakresie składów $0 < x \leq 0,22$. Schemat układu do wzrostu elektroepitaksjalnego przedstawiono na rysunku 5. Metoda jest



Rys. 5. Idea układu do wzrostu elektroepitaksjalnego (KUMAGAWA i in., 1973)
Fig. 5. Concept of electroepitaxial growth system (KUMAGAWA et al. 1973)

izotermiczna, a transport masy jest wymuszany przepływem prądu elektrycznego prostopadle do powierzchni wzrostu (BRYŚKIEWICZ, 1978). Birulin i in. zaobserwowali, że prędkość wzrostu zwiększa się ze wzrostem gęstości prądu szybciej niż proporcjonalnie oraz że silnie zależy od składu roztoku Ga-As-Sb. Szybkość wzrostu uwarunkowana jest głównie dopływem arsenu z roztoku do powierzchni wzrostu. Zmniejszenie prędkości wzrostu wraz ze wzrostem koncentracji antymonu w roztopie tłumaczono zmniejszaniem się koncentracji arsenu w tym roztworze i/lub zmniejszaniem jego ładunku efektywnego. Stwierdzono, że ułamek molowy antymonu galu w kryształach mieszanym zależy od gęstości prądu elektrycznego.

Z danych niepublikowanych (RADOJEWSKA i in., 1980) wiadomo też, że w przypadku elektroepitaksji GaAsSb z bardzo cienkiej warstwy roztoku

istnieją ograniczenia w elektrotransporcie antymonu, szczególnie dla mniejszych gęstości prądu (o rząd mniejsze niż stosowane w pracy (BIRULIN i in., 1983)). Natomiast dla większych gęstości wydzielające się ciepło Joule'a-Lentza zaburzało wymagany jednorodny rozkład temperatury w strefie wzrostu i występowały niestabilności frontu krystalizacji. W związku z tym pozytywne wyniki otrzymano jedynie w zakresie składów kryształu $0 < x \leq 0,03$. Istnieje podejrzenie, że w silnie zasocjowanym roztworze Ga-As-Sb ze znaczną zawartością antymonu efektywny jego ładunek jest przeciwnego znaku niż efektywny ładunek arsenu. Dalsze prace nad elektroepitaksją z cienkiej warstwy roztopu zostały zatem przerwane. Zainteresowanie wzbudziła natomiast epitaksja z cienkiej warstwy roztopu (bez udziału pola elektrycznego), o czym będzie mowa w następnym podrozdziale.

2.6. Epitaksja z cienkiej warstwy roztopu

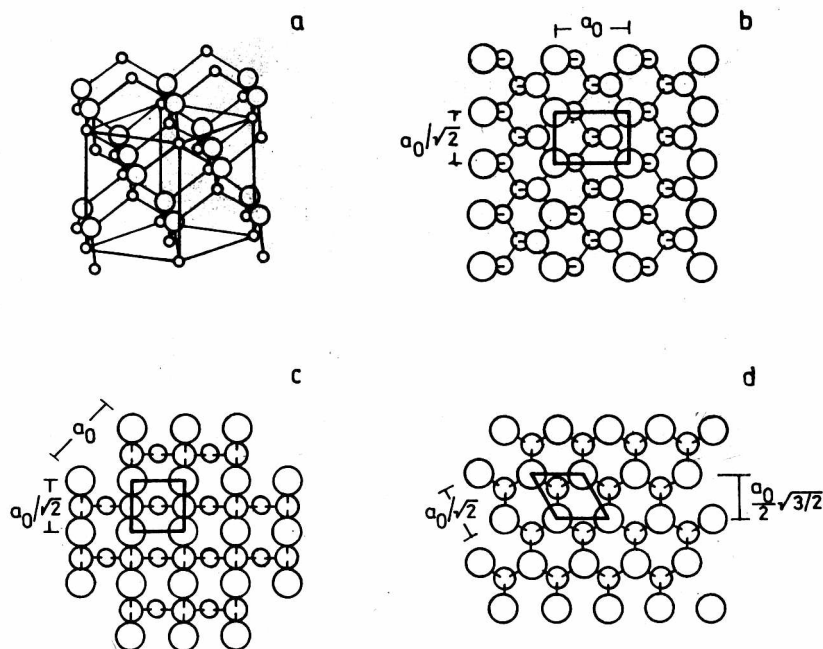
Pomysł epitaksji z cienkiej warstwy roztopu powstał już w 1970 roku (PANISH i in., 1970). Obecnie w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej jest prowadzony intensywny rozwój technik epitaksjalnych ze szczególnym naciskiem na epitaksję GaAsSb z cienkiej warstwy roztopu (KASPRZAK, 1987). Technika ta jest modyfikacją termicznej epitaksji z fazy ciekłej, polegającą na zmniejszeniu grubości roztworu, z którego krystalizuje epiwarstwa, o około dwa rzędy wielkości. Nie do końca znane są mechanizmy wzrostu z cienkich i bardzo cienkich roztworów, nie zbadane są także zjawiska zachodzące w pierwszych momentach krystalizacji. Ta nowa technika z grupy epitaksji ciekłych pozwoli na uzyskanie submikrometrowych heterostruktur wielowarstwowych, struktur dwuwymiarowych i z modulowanym domieszkowaniem.

3. WŁASNOŚCI GaAsSb

Własności kryształów binarnych, tj. GaAs i GaSb, wchodzących w skład GaAsSb są dobrze znane, natomiast właściwości kryształu mieszanego antymono-arsenku galu zostały na ogół słabo zbadane. Arsenek galu i antymonek galu różnią się zasadniczo, należy zatem spodziewać się, że własności kryształu mieszanego będą zależne od jego składu.

3.1. Struktura krystaliczna

Antymono-arsenek galu, podobnie jak GaAs i GaSb, krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, składającej się z dwóch naprzemiennych jednakowo zorientowanych podsieci kubicznych powierzchniowo centrowanych, jednej galowej, mającej swój początek w centrum (000) komórki elementarnej, a drugiej arsenowo-antymonowej, mającej początek w $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. Ta struktura (rys. 6a) jest identyczna ze strukturą diamentu, z tą różnicą, że każdy atom galu ma czterech tetraedralnie rozłożonych sąsiadów z podsieci arsenowo-antymonowej. Natomiast w odróżnieniu od struktury diamentu, blenda cynkowa nie ma centrum inwersji. Najbardziej interesującymi orientacjami kryształu są (100), (110) i (111). Układ atomów na płaszczyznach (110), (100) i (111) przedstawiono na rysunku 6b, c, d (WILLARDSON i in., 1966).

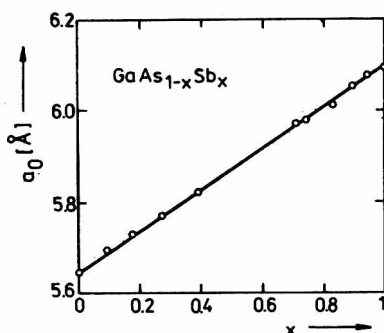


Rys. 6. Dużymi okręgami zaznaczono atomy galu, małymi okręgami atomy arsenu lub antymonu: a - sieć blendy cynkowej, b - układ atomów na płaszczyźnie (110) (blenda cynkowa), c - układ atomów na płaszczyźnie (100) (blenda cynkowa), d - układ atomów na płaszczyźnie (111) (blenda cynkowa). Narysowane połączenia między atomami mają dać wrażenie głębi (wielowarstwowości płaszczyzn) (WILLARDSON i in., 1966)

Fig. 6. Gallium atoms are marked with large circles, arsenic and antimony atoms with small circles: a - zinc blende lattice, b - (110) - oriented surface atom structure of zinc blende, c - (100) - oriented surface atom structure of zinc blende, d - (111) - oriented surface atom structure of zinc blende. The drawn atom arrangement is to indicate the depth impression of the crystal (multi-plane) structure (WILLARDSON et al., 1966)

Stała sieci krystalicznej $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (a_0) zależy od jego składu i, jak podał Sakai i in. (SAKAI i in., 1977), spełnia prawo Vegarda

$$a_0(x) = 0,442 x + 5,653. \quad (1)$$



Rys. 7. Zależność stałej sieci od ułamka molowego GaSb w kryształach GaAsSb , linia ciągła - dopasowanie, kółka - eksperyment (SAKAI i in., 1977)

Fig. 7. Crystal lattice constant versus GaSb mole fraction in GaAsSb , solid line - rms fit, circles - experiment (SAKAI et al., 1977)

Na rysunku 7 przedstawiono równanie (1) i punkty eksperymentalne pomiaru stałej sieci w funkcji składu molowego kryształu mieszanego (SAKAI i in., 1977).

Dla tak silnej zależności stałej sieci od składu kryształu mieszanego należy spodziewać się znacznego niedopasowania sieci krystalicznej przy wzroście epitaksjalnym GaAsSb na podłożu z GaAs lub GaSb . Na heterogranicy epiwarstwa - podłoża następują odkształcenia sprężyste, gdy rosnąca warstwa przyjmuje odległości międzypłaszczyznowe wymuszone przez sieć podłoża, natomiast gdy narastająca warstwa zachowuje swoją własną stałą sieciową, występują dyslokacje niedopasowania (BOOKER, 1978).

Stwierdzono, że oba te zjawiska zachodzą w przypadku epiwarstw GaAsSb na podłożu z arsenku galu (HEJNA i in., 1986). Warstwy nanoszone na podłoża o orientacji (111) odkształcają się romboedrycznie, a w przypadku podłoży o orientacji (100) komórka elementarna GaAsSb odkształca się tetragonalnie. Dla warstwy $\text{GaAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (HEJNA i in., 1986), otrzymanej metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej na podłożu (100)- GaAs , wykonano pomiar stałej sieci w kierunku prostopadłym ($a_{\perp}$) i równoległym ($a_{\parallel}$) do powierzchni podłoża:

$$a_{\perp} = 0,56777 \pm 0,00005 \text{ nm},$$

$$a_{\parallel} = 0,56710 \pm 0,00014 \text{ nm}.$$

Wyliczono z tych parametrów sieciowych wartość stałej sieci zrelaksowanej (OLSEN i in., 1978) dla warstwy $\text{GaAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$

$$a_0 = 0,56745 \text{ nm}.$$

Dla tej samej próbki oszacowano, że średnia odległość między dyslokacjami niedopasowania na heterogranicy wynosi 63 nm, przy założeniu (BOOKER, 1978), że są to dyslokacje z parametrem 60° .

