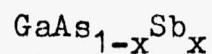


TECHNOLOGIA I WŁASNOŚCI

FOTONOWYCH DETEKTORÓW

BLISKIEJ PODCZERWIENI

Z KRYSTAŁÓW MIESZANYCH



E.Beata Radojewska

Praca doktorska wykonana pod  
kierunkiem Doc.dr hab. Janusza  
M. Pawlikowskiego w Instytucie  
Fizyki Politechniki Wrocławskiej  
oraz w Instytucie Fizyki PAN  
w Warszawie.

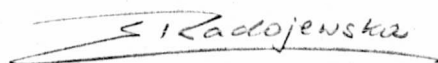
"The man who woos Nature for Her secrets must develop enormous tolerance in seeking for ideas which may please Nature, and enormous patience, self-restraint and humility when his ideas over and over again are rejected by Nature before he arrives at one to please Her."

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

Mężowi i synowi za cierpliwość i wyrozumiałość !



Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi, Doc.dr hab. Januszowi M. Pawlikowskiemu za okazaną życzliwość i pomoc. Gorące podziękowania składam również Dr Tadeuszowi Bryskiewiczowi za troskliwą opiekę naukową podczas mojego stażu naukowego. Dziękuję Doc.dr hab. Jerzemu Langerowi za opiekę i wyrażenie zgody na wykonanie w tym okresie kryształów w Laboratorium Epitaksji Ciekłej w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Wyrażam też podziękowania Prof. Andrzejowi Hałasowi i Prof. Benedyktowi Licznernskiemu, którzy byli moimi opiekunami naukowymi w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej. Prof. Bogdanowi Paszkowskiemu dziękuję za okazaną życzliwość i zainteresowanie podczas mojego pobytu w Warszawie. Za stworzenie koleżeńskej atmosfery w ciągu trwania moich studiów doktoranckich dziękuję wszystkim moim koleżankom i kolegom, a w szczególności: W. Chacińskiej, M. Cieplak, D. Dobosz, H. Przybylińskiej, E. Popko, E. Więckowskiej, B. Wiktor, P. Becli, A. Bochenkowi, J. Brzezińskiemu, P. Ciepielewskiemu, J. Dmochowskiemu, L. Dobaczewskiemu, A. Grzymale, Z. Gumienemu, L. Jędralowi, Z. Kalińskiemu, K. Kopalce, I. Kosackiemu, J. Kulińskiemu, W. Lewandowskiemu, Le Van Hongowi, J. Misiewiczowi, M. Potemskiemu, J. Radojewskiemu, A. Stąporowi, A. Suchockiemu, J. Szatkowskiemu, W. Zahorowskiemu oraz Z. Żytkiewiczowi. Dziękuję również Prof. Barbarze Josiak, która czuwała nad kulturą języka tej pracy.

 J. Radojewska

9IV1984

|                                                                                              |         |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----|
| 1. Streszczenie                                                                              | _____   | ⑥  |
| 2. Wstęp                                                                                     | _____   | ⑦  |
| 2.1. Przegląd istniejących fotonowych<br>detektorów bliskiej podczerwieni                    | — — — — | 10 |
| 2.1.1. Podstawowe typy i parametry<br>detektorów                                             |         | 10 |
| 2.1.2. Detektory fotowoltaiczne<br>z krzemu i germanu                                        |         | 14 |
| 2.1.3. Detektory z materiałów<br>dwuskładnikowych                                            |         | 15 |
| 2.1.4. Detektory z materiałów<br>wieloskładnikowych                                          |         | 15 |
| 2.2. Własności $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$                                                | — — — — | 22 |
| 2.3. "State-of-the-art" metod epitaksji<br>$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$                    | — — — — | 25 |
| 2.3.1. Klasyczna epitaksja z fazy<br>gazowej (HCl-transport VPE)                             |         | 25 |
| 2.3.2. Metaloorganiczna epitaksja<br>z fazy gazowej (MOVPE)                                  |         | 26 |
| 2.3.3. Termiczna epitaksja z fazy<br>ciekłej (TLPE)                                          |         | 27 |
| 2.3.4. Epitaksja z wiązki molekularnej<br>(MBE)                                              |         | 28 |
| 2.3.5. Elektroepitaksja z fazy<br>ciekłej (LPEE)                                             |         | 29 |
| 3. Otrzymywanie $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ metodą termicznej<br>epitaksji z fazy ciekłej | _____   | ③① |
| 3.1. Wprowadzenie                                                                            | — — — — | 31 |
| 3.2. Równowagi fazowe Ga-As-Sb                                                               | — — — — | 31 |
| 3.3. Kinetyka wzrostu                                                                        | — — — — | 39 |
| 3.4. Opis stanowiska technologicznego                                                        | — — — — | 45 |
| 3.5. Przygotowania i proces technologiczny                                                   | — — — — | 46 |
| 3.6. Podsumowanie                                                                            | — — — — | 48 |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. Charakteryzowanie otrzymanych epitaksjalnych warstw $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$     | 50  |
| 4.1. Pomiary optyczne                                                                     | 50  |
| 4.2. Pomiary rentgenowskie                                                                | 55  |
| 4.3. Pomiary elektryczne                                                                  | 56  |
| 4.4. Podsumowanie                                                                         | 60  |
| 5. Własności fotonowych detektorów bliskiej podczerwieni z $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ | 61  |
| 5.1. Omówienie konfiguracji i wykonania fotodiod                                          | 61  |
| 5.2. Charakterystyki spektralne                                                           | 64  |
| 5.3. Charakterystyki elektryczne                                                          | 70  |
| 5.4. Czas reakcji                                                                         | 73  |
| 5.5. Pokrycia antyrefleksyjne (ARC)                                                       | 74  |
| 5.6. Przydatność wykonanych detektorów do optyki światłowodowej                           | 76  |
| 6. Wnioski końcowe                                                                        | 78  |
| 7. Tabele                                                                                 | 81  |
| 8. Rysunki                                                                                | 101 |
| 9. Literatura                                                                             | 200 |
| 10. Spis oznaczeń i skrótów                                                               | 207 |

## 1. STRESZCZENIE

Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu bliskiej podczerwieni wykorzystywane jest w telekomunikacji światłowodowej. W Polsce prowadzone są intensywne badania nad liniami światłowodowymi. Jednocześnie odczuwany jest dotkliwy brak detektorów sygnału optycznego o długości fal z zakresu  $1\text{ }\mu\text{m}$  i dłuższych. Głównym celem pracy było opracowanie i wykonanie półprzewodnikowego detektora do celów optyki światłowodowej. Spośród materiałów, nadających się do tego celu, wybrano antymono-arsenek galu z uwagi na zakres spektralny, obiecujące właściwości materiału oraz dostępność monokrystalicznego arsenku galu na podłoża. Przedstawiono sposoby otrzymania epitaksjalnych warstw antymono-arsenku galu. Kryształy wykonano metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej. Podano równowagi fazowe tego materiału oraz przedyskutowano niektóre aspekty wzrostu kryształów trójskładnikowych. Zbadano właściwości optyczne i elektryczne otrzymanych warstw oraz określono ich skład molowy czterema niezależnymi metodami. Z wytworzonych kryształów wykonano fotodiody lawinowe typu p-i-n na pasma:  $1.1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.05\text{ }\mu\text{m}$  i  $0.9\text{ }\mu\text{m}$  oraz zmierzono podstawowe parametry spektralne, elektryczne i częstotliwościowe otrzymanych detektorów. Wykonano warstwy antyrefleksyjne z  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  na powierzchni detektorów na pasmo  $1.1\text{ }\mu\text{m}$ . Stwierdzono przydatność takich detektorów do zastosowań w telekomunikacji światłowodowej oraz wytyczono dalsze kierunki optymalizacji parametrów przyrządów.

### TEZA PRACY :

Wykazanie dużej przydatności przetwornika fotoelektrycznego z warstwą czynną w postaci epitaksjalnej warstwy półprzewodnika z gradientem przerwy energetycznej.

## 2. WSTĘP

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się ogromny postęp w rozwoju telekomunikacji optycznej zarówno w sferze naukowej, jak i komercyjnej, inicjowany rozwojem coraz doskonalszych i nowocześniejszych technologii. Optoelektronika i optyka światłowodowa pozwalają na przesyłanie bądź przetwarzanie informacji ze znacznie większą szybkością (obecnie ponad 1Gbit/s) niż dotychczasowe konwencjonalne techniki elektroniczne. Krajem wiodącym obecnie w dziedzinie telekomunikacji optycznej są Stany Zjednoczone. Tendencje rozwojowe przemysłu optoelektronicznego w USA przedstawia Rys.1.<sup>1</sup> Na jego podstawie można prognozować, że w najbliższej przyszłości tendencje wzrostowe w bujnie rozwijającej się optyce światłowodowej i laserach również utrzymają się na wysokim poziomie.

Sama idea włókien światłowodowych powstała już na początku naszego wieku<sup>2</sup>, ale pierwsze próby z bezpłaszczowym włóknem światłowodowym, prowadzone niezależnie przez R.E.Beama i H.H. Hopkinsa, miały miejsce dopiero na początku lat pięćdziesiątych<sup>3,4</sup>. Od tego czasu powstało wiele eksperymentalnych i użytkowych sieci telekomunikacji światłowodowej. Najdłuższa linia w Stanach Zjednoczonych, mająca 372 mile długości zwana Northeast Corridor, została włączona do normalnej eksploatacji w lutym 1983. Do końca 1986 roku w samych tylko Stanach Zjednoczonych planuje się, że funkcjonować będzie łącznie 27 000 mil włókien światłowodowych, w tym 1 200 mil światłowodów długofalowych ( $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ ) - siedmiomilowa linia eksperymentalna, pracująca w paśmie  $1.3 \mu\text{m}$  z szybkością przetwarzania 90 Mbit/s, istnieje już w Lafayette, La USA<sup>5</sup>. W Polsce (Lublin) również trwają intensywne badania włókien światłowodowych, ich wynikiem jest istniejąca od paru lat eksperymentalna linia światłowodowa.

Przekazywanie sygnału przy pomocy optyki światłowodowej charakteryzuje się wieloma zaletami, m.in. szerokim pasmem przenoszenia, dużą szybkością przetwarzania, niską podatnością na zakłócenia, małymi rozmiarami i ciężarem elementów (których zaletą są dodatkowo ich własności izolujące).

Badania nad światłowodami prowadzone są w dwóch kierunkach : zmniejszenia strat w światłowodach szklanych (Rys. 2f), przez udoskonalanie technologii i materiału wyjściowego, oraz poszukiwanie nowych materiałów światłowodowych. Na straty w światłowodach mają wpływ następujące mechanizmy : i) absorpcja materiałowa, ii) rozpraszanie materiałowe, iii) rozpraszanie światłowodowe, iv) wypromieniowywanie na krzywiznach, v) ucieczka światła do otoczenia bądź płaszcza. Na Rys.2a-e pokazano charakterystyki spektralne różnych światłowodów na bazie kwarcu <sup>6-10</sup>. Z obszaru spektralnego przedstawionego na Rys.2 eksploatowane są dziś głównie trzy okna światłowodowe : 0.8 - 0.9  $\mu\text{m}$ , 1.2 - 1.3  $\mu\text{m}$  i 1.6 - 1.7  $\mu\text{m}$ .

Obok strat w światłowodach dodatkowymi czynnikami, ograniczającymi ich zastosowania telekomunikacyjne, są zniekształcenia opóźnieniowe <sup>11</sup> : i) dyspersja materiałowa spowodowana zależnością współczynnika załamania od długości fali, ii) dyspersja modowa światłowodu spowodowana zależnością stałej propagacji indywidualnych modów od długości fali, iii) dyspersja międzymodowa spowodowana różnicą czasów propagowania poszczególnych modów (mechanizm o pomijalnym znaczeniu <sup>12</sup>). Badania eksperymentalne wykazały <sup>12,13</sup>, że dyspersja materiałowa szkła na bazie kwarcu osiąga minimum (co do wartości bezwzględnej) dla fal z zakresu 1.2 - 1.3  $\mu\text{m}$ . Zależność dyspersji całkowitej, w rozbiciu na dyspersję modową światłowodu i materiałową, od długości fali propagowanej dla różnych światłowodów na bazie kwarcu <sup>12,13</sup> pokazano na Rys.3.

Osobnym zagadnieniem są źródła promieniowania wykorzystywane w optyce światłowodowej. Źródła te powinny charakteryzować się dużą niezawodnością i trwałością, wysoką wydajnością i kompatybilnością ze światłowodami. Ponadto źródła takie powinny być monochromatyczne oraz posiadać łatwą możliwość szerokopasmowej modulacji światła. Wymagania stawiane źródłom promieniowania praktycznie ograniczają je do laserów i diod elektroluminescencyjnych, chociaż do badania światłowodów w warunkach laboratoryjnych często używane są inne źródła promieniowania. Badania nad laserami i diodami elektroluminescencyjnymi również postępują w dwóch kierunkach: udoskonalania istniejących przyrządów (wydłużenie czasu eksploatacji przyrządu, zmniejszenie prądów progowych, zwiększenie wydajności kwantowej, zwiększanie mocy promieniowania, itp.), oraz poszukiwania nowych związków świecących. Wykaz laserów półprzewodnikowych i niepółprzewodnikowych oraz diod elektroluminescencyjnych, emitujących w paśmie bliskiej podczerwieni, przedstawiono kolejno w Tabelach 1, 2 i 3.

Lasery półprzewodnikowe i diody, emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni, znalazły szczególne zastosowanie w optyce światłowodowej z uwagi na ich wysoką wydajność, małe rozmiary i możliwość bezpośredniej szerokopasmowej modulacji światła przy pomocy prądu wstrzykiwanego.

Drugi koniec światłowodu wyposażony musi być w detektor sygnału optycznego. Detektor taki <sup>powinien</sup> charakteryzować się dużą niezawodnością, dużą czułością (detekcja sygnałów małej mocy, bo w zakresie  $10^{-11} - 10^1$  W<sup>14</sup>), dużą szybkością działania, małymi szumami oraz niską podatnością na wpływy otoczenia. Przede wszystkim jednak zapewniona musi być kompatybilność detektora z istniejącymi światłowodami, określająca m.in. spektralny zakres pracy detektora. Wymóg optyki światłowodowej, dotyczący szybkości działania, eliminuje z grupy potencjalnych przetworników sygnałów optycznych detektory termiczne,



w związku z czym prowadzone na całym świecie intensywne badania koncentrują się na udoskonalaniu istniejących i poszukiwaniem nowych fotonowych detektorów bliskiej podczerwieni.

## 2.1. PRZEGLĄD ISTNIEJĄCYCH FOTONOWYCH DETEKTORÓW BLISKIEJ PODCZERWIENI

### 2.1.1. PODSTAWOWE TYPY I PARAMETRY DETEKTORÓW

W ogólności detekcja promieniowania może opierać się na następujących oddziaływaniach światła z ciałem stałym : i) termicznym, ii) fotonowym, iii) falowym <sup>15</sup>. W pierwszej grupie zjawisk wykorzystuje się zmiany własności ciała stałego spowodowane wzrostem temperatury w wyniku absorpcji promieniowania (detektory termiczne). W drugiej grupie zjawisk fotony oddziałują bezpośrednio z elektronami, przekazując im swoją energię bądź pęd (detektory fotonowe). Trzecia grupa zjawisk oparta jest na oddziaływaniu pola elektromagnetycznego z półprzewodnikiem, powodując zmianę jego własności fizycznych (detektory heterodynowe).

Spśród zjawisk fotonowych zostaną omówione fotoprzewodnictwo i efekt fotowoltaiczny, znajdujące zastosowanie w telekomunikacji optycznej. Schemat aplikacyjny detektora fotoprzewodzącego (PC) pokazano na Rys.4. Źródłem informacji o padającym promieniowaniu jest zmiana konduktywności oświetlanego półprzewodnika, która przy założeniu stałej ruchliwości nośników wynosi :

$$\Delta \sigma = e (\mu_e \cdot \Delta n + \mu_h \cdot \Delta p) \quad (1)$$

(oznaczenia literowe użyte w pracy wyjaśnione są w wykazie skrótów i oznaczeń). Fotosygnal występuje bądź w postaci zmiany napięcia na dodatkowym rezystorze dołączonym szeregowo z fotorezystorem, bądź w postaci zmiany prądu płynącego przez detektor.



Efekt fotowoltaiczny (PV) jest najczęściej wykorzystywany do detekcji sygnałów optycznych w optyce światłowodowej. Polega on na separowaniu generowanych optycznie elektronów i dziur dzięki istniejącej barierze potencjału w półprzewodniku. Bariere potencjału można uzyskać wykonując : i) homozłącze p-n, ii) heterozłącze p-n , iii) homozłącze p-i-n , iv) heterozłącze p-i-n , v) barierę Schottky'ego. Dodatkowo można polaryzować złącze w kierunku zaporowym. Diagramy pasmowe wyżej wymienionych złączy niespolaryzowanych z pokazanym schematycznie procesem fotogeneracji par elektron-dziura przedstawia Rys.5. Schemat aplikacyjny detektora fotowoltaicznego pokazano na Rys.6.

Charakterystyka prądowo-napięciowa oświetlonego złącza p-n jest przesunięta względem charakterystyki nieoświetlonego złącza o wartość fotoprądu zgodnie z równaniem :

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{eU_{BIAS}}{nkT} \right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (2)$$

W najprostszym przypadku fotoprąd wyrażony jest równaniem :

$$I_{ph} = e \cdot \mathcal{U} (L_e G_e + L_h G_h) \quad (3)$$

Fotonośniki w obszarze silnego pola elektrycznego mogą nabyć energię wystarczającą do generacji nowej pary elektron-dziura (jonizacja zderzeniowa). Następuje wówczas wewnętrzne wzmocnienie fotoprądu.

Ocena fotoprzetwornika oraz jego przydatności do określonej grupy zastosowań może być dokonana w oparciu o parametry detektora. Detekcja sygnałów optycznych małej mocy jest w znacznym stopniu ograniczana szumami. Szumy generowane są <sup>zarówno</sup> przez sam detektor jak i przez układ elektroniczny współpracujący z detektorem. Rys.7 pokazuje schematycznie źródła szumów w układzie odbiornika sygnału optycznego na bazie detektora fotowoltaicznego z powielaniem lawinowym. Szumy pochodzące z tła optycznego są pomijalne w optyce światłowodowej, w odróżnieniu

od telekomunikacji w oknie atmosferycznym <sup>16</sup>. Szum fotonowy pochodzi od spektralnego rozproszenia promieniowania emitowanego ze źródeł niespójnych. Szumy kwantowe pochodzą <sup>zaś</sup> od samoistnej fluktuacji procesu fotogeneracji nośników. Źródłem szumów śrutowych jest prąd ciemny i wpływ powierzchniowy. Wykorzystywanie mechanizmu powielania lawinowego, poprawiające czułość detektora, stanowi dodatkowe źródło szumów (szumy lawinowe). Całkowity poziom szumów można znacznie ograniczyć przez optymalne zaprojektowanie przyrządu, jak również przez optymalne dobranie układu elektronicznego, współpracującego z detektorem. Schemat blokowy układu odbiornika sygnału optycznego przedstawia Rys.8a <sup>17</sup>. Rolą korektora wyrównawczego jest nadanie zniekształconym (zniekształcenia opóźnieniowe i dystorsje w układzie wzmacniaczy) impulsom ich pierwotnego kształtu. Natomiast główną funkcją układu filtracyjnego jest zwiększenie stosunku sygnału do szumu przy zachowaniu zasadniczych cech kształtu sygnału. W ogólności całkowity poziom szumów w układzie odbiornika sygnału optycznego rośnie wraz z podniesieniem szybkości przetwarzania informacji. Poza detektorem zasadniczy wkład w całkowity poziom szumów może mieć jedynie przedwzmacniacz. Na obecnym poziomie technologii optymalnie zaprojektowany przedwzmacniacz (wysokoimpedancyjny przedwzmacniacz integrujący na tranzystorach polowych) nie stanowi ograniczenia ze względu na szumy w całym układzie odbiornika dla użytecznych szybkości przetwarzania. Dlatego własności szumowe fotodetektorów stanowią krytyczną barierę w rozwoju odbiorników sygnału optycznego w telekomunikacji.

Stosunek sygnału do szumu, S/N wyraża się następującą zależnością <sup>18-20</sup>:

$$S/N = \frac{P_s^2 \cdot M^2}{SNP \cdot M^2 \cdot F + ANP} \quad , \quad (4)$$

gdzie współczynnik szumów lawinowych, F zależy od współczynnika powie-

lania oraz efektywnego stosunku współczynników jonizacji zderzeniowej obu typów nośników. W układach cyfrowych odpowiednikiem stosunku S/N w odbiorniku jest względny błąd bitowy, BER będący stosunkiem bitów zidentyfikowanych niepoprawnie do całkowitej liczby bitów przesyłanych linią światłowodową.

Moc równoważna szumów,  $NEP_{\lambda}$  jest definiowana jako :

$$NEP_{\lambda} = P_{\lambda} U_N / U_{ph} \quad [W] \quad (5)$$

$NEP_{\lambda}$  jest mocą promieniowania padającego, wytwarzającego na wyjściu detektora sygnał równy całkowitemu napięciu szumów przy detekcji promieniowania o mocy  $P_{\lambda}$ .

Czułość spektralna detektora,  $S_{\lambda,f}$  jest wielkością fotosygnału, przypadającego na jednostkową moc promieniowania padającego :

$$S_{\lambda,f} = U_{ph} / P_{\lambda,f} \quad [V/W] \quad (6)$$

lub:

$$S_{\lambda,f} = I_{ph} / P_{\lambda,f} \quad [A/W] \quad (7)$$

W zastosowaniach cyfrowych czułość odbiornika sygnału optycznego definiowana jest w kategoriach odbieranej mocy optycznej koniecznej do uzyskania danej szybkości przetwarzania, B.

Detekcyjność,  $D_{\lambda}^*$  definiowana jest jako :

$$D_{\lambda}^* = \sqrt{A \Delta f} / NEP_{\lambda} \quad [cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}] \quad (8)$$

Pasmo przenoszenia odbiornika sygnału optycznego,  $\Delta f$  ma decydujące znaczenie przy zastosowaniach analogowych do przekazu informacji (w zastosowaniach cyfrowych odpowiednikiem pasma przenoszenia jest szybkość przetwarzania, B). Pasmo przenoszenia detektora ograniczane jest pojemnością detektora, która przy dużych częstotliwościach

"zwiera" sygnał, uniemożliwiając detekcję szybkozmiennych sygnałów optycznych (małosygnałowy obwód równoważny fotonowego detektora podczerwieni w znacznym uproszczeniu przedstawia Rys.8b <sup>21</sup>). Poza tym pasmo limitowane jest czasem dotarcia fotonosnika do jednej z elektrod zbierających, który to czas zależy od właściwości użytego materiału, wybranego modu pracy i konfiguracji przyrządu. Parametrem równoważnym pasmu przenoszenia jest czas reakcji detektora,  $\tau_{RES}$  rozumiany jako czas od chwili oświetlenia detektora do chwili pojawienia się na nim fotosygnału o określonym poziomie. Połówkowa szerokość impulsu fotoelektrycznego, FWHM na detektorze oświetlanym bardzo krótkim impulsem światła, czas narostu impulsu oraz czas jego opadania decydują o przydatności przyrządu do szybkiej detekcji.

#### 2.1.2. DETEKTORY FOTOWOLTAICZNE Z KRZEMU I GERMANU

Parametry detektorów krzemowych i germanowych przedstawia Tabela 4. Dodatkowo pewne informacje można znaleźć jeszcze w <sup>22-24</sup>. Ze względu na opanowaną technologię i zadowalające parametry krzem jest bardzo dobrym materiałem na detektory na pasmo widzialne i bardzo bliską podczerwień <sup>17</sup>. Będąc materiałem ze skośną przerwą energetyczną, determinującą specyficzną zależność współczynnika absorpcji od długości fali, umożliwia on zaprojektowanie detektora na daną długość fali o wybranym czasie reakcji poprzez dobranie odpowiedniej grubości warstwy zubożonej <sup>16,25</sup>. Jednakże dla fal z zakresu 1 - 1.3  $\mu m$  uzyskanie dużych wydajności kwantowych diody krzemowej jest możliwe dopiero dla grubości warstwy zubożonej rzędu setek i tysięcy  $\mu m$  <sup>16,25</sup>. Poszerzenie warstwy zubożonej wydłuża czas przelotu nośników, zmniejszając w konsekwencji pasmo przenoszenia, czemu można w części przeciwdziałać przez równoległe oświetlenie złącza <sup>16</sup>.

Diody germanowe pracują w zakresie fal dłuższych od fal z zakresu działania przyrządów krzemowych. Przyrządy germanowe charakteryzują

się większym ciemnym prądem upływu oraz większymi szumami od przyrządów krzemowych, a tym samym mają mniejszą zdolność detekcji małych sygnałów optycznych <sup>26</sup>. Poza tym <sup>ich</sup> wydajność kwantowa jest mocno ograniczona rekombinacją powierzchniową <sup>17</sup>. W przyrządach lawinowych obok dużych szumów śrutowych występują znaczne szумы lawinowe, ponieważ stosunek współczynników jonizacji zderzeniowej elektronów i dziur jest niewiele różny od jedności. Diody germanowe nie nadają się zatem do nowoczesnych linii telekomunikacyjnych.

### 2.1.3. DETEKTORY Z MATERIAŁÓW DWUSKŁADNIKOWYCH

Szerokość przerwy wzbronionej niektórych znanych półprzewodników dwuskładnikowych podaje Tabela 5. Z zestawienia wynika brak dwuskładnikowego materiału dopasowanego długością fali odcięcia do zakresu spektralnego optyki światłowodowej (luka między GaSb i InP).

W celu wykonania detektora z półprzewodnika o większej przerwie wzbronionej niż energia mierzonego promieniowania należy wprowadzić dodatkowe poziomy absorpcyjne. Natomiast użycie półprzewodnika o zbyt małej przerwie prowadzi do spadku maksymalnej detekcyjności. W obydwóch przypadkach detekcja nieoptymalnych długości fal charakteryzuje się niską wydajnością kwantową i pogorszonymi parametrami detektorów. Tabela 6 przedstawia parametry takich detektorów, "zmuszonych" do pracy w paśmie światłowodowym. Dodatkowe przykłady można znaleźć w pracach <sup>27-32</sup>. Z powyższych zestawień wynika, że dopasowanego spektralnie detektora fotonowego (na pasmo bliskiej podczerwieni) należy szukać pośród trzy- i czteroskładnikowych kryształów mieszanych.

### 2.1.4. DETEKTORY Z MATERIAŁÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Detektory z kryształów mieszanych IV-VI, takie jak (Pb,Sn)Te i

(Pb,Sn)Se pracują dobrze dopiero w dalekiej podczerwieni <sup>33</sup>. Spośród materiałów II-VI (Hg,Cd)Te znalazł zastosowanie w detekcji fal z zakresu bliskiej i dalekiej podczerwieni. Jego przerwa energetyczna zmienia się ze składem molowym praktycznie od zera do 1.45 eV <sup>34</sup>, umożliwiając wykonanie detektora na dowolną długość fali z zakresu 0.85 - 30  $\mu\text{m}$ .

Kryształy mieszane III-V najlepiej, do tej pory, nadają się na detektory do telekomunikacji optycznej. Zależność przerwy energetycznej niektórych kryształów trójskładnikowych III-V od składu w 300K przedstawia Rys.9. Dwa z nich, a mianowicie (In,Ga)As i (Al,Ga)As szczególnie często znajdowały zastosowanie jako detektory promieniowania bliskiej podczerwieni. Tabela 7 przedstawia parametry detektorów fotowoltaicznych z kryształów mieszanych (In,Ga)As. Parametry detektorów fotowoltaicznych z kryształów mieszanych (Al,Ga)Sb zebrane są w Tabeli 8. Parametry fotodiody zoptymalizowanej dla 1.06  $\mu\text{m}$  z kryształu mieszanego Ga(As,Sb) o znacznym niedopasowaniu sieci na heterogranicach pokazuje Tabela 9. Również dla długości fali 1.06  $\mu\text{m}$  <sup>(z tego materiału)</sup> została wykonana fotodioda lawinowa <sup>35</sup> w postaci homozłącza i warstw pośrednich, niwelujących wpływ niedopasowania stałych sieci.

Materiały czteroskładnikowe III-V pozwalają na niezależne sterowanie szerokością przerwy wzbronionej i stałej sieci w zależności od składu; pozwala to na uniknięcie niedopasowania stałych sieci na heterogranicach, które ma miejsce w większym lub mniejszym stopniu w kryształach trójskładnikowych (największe niedopasowanie stałych sieci wykazuje układ GaAs-GaSb; najmniejsze, wręcz pomijalne, GaAs-AlAs). Spośród możliwych kombinacji dwa czteroskładnikowe układy III-V znalazły zastosowanie do wytwarzania detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień. Tabela 10 przedstawia para-



metry detektorów fotowoltaicznych z kryształów mieszanych  $(\text{In,Ga})(\text{As,P})$ . Pewne informacje można znaleźć jeszcze w <sup>36-38</sup>. Parametry detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień z kryształów mieszanych  $(\text{Al,Ga})(\text{As,Sb})$  zebrano w Tabeli 11. Większość zacytowanych detektorów wykorzystuje mechanizm powielania lawinowego. W zależności od typu przewodnictwa wytworzonej "as-grown" warstwy "samoistnej" wyprodukowane diody lawinowe i diody p-i-n są typu p-n<sup>+</sup> bądź p-n<sup>-</sup>. Należy podkreślić, że przedstawione detektory są wytwarzane jedynie w ograniczonej skali, z reguły w przodujących laboratoriach naukowych.

Przykładowa struktura diody p-n<sup>+</sup> w konfiguracji mesa oświetlanej od strony epiwarstwy pokazana jest na Rys.10a. Przy oświetlaniu od strony podłoża (Rys.10b) średnica mesy może być znacznie mniejsza niż w pierwszym przypadku z uwagi na fakt, że cała górna powierzchnia może być niewiększa niż potrzebne pole kontaktowe anody (brak pozakontaktowego obszaru oświetlanego). Stwarza to szansę uzyskania ekstremalnie małych pojemności złącza dla danego materiału i danej koncentracji domieszek, a zatem daje możliwość podwyższenia pasma przenoszenia. Zmniejszenie objętości przyrządu daje również w efekcie zmniejszoną ilość defektów w kryształach przy danej ich koncentracji.

Oświetlenie od strony podłoża często wysoko domieszkowanego może powodować znaczne straty absorpcyjne i spadek wydajności kwantowej. Dlatego w niektórych rozwiązaniach stosuje się pocienianie podłoża, jak pokazano na Rys.10c. Inną metodą jest wytworzenie między podłożem a częścią aktywną dodatkowej warstwy o szerokiej przerwie, ale innym od podłoża składzie, po czym trawienie podłoża roztworem selektywnym (Rys.10d). Wadą takiego rozwiązania jest dodatkowe wprowadzenie dwóch heterogranic.

Przy oświetlaniu od strony podłoża istnieje możliwość wykonania złącza daleko od górnej powierzchni, a zatem zredukowania wpływu rekombinacji powierzchniowej. Oświetlanie od strony większej przerwy powoduje jednocześnie wzrost wydajności kwantowej w krótkofalowym obszarze charakterystyki.

Zastosowanie warstwy nisko domieszkowanej dużo grubszej od szerokości warstwy zubożonej, czyli zastosowanie tzw. konfiguracji grubowarstwowej (Rys.10e) pozwala na osiągnięcie mniejszych prądów ciemnych w zakresie większych napięć zaporowych w porównaniu do konfiguracji punch-through (Rys.10f), dla której wzrost prądu ciemnego spowodowany jest emisją polową, związaną z istnieniem stanów heteropowierzchniowych w obszarze warstwy zubożonej<sup>39</sup>. Natomiast do podstawowych wad konfiguracji grubowarstwowej zalicza się wydłużenie czasu przelotu fotonosników, co ujemnie odbija się na paśmie przenoszenia (nawet o dwa rzędy wielkości<sup>39</sup>). Ekstremalnie krótkie czasy reakcji detektorów (poniżej 100 ps) uzyskuje się w konfiguracji punch-through, ponieważ przelot nośników przez warstwę nisko domieszkowaną ograniczony jest jedynie prędkością dryftu. Ponadto, dla zakresu małych napięć zaporowych wykorzystanie konfiguracji punch-through prowadzi do wydatnego zmniejszenia prądu ciemnego, gdy prąd dyfuzyjny jest dominującym jego składnikiem.

W ogólności na prąd ciemny zaporowo spolaryzowanej diody składają się: prąd dyfuzyjny z obszarów przyległych do warstwy zubożonej, prąd generacyjno-rekombinacyjny par elektron-dziura w obszarze zubożonym, prąd tunelowy oraz upływ powierzchniowy. Uproszczoną charakterystykę prądowo-napięciową w kierunku zaporowym nieoświetlonej diody przedstawia Rys.11. W zakresie małych napięć wstecznych dominują prądy dyfuzyjny oraz generacji i rekombinacji. Na Rys.12 pokazano symbolicznie ich pochodzenie. Należy podkreślić



że słabo zależą one od przyłożonego napięcia. W zakresie większych napięć dominuje prąd tunelowy, który rośnie eksponencjalnie z przyłożonym napięciem wstecznym. Przy tunelowaniu pasmo-pasmo (np. system In,Ga As,P<sup>40,41</sup>) zależy on silnie od szerokości przerwy energetycznej, natomiast przy tunelowaniu via defekty (np. system Al,Ga As,Sb<sup>41,42</sup>) zależy silnie od gęstości pułapek w przerwie i ich energii aktywacji. Gdy przyłożone napięcie wsteczne osiągnie wartość  $U_{BR}$  (Rys.11), obserwuje się występowanie przebiccia lawinowego. Często w praktyce punkt ten nie jest tak wyraźnie rozróżnialny, występuje wówczas tzw. przebiccie miękkie, będące kombinacją przebiccia lawinowego i Zenera<sup>43</sup>.

Napięcie przebiccia lawinowego zależy, dla danego materiału, głównie od koncentracji domieszek i można go wyznaczyć z półempirycznego równania Sze<sup>44</sup>:

$$U_{BR} = 60 (E_g / 1.1)^{3/2} \cdot (N_{D,A} / 10^{16})^{-3/4} \quad (9)$$

$$E_g [\text{eV}], \quad N_{D,A} [\text{cm}^{-3}], \quad U_{BR} [\text{V}].$$

Uzyskanie dużego współczynnika powielania lawinowego zdefiniowanego<sup>44</sup> jako

$$M(U_{BR}) = \frac{I(U_{BR}) - I_D(U_{BR})}{I(0) - I_D(0)} \quad (10)$$

jest ograniczone prądem ciemnym w pobliżu napięcia przebiccia lawinowego. Jak już wspomniano, zasadniczy wkład w tym zakresie napięć może mieć prąd tunelowy. W przypadku układu (Al,Ga)(As,Sb) można go ograniczyć jedynie przez zmniejszenie gęstości pułapek w przerwie. Natomiast w przypadku układu (In,Ga)(As,P), gdzie tunelowanie odbywa się bezpośrednio przez przerwę energetyczną, można go znacz-

nie ograniczyć bądź wręcz wyeliminować, oddzielając obszar absorpcji promieniowania (mniejsza przerwa) od obszaru rozwijania lawiny (większa przerwa) <sup>41,45-47</sup>, jak pokazano na Rys.13. Warstwa absorpcyjna w takiej konfiguracji powinna być silnie domieszkowana w celu zminimalizowania ciemnego prądu dyfuzyjnego oraz powinna charakteryzować się większą stałą dyfuzji nośników mniejszościowych (dających wkład w fotoprąd dyfuzyjny) niż nośników większościowych. Homozłącze z materiału o większej przerwie powinno być na tyle blisko, aby generowane nośniki mogły przedyfundować do złącza, ale też na tyle daleko od warstwy absorpcyjnej, aby pole elektryczne panujące w warstwie zubożonej nie wnikało w warstwę absorpcyjną. Wykonanie takiej struktury wymaga powtarzalnej i dobrze opanowanej technologii.

Polepszenie charakterystyki prądowo-napięciowej w kierunku zaporowym uzyskuje się również przez pasywację powierzchni bocznej mesy bądź powleczenie jej specjalnie dobraną substancją <sup>48</sup>.

Konfiguracja planarna (Rys.14a) wolna jest od problemów zabezpieczania powierzchni bocznej diody. W planarnych diodach lawinowych maksymalny współczynnik powielania lawinowego często jest jednak ograniczony przebiciem krawędziowym na krawędzi złącza <sup>49</sup>. Zmusza to do stosowania pierścienia ochronnego (Rys.15). W przyrządach planarnych wykonuje się homozłącza najczęściej metodą dyfuzji domieszek, rzadziej implantacji. Złącza dyfuzyjne charakteryzują się większym rozmyciem niż złącza epitaksjalne w konfiguracji mesa. W przypadku planarnej diody lawinowej typu punch-through (Rys.14b) umiejscowienie złącza na kontrolowanej i powtarzalnej głębokości jest najkrytyczniejszym krokiem technologicznym, mającym decydujący wpływ na późniejszą pracę przyrządu.

Podobnie jak w konfiguracji mesa, w strukturach planarnych można zmniejszyć udział upływu powierzchniowego oraz tunelowania w prądzie

ciemnym przez oświetlenie od strony szerokiej przerwy, która jest jednocześnie obszarem występowania maksymalnego natężenia pola elektrycznego 49,50.

Na obecnym etapie rozwoju technologii wybór konfiguracji diody (planarna czy mesa) ma znaczenie drugorzędne. O uzyskanych rezultatach decyduje w głównej mierze stopień opanowania technologii oraz przede wszystkim stopień czystości i kontroli procesu wzrostu.

O parametrach diod lawinowych decyduje m.in. właściwy wybór typu przewodnictwa warstwy oświetlanej. Do obszaru, w którym panuje wysokie pole elektryczne, konieczne do rozwinięcia akcji lawinowej, powinny być wstrzykiwane nośniki o wyższym współczynniku jonizacji zderzeniowej, co sugeruje, że warstwa absorpcyjna powinna być wykonana z takiego materiału i o takiej orientacji, dla których stosunek współczynników jonizacji nośników mniejszościowych i większościowych jest wyraźnie większy od jedności.

Ponieważ współczynnik szumów lawinowych zależy od stosunku współczynników jonizacji (tym jest mniejszy, im większy jest stosunek współczynnika jonizacji nośnika inicjującego lawinę i współczynnika jonizacji zderzeniowej przeciwnego nośnika), to stosunek sygnału do szumu fotodiody lawinowej również silnie zależy od tej wielkości. Dlatego warstwę absorpcyjną należy wykonywać z materiału o jak największym stosunku współczynników jonizacji.

Istnieją materiały z grupy III-V charakteryzujące się rezonansową jonizacją zderzeniową (np.  $\text{Ga}_{0.935}\text{Al}_{0.065}\text{Sb}$  w 300 K <sup>51</sup>), dla których stosunek współczynników jonizacji dziur i elektronów przybiera ekstremalnie duże wartości (Rys.16), gdy przerwa energetyczna w punkcie  $\Gamma$  jest równa rozszczepieniu spin-orbita, gdyż jonizacja zderzeniowa inicjowana jest przez dziury z odszczepionego pasma walencyjnego (Rys.17). Uzyskiwanie tak dużych stosunków współczynników jonizacji pozwala na wykonanie fotodiod lawinowych o ekstremalnie małych szumach lawinowych.

Detektory o zadowalających parametrach są w większości wypadków wytwarzane na podłożach z InP bądź GaSb, ponieważ materiały te pozwalają na zminimalizowanie bądź wyeliminowanie niedopasowania stałych sieci kryształów mieszanych i kryształów binarnych. Dlatego przy dużych niedopasowaniach stałych sieci, wprowadzających znaczne naprężenia na heterogranicy, stosuje się wielowarstwę przejściową o skokowej lub ciągłej zmianie składu. Przy doborze podłoża należy w pierwszej kolejności kierować się doбором stałej sieci, nawet jeżeli materiał podłoża nie jest składnikiem kryształu mieszanego, jak w przypadku  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As} - \text{InP}$  (Rys.18).

W sytuacji, gdy jedynym szeroko dostępnym podłożem monokrystalicznym jest arsenek galu, ilość trójskładnikowych kryształów, mieszanych z przerwą energetyczną z zakresu bliskiej podczerwieni, zawęża się do dwóch materiałów:  $(\text{In,Ga})\text{As}$  oraz  $\text{Ga}(\text{As,Sb})$ , przy czym tę samą szerokość przerwy energetycznej można uzyskać przy mniejszym niedopasowaniu sieci w przypadku nanoszenia materiału  $\text{Ga}(\text{As,Sb})$  na GaAs niż materiału  $(\text{In,Ga})\text{As}$  bogatych w arsenek galu (Rys.18). Zatem w takiej sytuacji antymono-arsenek galu może budzić uzasadnione zainteresowanie.

Następny podrozdział poświęcony jest więc właściwościom tego materiału, które zostały poznane w ostatnim piętnastoleciu tj. od chwili pierwszych prób syntezy tego monokryształu.

## 2.2. WŁASNOŚCI $\text{Ga}(\text{As,Sb})$

W porównaniu do arsenku galu, badania własności antymono-arsenku galu zostały skromnie udokumentowane. Pierwszy monokryształ tego materiału uzyskano w 1967 roku <sup>52</sup>. W pierwszym okresie budził zainteresowanie jako materiał na przyrządy Gunna. Później z uwagi na zakres spektralny stał się potencjalnym materiałem na przyrządy

optoelektroniczne.

Zakres zmienności przerwy energetycznej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od składu molowego opisuje równanie empiryczne <sup>53</sup>:

$$E_0^{300} = 1.43 - 1.9 \cdot x + 1.2 \cdot x^2 \quad [\text{eV}] \quad , \quad (11)$$

które przedstawiono graficznie na Rys.19.

Eksperymentalną zależność stałej sieci  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od składu, spełniającą prawo Vegarda, przedstawia Rys.20. Algebraiczną postać tego prawa przedstawia równanie <sup>54</sup>:

$$a_0 = 0.442 \cdot x + 5.653 \quad [\text{\AA}] \quad . \quad (12)$$

Teoretyczną zależność optycznej przenikalności dielektrycznej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od składu wyraża równanie <sup>55</sup>:

$$\frac{\epsilon_{\infty}^{\text{GaAsSb}} - 1}{\epsilon_{\infty}^{\text{GaAsSb}} + 2} = x \frac{\epsilon_{\infty}^{\text{GaSb}} - 1}{\epsilon_{\infty}^{\text{GaSb}} + 2} + (1 - x) \frac{\epsilon_{\infty}^{\text{GaAs}} - 1}{\epsilon_{\infty}^{\text{GaAs}} + 2} \quad . \quad (13)$$

Zatem zgodnie z równaniami Maxwella, zależność współczynnika załamania  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od składu można przybliżyć równaniem :

$$n_{\text{GaAsSb}} = \sqrt{\epsilon_{\infty}^{\text{GaAsSb}}} = 0.08 \cdot x^2 + 0.42 \cdot x + 3.30 \quad . \quad (14)$$

Zależność optycznej przenikalności dielektrycznej oraz współczynnika załamania  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od składu przedstawiono kolejno na Rys.21 i 22.

Niedomieszkowany arsenek galu jest typu n, natomiast niedomieszkowany antymonek galu - typu p w stanie as-grown, niezależnie od techniki nanoszenia (LPE: <sup>56,57</sup> ; MBE: <sup>58,59</sup>). NAHORY i in. <sup>53</sup> uzyskali kryształy mieszane  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  typu n o koncentracji nośników  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dla składów  $x \leq 0.14$ . Autorzy spodziewali się zmiany typu przewodnictwa dla wyższych składów w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  .

CHANG i in.<sup>59</sup> stwierdzili, że  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  pozostaje typu p w zakresie co najmniej od  $x = 0.3$  do  $x = 1$ . Przy tym uzyskali 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 głównej mierze od defektów strukturalnych (luki galowe, tzw. "antisite'y" arsenowe i antymonowe, etc.) oraz od 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 epi-taksji.

Domieszki amfoteryczne wprowadzane do kryształu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  są akceptorami bądź donorami nie tylko w zależności od temperatury wprowadzania, ale i w zależności od składu kryształu. I tak cyna jest akceptorem w kryształach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jedynie dla  $x \geq 0.86$ , a donorem dla  $x < 0.82$ <sup>59</sup>. Krzem również przejawia naturę amfoteryczną w tym materiale<sup>60</sup>, co zilustrowano na Rys.23.

Dobrze znaną domieszką donorową w całym zakresie składów kryształu jest tellur, natomiast german stanowi domieszkę akceptorową. NAHORY i in.<sup>53</sup> 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 w fazie ciekłej (w przypadku germanu i telluru) dla wzrostu z fazy ciekłej przedstawia Rys.24. Innym akceptorem w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jest cynk<sup>53,61</sup>. Jego cechą jest duża lotność w podwyższonych temperaturach, dlatego rzadko jest stosowany w technikach wzrostu z fazy ciekłej.

W kryształach mieszanych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  uzyskuje się w zależności od składu i koncentracji nośników ruchliwości elektronów rzędu jednego do paru tysięcy  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  oraz ruchliwości dziur od kilkunastu do kilkuset  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Zależność ruchliwości elektronów



od składu w zakresie  $0 \leq x \leq 0.82$  przy stałej koncentracji domieszki (Sn) oraz zależność ruchliwości dziur od składu w zakresie  $0.86 \leq x \leq 1$  przy tej samej koncentracji domieszki (Sn) mierzonych w temperaturze pokojowej przedstawia Rys.25

Wyniki pomiaru ruchliwości nośników w kryształach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  dla różnych poziomów koncentracji nośników przedstawia Rys.26. Linia ciągła na tym rysunku przedstawia dla porównania rezultaty otrzymane dla arsenku galu <sup>62</sup>.

Stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur zmierzono w ograniczonym zakresie składów ( $x \leq 0.12$ ) <sup>35</sup>. Zależność tę przedstawia Rys.27. Dla składów niższych od  $x = 0.05$  współczynnik jonizacji dziur jest większy od współczynnika jonizacji elektronów. Dla składów z zakresu od  $x = 0.06$  do  $x = 0.12$  stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur jest większy od jedności i jest rosnącą funkcją składu.

Rezonansowa jonizacja lawinowa z udziałem dziur z odszczepionego pasma walencyjnego, dająca w efekcie ekstremalnie duże wartości stosunku współczynników jonizacji dziur i elektronów, może zachodzić w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , gdy rozszczepienie spin-orbita będzie porównywalne z szerokością przerwy w punkcie  $\Gamma$ . Zależność rozszczepienia spin-orbita od szerokości przerwy w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  przedstawia Rys.28. Jak widać z rysunku obie te wielkości są ze sobą porównywalne dla kryształów mieszanych bogatych w antymonek galu ( $x \approx 0.6$ ).

## 2.3. "STATE-OF-THE-ART" METOD EPITAKSJI $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

### 2.3.1. KLASYCZNA EPITAKSJA Z FAZY GAZOWEJ (HCl-transport VPE)

Pierwszych pomyślnych prób syntezy monokrystalicznego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  dokonano w 1967 roku <sup>63</sup>. Do tego celu wykorzystano znaną już wcześniej dla arsenku galu metodę epitaksji z fazy gazowej. Jako źródła par antymonu użyto pięciochlorku antymonu. Z powodu znacznej konden-



sacji antymonu poza strefą wzrostu uzyskano jedynie zawartości antymonu galu w kryształach poniżej  $x = 0.02$ .

Dwa lata później CLOUGH i in.<sup>64</sup> opublikowali wyniki epitaksjalnego wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o składach z zakresu  $0.01 \leq x \leq 0.08$ . Metoda polegała na użyciu jako źródła par arsenu i antymonu odpowiednio arsenowodoru i antymonowodoru (zwanego stybiną). Użycie stybiny zamiast pięciochlorku antymonu pozwoliło na otrzymanie kryształów bogatszych w antymon, ale utrudniło przeprowadzenie procesu technologicznego. Stybina ulega łatwo 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  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z fazy gazowej przedstawia Rys.29.

Głównym ograniczeniem wzrostu z fazy gazowej jest niska prężność par antymonu, a utrzymanie jej na maksymalnym poziomie przy wzroście 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 metody, oprócz ograniczenia składu kryształu, jest trujące działanie reagentów oraz konieczność przechowywania stybiny w niskich temperaturach.

### 2.3.2. METALOORGANICZNA EPITAKSJA Z FAZY GAZOWEJ (MOVPE)

W metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej transport galu w postaci podchlorku galu do strefy reakcji został zastąpiony dostarczaniem gazowego alkylogalu. MANASEVIT i in.<sup>30</sup> zastosowali trzymetylogal jako źródło par galu. Jako źródła par arsenu użyto arsenowodoru, a źródłem antymonu była stybina, później zastąpiona trzymetyloantymonem. Układ do metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej przedstawia Rys.30. Kontrolując w danej temperaturze stosunek przepływu par arsenu i antymonu, w układzie tym uzyskano kryształy mieszane o skła-

dach z zakresu  $0.1 \leq x \leq 0.3$ .

Udoskonaleniem tej metody było wprowadzenie przez COOPER'a i in.<sup>66</sup> trzymetyloarsenu zamiast arsenowodoru. Źródłem galu i antymonu były, jak poprzednio, trzymetylogal i trzymetyloantymon. Pozwoliło to na uzyskanie bardziej jednorodnej epitaksji i wyższych szybkości wzrostu. Uzyskano kryształy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o składach  $0 < x \leq 0.11$ . Stwierdzono, że skład kryształu zależy od temperatury wzrostu i że istnieją ograniczenia uzyskania bogatych w antymon kryształów  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

Podsumowując, metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej daje zadowalające wyniki w zakresie niższych składów  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

### 2.3.3. TERMICZNA EPITAKSJA Z FAZY CIEKŁEJ (TLPE)

Trzy lata po pierwszej syntezie  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z fazy gazowej ANTYPAS i in.<sup>67</sup> dokonali pierwszego epitaksjalnego wzrostu z fazy ciekłej. W tym celu zaadaptowano technikę wzrostu arsenku galu podaną przez NELSONA<sup>68</sup>. Roztwór, z którego krystalizował kryształ, był roztopionym galem, nasyconym w temperaturze wzrostu arsenem pochodzącym z arsenku galu oraz następnie antymonem pochodzącym z antymonku galu. Dodanie antymonku galu powodowało wytrącenie dendrytów  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 do wzrostu  $\text{GaAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  i  $\text{GaAs}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$ <sup>69</sup>.