Jak widać, silna zależność stałej sieci krystalicznej GaAsSb od składu kryształu ma duże znaczenie dla jakości kryształu, zwłaszcza gdy podłożami są kryształy binarne. Spośród innych kryształów trójskładnikowych z grupy III-V jedynie kryształy mieszane ze wspólnym anionem - fosforem mają tę zależność silniejszą. $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ spośród kryształów ze wspólnym kationem - galem wyróżnia się pod tym względem znacznie.

3.2. Rozpuszczalność kryształu w fazie stałej

Układ potrójny Ga-As-Sb jest bardziej skomplikowany od innych układów z grupy III-V ze względu na przerwę rozpuszczalności w fazie stałej przy krystalizacji z fazy ciekłej, co sygnalizowało wielu autorów (GRATTON i in., 1973), (FOSTER, 1974), (NAHORY i in., 1977), (GRATTON i in., 1980).

Większość kryształów mieszanych III-V traktuje się jako roztwory proste, których równowagi fazowe są opisane w ramach modelu quasi-regularnego (GUGGENHEIM, 1952), (PRIGOGINE, 1957), (JORDAN, 1972), (PANISH i in., 1972).

Zgodnie z modelem quasi-regularnym, warunkiem równowagi faz w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem jest równość potencjałów chemicznych wszystkich składników w fazie ciekłej z potencjałami w fazie stałej (ILEGEMS i in., 1974). Faza stała $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ jest stopem dwóch binarnych związków: GaAs i GaSb. Wygodniej jest zatem operować potencjałem chemicznym związku binarnego niż potencjałami pierwiastków chemicznych. Punktem wyjścia są następujące równania:

$$\mu_{\text{GaAs}}^s = \mu_{\text{Ga+As}}^l \quad (2)$$

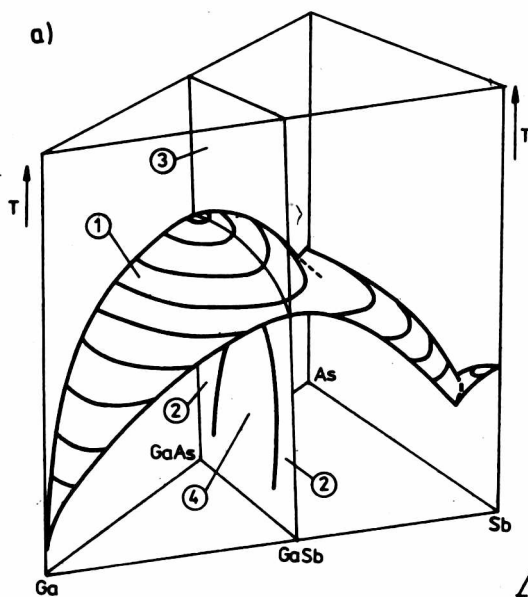
$$\mu_{\text{GaSb}}^s = \mu_{\text{Ga+Sb}}^l \quad (3)$$

$$x_{\text{Ga}}^l + x_{\text{As}}^l + x_{\text{Sb}}^l = 1 \quad (4)$$

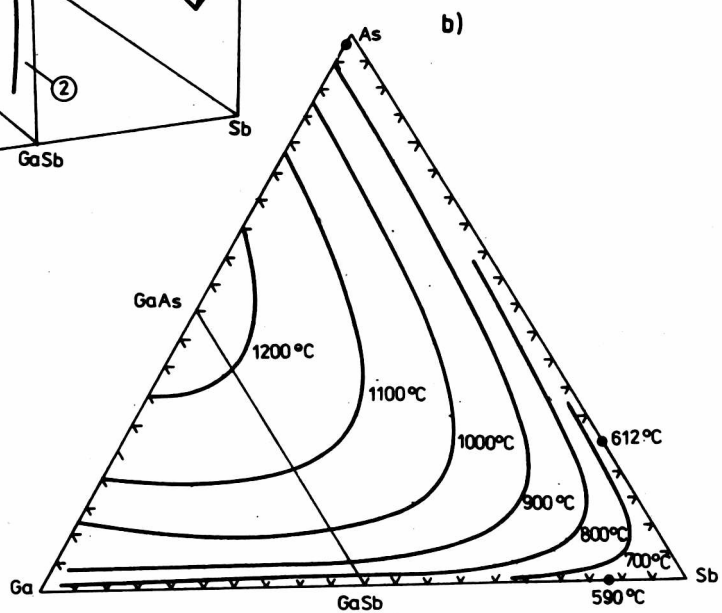
gdzie μ_{GaAs}^s i μ_{GaSb}^s to potencjały chemiczne odpowiednio GaAs i GaSb w fazie stałej $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\mu_{\text{Ga+As}}^l$ potencjał chemiczny galu i arsenu w fazie ciekłej, a $\mu_{\text{Ga+Sb}}^l$ to potencjał chemiczny galu i antymonu w fazie ciekłej, x_{Ga}^l , x_{As}^l i x_{Sb}^l to ułamki atomowe odpowiednio galu, arsenu i antymonu w fazie ciekłej.

Molowa energia swobodna mieszaniny dwóch związków jest sumą ich parcjalnych molowych energii swobodnych (VIELAND, 1963). W modelu rozt-

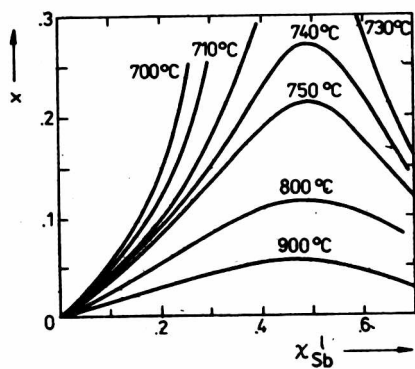
a)



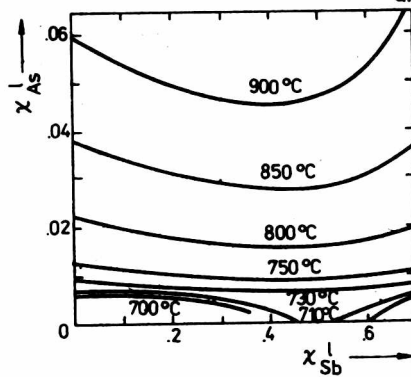
b)



c)



d)



worów prostych potencjał chemiczny każdego składnika w fazie ciekłej jest większy od potencjału chemicznego pierwiastka w czystej postaci o człon zależny od składu roztworu i współczynnika aktywności tego składnika w roztworze. Również potencjał chemiczny każdego składnika w fazie stałej jest zwiększony o człon zależny od składu molowego kryształu mieszanego $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ i od współczynnika aktywności tego składnika w kryształach. Jeśli przyjmie się, że różnica ciepła właściwych przy stałym ciśnieniu dla fazy stałej i ciekłej jest do pominięcia (VIELAND, 1963), to w przypadku kongruentnie stopionych kryształów binarnych, będących roztworem prostym pierwiastków w stanie ciekłym, potencjały chemiczne czystych substancji (związków chemicznych) zależą od potencjałów chemicznych czystych pierwiastków oraz entropii łączenia i temperatury topnienia tych substancji, a także od współczynników aktywności dla składu stechiometrycznego. Współczynnik aktywności może być określony z równania Jordana (JORDAN, 1972), uzależniającego współczynnik aktywności od współczynników oddziaływania składników roztworu o dowolnej liczbie składników. Za pomocą wyżej wymienionych zależności równania (2)-(4) przekształca się do postaci (równ. (5)-(7)), w której zmiennymi są temperatura, ułamek molowy GaSb w kryształach mieszanym, koncentracja atomowa As i Sb w fazie ciekłej, a parametrami dopasowania współczynniki oddziaływania w stanie ciekłym Ga-As, Ga-Sb i As-Sb, współczynnik oddziaływania molekuł GaAs i GaSb w fazie stałej. Entropie dla GaAs i GaSb oraz temperatury topnienia tych kryształów pochodzą z dodatkowych pomiarów (NAHORY i in., 1977 a i 1977 b). Współczynniki oddziaływania uzyskano z dopasowania modelu do danych doświadczalnych dla pseudobinarnego liquidusu (INOUE i in., 1971), (FOSTER i in., 1970 a) oraz z dopasowania do punktów eksperymentalnych w galowym narożu trójkąta Gibbsa (ANTYPAS i in., 1970 a). Równania, opisujące równowagi fazowe układu Ga-As-Sb, są następujące:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{GaAs-GaSb}}^s \cdot x^2 + R T \ln(1-x) = & \alpha_{\text{As-Sb}}^1 (x_{\text{Sb}}^1)^2 + \alpha_{\text{Ga-As}}^1 (x_{\text{Ga}}^1)^2 + \\ & + x_{\text{Ga}}^1 \cdot x_{\text{Sb}}^1 (\alpha_{\text{As-Sb}}^1 + \alpha_{\text{Ga-As}}^1 - \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1) + \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 (x_{\text{Ga}}^1)^2 + \\ & + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 (x_{\text{As}}^1)^2 + x_{\text{Ga}}^1 \cdot x_{\text{As}}^1 (\alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 - \alpha_{\text{Ga-As}}^1) - \frac{1}{2} \alpha_{\text{Ga-As}}^1 + \\ & + R T \ln(2x_{\text{Ga}}^1) + R T \ln(2x_{\text{As}}^1) + \Delta S_{\text{GaAs}}^F (T_{\text{GaAs}}^F - T) \end{aligned} \quad (5)$$

Rys. 8. Równowagi fazowe układu Ga-As-Sb: a - pełny (przestrzenny) diagram fazowy (objaśnienia w tekście), b - izotermy liquidusu (GRATTON i in., 1980), c - diagram fazowy w układzie prostokątnym: solidus, d - diagram fazowy w układzie prostokątnym: liquidus (NAHORY i in., 1977 b)
Fig. 8. Ga-As-Sb phase diagram: a - three-dimensional phase diagram (explanations in the text), b - liquidus isotherms (GRATTON et al., 1980), c - rectangular co-ordinate solidus curves, d - rectangular co-ordinate liquidus curves (NAHORY et al., 1977 b)

$$\begin{aligned}
\alpha_{\text{GaAs-GaSb}}^{\text{S}} \cdot (1-x)^2 + R T \ln x = & \alpha_{\text{Ga-As}}^1 (\chi_{\text{As}}^1)^2 + \chi_{\text{As}}^1 \cdot \chi_{\text{Sb}}^1 (\alpha_{\text{Ga-As}}^1 + \\
& + \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 - \alpha_{\text{As-Sb}}^1) + \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 (\chi_{\text{Ga}}^1)^2 + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 (\chi_{\text{As}}^1)^2 + \\
& + \chi_{\text{Ga}}^1 \cdot \chi_{\text{As}}^1 (\alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 - \alpha_{\text{Ga-As}}^1) - \frac{1}{2} \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 + R T \ln(2\chi_{\text{Ga}}^1) + \\
& + R T \ln(2\chi_{\text{Sb}}^1) + \Delta S_{\text{GaSb}}^{\text{F}} (T_{\text{GaSb}}^{\text{F}} - T)
\end{aligned} \quad (6)$$

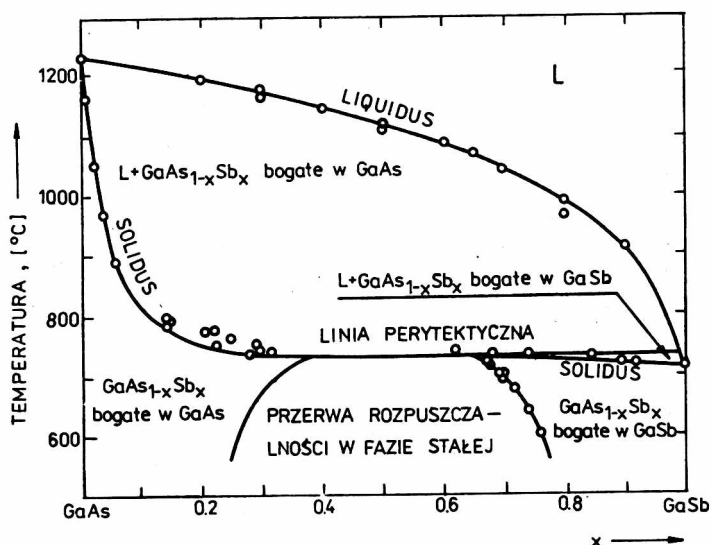
$$\chi_{\text{Ga}}^1 + \chi_{\text{As}}^1 + \chi_{\text{Sb}}^1 = 1 \quad (7)$$

gdzie ogólnie $\alpha_{\text{A-B}}^1$ oznacza współczynnik oddziaływania atomów A i B w fazie ciekłej, $\alpha_{\text{A-B}}^{\text{S}}$ jest współczynnikiem oddziaływania molekuł substancji A i B w fazie stałej, x jest ułamkiem molowym GaSb w kryształach GaAsSb, T oznacza temperaturę, $\Delta S_{\text{GaAs}}^{\text{F}}$, $\Delta S_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$ są entropiami łączenia odpowiednio GaAs i GaSb, a $T_{\text{GaAs}}^{\text{F}}$ i $T_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$ to ich temperatury topnienia, R jest stałą gazową.

Na rysunku 8a przedstawiono schematycznie trójwymiarowy pełny diagram fazowy z zaznaczonymi charakterystycznymi obszarami: 1 - powierzchnia liquidusu, 2 - powierzchnia solidusu, 3 - pseudobinarny przekrój diagramu fazowego, 4 - obszar przerwy rozpuszczalności. Rysunek 8b przedstawia izotermy liquidusu w układzie trójkątnym (GRATTON i in., 1980), a rysunek 8c,d w układzie prostokątnym (NAHORY i in., 1977b). Rysunek 9 prezentuje pseudobinarny diagram fazowy, na którym linią ciągłą zaznaczono dopasowanie do modelu roztworów prostych (GRATTON i in., 1980), a kółkami - punkty eksperymentalne (INOUE, 1971), (FOSTER i in., 1972), (GRATTON i in., 1980). Parametry dopasowania publikowane w literaturze zebrano w tabeli 1.

Jak stwierdzono (RADOJEWSKA i in., 1987a), dobra zgodność doświadczenia (badania prowadzono w galowym narożu trójkąta Gibbsa) z modelem roztworów prostych zachodzi jedynie dla składów kryształu mieszanego rzędu pojedynczych procentów. Dla składów powyżej $x = 0,15$ wartości teoretyczne są zaniżane. Model roztworów prostych, choć akceptowany przez wielu autorów (ANTYPAS i in., 1970a), (PANISH i in., 1972), (NAHORY i in., 1977b), (GRATTON i in., 1980), pozwala jedynie poznać przybliżone zależności termodynamiczne układu Ga-As-Sb. Do dokładniejszych obliczeń wymagana jest modyfikacja, uwzględniająca np. asocjację atomów w fazie ciekłej (OSAMURA i in., 1975), (JORDAN, 1976), (GRATTON i in., 1980) oraz uzależnienie współczynników oddziaływania od składu roztworu (JORDAN, 1976), (GRATTON i in., 1980).

Występowanie przerwy rozpuszczalności w fazie stałej GaAsSb może mieć wpływ na inne własności kryształu, szczególnie w pobliżu granicy tej przerwy. Na podkreślenie zasługuje fakt, że dla krystalizacji GaAsSb z faz gazowych i wiązki molekularnej (por. podrozdziały 2.1, 2.2, 2.4) nie obserwuje się występowania przerwy rozpuszczalności.



Rys. 9. Pseudobinary diagram fazowy: linia ciągła - dopasowanie do modelu rozтворów prostych (GRATTON i in., 1980), kółka - punkty doświadczalne wg różnych autorów (INOUE i in., 1971), (FOSTER i in., 1972), (GRATTON i in., 1980)

Fig. 9. Pseudobinary phase diagram: solid line - simple solution model (GRATTON et al., 1980), circles - experimental points from various works (INOUE et al., 1971), (FOSTER et al., 1972), (GRATTON et al., 1980)

T a b e l a 1

Wartości parametrów do obliczenia równowag fazowych układu Ga-As-Sb (wg różnych autorów). Oznaczenia jak w tekście: α_{A-B}^1 (cal/mol), α_{A-B}^S (cal/mol), S_{AB}^F (e.u.)

PARAMETR	WARTOŚĆ PARAMETRU	LITERATURA
α_{Ga-As}^1	9960 - 11,15 · T	THURMOND, 1965
	- 3,7 · T	ARTHUR, 1967
	- 3,7 · T	ANTYPAS i in., 1970
	5160 - 9,16 · T	PANISH i in., 1972
	5160 - 9,16 · T	NAHORY i in., 1977 a,b
	4759 - 8,8 · T	GRATTON i in., 1980
α_{Ga-Sb}^1	11500 - 13 · T	ANTYPAS i in., 1970
	4700 - 6 · T	PANISH i in., 1972
	4700 - 6 · T	NAHORY i in., 1977 a,b
	5718 - 7,8 · T	GRATTON i in., 1980

PARAMETR	WARTOŚĆ PARAMETRU	LITERATURA
$\alpha^l_{\text{As-Sb}}$	2400 750 -580 $3300 \cdot x_{\text{Sb}}^l - 1800$ $-4492 - 3,4 \cdot T$	ANTYPAS i in., 1970 PANISH i in., 1972 NAHORY i in., 1977a NAHORY i in., 1977b GRATTON i in., 1980
$\alpha^s_{\text{GaAs-GaSb}}$	4500 4500 3550 4000 4117 $4130 + 2160 (1-x)^4$	ANTYPAS i in., 1970 PANISH i in., 1972 NAHORY i in., 1977a NAHORY i in., 1977b GRATTON i in., 1980 GRATTON i in., 1980
ΔS^F_{GaAs}	16,5 16,5 16,64 16,64 16,64 16,64	STULL i in., 1956 JANAF Th. Tables, 1965 LICHTER i in., 1969 ANTYPAS i in., 1970 PANISH i in., 1972 NAHORY i in., 1977 a,b
ΔS^F_{GaSb}	12,3 16,3 15,8 14,8 12,3 15,8 15,8	SCHOTTKY i in., 1958 COX i in., 1967 LICHTER i in., 1969 BLACHNIK i in., 1970 ANTYPAS i in., 1970 PANISH i in., 1972 NAHORY i in., 1977 a,b
T^F_{GaAs}	1511 1511 1511	KOSTER i in., 1955 ANTYPAS i in., 1970 NAHORY i in., 1977 a,b
T^F_{GaSb}	985 985 983	HILSUM i in., 1961 ANTYPAS i in., 1970 NAHORY i in., 1977 a,b

3.3. Dynamika sieci krystalicznej

Spektroskopia ramanowska jest uznanym narzędziem badania dynamiki sieci krystalicznej. Lucovsky i in. (LUCOVSKY i in., 1970) badali polikrystaliczny lity GaAsSb z przewagą arsenku galu, a także z przewagą antymonku galu. Dla tych pierwszych kryształów zaobserwowano jeden mod TO o energii zależnej od składu polikryształu, natomiast GaAsSb z przewagą GaSb ujawniło dwumodowe zachowanie.

Cohen i in. (COHEN i in., 1985) badali epitaksjalne warstwy GaAsSb, wyhodowane techniką metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej, w zakresie składów molowych kryształu $0 < x \leq 0,65$, tj. również w obszarze przerwy rozpuszczalności, gdzie kryształy mogą być metastabilne. Podłoża o orientacji (100) były nieznacznie rozorientowane w celu umożliwienia obserwacji optycznego modu poprzecznego (dla doskonale zorientowanej takiej geometrii jedynie podłużne mody optyczne są dozwolone). Badane kryształy wykazywały zachowanie dwumodowe w całym badanym zakresie składów. Energia pierwszego modu LO (pochodzącego od arsenku galu) malała ze zwiększaniem zawartości antymonku galu w kryształach mieszanym. Autorzy nie podali zależności algebraicznej wiążącej skład z tą energią, chociaż punkty eksperymentalne w przybliżeniu układały się na linii prostej. Energia drugiego modu LO (pochodzącego od GaSb) jest raczej od składu niezależna i fluktuuje wokół wartości 240 cm^{-1} . Energia jedynego obserwowanego modu TO (pochodzącego od GaAs) - modu TO, pochodzącego od GaSb, nie obserwowano - malała ze zwiększeniem zawartości antymonu. Szerokość połówkowa pików LO, pochodzących od GaAs, gwałtownie zwiększyła się, gdy ułamek molowy GaSb w badanym kryształach wszedł w obszar przerwy rozpuszczalności, a pik stał się bardzo asymetryczny, gdy x zbliżyło się do 0,5. Zachowanie takie przypisano fluktuacjom składu, prowadzącym do wzrostu rozpraszania na fononach, a na skutek załamania się reguły wyboru ($k = 0$) pik poszerzył się w kierunku niższych energii.