Pewnym udoskonaleniem konstrukcyjnym, umożliwiającym hodowanie wielowarstwowego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z fazy ciekłej, było użycie wielokomorowego tygla ze ślizgaczem. Przy zastosowaniu takiego rozwiązania SUGIYAMA i in.<sup>70</sup> wyhodowali podwójną heterostrukturę. Układ do wzrostu wielowarstwowego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  przedstawia Rys.31. Podobny układ do

wzrostu wielowarstwowych struktur z GaAsSb oraz GaAsSb/AlGaAsSb w ograniczonym zakresie składów  $x \leq 0.2$  został użyty następnie wielokrotnie 35,53,60,71-74.

Termiczna epitaksja z fazy ciekłej daje zadowalające wyniki w zakresie składów  $x < 0.25$ . Znaczna różnica koncentracji między solidusem a likwidusem stwarza trudności w zastosowaniu tej metody do wzrostu kryształów  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  bogatych w antymon. Metoda ta wprowadza gradient składu prostopadły do powierzchni wzrostu. Innym ograniczeniem tej metody we wzroście  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jest możliwość istnienia przerwy rozpuszczalności w fazie stałej, nie potwierdzonej w wypadku innych technik. Wielkość przerwy rozpuszczalności wyznaczona teoretycznie zależy od parametrów oddziaływania w stanie stałym i waha się wg różnych autorów 53,75-78. Zaletą metody jest jej prostota i możliwość łatwego wprowadzania dobrze rozpuszczalnych domieszek.

#### 2.3.4. EPITAKSJA Z WIAZKI MOLEKULARNEJ (MBE)

Metodę epitaksji z wiązki molekularnej po raz pierwszy zastosowano do wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w 1977 roku. CHO i in.<sup>61</sup> zaadaptowali w tym celu aparaturę do wzrostu kryształów mieszanych  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ <sup>79</sup>. Wykonano wówczas epiwarstwę  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o składzie  $x = 0.10$  na warstwie przejściowej o ciągłej zmianie składu, zmniejszającej wpływy niedopasowania stałych sieci.

Identyczną metodą kryształy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  <sup>wyhodowano</sup> w szerokim zakresie składów  $(0.3 < x < 0.9)$ <sup>80</sup>. Proces technologiczny był sterowany mikroprocesorem. Temperatury komór Knudsen'a były regulowane podczas wzrostu w zależności od zadanego natężenia wiązek molekularnych, kontrolowanego kwadrupolowym spektrometrem masowym. Epiwarstwy były analizowane i charakteryzowane in-situ przy pomocy dyfrakcji elektronów i spektroskopii elektronów Augera. Schemat stanowiska do epitaksjalnego wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z wiązki molekularnej użytego przez WAHO i in.<sup>80</sup> przedstawia Rys.32.

Układ, w którym SAKAI i in.<sup>54</sup> wytwarzali  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$   $x > 0.3$ , dawał możliwość analizowania in-situ dyfrakcji elektronów wysokoenergetycznych, dyfrakcji promieni rentgenowskich i spektroskopii elektronów Augera.

CHANG i in.<sup>59</sup> wykonali  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w całym zakresie składów. Stwierdzono, że w tej metodzie szybkość wzrostu zależy od szybkości docierania molekuł galu, podczas gdy skład kryształu mieszanego zależy bardziej od szybkości docierania molekuł antymonu niż molekuł arsenu, szczególnie przy niższych temperaturach wzrostu.

YANO i in.<sup>58</sup> wykonali warstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w całym zakresie składów. Stwierdzono, że metoda daje monokryształy wysokiej jakości i o jednorodnym składzie.

Technika epitaksjalnego wzrostu z wiązki molekularnej jest najdoskonalszą z opisanych, stwarzając większe możliwości precyzyjnego wykonywania skomplikowanych struktur wielowarstwowych o bardzo dobrych parametrach. W przypadku  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metoda ta pozwala uzyskać kryształ o składzie z zakresu przerwy rozpuszczalności przewidywanej teoretycznie dla krystalizacji z fazy ciekłej. Ujemną stroną metody MBE jest wysoka cena aparatury oraz skomplikowane wyposażenie stanowiska technologicznego.

#### 2.3.5. ELEKTROEPITAKSJA Z FAZY CIEKŁEJ (LPEE)

Najmłodszą techniką epitaksjalnego wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jest elektroepitaksja z fazy ciekłej. W 1983 roku BIRULIN i in.<sup>81</sup> wyhodowali elektroepitaksjalny  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w zakresie składów  $0 \leq x \leq 0.22$  na podłożach (111)A-GaAs w temperaturze  $775^\circ\text{C}$ . Schemat układu do wzrostu elektroepitaksjalnego przedstawia Rys.33. Stosowane gęstości prądu nie przekraczały  $30\text{A}/\text{cm}^2$ . Stwierdzono, że optymalne wartości gęstości prądu leżą w przedziale  $20 - 28\text{A}/\text{cm}^2$ . Jak podają autorzy, uzyskiwano praktycznie zwierciadlane powierzchnie epiwarstw o grubościach od 20

do 200  $\mu\text{m}$ . Zaobserwowano przy tym, że prędkość wzrostu rośnie ze wzrostem gęstości prądu szybciej niż proporcjonalnie oraz że zależy silnie od składu roztopu Ga-As-Sb. Szybkość wzrostu uwarunkowana jest głównie dopływem arsenu z roztopu 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 antymonku galu w kryształach mieszanym zależał od gęstości prądu elektrycznego, co zilustrowano na Rys.34.

Badania optyczne i rentgenowskie wykazały dużą jednorodność składu w całym obszarze warstwy elektroepitaksjalnej nanoszonej przy ustalonej wartości gęstości prądu.

Elektroepitaksja z fazy ciekłej jest metodą izotermiczną dobrze nadającą się do otrzymywania jednorodnych warstw  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , których grubość w danej temperaturze wzrostu i przy danym składzie roztopu może być precyzyjnie kontrolowana jedynie wielkością gęstości prądu elektrycznego.

### 3. OTRZYMYWANIE $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ METODĄ TERMICZNEJ EPITAKSJI Z FAZY CIEKŁEJ

#### 3.1. WSTĘP

Kryształy mieszane  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , będące przedmiotem tej pracy, otrzymano\* metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej. Skład otrzymanych warstw zależał głównie od temperatury wzrostu i składu roztopów, z których one krystalizowały. Zależności te opisywane są przez równowagi fazowe układu Ga-As-Sb.

#### 3.2. RÓWNOWAGI FAZOWE UKŁADU Ga-As-Sb

Energia swobodna,  $F$  dowolnej jednorodnej fazy jest funkcją następujących zmiennych niezależnych<sup>82</sup>:

$$F = F(T, p, n_i) \quad , \quad i = 1, 2, \dots \quad (15)$$

przy czym inne wielkości termodynamiczne są z nią związane następująco

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, n_i} = -S \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial p} \right|_{T, n_i} = V \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V, T, n_j} = \mu_i \quad (18)$$

$j \neq i$

---

\* Prace technologiczne prowadzono w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki PAN w Warszawie dzięki uprzejmości Doc.dr hab. J.Langera i Dr T.Bryśkiewicza.

Funkcja termodynamiczna Gibbsa,  $G$  jest związana z energią swobodną następującą zależnością:

$$G(T, p, n_i) = F + pV \quad (19).$$

Dla procesów izotermicznych zmiana entropii,  $\Delta S$  wyraża się równaniem:

$$\Delta S = - \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \quad (20)$$

oraz słuszna jest relacja Gibbsa-Helmholtza dla zmiany entalpii,  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \quad (21).$$

Mieszanina dwuskładnikowa, dla której energia mieszania Gibbsa,  $G_{\text{mix}}$ , może być przybliżona równaniem:

$$G_{\text{mix}} = \underbrace{\alpha X(1-X)}_{G_{\text{mix}}^E} - NRT \underbrace{(X \ln X + (1-X) \ln(1-X))}_{G_{\text{mix}}^{\text{ideal}}}, \quad (22)$$

gdzie  $\alpha = \alpha(T, p)$  nie zależy od składu mieszaniny, jest roztworem prostym<sup>82-86</sup>. Dla takiego roztworu entropia mieszania wynosi:

$$S_{\text{mix}} = \underbrace{- \frac{\partial \alpha}{\partial T} X(1-X)}_{S_{\text{mix}}^E} + S_{\text{mix}}^{\text{ideal}} \quad (23)$$

a entalpia mieszania wyraża się równaniem:

$$H_{\text{mix}} = G_{\text{mix}}^E - T \frac{\partial}{\partial T} G_{\text{mix}}^E = \left( \alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) X(1-X). \quad (24)$$



W zależności od współczynnika oddziaływania roztwór prosty może być:

- idealny:  $\alpha = 0$
- ściśle regularny:  $\alpha(T) = \text{const}$
- quasi-regularny:  $\alpha(T) = a - bT$

W przypadku roztworu idealnego zarówno entalpia mieszania,  $H_{\text{mix}}$ , jak i nadmiarowa energia mieszania Gibbsa,  $G_{\text{mix}}^E$  wynoszą zero. W przypadku roztworu ściśle regularnego, dla którego zakłada się zupełną przypadkowość mieszania,  $G_{\text{mix}}^E$  wynosi zero, a  $H_{\text{mix}}$  jest paraboliczną zależnością od składu mieszaniny. W przypadku roztworu quasi-regularnego efekty cieplne mieszania są zaniedbywalne, tj.  $H_{\text{mix}} = 0$ , poza tym molekuly są, jak poprzednio, wzajemnie podstawialne i tworzą sieć quasi-krystaliczną w roztworze. Dla roztworu quasi-regularnego o dowolnym składzie mamy:

$$0 \equiv H_{\text{mix}} = \left( \alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) X (1 - X) \quad , \quad (25)$$

co daje w ogólnym rozwiązaniu liniową zależność współczynnika oddziaływania od temperatury:

$$\alpha = a - bT \quad . \quad (26)$$

W przypadku roztworów półprzewodników III-V w zasadzie model quasi-regularny dobrze opisuje ich równowagi fazowe. Układ Ga-As-Sb jest bardziej skomplikowany od innych roztworów III-V z uwagi na występowanie przerwy rozpuszczalności w fazie stałej oraz zauważalna jest zależność współczynników oddziaływania od składu mieszaniny<sup>78,88</sup>. Próby modyfikacji modelu, uwzględniające asocjację atomów w fazie ciekłej, zaproponowali JORDAN<sup>88</sup> oraz OSAMURA i MURAKAMI<sup>89</sup>. GRATTON i WOOLLEY<sup>78</sup> stwierdzili, że uwzględnienie asocjacji

atomów w fazie ciekłej nie wpływa drastycznie na wielkość przerwy rozpuszczalności w fazie stałej w funkcji temperatury. Przedstawione poniżej równowagi fazowe Ga-As-Sb oparte są na modelu niezasocjowanego roztworu prostego.

Warunkiem równowagi termodynamicznej jest równość temperatur wszystkich faz pod tym samym ciśnieniem. Dla stałych temperatury i ciśnienia słuszną jest zależność Gibbsa-Duhema:

$$\sum_i x_i du_i = 0 \quad , \quad (27)$$

która w przypadku związku ABC ma postać:

$$X_A du_A + X_B du_B + X_C du_C = 0 \quad , \quad (28)$$

gdzie

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad . \quad (29)$$

Potencjał chemiczny jednego składnika mieszaniny jest rozumiany jako parcjalna molarna energia swobodna Gibbsa. Warunkiem równowagi fazy stałej i ciekłej jest równość potencjałów chemicznych wszystkich składników w fazie ciekłej z ich potencjałami w fazie stałej<sup>90</sup>, czyli dla układu Ga-As-Sb mamy:

$$\mu_{Ga}^s = \mu_{Ga}^l \quad (30)$$

$$\mu_{As}^s = \mu_{As}^l \quad (31)$$

$$\mu_{Sb}^s = \mu_{Sb}^l \quad . \quad (32)$$

Faza stała  $GaAs_{1-x}Sb_x$  jest stopem dwóch binarnych związków GaAs i GaSb. Wygodniej jest zatem operować potencjałem chemicznym związku binarnego niż potencjałami pierwiastków chemicznych. Mamy więc:

$$u_{GaAs}^s = u_{Ga+As}^l \quad (33)$$

$$u_{GaSb}^s = u_{Ga+Sb}^l \quad (34)$$

Molowa energia swobodna mieszaniny dwóch związków jest sumą ich parcjalnych molowych energii swobodnych <sup>91</sup> :

$$u_{Ga+As}^l = u_{Ga}^l + u_{As}^l \quad (35)$$

$$u_{Ga+Sb}^l = u_{Ga}^l + u_{Sb}^l \quad (36)$$

Zatem:

$$u_{GaAs}^s = u_{Ga}^l + u_{As}^l \quad (37)$$

$$u_{GaSb}^s = u_{Ga}^l + u_{Sb}^l \quad (38)$$

Rozwiązania Równ. (37) i (38) względem czterech zmiennych niezależnych:  $\chi_{As}^l$ ,  $\chi_{Sb}^l$ ,  $x$ ,  $T$  z dodatkową zależnością:

$$\chi_{Ga}^l + \chi_{As}^l + \chi_{Sb}^l = 1 \quad (39)$$

stanowią równowagi fazowe układu Ga-As-Sb.

Trójskładnikowa faza ciekła jest traktowana jako roztwór prosty pierwiastków Ga, As, Sb. Potencjał chemiczny każdego pierwiastka w stanie ciekłym jest określony następującymi równaniami:

$$u_{Ga}^l = u_{Ga}^{ol} + RT \ln(\gamma_{Ga}^l \cdot \chi_{Ga}^l) \quad (40)$$

$$u_{As}^l = u_{As}^{ol} + RT \ln(\gamma_{As}^l \cdot \chi_{As}^l) \quad (41)$$

$$u_{Sb}^l = u_{Sb}^{ol} + RT \ln(\gamma_{Sb}^l \cdot \chi_{Sb}^l) \quad (42)$$

Trójskładnikowy kryształ mieszany  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jest roztworem prostym binarnych kryształów GaAs i GaSb, a zatem

$$\mu_{\text{GaAs}}^s = \mu_{\text{GaAs}}^{\text{os}} + RT \ln \left( \gamma_{\text{GaAs}}^s (1-x) \right) \quad (43)$$

$$\mu_{\text{GaSb}}^s = \mu_{\text{GaSb}}^{\text{os}} + RT \ln \left( \gamma_{\text{GaSb}}^s \cdot x \right) \quad (44)$$

Równ. (40) - (44) zawierają potencjały chemiczne czystych kryształów binarnych oraz czystych pierwiastków w stanie ciekłym (z indeksem "o"). W przypadku kongruentnie stopionych kryształów binarnych, będących roztworem prostym pierwiastków w stanie ciekłym, potencjały chemiczne czystych substancji można wyrazić następującymi równaniami (przy założeniu, że różnica ciepła właściwych przy stałym ciśnieniu fazy stałej i ciekłej jest do pominięcia<sup>91</sup>):

$$\begin{aligned} \mu_{\text{GaAs}}^{\text{os}} = & \mu_{\text{Ga}}^{\text{ol}} + \mu_{\text{As}}^{\text{ol}} - \Delta S_{\text{GaAs}}^{\text{F}} (T_{\text{GaAs}}^{\text{F}} - T) + \\ & + RT \ln \left( \frac{1}{4} \cdot \gamma_{\text{Ga}}^{\text{sl}} \cdot \gamma_{\text{As}}^{\text{sl}} \right) \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{GaSb}}^{\text{os}} = & \mu_{\text{Ga}}^{\text{ol}} + \mu_{\text{Sb}}^{\text{ol}} - \Delta S_{\text{GaSb}}^{\text{F}} (T_{\text{GaSb}}^{\text{F}} - T) + \\ & + RT \ln \frac{1}{4} \gamma_{\text{Ga}}^{\text{sl}} \cdot \gamma_{\text{Sb}}^{\text{sl}} \end{aligned} \quad (46)$$

Współczynnik aktywności,  $\gamma_i$  dla dowolnego i-tego składnika w wieloskładnikowym roztworze regularnym, podany przez JORDANA<sup>84</sup>, jest określony następująco :

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ k < j \\ k \neq i}}^m \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m X_k X_j (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{kj}) \quad (47)$$

Dla dwu- ( $m = 2$ ) i trójskładnikowego ( $m = 3$ ) roztworu regularnego Równ. (47) pozostaje w zgodzie z równaniami podanymi przez GUGGENHEIMA ( $m = 2$ )<sup>82</sup> oraz przez PRIGOGINE'a i DEFAY'a ( $m = 3$ )<sup>83</sup>. Poszczególne współczynniki aktywności są opisane następującymi równaniami:

$$RT \ln \gamma_{GaAs}^S = \alpha_{GaAs-GaSb}^S \cdot x^2, \quad (48)$$

$$RT \ln \gamma_{GaSb}^S = \alpha_{GaAs-GaSb}^S \cdot (1-x)^2, \quad (49)$$

$$RT \ln \gamma_{Ga}^1 = \alpha_{Ga-As}^1 (\chi_{As}^1)^2 + \alpha_{Ga-Sb}^1 (\chi_{Sb}^1)^2 + \chi_{As}^1 \chi_{Sb}^1 (\alpha_{Ga-As}^1 + \alpha_{Ga-Sb}^1 - \alpha_{As-Sb}^1), \quad (50)$$

$$RT \ln \gamma_{As}^1 = \alpha_{As-Sb}^1 (\chi_{Sb}^1)^2 + \alpha_{Ga-As}^1 (\chi_{Ga}^1)^2 + \chi_{Ga}^1 \chi_{Sb}^1 (\alpha_{As-Sb}^1 + \alpha_{Ga-As}^1 - \alpha_{Ga-Sb}^1), \quad (51)$$

$$RT \ln \gamma_{Sb}^1 = \alpha_{Ga-Sb}^1 (\chi_{Ga}^1)^2 + \alpha_{As-Sb}^1 (\chi_{As}^1)^2 + \chi_{Ga}^1 \chi_{As}^1 (\alpha_{Ga-Sb}^1 + \alpha_{As-Sb}^1 - \alpha_{Ga-As}^1), \quad (52)$$

$$RT \ln (\gamma_{Ga}^{sl} \cdot \gamma_{As}^{sl}) = \frac{1}{2} \alpha_{Ga-Sb}^1, \quad (53)$$

$$RT \ln (\gamma_{Ga}^{sl} \cdot \gamma_{Sb}^{sl}) = \frac{1}{2} \alpha_{Ga-As}^1. \quad (54)$$

Kombinacja równań od Równ. (33) do (54) prowadzi do następującego układu trzech równań, który jest równoważny z układem Równ. (37)-(39):

$$\begin{aligned} \alpha_{GaAs-GaSb}^S \cdot x^2 + RT \ln (1-x) &= \alpha_{As-Sb}^1 (\chi_{Sb}^1)^2 + \quad (55) \\ &+ \alpha_{Ga-As}^1 (\chi_{Ga}^1)^2 + \chi_{Ga}^1 \chi_{Sb}^1 (\alpha_{As-Sb}^1 + \alpha_{Ga-As}^1 - \alpha_{Ga-Sb}^1) + \\ &+ \alpha_{Ga-Sb}^1 (\chi_{Ga}^1)^2 + \alpha_{As-Sb}^1 (\chi_{As}^1)^2 + \chi_{Ga}^1 \chi_{As}^1 (\alpha_{Ga-Sb}^1 + \alpha_{As-Sb}^1 - \\ &- \alpha_{Ga-As}^1) - \frac{1}{2} \alpha_{Ga-As}^1 + RT \ln (2\chi_{Ga}^1) + RT \ln (2\chi_{As}^1) + \Delta S_{GaAs}^F (T_{GaAs}^F - T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \alpha_{\text{GaAs-GaSb}}^S \cdot (1 - x)^2 + RT \ln x = \alpha_{\text{Ga-As}}^1 (\chi_{\text{As}}^1)^2 + \\
& + \chi_{\text{As}}^1 \chi_{\text{Sb}}^1 (\alpha_{\text{Ga-As}}^1 + \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 - \alpha_{\text{As-Sb}}^1) + \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 (\chi_{\text{Ga}}^1)^2 + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 (\chi_{\text{As}}^1)^2 + \\
& + \chi_{\text{Ga}}^1 \chi_{\text{As}}^1 (\alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 + \alpha_{\text{As-Sb}}^1 - \alpha_{\text{Ga-As}}^1) - \frac{1}{2} \alpha_{\text{Ga-Sb}}^1 + RT \ln(2\chi_{\text{Ga}}^1) + \\
& + RT \ln(2\chi_{\text{Sb}}^1) + \Delta S_{\text{GaSb}}^F (T_{\text{GaSb}}^F - T) \quad (56)
\end{aligned}$$

$$\chi_{\text{Ga}}^1 + \chi_{\text{As}}^1 + \chi_{\text{Sb}}^1 = 1 \quad (57)$$

Równania równowag fazowych układu Ga-As-Sb w postaci ogólnej (Równ. (55) - (57)) pozostają w zgodzie z równaniami podanymi przez innych autorów<sup>53,67,78,85</sup>. Wielkości parametrów, potrzebne do obliczeń równowag fazowych układu Ga-As-Sb, podane przez różnych autorów zestawiono w Tabeli 12.

Parametr oddziaływania GaAs z GaSb w fazie stałej uzyskano z dopasowania modelu do danych eksperymentalnych dla pseudobinarne liquidusu<sup>92,93</sup> i pseudobinarne solidusu<sup>94</sup> oraz z dopasowania do punktów eksperymentalnych w galowym narożu trójkąta koncentracji Gibbsa<sup>67</sup>. Punkty eksperymentalne dla pseudobinarne liquidusu i solidusu oraz najlepsze dopasowanie modelu roztworów prostych przedstawia Rys.35<sup>78</sup>.

Na Rys.36a przedstawiono schematycznie pełny wykres równowag fazowych układu Ga-As-Sb wyliczony na podstawie modelu roztworów prostych, a na Rys.36b jego rzut na trójkąt koncentracji Gibbsa<sup>78</sup>. Po obu stronach pseudobinarnej części wykresu fazowego poniżej temperatury perytektycznej znajduje się przestrzeń współistnienia trzech faz: ciekłej i dwóch stałych, którą <sup>to</sup> przestrzeń zilustrowano na Rys. 37 dla naroża galowego.

Posługiwanie się wykresami przestrzennymi jest mało praktyczne, wygodniej jest korzystać z wykresów w układzie dwuwymiarowym, przedstawiając osobno zależności dla solidusu i liquidusu. Wykresy tego typu przedstawiono na Rys. 38<sup>53</sup>.

Przy stosowaniu nasycania roztworu Ga + Sb arsenkiem galu w temperaturze równowagi można opracować wykres fazowy w postaci rodziny krzywych izokoncentracji w fazie stałej po uwzględnieniu rozpuszczalności arsenku galu w roztworze Ga + Sb w danej temperaturze. W niniejszej pracy opracowano taki wykres, korzystając z równań równowag fazowych - Równ. (55) - (57) i parametrów dopasowania NAHORY'ego i in.<sup>53</sup>, co zilustrowano na Rys. 39. W celu porównania eksperymentu z modelem zaznaczono na nim uzyskane w niniejszej pracy punkty doświadczalne. Dobra ich zgodność z modelem zachodzi dla składów kryształu mieszanego rzędu pojedynczych procentów molowych GaSb. Dla wyższych składów wartości teoretyczne są zaniżane o nie więcej niż dwa procenty molowe GaSb. Może to wynikać z faktu, że w rzeczywistości wszystkie parametry oddziaływania zależą nie tylko od temperatury, ale i od składu faz ciekłej i stałej, innymi słowy układ Ga-As-Sb nie może być traktowany jako roztwór prosty. Model roztworów prostych pozwala jednak poznać przybliżone zależności termodynamiczne układu i pomóc przy wstępnym projektowaniu procesu technologicznego.

### 3.3 KINETYKA WZROSTU

W wyniku zastosowanej termicznej epitaksji z fazy ciekłej, polegającej na izotermicznym kontakcie podłoża (arsenku galu) z kolejnymi roztworami ciekłymi zawierającymi Ga + As + Sb z równoczesnym liniowym obniżaniem temperatury układu, otrzymano wielowarstwowe heterostruktury  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ . Jak wynika z równowag fazowych,



ciekła faza trójskładnikowa nie może być w równowadze z kryształem binarnym, jak również ciekła faza trójskładnikowa o danym składzie i w danej temperaturze spoza przestrzeni współistnienia trzech faz - por. Rys.37 - jest w równowadze tylko z jednym kryształem mieszanym o składzie wynikającym z Równ. (55) - (57). Zatem kontakt podłoża z każdym kolejnym roztworem przy wzroście wielowarstwowych heterostruktur jest nierównowagowy. W trakcie osiągania równowagi na granicy faz podłoże-roztwór zachodzą równocześnie konkurencyjne mechanizmy roztwarzania podłoża i osadzania kryształu <sup>95</sup>, przy czym w zależności od warunków jeden z tych mechanizmów zaczyna dominować. Ostatecznie na podłożu tworzy się cienka warstewka kryształu mieszanego, będąca w równowadze z roztworem. Od tej chwili do zakończenia wzrostu pojedynczej warstwy kontakt jest równowagowy, a jedyną siłą motoryczną wzrostu jest spadek temperatury układu.

Zmianą koncentracji gęstości molowych poszczególnych składników w układzie faza stała-roztwór rządzi drugie prawo Ficka. W ogólności, dla m-składnikowego roztworu prawo to jest wyrażone układem równań ( $i$  = numer składnika) :

$$\frac{\partial C_i(x,y,z,t)}{\partial t} = \operatorname{div} \sum_{j=1}^m \left( D_{ij}(x,y,z,C_j) \cdot \operatorname{grad} C_j \right) + R(x,y,z,t) \cdot \operatorname{grad} C_i, \quad (58)$$

przy czym początek układu współrzędnych przesuwają się z prędkością  $R(0,0,0,t)$ ; współczynniki  $D_{ij}(x,y,z,C_j)$ , rozumiane jako współczynniki dyfuzji  $i$ -tego składnika spowodowanej jedynie gradientem koncentracji  $j$ -tego składnika, tworzą uogólniony współczynnik dyfuzji:

$$\mathbb{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1m} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & \\ \vdots & & & \\ D_{m1} & D_{m2} & \dots & D_{mm} \end{bmatrix} \quad (59)$$

Pierwsze prawo Ficka, będące prawem zachowania masy poszczególnych składników na granicy faz, w postaci :

$$\begin{aligned} & D_{ij}(x, y, z, C_j) \Big|_{\substack{\text{granica} \\ \text{faz}}} \cdot \text{grad } C_j \Big|_{\substack{\text{granica} \\ \text{faz}}} = \\ & = R(x, y, z, t) \cdot (C_i^S - C_i^L) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \end{aligned} \quad (60)$$

umożliwia określenie zależności prędkości wzrostu od pozostałych parametrów.

W układach do epitaksji z fazy ciekłej z płaskorównoległym poziomym podłożem, przy zaniechaniu efektów brzegowych, wyróżniany jest tylko jeden kierunek - prostopadły do podłoża. Jeżeli założyć dodatkowo brak oddziaływania gradientu koncentracji jednego składnika na dyfuzyjne strumienie masy pozostałych składników, tzn.  $D_{ij} = 0$  dla  $i \neq j$ , oraz przyjmując  $D_{ii}(z, C_i) = \text{const}$  (dla  $z \geq 0_+$  wartość dla fazy ciekłej, dla  $z \leq 0_-$  wartość dla fazy stałej), to prawa Ficka upraszczają się do postaci :

$$\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial t} = D_{ii} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + R(t) \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (61)$$

$$D_{ii} \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = R(t) (C_i^S(t) - C_i^L(t)) \quad (62)$$

W przypadku roztworu Ga - As - Sb ( $m = 3$ ) otrzymuje się układ czterech niezależnych, nieliniowych równań różniczkowych :

$$\frac{\partial C_{As}(z, t)}{\partial t} = D_{As} \cdot \frac{\partial^2 C_{As}}{\partial z^2} + R(t) \cdot \frac{\partial C_{As}}{\partial z} \quad (63)$$

$$\frac{\partial C_{Sb}(z, t)}{\partial t} = D_{Sb} \cdot \frac{\partial^2 C_{Sb}}{\partial z^2} + R(t) \cdot \frac{\partial C_{Sb}}{\partial z} \quad (64)$$

$$D_{As} \cdot \frac{\partial C_{As}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = R(t) \cdot (C_{As}^S(t) - C_{As}^L(t)) \quad (65)$$

$$D_{Sb} \cdot \frac{\partial C_{Sb}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = R(t) \cdot (C_{Sb}^S(t) - C_{Sb}^L(t)) \quad (66)$$

przy czym dla  $z \leq 0_-$  :

$$D_{As} = D_{As}^S, \quad D_{Sb} = D_{Sb}^S \quad (67)$$

a dla  $z \geq 0_+$  :

$$D_{As} = D_{As}^L, \quad D_{Sb} = D_{Sb}^L \quad (68)$$

Warunki brzegowe dla układu Równ. (63) - (66) są następujące :

$$\text{dla As : } \left\{ \begin{array}{l} C_{As}(z, 0) = C_{As}^L(0) \end{array} \right. \quad (69)$$

$$C_{As}(\infty, 0) = C_{As}^L(0) \quad (70)$$

$$C_{As}(0_+, t) = C_{As}^L(t) \quad (71)$$

$$C_{As}(0_-, t) = C_{As}^S(t) \quad (72)$$

oraz :

$$\text{dla Sb : } \left\{ \begin{array}{ll} c_{\text{Sb}}(z, 0) = c_{\text{Sb}}^{\text{L}}(0) & (73) \\ c_{\text{Sb}}(\infty, t) = c_{\text{Sb}}^{\text{L}}(0) & (74) \\ c_{\text{Sb}}(0_-, t) = c_{\text{Sb}}^{\text{S}}(t) & (75) \\ c_{\text{Sb}}(0_+, t) = c_{\text{Sb}}^{\text{L}}(t) & (76) \end{array} \right. .$$

Przyjmując następujące założenia :

- nie występują ograniczenia kinetyczne wzrostu,
- istnieje równowaga termodynamiczna na granicy faz stałej i ciekłej w dowolnym momencie czasowym,
- brak jest gradientu temperatury w całym układzie,
- pojemność cieplna układu jest nieskończona i brak jest konwekcji, tzn. pomija się wydzielanie ciepła przemiany fazowej,
- nie zachodzi akumulacja masy, tzn. objętość molowa składników jest stała,
- faza ciekła jest półnieskończona,
- całkowita gęstość molowa składników w fazie stałej jest stała (słuszne dla braku zależności stałej sieci kryształu mieszanego od jego składu przy braku defektów krystalicznych w fazie stałej),
- zachodzi liniowy spadek temperatury w trakcie chłodzenia,
- stała czasowa programu temperatury jest dużo większa od czasu trwania procesu, tj.:

$$\frac{T_g(t) \Big|_0 \cdot t_g}{T_g(t) \Big|_0 - T_g(t) \Big|_{t_g}} \gg t_g \quad (77)$$

układ nieliniowych równań różniczkowych - Równ. (63) - (66), o zadanych warunkach brzegowych - Równ. (69) - (76), można rozwiązywać, jednakże jedynie numerycznie. W ten sposób otrzymuje się zależności  $R(t)$ ,  $C_{As}(z,t)$  oraz  $C_{Sb}(z,t)$ , których przewidywaną postać pokazano schematycznie na Rys.40a,b. Proces wzrostu jest ograniczony dyfuzją arsenu w fazie ciekłej ze względu na niekorzystny współczynnik segregacji As. Znając  $C_{Sb}(0-,t)$  oraz  $R(t)$  otrzymuje się profil składu nanoszonej epiwarstwy. Przebieg procesu wzrostu na pełnym wykresie fazowym Ga - As - Sb przedstawia schematycznie Rys.41. Należy podkreślić, że gradient składu kryształu mieszanego normalny do powierzchni wzrostu jest "wbudowany" w metodę termicznej epitaksji z fazy ciekłej, nawet przy założeniu nieskończonej wydajności źródeł składników roztworu. Dla skończonej ilości roztworu może wystąpić ograniczenie wydajności źródła arsenu w dalszej fazie wzrostu; skutki tego ograniczenia przedstawiono na Rys.41 w postaci linii przerywanej. Skład kryształu mieszanego nie może przekroczyć maksymalnej zawartości antymonu właściwej dla danej temperatury z powodu istnienia przerwy rozpuszczalności w fazie stałej (por. Rys.37), co zilustrowano również na Rys.41.

Prędkość wzrostu jest funkcją zarówno czasu, jak i wielkości stężeń składników roztworu wyjściowego (tj. warunków brzegowych: Równ. (69) i (73)). Rys.42 przedstawia empiryczną zależność uzyskanych przez autorkę prędkości wzrostu kryształu mieszanego od składu roztworu Ga - As - Sb wyrażonego jako ułamek molowy GaSb kryształu  $GaAs_{1-x}Sb_x$ , będącego w temperaturze wzrostu w równowadze z tym roztworem dla dwóch początkowych temperatur wzrostu. Otrzymane zależności empiryczne są zgodne z przewidywaniami: prędkość wzrostu maleje wraz ze wzrostem ułamka molowego  $x$  nanoszonej warstwy oraz jest malejącą funkcją temperatury wzrostu.

Procesy technologiczne wzrostu epitaksjalnego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  prowadzone były zawsze powyżej temperatury perytektycznej ( $T_{\text{PER}} = 745^\circ\text{C}$ ), by nie ograniczać maksymalnych zawartości antymonu w kryształach. Z drugiej strony temperatura wzrostu była na tyle niska, by nie ograniczać zarówno szybkości wzrostu, jak i składu. Zakres użytecznych temperatur wzrostu dla  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x \leq 0.2$ ) wynosi więc  $745^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ .

### 3.4. OPIS STANOWISKA TECHNOLOGICZNEGO

Wielowarstwowe heterostruktury  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  wykonano w Instytucie Fizyki PAN techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej w układzie technologicznym przedstawionym na Rys.43 (podobne stanowisko jest obecnie zestawiane w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej). Stanowisko technologiczne do termicznej epitaksji z fazy ciekłej składa się z czterech głównych układów:

- układu reaktora,
- układu elektrycznego,
- układu pompowego,
- układu gazu roboczego.

W skład układu reaktora wchodzi kwarcowa rura reakcyjna ( $\phi 45$ ) wraz z uchwytem umożliwiającym odpompowanie i doprowadzenie gazu roboczego, jak również grafitowy sześciokomorowy tygiel ze ślizgaczem, analogiczny do przedstawionego na Rys.31.

W skład układu elektrycznego wchodzi trzystrefowy piec oporowy ze sprzężeniem elektronicznym PID (typ ACCURON CQ-1100 KOKUSAI ELECTRIC CO. Lmt.) wraz z programerem temperatury (typ CP-11 KOKUSAI ELECTRIC CO. Lmt.). Temperatura tygla była monitorowana przy pomocy miliwoltomierza cyfrowego (typ V534 MERA-TRONIK), mierzącego napięcie

na zimnych końcach termopary (typ K - CHROMEL-ALUMEL, OMEGA ENGINEERING, Inc.) utrzymywanych w temperaturze  $+50^{\circ}\text{C}$  przy pomocy stabilizatora temperatury (typ K-URSATHERM VEB MESSGERÄTEWERK ERICH WEINERT).

W skład układu pompowego wchodzi trzy pompy sorpcyjne (typ PS3 Z.A.P. BOLESŁAWIEC) oraz pompa jonowa (typ PZK20 Z.D.P. TORUŃ). Ciśnienie panujące w układzie było kontrolowane przy pomocy próżniomierza (typ PWN100 UNITRA-UNIMA) z dwoma głowicami: termoelektryczną (typ GT25 UNITRA-UNIMA) i jonizacyjną (typ GJ25 UNITRA-UNIMA).

W skład układu gazu roboczego wchodzi kolejno: butla ze sprężonym wodorem wraz z reduktorem ciśnienia, sorpcyjny oczyszczalnik wodoru wraz z kolumną "deoxo", pracujący w temperaturze pokojowej, sorpcyjny oczyszczalnik wodoru wraz z kolumną "deoxo", pracujący w temperaturze ciekłego azotu, oraz palladowy oczyszczalnik wodoru (typ PA40 LEYBOLD-HERAEUS). Wskaźnikami przepływu gazu są bublery i przepływościomierz.

Opisane stanowisko technologiczne umożliwia otrzymanie czystej bezolejowej wysokiej próżni w układzie reaktora, jak również

dostarczenie do rury reakcyjnej ultraczystego wodoru.

Oba te czynniki wraz z czystością reagentów mają decydujące znaczenie dla jakości otrzymywanych struktur półprzewodnikowych. Ponadto precyzyjna kontrola i sterowanie temperaturą pieca umożliwia uzyskanie powtarzalnych wyników. Dobra czasowo-przestrzenna stabilizacja temperatury pozwala otrzymać wysoką jednorodność powierzchniową warstw.

### 3.5. PRZYGOTOWANIA I PROCES TECHNOLOGICZNY

Przygotowanie procesu technologicznego polegało na przygotowaniu podłoża i "niby-podłoża" oraz reagentów, umieszczeniu ich w tyglu, odpompowaniu rury reakcyjnej z załadowanym tygłem, uruchomieniu



ciągłego przepływu ultraczystego wodoru przez układ reaktora i osiągnięciu równowagi termodynamicznej w roztworach.

W skład reagentów wchodziły: Ga 6N (UNITRA-CEMI), Sb 6N (UNITRA-CEMI), polikrystaliczny niedomieszkowany GaAs (UNITRA-CEMI) oraz Ge 6N (UNITRA-CEMI) w przypadku równoczesnego domieszkowania. Reagenty odważano półautomatyczną wagą analityczną, utrzymując ilość galu w przybliżeniu na stałym poziomie ( $m_{\text{Ga}} \approx 3000 \text{ mg}$ ). Ilość pozostałych reagentów dobierano na podstawie zależności przedstawionych na Rys.24 i 39. Roztwór był dosycany arsenkiem galu w postaci polikrystalicznego bloku przykrywającego roztwór. Gal, german i antymon były przed tym nadtrawiane w kwasie solnym (cz.d.a.), płukane w metanolu (cz.) oraz w wodzie dejonizowanej (dejonizator wody typ ELGASTAT B102 THE ELGA GROUP).

Podłoża z monokrystalicznego arsenku galu o orientacji (100) i powierzchni  $7 \times 12 \text{ mm}^2$  wraz z polikrystaliczną płytką dosycającą były odtłuszczane w trójchloroetylenie (cz.d.a.), płukane w izopropanolu (cz.d.a.) i metanolu (cz.), trawione w kwasie solnym (cz.d.a.), płukane w metanolu (cz.), polerowane chemicznie w 10%-bromometanolu, a następnie płukane kolejno w metanolu (cz.) i wodzie dejonizowanej. Znalezioną szybkość trawienia arsenku galu w bromometanolu przedstawia Rys.44.

Suche podłoża umieszczano na ślizgaczu, a reagenty z płytkami dosycającymi w komorach tygla. Tygiel zamykano w rurze reakcyjnej i odpompowywano układ. Po osiągnięciu próżni  $10^{-6} \text{ Torr}$  układ pompowy był odcinany od układu reaktora, a rura reakcyjna była napełniana ultraczystym wodorem. Przez cały czas dochodzenia do równowagi, homogenizacji i samego procesu wzrostu przepływ wodoru utrzymywany był na stałym poziomie  $\text{ok. } 10^5 \text{ Torr} \cdot \text{l/h}$ . Podczas dochodzenia do temperatury wzrostu żaden z roztworów nie był w kontakcie

z żadnym z dwóch podłoży. W czasie homogenizacji roztwór w pierwszej komorze był w kontakcie z "niby-podłożem". "Niby-podłoże" kontaktowało się z każdym roztworem tuż przed kontaktem tego roztworu z podłożem właściwym. "Niby-podłoże" spełniało rolę usuwania przesylenia w dolnych partiach roztworu, występującego na skutek obniżania temperatury układu podczas wzrostu. Liniowe obniżanie temperatury rozpoczynało się z chwilą umieszczenia podłoża właściwego pod roztworem w pierwszej komorze. Po obniżeniu temperatury o zadaną wartość (stosowano od 5 do 20 deg) przesuwano ślizgacz tak, by podłoże mogło kontaktować się z roztworem z następnej komory tygla. Po naniesieniu ostatniej warstwy podłoże było wysuwane poza komory, a układ reaktora był zestudzany do temperatury pokojowej. Następnie zamykano przepływ ultraczystego wodoru i wyjmowano tygiel z rury reakcyjnej. Pojedynczy proces technologiczny wraz z przygotowaniem trwał zwykle około 12 godzin.

### 3.6. PODSUMOWANIE

Zastosowanie epitaksji termicznej z fazy ciekłej przy wykorzystaniu wielokomorowego tygla ze ślizgaczem pozwoliło na otrzymanie wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaAs}$ . Uzyskano kryształy mieszane o składach z zakresu  $0.03 \leq x \leq 0.22$ . Czyniono również próby uzyskania jeszcze bogatszych w antymon kryształów mieszanych, ale stwierdzono, że wzrostowi zawartości GaSb w kryształach powyżej  $x = 0.2$  towarzyszy gwałtowne pogorszenie się morfologii powierzchni. W celu zmniejszenia wpływu niedopasowania stałych sieci stosowano warstwy przejściowe o skokowej zmianie składu. Spośród otrzymanych heterostruktur kilka typowych przedstawiono na Rys.45. Nanoszono warstwy o grubości zwykle od 2 do 6  $\mu\text{m}$ . Najlepszą morfologią powierzchni charakteryzowały się warstwy o najniższej zawartości GaSb.

Należy przy tym podkreślić, że morfologia wszystkich warstw o składzie  $x \leq 0.2$  była dobra, a skok składu w warstwach przejściowych, wynoszący  $\Delta x = 0.05$ , okazał się wystarczający do otrzymania zwierciadlanych powierzchni heterostruktur.

W wyniku szeregu eksperymentów technologicznych stwierdzono, że termiczna epitaksja  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z fazy ciekłej dobrze nadaje się do otrzymywania wielowarstwowych heterostruktur o grubościach poszczególnych warstw rzędu pojedynczych mikrometrów. Warto podkreślić, że technika ta pozwala na łatwe wprowadzenie dobrze rozpuszczalnych domieszek.

#### 4. CHARAKTERYZOWANIE OTRZYMANYCH EPITAKSJALNYCH WARSTW $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

Charakteryzowanie otrzymanych epitaksjalnych wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  miało na celu głównie określenie składu poszczególnych warstw oraz własności elektrycznych i optycznych niezbędnych do projektowania fotodiody. W celu określenia składu wykonano pomiary optyczne i rentgenowskie. Własności elektryczne określono na podstawie pomiarów van der Pauwa, Halla i pomiarów C-V.

##### 4.1. POMIARY OPTYCZNE

Warstwy epitaksjalne były charakteryzowane optycznie następującymi metodami: pomiar transmisji\*, pomiar fotoluminescencji\*\* i pomiar odbicia\*\*\*, jak zilustrowano na Rys.46 na przykładzie heterostruktury HS 30302/0\*\*\*\*.

Pomiar transmisji prowadzony był na spektrofotometrze automatycznym PERKIN-ELMER HITACHI 340 dla próbek w stanie "as-grown" w zakresie energii fotonów 1.0 - 1.4 eV. Rejestrowano zależność logarytmu

---

\* Pomiar wykonano w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie dzięki uprzejmości Doc.dr hab.J.Langerera.

\*\* Pomiar wykonał Dr W.Lewandowski w Instytucie Technologii Elektronowej CEMI w Warszawie.

\*\*\* Pomiar wykonano w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Dr J.Brzezińskiego i Dr L.Jędrala.

\*\*\*\* Pierwszych pięć cyfr wskazuje na układ warstw, jak na Rys.45 ; pierwsze dwie litery wskazują na konfigurację: HS = płytki, HJ = dioda w konfiguracji mesa, PV = fotodioda w konfiguracji mesa; pozostałe znaki "odpowiadają" za szczegóły technologiczne.

transmisji od długości fali. Przy interpretacji wyników pominięto gradient składu w poszczególnych warstwach oraz przyjęto, że absorpcja w mierzonym zakresie spektralnym zachodzi tylko w wierzchniej warstwie o najwyższej przerwie energetycznej. Gradient składu oszacowano na podstawie równowag fazowych. Jest on tym większy, im warstwa jest bogatsza w antymon, jednak nie przekracza wartości  $dx/dz \approx 5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  w najbardziej skrajnym przypadku. Wartość gęstości optycznej wyznaczono z następującej przybliżonej zależności:

$$\alpha d \approx \ln T_0 - \ln T \quad (78)$$

Krawędzie absorpcji kilku przykładowych heterostruktur dla temperatury 300K przedstawia Rys.47a. Przerwy energetyczne mierzonych warstw wierzchnich wyznaczano w oparciu o model absorpcji podstawowej w półprzewodniku z prostą przerwą energetyczną<sup>96</sup> na podstawie zależności:

$$\alpha d \sim (h\nu - E_0)^{1/2} \quad (79)$$

Ułamek molowy GaSb w kryształach obliczono następnie korzystając z Równ. (11). Należy podkreślić, że pominięcie absorpcji promieniowania w warstwach pośrednich, szczególnie przy małym skoku składu na heterogranicy, prowadzi do zawyżenia wyznaczanej zawartości antymonu w kryształach mieszanym. Zestawienie wyników określenia składu wierzchniej warstwy wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metodą pomiaru transmisji przedstawiono w Tabeli 13. Oprócz tego podano w niej skład poszczególnych warstw, wynikający z równowag fazowych (Równ. (55) - (57)), oraz skład określony innymi metodami.

Pomiary fotoluminescencji prowadzone były w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu w układzie pomiarowym pokazanym na Rys. 48. Przełom heterostruktury oświetlano promieniowaniem z lasera argonowego równolegle do heterogranic. W temperaturze azotowej wyraźne

maksima natężenia fotoluminescencji o odpowiednich energiach pojawiły się dla poszczególnych warstw wielowarstwowej heterostruktury, jak zilustrowano dla przykładowej próbki HS 30302/0 na Rys.46d i Rys.49. Połówkowa szerokość maksimów natężenia fotoluminescencji (Rys.46d) pochodzącej od warstw epitaksjalnych, jest znacznie mniejsza od połówkowej szerokości maksimum, pochodzącego od podłoża, wskazując na dobrą jakość epiwarstw. Co więcej, połówkowa szerokość maksimów natężenia fotoluminescencji, pochodzącej od kolejnych warstw epitaksjalnych, wykazuje tendencję zwiększania się ze wzrostem zawartości antymonu w warstwie. W temperaturze pokojowej natężenie fotoluminescencji było zbyt słabe, aby mogło być analizowane. Energie maksimów natężenia fotoluminescencji w temperaturze azotowej, przetransponowane za pomocą temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej, dawały w wyniku pokojową szerokość przerwy energetycznej, co pozwalało określić skład opierając się na Równ. (11). Rezultaty wyznaczenia składu z pomiarów fotoluminescencji zamieszczono w Tabeli 13.

W celu wyznaczenia średniego temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej zmierzono transmisję dla kilku próbek o różnych składach dodatkowo w temperaturze ciekłego azotu (Rys.47b). Odczytano przerwy energetyczne w obu temperaturach i wyznaczono średni temperaturowy współczynnik przerwy energetycznej w funkcji składu. Wyniki przedstawione są na Rys.50. Ponadto podano średni temperaturowy współczynnik krawędzi fotoefektu wykonanych fotodiod z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Dla arsenku galu podano wielkości  $dE_0/dT$  za VARSHNIM<sup>97</sup> i za PANISH'em i CASEY'em<sup>98</sup>.

Wyniki określenia składu metodą pomiaru transmisji i fotoluminescencji dały zgodne wyniki w granicach błędu eksperymentalnego.

Inną optyczną metodą wyznaczenia składu kryształu jest pomiar widma odbicia, gdyż struktura widma odbicia okazała się zależna od składu. Do tej pory jednak nie podano tych zależności dla  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

Zatem w ramach niniejszej pracy zmierzono w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu widmo odbicia od próbek o znanym składzie przypowierzchniowym i skorelowano strukturę widma odbicia z ułamkiem molowym GaSb w kryształach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Pomiar odbicia przeprowadzono przy prawie-normalnym padaniu w zakresie energii fotonów 2 - 5.2 eV w układzie pomiarowym jak na Rys.51. Oprócz kryształów mieszanych, które były mierzone w stanie "as-grown", zmierzono odbicie od polerowanego arsenku galu i antymonku galu.

Zmierzone widma odbicia przedstawione są na Rys.52ab. Rezultaty otrzymane dla GaSb i GaAs są analogiczne z otrzymanymi wcześniej<sup>99-101</sup>. Widma odbicia dla kryształów mieszanych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  miały podobną strukturę jak dla kryształów binarnych, tzn. przejścia  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  i  $E_2$  były obserwowalne. Energie tych przejść były zależne od składu kryształu, maksima widma odbicia przesunęły się w kierunku mniejszych energii ze wzrostem zawartości antymonu w kryształach. W temperaturze pokojowej w zakresie wszystkich mierzonych składów maksimum  $E_2$  było wyraźnie rozróżnialne, chociaż dla próbek bogatszych w antymon można zauważyć poszerzanie się piku. Natomiast maksima  $E_1$  i  $E_1 + \Delta_1$  rozmywają się dla próbek bogatszych w antymon. Energie tych maksimów można określić dla próbek o składzie jedynie do  $x \approx 0.15$ . Zachowanie to nie jest w tym momencie całkowicie jasne. Wypłaszczenie się struktury  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  mogłoby być spowodowane pogorszeniem się jakości struktury krystalicznej lub wzrostem stopnia chemicznego nieporządku. Z drugiej strony, pogorszenie się porządku dalekiego zasięgu powinno ujemnie odbijać się również na strukturze  $E_2$ . Zatem, to zanikanie jednego tylko fragmentu widma może być spowodowane faktem, że przejścia optyczne w odpowiednich związkach binarnych tj. GaAs i GaSb nie zachodzą odpowiednio dla tych samych wektorów falowych<sup>102</sup> w strefie Brillouina. Z kolei przejście  $E_2$  (plateau  $(3/4, 1/4, 1/4)$ ), bardziej zdelokalizowane w strefie Brillouina, jest mniej czułe



na ten efekt. W temperaturze ciekłego azotu widma odbicia wystrzają się znacznie w porównaniu z widmami w temperaturze pokojowej. Jednak tendencja do zaniku struktury widma w obrębie  $E_1$  i  $E_1 + \Delta_1$  pozostaje.