Widma ramanowskie były również badane dla GaAsSb, otrzymanego metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej (CIEPIELEWSKI i in., 1988). Zmierzono siedem kryształów o składach z zakresu $0 \leq x \leq 0,2$ i orientacji (100). W odróżnieniu od kryształów Cohena i in. (COHEN i in., 1985), kryształy z epitaksji ciekłej wykazywały jednomodowe zachowanie (mod LO pochodzący od arsenku galu). Energia tego modu malała z zawartością antymonu w kryształach szybciej niż miało to miejsce w pracy Cohena i in. Energię obserwowanego modu skorelowano ze składem molowym mierzonego

kryształu, uzyskując prostą liniową zależność

$$E(\text{LO}) = 291 - 49 \times (\text{cm}^{-1}). \quad (8)$$

Szerokość połówkowa pików ramanowskiego dla badanych kryształów (CIEPIELEWSKI i in., 1988) rosła wraz z ułamkiem molowym GaSb, i co więcej rosła szybciej niż sygnalizowali to w swojej pracy Cohen i in. Dowodzi to, że kryształy uzyskane techniką metaloorganiczną są bardziej jednorodne, jednakże liniowe zachowanie się jedynego modu LO, obserwowanego dla próbek z epitaksji ciekłej, wskazuje na dobrą mieszalność kryształu GaAsSb w fazie stałej z przewagą arsenku galu w obszarze poza przerwą rozpuszczalności.

Badania dynamiki sieci kryształu GaAsSb pozwoliły uświadomić sobie zasadniczy wpływ sposobu otrzymywania warstw epitaksjalnych na fundamentalne własności kryształu.

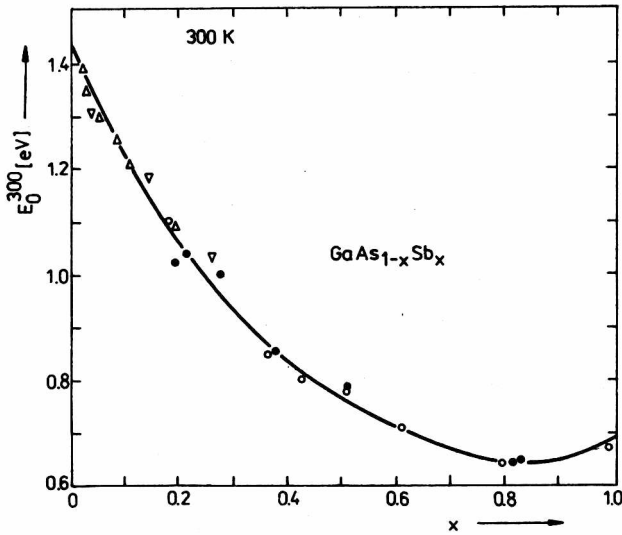
3.4. Własności elektronowe

Antymono-arsenek galu, podobnie jak jego binarne składniki GaAs i GaSb, ma prostą przerwę energetyczną o minimalnej szerokości przypadającej w centrum strefy Brillouina. Szerokość przerwy energetycznej w funkcji składu kryształu była badana przez wielu autorów (ANTYPAS i in., 1970a), (SAKAI i in., 1977), (NAHORY i in., 1977b), (YANO i in., 1978). Wyniki pomiarów przerwy energetycznej w centrum strefy skorelowano ze składem kryształów otrzymanych różnymi metodami epitaksjalnymi, uzyskując zależność paraboliczną (NAHORY i in., 1977b) dla temperatury pokojowej:

$$E_0(x) = 1,43 - 1,9 x + 1,2 x^2 \quad (\text{eV}). \quad (9)$$

Równanie to zilustrowano na rysunku 10 wraz z podaniem punktów doświadczalnych, które posłużyły do opracowania tego równania. Taylor i in. (TAYLOR i in., 1970) badali przerwę energetyczną GaAsSb (kryształy lite otrzymane metodą Bridgmana) w funkcji składu dla kilku temperatur w zakresie składów kryształów z przewagą GaSb. Autorzy nie podali zależności algebraicznej, opisującej wpływ temperatury na wartość przerwy.

Temperaturową zależność przerwy energetycznej zbadano dla antymono-arsenku galu ($0 < x \leq 0,2$), otrzymanego metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej (CIEPIELEWSKI i in., 1988). Wartość przerwy wyznaczono z pomiarów transmisyjnych w temperaturze pokojowej i azotowej, tj. w zakresie temperatur, gdzie współczynnik temperaturowy przerwy jest względnie stały. Zależność tę liniowo skorelowano ze składem w postaci równania (CIEPIELEWSKI i in., 1988)



Rys. 10. Zależność przerwy energetycznej GaAsSb w temperaturze pokojowej od składu. Linia ciągła - dopasowanie (równ. 9), punkty doświadczalne: Δ (NAHORY i in., 1977b), ∇ (ANTYPAS i in., 1970), $\bullet$ (SAKAI i in. 1977), $\circ$ (YANO i in., 1978)

Fig. 10. Room temperature GaAsSb energy bandgap versus the crystal composition. Solid line - equation (9), experimental points: Δ (NAHORY et al., 1977b), ∇ (ANTYPAS et al., 1970), $\bullet$ (SAKAI et al., 1977), $\circ$ (YANO et al., 1978)

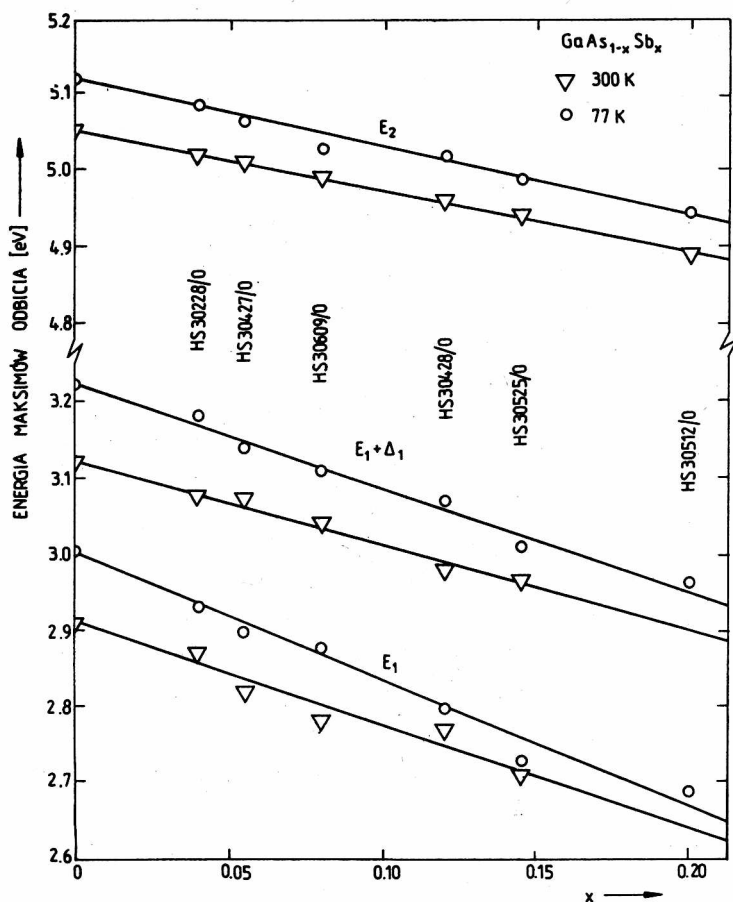
$$dE_0/dT = (6,5x - 4,1) \cdot 10^{-4} \quad (\text{eV/K}) \quad (10)$$

$$\text{dla } x < 0,25,$$

$$77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}.$$

Należy podkreślić, że wartość bezwzględna wyznaczonego współczynnika termicznego przerwy dla $x < 0,25$ zmienia się ze składem kryształu szybciej niż wynikałoby to z odpowiednich wartości tego współczynnika dla kryształów binarnych.

Struktura elektronowa GaAsSb poza punktem Γ była badana dla kryształów z przewagą arsenku galu, wyhodowanych metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej (RADOJEWSKA i in., 1984). Do tego celu posłużyły pomiary widm współczynnika odbicia w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu. Obserwowano widma podobne w swej strukturze do widm typowych dla GaAs i GaSb. Dwa sąsiednie maksima współczynnika odbicia, oznaczane przez E_1 i $E_1 + \Delta_1$, są związane z przejściami w punkcie lub w pobliżu punktu L na granicy strefy Brillouina. Trzecie maksimum, oznaczane jako E_2 , pochodzi od plateau w pobliżu punktu $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Ponadto w temperaturze azotowej obserwowano słabo rozróżnialne podwójne maksimum E'_0 , związane z przejś-



Rys. 11. Energie przejść optycznych E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_2 w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu w funkcji składu kryształu GaAsSb. Linie ciągłe - dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów, ∇ i $\circ$ - punkty doświadczalne (RADOJEWSKA i in., 1984)

Fig. 11. Optical transition energies of E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_2 at room and liquid nitrogen temperature versus GaAsSb crystal composition. Solid line - rms fit, ∇ and $\circ$ - experimental points (RADOJEWSKA et al., 1984)

ciami w pobliżu punktu Γ . Wszystkie energie przejść zależały od składu kryształu, tj. malały ze wzrostem zawartości antymonu w kryształach w mierzonym zakresie składów $0 \leq x \leq 0,2$. Związek między energiami przejść a składem molowym kryształu GaAsSb pokazują poniższe równania i rysunek 11 (RADOJEWSKA i in., 1984) (energie w eV z dokładnością do 10 meV, $x < 0,25$)

w 300 K

$$E_1 = 2,91 - 1,34 x$$

$$E_1 + \Delta_1 = 3,12 - 1,10 x$$

$$E_2 = 5,05 - 0,79 x$$

w 77 K

$$3,00 - 1,67 x \quad (11)$$

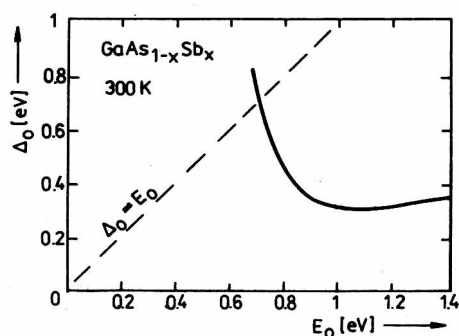
$$3,22 - 1,32 x \quad (12)$$

$$5,12 - 0,88 x \quad (13)$$

Pik E_2 jest dla wszystkich badanych składów dobrze widoczny, obserwuje się jedynie jego poszerzenie dla większych zawartości antymonu. Natomiast wraz ze wzrostem ułamka molowego antymonku galu w kryształach struktura E_1 i $E_1 + \Delta_1$ staje się mniej czytelna, by w końcu dla $x > 0,15$ całkowicie zaniknąć. Takie zachowanie może być spowodowane stopniowym pogarszaniem się struktury krystalicznej i wzrostem chemicznego nieporządku. Z drugiej strony pogorszenie uporządkowania dalekiego zasięgu powinno zakłócić również czytelność maksimum E_2 . Zatem możliwe jest, że wartości wektora k w strefie Brillouina, dla których zachodzą przejścia E_1 i $E_1 + \Delta_1$, są różne dla poszczególnych kryształów binarnych: GaAs i GaSb. Z kolei przejścia E_2 , które są bardziej zdelokalizowane w strefie Brillouina, są mniej czułe na taki efekt.

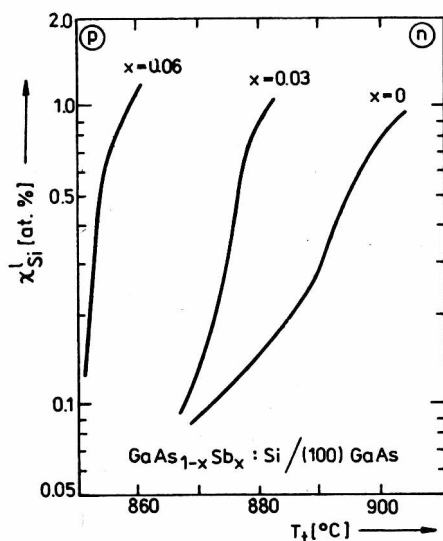
Z powodu pewnych specyficznych zastosowań materiałów III-V (rezonansowa jonizacja zderzeniowa (HILDEBRAND i in., 1981)) ważne jest, czy istnieje taki zakres składów kryształu mieszanego, w którym rozszczepienie spin-orbitalne jest porównywalne z szerokością przerwy energetycznej w punkcie Γ . Zależności te są również ważne przy badaniu przejść Augera. Relację taką dla GaAsSb podał Sugimura (SUGIMURA, 1982), co zilustrowano na rysunku 12. Wartość rozszczepienia jest równa szerokości przerwy dla $\text{GaAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$, tj. dla kryształu metastabilnego (z obszaru przerwy rozpuszczalności).

Obsadzenie pasm, a tym samym typ przewodnictwa GaAsSb, będzie zależało od składu kryształu mieszanego, gdyż niedomieszkowany arsenek galu jest typu n , natomiast niedomieszkowany antymonek galu - typu p w stanie as-grown, niezależnie od techniki nanoszenia (epitaksja ciekła: (EFFER i in., 1964), (BAXTER i in., 1965), epitaksja z wiązki molekularnej: (YANO i in., 1978), (CHANG i in., 1977)). Nahory i in. (NAHORY i in.,



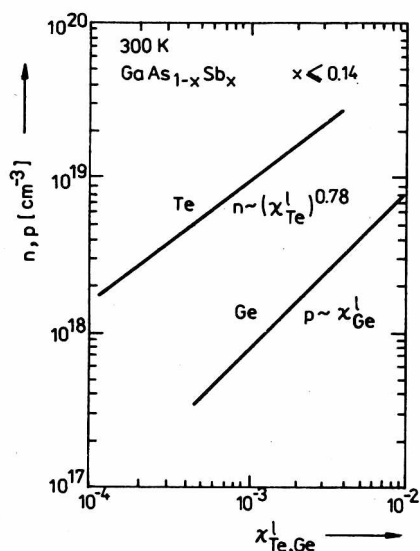
Rys. 12. Zależność rozszczepienia spin-orbitalnego od szerokości przerwy wzbronionej w GaAsSb (SUGIMURA i in., 1982)

Fig. 12. Spin-orbit splitting versus GaAsSb energy bandgap (SUGIMURA et al., 1982)



Rys. 13. Temperatury zmiany typu przewodnictwa z n na p podczas wzrostu epitaksjalnego GaAsSb z fazy ciekłej w zależności od ułamka atomowego krzemu w fazie ciekłej dla trzech składów otrzymywanego kryształu (BRIERLEY i in., 1975)

Fig. 13. The n-to-p transition temperature versus silicon atom fraction in the liquid during the GaAsSb epitaxial growth process for three crystal solid compositions (BRIERLEY et al., 1975)



Rys. 14. Zależność koncentracji nośników w GaAsSb od ułamka atomowego domieszki (Te, Ge) w fazie ciekłej dla epitaksjalnego wzrostu GaAsSb z fazy ciekłej (NAHORY i in., 1977b)

Fig. 14. Carrier concentration in GaAsSb crystal versus dopant (Te, Ge) atom fraction in the liquid for GaAsSb liquid-phase epitaxial growth (NAHORY et al., 1977b)

1977b) uzyskali kryształy mieszane GaAsSb typu n o koncentracji nośników 10^{16} cm^{-3} dla składów $x \leq 0,14$. Autorzy spodziewali się zmiany typu przewodnictwa dla większych ułamków molowych GaSb w kryształach mieszanym.

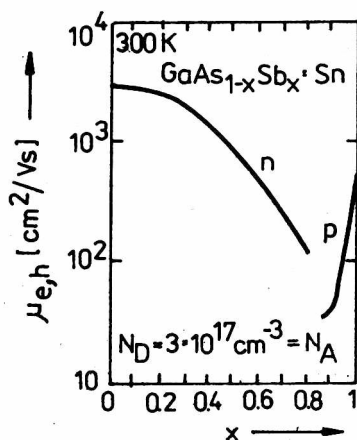
Chang i in. (CHANG i in., 1977) stwierdzili, że GaAsSb pozostaje typu p w zakresie co najmniej od $x = 0,3$ do $x = 1$. Przy tym uzyskiwali koncentrację nośników $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w stanie as-grown. Ponieważ typ przewodnictwa w tych kryształach w stanie as-grown zależy w dużej mierze od defektów strukturalnych oraz śladowej zawartości wtrąceń, krytyczna wartość ułamka molowego GaSb, x , przy której zachodzi zmiana typu przewodnictwa, powinna zależeć od stosowanej metody krystalizacji, czystości reagentów, czystości i rodzaju atmosfery roboczej oraz układu do epitaksji. Niemniej natura zjawiska zmiany typu przewodnictwa i własności kryształu o składzie krytycznym mogą być bardzo interesujące.

Domieszki amfoteryczne wprowadzane do kryształu GaAsSb są akcepto-

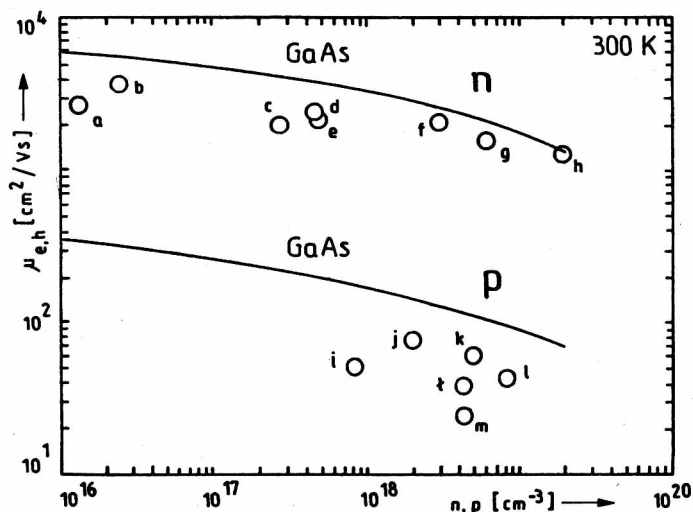
rami bądź donorami nie tylko w zależności od temperatury wprowadzania, lecz także w zależności od składu kryształu. I tak, cyna jest akceptorem w GaAsSb jedynie dla $x \geq 0,86$, a donorem dla $x \leq 0,82$ (CHANG i in., 1977). Krzem również przejawia naturę amfoteryczną w tym materiale (rys. 13) (BRIERLEY i in., 1975). Dobrze znaną domieszką donorową w całym zakresie składów kryształu jest tellur, natomiast german stanowi domieszkę akceptorową. Nahory i in. (NAHORY i in., 1977b) stwierdzili, że współczynniki segregacji tych domieszek w kryształach mieszanym mało zależą od jego składu w zakresie $x \leq 0,14$. Zależność koncentracji nośników w kryształach mieszanych o składzie $x \leq 0,14$ od ułamka atomowego domieszki (germanu i telluru) w fazie ciekłej dla wzrostu z roztworu przedstawiono na rysunku 14. Innym akceptorem w GaAsSb jest cynk (NAHORY i in., 1977b), (CHO i in., 1977). Jego cechą jest duża lotność w podwyższonych temperaturach, dlatego rzadko jest stosowany w technikach wzrostu GaAsSb z fazy ciekłej.

W kryształach mieszanych GaAsSb uzyskuje się w zależności od jego składu i koncentracji nośników ruchliwości elektronów rzędu jednego do paru tysięcy cm^2/Vs oraz ruchliwości dziur od kilkudziesięciu do kilkuset cm^2/Vs . Zależność ruchliwości elektronów od składu w zakresie $0 \leq x \leq 0,82$ przy stałej koncentracji domieszki (Sn) oraz zależność ruchliwości dziur od składu GaAsSb w zakresie $0,86 \leq x \leq 1$ przy tej samej koncentracji domieszki (Sn) mierzonych w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 15.

Wyniki pomiaru ruchliwości nośników w kryształach GaAsSb dla różnych poziomów koncentracji nośników przedstawiono na rysunku 16 (wg różnych autorów). Linia ciągła na tym rysunku przedstawia dla porównania rezultaty otrzymane dla GaAs (SZE, 1981). Należy tu podkreślić, że spodziewano się, iż w kryształach mieszanych GaAsSb uzyska się polepszenie ruchliwości dziur w stosunku do arsenku galu, ponieważ antymonek galu charakteryzuje się większymi niż arsenek galu ruchliwościami tych nośników.