Energie przejść  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  i  $E_2$  skorelowano ze składem kryształu określonym z fotoluminescencji i pomiarów transmisji. Rezultaty eksperymentalne i dopasowanie przedstawia Rys.53. Najlepsze dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów do zależności liniowych wyraża się następującymi równaniami:

$$E_1 \text{ [eV]} = 2.91 - 1.34 x \quad (T = 300 \text{ K}) \quad (80a)$$

$$E_1 \text{ [eV]} = 3.00 - 1.67 x \quad (T = 77 \text{ K}) \quad (80b)$$

$$E_1 + \Delta_1 \text{ [eV]} = 3.12 - 1.10 x \quad (T = 300 \text{ K}) \quad (81a)$$

$$E_1 + \Delta_1 \text{ [eV]} = 3.22 - 1.32 x \quad (T = 77 \text{ K}) \quad (81b)$$

$$E_2 \text{ [eV]} = 5.05 - 0.79 x \quad (T = 300 \text{ K}) \quad (82a)$$

$$E_2 \text{ [eV]} = 5.12 - 0.88 x \quad (T = 77 \text{ K}) \quad (82b)$$

Równ. (80) - (82) są słuszne co najmniej dla zakresu składów  $0 \leq x \leq 0.2$ . Oczekuje się ponadto, że równania te mogą być zgrubnym przybliżeniem zależności w daleko szerszym zakresie składów. Określenie energii maksimów odbicia z dokładnością 10 meV pozwala na wyznaczenie składu kryształów mieszanych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  za pomocą Równ. (80) - (82) z dokładnością  $\Delta x \approx 0.01$ . Metoda określania składu za pomocą pomiarów odbicia jest wygodna i nieniszcząca i może być stosowana wszędzie tam, gdzie zastosowanie innej metody jest trudne lub niemożliwe. Metoda ta również może być stosowana do badania składu na przełomie heterostruktur o stosunkowo grubych warstwach.

Wyniki określania składu przypowierzchniowej warstwy metodą po-

miaru odbicia zamieszczono w Tabeli 13. Różnice między składami określonymi różnymi metodami mogą wynikać z tego, że informacja o składzie pochodzi z różnych obszarów (transmisja i odbicie) lub pomiar dokonywany jest w różnych temperaturach (błędy wynikające z transponowania wyników do temperatury pokojowej). Otrzymane rezultaty określania składu kryształów mieszanych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  uznano za zadowalające do celów aplikacyjnych.

#### 4.2. POMIARY RENTGENOWSKIE

Nazwa - pomiary rentgenowskie - obejmuje tu dwie metody: analizę mikrosondą rentgenowską<sup>\*</sup> oraz analizę dyfrakcji promieni rentgenowskich<sup>\*\*,\*\*\*</sup>.

Pierwsza metoda daje w wyniku względny ilościowy pomiar zawartości antymonu w warstwie, a po zmierzeniu czystego antymonu jako wzorca - wartości bezwzględne procentowej koncentracji antymonu. Jako wzorca użyto czysty antymon Sb 6N (UNITRA-CEMI). Próbki były analizowane na przełomie.

Druga metoda polega na pomiarze stałej sieci kryształu na podstawie rejestracji i analizy wiązki ugiętej od określonych płaszczyzn sieciowych oraz na wyliczeniu zrelaksowanej stałej sieci kubicznej. Następnie, korzystając z równania (12), wyznacza się ułamek molowy GaSb w kryształach mieszanym.

---

<sup>\*</sup> Pomiar wykonał Dr W. Zahorowski w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

<sup>\*\*</sup> Pomiar wykonał Dr I. Kosacki w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Radomiu.

<sup>\*\*\*</sup> Pomiar wykonali Dr M. Wołczyrz i Dr J. Hejna na dyfraktometrze Bonda w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Wyniki określenia składu za pomocą pomiarów rentgenowskich zamieszczono w Tabeli 14 razem ze składem wynikającym z równowag fazowych (Równ. (55) - (57)). Duża rozbieżność wyników określonych z pomiarów rentgenowskich, jak również niezgodność z wynikami z pomiarów optycznych może wynikać z następujących przyczyn:

- nieprawidłowy wzorzec antymonu do pomiarów mikrosondą rentgenowską,
- informacje o składzie pochodzą z różnych miejsc,
- zakłócenia w pomiarze stałej sieci (defekty struktury krystalicznej na heterogranicach, błąd wprowadzany podczas wyznaczania zrelaksowanej stałej sieci opartego na modelu),
- stosowane metody nie są metodami bezpośrednimi określania składu (błędy systematyczne opracowywania wyników).

#### 4.3. POMIARY ELEKTRYCZNE

Własności elektryczne nanoszonych warstw określano w temperaturze pokojowej na podstawie pomiarów van der Pauwa i Halla <sup>\*</sup> oraz pomiarów C-V <sup>\*\*</sup>. Układ pomiarowy do pomiarów van der Pauwa i Halla przedstawiono na Rys.54. Warstwy przeznaczone do tych pomiarów były nanoszone na wysokoomowe podłoża z GaAs:Cr (UNITRA-CEMI) o orientacji (100). Na powierzchni heterostruktury wykonywano cztery punktowe kontakty omowe oraz dołączano wyprowadzenia elektryczne. Rys.55 pokazuje wygląd próbek przygotowanych do pomiarów na przykładzie HS 30525/0 i HS 30525/-15.

---

\* Pomiar wykonano w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie dzięki uprzejmości Dr M.Potemskiego.

\*\* Pomiar wykonano w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Dr L.Jędrala.

Przy pomiarach van der Pauwa posługiwano się empiryczną zależnością:

$$\varrho = 2.26 \cdot d \cdot \left( \frac{u_{34}}{i_{12}} + \frac{u_{41}}{i_{23}} \right) \quad (83)$$

Stwierdzono, że wartość rezystywności warstwy mierzonej nie zależy od wielkości prądów pomiarowych, jak zilustrowano na Rys.56 na przykładzie heterostruktury HS 30427/0.

Do pomiarów van der Pauwa i Halla przygotowano dwie serie próbek. Jedna seria była niedomieszkowana epiwarstwy "as-grown", druga natomiast miała wierzchnią warstwę w wielowarstwie domieszkowaną germanem (akceptor).

Wyniki pomiaru rezystywności epiwarstw  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metodą van der Pauwa podaje Tabela 15, w której zamieszczono również wyniki pomiaru typu przewodnictwa, koncentracji i ruchliwości nośników większościowych metodą Halla.

Łatwo zauważyć, że w niedomieszkowanych próbkach  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  rezystywność wykazuje tendencje malejące ze wzrostem średniej zawartości antymonu w kryształach. Wielowarstwy o jednakowym typie przewodnictwa można traktować jako równoległe połączenie rezystancji, reprezentujących poszczególne warstwy. Analizując elektryczne obwody zastępcze trzech heterostruktur (HS 30427/0, HS 30428/0, HS 30525/-15) wyznaczono empiryczną zależność rezystywności jednorodnego kryształu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od jego składu. Są to graniczne wielkości, których w stosowanym stanowisku technologicznym (Rys.43) nie udało się przekroczyć. Wyniki analizy przedstawia Rys. 57.

Pomiary typu przewodnictwa, ruchliwości i koncentracji nośników większościowych metodą Halla prowadzone były w polu magnetycznym od 0 do 1.5 T. Przy pomiarach posługiwano się empirycznymi zależnościami :

$$\mu_{e,h} = \frac{u_{24}|_{B \neq 0} - u_{24}|_{B=0}}{i_{13} \cdot B \cdot g} \cdot d \cdot 10^5 \quad (84)$$

$$n,p = 6.25 \cdot 10^{18} / (g \cdot u) \quad (85)$$

gdzie:  $u$  [mV],  $i$  [mA],  $B$  [kGs],  $g$  [ $\Omega$ cm],  $d$  [cm],  $\mu_{e,h}$  [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ],  $n,p$  [ $\text{cm}^{-3}$ ].

Stwierdzono, że wielkość i kierunek prądów pomiarowych oraz wielkość pola magnetycznego nie wpływała w istotny sposób na wyniki pomiarów, jak zilustrowano na Rys.58 na przykładzie heterostruktury HS 30427/0. Wyniki pomiarów Halla zamieszczono w Tabeli 15. Należy podkreślić, że w badanym zakresie składów  $0 < x \leq 0.2$  warstwy "as-grown"  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  są typu n. Najniższą koncentrację elektronów w warstwach niedomieszkowanych otrzymano dla warstw ubogich w antymon. Należy przypuszczać, że zwiększanie się koncentracji nośników wraz ze wzrostem średniej zawartości antymonu w epiwarstwach niedomieszkowanych jest związane z wprowadzaniem dobrze rozpuszczalnych w kryształ zanieczyszczeń, pochodzących z metalicznego Sb 6N, lub związane ze zmniejszaniem się współczynnika segregacji zanieczyszczeń ze wzrostem stężenia antymonu w cieczy i kryształ, bądź też ze zwiększaniem się gęstości defektów struktury krystalicznej spowodowanym zwiększoną liczbą heterogranic w przypadku heterostruktur bogatszych w antymon.

Wyniki pomiarów Halla przedstawiono na Rys.59 i Rys.60, na których dodatkowo porównano je z wynikami uzyskanymi przez NAHORY'ego i in.<sup>53</sup>; do celów porównawczych podano też zależności dla  $\text{GaAs}$ <sup>44</sup>.

Własności elektryczne poszczególnych warstw w wielowarstwowych heterostrukturach w stanie "as-grown" różniły się między sobą na tyle,

że uniemożliwiło to przeprowadzenie analizy rezultatów pomiaru współczynników Halla kolejnych heterostruktur dającej w wyniku współczynniki Halla poszczególnych warstw w wielowarstwie <sup>103,104</sup>.

Własności elektryczne domieszkowanych warstw w heterostrukturach nie odbiegały od tych zmierzonych przez NAHORY'ego i in.<sup>53</sup>. Stwierdzono również zgodność z zależnością  $p = f(\chi_{\text{Ge}}^1)$  (Rys.24) z dokładnością do błędu eksperymentalnego.

Do pomiarów C-V przygotowano serię próbek na przewodzącym podłożu z GaAs:Te (UNITRA-CEMI) o orientacji (100). Na epiwarstwę w stanie "as-grown" przeznaczoną do pomiaru koncentracji elektronów nanoszono warstwę wierzchnią wysoko domieszkowaną germanem. Peryferie złącza  $p^+-v-n$  zabezpieczano przed przebiciem krawędziowym przez wytrawienie mesy. Następnie wykonywano kontakty omowe i dołączano wyprowadzenia elektryczne. Pomiarów wykonywano przy użyciu precyzyjnego miernika pojemności (typ mf309 POLVAC). Z charakterystyki C-V wyznaczano koncentrację elektronów w warstwie  $v$  oraz wysokość bariery złącza <sup>105</sup>. Charakterystyki C-V dla paru przykładowych heterostruktur przedstawiono na Rys.61. Wyniki pomiarów C-V dla wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ze złączem  $p^+-v-n$  zamieszczono w Tabeli 16. Wielkości otrzymane z pomiarów C-V są w zgodzie z oczekiwaniami, jak również nie odbiegają od rezultatów (koncentracja elektronów) uzyskanych metodą Halla dla próbek niedomieszkowanych.

Pomiary elektryczne dały pozytywne wyniki przydatne do celów projektowania struktury fotodiody lawinowej z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Ponadto potwierdziły powtarzalność technologii z punktu widzenia parametrów elektrycznych warstw epitaksjalnych.

#### 4.4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy charakteryzowanie epitaksjalnych wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  pozwoliła na stwierdzenie, że kryształy wykonane techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej nadają się do wykonania fotodiod lawinowych na pasmo bliskiej podczerwieni. Badane heterostrukтуры charakteryzowały się dobrymi własnościami optycznymi i elektrycznymi. Ponadto stwierdzono dobrą powtarzalność i kontrolę wzrostu epitaksjalnego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .



## 5. WŁASNOŚCI FOTONOWYCH DETEKTORÓW BLISKIEJ PODCZERWIENI Z $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

### 5.1. OMÓWIENIE KONFIGURACJI I WYKONANIA FOTODIOD LAWINOWYCH

W ramach niniejszej pracy wykonano z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  trzy serie tzw. wąskopasmowych samofiltrujących (NB SF) detektorów fotonowych ze złączem  $p^+-n$  oraz jedną serię ze złączem  $p^+-n$ . Wąskie pasmo energii przetwarzanych fotonów wynika z własności absorpcji promieniowania w tym półprzewodniku<sup>106</sup>. Istnieją dwa główne założenia projektowe dla detektorów typu NB SF<sup>106</sup>:

- i/ półprzewodnik z prostą przerwą energetyczną,
- ii/ stosunkowo głęboko położone złącze.

Jednakże wraz ze wzrostem głębokości złącza zwężenie pasma spektralnego odbywa się kosztem bezwzględnej wartości fotoodpowiedzi.

W celu wykonania detektorów na pasmo bliskiej podczerwieni, na podłoża z  $\text{GaAs:Te}$  (UNITRA-CEMI) o orientacji (100) i koncentracji elektronów  $(0.5 - 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  naniesiono \* epitaksjalne warstwy z niedomieszkowanego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  oraz wierzchnią warstwę typu  $p^+$  domieszkowaną germanem. Zastosowano termiczną epitaksję z fazy ciekłej opisaną szczegółowo w części 3 tej pracy. W każdym procesie technologicznym oprócz heterostruktury przeznaczonej na detektory wykonywano równocześnie płytkę kontrolną na wysokomowym podłożu przeznaczoną do pomiarów elektrycznych. Przed przystąpieniem do wykonywania detektorów mierzono skład wierzchniej warstwy absorpcyjnej metodami optycznymi (jak opisano w punkcie 4.1.). Następnie przełupywano heterostrukturę na dwie części i z jednej odcinano pasek (z przełomem) o szerokości ok. 1 mm. Pasek ten

---

\* Procesy technologiczne wykonywano w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie podczas stażu naukowego autorki.

trawiono w selektywnym roztworze trawiącym, który powodował powstanie na przełomie uskoków o szerokościach równych grubościom poszczególnych warstw. W celu wyznaczenia tych grubości tak przygotowany przełom badano pod mikroskopem optycznym wyposażonym w wyskalowany noniusz. Następnym etapem pracy stanowił punkt wyjścia do definiowania struktur mesa.

W celu wykonania pól kontaktowych na wierzchniej warstwie heterostruktury najpierw przygotowano maskę mechaniczną z folii fosforobrazowej o grubości 50  $\mu\text{m}$ . Na odcinku folii nawiercono otwory wiertłem o średnicy 200  $\mu\text{m}$  w odstępach co 1.5 mm przy użyciu precyzyjnej wiertarki z mikrometrycznym stolikiem współrzędnościowym<sup>\*</sup>. Stop złota z cynkiem naniesiono na absorpcyjne warstwy heterostruktury przez wyżej opisane maski mechaniczne metodą parowania termicznego<sup>\*\*</sup>. W ten sposób otrzymano pola kontaktowe o średnicy około 250  $\mu\text{m}$  w odstępach (poziomych i pionowych) co 1.5 mm. Na drugą powierzchnię heterostruktury parowano<sup>\*\*</sup> bezpośrednio stop eutektyczny złota z germanem. Wszystkie kontakty wtapiano w materiał w atmosferze ultra-czystego wodoru w 400°C przez ok. 3 min. Następnie, obszary aktywne poszczególnych przyszłych mes maskowano czarną piceiną i po zabezpieczeniu podłoża trawiono heterostruktury w 10% roztworze bromu w metanolu. W procesie trawienia usuwano ok. 30  $\mu\text{m}$  niemaskowanego materiału. W ten sposób otrzymano kolisty mesy o powierzchniach wahających się od około 0.20 do 0.50 mm<sup>2</sup>. Po usunięciu piceiny podzielono kryształ na poszczególne przyrządy, które przyklejano klejem przewodzącym (pasta srebrna) do oprawek tranzystorowych typu TO. Następnie wykonano elektryczne połączenia

---

\* Maski mechaniczne wykonano w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Pana Kazimierza Wawrzyniaka.

\*\* Pola kontaktowe wykonał Dr K. Kopalko w układzie napylarki termicznej Balzers w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

ultrakompresyjne\* drutem aluminiowym o średnicy 50  $\mu\text{m}$ . Tak zamocowany przyrząd miał szerokie "pole widzenia", jednak, niczym nie zabezpieczony, narażony bywał na uszkodzenia mechaniczne. Na Rys.62 przedstawiono widok zamocowanego przyrządu. Rys.63 pokazuje strukturę takiej diody wraz z jej schematycznym wykresem pasmowym, profilem koncentracji domieszek oraz profilem składu na przykładzie detektora z serii PV 30512/7. Taka konfiguracja przyrządu charakteryzuje się zarówno wadami jak i zaletami. Istnienie heterogranic zwiększa straty rekombinacyjne fotonosników, szczególnie istnienie heterogranicy w obszarze czynnym. Stosunkowo gruby obszar samoistny ograniczy z pewnością czas reakcji detektora limitowany w tym przypadku prędkością dyfuzji fotonosników. Konfiguracja grubowarstwowa nie dopuszcza natomiast do wnikania pola elektrycznego w obszar następnej heterogranicy. Opisany układ zapewnia wstrzykiwanie jedynie fotoelektronów wygenerowanych w warstwie absorpcyjnej w mniejszej przerwie w obszar złącza  $p^+-n$  i obszar zwiększonego pola elektrycznego panującego w warstwie  $n$  (większa przerwa) przy polaryzacji wstecznej. Wstrzykiwanie jednego typu fotonosników (tu elektronów) pozwala na zwiększenie efektywności jonizacji zderzeniowej w obszarze powielania lawinowego dzięki korzystnemu stosunkowi współczynników jonizacji elektronów i dziur w tym materiale (por.Rys.27). Rozseparowanie obszarów fotogeneracji i powielania lawinowego pozwala na ograniczenie ewentualnego tunelowania przez przerwę, ponieważ obszar zwiększonego pola elektrycznego znajduje się w warstwie o większej przerwie niż przerwa w warstwie absorpcyjnej. Wymienione zalety przesądziły o wyborze omawianej konfiguracji diody.

Detektory przygotowano z heterostruktur typu HS 30512 , HS 30525,

---

\* Elektryczne połączenia ultrakompresyjne wykonał Dr A.Bochenek w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

HS 30609 i HS 10609 (por. Rys. 45 i uwagi do Tabeli 16). Charakteryzowanie wykonanych detektorów zamykały pomiary spektralne i elektryczne oraz pomiar czasu reakcji.

## 5.2. CHARAKTERYSTYKI SPEKTRALNE

Pomiar<sup>\*</sup> charakterystyk spektralnych prowadzono w układzie przedstawionym na Rys. 64. Na podstawie tych pomiarów określono następujące parametry detektorów: czułości spektralne, wydajności kwantowe oraz położenie krawędzi fotoefektu. Parametry badanych przyrządów zebrano w Tabeli 17. Maksymalne czułości napięciowe poszczególnych detektorów w temperaturze pokojowej wahały się od  $10^3$  V/W do  $10^6$  V/W, a maksymalne czułości prądowe osiągały wartości z zakresu od 0.001 A/W do 0.2 A/W, co odpowiada wartościom wewnętrznej wydajności kwantowej w pikie od poniżej 1% do około 30%.

Na Rys. 65a-e przedstawiono zbiorcze unormowane charakterystyki spektralne wszystkich detektorów wchodzących w skład poszczególnych serii. Dla zwiększenia przejrzystości w miejsce indywidualnych krzywych pokazano linie graniczne, między którymi leżały poszczególne przebiegi. Natomiast przebiegi te w pobliżu pików pokazano w powiększeniu w zamieszczonych insetach. Wszystkie badane detektory charakteryzują się dużą selektywnością, przy czym złącza  $p^+ - n$  wykazują gwałtowniejszy spadek czułości po stronie fal krótszych w porównaniu do złączy  $p^+ - n$  (seria PV 10609/5). Poszczególne serie detektorów pracują w następujących pasmach (300 K):

---

<sup>\*</sup> Pomiary spektralne wykonanych detektorów prowadzono w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Dr L. Jędrala.

1.1  $\mu\text{m}$  (seria PV 30512/6 i PV 30512/7), 1.05  $\mu\text{m}$  (seria PV 30525/0) i 0.9  $\mu\text{m}$  (seria PV 30609/0 i PV 10609/5). W obrębie każdej serii obserwuje się rozrzut położenia krawędzi fotoefektu w granicach  $10^{-2}$  eV. Na uwagę zasługuje fakt, że w miarę wzrostu ilości warstw w wielowarstwie, a zatem ze wzrostem składu, pogarsza się powtarzalność położenia krawędzi. Wynika to ze wzrostu fluktuacji składu na obszarze heterostruktury (o powierzchni  $1\text{ cm}^2$ ), z której wykonywano jedną serię detektorów. Maksymalny rozrzut położenia krawędzi fotoefektu dla czterowarstwowych detektorów (PV 30512/6 i PV 30512/7), wynoszący 15 meV, odpowiada fluktuacji składu 1% na poziomie 20% zawartości GaSb w kryształach. Zważywszy na dość dużą powierzchnię i wielowarstwowość heterostruktury, wynik ten można uznać za zadowalający.

Niskie wydajności kwantowe badanych detektorów są prawdopodobnie związane z rekombinacją fotonosników na stanach heteropowierzchniowych i defektach krystalicznych oraz z nieefektywną absorpcją światła. Ponadto kształt charakterystyki widmowej dla fal krótszych od  $\lambda_{\text{peak}}$  sugeruje, że średnia droga dyfuzji fotoelektronów jest znacznie mniejsza od głębokości złącza  $p^+-n$ . Korzystając z teoretycznych zależności wydajności kwantowej od parametrów materiałowych i geometrii złącza podanych przez WOLFA<sup>106,107</sup>, można określić średnią drogę dyfuzji fotoelektronów z dopasowania obliczeń teoretycznych do wyników doświadczalnych. Teoretyczne zależności wewnętrznej wydajności kwantowej od współczynnika absorpcji, zgodnie ze wspomnianym modelem, ilustruje Rys.66. Na rysunku pokazano krzywe dla czterech wartości średniej drogi dyfuzji fotoelektronów, przyjmując<sup>106</sup> pozostałe parametry modelu jako: 7  $\mu\text{m}$  głębokość złącza,  $10^4\text{ cm/s}$  szybkość rekombinacji powierzchniowej,  $10\text{ cm}^2/\text{s}$  stała dyfuzji fotoelektronów. Jednocześnie stwierdzono, że obliczana wartość wydajności była mało czuła na dwie ostatnie wielkości w szerokich granicach ich

zmian. Założono, że wkład do obliczanej wydajności daje tylko warstwa absorpcyjna (wierzchnia warstwa typu  $p^+$ ). Obliczenia prowadzono dla modelu fotodiody typu PV 30512/6. W zmierzonych charakterystyce widmowej przykładowej diody z tej serii (np. PV 30512/6B) ustalenie się czułości na stałym poziomie po stronie fal krótszych jest spowodowane głównie nasyceniem się współczynnika absorpcji do maksymalnej wartości (około  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Zatem stosunek wyliczonych wartości wydajności kwantowych w pikie i dla maksymalnego współczynnika absorpcji (Rys.66) powinien odpowiadać stosunkowi zmierzonych wydajności kwantowych w pikie i tuż za pikiem, gdzie obserwuje się ustalenie wartości czułości widmowej. W przypadku fotodiody PV 30512/6B stosunek tych wydajności wynosi 10.5. Natomiast dla kolejnych krzywych teoretycznych z Rys.66 odpowiadające stosunki wydajności wynoszą: 1 (krzywa ①), 2 (krzywa ②), 11 (krzywa ③), 58 (krzywa ④). Dobrą zgodność stosunków wydajności uzyskuje się dla krzywej ③, dla której średnia droga dyfuzji fotoelektronów wynosiła 1  $\mu\text{m}$ . Zatem jako wartość tej drogi w wierzchniej warstwie absorpcyjnej  $\text{GaAs}_{.80}\text{Sb}_{.20}$  przyjęto 1  $\mu\text{m}$ .

Dla średniej drogi dyfuzji fotoelektronów dużo mniejszej od głębokości złącza wydajność kwantowa jest dobrze przybliżana następującym równaniem:

$$Q_{\text{teor}} \approx \alpha L_e (\exp - W \cdot \alpha) \quad (86)$$

przy czym zakłada się, że absorpcja zachodzi jedynie w wierzchniej warstwie (warstwie absorpcyjnej). W celu wyznaczenia zależności współczynnika absorpcji samej warstwy absorpcyjnej w heterostrukturze HS 30512 ( $\alpha_{\Delta}$ ) w funkcji długości <sup>fali</sup> (przeprowadzono odejmowanie graficzne gęstości optycznych dla dwóch postaci próbki: cała heterostruktura HS 30512 ( $\sim \alpha_1$ ) oraz ta heterostruktura bez



wierzchniej warstwy absorpcyjnej ( $\sim \alpha_2$ ). Wyniki przedstawiono na Rys.67, gdzie również pokazano przebiegi spektralne zmierzonej i wyliczonej wartości wewnętrznej wydajności kwantowej fotodiody PV 30512/6B. Do wyliczenia posłużył wzór (86), w którym głębokość złącza przyjęto równą  $7 \mu\text{m}$ , średnią drogę dyfuzji fotoelektronów równą  $1 \mu\text{m}$ , a do określenia współczynnika absorpcji posłużyła zależność dla samej warstwy absorpcyjnej w heterostrukturze HS 30512 ( $\alpha_\Delta$ ), o czym była mowa wyżej. Jak widać z Rys.67, obydwa unormowane przebiegi wydajności kwantowych przesunięte są względem siebie o około  $40 \text{ meV}$ , co sugeruje <sup>108</sup>, że współczynnik absorpcji, występujący dwukrotnie we wzorze (86), to nie jedna i ta sama wielkość. Wprowadzając pojęcie efektywnej absorpcji fotonów w procesie fotogeneracji ( $\alpha_{\text{PV}}$ ), wzór (86) można przepisać zatem jako:

$$Q_{\text{E teor}} \approx \alpha_{\text{PV}} L_e (\exp - W \alpha_\Delta) \quad (87)$$

Dopasowując się z równaniem (87) do zmierzonej charakterystyki można wyznaczyć widmową zależność efektywnego współczynnika absorpcji. Zależność tak wyznaczonego  $\alpha_{\text{PV}}(h\nu)$  pokazano również na Rys.67. Współczynnik absorpcji wierzchniej warstwy absorpcyjnej ( $\alpha_\Delta$ ) jest większy od efektywnego współczynnika absorpcji ( $\alpha_{\text{PV}}$ ) o wielkość rzędu średnio kilku tysięcy  $\text{cm}^{-1}$ . Powoduje to zmniejszenie uzyskiwanych wydajności (przy tej samej geometrii przyrządu). Zmniejszenie nieefektywnej absorpcji światła pozwoliłoby znacznie podnieść wydajności kwantowe omawianych fotodiod.

Oprócz pomiarów spektralnych w temperaturze pokojowej przeprowadzono również analogiczne pomiary w temperaturze ciekłego azotu. Reprezentatywne wyniki dla poszczególnych serii detektorów przedstawia Rys.68a-e. Obniżenie temperatury nie wpłynęło na zasadnicze cechy kształtu charakterystyk, natomiast, jak oczekiwano, przesun-



nęło krawędź fotoefektu w kierunku fal krótszych. Średni temperaturowy współczynnik położenia tej krawędzi posłużył do wyznaczenia zależności średniego temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej w funkcji składu molowego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , co zilustrowano na Rys.50 . Uzyskano wyniki porównywalne z tymi, które otrzymano z pomiarów krawędzi absorpcji. Obniżenie temperatury spowodowało ponadto zwiększenie maksymalnej prądowej czułości widmowej mierzonych przyrządów średnio dwu- trzykrotnie, wynikające głównie z wydłużenia średniej drogi dyfuzji fotoelektronów.

Dotychczas omówione pomiary spektralne uzupełniono o badania sygnału fotowoltaicznego w funkcji wstecznej polaryzacji fotodiody. Zależność wielkości fotoprądu od wielkości polaryzacji dla różnych długości fal światła oświetlającego prostopadle przyrządy z poszczególnych serii pokazano na Rys.69a-e . Dla porównania na rysunkach naniesiono również prąd ciemny w kierunku zaporowym. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach ze wzrostem napięcia polaryzującego następuje spadek wielkości fotoprądu.

Stosunek wielkości fotoprądu przy pracy z polaryzacją do fotoprądu bez polaryzacji zaporowej, zwany dalej współczynnikiem wzmocnienia  $G$  (w omawianych konfiguracjach współczynnik ten może być utożsamiany ze współczynnikiem powielania lawinowego określonym Równ. (10)), zależy silnie od wielkości rezystancji obciążenia, jak pokazano na Rys.70 . Współczynnik wzmocnienia zależy też od wielkości napięcia polaryzującego. Trzy reprezentatywne zależności pokazano na Rys. 71a-c na tle charakterystyk prądowo-napięciowych nieoświetlonych przyrządów. Pomiary prowadzono w dwóch temperaturach: pokojowej i ciekłego azotu. Rys.71a przedstawia typowy przebieg  $G(U_{\text{BIAS}})$  . W zakresie od 0 do  $(3/4) \cdot U_{\text{BR}}$  współczynnik wzmocnienia nieznacznie rośnie odwzorowując wpływ poszerzania się warstwy zubożonej (w funkcji napięcia polaryzującego) , po czym zaczyna

rosnąć szybciej niż liniowo i utrzymuje tę tendencję do osiągnięcia napięcia przebicia. Natomiast pozostałe przebiegi, zachowując się podobnie dla małych napięć, nasycają się (Rys.71b) lub załamują (Rys.71c) ze wzrostem napięcia polaryzującego zaporowo. Przyczyny tego zjawiska są dotychczas niejasne i bez dodatkowych badań zachowanie to nie może być w pełni wyjaśnione. Jak oszacowano, pole elektryczne, panujące w złączach spolaryzowanych zaporowo do  $U_{BR}$ , jest wystarczające do rozwinięcia lawiny. Zgodnie z równaniami podanymi przez SZE<sup>40,44,109</sup> obliczono maksymalną wartość pola elektrycznego w złączu  $p^+-n$  w funkcji polaryzacji wstecznej korzystając ze wzoru:

$$F_{max} = \left( \frac{2e(U_{BIAS} + V_{bi})n}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (88)$$

gdzie  $\epsilon_{\infty}$  w funkcji składu kryształu  $GaAs_{1-x}Sb_x$  jest określone równaniem (13), wartość  $V_{bi}$  dla poszczególnych serii wyznaczono z pomiarów C-V (Tabela 16). Zależność (88) dla trzech przykładowych przyrządów zilustrowano na Rys.72. Wielkości wyliczonych natężeń pól porównano z progowymi wartościami pola elektrycznego, w którym zachodzi jonizacja lawinowa w GaAs<sup>110</sup>, jak pokazano w insecie Rys.72. Z porównania wynika, że jonizacja zderzeniowa może mieć miejsce w omawianych przyrządach spolaryzowanych zaporowo.

Współczynnik wzmocnienia w funkcji polaryzacji był również zmierzony w temperaturze ciekłego azotu, co pokazano na Rys.71a-c. W większości przypadków współczynnik osiągał wyższe wartości niż w temperaturze pokojowej (jak na Rys.71bc) przy oświetlaniu światłem o długościach  $\lambda_{peak}$  (tj.  $\lambda_{peak}$  dla 77 K). Do rzadkości należał brak istotnego wpływu obniżenia temperatury na przebieg  $G(U_{BIAS})$ , jak na Rys.71a. Obniżenie temperatury

natomiast nigdy nie zmieniało zasadniczego kształtu przebiegu.

Dla ustalonych warunków polaryzacji zbadano zależność współczynnika wzmocnienia od długości fali oświetlającej fotodiode. Dla dwóch przykładowych przyrządów zależności te pokazane są na Rys.73ab. Na podkreślenie zasługuje fakt silnego wzrostu współczynnika wzmocnienia dla fal dłuższych od  $\lambda_{\text{peak}}$ . Ponadto, pomiary czułości spektralnej diody spolaryzowanej zaporowo pokazały znaczne podwyższenie czułości dla fal dłuższych od  $\lambda_{\text{peak}}$ , co zilustrowano na Rys.74. Ten wzrost jest zapewne spowodowany występowaniem efektu Franza-Keldysa<sup>111,112</sup>. Za takim wyjaśnieniem tego zjawiska przemawia dodatkowo fakt, że oszacowana wielkość zwężenia przerwy energetycznej na skutek przyłożonego napięcia (wyliczona<sup>113</sup> dla modelu diody z serii PV 30512/6 wynosi ona około 40 meV) jest porównywalna z przesunięciem krawędzi fotoefektu.

Jak wynika z pomiarów spektralnych zaporowo spolaryzowanych przyrządów, omawiane fotodiody szczególnie dobrze nadają się do pracy z polaryzacją wsteczną.

### 5.3. CHARAKTERYSTYKI ELEKTRYCZNE

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych\* nieoświetlonych przyrządów prowadzono w układzie poprawnego pomiaru napięcia, za pomocą woltomierza cyfrowego V541 (MERA-TRONIK) i mikroamperomierza V623 (MERA-TRONIK) lub miliamperomierza V640 (MERA-TRONIK), metodą punktową.

Z charakterystyk w kierunku przewodzenia wyznaczono rezystancję szeregową i równoległą przyrządu dla prądu stałego oraz prąd nasy-

---

\* Pomiary elektryczne wykonanych detektorów prowadzono w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Dr L.Jędrala.

cenia. Typowe wartości tych wielkości dla przykładowego przyrządu przedstawione są na Rys.75. Pełne charakterystyki prądowo-napięciowe dla trzech przykładowych przyrządów przedstawione są na Rys.71a-c. Na podkreślenie zasługuje silnie nieliniowy kształt charakterystyk. Zmiany prądu ciemnego w funkcji polaryzacji wstecznej pokazują również wykresy na Rys.69a-e dla pięciu przyrządów z różnych serii. Kształt przebiegów i wielkości prądów wskazują na duży udział prądu tunelowego w prądzie ciemnym (por.Rys.11).

W celu określenia mechanizmu tunelowania wyliczono teoretyczny prąd tunelowy na podstawie modelu tunelowania pasmo-pasmo 40,109, 114-117. Posłużono się następującym wyrażeniem na wielkość prądu tunelowego:

$$I_{\text{tun}} = \left( \frac{2m^*}{E_0} \right)^{1/2} \frac{e^3 F_{\text{max}} W_{\text{eff}}}{(2\pi)^3 \hbar^2} \exp \left( \frac{-\pi}{4ehF_{\text{max}}} (2m^* E_0)^{3/2} \right) \cdot \alpha \quad (89)$$

gdzie  $F_{\text{max}}$  opisane jest równaniem (88),  $E_0$  jest funkcją składu zgodnie z równaniem (11), natomiast efektywną szerokość złącza i efektywną masę zredukowaną można wyznaczyć następująco:

$$W_{\text{eff}} = 0.2 \left( \frac{2\mathcal{E}_\infty \mathcal{E}_0}{e} \frac{n+p}{n \cdot p} \cdot (U_{\text{BIAS}} + V_{\text{bi}}) \right)^{1/2} \quad (90)$$

gdzie  $\mathcal{E}_\infty$  jest funkcją składu zgodnie z równaniem (13), oraz  $m^*$  również zależy od składu kryształu <sup>55</sup>:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{x}{m_{\text{GaSb}}^*} + \frac{1-x}{m_{\text{GaAs}}^*} \quad (91)$$

gdzie efektywne masy zredukowane dla poszczególnych związków binarnych definiowane są jako:

$$\frac{1}{m_{\text{GaAs}}^*} = \frac{1}{m_{e(\text{GaAs})}^*} + \frac{1}{m_{h(\text{GaAs})}^*} \quad (92)$$

$$\frac{1}{m_{\text{GaSb}}^*} = \frac{1}{m_{e(\text{GaSb})}^*} + \frac{1}{m_{h(\text{GaSb})}^*} \quad (93)$$

Do obliczeń przyjęto następujące wartości mas <sup>55</sup> :

$$\left. \begin{array}{l} m_e^* = 0.068 m_0 \\ m_h^* = 0.50 m_0 \end{array} \right\} \quad \text{dla GaAs} \quad (94)$$

$$\left. \begin{array}{l} m_e^* = 0.048 m_0 \\ m_h^* = 0.39 m_0 \end{array} \right\} \quad \text{dla GaSb} \quad (95)$$

Obliczenia teoretycznego prądu tunelowego w funkcji polaryzacji prowadzono w zakresie wstecznych napięć polaryzujących od zera do  $U_{\text{BR}}$ , gdzie  $U_{\text{BR}}$  wyznaczano z półempirycznego równania Sze (równanie (9)). Wyniki obliczeń przedstawiono na Rys.76a-c dla trzech konfiguracji przyrządów pokazanych w insetach. Dla porównania narysowano zmierzony prąd ciemny fotodiod, których modele posłużyły do obliczeń. Jak widać z tych rysunków, zmierzony prąd ciemny wielokrotnie przekracza teoretyczny prąd tunelowy pasmo-pasmo, (co najmniej o rząd wielkości w całym zakresie napięć). Można stąd wywnioskować, że, podobnie jak w materiale AlGaAsSb <sup>41,42</sup>, w badanym antymono-arsenku galu tunelowanie odbywa się poprzez stany energetyczne defektów.

Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych wyznaczono rezystancję dynamiczną fotodiod w funkcji napięcia polaryzującego.

Otrzymane wyniki dla nieoświetlonej fotodiody PV 30512/6A pokazano na Rys.77. Maksyma rezystancji dynamicznej badanych przyrządów występują w przedziale napięć polaryzujących  $(-0.5 \text{ V} ; 0 \text{ V})$ .

Ważniejsze parametry elektryczne badanych fotodiod zebrane są w Tabeli 18.

Podsumowując wyniki pomiarów elektrycznych należy stwierdzić, że dalsze badania i optymalizacja powinny pójść w kierunku zmniejszenia wstecznego prądu ciemnego (tj. zmniejszenia gęstości defektów) oraz zwiększenia uzyskiwanych napięć przebicia (tj. obniżenia samostnej koncentracji nośników prądu).

#### 5.4. CZAS REAKCJI

Pomiary\* czasu narostu i czasu opadania fotoodpowiedzi dla wykonanych detektorów prowadzono w układzie pomiarowym pokazanym na Rys.78. Ze względu na ograniczoną czułość napięciową użytego oscyloskopu (DT516A RADIOTECHNIKA) zamiast typowego rezystora  $50 \Omega$  stosowano obciążenie  $R_L = 1 \text{ k}\Omega$ . Jako źródło promieniowania używano zasilaną impulsowo diodę elektroluminescencyjną V194P, emitującą w bliskiej podczerwieni. Kształt impulsu świetlnego (krzywa ① na Rys.79) był rejestrowany za pomocą szybkiej fotodiody krzemowej BYP34, pracującej z polaryzacją wsteczną. Czas narostu impulsu świetlnego trwającego  $2.5 \mu\text{s}$  przekraczał nieznacznie

---

\* Pomiary wykonano w Laboratorium Optyki Zintegrowanej w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej dzięki uprzejmości Profesora Benedykta Licznerskiego.

100 ns, a czas jego opadania był mniejszy od 200 ns.

Wyznaczanie czasu reakcji przeprowadzono dla 15 detektorów. Wszystkie otrzymane fotosygnały po unormowaniu zawierają się w zakreskowanym obszarze między krzywymi ② i ③ z Rys.79. Czasy narostu fotosygnału dla mierzonych niespolaryzowanych fotodiod mieszczą się w granicach od 500 ns do 1000 ns, a czasy jego opadania od 700 ns do 1200 ns. Dla najwolniejszej fotodiody obydwie te czasy zaznaczono na rysunku. Stosowanie polaryzacji wstecznej nieznacznie skracało czasy narostu i opadania, zgodnie z oczekiwaniami dla konfiguracji grubowarstwowej. Konfiguracja ta nie jest optymalna z punktu widzenia szybkości działania, co tłumaczy tak długie czasy reakcji wykonanych fotodiod.

#### 5.5. POKRYCIA ANTYREFLEKSYJNE (ARC)

W użytecznym "detekcyjnie" zakresie spektralnym błyszcząca powierzchnia  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  odbija około 30% prostopadle padającego promieniowania. W celu zmniejszenia strat na odbicie stosuje się na powierzchni przyrządów pokrycia antyrefleksyjne o odpowiedniej grubości. Jedno- lub wielowarstwowe pokrycia te, zwane powłokami  $\lambda/4$ , wykonywane są z dielektryka o specjalnie dobranym do półprzewodnika współczynniku załamania (np. dla  $x = 0.20$ ,  $n_{\text{ARC}} = \sqrt{n_{\text{GaAsSb}}} = 1.83$ )<sup>118</sup>. W detektorach z materiałów III-V stosuje się najczęściej  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>18</sup> bądź warstwy polyimidowe<sup>48</sup>. Nowym i obiecującym materiałem na ARC wydaje się być  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Związek ten był dotychczas stosowany m.in. na warstwy odblaskowe do zwierciadeł laserowych<sup>119</sup> oraz na planarne światłowody cienkowarstwowe<sup>120</sup>.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  charakteryzuje się korzystnym współczynnikiem załamania w zakresie bliskiej podczerwieni ( $n_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 2.0$ ), niską tłumiennością dla



promieniowania optycznego oraz możliwością nanoszenia planarnych warstw o kontrolowanej grubości.

Powłoki antyrefleksyjne z  $Ta_2O_5$  wykonano\* na powierzchniach pięciu fotodiod na pasmo  $1.1 \mu m$ . Rys.80 przedstawia obliczoną zależność spektralną współczynnika odbicia dla struktury  $Ta_2O_5/GaAs_{.80}Sb_{.20}$ . Projektowana grubość powłoki dla diod serii PV 30512/6 i PV 30512/7 wynosiła  $1350 \text{ \AA}$ . Warstwy  $Ta_2O_5$  nanoszono metodą reaktywnego rozpylania w.cz. targetu tantalowego w atmosferze tlenowo-argonowej. Stosowane prędkości nanoszenia były rzędu  $5 \text{ nm/min}$ . Otrzymano przezroczyste warstwy o dobrej morfologii powierzchni i dużej adhezji do półprzewodnika.

Rys.81 przedstawia nienormowane charakterystyki spektralne fotodiody przed i po naniesieniu ARC. W wyniku nałożenia powłoki nastąpił wyraźny wzrost czułości w obszarze energii odpowiadającej maksimum przy jednoczesnym jej obniżeniu w pozostałej części charakterystyki. W tej części charakterystyki "pracuje" złącze n-v mieszczące się na zboczu mesy, gdzie padanie przestaje być prostopadłe.

Nałożenie warstwy antyrefleksyjnej wpłynęło również na własności elektryczne przyrządu. Dwa najbardziej skrajne przypadki pokazano na Rys.82, gdzie przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe przed (linie ciągłe) i po (linie przerywane) naniesieniu dielektryka. Ponieważ zmiany były niewielkie w skali rysunku, pokazano je jedynie w dziesięciokrotnie powiększonych fragmentach charakterystyk.

Badania wskazują, że technika otrzymywania warstw  $Ta_2O_5$ , stosowana w optyce zintegrowanej, może być z powodzeniem wykorzystywana przy

---

\* Powłoki antyrefleksyjne wykonał Dr J.Radojewski w Laboratorium Optyki Zintegrowanej w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

wytwarzaniu dobrych warstw antyrefleksyjnych. Dalsza optymalizacja warstw może polegać na lepszym dopasowaniu współczynnika załamania dielektryka. W tym celu można zastosować rozpylanie w.cz. targetu tantalowego w atmosferze tlenowo-argonowej z dodatkiem azotu, co prowadzi do uzyskania  $Ta_2O_5N_x$ . Materiał ten ma niższy współczynnik załamania, który w zależności od parametrów technologicznych może dochodzić do 1.8 ; ponadto  $Ta_2O_5N_x$ , będący materiałem na planarne światłowody cienkowarstwowe <sup>121</sup>, spełnia pozostałe wymagania stawiane dielektrykom na ARC.

## 5.6. PRZYDATNOŚĆ WYKONANYCH DETEKTORÓW DO OPTYKI ŚWIATŁOWODOWEJ

W niniejszej pracy starano się określić wstępnie możliwości współpracy otrzymanych detektorów z istniejącymi już elementami optyki światłowodowej. Szybkość odbierania informacji i czułość spektralna są jednymi z podstawowych parametrów, pozwalających określić przydatność detektorów do zastosowań w telekomunikacji optycznej.

Spektralne zakresy pracy wykonanych detektorów (pasma: 1.1  $\mu m$ , 1.05  $\mu m$ , 0.9  $\mu m$ ) leżą w przedziałach minimalnej tłumienności włókien światłowodowych na bazie kwarcu, co pokazano na Rys.83a dla fotodiod z  $GaAs_{1-x}Sb_x$  i włókna z Rys.2e <sup>10</sup>. Jednocześnie detektory te dopasowane są spektralnie do linii lasera  $InGaAsP$  <sup>122</sup> i charakterystyki emisyjnej diody elektroluminescencyjnej z  $InGaAs$  <sup>123</sup>, jak zilustrowano na Rys.83b . Na Rys.84 przedstawiono porównanie charakterystyk spektralnych wykonanych fotodiod z charakterystykami komercyjnych fotodiod krzemowych. Fotodiody  $GaAs_{1-x}Sb_x$  z serii PV 30512 i PV 30525 mają charakterystyki przesunięte w kierunku fal dłuższych w stosunku do detektorów krzemowych .Otrzymane fotodiody są również dużo bardziej selektywne od przyrządów krzemowych, nawet tych wyposażonych w filtry odcinające światło widzialne. Do zastosowań w tele-

komunikacji światłowodowej takie samofiltruujące detektory są bardziej przydatne niż przyrządy szerokopasmowe. Natomiast wykonane fotodiody z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ustępują przyrządom krzemowym pod względem uzyskiwanych wydajności kwantowych i czasów reakcji. Chociaż osiągnięte najwyższe czułości dla niektórych wykonanych fotodiod (dochodzące do 0.20 A/W) można uznać w obecnym stadium badań  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  za wystarczające do zastosowań w optyce światłowodowej, szczególnie biorąc pod uwagę możliwość pracy z powielaniem lawinowym, to uzyskane czasy reakcji detektorów są niewystarczające do zastosowań w szybkich liniach telekomunikacyjnych w porównaniu z innymi przyrządami z kryształów mieszanych III-V (por. Tabele 7 - 10). Z tego względu wymagana jest optymalizacja konfiguracji diody w kierunku skrócenia czasu reakcji detektora. Proponowaną konfigurację takiej diody  $p^+-v-n$  przedstawia Rys.85, w której gruby obszar absorpcyjny (zapewniający dobrą selektywność) obejmuje również obszar lawinowy i przyrząd pracuje w konfiguracji "punch-through" z usunięciem heterogranic z tego obszaru. Zaletami tej konfiguracji są: (i) ograniczanie czasu przeletu fotonosników w obszarze  $v$  jedynie prędkością dryftu, (ii) zwiększenie efektywności powielania dzięki konfiguracji "punch-through", (iii) zwiększenie obszaru absorpcyjnego o obszar lawinowy (separowanie tych obszarów nie jest konieczne, gdyż tunełowanie odbywa się z udziałem defektów), (iv) usunięcie heterogranic z obszaru pracy. Wadą proponowanego rozwiązania jest konieczność stosowania dużej ilości warstw (utrudnienie rozwiązania tygla) i uzyskiwania niskich koncentracji nośników w warstwach "as-grown" (wyższe napięcia przebicia i głębsze wnikanie pola w warstwę, porównywalne z kontrolowanymi grubościami warstw epitaksjalnych w TLPE). Omawiany problem będzie przedmiotem dalszych badań.

## 6. WNIOSKI KOŃCOWE

Postawiony cel, jakim było wykonanie i scharakteryzowanie detektorów fotowoltaicznych z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  na pasmo bliskiej podczerwieni, został zrealizowany. Wyhodowano wielowarstwy epitaksjalne  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w zakresie składów od zera do  $x = 0.2$  metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej. Pokazano możliwości otrzymania tego materiału innymi metodami epitaksjalnego wzrostu. Zastosowana termiczna epitaksja z fazy ciekłej pozwala otrzymać wielowarstwy o dobrej jakości, o dużej jednorodności powierzchniowej i o dobrej morfologii powierzchni. Poza tym technologia ta zapewnia powtarzalne wyniki przy stosunkowo niskim stopniu skomplikowania aparatury technologiczno-kontrolnej.

Zbadano własności optyczne wytworzonych warstw epitaksjalnych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Zmierzono krawędzie absorpcji, widma fotoluminescencji i odbicia. Badania te posłużyły ponadto do wyznaczenia składu molowego kryształów. Dodatkowo skorelowano energie podstawowych przejść optycznych ze składem  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Pomiar tych energii może stanowić jedną z metod określania składu powierzchniowego tego kryształu. Ponadto wyznaczono zależność średniego temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej w funkcji składu. Skład molowy wykonanych próbek określono również za pomocą mikrosondy rentgenowskiej oraz poprzez pomiar stałej sieci.

Następnie zbadano własności elektryczne wytworzonych warstw. Zmierzono koncentracje i ruchliwości nośników prądu osiągnęte w warstwach niedomieszkowanych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Materiał ten w zakresie wytworzonych składów wykazywał przewodnictwo typu n o ruchliwościach zbliżonych do ruchliwości otrzymywanych dla GaAs.

Badania własności optycznych i elektrycznych pozwalają stwierdzić, że kryształy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  wykonane techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej nadają się z punktu widzenia tych własności do wykonania fotodiod na pasmo bliskiej podczerwieni.

Z otrzymanych kryształów wykonano fotodiody lawinowe typu p-i-n na pasma:  $1.1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.05\text{ }\mu\text{m}$  i  $0.9\text{ }\mu\text{m}$ . Zbadano podstawowe parametry spektralne, elektryczne i częstotliwościowe takie jak: czułość spektralna, wydajność kwantowa, napięcie przebicia, rezystancja różniczkowa i szeregową, charakterystyki prądowo-napięciowe oraz czas reakcji fotodetektora. Spektralne zakresy pracy wykonanych detektorów leżą w przedziałach minimalnej tłumienności włókien światłowodowych na bazie kwarcu. Detektory charakteryzują się dużą selektywnością, natomiast ustępują pod względem czułości spektralnych i wydajności kwantowych detektorom krzemowym i fotodiodom z innych materiałów trzy- i czteroskładnikowych z grupy III-V. Wymagana jest również optymalizacja otrzymanych detektorów w celu skróceniu czasu reakcji. Należy podjąć także próby zwiększenia uzyskiwanych współczynników powielania lawinowego przez zmodyfikowanie konfiguracji fotodiody i przez obniżenie uzyskiwanych koncentracji elektronów w niedomieszkowanym półprzewodniku. Dotychczasowe wyniki mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań i optymalizacji. Również własności szumowe detektorów, których nie obejmuje niniejsza praca z powodu braku dostępu do odpowiedniej aparatury, powinny zostać zbadane. Jednocześnie należy podjąć próby uzyskania kryształów  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  jeszcze bogatszych w antymon w celu wykonania detektorów do pracy w zakresie dłuższych fal.