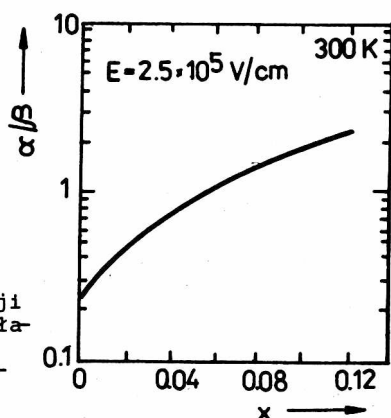
Rys. 15. Zależność ruchliwości hallowskiej w kryształach GaAsSb domieszkowanych cyną od składu molowego (CHANG i in., 1977)
Fig. 15. Hall mobility of the carriers in Sn-doped GaAsSb crystals versus the crystal composition (CHANG et al., 1977)



Rys. 16. Zależność ruchliwości hallowskiej od koncentracji nośników. Linia ciągła - rezultaty dla arsenku galu (SZE, 1981), kółka - wyniki dla GaAsSb wg różnych autorów: punkty a, b, d, e, k, l, m (RADOJEWSKA i in., 1980), c (CHANG i in., 1977), f, g, h, i, j, ł (NAHORY i in., 1977b).
Fig. 16. Hall mobility versus carrier concentration. Solid line - results for gallium arsenide (SZE, 1981), circles - results for GaAsSb from various works: points a, b, d, e, k, l, m (RADOJEWSKA et al., 1980), c (CHANG et al., 1977), f, g, h, i, j, ł (NAHORY et al., 1977b)

Czas życia nośników nierównowagowych, choć jest ważnym parametrem materiału przeznaczonego do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych, dla GaAsSb nie został dostatecznie zbadany. Wiadomo, że czas życia nośników w GaAs jest ograniczony mechanizmami rekombinacji promienistej i rekombinacji przez centra. Szybkość rekombinacji wzrasta ze stopniem domieszkowania. Wydajność rekombinacji przez centra powinna zależeć od natury tych centrów, czyli między innymi od rodzaju domieszki. Zatem należy się spodziewać dla GaAsSb, podobnie jak dla GaAs, że stosowanie domieszek z grupy VI (np. Te, Se) będzie powodem powstawania kompleksów (np. Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3) wydatnie wzmagających rekombinację przez centra Shockleya-Reada. Zagadnienie to, ze względu na swą wagę, zasługuje na szczegółowe przebadanie.

Ciekawe są możliwości brania udziału obu typów nośników w jonizacji zderzeniowej w kryształach mieszanym GaAsSb. Stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur zmierzono w ograniczonym zakresie składów ($x \leq 0,12$) (PEARSALL i in., 1976). Zależność tę przedstawiono na rysunku 17. Dla składów niższych od $x = 0,05$ współczynnik jonizacji dziur jest większy od współczynnika jonizacji elektronów. Dla składów z zakresu $0,06 \leq x \leq 0,12$ stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur jest



Rys. 17. Stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur w GaAsSb w funkcji składu molowego (PEARSALL i in., 1976)
 Fig. 17. Electron and hole impact ionization ratio in GaAsSb versus the crystal composition (PEARSALL et al., 1976)

wiekszy od jedności i jest rosnącą funkcją składu. Zatem w przypadku GaAsSb z bardzo dużą przewagą GaAs dziury potrafią jonizować szybciej niż elektrony. Dla większych składów relacja jest odwrotna. Ma to duże znaczenie przy konstrukcji przyrządów z powielaniem lawinowym.

Dla heterostruktury $\text{GaAs}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ - $\text{GaAs}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$:Ge otrzymanej metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej wyznaczano średnią drogę dyfuzji elektronu (RADOJEWSKA i in., 1987b). Dla warstwy domieszkowanej germanem (przewodnictwo typu p) oszacowano ją na co najmniej 10 μm za pomocą metody ruchomej linii świetlnej. Z porównania doświadczalnej i teoretycznej wydajności kwantowej fotodiody wykonanej z tej heterostruktury wyznaczono średnią drogę dyfuzji elektronu w obszarze heterogranicy (parametr dopasowania). Najlepsze dopasowanie uzyskano dla wartości 1 μm . Autorzy spodziewają się, że w obszarze heterogranicy zachodzi nie tylko katastrofa rekombinacyjna, co tłumaczyłoby zmniejszoną w stosunku do teoretycznej wartość fotosygnалу, lecz także nieefektywna absorpcja padającego promieniowania, wyjaśniająca przesunięcie maksimum charakterystyk spektralnych - zmierzonej i teoretycznej (szczegóły (RADOJEWSKA i in., 1987b)).

Przytoczone w tym podrozdziale dane o właściwościach elektronowych antymono-arsenku galu ukazują, jak dalece wyrywkowa i fragmentaryczna jest wiedza o tym kryształ. Za przyczynę takiego stanu rzeczy należy uważać chyba małe rozpowszechnienie tego materiału w ośrodkach zajmujących się badaniem półprzewodników.

4. ZASTOSOWANIE

Antymono-arsenek galu, choć początkowo budził zainteresowanie jako potencjalny materiał na przyrządy Gunna (cf. sekcja 4.3) (DAY, 1967), ostatecznie znalazł zastosowanie głównie w optoelektronice.

4.1. Źródła promieniowania

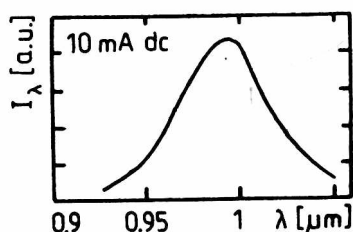
Ze względu na zakres zmienności przerwy energetycznej i prostą strukturę przejść optycznych antymono-arsenek galu jest stosowany (często wspólnie z $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$) do wytwarzania diod elektroluminescencyjnych, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni (długość fali szczytowej $\lambda_{\text{pik}} = \text{ok. } 1 \mu\text{m}$). Doniesienia z literatury są zebrane w tabeli 2. Przykładowe widmo emisyjne diody $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (CHO i in., 1977) przedstawiono na rysunku 18. Dioda została wykonana w konfiguracji planarnej ze złączem p^+-n , a kryształ GaAsSb uzyskano metodą epitaksji z wiązki molekularnej. Autorzy uzyskali dla prądu impulsowego 100 mA zewnętrzną wydajność kwantową 0,1%, natomiast Nahory i in. (NAHORY i in., 1975a) dla podobnej diody złączonej uzyskali wydajność 0,14% dla prądu w impulsie 130 mA, a w konfiguracji podwójnej heterostruktury AlGaAsSb-GaAsSb wydajność rzędu 2%.

T a b e l a 2

Diody elektroluminescencyjne wykonane w oparciu o GaAsSb

Długość fali (μm)	Materiał	Literatura
0,940	AlGaAsSb-GaAsSb	DIERSCHKE, 1979
0,995	GaAsSb	BRIERLEY i in., 1975
0,980	AlGaAsSb-GaAsSb	SUGIYAMA i in., 1972
0,987	AlGaAsSb-GaAsSb	NAHORY i in., 1975a
0,995	GaAsSb	CHO i in., 1977
1,004	AlGaAsSb-GaAsSb	NAHORY i in., 1975a
1,007	AlGaAsSb-GaAsSb	NAHORY i in., 1975a
1,06	GaAsSb	BRIERLEY i in., 1975

Rys. 18. Widmo emisyjne diody elektroluminescencyjnej z $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ w temperaturze pokojowej (CHO i in., 1977)
 Fig. 18. Room temperature emission spectrum of $\text{GaAs}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ light emitting diode (CHO et al., 1977)



T a b e l a 3

Lasery wykonane w oparciu o GaAsSb (oznaczenia: CW - praca ciągła, P - praca impulsowa, temp. - temperatura pracy, K)

Długość fali (μm)	Materiał	Praca	Temp.	Literatura
0,98	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	SUGIYAMA i in., 1972
0,988	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
0,989	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
0,990	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
0,997	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
0,998	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
1,001	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,002	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
1,003	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,004	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
1,004	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
1,008	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
1,009	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
1,010	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
1,012	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
1,012	AlGaAsSb-GaAsSb	CW	300	NAHORY i in., 1976
1,014	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1975b
1,018	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,029	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,031	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,037	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,050	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,056	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c
1,059	AlGaAsSb-GaAsSb	P	300	NAHORY i in., 1977c

Struktury AlGaAsSb-GaAsSb znalazły także zastosowanie w konstrukcji laserów półprzewodnikowych. Tabela 3 zawiera wykaz laserów z AlGaAsSb-GaAsSb. Podobnie jak diody luminescencyjne, i te przyrządy emitują w zakresie bliskiej podczerwieni (długość fali emisji ok. 1 μm). Nahory i in., (NAHORY i in., 1977c) wykonali serię laserów o konstrukcji interferometru Fabry-Perota z podwójną heterostrukturą AlGaAsSb-GaAsSb metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej i zmierzili wartość prądu progowego stymulowanej emisji w temperaturze pokojowej w funkcji grubości warstwy aktywnej GaAsSb. Uzyskana wartość współczynnika $4,0 \text{ kA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ (stosunek gęstości prądu progowego do grubości warstwy aktywnej) jest niższa od cytowanych ($5 \text{ kA cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ i więcej) dla innych kryształów: AlGaAs-GaAs (KRESSEL i in., 1976), InGaAs-InGaP (NUESSE i in., 1976), InGaAsP-InP (HSIEH, 1976).

Należy podkreślić, że dla zakresu fal długości ok. 1 μm GaAsSb (w połączeniu z AlGaAsSb) praktycznie zdominował półprzewodnikowe źródła promieniowania.

4.2. Detektory promieniowania

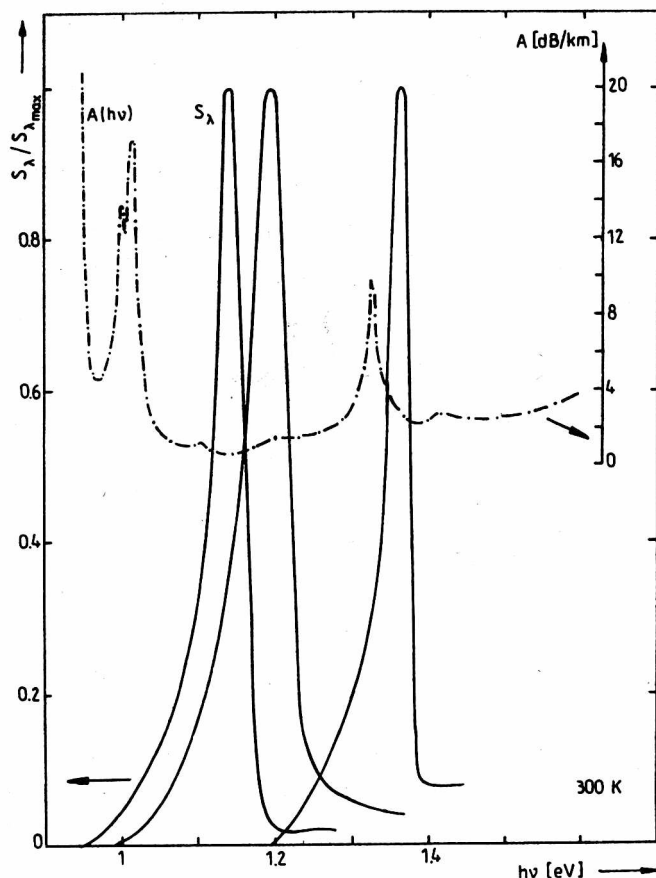
Mało miejsca poświęcono w pracach badawczych detektorom promieniowania z GaAsSb. Parametry przyrządów z GaAsSb opublikowane w literaturze podano w tabeli 4. Wszystkie te przyrządy zostały wykonane z kryształów otrzymanych metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej. Autorzy cytowanych prac podkreślają wielkie znaczenie niedopasowania stałych sieci na

T a b e l a 4

Detektory promieniowania wykonane w oparciu o GaAsSb (oznaczenia:

λ - długość fali, QE - maksymalna wydajność kwantowa, M - współczynnik powielania lawinowego)

Skład GaAsSb	λ (μm)	QE (%)	M	Literatura
GaAs _{0.7} Sb _{0.3} -GaAs _{0.8} Sb _{0.2}	1-1,5	95	-	EDEN, 1975
GaAs _{0.8} Sb _{0.2} -GaAs _{0.85} Sb _{0.15}	1-1,3	20	10-50	RADOJEWSKA i in., 1986
GaAs _{0.85} Sb _{0.15} -GaAs _{0.9} Sb _{0.1}	1-1,1	5	10	RADOJEWSKA i in., 1985
GaAs _{0.88} Sb _{0.12}	1,06			PEARSALL i in., 1976
GaAs _{0.92} Sb _{0.08} -GaAs _{0.96} Sb _{0.04}	0,9-0,94	15	7	RADOJEWSKA i in., 1985



Rys. 19. Znormalizowane charakterystyki spektralne spolaryzowanych (65% napięcia przebicia lawinowego) diod lawinowych (RADOJEWSKA i in., 1985 i 1986). Dla porównania - widmo tłumienności włókna światłowodowego na bazie kwarcu (HETMANN i in., 1983)

Fig. 19. Normalized spectral characteristics of 65%-breakdown voltage biased avalanche GaAsSb diode (RADOJEWSKA et al., 1985 and 1986). For comparison - attenuation spectrum of silica-based optical fibre (HETMANN et al., 1983)

heterogranicach mającego niekorzystny wpływ na uzyskane parametry.

Rysunek 19 pokazuje przykładowe charakterystyki spektralne niektórych detektorów lawinowych z GaAsSb w konfiguracji mesa (RADOJEWSKA i in., 1985, 1986a i 1986b) na tle widma tłumienności włókna światłowodowego (HETMANN i in., 1983). Jak widać z przytoczonych danych, detektory te mogą znaleźć zastosowanie w optyce światłowodowej. Możliwość efektywnego formowania lawiny nośników (por. podrozdział 3.4) dodatkowo czyni ten materiał jeszcze atrakcyjniejszym. Ponadto wykorzystanie osiągnięć tech-

niki supersieci krystalicznych, z powodzeniem stosowanej do innych materiałów (CAPASSO, 1982a, 1982b, 1983, 1984a i 1984b), może w przyszłości pozwolić na uzyskanie nowoczesnych przyrządów detekcyjnych.

4.3. Inne zastosowania

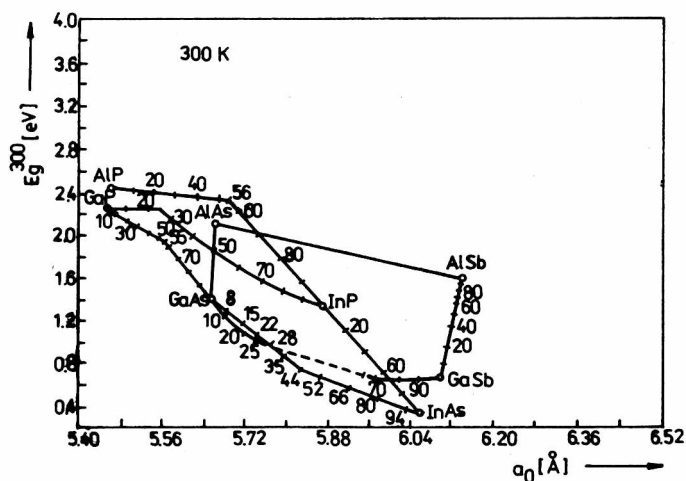
Inne zastosowania, oprócz źródeł promieniowania podczerwonego i detektorów podczerwieni, są nieliczne. Pierwsze zastosowanie GaAsSb znalazł w konstrukcji diod Gunna (DAY, 1967). Podobnie jak dla arsenku galu, w n-GaAsSb elektrony o odpowiednio większej energii (pochodzącej z zewnętrznego pola elektrycznego) mogą być rozpraszane do bocznych minimum pasma przewodnictwa, gdzie ich efektywne masy są znacznie większe niż w minimum dla $k = 0$, a co za tym idzie, prędkość dryftu elektronu w odpowiednio silnym polu elektrycznym spada, ujawniając obszar negatywnej rezystancji różniczkowej diody mogącej znaleźć zastosowanie w generacji oscylacji. Rezultaty i parametry diod Gunna z GaAsSb nie zostały opublikowane.

W 1970 roku Antypas i in. (ANTYPAS i in., 1970) wykonali długofalowe fotoemitery z GaAsSb aktywowanego cezem i tlenem. Autorzy uzyskali czułości rzędu $700 \mu\text{A/lm}$ i wydajności kwantowe poniżej 0,1% (dla $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$), tj. wydajności większe niż w konwencjonalnych fotokatodach.

Campbell i in. (CAMPBELL i in., 1978) wyprodukowali modulator elektroabsorpcyjny z warstwą zagrzebaną. Do tego celu posłużyła im heterostruktura AlGaAsSb-GaAsSb, otrzymana metodą termicznej epitaksji ciekłej. Autorzy uzyskali maksymalny współczynnik ekstynkcji na poziomie 13 dB dla $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, a całkowite straty mocy rzędu 7 dB, wynikające z odbicia na krawędziach modulatora (3,3 dB), tłumienia i rozpraszania prowadzonej wiązki światła (3,4 dB) oraz odsprzęgania modów (0,7 dB). Pasmo przeniesienia wykonanego modulatora autorzy oszacowali na 900 MHz. Aby zmniejszyć straty, sugerowano zastosowanie pokryć antyrefleksyjnych.

5. PODSUMOWANIE

Pośród materiałów z grupy III-V antymono-arsenek galu zajmuje ważne miejsce. Ponieważ stała sieci krystalicznej i parametry pasmowe silnie zależą od składu kryształu (rys. 20) i przy wzroście z roztworu występuje przerwa rozpuszczalności w fazie stałej, przeto kryształ mieszany GaAsSb jest doskonałym materiałem do modelowania i badania zjawisk, które w



Rys. 20. Zależność przerwy energetycznej i stałej sieci od składu dla wybranych kryształów mieszanych III-V (FEUCHT, 1977)

Fig. 20. Energy bandgap versus crystal lattice constant for different compositions of various III-V mixed crystals (FEUCHT, 1977)

przyszłości pozwolą na lepsze poznanie i rozumienie inżynierii materiałowej. Rzadkie i ciekawe własności GaAsSb już dzisiaj wykorzystuje się do konstrukcji elementów optoelektronicznych, a wykorzystanie techniki struktur supersieci do wzrostu antymono-arsenku galu wydaje się obiecujące. W Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej są prowadzone wstępne prace w tym kierunku.

Dziękuję wszystkim moim Koleżankom i Kolegom za stworzenie atmosfery pracy.

LITERATURA

- Antypas G.A., L.W. James, J. Appl. Phys., 41 (1970a) 2165.
- Antypas G.A., L.W. James, J.J. Uebbing, J. Appl. Phys., 41 (1970b) 2888.
- Antypas G.A., R.L. Moon, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 416.
- Arthur J.R., J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 2257.
- Baxter R.D., R.T. Bate, F.J. Reid, J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 41.
- Birulin Iu.F., L.B. Golubev, S.V. Novikov, Iu.V. Shmartsev, Pis'ma v Z.T.F., 9 (1983) 155.
- Blachnik R. i in., Z. Anorg. Allg. Chem., 372 (1970) 314.
- Booker G.R., J. Cryst. Growth, 45 (1978) 407.
- Brierley S.K., C.G. Fonstad, J. Appl. Phys., 46 (1975) 3678.
- Bryskiewicz T., J. Cryst. Growth, 43 (1978) 567.
- Campbell J.C., J.C. De Winter, M.A. Pollack, R.E. Nahory, Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 471.
- Capasso F., Appl. Phys. Lett., 40 (1982a) 38.
- Capasso F., IEEE Trans. Electron. Dev., ED-29 (1982b) 1388.
- Capasso F., IEEE Trans. Electron. Dev., ED-30 (1983) 381.
- Capasso F., Laser Focus/Electro-Optics, July 1984a.
- Capasso F., Appl. Phys. Lett., 45 (1984b) 1193.
- Chang C., R. Ludeke, L.L. Chang, L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 759.
- Cho A.Y., H.C. Casey, Jr., P.W. Foy, Appl. Phys. Lett., 30 (1977) 397.
- Cho A.Y., R.W. Dixon, H.C. Casey, Jr., R.L. Hartman, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 501.
- Ciepielewski P., L. Jędral, E.B. Radojewska, Acta Physica Polonica, A73 (1988) 373.
- Clough R.B., J.J. Tietjen, Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 583.
- Cohen R.M., M.J. Herng, R.E. Benner, G.B. Stringfellow, J. Appl. Phys., 57 (1985) 4817.
- Cooper C.B., M.J. Ludowise, V. Aebi, R.L. Moon, J. Electron. Mater., 9 (1980) 299.
- Cox R.H. i in., J. Chem. Eng. Data, 12 (1967) 247.
- Day G.F., "New Gunn effect materials", Varian Assoc. Technical Report AFAL-TR-67-2, March 1967, Raport niepublikowany.
- Dierschke E.G., IEEE Trans. Electron Devices, ED-26 (1979) 1210.
- Effer D., P.J. Etter, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 451.
- Feucht D.L., J. Vac. Scie. Technol., 14 (1977) 57.