Na powierzchni części wytworzonych fotodiod wykonano warstwy antyrefleksyjne z  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Warstwy te spowodowały około półtora-krotny wzrost czułości spektralnej detektorów. Dalsze kierunki optymalizacji warstwy ARC powinny objąć lepsze dopasowanie współczynnika

załamania dielektryka. Z tego względu zaproponowano zastosowanie  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_x$  na warstwy antyrefleksyjne do przyrządów z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

Z wyżej przedstawionych wniosków wynika, że wykonane fotonowe detektory na bliską podczerwień są przydatne do zastosowań w telekomunikacji światłowodowej. Należy też podkreślić celowość kontynuacji badań zarówno samego materiału  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , jak i przyrządów fotoelektrycznych z niego wykonanych.

7. T A B E L E



TABELA 1. Lasery półprzewodnikowe emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni ( $\lambda$  - długość fali,  $T_{OP}$  - temperatura pracy, CW - praca ciągła, P - praca impulsowa).

| $\lambda$ [μm] | MATERIAŁ          | PRACA | $T_{OP}$ [K] | Źródło literaturowe |
|----------------|-------------------|-------|--------------|---------------------|
| 0.892          | InGaP - GaAs      | P     | 300          | 124                 |
| 0.978          | InGaAs            | P     | 77           | 125                 |
| 0.98           | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 70                  |
| 0.988          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 0.989          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 0.990          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 0.997          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 0.998          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 1.001          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.002          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 1.003          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.004          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 1.004          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 1.008          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 1.009          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 1.010          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 1.012          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 1.012          | AlGaAsSb - GaAsSb | CW    | 300          | 71                  |
| 1.014          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 126                 |
| 1.018          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.025          | InGaAs - InGaP    |       | 300          | 128                 |
| 1.029          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.031          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.037          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.050          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.056          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.057          | InGaAs - InGaP    | P     | 300          | 129                 |
| 1.058          | InGaAs            | P     | 77           | 130                 |
| 1.059          | AlGaAsSb - GaAsSb | P     | 300          | 127                 |
| 1.072          | InGaAs - InGaP    | P     | 300          | 129                 |
| 1.072          | InGaAs - InGaP    | CW    | 300          | 129                 |
| 1.075          | InGaAs - InGaP    |       | 300          | 128                 |
| 1.080          | InGaAs - InGaP    | P     | 300          | 129                 |

TABELA 1. (ciąg dalszy)

|       |                   |    |     |         |
|-------|-------------------|----|-----|---------|
| 1.085 | InGaAs            | CW | 77  | 130     |
| 1.090 | InGaAs - InGaP    | P  | 300 | 129     |
| 1.090 | InGaAs - InGaP    | CW | 300 | 129     |
| 1.1   | InGaAs - InP      | CW | 300 | 131     |
| 1.105 | InGaAsP - InP     | P  | 300 | 122     |
| 1.108 | InGaAs - InGaP    | P  | 300 | 129     |
| 1.120 | InGaAs - InGaP    | P  | 300 | 129     |
| 1.145 | InGaAs            | P  | 300 | 155     |
| 1.150 | InGaAs - InGaP    |    | 300 | 128     |
| 1.153 | InGaAsP - InP     | CW | 300 | 132     |
| 1.202 | AlGaAsSb - AlGaSb | P  | 77  | 133     |
| 1.273 | InGaAsP - InP     | CW | 300 | 134     |
| 1.3   | InGaAsP - InP     | CW | 300 | 135-137 |
| 1.302 | InGaAsP - InP     | CW | 300 | 138     |
| 1.314 | InGaAsP - InP     | CW | 300 | 139     |
| 1.415 | AlGaAsSb - GaSb   | CW | 77  | 140     |
| 1.65  | InGaAsP - InP     |    | 300 | 141     |

---

TABELA 2. Gazowe i stałe lasery emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni ( $\lambda$  - długość fali,  $T_{OP}$  - temperatura pracy, CW - praca ciągła, P - praca impulsowa).

| $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | MATERIAŁ                                                                          | PRACA | $T_{OP}$ [K] | Zródło literaturowe |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|---------------------|
| 0.91                        | Xe                                                                                | P     | 300          | 142                 |
| 0.92                        | Nd : glass                                                                        |       | 77           | 142                 |
| 0.97                        | Xe                                                                                | P     | 300          | 142                 |
| 1.048                       | $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$                                                     | CW    | 300          | 143                 |
| 1.05                        | $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$                                                     | P     | 265          | 144                 |
| 1.06                        | Nd : glass                                                                        |       | 300          | 142, 145            |
| 1.06                        | $\text{SeOCl}_2$ : $\text{Nd}_2\text{O}_3$                                        |       | 300          | 142                 |
| 1.064                       | Nd : YAG                                                                          | P     | 300          | 146                 |
| 1.064                       | Nd : YAG                                                                          | CW    | 300          | 142, 147, 148       |
| 1.064                       | Nd : YLF                                                                          |       | 300          | 149                 |
| 1.1                         | Xe                                                                                | P     | 300          | 142                 |
| 1.15                        | He : Ne                                                                           | P     | 300          | 142                 |
| 1.32                        | Nd : YAG                                                                          | CW    | 280, 300     | 150, 151            |
| 1.37                        | Nd : glass                                                                        |       | 300          | 142, 145            |
| 1.4-1.73                    | { DEFECT-PERTURBED METAL ATOM<br>COLOUR CENTRES $\text{KCl:Tl}$ , $\text{KBr:Tl}$ | CW    | 300          | 152                 |

TABELA 3. Diody elektroluminescencyjne emitujące w zakresie bliskiej podczerwieni ( $\lambda$  - długość fali).

| $\lambda [\mu\text{m}]$ | MATERIAŁ          | Źródło literaturowe |
|-------------------------|-------------------|---------------------|
| 0.940                   | AlGaAsSb - GaAsSb | 153                 |
| 0.955                   | GaAsSb            | 60                  |
| 0.980                   | AlGaAsSb - GaAsSb | 70                  |
| 0.987                   | AlGaAsSb - GaAsSb | 154                 |
| 0.995                   | GaAsSb            | 61                  |
| 1.004                   | AlGaAsSb - GaAsSb | 154                 |
| 1.007                   | AlGaAsSb - GaAsSb | 154                 |
| 1.03                    | InGaAs            | 125                 |
| 1.033                   | InGaAs            | 123                 |
| 1.06                    | GaAsSb            | 60                  |
| 1.10                    | InGaAsP - InP     | 156                 |
| 1.25                    | InGaAsP - InP     | 157                 |
| 1.27                    | InGaAsP - InP     | 158                 |

TABELA 4. Niektóre parametry krzemowych i germanowych detektorów bliskiej podczerwieni ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_R$  - czas narostu, G - współczynnik wzmocnienia, FWHM - połówkowa szerokość impulsu fotoelektrycznego, APD - fotodiody lawinowe).

| MATERIAŁ | STRUKTURA | $\lambda [\mu\text{m}]$ | QE [%] | $\tau_R [\text{ps}]$ | FWHM [ps] | G  | Źródło literaturowe |
|----------|-----------|-------------------------|--------|----------------------|-----------|----|---------------------|
| Si       | p-n       | 1 - 1.3                 |        |                      |           |    | 159                 |
| Si       | p-n       | 0.3-1.1                 |        | 90                   | 175       |    | 160                 |
| Si       | p-n       | 0.3-1.1                 |        | 35                   | 500       |    | 160                 |
| Si       | APD       | 0.3-1.1                 |        | 85                   | 120       | 30 | 161                 |
| Si       | APD       | 0.9                     | 85     | 1000                 |           |    | 162                 |
| Ge       | p-n       | 0.4-1.55                | 50     | 120                  |           |    | 163                 |
| Ge       | p-i-n     | 1 - 1.65                | 60     | 25000                |           |    | 164                 |
| Ge       | p-n       | 1 - 1.6                 | 50     | 100                  |           |    | 165                 |
| Ge       | p-n       | 0.5-1.8                 |        | 80                   | 100       |    | 160                 |
| Ge       | p-n       | 0.5-1.8                 |        | 50                   | 75        |    | 160                 |
| Ge       | APD       | 0.5-1.8                 |        | 90                   | 175       | 10 | 161                 |

TABELA 5. Szerokości przerw wzbronionych i długości fal odcięcia w 300 K znanych półprzewodników dwuskładnikowych <sup>166,203</sup> ( $E_g$  - szerokość przerwy wzbronionej,  $\lambda_{\text{cut-off}}$  - długość fali odcięcia, i - skośna przerwa energetyczna, d - prosta przerwa energetyczna).

| $\lambda_{\text{cut-off}} [\mu\text{m}]$ | MATERIAŁ | $E_g$ eV | TYP PRZERWY | GRUPA |
|------------------------------------------|----------|----------|-------------|-------|
| 0.35                                     | GaN      | 3.5      | i           | III-V |
| 0.51                                     | AlP      | 2.43     | i           | III-V |
| 0.55                                     | GaP      | 2.25     | i           | III-V |
| 0.57                                     | AlAs     | 2.16     | i           | III-V |
| 0.62                                     | BP       | 2        | i           | III-V |
| 0.71                                     | CdSe     | 1.74     | d           | II-VI |
| 0.78                                     | AlSb     | 1.6      | i           | III-V |
| 0.83                                     | CdTe     | 1.5      | d           | II-VI |
| 0.87                                     | GaAs     | 1.43     | d           | III-V |
| 0.92                                     | InP      | 1.34     | d           | III-V |
| 1.80                                     | GaSb     | 0.69     | d           | III-V |
| 3.35                                     | PbS      | 0.37     | d           | IV-VI |
| 3.44                                     | InAs     | 0.36     | d           | III-V |
| 4.28                                     | PbTe     | 0.29     | d           | IV-VI |
| 4.77                                     | PbSe     | 0.26     | d           | IV-VI |
| 6.89                                     | SnTe     | 0.18     | d           | IV-VI |
| 7.09                                     | InSb     | 0.175    | d           | III-V |
|                                          | HgSe     | -0.15    | d           | II-VI |
|                                          | HgTe     | -0.15    | d           | II-VI |

TABELA 6. Parametry dwuskładnikowych detektorów półprzewodnikowych na pasmo bliskiej podczerwieni ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_{\text{RES}}$  - czas reakcji,  $S_\lambda$  - czułość widmowa, PC - fotoprzewodnictwo, PEM - efekt fotoelektromagnetyczny, PV - efekt fotowoltaiczny).

| MATERIAŁ | TYP DETEKTORA | $\lambda$ $[\mu\text{m}]$ | QE [%] | $\tau_{\text{RES}} [\mu\text{s}]$ | $S_\lambda$ [A/W] | Źródło literaturowe |
|----------|---------------|---------------------------|--------|-----------------------------------|-------------------|---------------------|
| GaAs:Cr  | PC i PEM      | 1.7                       |        | 1000                              |                   | 167                 |
| Al-GaAs  | PV (Schottky) | 0.8-1.2                   | 23     |                                   | 125               | 168                 |
| InAs     | PV (p-n)      | 0.5-3.5                   | ≥25    | 1                                 |                   | 169                 |
| InSb     | PV (p-n)      | 0.4-5.5                   | ≥25    | 5                                 |                   | 170                 |

TABELA 7. Parametry trójskładnikowych detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień z kryształów mieszanych (In,Ga)As ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_{RES}$  - czas reakcji, FWHM - połówkowa szerokość impulsu fotoelektrycznego,  $S_\lambda$  - czułość widmowa).

| MATERIAŁ                                         | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | QE [%] | $\tau_{RES}$ [ns] | INNE                          | Źródło literatur. |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|--------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| Ga <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub> As/GaAs      | 1.15                        | 80     | 10                |                               | 171               |
| Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As/InP     | 1—1.1                       | 65     |                   |                               | 172               |
| Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As/InP     | 1—1.6                       | 60     | 0.25              |                               | 173               |
| InGaAs                                           | 1.3, 1.55                   | 60     | 1                 | $S_\lambda = 0.8 \text{ A/W}$ | 174               |
| Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As/InP     | 1—1.6                       | 70     |                   | FWHM = 170 ps                 | 46                |
| InGaAs/InP                                       | 1—1.7                       | 45     | 0.1               | FWHM = 136 ps                 | 47                |
| InP/In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As/InP | 1—1.6                       | 70     | 0.1               |                               | 49                |
| In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As/InP     | 1—1.6                       | 60     |                   | FWHM = 5 ns                   | 175               |
| In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As/InP     | 0.8-1.6                     | 40     | 0.06              | FWHM = 140 ps                 | 43                |
| In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As/InP     | 1—1.6                       | 70     | 0.1               | $S_\lambda = 0.7 \text{ A/W}$ | 176               |

TABELA 8. Parametry trójskładnikowych detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień z kryształów mieszanych (Al,Ga)Sb ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_{RES}$  - czas reakcji).

| MATERIAŁ                                                                               | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | QE [%] | $\tau_{RES}$ [ns] | Źródło literaturowe |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|-------------------|---------------------|
| GaAlSb/GaSb                                                                            | 1-1.8                       | 60     | 0.18              | 177                 |
| Ga <sub>0.52</sub> Al <sub>0.48</sub> Sb/Ga <sub>0.84</sub> Al <sub>0.16</sub> Sb/GaSb | 1-1.4                       | 60     | 0.12              | 36                  |
| Ga <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> Sb/GaSb                                            | 1-1.7                       | 54     |                   | 178                 |

TABELA 9. Parametry trójskładnikowego detektora fotowoltaicznego zoptymalizowanego dla 1.06  $\mu\text{m}$  z kryształu mieszanego Ga(As,Sb) ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\Delta f$  - pasmo przenoszenia).

| MATERIAŁ                                                                           | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | QE [%] | $\Delta f$ [GHz] | Zródło literaturowe |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|------------------|---------------------|
| GaAs <sub>0.7</sub> Sb <sub>0.3</sub> /GaAs <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub> /GaAs | 1-1.5                       | 95     | 15               | 179                 |

TABELA 10. Parametry czteroskładnikowych detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień z kryształów mieszanych (In,Ga)(As,P) ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_{\text{RES}}$  - czas reakcji,  $S_\lambda$  - czułość widmowa).

| MATERIAŁ                                                                          | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | QE [%] | $\tau_{\text{RES}}$ [ns] | $S_\lambda$ [A/W] | Zródło literaturowe |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|--------------------------|-------------------|---------------------|
| InGaAsP/InP                                                                       | 1 — 1.3                     | 54     |                          | 0.46              | 180                 |
| In <sub>0.84</sub> Ga <sub>0.16</sub> As <sub>0.34</sub> P <sub>0.66</sub> /InP   | 1 — 1.3                     | 54     |                          | 0.46              | 181                 |
| In <sub>0.84</sub> Ga <sub>0.16</sub> As <sub>0.34</sub> P <sub>0.66</sub> /InP   | 0.95-1.2                    | 65     |                          |                   | 182                 |
| InP/InGaAsP/InP                                                                   | 1 — 1.3                     | 70     |                          | 0.5               | 183                 |
| InP/InGaAsP/InP                                                                   | 0.9-1.7                     | 50-70  |                          |                   | 184                 |
| InGaAsP/InP                                                                       | 1.2-1.4                     |        |                          |                   | 185                 |
| InGaAsP/InP                                                                       | 0.9-1.3                     | 63     | 0.1                      |                   | 186                 |
| InGaAsP/InP                                                                       | 1.15                        | 40     |                          |                   | 187                 |
| InP/In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> As <sub>0.66</sub> P <sub>0.34</sub> /InP | 1 — 1.3                     | 50     | 0.5                      | 0.5               | 188                 |



TABELA 11. Parametry czteroskładnikowych detektorów fotowoltaicznych na bliską podczerwień z kryształów mieszanych (Al,Ga)(As,Sb) ( $\lambda$  - długość fali, QE - wydajność kwantowa,  $\tau_{RES}$  - czas reakcji,  $S_\lambda$  - czułość widmowa).

| MATERIAŁ                                                                                                                                  | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | QE [%] | $\tau_{RES}$ [ns] | $S_\lambda$ [A/W] | Zródło literaturowe |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------|-------------------|-------------------|---------------------|
| $\text{Ga}_{.58}\text{Al}_{.42}\text{As}_{.02}\text{Sb}_{.98}/\text{Ga}_{.84}\text{Al}_{.16}\text{Sb}/\text{GaSb}$                        | 1 — 1.4                     | 90     | 0.12              |                   | 189                 |
| $\text{Ga}_{.58}\text{Al}_{.42}\text{As}_{.02}\text{Sb}_{.98}/\text{Ga}_{.84}\text{Al}_{.16}\text{Sb}/\text{GaSb}$                        | 1 — 1.4                     | 90     | 0.12              |                   | 190                 |
| $\text{Ga}_{.76}\text{Al}_{.24}\text{As}_{.023}\text{Sb}_{.977}/\text{Ga}_{.8}\text{Al}_{.2}\text{As}_{.019}\text{Sb}_{.981}/\text{GaSb}$ | 1.25-1.35                   | 90     | 0.12              |                   | 190                 |
| $\text{Ga}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{As}_{.045}\text{Sb}_{.955}/\text{Al}_{.2}\text{Ga}_{.8}\text{As}_{.02}\text{Sb}_{.98}/\text{GaSb}$     | 0.8 - 1.3                   | 70     |                   | 0.6               | 191                 |
| $\text{Ga}_{.45}\text{Al}_{.55}\text{As}_{.03}\text{Sb}_{.97}/\text{Ga}_{.85}\text{Al}_{.15}\text{As}_{.01}\text{Sb}_{.99}/\text{GaSb}$   | 0.6 - 1.3                   | 80     | 1                 |                   | 50                  |

TABELA 12. Wartości parametrów potrzebne do obliczenia równowag fazowych układu Ga-As-Sb wg różnych autorów

( $\alpha_{A-B}^l$  [cal/mol] - współczynnik oddziaływania molekuł A i B w stanie ciekłym,  $\alpha_{A-B}^s$  [cal/mol] - współczynnik oddziaływania molekuł A i B w stanie stałym,  $S_{AB}^F$  [eu.] - entropia fuzji związku AB,  $T_{AB}^F$  [K] - temperatura fuzji związku AB,  $\chi_{Sb}^l$  - ułamek atomowy Sb w cieczy,  $x$  - ułamek molowy GaSb w  $GaAs_{1-x}Sb_x$ ).

| PARAMETR               | WARTOSC PARAMETRU               | ROK  | Źródło literaturowe |
|------------------------|---------------------------------|------|---------------------|
| $\alpha_{Ga-As}^l$     | 9960 - 11.15 · T                | 1965 | 192                 |
|                        | - 3.7 · T                       | 1967 | 193                 |
|                        | - 3.7 · T                       | 1970 | 67                  |
|                        | 5160 - 9.16 · T                 | 1972 | 85                  |
|                        | 5160 - 9.16 · T                 | 1977 | 53,194              |
|                        | 4759 - 8.8 · T                  | 1980 | 78                  |
| $\alpha_{Ga-Sb}^l$     | 11500 - 13 · T                  | 1970 | 67                  |
|                        | 4700 - 6 · T                    | 1972 | 85                  |
|                        | 4700 - 6 · T                    | 1977 | 53,194              |
|                        | 5718 - 7.8 · T                  | 1980 | 78                  |
| $\alpha_{As-Sb}^l$     | 2400                            | 1970 | 67                  |
|                        | 750                             | 1972 | 85                  |
|                        | -580                            | 1977 | 194                 |
|                        | $3300 \cdot \chi_{Sb}^l - 1800$ | 1977 | 53                  |
|                        | -4492 - 3.4 · T                 | 1980 | 78                  |
| $\alpha_{GaAs-GaSb}^s$ | 4500                            | 1970 | 67                  |
|                        | 4500                            | 1972 | 85                  |
|                        | 3550                            | 1977 | 194                 |
|                        | 4000                            | 1977 | 53                  |
|                        | 4117                            | 1980 | 78                  |
|                        | $4130 + 2160 (1-x)^4$           | 1980 | 78                  |

TABELA 12. (ciąg dalszy)

|                                     |       |      |         |
|-------------------------------------|-------|------|---------|
| $\Delta S_{\text{GaAs}}^{\text{F}}$ | 16.5  | 1956 | 195     |
|                                     | 16.5  | 1965 | 196     |
|                                     | 16.64 | 1969 | 197     |
|                                     | 16.64 | 1970 | 67      |
|                                     | 16.64 | 1972 | 85      |
|                                     | 16.64 | 1977 | 53, 194 |
| $\Delta S_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$ | 12.3  | 1958 | 198     |
|                                     | 16.3  | 1967 | 199     |
|                                     | 15.8  | 1969 | 197     |
|                                     | 14.8  | 1970 | 200     |
|                                     | 12.3  | 1970 | 67      |
|                                     | 15.8  | 1972 | 85      |
|                                     | 15.8  | 1977 | 53, 194 |
| $T_{\text{GaAs}}^{\text{F}}$        | 1511  | 1955 | 201     |
|                                     | 1511  | 1970 | 67      |
|                                     | 1511  | 1977 | 53, 194 |
| $T_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$        | 985   | 1961 | 202     |
|                                     | 985   | 1970 | 67      |
|                                     | 983   | 1977 | 53, 194 |

TABELA 13. Skład wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  określony metodami optycznymi oraz wynikający z równowag fazowych.

| HETEROSTRUKTURA | NR<br>WARSTWY | SKŁAD OKREŚLONY Z :  |            |                        |                                          |
|-----------------|---------------|----------------------|------------|------------------------|------------------------------------------|
|                 |               | RÓWNOWAG<br>FAZOWYCH | TRANSMISJI | FOTO-<br>LUMINESCENCJI | ODBICIA (PIK $E_2$ )<br>w 300 K   w 77 K |
| HS 30614/0      | 1<br>podłoże  | 0.03                 | 0.03       |                        |                                          |
| HS 30228/0      | 1<br>podłoże  | 0.03-0.04            | 0.04       |                        | 0.038   0.040                            |
| HS 30427/0      | 1<br>podłoże  | 0.05                 | 0.06       |                        | 0.051   0.062                            |
| HS 30301/0      | 2             | 0.05-0.06            | 0.055      |                        | 0.051   0.062                            |
|                 | 1<br>podłoże  | 0.03-0.035           |            |                        |                                          |
| HS 30609/0      | 2             | 0.06                 | 0.07       |                        | 0.076   0.099                            |
|                 | 1<br>podłoże  | 0.03                 |            |                        |                                          |
| HS 30202/0      | 3             | 0.08-0.09            | 0.085      | 0.094                  | 0.090                                    |
|                 | 2             | 0.05-0.06            |            | 0.060                  |                                          |
|                 | 1             | 0.03-0.035           |            | 0.040                  |                                          |
|                 | podłoże       |                      |            |                        |                                          |

TABELA 13. (ciąg dalszy)

|              |         |           |       |       |       |
|--------------|---------|-----------|-------|-------|-------|
| HS 30428/0   | 2       | 0.09-0.10 | 0.11  | 0.114 | 0.114 |
|              | 1       | 0.05      |       |       |       |
|              | podłoże |           |       |       |       |
| HS 30303/0   | 4       | 0.13-0.15 | 0.115 | 0.135 |       |
|              | 3       | 0.08-0.09 |       | 0.086 |       |
|              | 2       | 0.055     |       | 0.059 |       |
|              | 1       | 0.035     |       | 0.043 |       |
|              | podłoże |           |       |       |       |
| HS 30525/-15 | 3       | 0.13-0.14 | 0.13  | 0.156 |       |
|              | 2       | 0.09-0.10 |       |       |       |
|              | 1       | 0.05      |       |       |       |
|              | podłoże |           |       |       |       |
| HS 30525/0   | 3       | 0.13-0.14 | 0.145 | 0.140 | 0.148 |
|              | 2       | 0.09-0.10 |       |       |       |
|              | 1       | 0.05      |       |       |       |
|              | podłoże |           |       |       |       |
| HS 30512/-1  | 4       | 0.15-0.18 | 0.195 |       |       |
|              | 3       | 0.13-0.14 |       |       |       |
|              | 2       | 0.09-0.10 |       |       |       |
|              | 1       | 0.05      |       |       |       |
|              | podłoże |           |       |       |       |

TABELA 13. (ciąg dalszy)

|            |         |            |       |       |       |       |
|------------|---------|------------|-------|-------|-------|-------|
| HS 30512/0 | 4       | 0.15-0.18  | 0.195 |       | 0.203 | 0.199 |
|            | 3       | 0.13-0.14  |       |       |       |       |
|            | 2       | 0.09-0.10  |       |       |       |       |
|            | 1       | 0.05       |       |       |       |       |
|            | podłoże |            |       |       |       |       |
| HS 30512/6 | 4       | 0.15-0.18  | 0.195 |       |       |       |
|            | 3       | 0.13-0.14  |       |       |       |       |
|            | 2       | 0.09-0.10  |       |       |       |       |
|            | 1       | 0.05       |       |       |       |       |
|            | podłoże |            |       |       |       |       |
| HS 30512/7 | 4       | 0.15-0.18  | 0.195 |       |       |       |
|            | 3       | 0.13-0.14  |       |       |       |       |
|            | 2       | 0.09-0.10  |       |       |       |       |
|            | 1       | 0.05       |       |       |       |       |
|            | podłoże |            |       |       |       |       |
| HS 30316/0 | 5       | 0.16-0.185 | 0.185 | 0.212 | 0.235 |       |
|            | 4       | 0.12-0.14  |       | 0.141 |       |       |
|            | 3       | 0.07-0.08  |       | 0.086 |       |       |
|            | 2       | 0.05       |       | 0.062 |       |       |
|            | 1       | 0.035      |       | 0.041 |       |       |
|            | podłoże |            |       |       |       |       |

TABELA 13. (ciąg dalszy)

|              |   |           |            |             |            |
|--------------|---|-----------|------------|-------------|------------|
| HS 30328/0   | 5 | 0.17-0.21 | 0.22       |             |            |
|              | 4 | 0.12-0.14 |            |             |            |
|              | 3 | 0.07-0.08 |            |             |            |
|              | 2 | 0.05      |            |             |            |
|              | 1 | 0.035     |            |             |            |
| podłoże      |   |           |            |             |            |
| DOKŁADNOŚĆ : |   |           | $\pm 0.01$ | $\pm 0.005$ | $\pm 0.01$ |
|              |   |           |            |             |            |



\* dokładność  $\Delta a_0 = \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,

\*\* dokładność  $\Delta a_0 = \pm 0.0002 \text{ \AA}$

TABELA 14. Skład wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  określony za pomocą pomiarów rentgenowskich oraz wynikający z równowag fazowych.

| HETEROSTRUKTURA | NR<br>WARSTWY | SKŁAD OKREŚLONY Z :  |                                       |                                                                             |                                 |
|-----------------|---------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                 |               | RÓWNOWAG<br>FAZOWYCH | POMIARÓW MIKRO-<br>SONDĄ RENTGENOWSKĄ | POMIARÓW DYFRAKCJI<br>PROMIENI RENTGEN.                                     | STAŁA<br>SIECI [ $\text{\AA}$ ] |
| HS 30228/0      | 1             | 0.03-0.04            |                                       | 0.029                                                                       | 5.668 *                         |
|                 | podłoże       |                      |                                       |                                                                             |                                 |
| HS 30427/0      | 1             | 0.05                 | dokładność<br>$\Delta x = \pm 0.005$  | 0.049                                                                       | 5.6748 **                       |
|                 | podłoże       |                      |                                       |                                                                             |                                 |
| HS 30525/-15    | 3             | 0.13-0.14            |                                       | 0.138                                                                       | 5.7136 **                       |
|                 | 2             | 0.09-0.10            |                                       |                                                                             |                                 |
|                 | 1             | 0.05                 |                                       |                                                                             |                                 |
|                 | podłoże       |                      |                                       |                                                                             |                                 |
| HS 30303/0      | 4             | 0.13-0.15            | 0.101                                 | dokładność<br>$\Delta x = \pm 0.005$ gdy *<br>$\Delta x = \pm 0.002$ gdy ** |                                 |
|                 | 3             | 0.08-0.09            | 0.082                                 |                                                                             |                                 |
|                 | 2             | 0.055                | 0.044                                 |                                                                             |                                 |
|                 | 1             | 0.035                | 0.026                                 |                                                                             |                                 |
|                 | podłoże       |                      |                                       |                                                                             |                                 |
| HS 30316/0      | 5             | 0.16-0.18            | 0.121                                 | 0.163                                                                       | 5.725 *                         |
|                 | 4             | 0.12-0.14            | 0.100                                 | 0.131                                                                       | 5.711 *                         |
|                 | 3             | 0.07-0.08            | 0.078                                 | 0.118                                                                       | 5.705 *                         |
|                 | 2             | 0.05                 | 0.046                                 | 0.057                                                                       | 5.678 *                         |
|                 | 1             | 0.035                | 0.026                                 | 0.027                                                                       | 5.665                           |
|                 | podłoże       |                      |                                       |                                                                             |                                 |

TABELA 15. Wyniki pomiarów elektrycznych wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metodami van der Pauwa i Halla.

| HETEROSTRUKTURA | DOMIESZKA | TYP PRZEWODN. | EFEKTYWNA GRUBOŚĆ WARSTWY [μm] | REZYSTYWNOSĆ [ $\Omega\text{cm}$ ] | KONCENTRACJA NOŚNIKÓW WIEKŠZOŚCIOW. [ $\text{cm}^{-3}$ ] | RUCHLIWOŚĆ NOŚNIKÓW WIEKŠZOŚC. [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] |
|-----------------|-----------|---------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| HS 30427/0      | -         | n             | 8                              | 0.1910                             | $1.3 \cdot 10^{16}$                                      | 2560                                                       |
| HS 30428/0      | -         | n             | 10                             | 0.0778                             | $2.3 \cdot 10^{16}$                                      | 3480                                                       |
| HS 30525/-15    | -         | n             | 24                             | 0.0057                             | $5.0 \cdot 10^{17}$                                      | 2190                                                       |
| HS 30512/-1     | -         | n             | 22                             | 0.0058                             | $4.8 \cdot 10^{17}$                                      | 2240                                                       |
| HS 30614/0      | Ge        | p             | 6                              | 0.0154                             | $9.0 \cdot 10^{18}$                                      | 47                                                         |
| Hs 30525/0      | Ge        | p             | 4                              | 0.0179                             | $5.0 \cdot 10^{18}$                                      | 66                                                         |
| HS 30512/7      | Ge        | p             | 6                              | 0.0660                             | $4.0 \cdot 10^{18}$                                      | 23                                                         |

TABELA 16. Poziom koncentracji elektronów w niedomieszkowanej warstwie  $\nu$  oraz wysokość bariery potencjału w heterozłączu określone na podstawie pomiarów C-V dla wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ze złączem  $p^+-\nu-n$  (oraz porównawczo ostatnia pozycja dla złącza  $p^+-n$ ).

| HETEROZŁĄCZE | KONCENTRACJA ELEKTRONÓW<br>W WARSTWIE $\nu$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] | WYSOKOŚĆ BARIERY POTEN-<br>CJAŁU W ZŁĄCZU [V] |
|--------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| HJ 30512/6   | $0.8-1.5 \cdot 10^{17}$                                          | 1.1 - 1.3                                     |
| HJ 30512/7   | $3.1-7.1 \cdot 10^{17}$                                          | 1.0                                           |
| HJ 30525/0   | $1.9 \cdot 10^{17}$                                              | 1.8                                           |
| HJ 30609/0   | $2.9-4.8 \cdot 10^{16}$                                          | 1.0 - 1.65                                    |
| HJ*10609/5   | $4.7 \cdot 10^{17}$                                              | 1.5                                           |

\* HJ 10609/5 jest heterozłączem  $p^+-n$ , w którym warstwa  $p^+$  jest identyczna pod względem składu i koncentracji domieszki jak wierzchnia warstwa  $p^+$  w HJ 30609/0, ale jest położona wprost na podłożu z GaAs:Te bez stosowania warstw pośrednich.

TABELA 17. Parametry spektralne \* otrzymanych detektorów w 300 K.

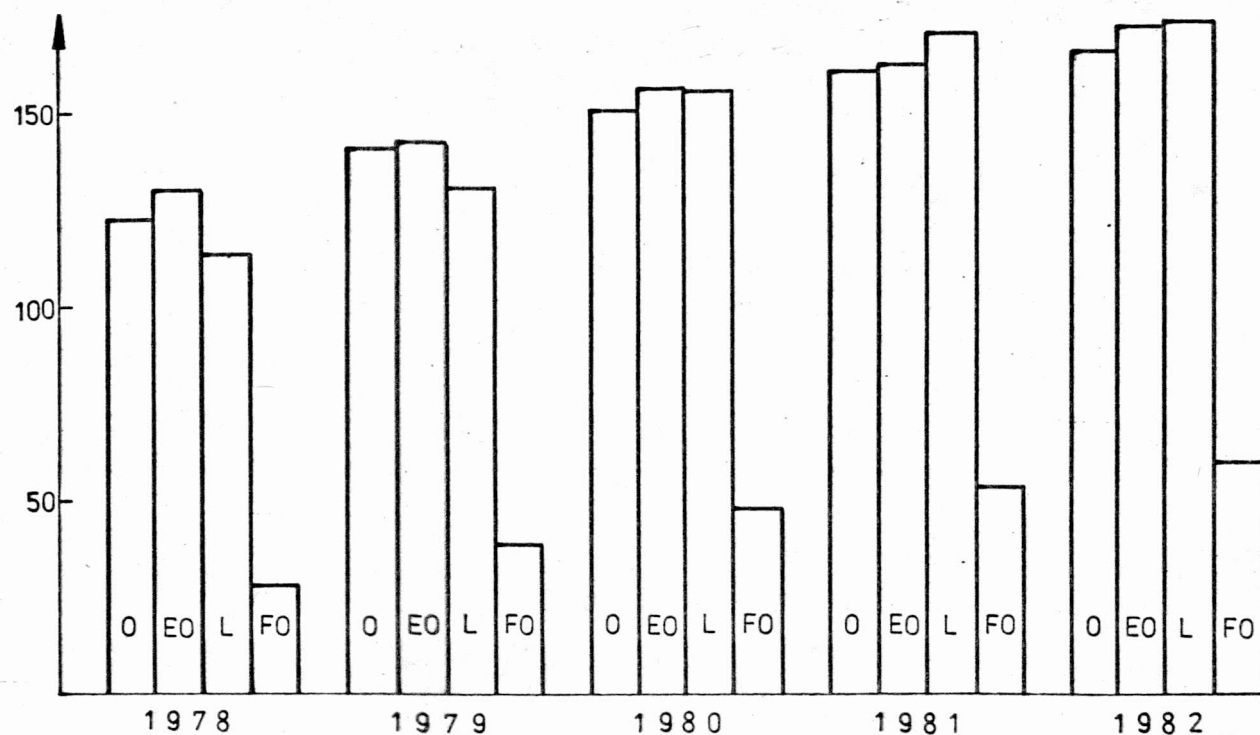
| DETEKTOR    | $\lambda_{\text{cut-off}}$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $\lambda_{\text{peak}}$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $S_{\lambda_{\text{max}}}$ [V/W] | $S_{\lambda_{\text{max}}}$ [A/W] | $QE_{\text{int}}$<br>[%] | $QE_{\text{ext}}$<br>[%] |
|-------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| PV 30512/6A | 1.14                                            | 1.092                                        | $1.8 \cdot 10^4$                 | 0.007                            | 1.1                      | 0.8                      |
| PV 30512/6B | 1.15                                            | 1.093                                        | $1.1 \cdot 10^3$                 | 0.001                            | 0.2                      | 0.15                     |
| PV 30512/6E | 1.15                                            | 1.094                                        | $4.6 \cdot 10^5$                 | 0.06                             | 8.6                      | 7.1                      |
| PV 30512/6F | 1.14                                            | 1.095                                        | $2.4 \cdot 10^5$                 | 0.03                             | 4.9                      | 3.4                      |
| PV 30512/7A | 1.15                                            | 1.092                                        | $4.1 \cdot 10^4$                 | 0.12                             | 19.5                     | 13.7                     |
| PV 30512/7C | 1.15                                            | 1.092                                        | $1.8 \cdot 10^5$                 | 0.15                             | 24.4                     | 17.1                     |
| PV 30512/7D | 1.16                                            | 1.098                                        | $1.4 \cdot 10^5$                 |                                  |                          |                          |
| PV 30512/7E | 1.14                                            | 1.094                                        | $1.3 \cdot 10^6$                 | 0.18                             | 29.1                     | 20.4                     |
| PV 30525/OA | 1.10                                            | 1.041                                        | $2.0 \cdot 10^3$                 | 0.04                             | 6.8                      | 4.8                      |
| PV 30525/OB | 1.10                                            | 1.040                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 30525/OC | 1.07                                            | 1.039                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 30609/OA | 0.93                                            | 0.908                                        | $4.4 \cdot 10^5$                 | 0.10                             | 19.5                     | 13.6                     |
| PV 30609/OB | 0.94                                            | 0.911                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 30609/OC | 0.94                                            | 0.910                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 30609/OG | 0.93                                            | 0.906                                        | $5.5 \cdot 10^5$                 | 0.07                             | 13.7                     | 9.6                      |
| PV 10609/5E | 0.95                                            | 0.919                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 10609/5G | 0.95                                            | 0.917                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 10609/5H | 0.95                                            | 0.919                                        | $3.5 \cdot 10^4$                 | 0.12                             | 23.1                     | 16.2                     |
| PV 10609/5I | 0.95                                            | 0.918                                        |                                  |                                  |                          |                          |
| PV 10609/5J | 0.95                                            | 0.919                                        |                                  |                                  |                          |                          |

\*Termoelement porównawczy : termopara VTh-306/77, czułość bezwzględna stałoprądowa 2 V/W, stała czasowa 17 ms, zmierzone za pomocą modelu ciała doskonale czarnego w IF PWr.

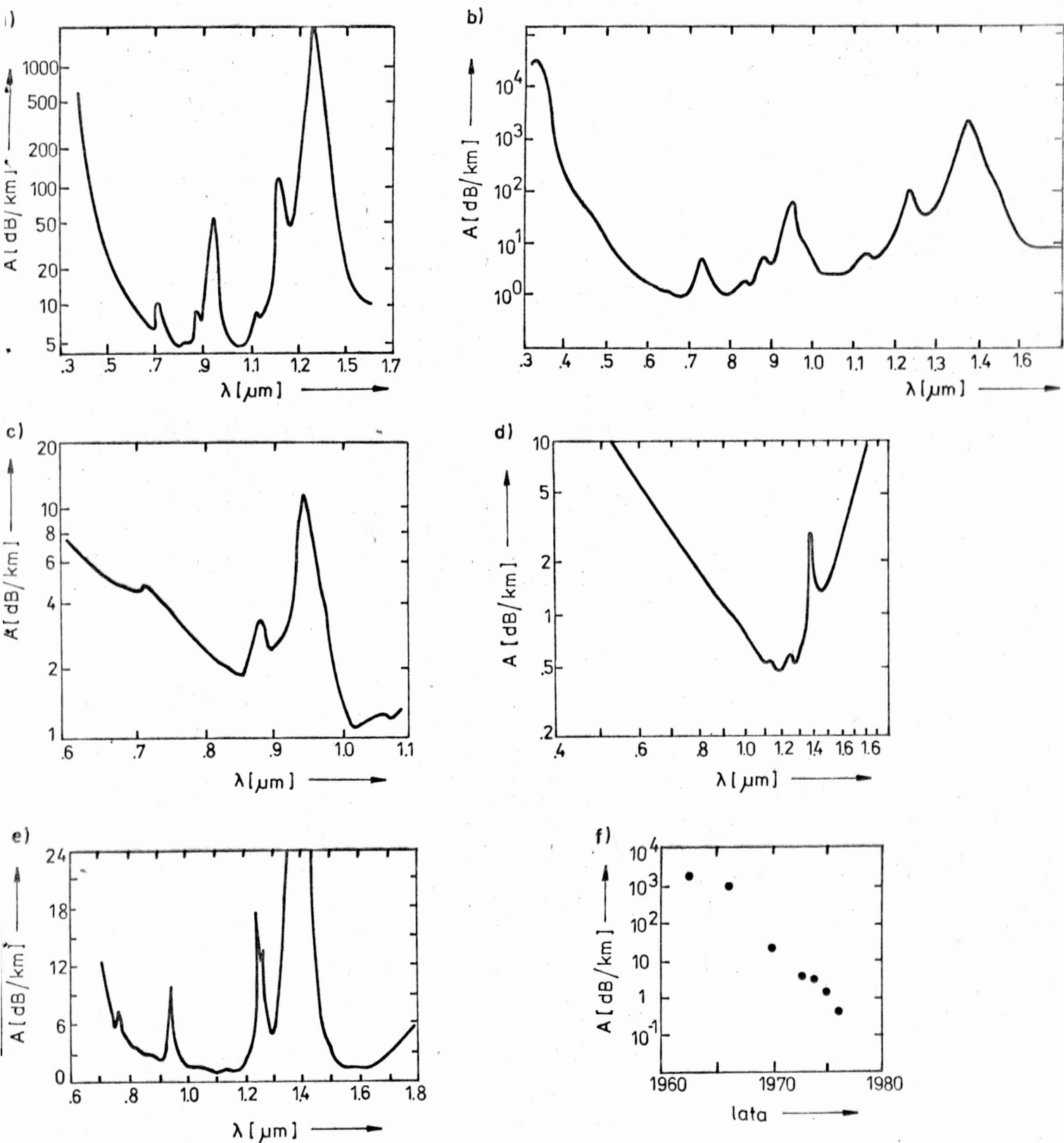
TABELA 18. Niektóre parametry elektryczne otrzymanych fotodiod.

| DETEKTOR    | 300 K        |                                        |                    | 77 K         |                                        |                    |
|-------------|--------------|----------------------------------------|--------------------|--------------|----------------------------------------|--------------------|
|             | $U_{BR}$ [V] | $R_O$ [ $\Omega$ ]<br>( $U_{BIAS}=0$ ) | $R_S$ [ $\Omega$ ] | $U_{BR}$ [V] | $R_O$ [ $\Omega$ ]<br>( $U_{BIAS}=0$ ) | $R_S$ [ $\Omega$ ] |
| PV 30512/6A | 11           | 2.5 M                                  | 4                  | 10.7         | 12.5 M                                 | 13                 |
| PV 30512/6B |              | 1.1 M                                  |                    |              |                                        |                    |
| PV 30512/6E | 8.5          | 7.7 M                                  | 12                 |              |                                        |                    |
| PV 30512/6F | 9            | 8.0 M                                  | 16                 |              |                                        |                    |
| PV 30512/7A | 8.5          | 340 k                                  |                    | 7.7          | 1.0 M                                  |                    |
| PV 30512/7C | 8            | 1.2 M                                  | 14                 | 8.5          | 2.0 M                                  | 20                 |
| PV 30512/7E | 8.5          | 7.2 M                                  | 8                  |              |                                        |                    |
| PV 30525/OA | 9            | 50 k                                   | 10                 | 8.5          | 56 k                                   |                    |
| PV 30525/OB | 11.5         |                                        |                    |              |                                        |                    |
| PV 30525/OC | 13           |                                        | 80                 |              |                                        |                    |
| PV 30609/OA | 7            | 4.4 M                                  | 40                 | 7.3          | 5.9 M                                  | 100                |
| PV 30609/OG | 7.5          | 7.8 M                                  | 60                 | 7.5          | 8.5 M                                  | 120                |
| PV 10609/5H | 6.7          | 290 k                                  | 20                 | 6.7          | 850 k                                  | 25                 |

## 8. R Y S U N K I

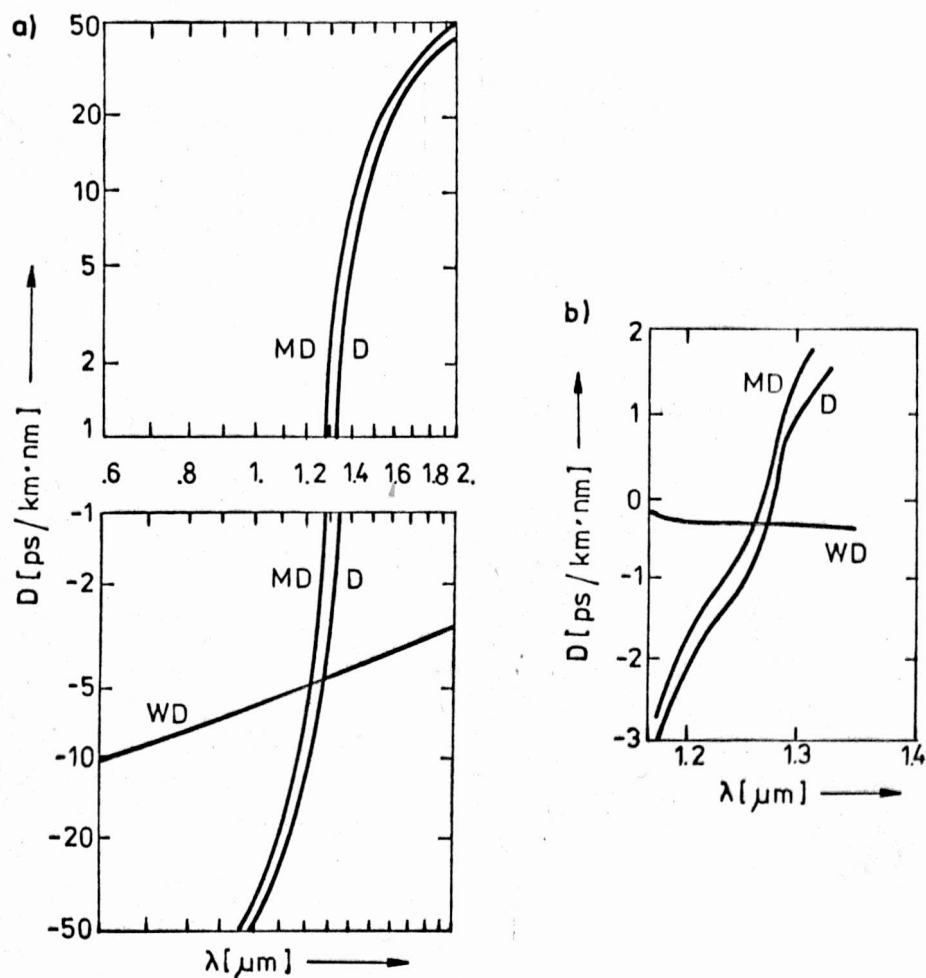


Rys.1. Liczba dużych firm optoelektronicznych w USA w latach 1978-82 w rozbięciu na cztery podstawowe działy asortymentowe <sup>1</sup> (O - elementy optyczne, EO - elementy elektro-optyczne, L - lasery; FO - optyka światłowodowa).

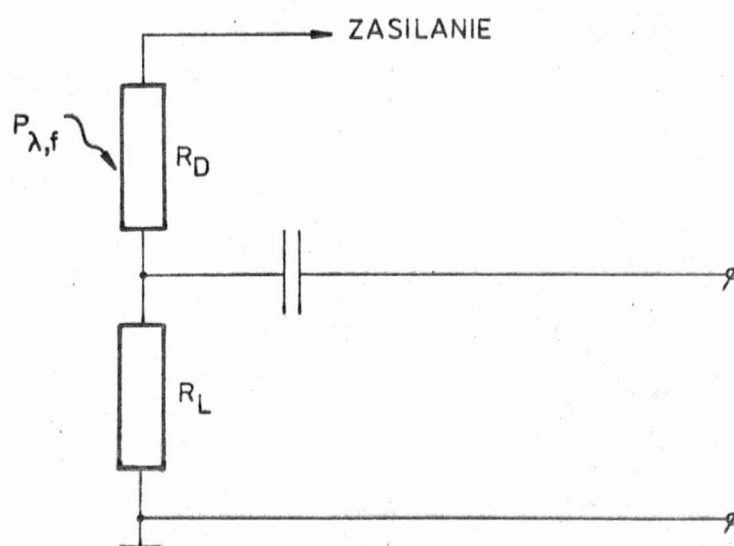


Rys.2. Tłumienność całkowita niskostratnych włókien światłowodowych w funkcji długości fali : a/<sup>6</sup> , b/<sup>7</sup> , c/<sup>8</sup> , d/<sup>9</sup> , e/<sup>10</sup> , f/ historyczny trend w uzyskaniu najniższych tłumienności w światłowodach włóknistych w zakresie bliskiej podczerwieni <sup>204</sup> .

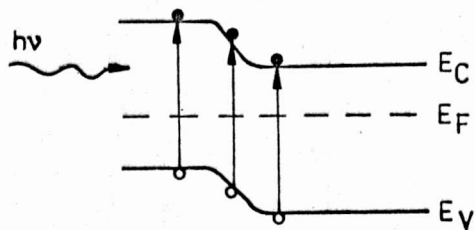




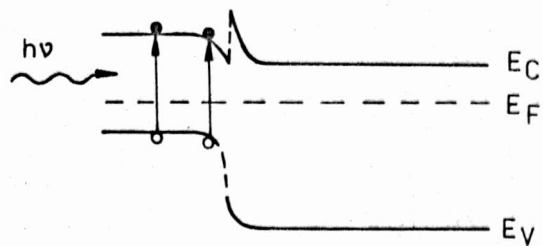
Rys.3. Dyspersja całkowita,  $D$  włókien światłowodowych na bazie kwarcu (= dyspersja modowa światłowodów, WD + dyspersja materiałowa, MD) w funkcji długości fali :  $a/^{13}$  ,  $b/^{12}$  .



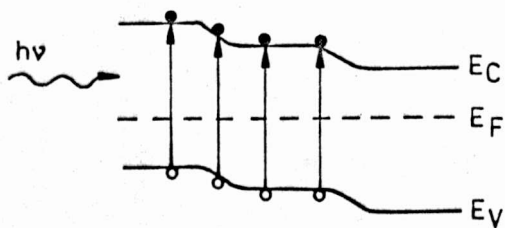
Rys.4. Schemat aplikacyjny detektora fotoprzewodzącego.



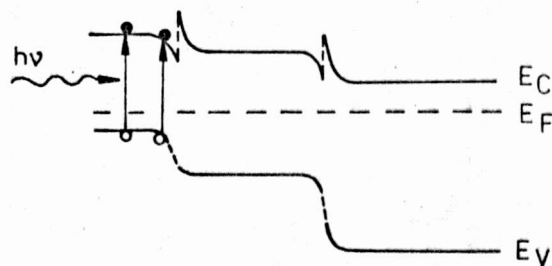
homozłqczne p-n



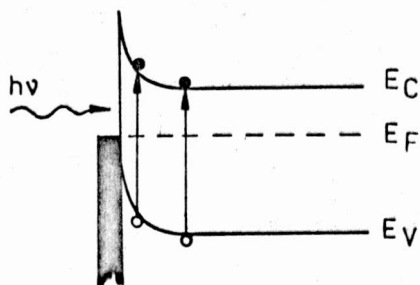
heterozłqczne p-n



homozłqczne p-i-n

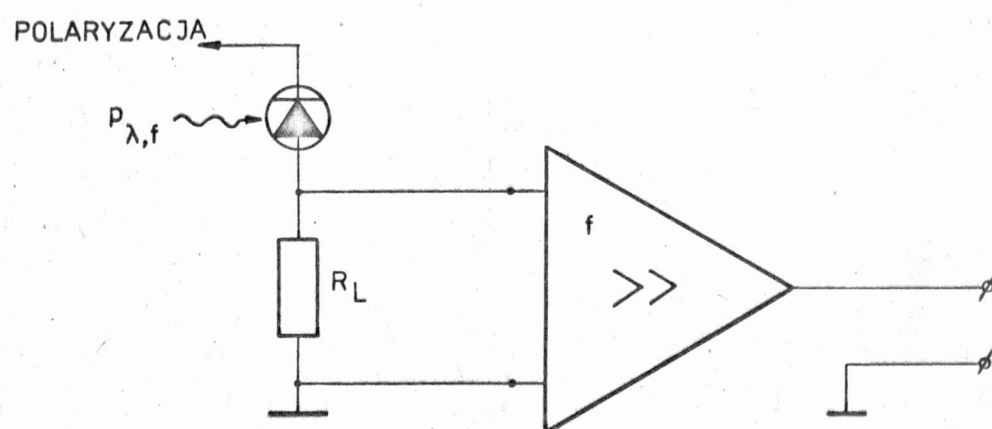


heterozłqczne p-i-n

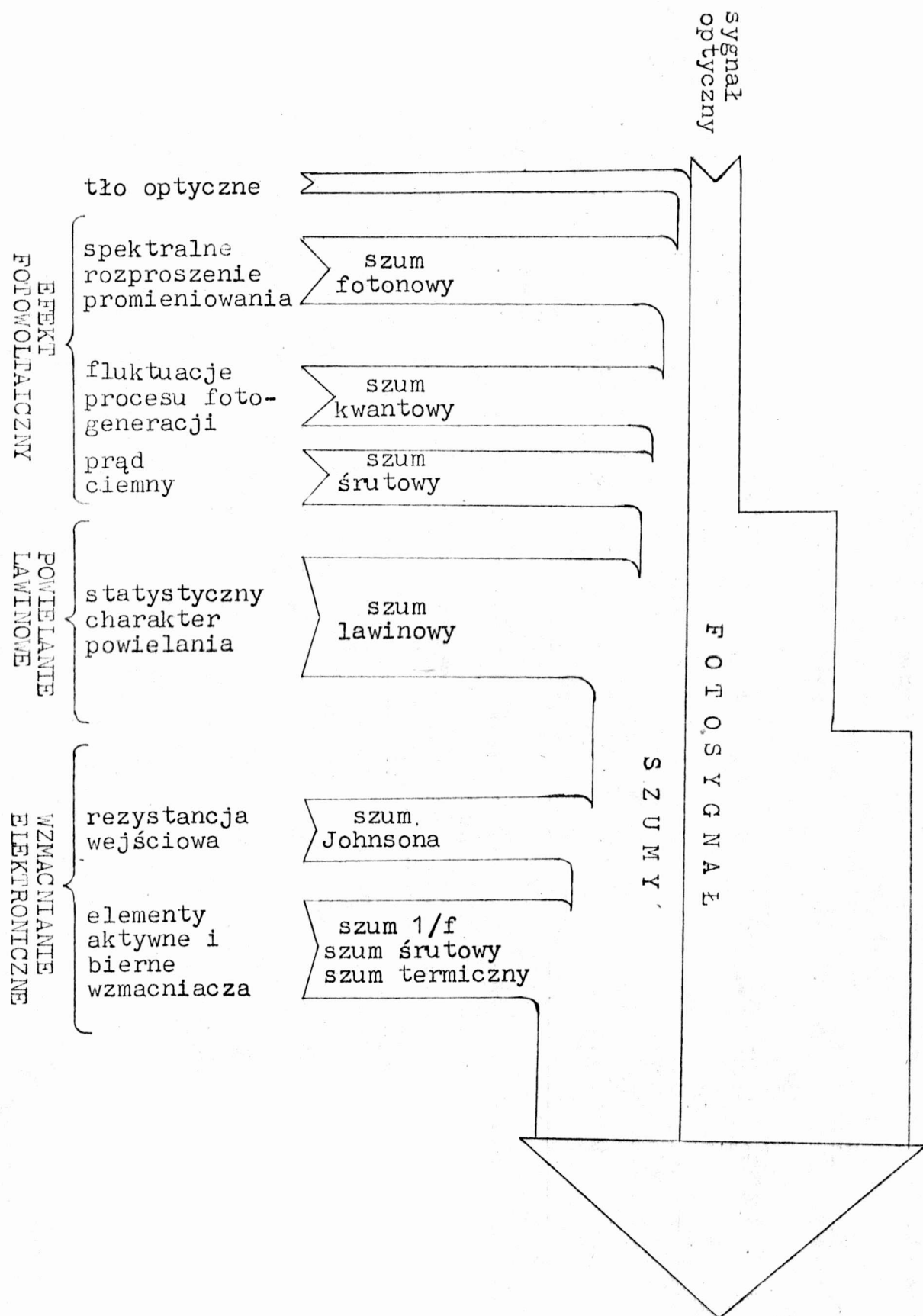


złqczne Schottky'ego

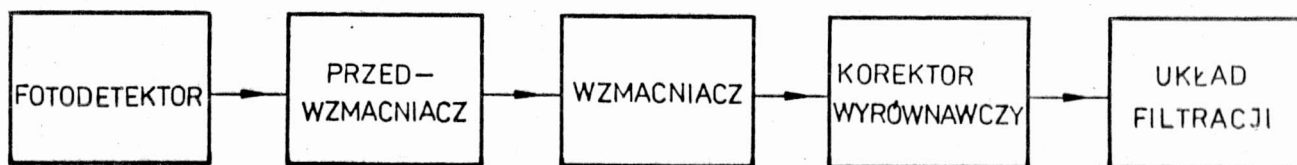
Rys.5. Diagramy pasmowe różnych rodzajów złączy z zaznaczonymi schematycznie miejscami fotogeneracji.



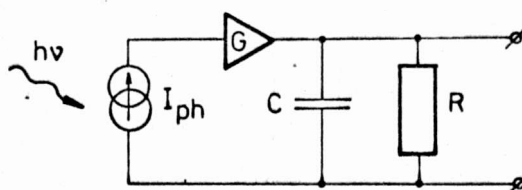
Rys.6. Schemat aplikacyjny detektora fotowoltaicznego.



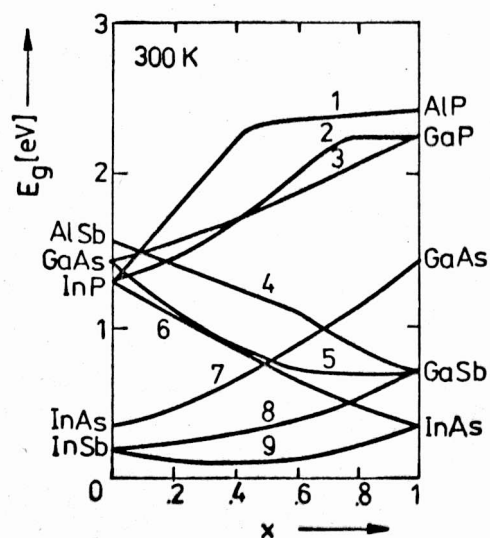
Rys.7. Źródła szumów w torze odbiornika sygnału optycznego (wzmacniacz współpracujący z lawinowym detektorem fotowoltaicznym).



Rys.8a. Schemat blokowy odbiornika sygnału optycznego w zastosowaniach telekomunikacji optycznej <sup>17</sup>.

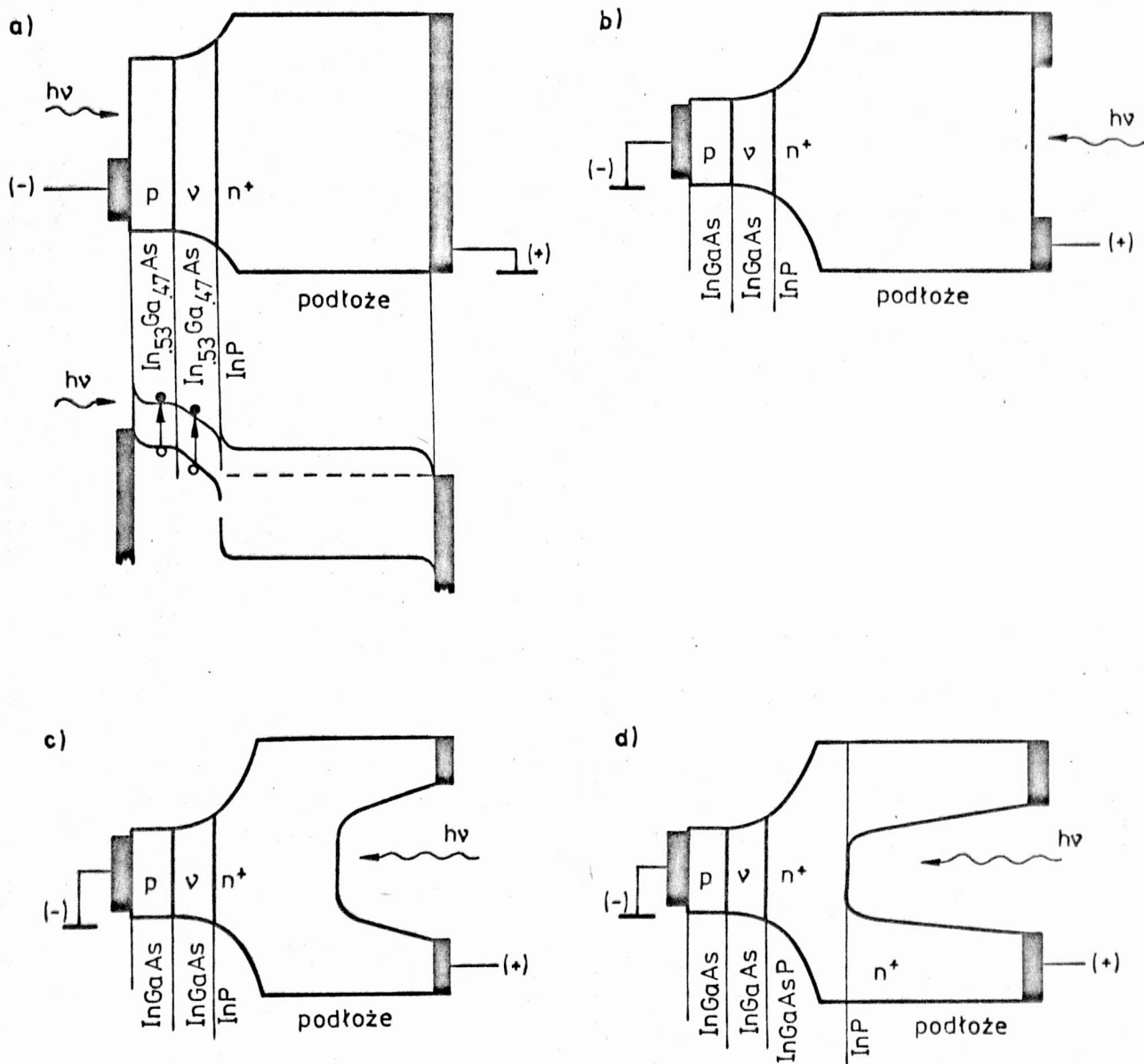


Rys.8b. Małosygnałowy obwód równoważny fotonowego detektora podczerwieni <sup>21</sup>,  $h$  - promieniowanie,  $I_{ph}$  - fotoprąd,  $G$  - wzmacnienie,  $C$  - pojemność detektora o stałych rozłożonych,  $R$  - rezystancja detektora o stałych rozłożonych.



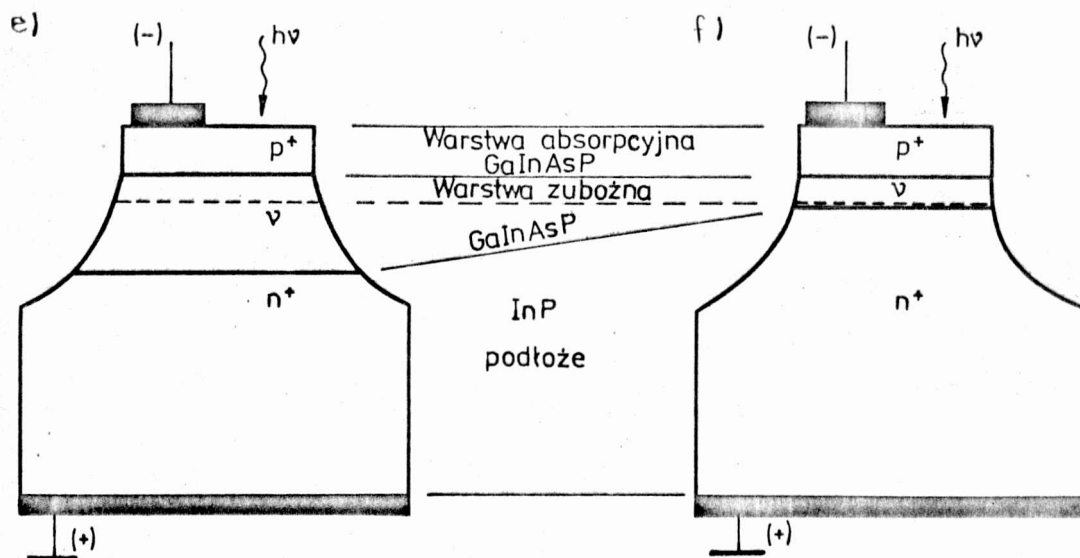
Rys.9. Przerwa energetyczna niektórych kryształów mieszanych III-V w 300 K w funkcji składu molowego 53,67,166,205-207 :

- |                    |                     |                     |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1/ $Al_xIn_{1-x}P$ | 4/ $Ga_xAl_{1-x}Sb$ | 7/ $Ga_xIn_{1-x}As$ |
| 2/ $Ga_xIn_{1-x}P$ | 5/ $GaAs_{1-x}Sb_x$ | 8/ $Ga_xIn_{1-x}Sb$ |
| 3/ $GaAs_{1-x}P_x$ | 6/ $InP_{1-x}As_x$  | 9/ $InSb_{1-x}As_x$ |



Rys.10a-d. Struktura diody p-v-n w konfiguracji mesa;  
a/ struktura diody oświetlanej od strony epiwarstwy <sup>43</sup> oraz jej diagram pasmowy z zaznaczonymi symbolicznie miejscami fotogeneracji (polaryzacja wsteczna); b/ struktura tej samej diody oświetlanej od strony podłoża; c/ struktura tej diody oświetlanej od strony pocienionego podłoża; d/ struktura diody z dodatkową warstwą buforową o szerokiej przerwie zatrzymująca trawienie (oświetlanie od strony podłoża).

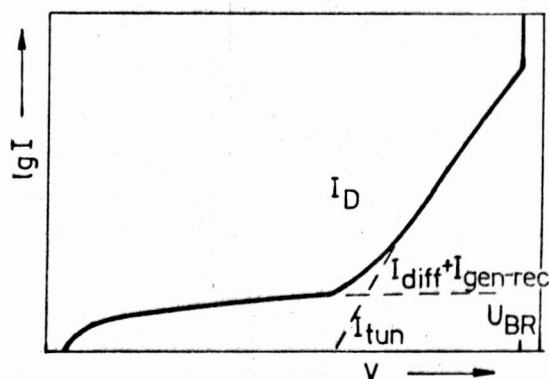




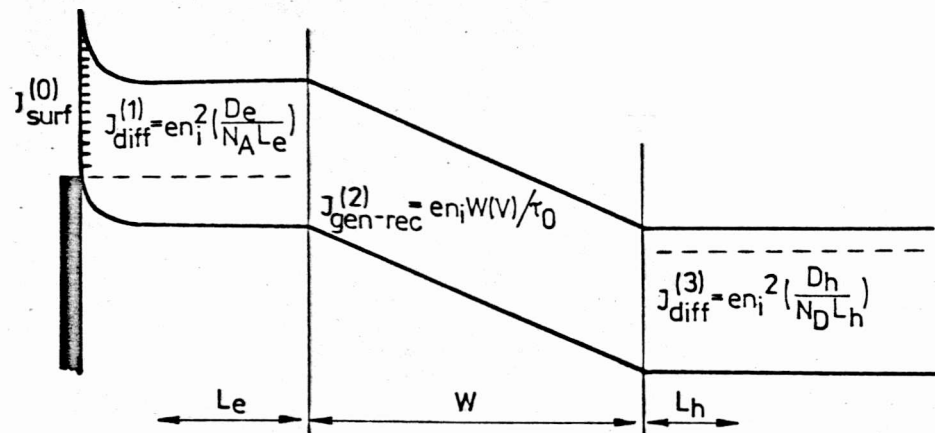
Rys.10ef. Dioda typu  $p^+-\nu-n^+$  w układzie mesa spolaryzowana zaporowo:

e/ w konfiguracji grubowarstwowej

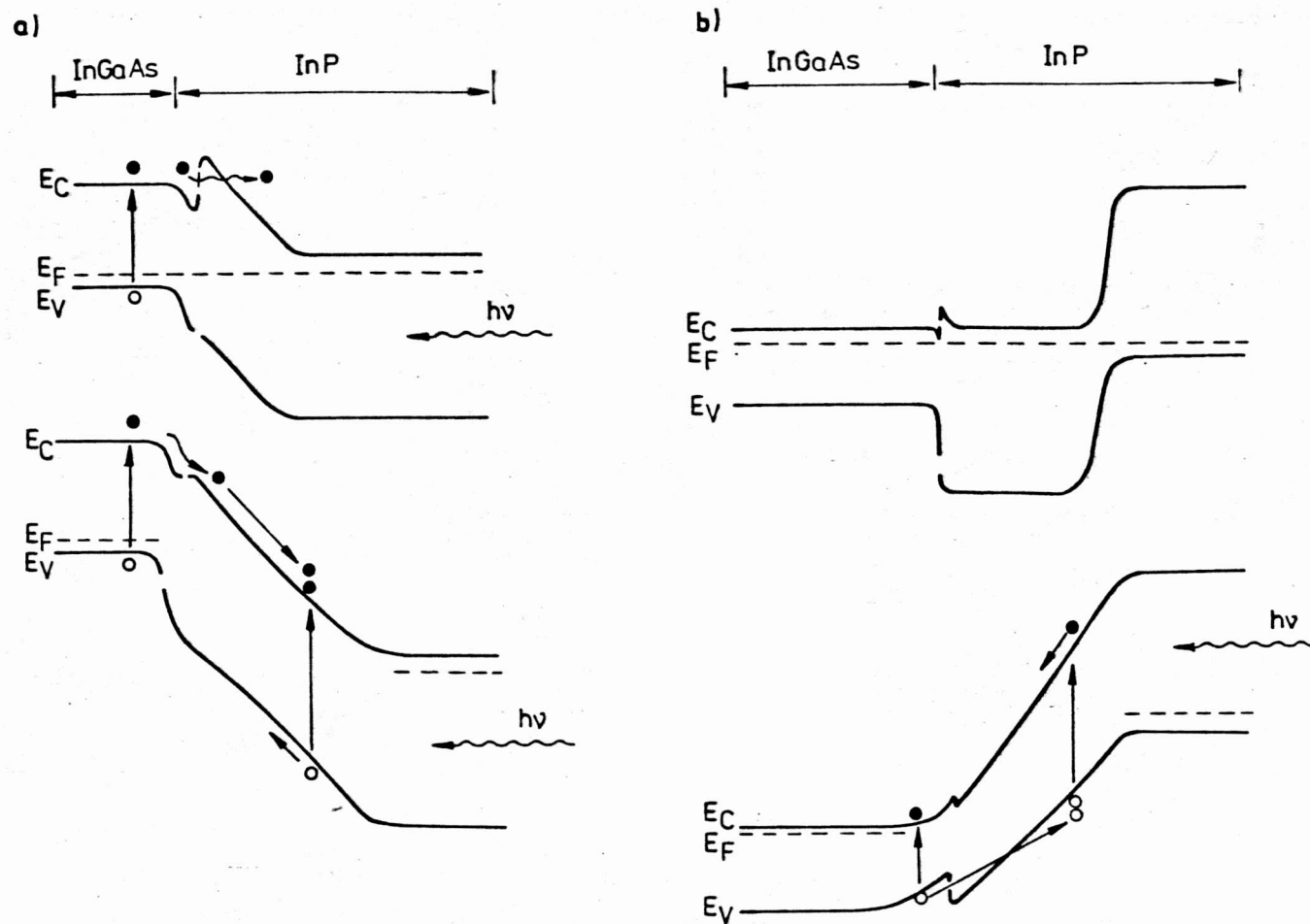
f/ w konfiguracji "punch-through".



Rys.11. Teoretyczna charakterystyka I-V diody spolaryzowanej w kierunku zaporowym <sup>114</sup> ( $U_{BR}$  - napięcie przebicia lawinowego,  $I_{diff}$  - prąd dyfuzyjny,  $I_{gen-rec}$  - prąd generacji-rekombinacji,  $I_D$  - prąd ciemny diody,  $I_{tun}$  - prąd tunelowy).



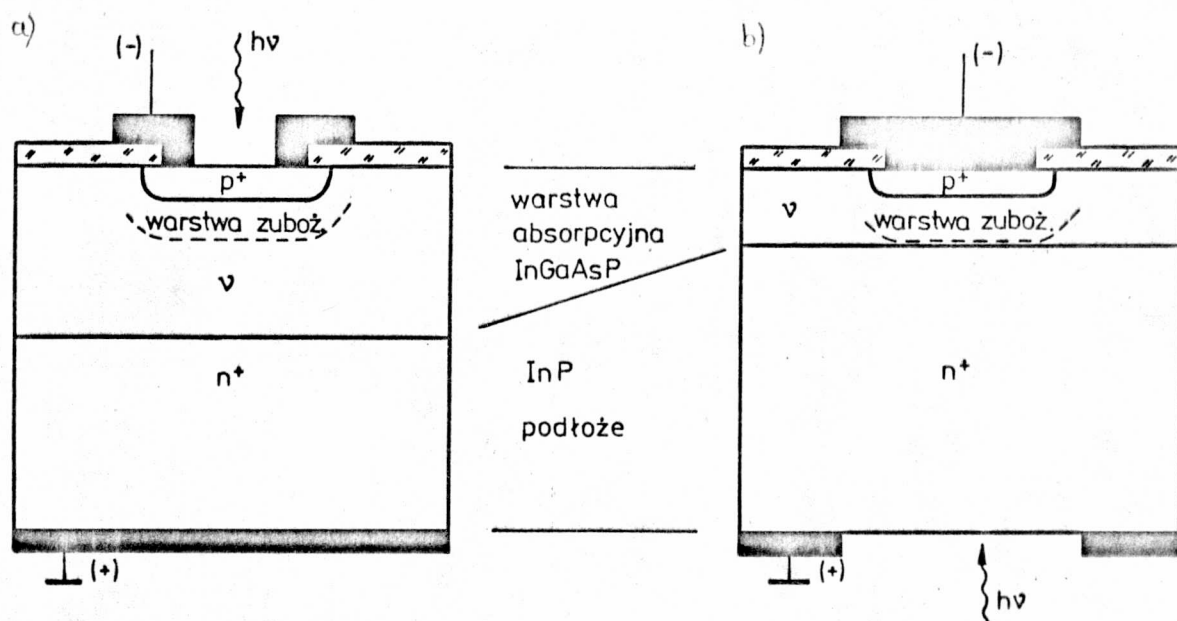
Rys.12. Źródła prądu ciemnego w nieoświetlonej diodzie z homozłączem spolaryzowanym w kierunku zaporowym <sup>39,208</sup> ( $J_{\text{surf}}^{(0)}$  - gęstość prądu ciemnego związanego ze stanami powierzchniowymi,  $J_{\text{diff}}^{(1)(3)}$  - gęstość prądu dyfuzyjnego,  $J_{\text{gen-rec}}^{(2)}$  - gęstość prądu generacji-rekombinacji,  $n_i$  - koncentracja samoistna,  $D_{e,h}$  - stałe dyfuzji nośników mniejszościowych,  $L_{e,h}$  - średnia droga dyfuzji nośników mniejszościowych,  $N_{A,D}$  - koncentracja akceptorów, donorów,  $W$  - szerokość warstwy zubożonej,  $\tau_0$  - efektywny czas rozpraszania,  $V$  - przyłożone napięcie wsteczne).



Rys.13. Diagramy pasmowe diod niespolaryzowanych (górne) i spolaryzowanych zaporowo (dolne) z oddzielnymi obszarami absorpcji i powielania lawinowego:

a) p-InGaAs/p-InP/n-InP 46

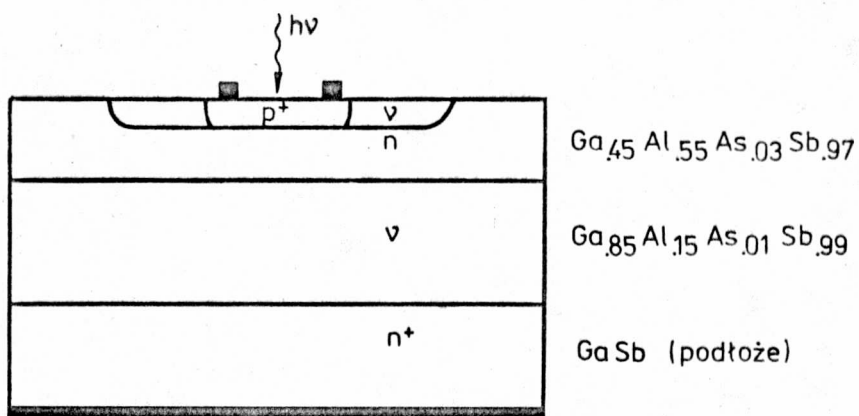
b) n-InGaAs/n-InP/p-InP 41



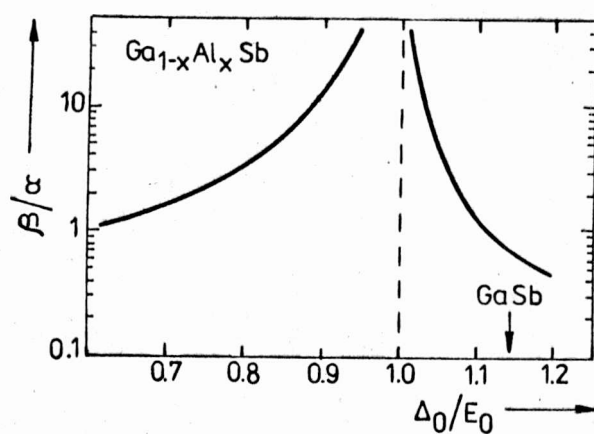
Rys.14. Planarna konfiguracja diody  $p^+-n^+$  spolaryzowanej zaporowo<sup>114</sup>

a/ dioda grubowarstwowa oświetlona od strony epiwarstwy

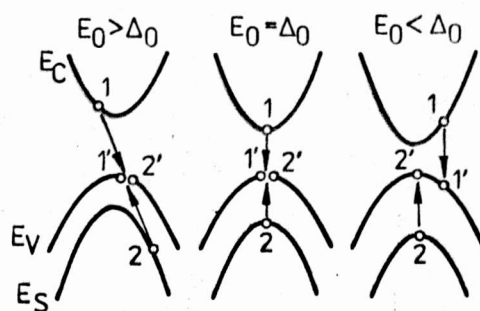
b/ dioda "punch-through" oświetlona od strony podłoża.



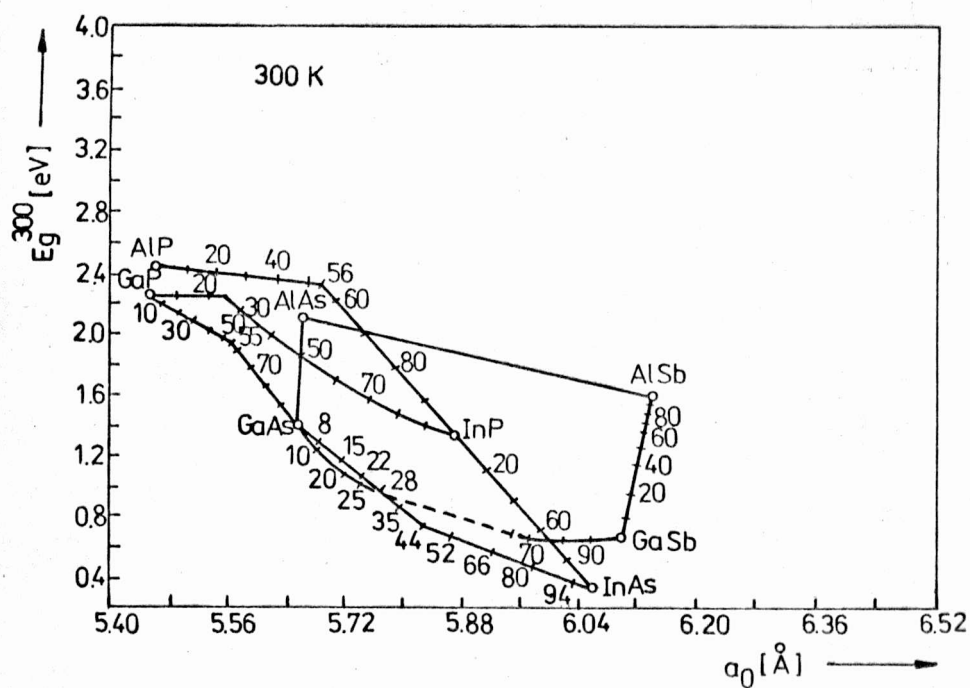
Rys.15. Planarna dioda  $p^+-n-n^+$  z wytworzonym, pierścieniem ochronnym<sup>50</sup>.



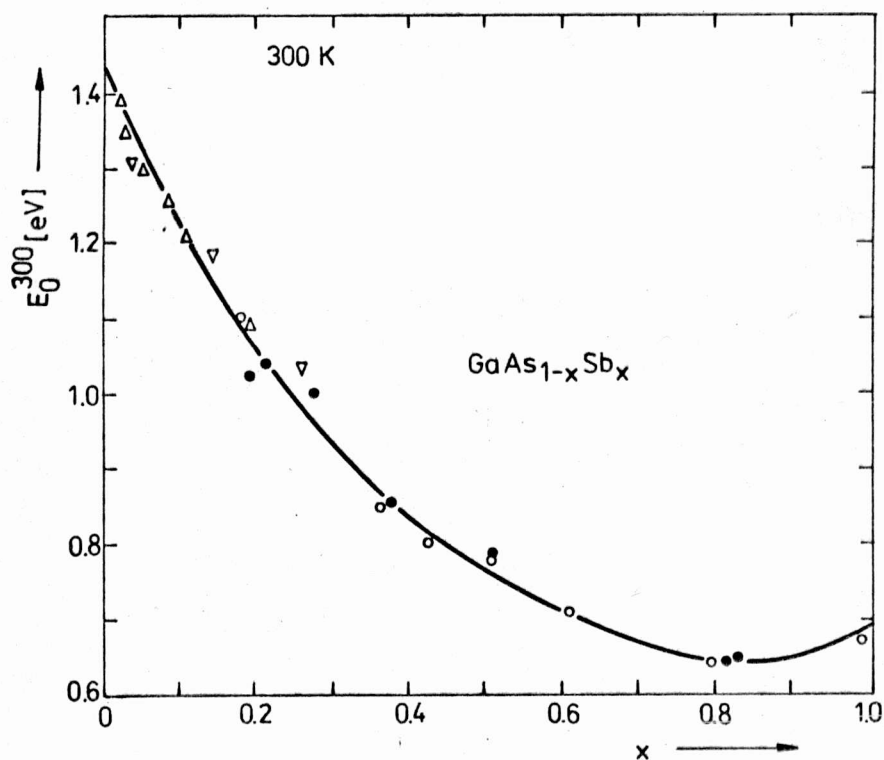
Rys.16. Zależność stosunku współczynników jonizacji zderzeniowej dziur i elektronów od stosunku rozszczepienia spin-orbita i przerwy energetycznej w punkcie  $\Gamma$  w kryształach mieszanym  $Ga_{1-x}Al_xSb$  <sup>51</sup>.



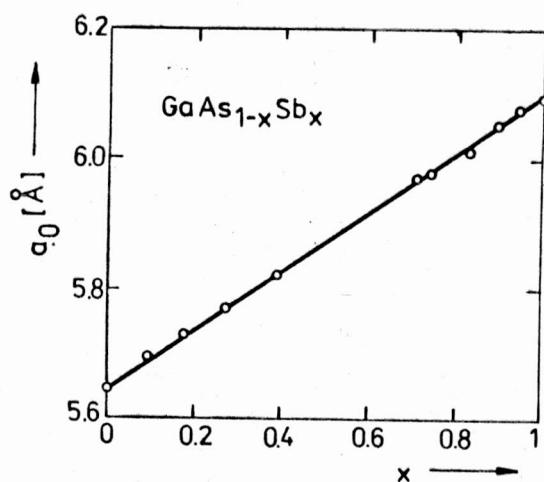
Rys.17. Proces jonizacji zderzeniowej inicjowanej przez dziury z odszczepionego pasma walencyjnego <sup>51</sup>.



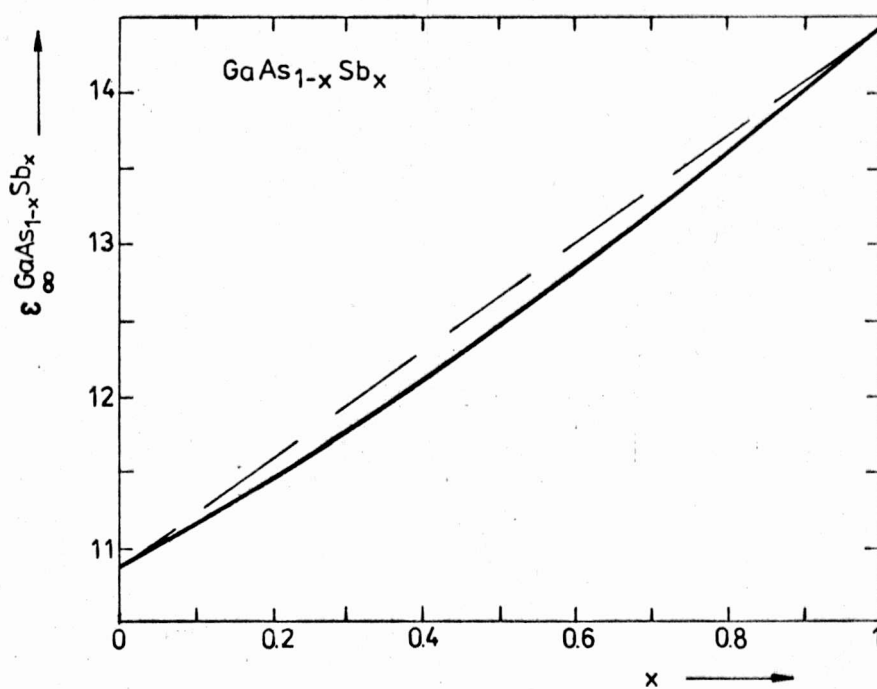
Rys.18. Zależność przerwy energetycznej i stałej sieci od składu dla niektórych kryształów mieszanych III-V 166 .



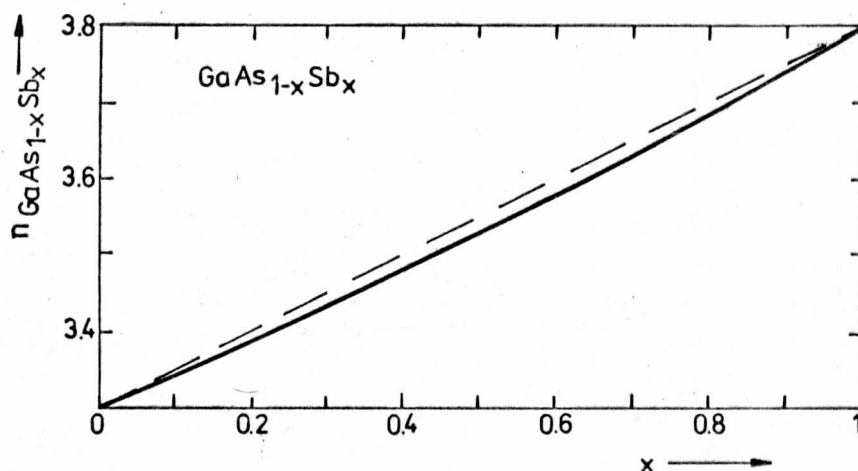
Rys.19. Zależność przerwy energetycznej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w temperaturze pokojowej,  $E_0^{300}$  od składu,  $x$ . Linia ciągła - równanie (11), punkty doświadczalne:  $\Delta$  53,  $\nabla$  67,  $\bullet$  54,  $\circ$  58.



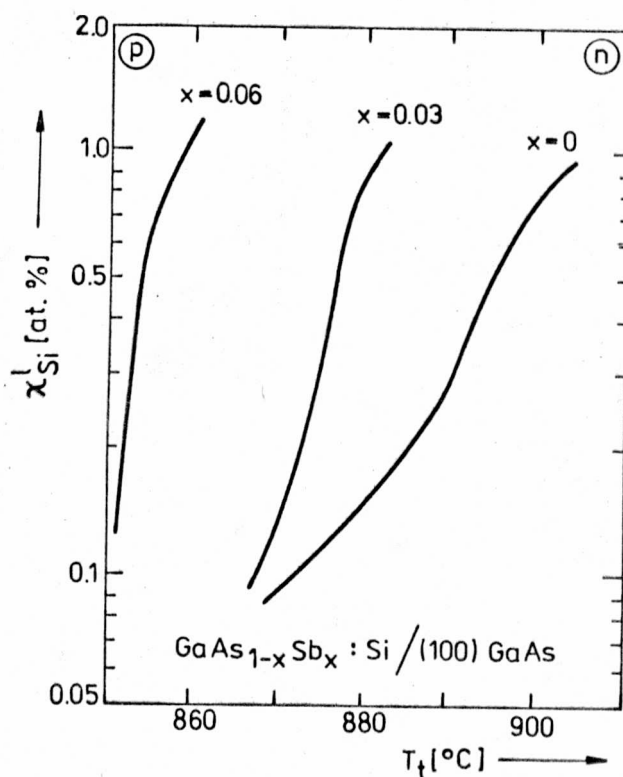
Rys.20. Empiryczna zależność stałej sieci,  $a_0$  od ułamka molowego GaSb w kryształle mieszanym  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ <sup>54</sup>, linia - dopasowanie, kółka - eksperyment.



Rys.21. Zależność optycznej względnej stałej dielektrycznej  $\epsilon_{\infty}^{\text{GaAsSb}}$  antymono-arsenku galu od składu, ilustrująca równanie (13).

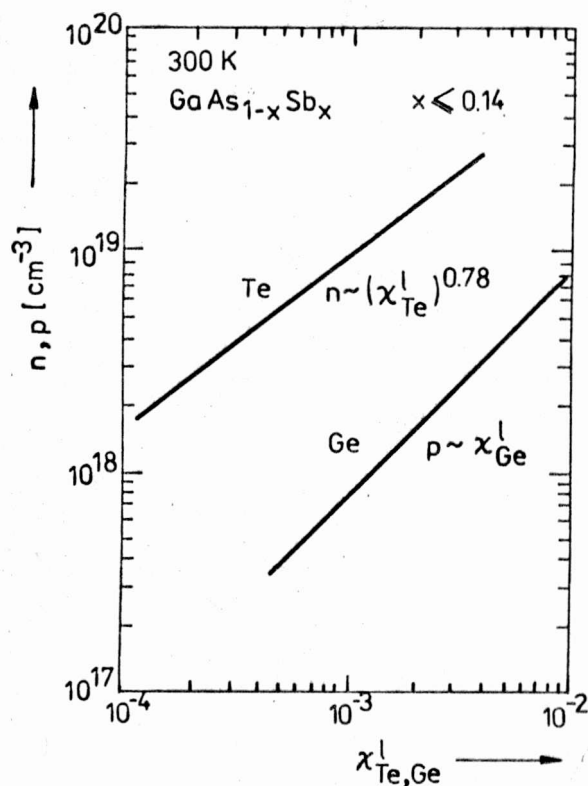


Rys.22. Zależność współczynnika załamania,  $n_{\text{GaAsSb}}$  antymono-arsenku galu od składu, ilustrująca równanie 14.

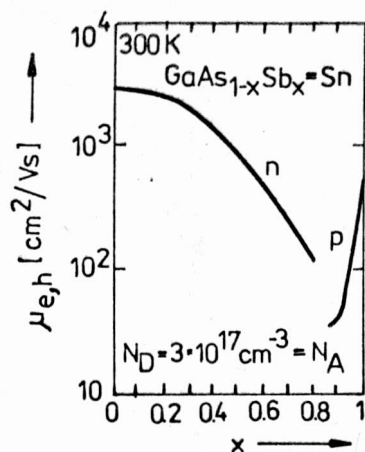


Rys.23. Temperatury zmiany typu przewodnictwa z "n" na "p",  $T_t$  podczas wzrostu epitaksjalnego z fazy ciekłej kryształu mieszanego  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w zależności od ułamka atomowego krzemu w fazie ciekłej,  $\chi_{\text{Si}}^l$  dla trzech ułamków molowych antymonku galu w kryształach,  $x$  60.

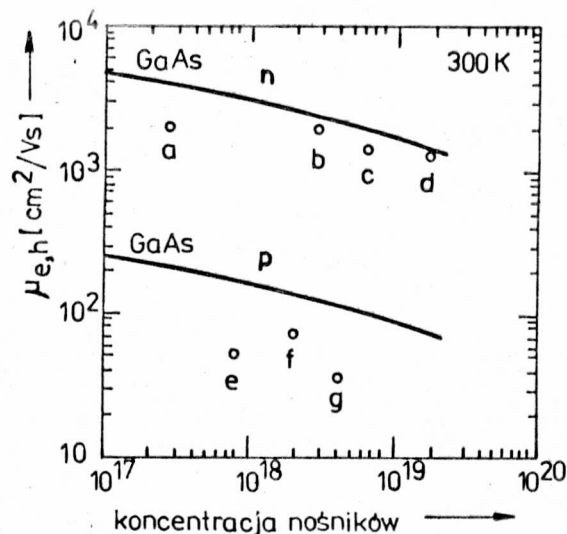




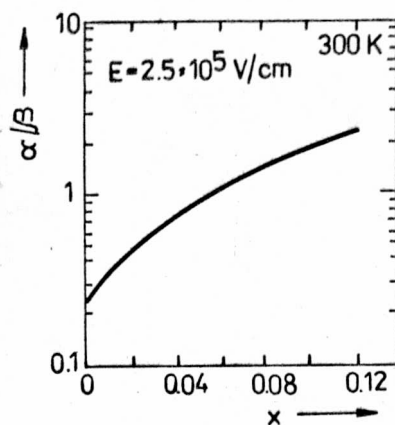
Rys.24. Zależność koncentracji nośników w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od ułamka atomowego domieszki,  $\chi^l_{\text{Te,Ge}}$  w fazie ciekłej dla epitaksyjnego wzrostu kryształów mieszanych z fazy ciekłej<sup>53</sup>.



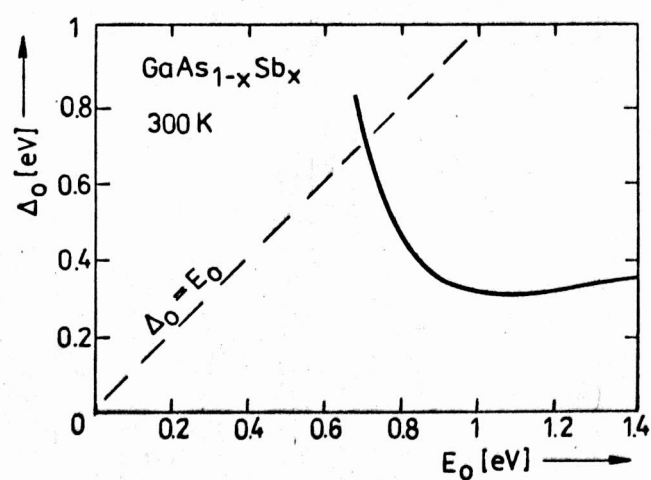
Rys.25. Zależność ruchliwości hallowskiej w kryształach mieszanych antymono-arsenku galu od składu molowego<sup>59</sup>.



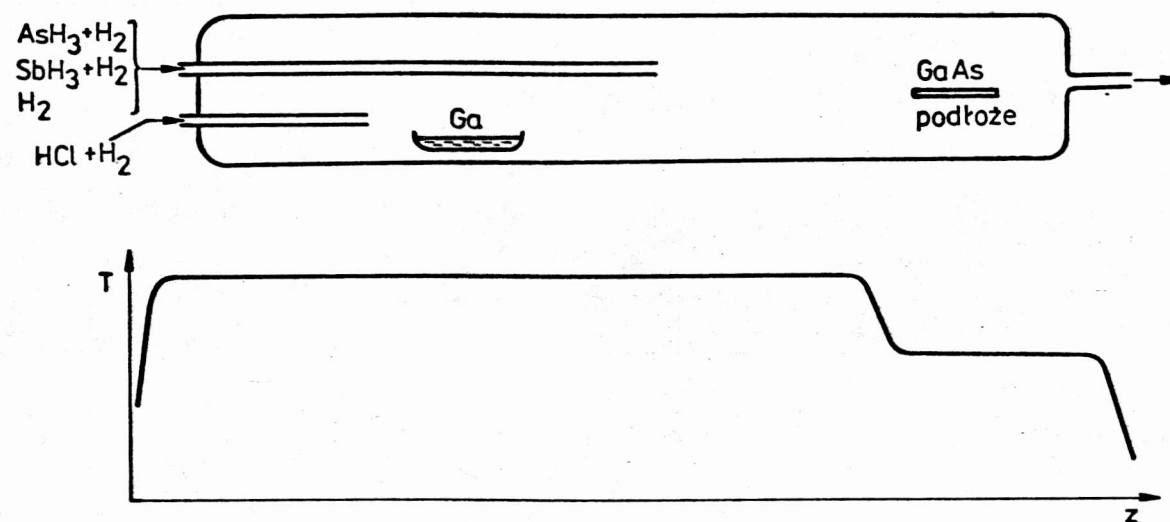
Rys.26. Zależność ruchliwości hallowskiej od koncentracji nośników dla struktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  : a/ monowarstwa  $n\text{-GaAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25} : \text{Sn}$  (MBE)<sup>59</sup>, b/c/d/ wielowarstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o skokowej zmianie składu ( $x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.13$ ) typu n TLPE<sup>53</sup>, e/g/ monowarstwy  $\text{GaAs}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$  typu p (TLPE)<sup>53</sup>, f/ wielowarstwy  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  o skokowej zmianie składu ( $x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.13$ ) typu p (TLPE)<sup>53</sup>. Dla porównania rezultaty dla arsenku galu - linia ciągła<sup>216</sup>.



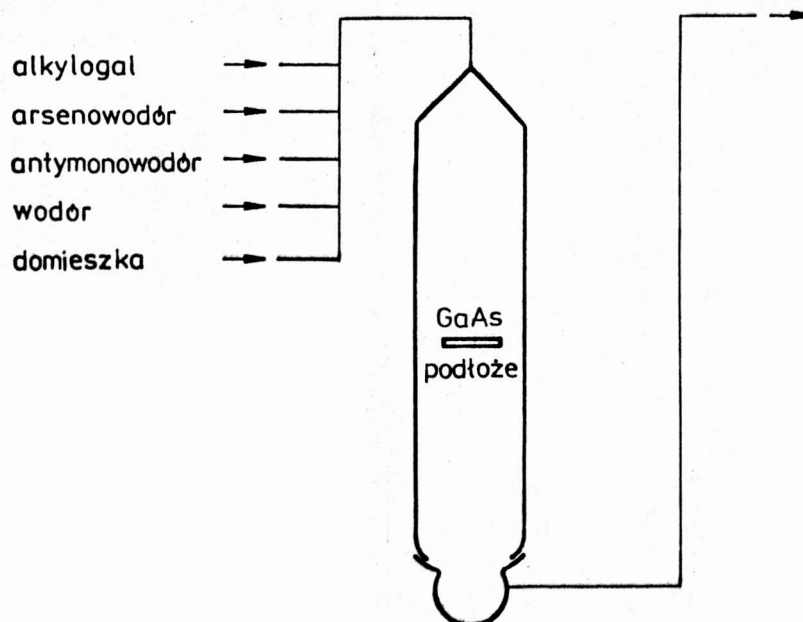
Rys.27. Stosunek współczynników jonizacji elektronów i dziur w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w funkcji składu molowego<sup>35</sup>.



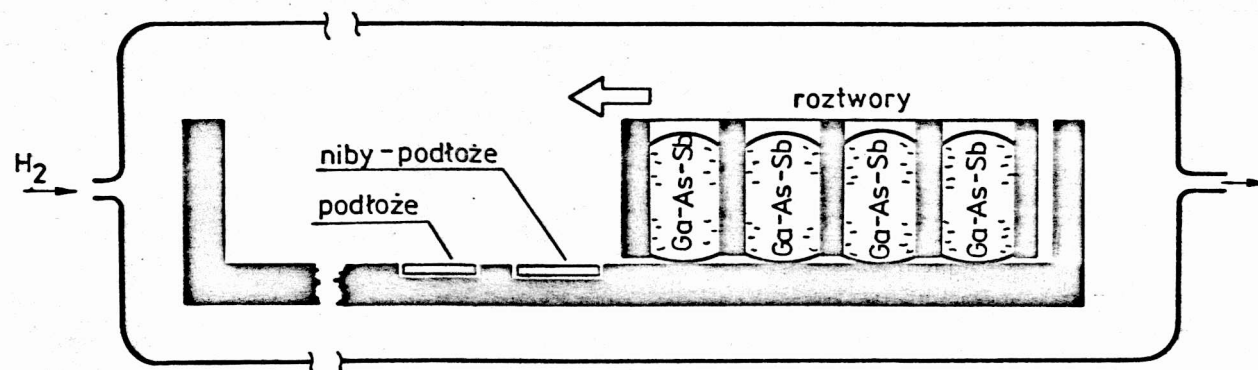
Rys.28. Zależność rozszczepienia spin-orbita,  $\Delta_0$  od wielkości przerwy energetycznej,  $E_0$  dla  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  <sup>209</sup>.