- Foster L.M., J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1662.
- Gratton M.F., J.C. Wooley, J. Electron Mater., 2 (1973) 455.
- Gratton M.F., J.C. Wooley, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 55.
- Guggenheim E.A., "Mixtures", Clarendon Press, Oxford 1952, Chapter 1.03.
- Hejna J., E.B. Radojewska, H. Szymański, M. Wołczyrz, Scanning, 8 (1986) 177.
- Hetmann W., H.U. Bonewitz, A. Mühlich, Electron. Lett., 19 (1983) 616.
- Hildebrand O., W. Kuebart, K.W. Benz, M.H. Pilkuhn, IEEE j. Quant. Electron., QE-17 (1981) 284.
- Hilsum C., A.C. Rose-Innes, "Semiconducting III-V Compounds", Pergamon Press, New York, 1961.
- Hsieh J.J., Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 283.
- Ilegems M., M.B. Panish, J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 409.
- Inoue J., Trans, Jpn. Inst. Metals, 12 (1971) 13.
- JANAF Thermochemical Tables, U.S. Dept. Comm., Doc. PB 168370 (1965).
- Jordan A.S., J. Electrochem Soc., 119 (1972) 123.
- Kasprzak J.F., Materiały III Konferencji Naukowej ELTE'87, czerwiec 1987, Poznań, s. 438-440.
- Koster W., B. Thomas, Z. Metallk., 46 (1955) 291.
- Kressel H., M. Ettenberg, J. Appl. Phys., 47 (1976) 3533.
- Kumagawa M., A.F. Witt, M. Lichtensteiger, H.C. Gatos, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 583.
- Lendvay E., T. Görög, A.L. Tóth, J. Cryst. Growth, 53 (1981) 591.
- Lichter B.D. and P. Sommelet, Trans. Am. Inst. Min. Met. Pet. Eng., 245 (1969) 99, 1021.
- Lucovsky G., M.F. Chen, Sol. State Commun., 8 (1970) 1397.
- Manasevit H.M., W.I. Simpson, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1725.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, E.D. Beebe, J.C. DeWinter, Appl. Phys. Lett., 27 (1975a) 356.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, Appl. Phys. Lett., 27 (1975b) 562.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, E.D. Beebe, J.C. DeWinter, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 19.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, J.C. DeWinter, J. Appl. Phys., 48 (1977a) 320.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, J.C. DeWinter, K.M. Williams, J. Appl. Phys., 48 (1977b) 1607.
- Nahory R.E., M.A. Pollack, J.K. Abrokwhah, J. Appl. Phys. 48 (1977c) 3988.
- Nelson H., RCA Rev., 24 (1963) 603.
- Nuesse C.J., G.H. Olsen, M. Ettenberg, J.J. Cannon, T.Z. Zamerowski, Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 807.
- Olsen G.H., C.J. Nuesse, R.T. Smith, J. Appl. Phys., 49 (1978) 5523.
- Panish M.B., S. Sumski, Pat. USA No. 3533856, 1970-10-13.

- Panish M.B., M. Ilegems. In: "Progress Solid State Chemistry", vol. 7 (1972), Pergamon Press, Oxford 1972, s. 39-83.
- Pearsall T.P., R.E. Nahory, M.A. Pollack, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 403.
- Prigogine I., "The Molecular Theory of Solutions", North Holland Publisher, Amsterdam 1957.
- Radojewska E.B., T. Bryskiewicz, (1980) dane niepublikowane.
- Radojewska E.B., T. Bryskiewicz, L. Jędral, J. Brzeziński, W. Lewandowski, Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 988.
- Radojewska E.B., T. Bryskiewicz, J.M. Pawlikowski, Acta Physica Polonica, A67 (1985) 259.
- Radojewska E.B., T. Bryskiewicz, J.M. Pawlikowski, Inst. Phys. Conf. Ser. (London) No. 79 (1986a) 727.
- Radojewska E.B., T. Bryskiewicz, L.Z. Jędral, J.M. Radojewski, Thin Solid Films, 139 (1986b) 115.
- Radojewska E.B., L.Z. Jędral, J.F. Kasprzak, Materiały III Krajowej Konferencji Naukowej ELTE'87, czerwiec 1987a, Poznań, s. 482-484.
- Radojewska E.B., L.Z. Jędral, J.F. Kasprzak, Proc. 2nd Conf. Surface Physics, December 1987b, Wrocław, I-13.
- Sakai H., L.L. Chang, R. Ludeke, C.A. Chang, B.A. Sai-Halasz, L. Esaki, Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 211.
- Schottky W.F., M.B. Bever, Acta Metall., 6 (1958) 320.
- Stull D.R., G.C. Sinke, "Thermodynamic Properties of Elements", American Chemical Society, Washington, 1956.
- Sugimura A., IEEE J. Quantum Electron., QE-18 (1982) 352.
- Sugiyama K., H. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 11 (1972a) 651.
- Sugiyama K., H. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 11 (1972b) 1057.
- Sze S.M., "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1981, s. 29.
- Taylor A.E., E. Fortin, Can. J. Phys., 48 (1970) 1874.
- Thomas M.B., W.M. Coderre, J.C. Woolley, Phys. Status Solidi (a) 2 (1970) K141.
- Thurmond C.D., J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 798.
- Vieland L.J., Acta Met., 11 (1963) 137.
- Waho T., S.O. Gawa, S. Muruyama, Jpn. J. Appl. Phys., 16 (1977) 1875.
- Willardson R.K., A.C. Beer (Eds.), "Semiconductors and Semimetals", vol. 2, Academic Press, New York 1966, s. 64, 118.
- Yano M., Y. Suzuki, T. Ishii, Y. Matsushima, M. Kimata, Jpn. J. Appl. Phys., 17 (1978) 2091.

EPITAXIAL $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ MIXED CRYSTALS
PREPARATION, PROPERTIES, APPLICATION

Preparation, properties and application of GaAsSb mixed crystals are reviewed in this work. Different methods of GaAsSb epitaxial growth are presented. It was pointed out that little has been reported on GaAsSb properties. The material is applied mainly in opto-electronics (optical and infrared sources and receivers).

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В работе обсуждены свойства, методы и области применения твердых растворов GaAsSb . Представлены разные методы эпитаксиального роста слоев этих растворов. Было отмечено, что свойства этого полупроводника исследованы недостаточно. GaAsSb применяется прежде всего в оптоэлектронике (в конструировании излучающих структур и фотоприемников).

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie.....	3
2. Wytwarzanie GaAsSb.....	4
2.1. Klasyczna epitaksja z fazy gazowej.....	4
2.2. Metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej.....	5
2.3. Termiczna epitaksja z fazy ciekłej.....	6
2.4. Epitaksja z wiązki molekularnej.....	8
2.5. Elektroepitaksja z fazy ciekłej.....	9
2.6. Epitaksja z cienkiej warstwy roztopu.....	10
3. Własności GaAsSb.....	10
3.1. Struktura krystaliczna.....	11
3.2. Rozpuszczalność kryształu w fazie stałej.....	13
3.3. Dynamika sieci krystalicznej.....	19
3.4. Własności elektronowe.....	20
4. Zastosowanie GaAsSb.....	28
4.1. Źródła promieniowania.....	28
4.2. Detektory promieniowania.....	30
4.3. Inne zastosowania.....	32
5. Podsumowanie.....	32
Literatura	34

CONTENTS

1. Introduction.....	3
2. Single-crystalline GaAsSb preparation.....	4
2.1. HCl-Transport vapour-phase epitaxy.....	4
2.2. Organometallic chemical vapour deposition.....	5
2.3. Thermal liquid-phase epitaxy.....	6
2.4. Molecular beam epitaxy.....	8
2.5. Liquid-phase electroepitaxy.....	9
2.6. Thin-melt epitaxy.....	10
3. GaAsSb mixed crystal properties.....	10
3.1. Crystal structure.....	11
3.2. Miscibility in solid phase.....	13
3.3. Crystal lattice dynamics.....	19
3.4. Electronic properties.....	20

4. GaAsSb application.....	28
4.1. Radiation sources.....	28
4.2. Radiation detectors.....	30
4.3. Other applications.....	32
5. Summary.....	32
References.....	34

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU FIZYKI
(wydane w latach 1980—1988)

Nr 15, Monografie nr 6, H. Pykacz, <i>Investigation of pyroelectric properties of triglycine sulphate and sodium trihydrogen selenite crystals at an electric bias field</i> , Wrocław 1980	35,—
Nr 16, Monografie nr 7, E. Jagoszewski, <i>Przekształcenie Fouriera w optyce</i> , Wrocław 1983	87,—
Nr 17, Monografie nr 8, E. Wnuczak, <i>Kinematische Aberration in Hochfrequenz-Kinokameras</i> , Wrocław 1983	120,—
Nr 18, Konferencje nr 3, VI polsko-czechosłowacka konferencja optyczna, Wrocław 1984	35,—
Nr 19, Monografie nr 9, J. Własak, <i>Magnetoabsorpcja w półprzewodnikach typu InSb</i> , Wrocław 1987	95,—
Nr 20, Monografie nr 10, R. Gonczarek, <i>Qualitative effects generated by fermi liquid interaction in superconducting and superfluid systems</i> , Wrocław 1988	200,—
Nr 21, Monografie nr 11, L. Jacak, <i>Nonlinear topics in the theory of Fermi liquids</i> , Wrocław 1987	200,—
Nr 22, Monografie nr 12, J. Nowak, <i>Aberracje hologramów w ocenie jakości odwzorowania</i> , Wrocław 1987	100,—
Nr 23, Konferencje nr 4, VIII polsko-czechosłowacka konferencja optyczna, Wrocław 1988	70,—
Nr 24, Monografie nr 13, H. Pykacz, <i>Własności fizyczne monokryształów $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_x\text{SeO}_4$</i> , Wrocław 1989	150,—



Cena zł 200,—

Subscription should be sent (at any time of the year) to:

„Ars Polona”

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa

Bank account number: PBK XIII Oddz. W-wa 370044-1195-139-11

Zamówienia na prenumeratę można składać:

OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa

Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. W-wa, 370031-4792

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej

ma stałe na składzie Księgarnia Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

oraz Wojewódzka Księgarnia Techniczna

ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław

ISSN 0370-0828