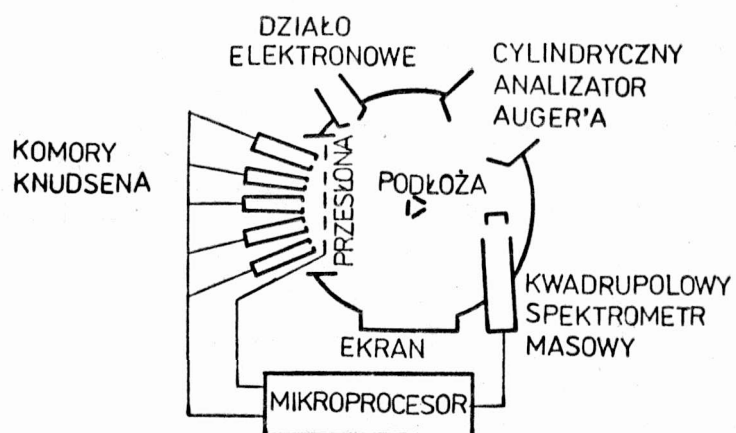
Rys.29. Schemat układu do epitaksjalnego wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z fazy gazowej <sup>64</sup>.



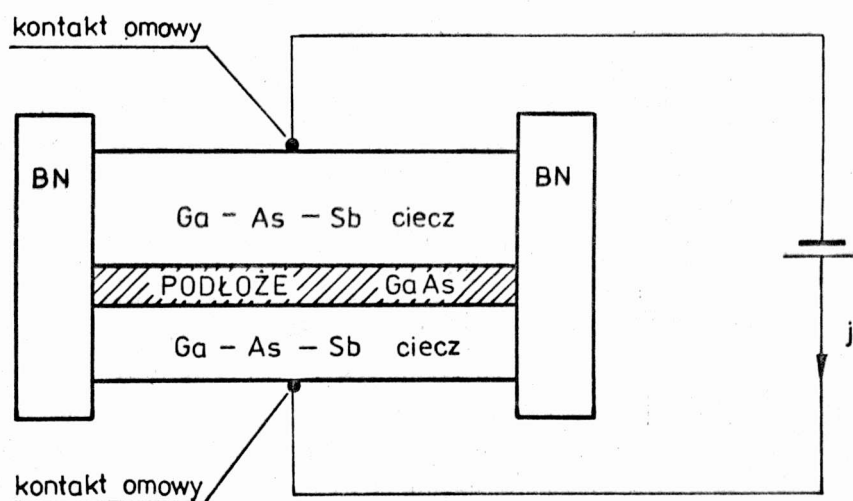
Rys.30. Układ do metaloorganicznej epitaksji antymono-arsenku galu z fazy gazowej <sup>65</sup> .



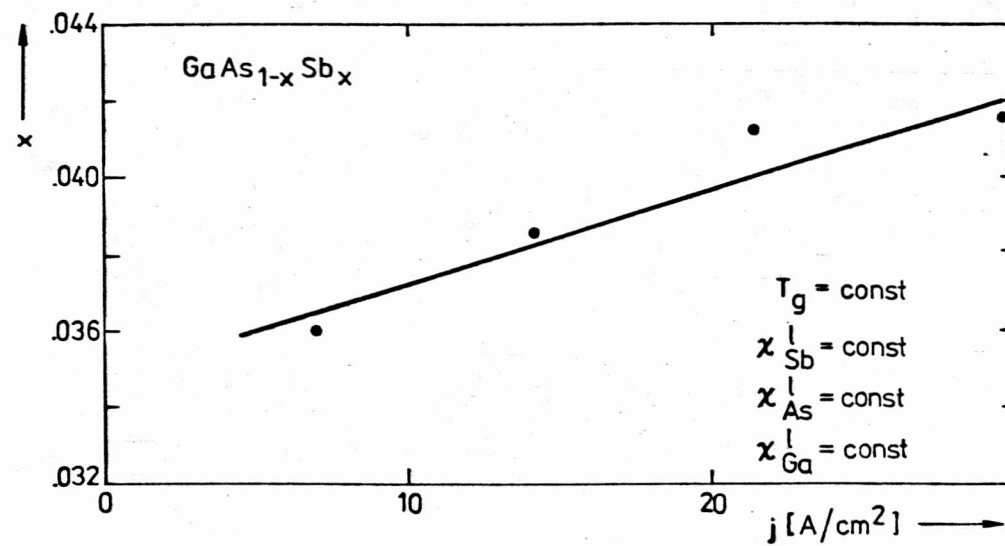
Rys.31. Układ do epitaksjalnego wzrostu wielowarstwowych struktur z antymono-arsenku galu z fazy ciekłej <sup>70</sup>.



Rys.32. Stanowisko do epitaksjalnego wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  z wiązki molekularnej<sup>80</sup>.

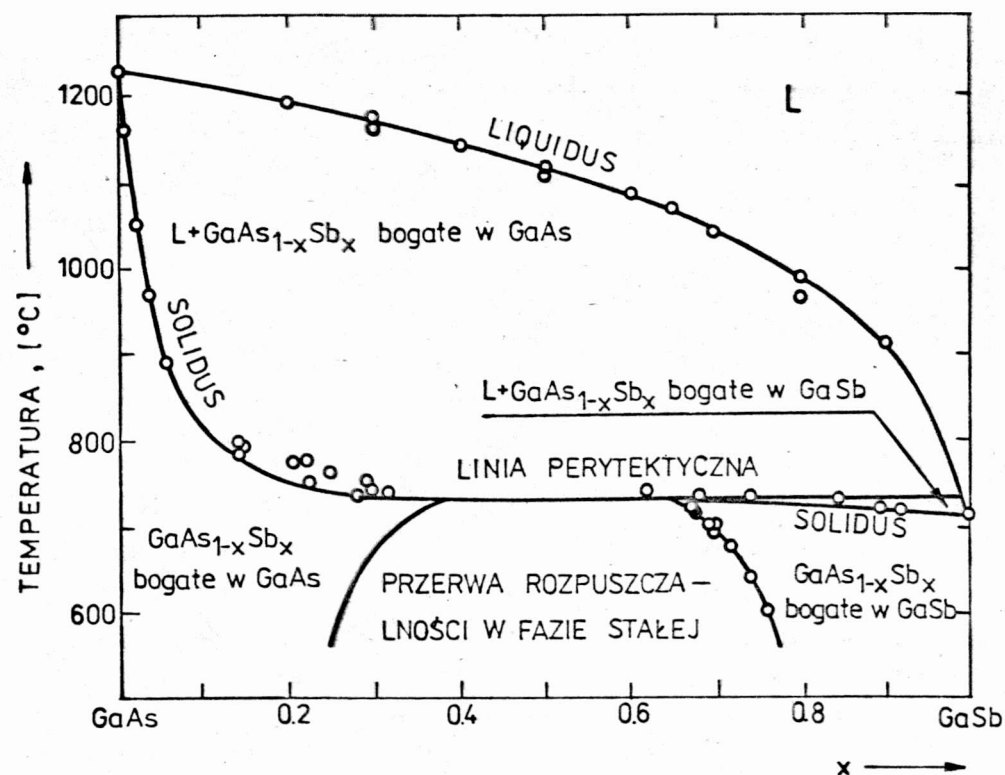


Rys.33. Schemat idei układu do wzrostu elektroepitaksjalnego<sup>210</sup>.



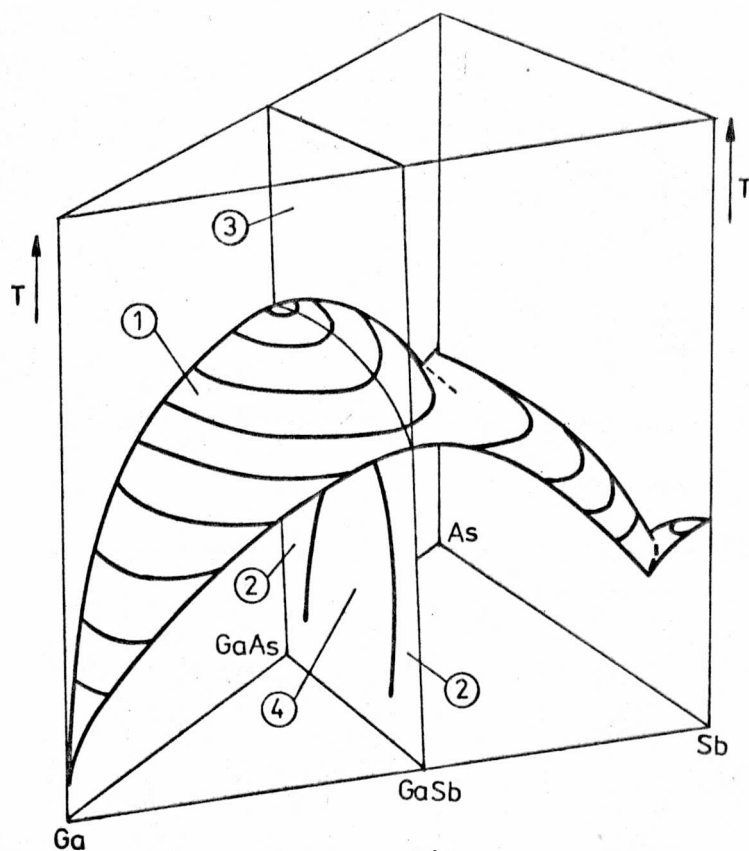
Rys.34. Zależność ułamka molowego antymonku galu,  $x$  w  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  od gęstości prądu elektrycznego indukującego wzrost elektroepitaksjalny <sup>81</sup>.



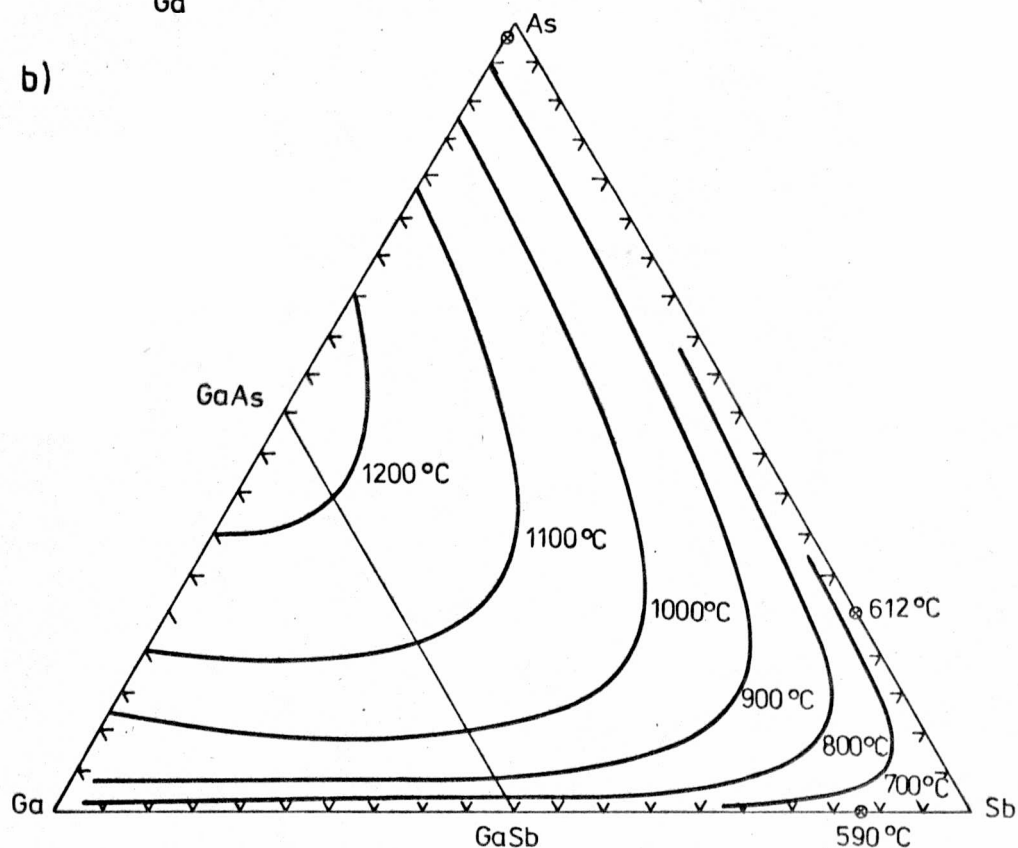


Rys.35. Pseudobinaryny wykres równowag fazowych układu Ga-As-Sb; linia ciągła dopasowanie do modelu roztworów prostych <sup>78</sup>, kółka - punkty eksperymentalne <sup>78,92-94</sup>.

a)

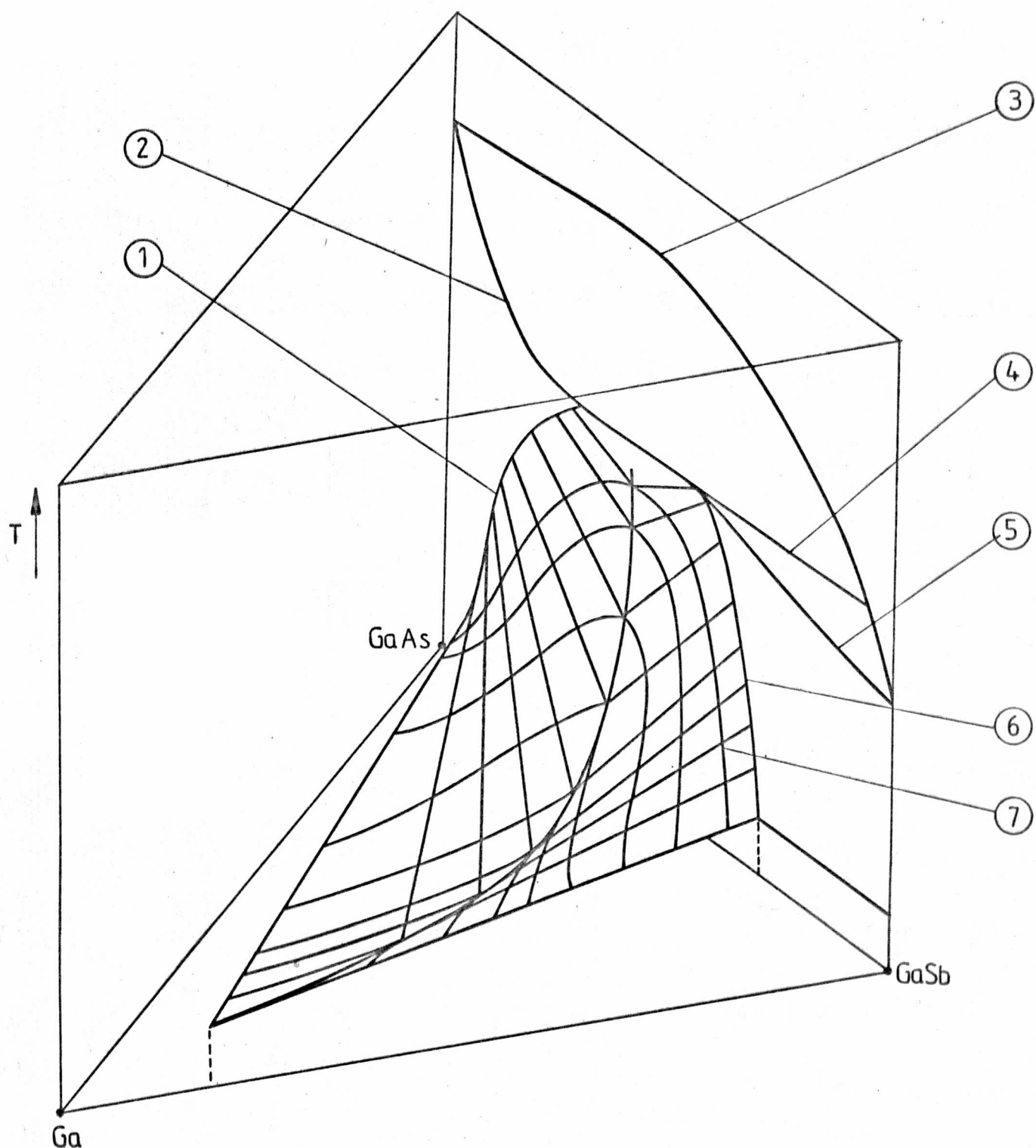


b)

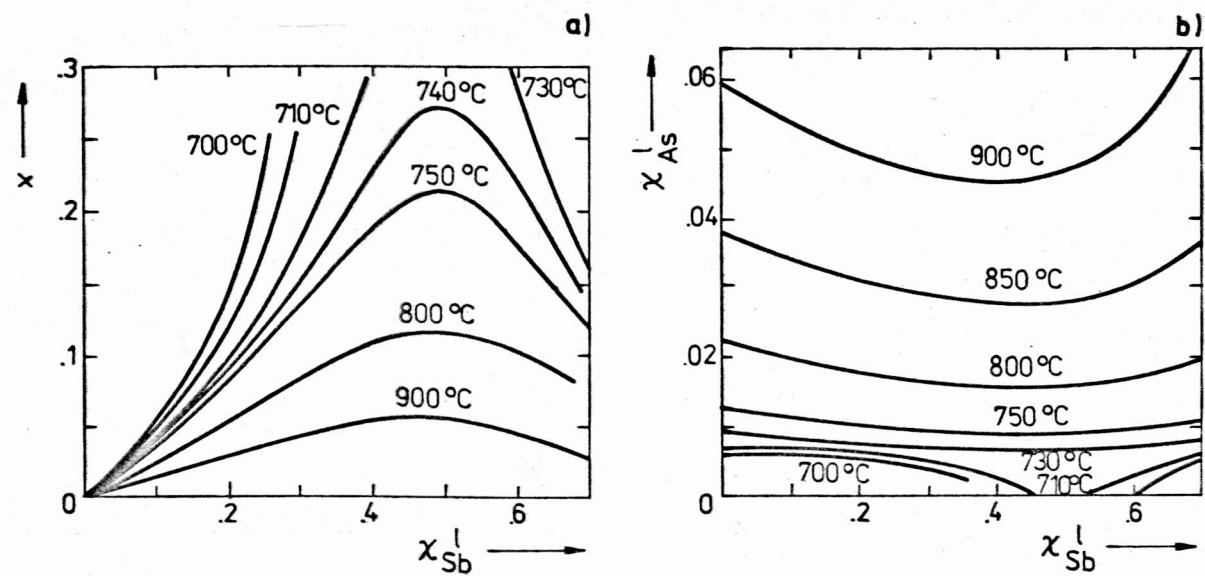


Rys.36. a) Przestrzenny wykres równowag fazowych układu Ga-As-Sb  
 ① powierzchnia liquidusu, ② powierzchnia solidusu, ③ pseudo-binarna część wykresu fazowego, ④ obszar przerwy rozpuszczalności w fazie stałej.

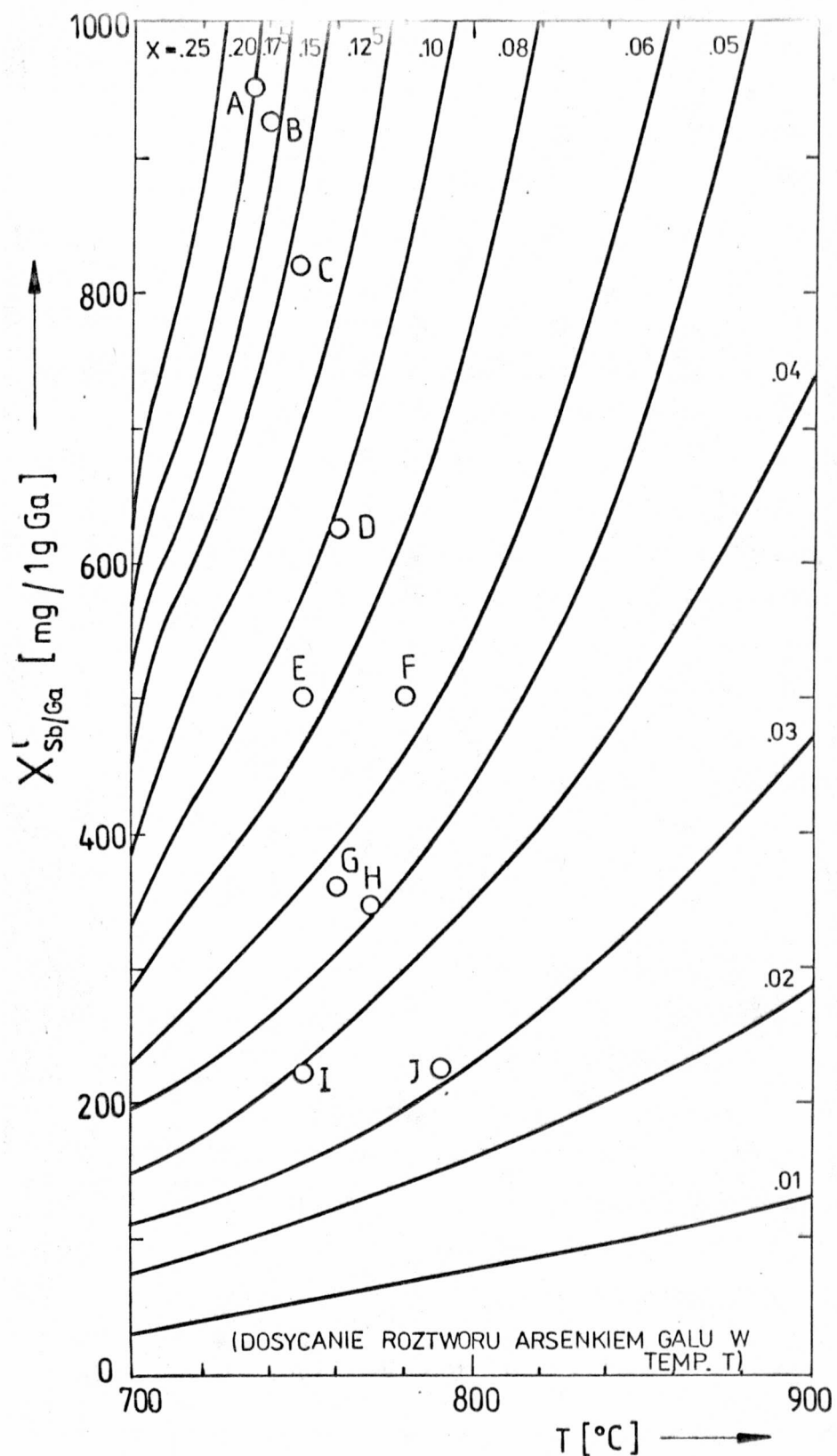
b) Izotermy liquidusu układu Ga-As-Sb wyliczone na podstawie modelu roztworów prostych <sup>78</sup>.



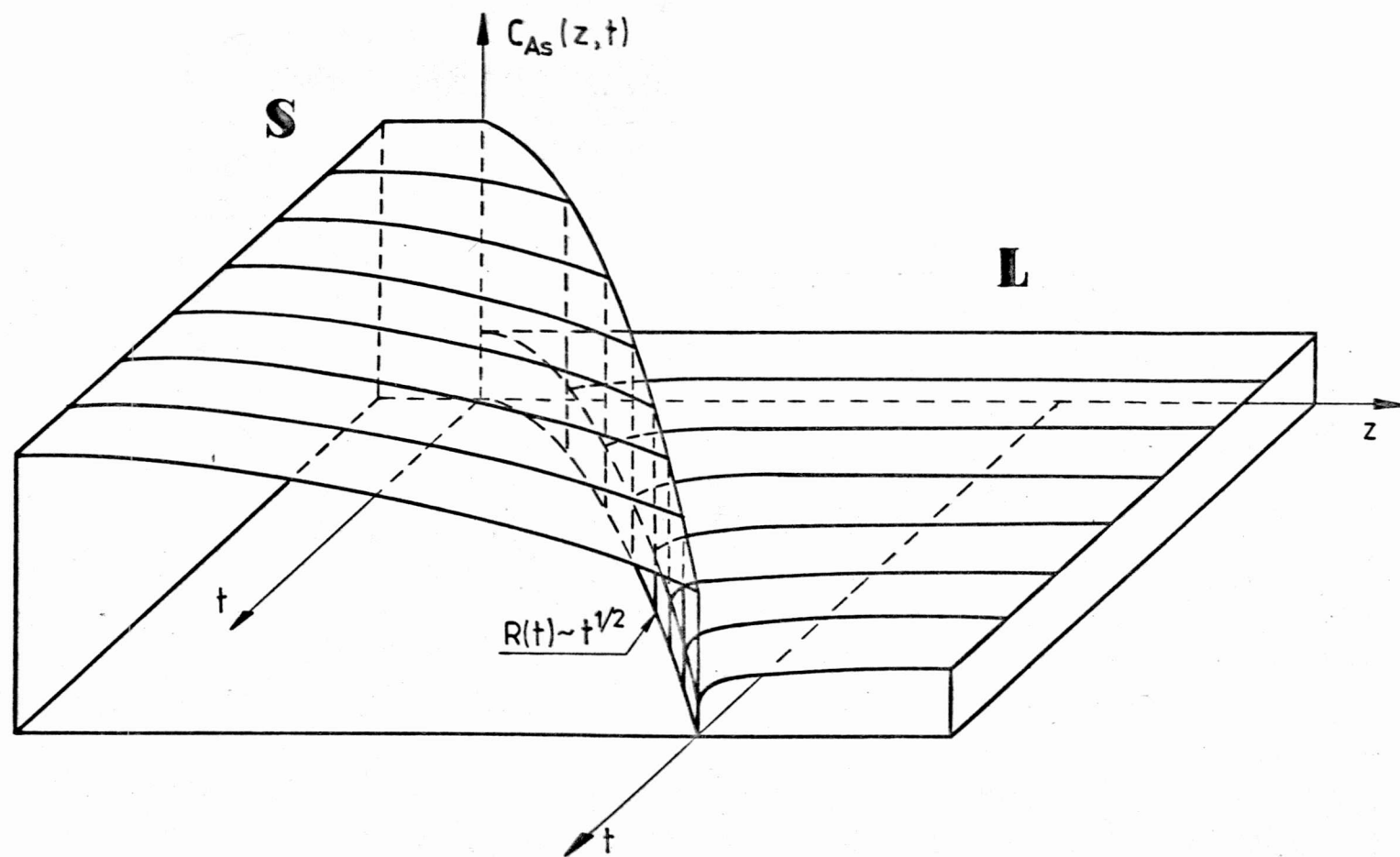
Rys.37. Przestrzeń współistnienia trzech faz w układzie Ga-As-Sb, tj. fazy ciekłej oraz  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  najbogatszego w GaAs w danej temperaturze i  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  najbogatszego w GaSb w tej temperaturze; (1) granica przerwy rozpuszczalności w fazie stałej (skład  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  najbogatszego w GaAs w danej temperaturze), (2) solidus, (3) pseudobinarny liquidus, (4) linia perytektyczna, (5) solidus, (6) granica przerwy rozpuszczalności w fazie stałej (skład  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  najbogatszego w GaSb), (7) powierzchnia graniczna przestrzeni współistnienia trzech faz.



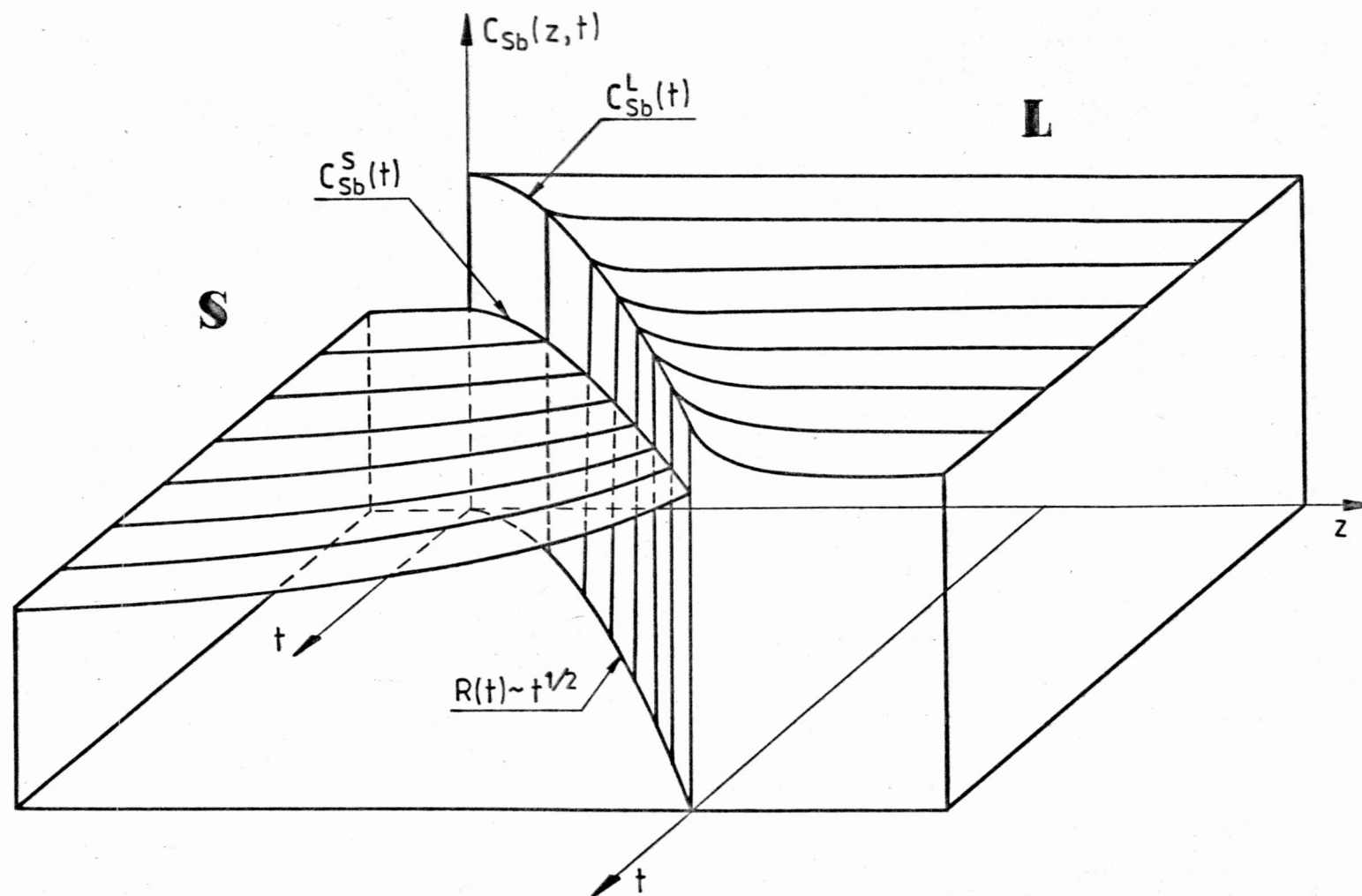
Rys.38. Wyliczone równowagi fazowe układu Ga-As-Sb w układzie współrzędnych prostokątnych<sup>53</sup>  
a) solidus , b) liquidus



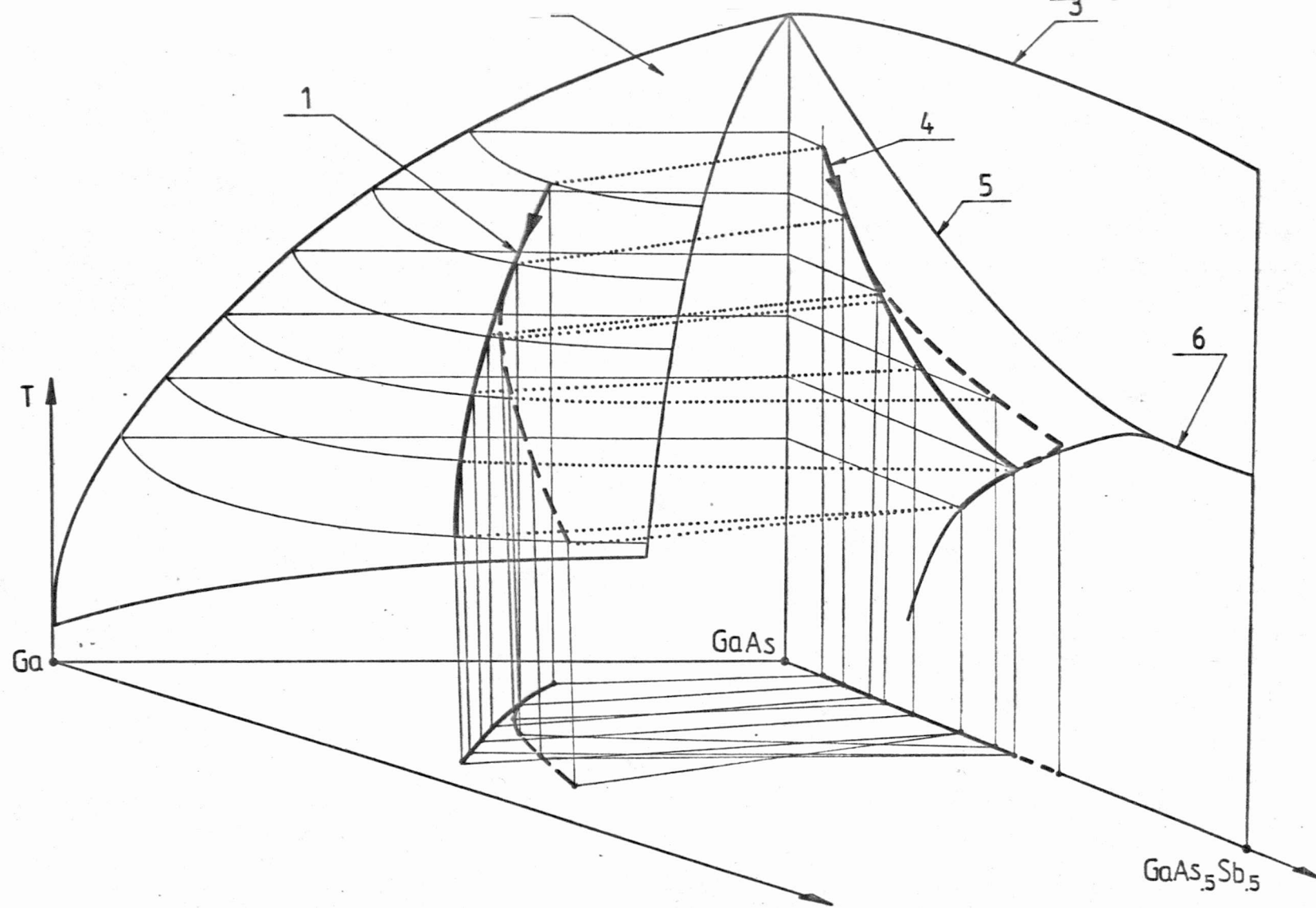
Rys.39. Wyliczone izokoncentracje  $GaAs_{1-x}Sb_x$  (linie ciągłe) w funkcji temperatury i wagi antymonu  $X_{Sb/Ga}^I$  przypadającej na 1 g galu w roztopie  $Ga+Sb+GaAs$  (parametry dopasowania do modelu roztworu prostego z pracy<sup>53</sup>) i otrzymane punkty eksperymentalne (kółka) - A:  $x=0.22$ , B:  $x=0.20$ , C:  $x=0.15$ , D:  $x=0.115$ , E:  $x=0.09$ , F:  $x=0.075$ , G:  $x=0.055$ , H:  $x=0.05$ , I:  $x=0.04$ , J:  $x=0.03$ .



Rys.40a. Przewidywany rozkład koncentracji arsenu w fazie stałej i ciekłej podczas wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej.

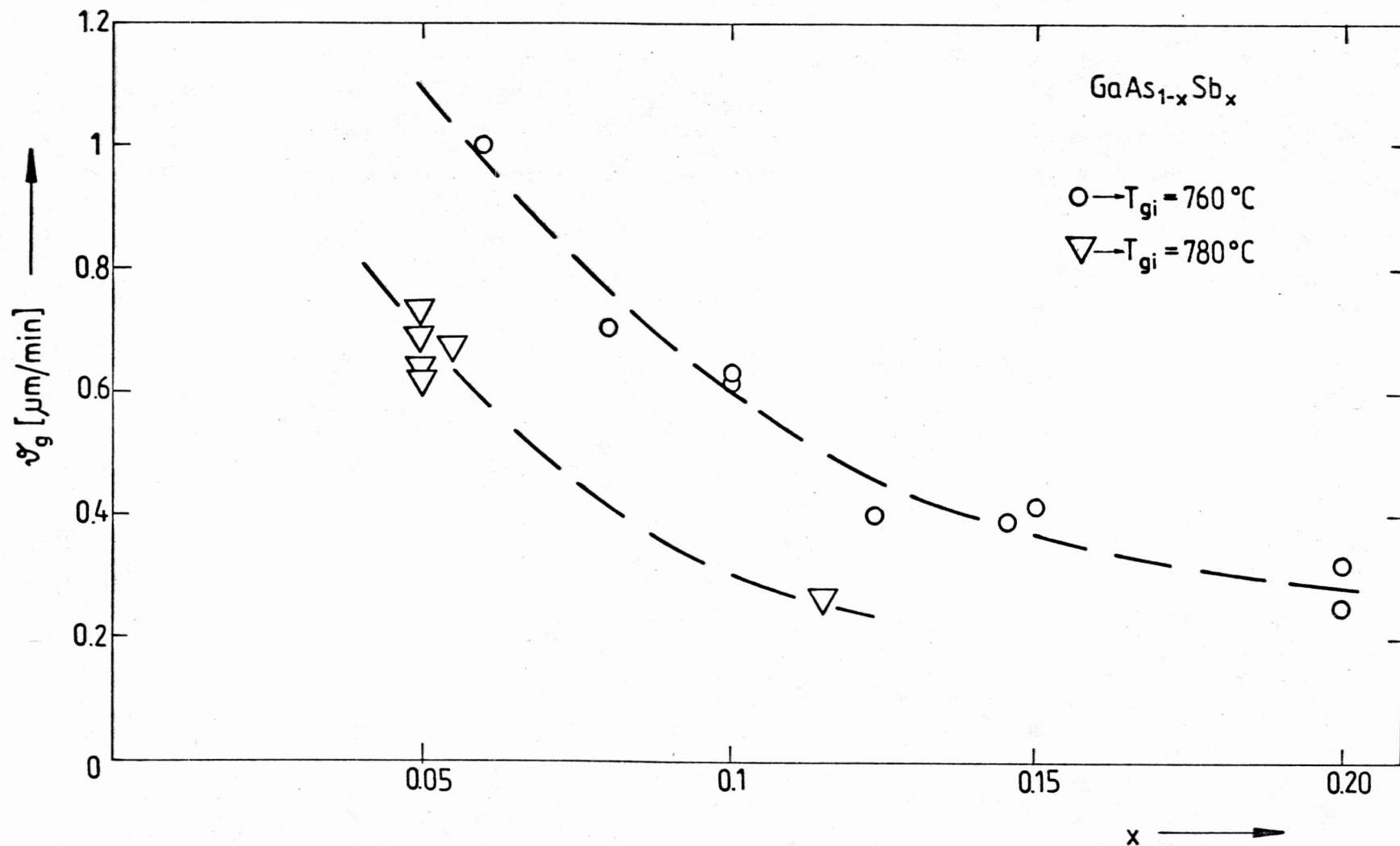


Rys.40b. Przewidywany rozkład koncentracji antymonu w fazie stałej i ciekłej podczas wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej.

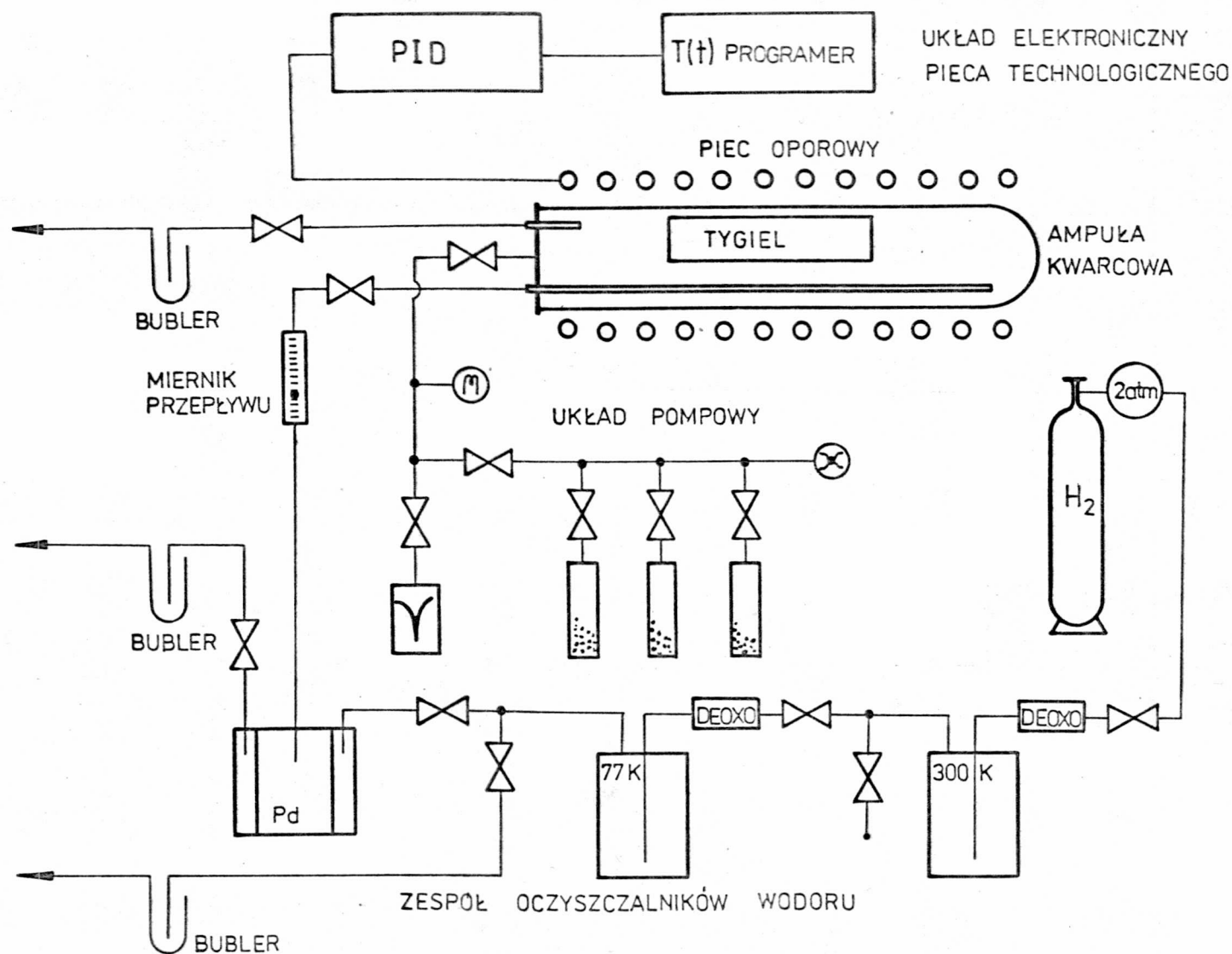


Rys. 41. Ilustracja procesu krystalizacji  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  metodą termicznej epitaksji z fazy ciekłej. Ciągła linia gruba - krystalizacja dla źródła arsenu o nieograniczonej wydajności, przerywana linia gruba - krystalizacja dla źródła arsenu o ograniczonej wydajności, linie kropkowane - konody; 1 - linia zmiany składu fazy ciekłej, 2 - fragment powierzchni liquidusu, 3 - liquidus pseudobinarny, 4 - skład fazy stałej, 5 - solidus, 6 - linia perytektyczna.

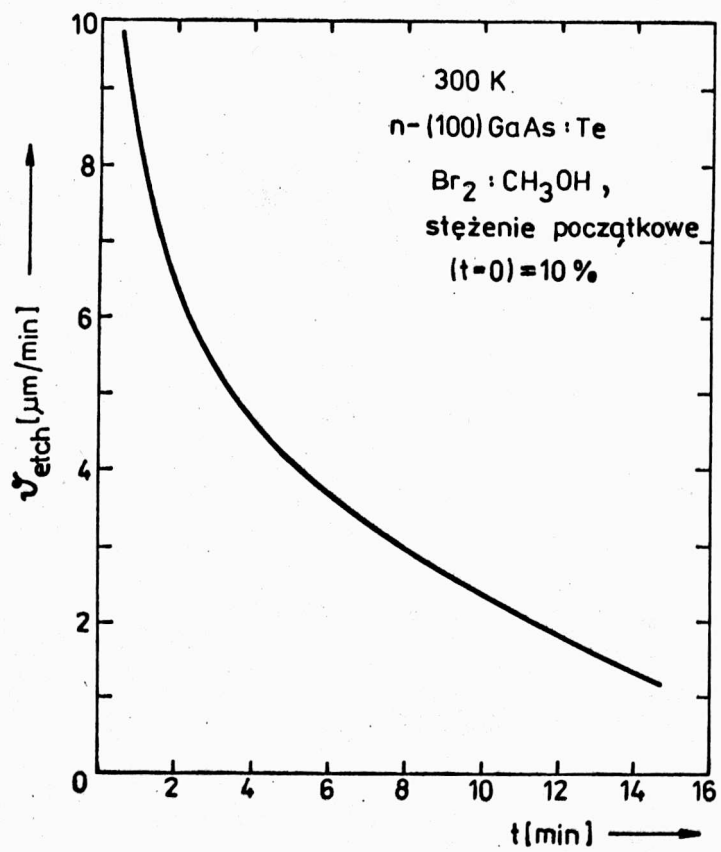




Rys.42. Empiryczna zależność średniej szybkości wzrostu  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  techniką TLPE od składu nanoszonego kryształu dla dwóch różnych początkowych temperatur wzrostu; kółka i trójkąty - punkty eksperymentalne, linie przerywane - dopasowanie. Wielkość podłoża  $A_{\text{subst}} = 7 \times 14 \text{ mm}^2$ , czas wzrostu  $t_g = 10 \div 12 \text{ min.}$ , szybkość studzenia  $\Delta T / \Delta t = 0.6 \div 1.0 \text{ deg/min.}$ , masa galu  $m_{\text{Ga}} \approx 3000 \text{ mg.}$



Rys.43. Schemat stanowiska technologicznego do termicznej epitaksji z fazy ciekłej (Oddział Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie).



Rys.44. Średnia szybkość trawienia arsenku galu w bromometanolu.

HS 30614

|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.97</sub> Sb <sub>.03</sub> |
| (100) - GaAs                          |

HS 30228

|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.96</sub> Sb <sub>.04</sub> |
| (100) - GaAs                          |

HS 30427

|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.95</sub> Sb <sub>.05</sub> |
| (100) - GaAs                          |

HS 30301

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.945</sub> Sb <sub>.055</sub> |
| GaAs <sub>.965</sub> Sb <sub>.035</sub> |
| (100) - GaAs                            |

HS 30609

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.925</sub> Sb <sub>.075</sub> |
| GaAs <sub>.965</sub> Sb <sub>.035</sub> |
| (100) - GaAs                            |

HS 30428

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.885</sub> Sb <sub>.115</sub> |
| GaAs <sub>.95</sub> Sb <sub>.05</sub>   |
| (100) - GaAs                            |

HS 30302

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.91</sub> Sb <sub>.09</sub>   |
| GaAs <sub>.945</sub> Sb <sub>.055</sub> |
| GaAs <sub>.965</sub> Sb <sub>.035</sub> |
| (100) - GaAs                            |

HS 30525

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.855</sub> Sb <sub>.145</sub> |
| GaAs <sub>.90</sub> Sb <sub>.10</sub>   |
| GaAs <sub>.95</sub> Sb <sub>.05</sub>   |
| (100) - GaAs                            |

HS 30303

|                                         |
|-----------------------------------------|
| GaAs <sub>.88</sub> Sb <sub>.12</sub>   |
| GaAs <sub>.91</sub> Sb <sub>.09</sub>   |
| GaAs <sub>.945</sub> Sb <sub>.055</sub> |
| GaAs <sub>.965</sub> Sb <sub>.035</sub> |
| (100) - GaAs                            |

HS 30512

|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.80</sub> Sb <sub>.20</sub> |
| GaAs <sub>.85</sub> Sb <sub>.15</sub> |
| GaAs <sub>.90</sub> Sb <sub>.10</sub> |
| GaAs <sub>.95</sub> Sb <sub>.05</sub> |
| (100) - GaAs                          |

HS 30316

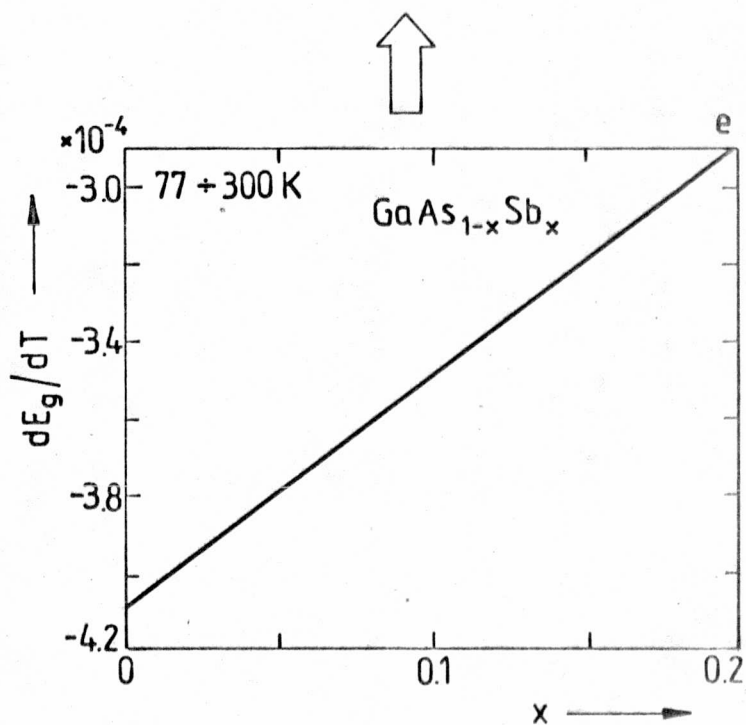
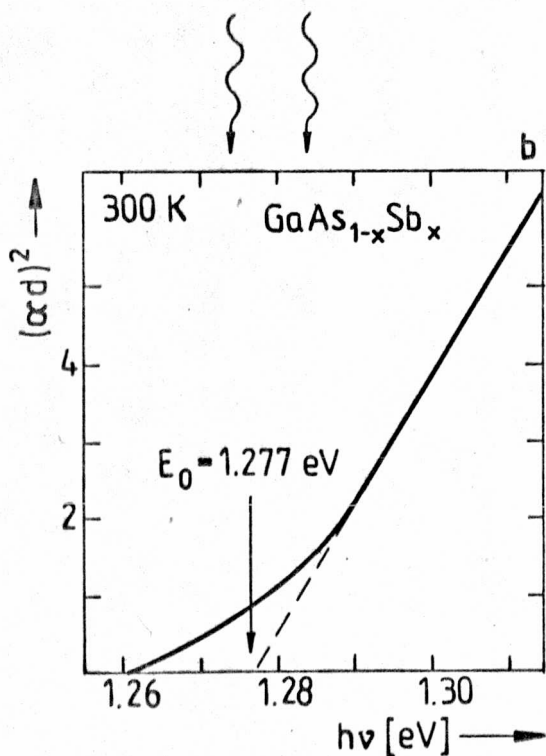
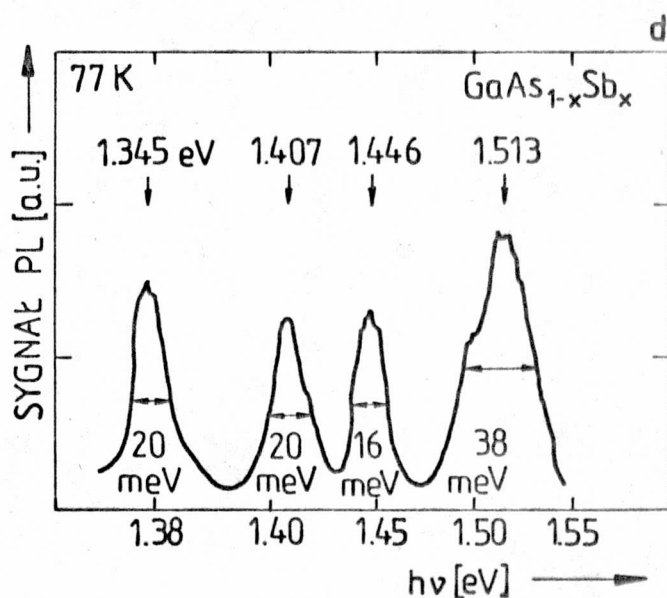
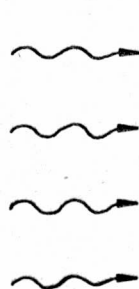
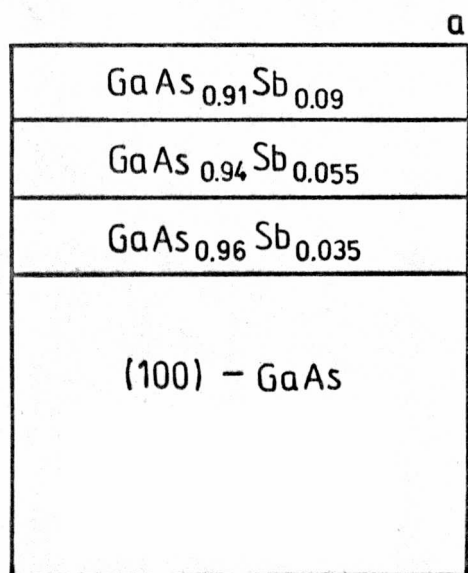
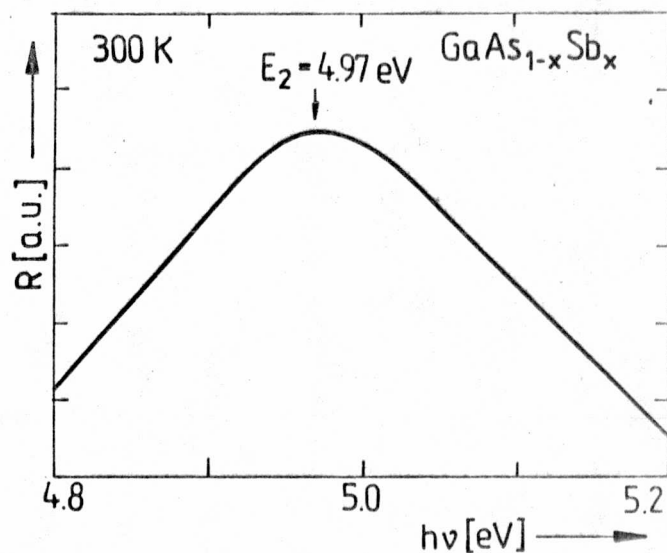
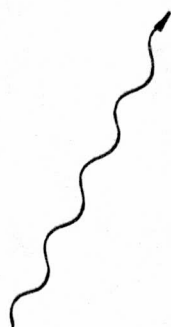
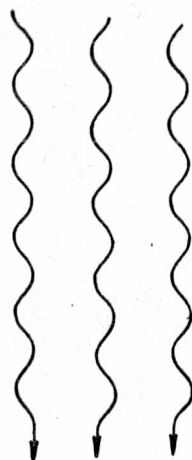
|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.80</sub> Sb <sub>.20</sub> |
| GaAs <sub>.85</sub> Sb <sub>.15</sub> |
| GaAs <sub>.91</sub> Sb <sub>.09</sub> |
| GaAs <sub>.94</sub> Sb <sub>.06</sub> |
| GaAs <sub>.96</sub> Sb <sub>.04</sub> |
| (100) - GaAs                          |

HS 30328

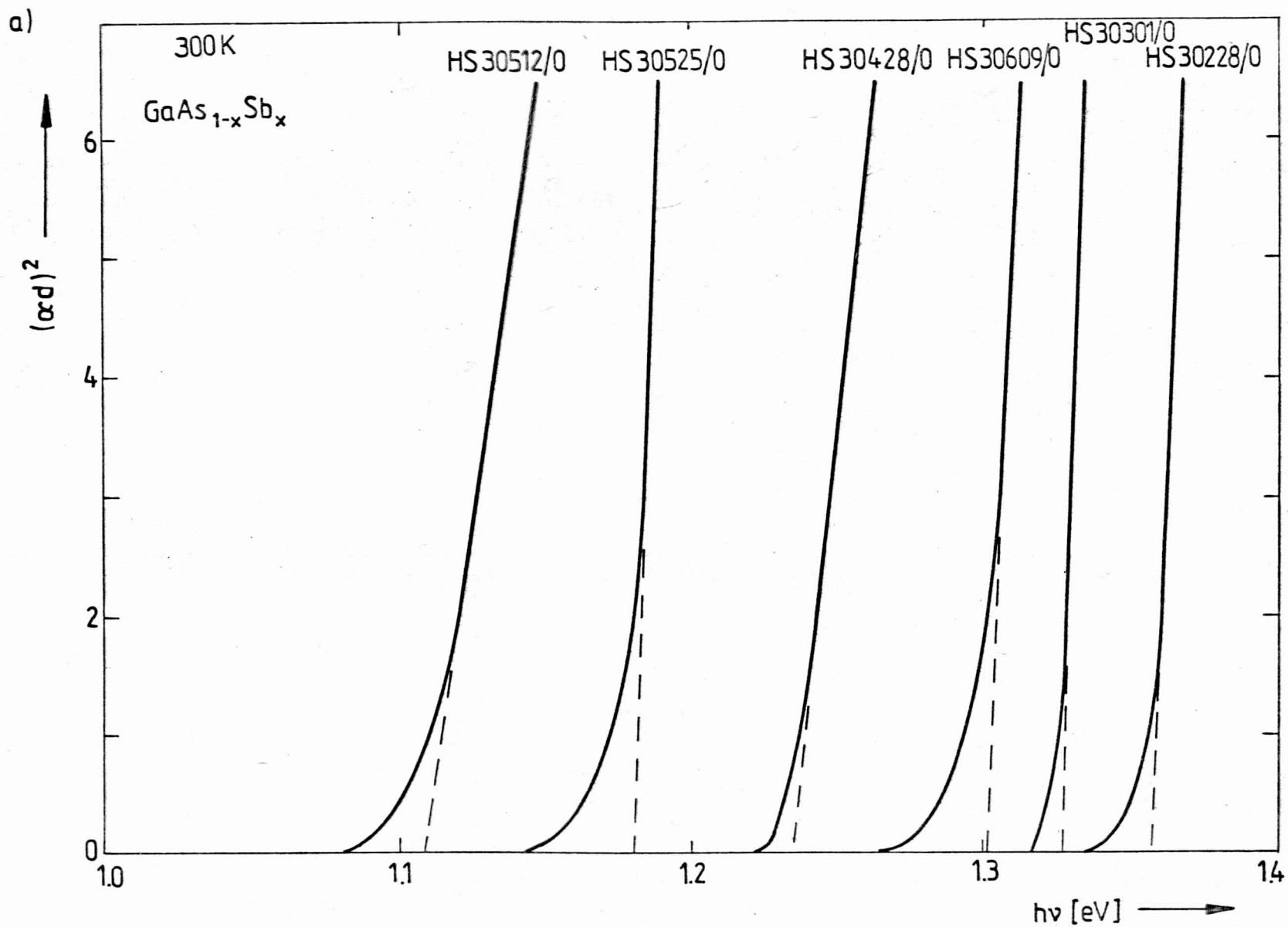
|                                       |
|---------------------------------------|
| GaAs <sub>.78</sub> Sb <sub>.22</sub> |
| GaAs <sub>.85</sub> Sb <sub>.15</sub> |
| GaAs <sub>.91</sub> Sb <sub>.09</sub> |
| GaAs <sub>.94</sub> Sb <sub>.06</sub> |
| GaAs <sub>.96</sub> Sb <sub>.04</sub> |
| (100) - GaAs                          |

Rys.45. Przykładowe heterostruktury GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>/GaAs otrzymane techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej

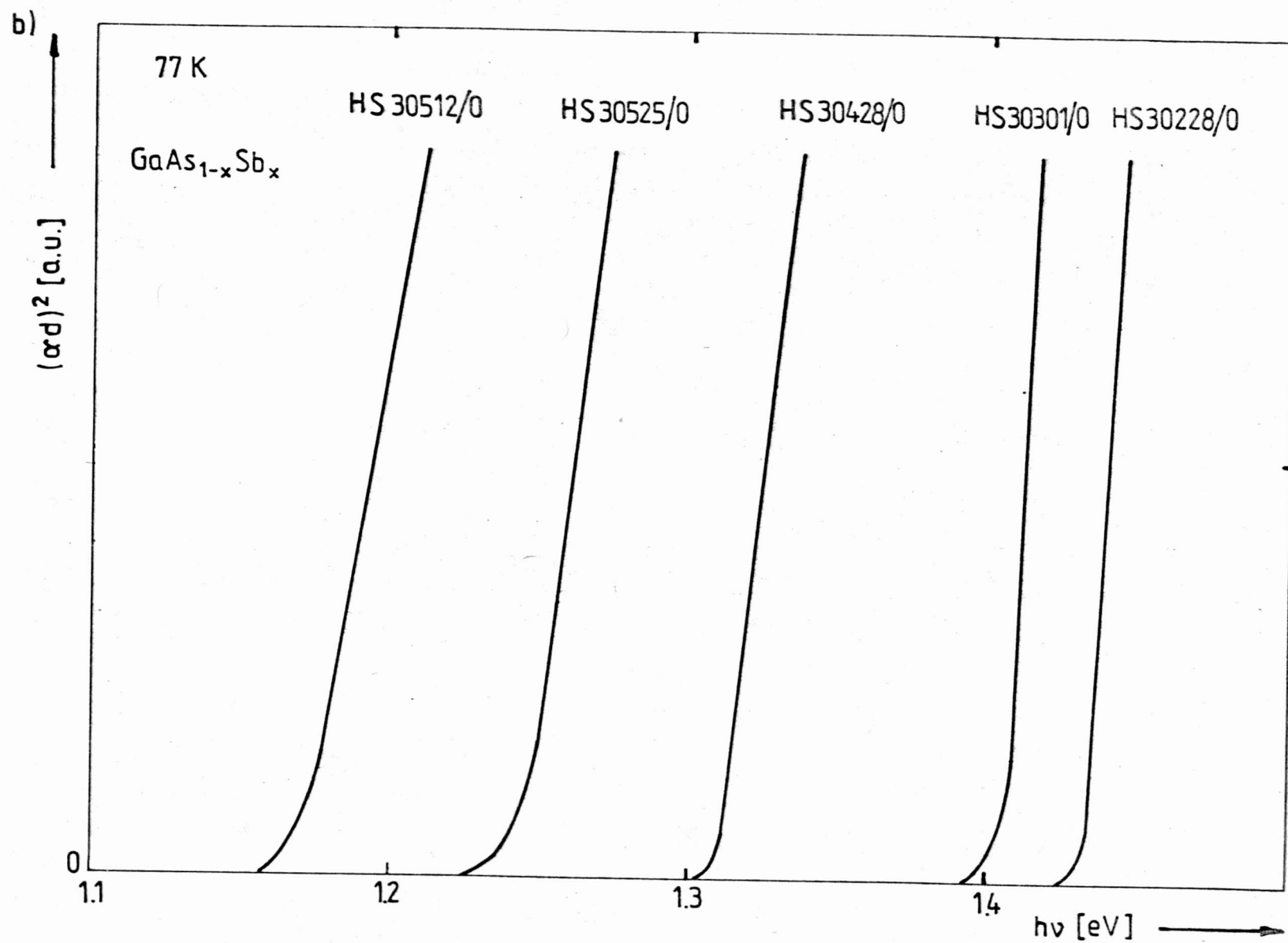
FOTONY



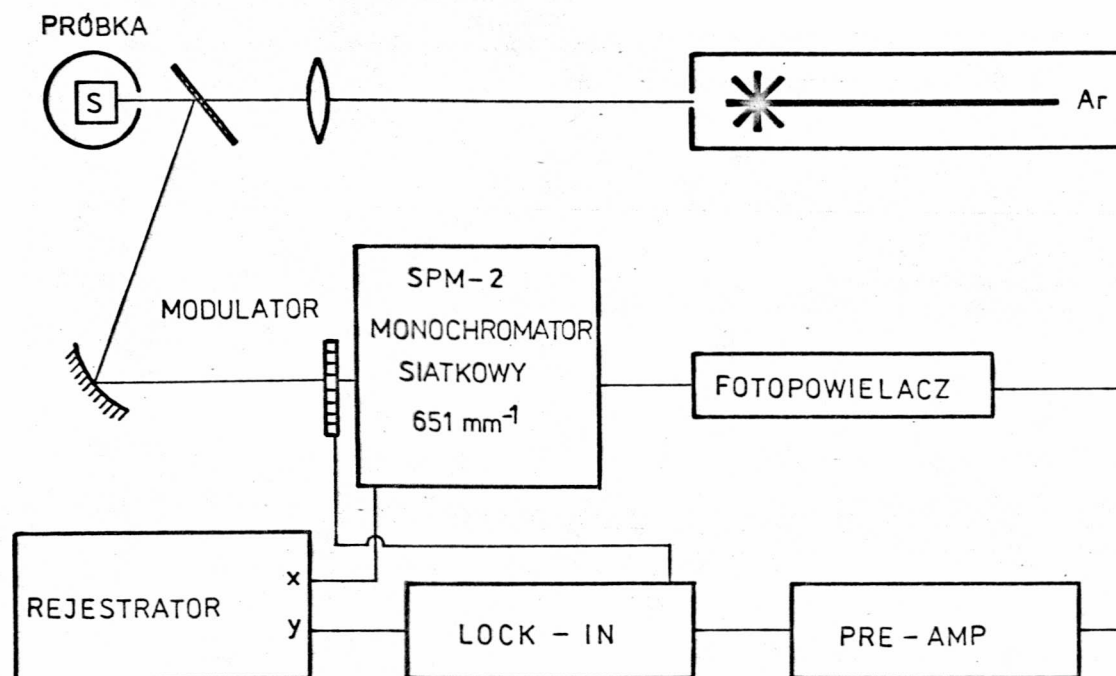
Rys.46. Badanie optycznych własności wielowarstwowej heterostruktury  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  na przykładzie próbki HS 30302/0.



Rys. 47a. Krawędzie absorpcji kilku wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w temperaturze pokojowej.

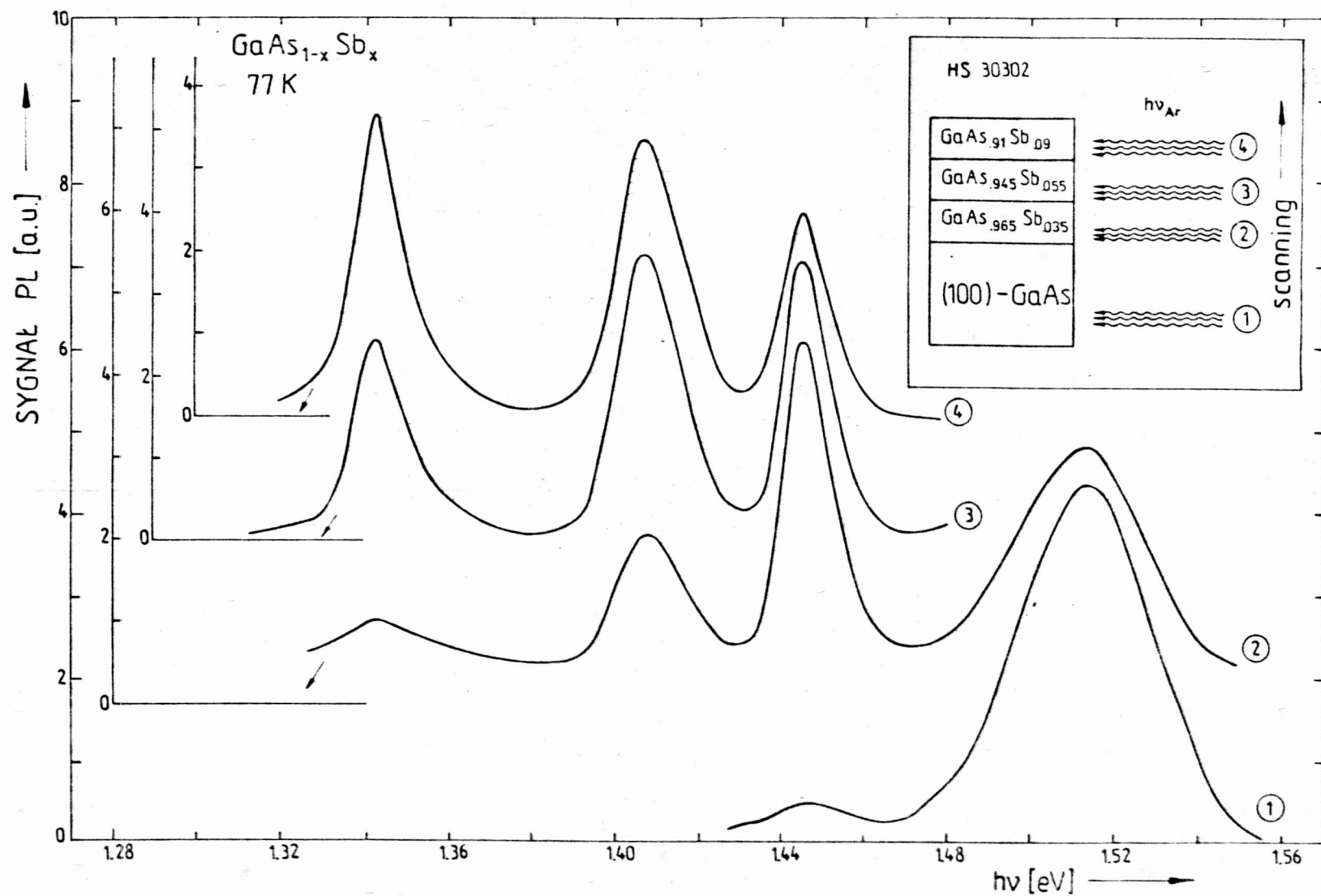


Rys.47b. Krawędzie absorpcji kilku wielowarstwowych heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w temperaturze ciekłego azotu.

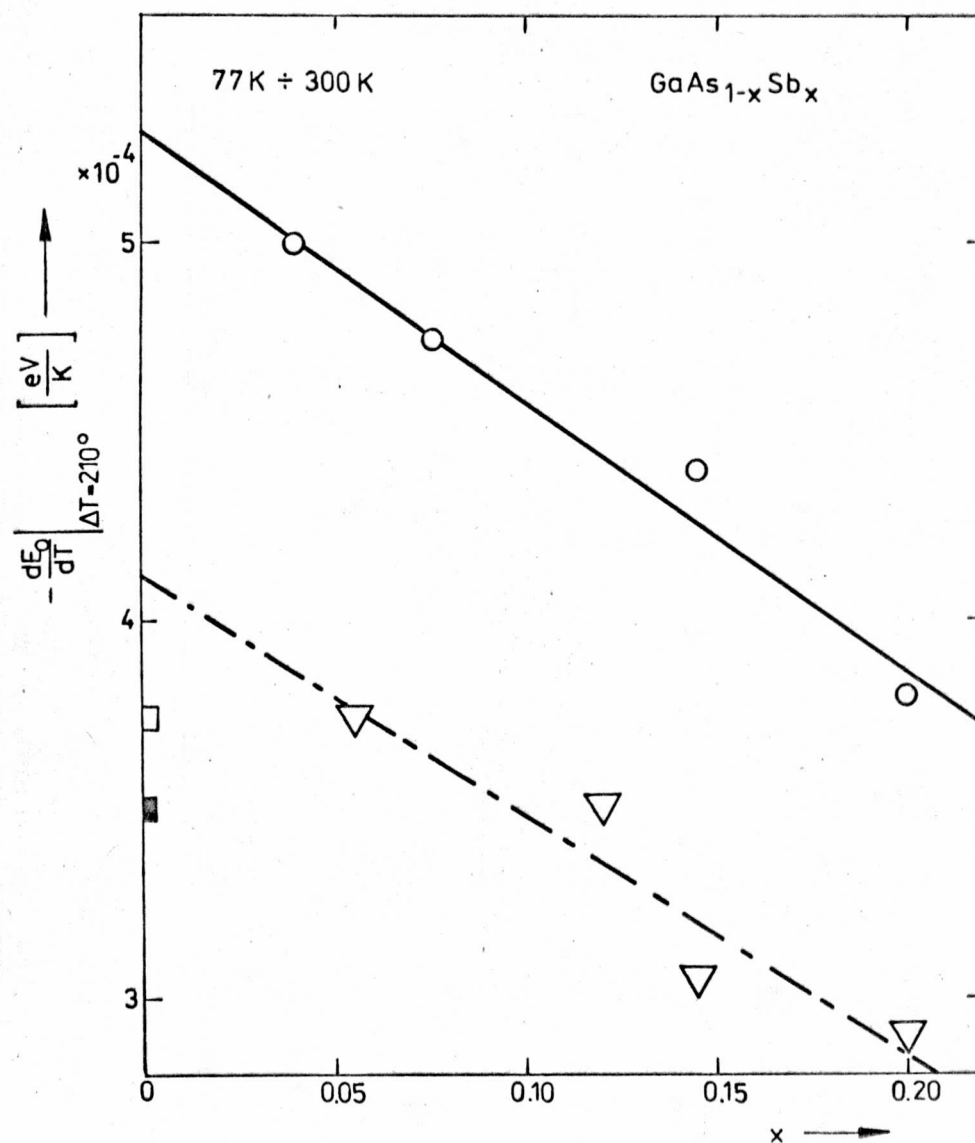


Rys.48. Układ do pomiaru fotoluminescencji z laserem argonowym jako źródłem wzbudzającym.

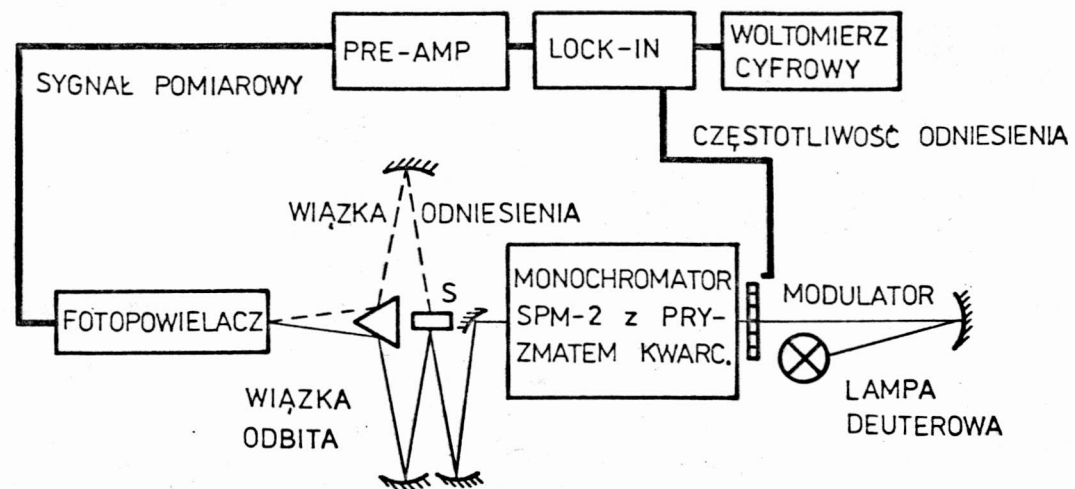




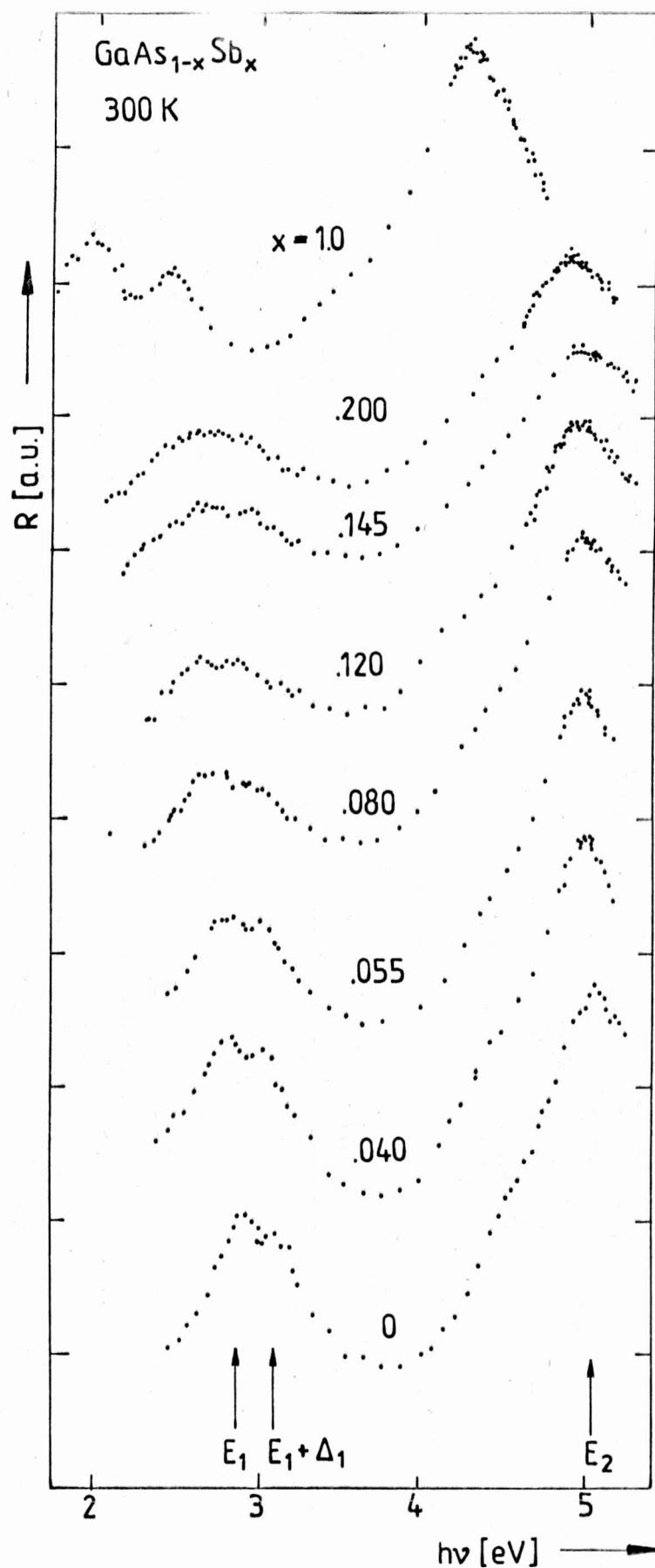
Rys.49. Względne natężenia fotoluminescencji z przełomu wielowarstwowej heterostruktury HS 30302/0 skanowanego wiązką światła laserowego prostopadłe do heterogranic.



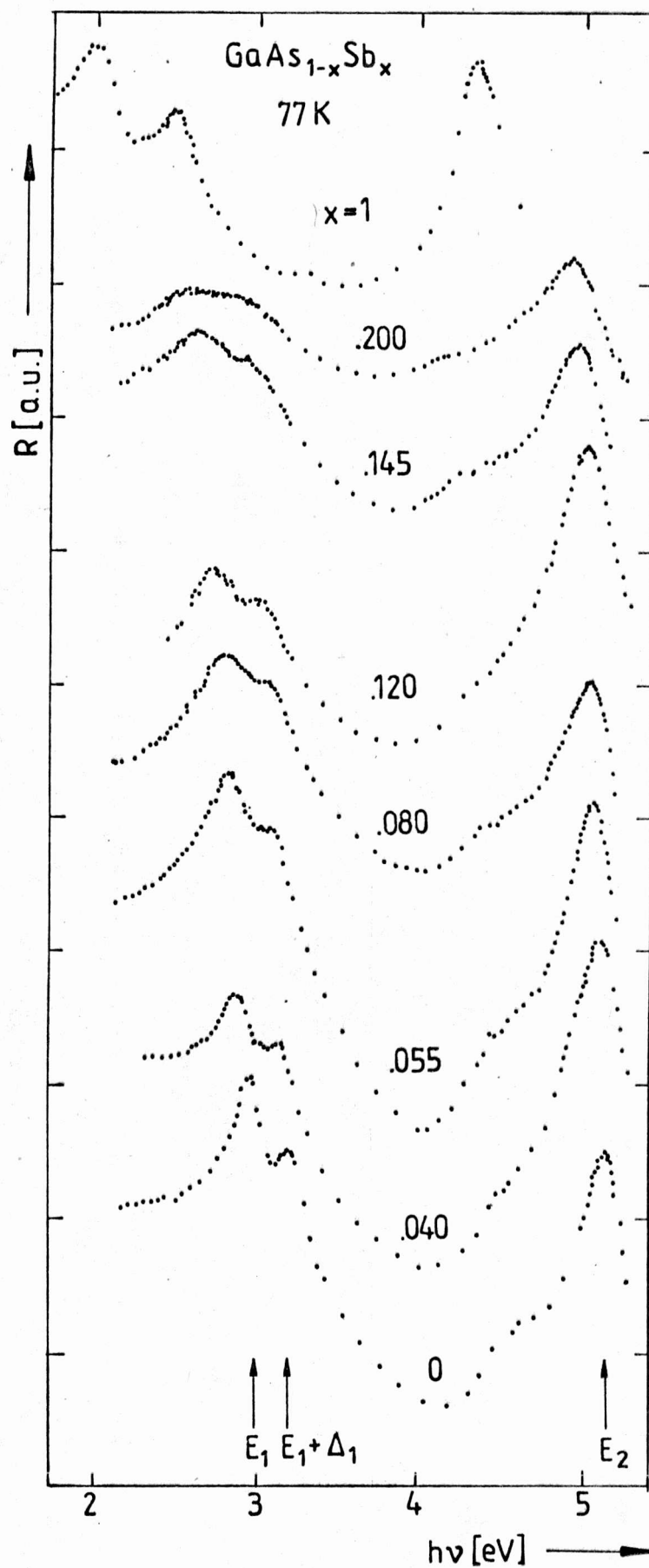
Rys.50. Zależność średniego temperaturowego współczynnika przerwy energetycznej GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> od składu kryształu. Kółka - punkty eksperymentalne z pomiarów spektralnych fotodiod, trójkąty - punkty eksperymentalne z pomiarów krawędzi absorpcji, kwadrat pusty - punkt dla GaAs<sup>211</sup>, kwadrat pełny - punkt dla GaAs<sup>212</sup>, linia ciągła i przerywana - dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów w obrębie poszczególnych rodzin punktów.



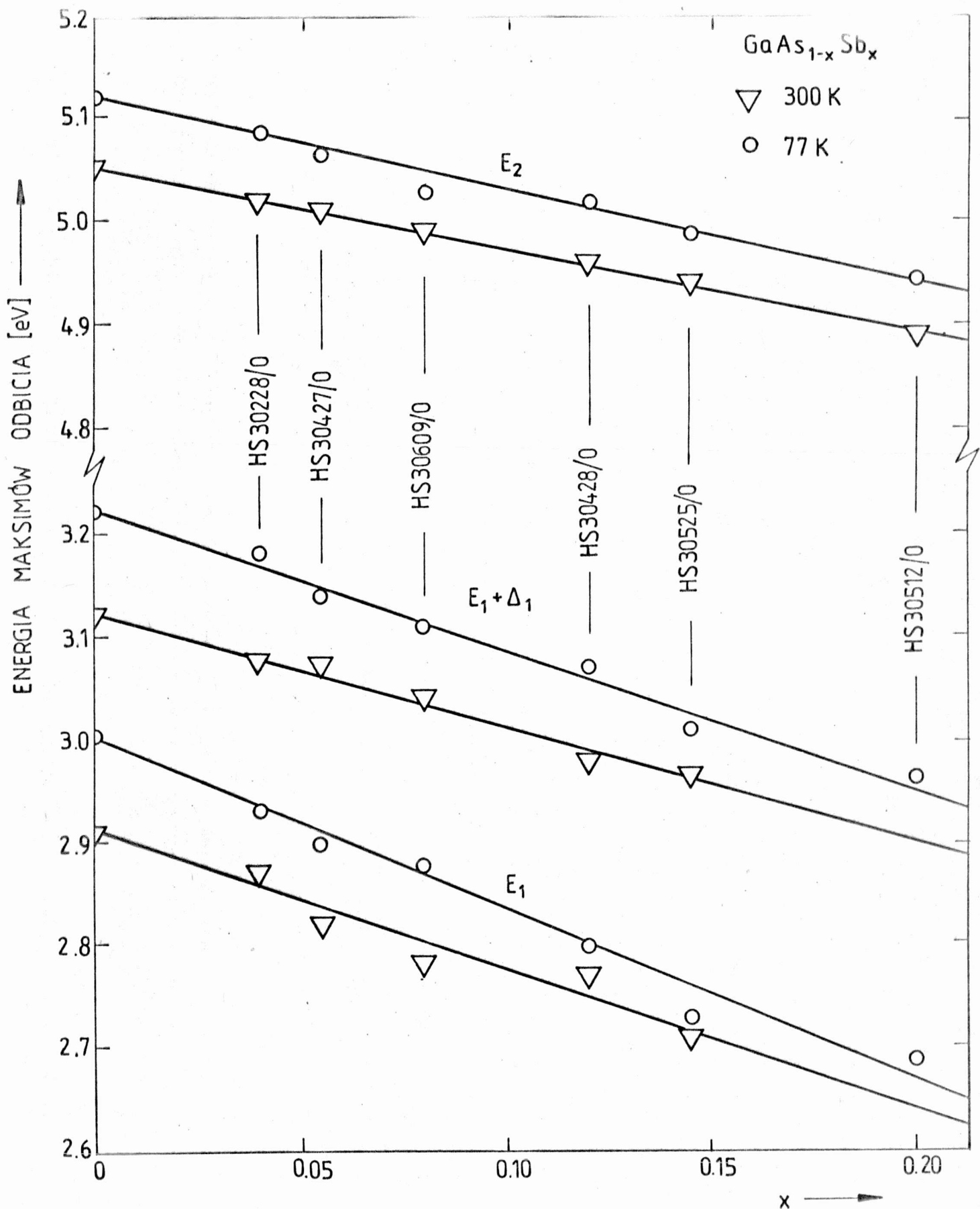
Rys.51. Układ do pomiaru odbicia światła. S = próbka.



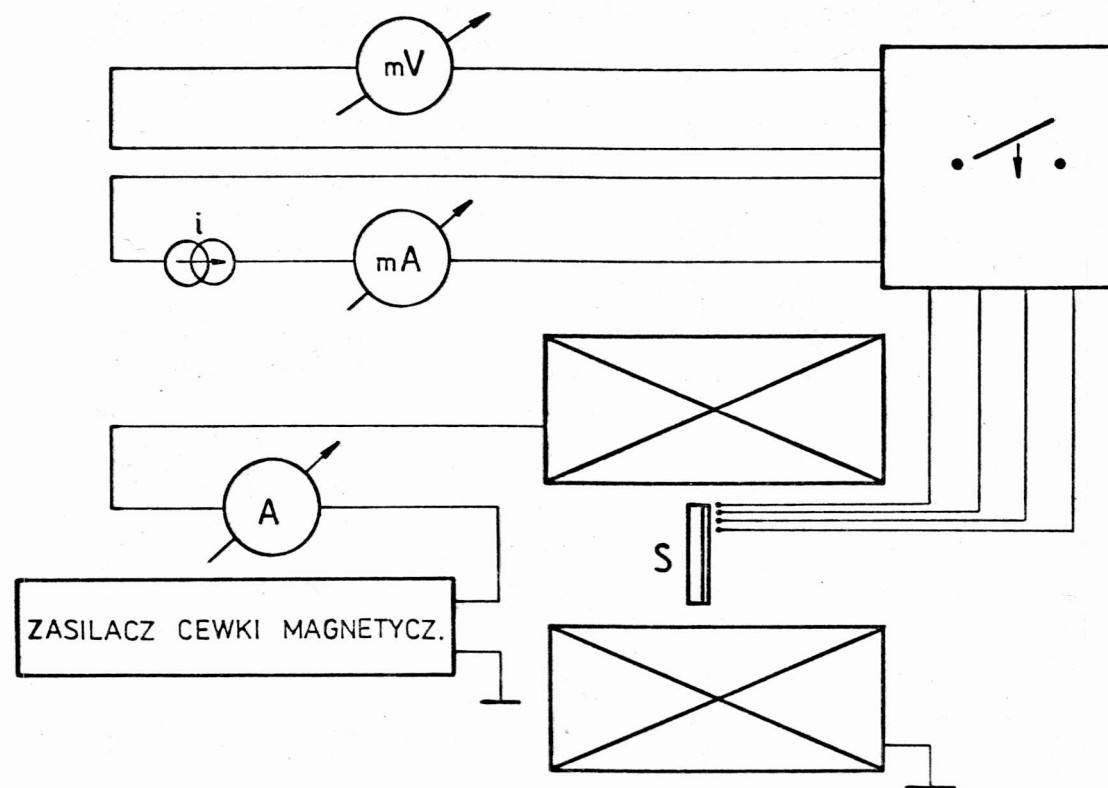
Rys. 52a. Widma odbicia od powierzchni kilku heterostruktur oraz od powierzchni arsenku galu i antymonku galu w temperaturze pokojowej.



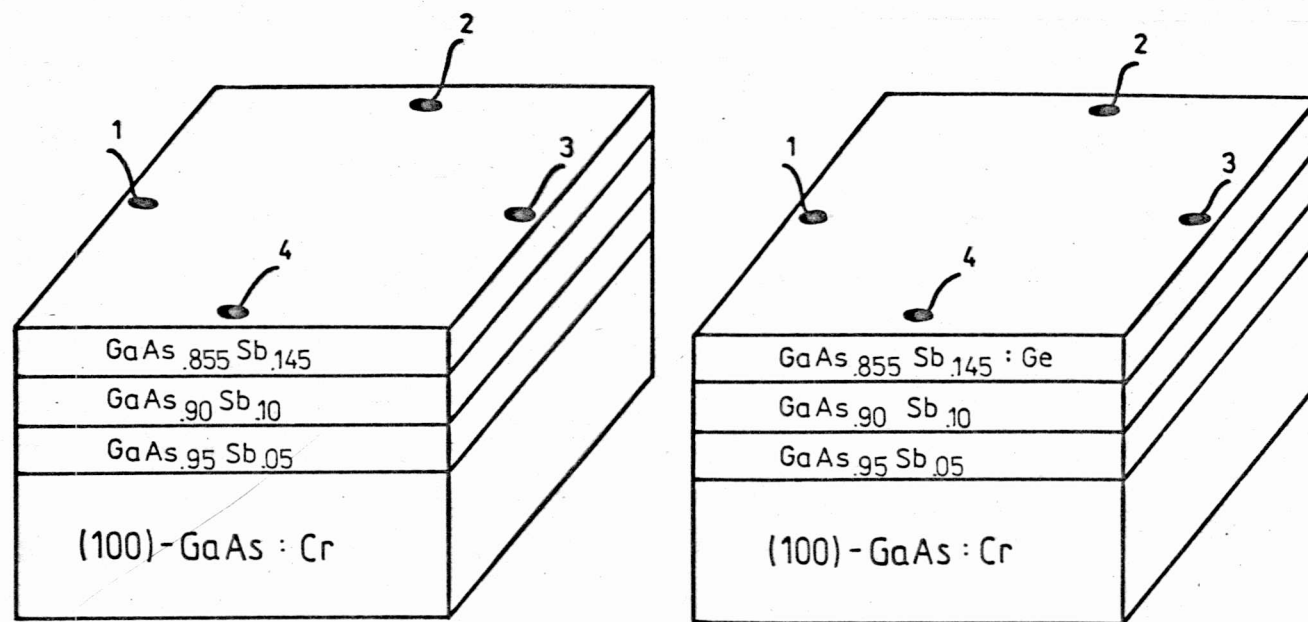
Rys.52b. Widma odbicia od powierzchni kilku heterostruktur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  oraz od powierzchni arsenku galu i antymonku galu w temperaturze ciekłego azotu.



Rys.53. Energie przejść optycznych  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$ ,  $E_2$  w kryształach mieszanym  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu w funkcji składu. Linie ciągłe - dopasowanie do punktów eksperymentalnych ( $\circ, \nabla$ ) metodą najmniejszych kwadratów (zestaw równań (80) ÷ (82) w tekście).

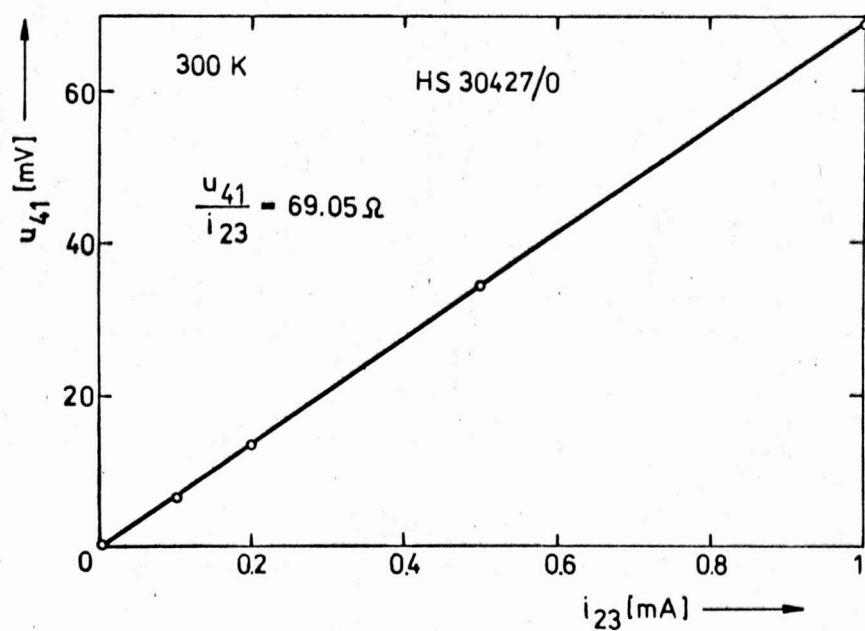
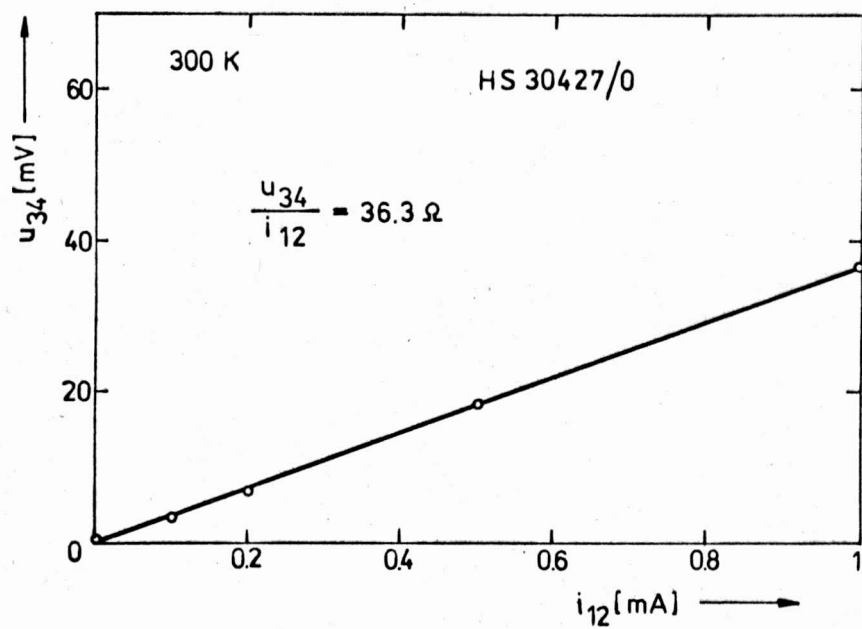


Rys.54. Układ pomiarowy do pomiarów van der Pauwa i Halla . S = próbka.

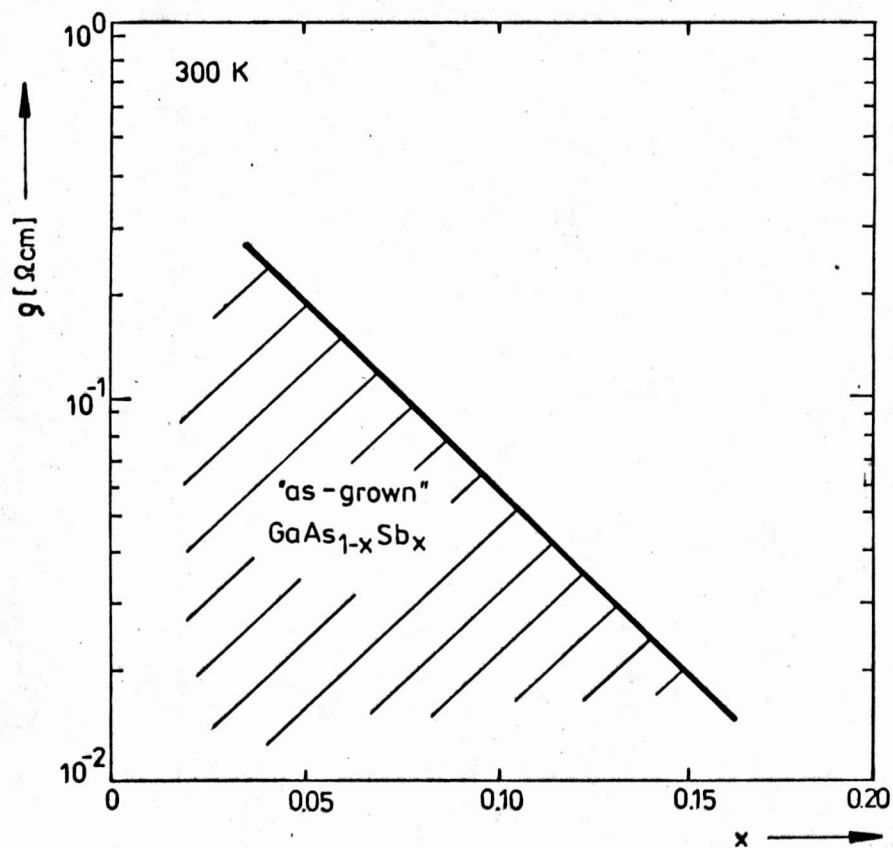


Rys.55. Próbki typu HS 30525 przygotowane do pomiarów elektrycznych. Zaznaczono sposób numerowania elektrod.

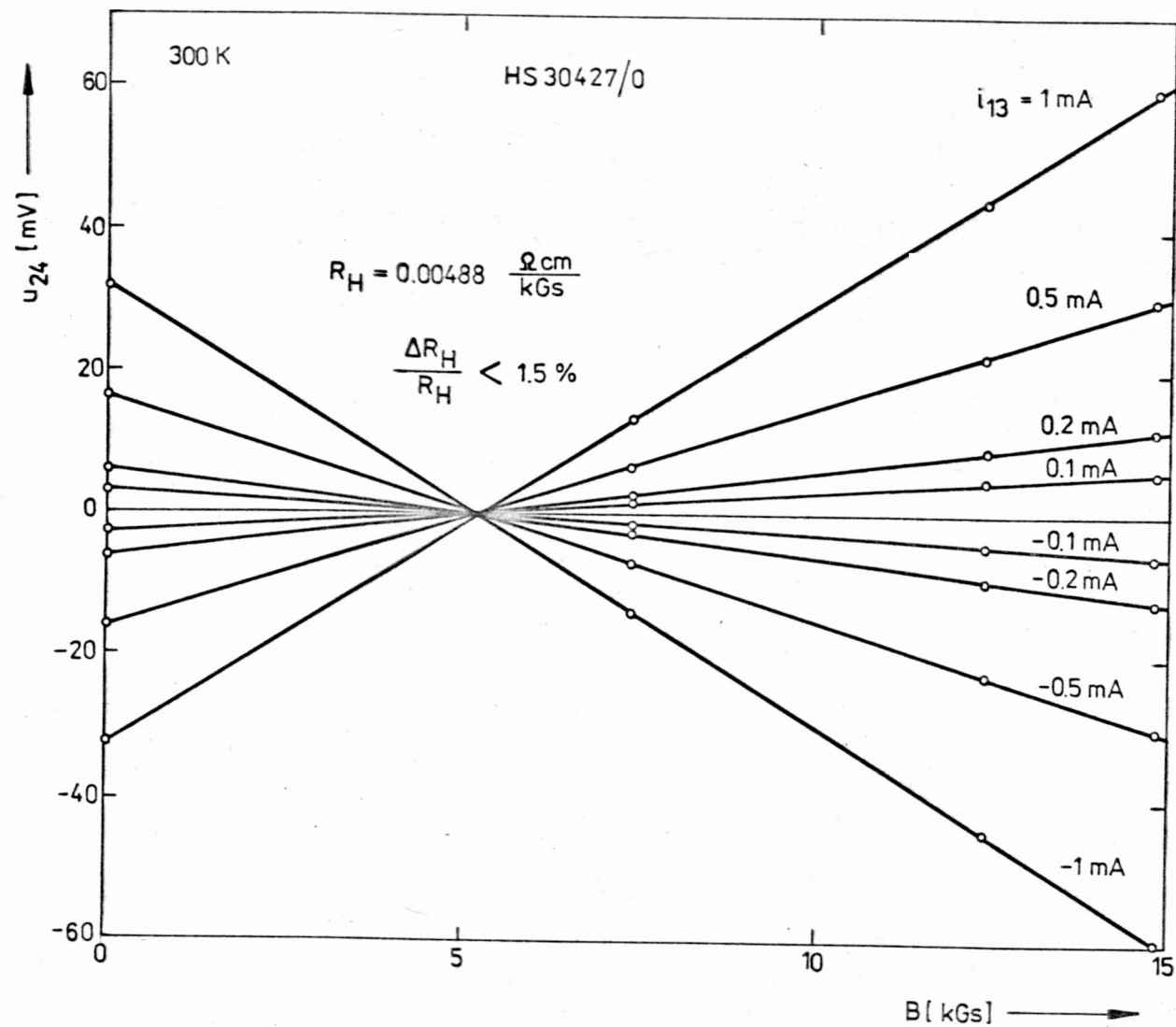




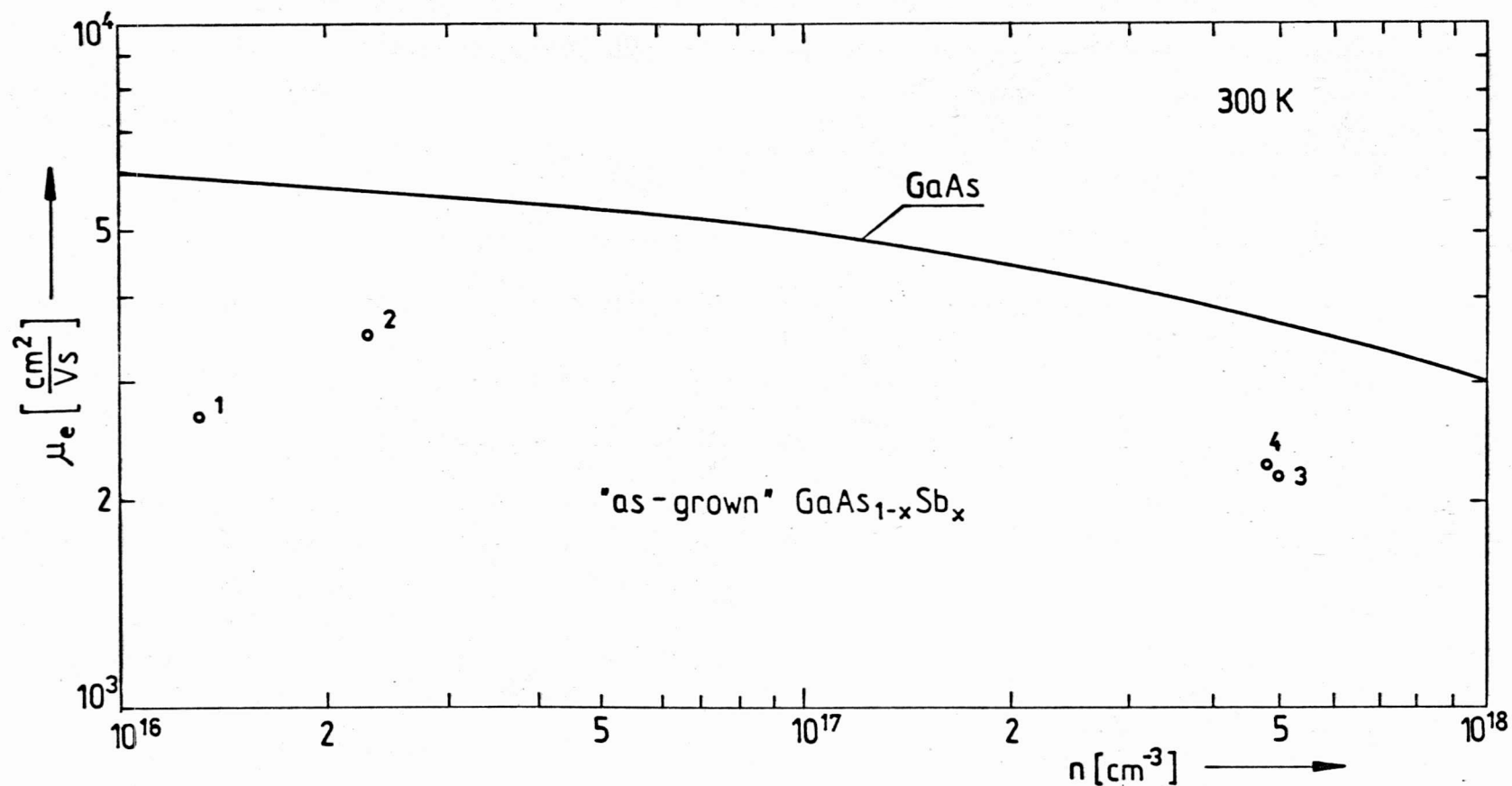
Rys.56. Wzajemne zależności mierzonych wielkości elektrycznych w pomiarach van der Pauwa dla przykładowej próbki. Kółka - punkty pomiarowe.



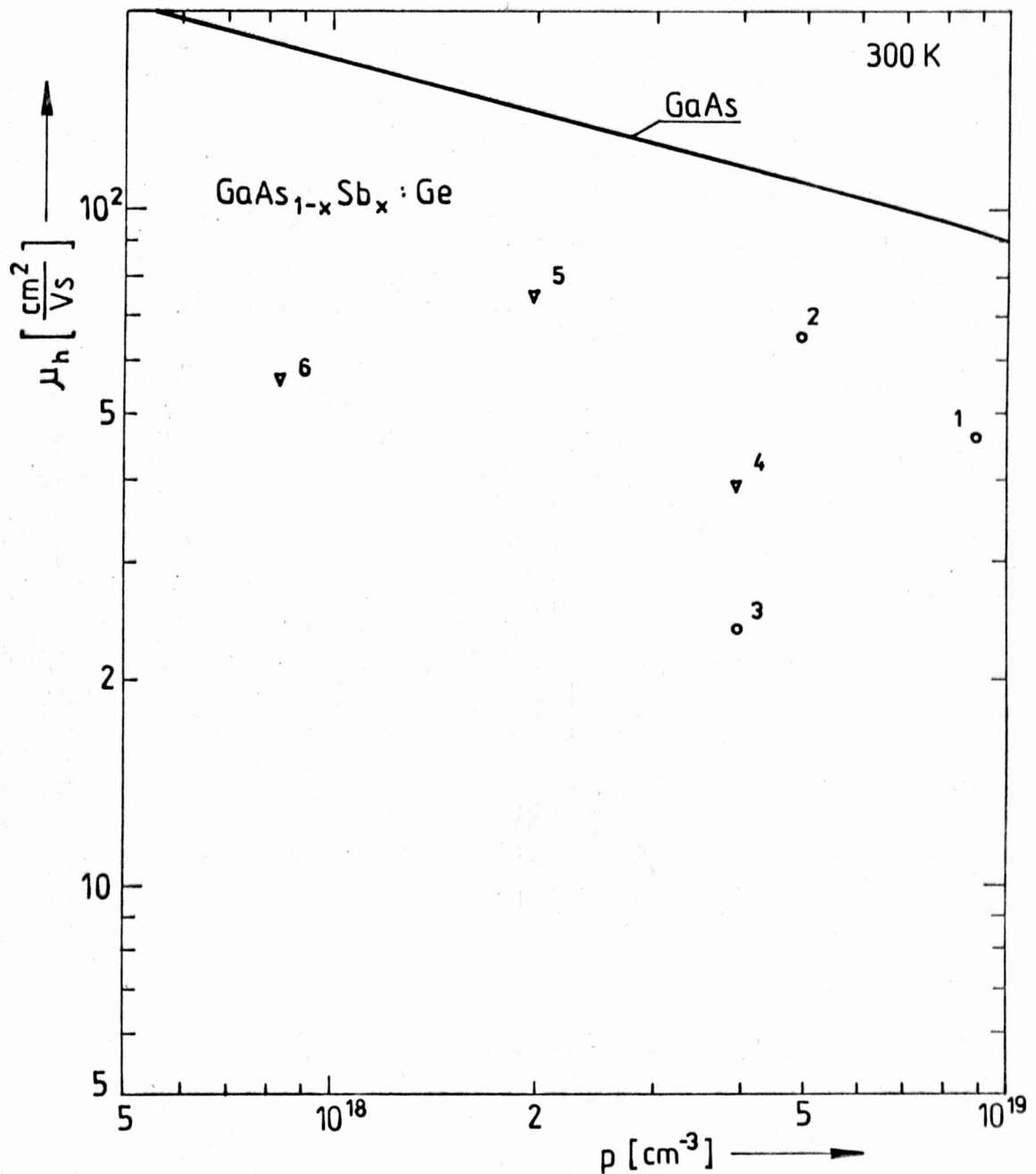
Rys.57. Empiryczna zależność osiągalnych rezystywności GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> od jego składu (objaśnienia w tekście).



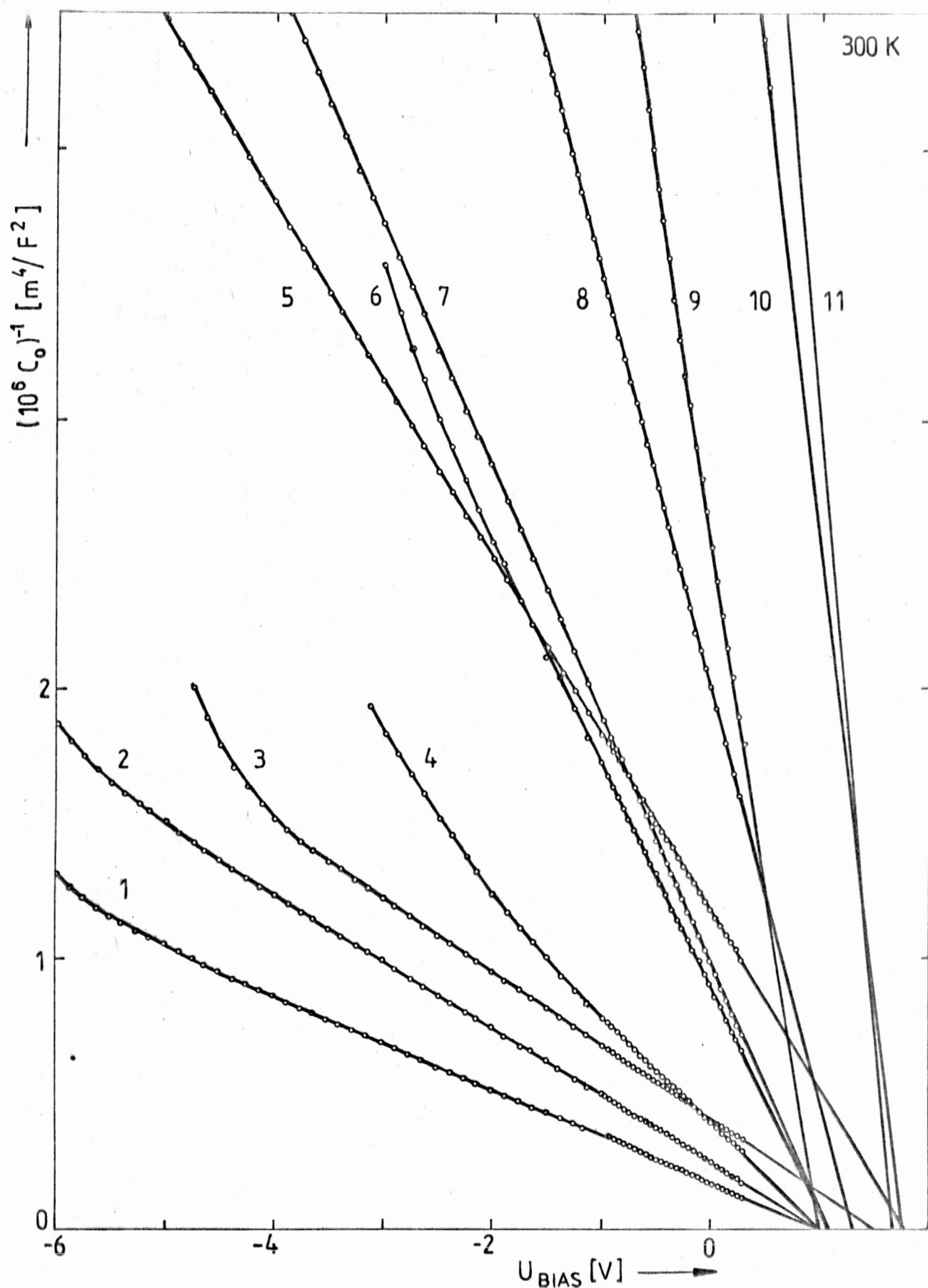
Rys.58. Wzajemne zależności mierzonych wielkości w pomiarze Halla dla przykładowej próbki.  
Kółka - punkty pomiarowe.



Rys.59. Wyniki pomiaru Halla dla wielowarstwowych niedomieszkowanych heterostruktur GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>:  
 1 - HS 30427/0 , 2 - HS 30428/0, 3 - HS 30525/-15 , 4 - HS 30512/-1 . Dla porównania wartości  
 dla GaAs<sup>44</sup> - linia ciągła.



Rys.60. Wyniki pomiaru Halla dla wielowarstwowych heterostruktur GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> z wierzchnią warstwą typu p: kółka - punkty eksperymentalne dla: 1 - HS 30614/0, 2 - HS 30525/0, 3 - HS 30512/7. Dla porównania - trójkąty dla: 4, 6 - monowarstwa GaAs<sub>0.86</sub>Sb<sub>0.14</sub><sup>53</sup>, 5 - wielowarstwa GaAs<sub>0.87</sub>Sb<sub>0.13</sub>/GaAs<sub>0.91</sub>Sb<sub>0.09</sub>/GaAs<sub>0.94</sub>Sb<sub>0.06</sub>/GaAs<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub><sup>53</sup>, linia ciągła dla GaAs z pracy<sup>44</sup>.

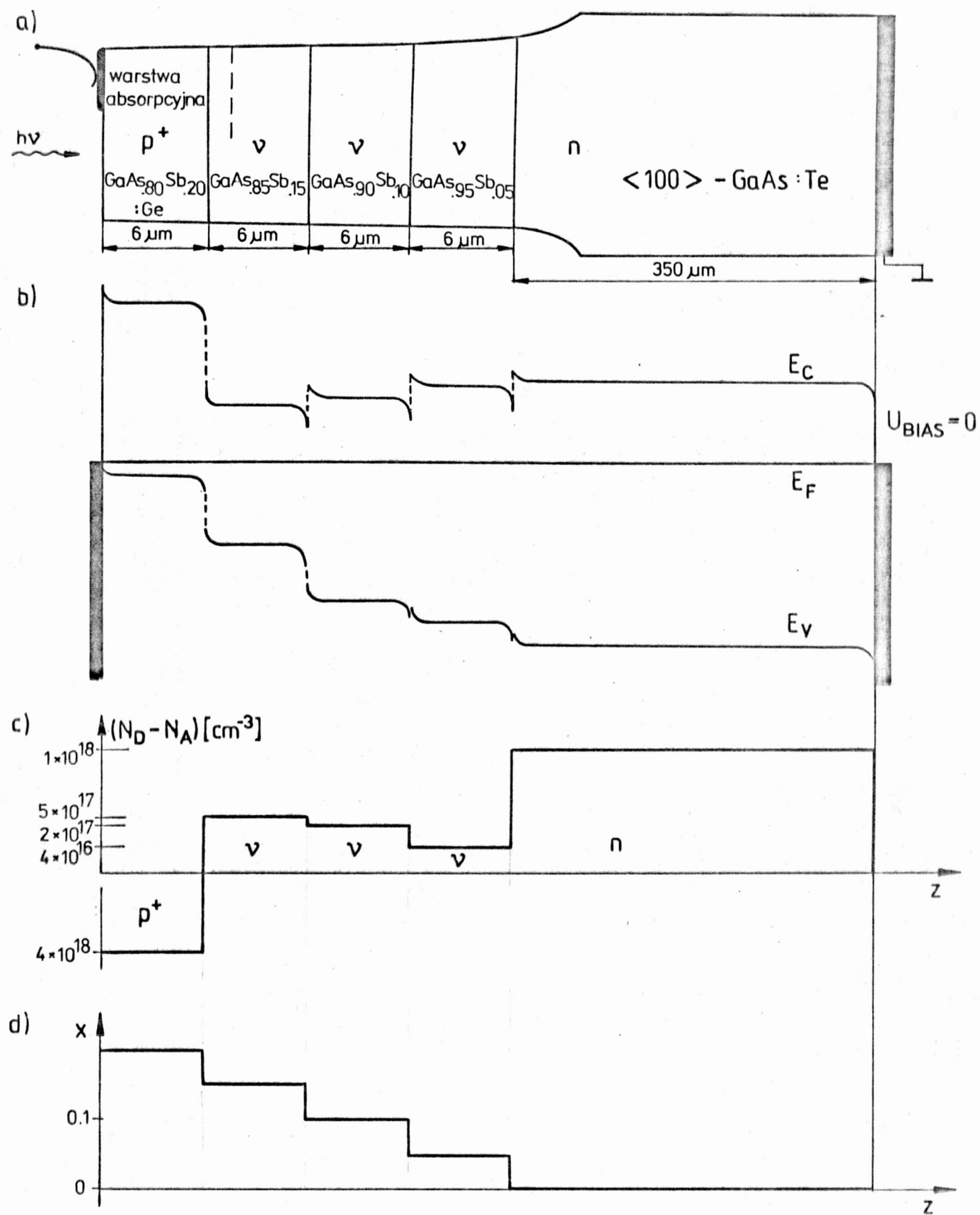


Rys.61. Charakterystyki C-V przykładowych przyrządów z wielowarstwowymi heterostrukturami  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ze złączem  $p^+-v-n$  (oraz porównawczo ze złączem  $p^+-n$  - krzywa 3) :

- 1 - HJ 30512/7E , 2 - HJ 30512/7D , 3 - HJ10609/5H ,  
 4 - HJ 30512/7C , 5 - HJ 30525/OD , 6 - HJ 30512/6F ,  
 7 - HJ 30512/6E , 8 - HJ 30512/6A , 9 - HJ 30609/OA ,  
 10 - HJ 30609/OB , 11 - HJ 30609/OC . Kółka - punkty pomiarowe.

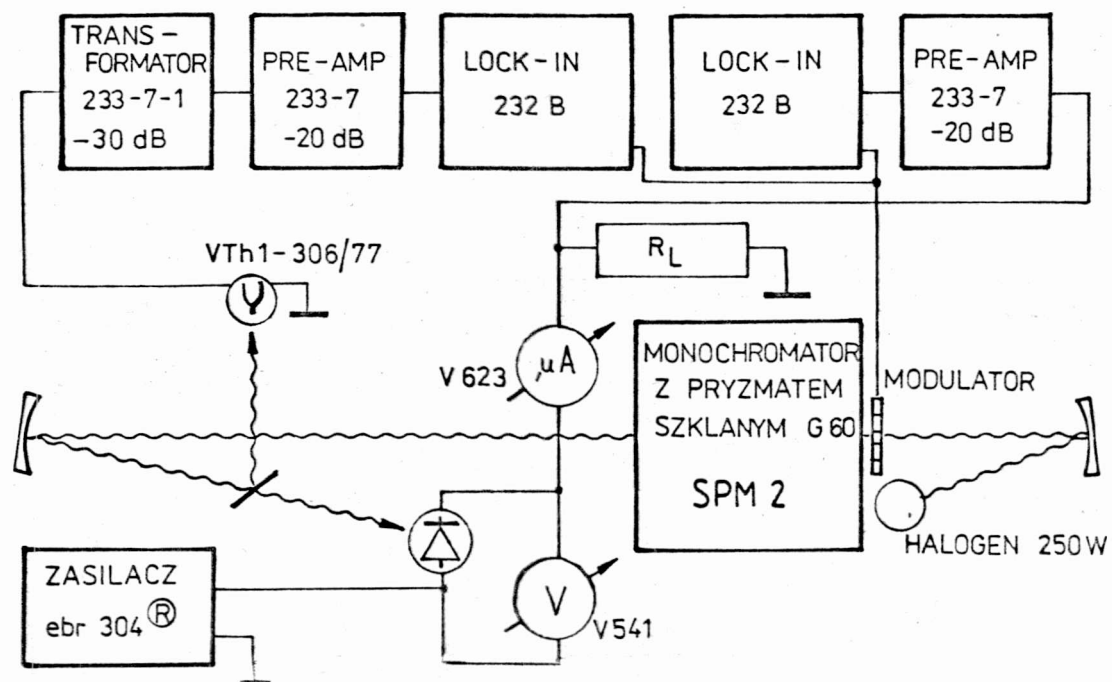


Rys.62. Widok wykonanego detektora z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  .

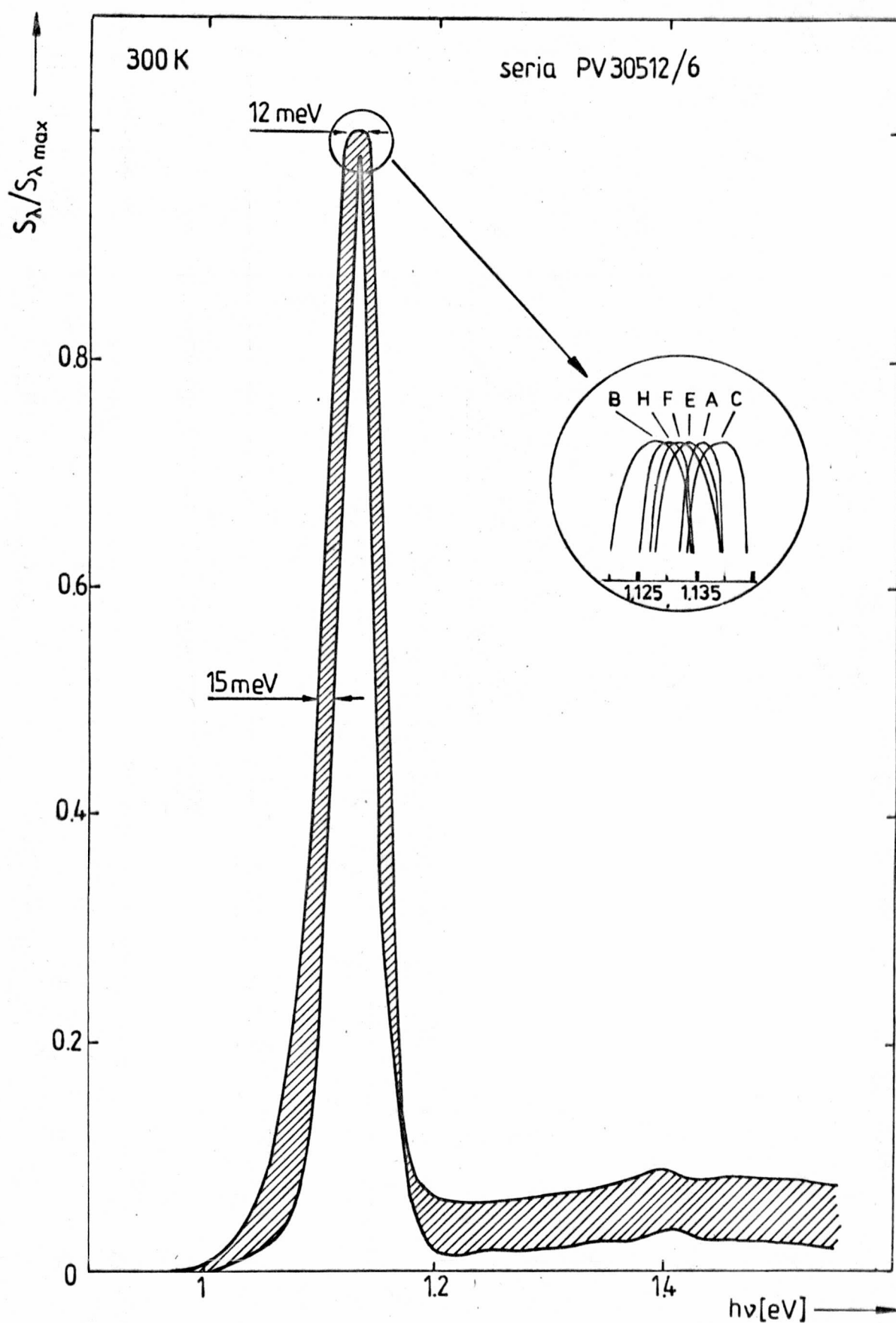


Rys.63. Struktura diody z serii PV 30512/7 wraz z jej schematycznym wykresem pasmowym (b), profilem koncentracji nośników ładunku (c) oraz profilem składu (d).

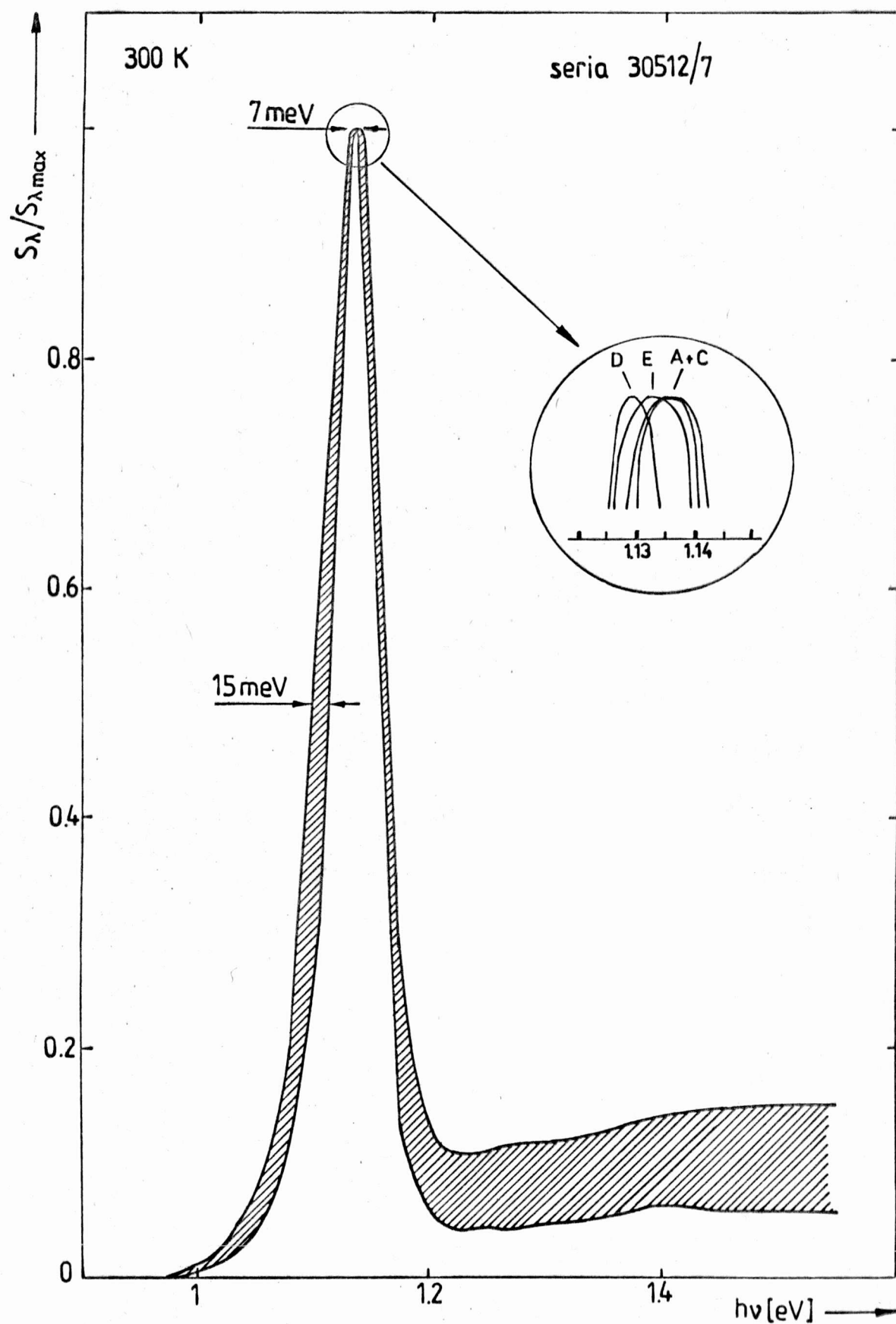




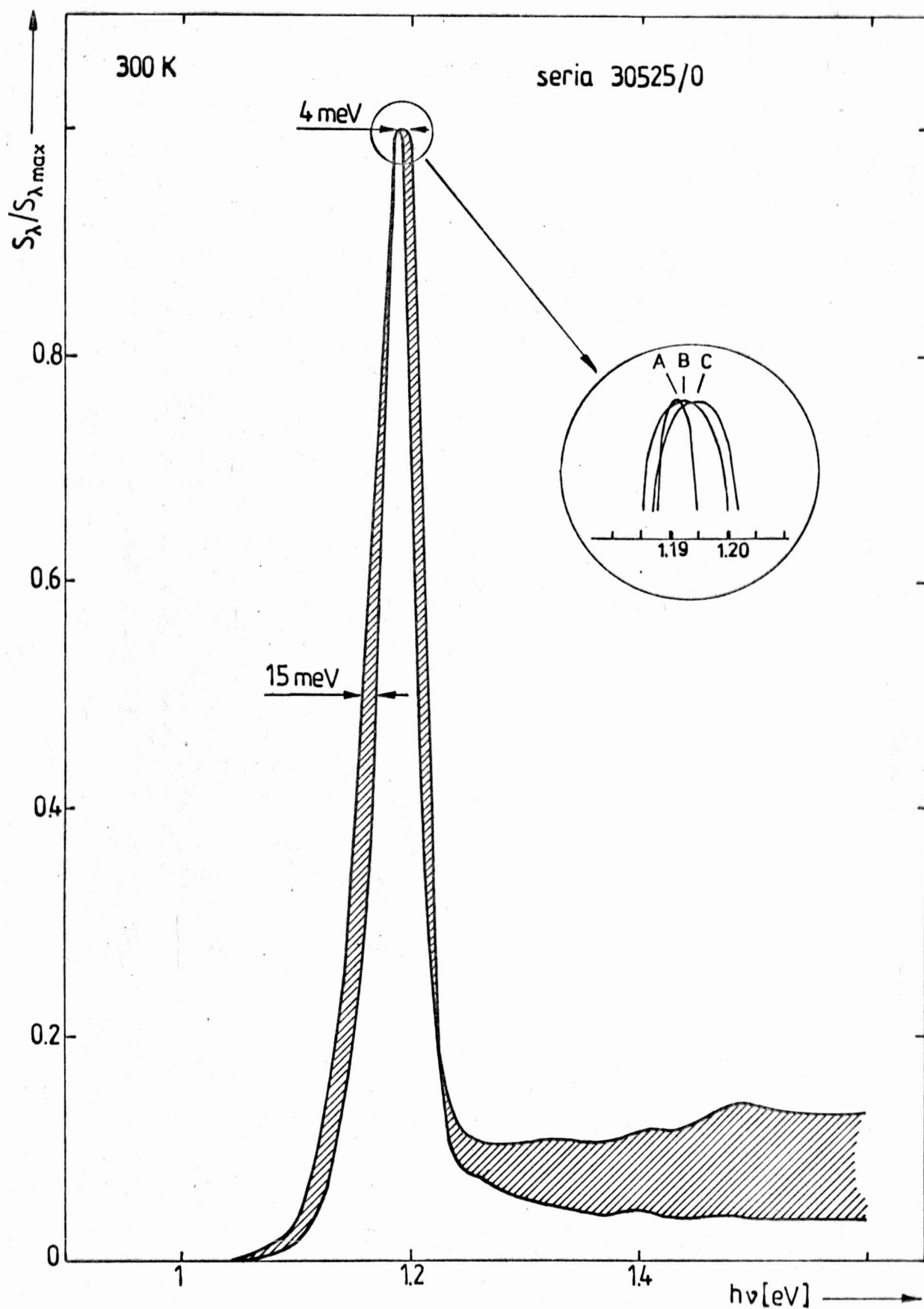
Rys.64. Układ pomiarowy do pomiaru charakterystyk spektralnych.



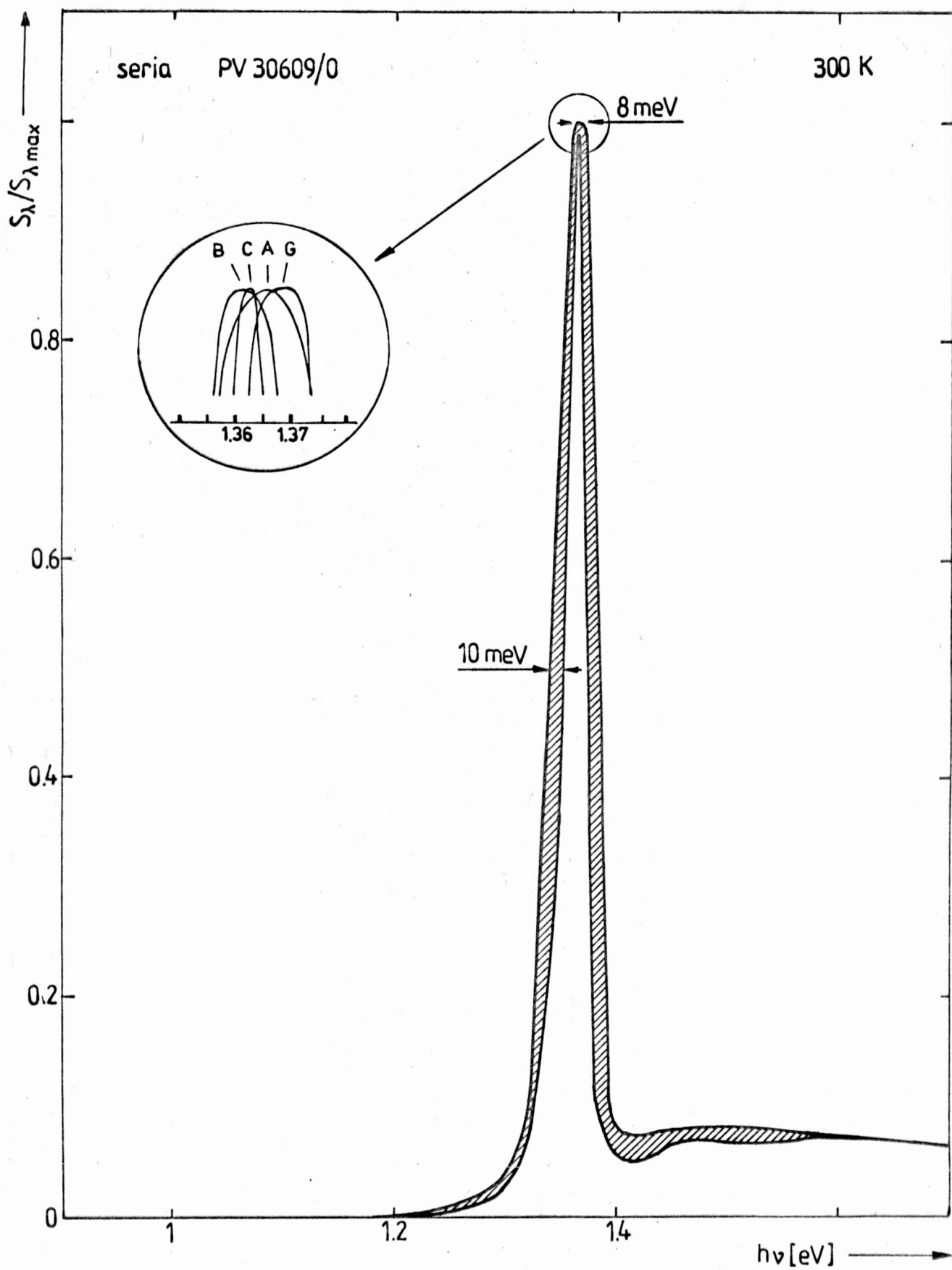
Rys.65a. Unormowane charakterystyki spektralne detektorów wchodzących w skład serii PV 30512/6.



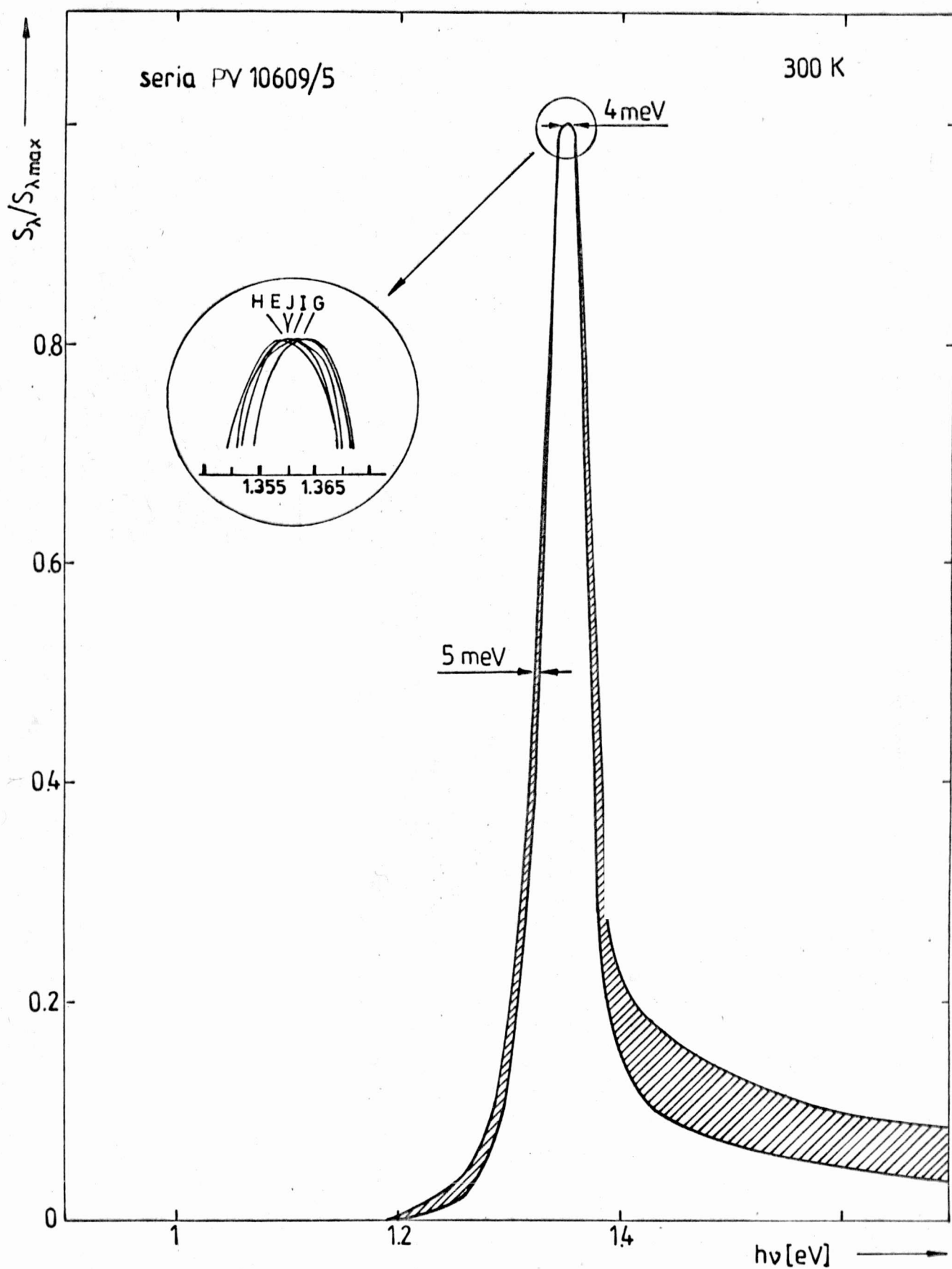
Rys.65b. Unormowane charakterystyki spektralne detektorów wchodzących w skład serii PV 30512/7 .



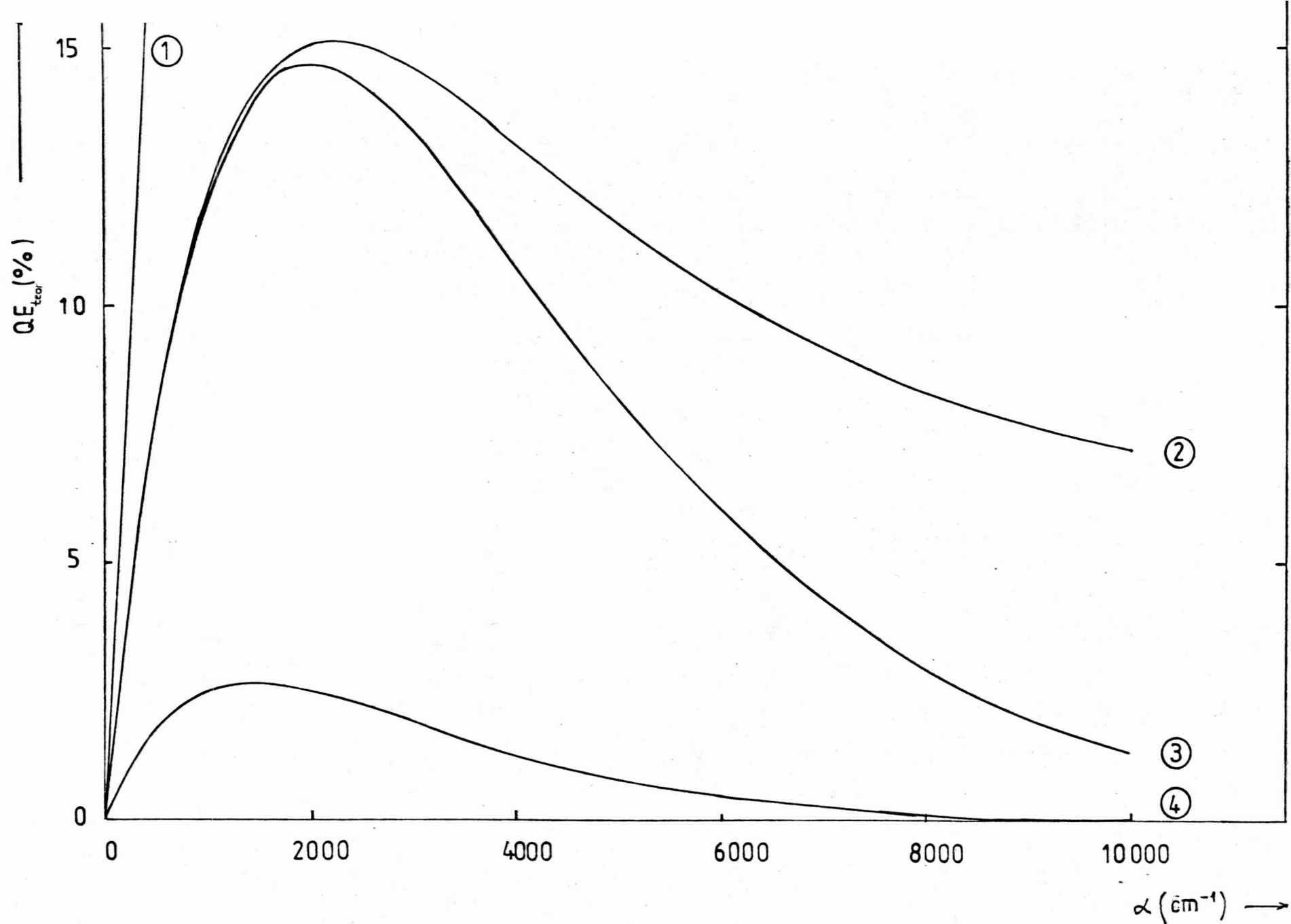
Rys.65c. Unormowane charakterystyki spektralne detektorów wchodzących w skład serii PV 30525/0 .



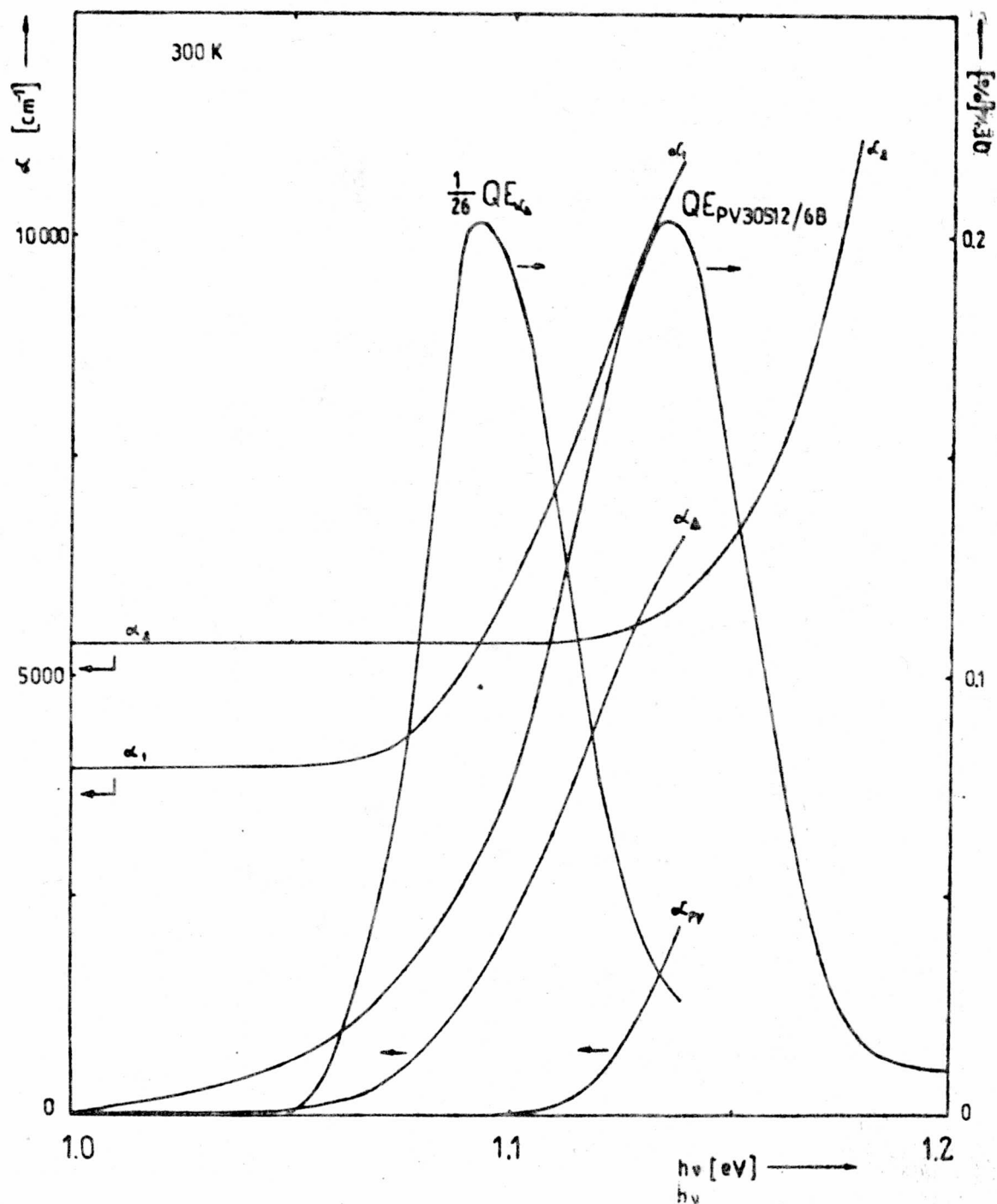
Rys.65d. Unormowane charakterystyki spektralne detektorów wchodzących w skład serii PV 30609/0 .



Rys.65e. Unormowane charakterystyki spektralne detektorów wchodzących w skład serii PV 10609/5 .

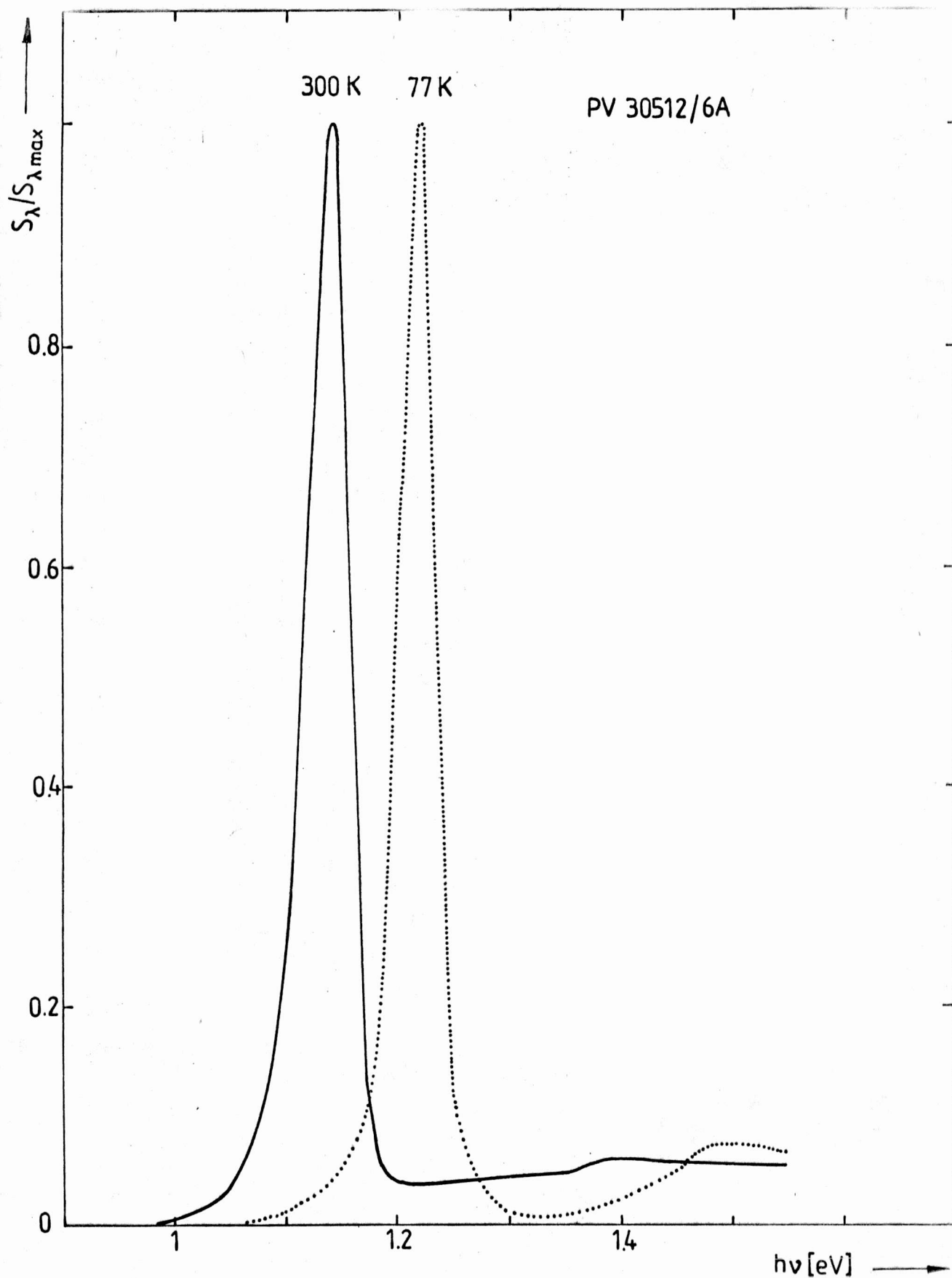


Rys.66. Zależność teoretycznej wewnętrznej wydajności kwantowej od współczynnika absorpcji dla modelu fotodiody PV 30512/6 (głębokość złącza  $7 \text{ um}$ ) dla różnych długości średniej drogi dyfuzji fotoelektronów: ①  $L_s = 10 \text{ um}$ , ②  $L_s = 2 \text{ um}$ , ③  $L_s = 1 \text{ um}$ , ④  $L_s = 0.5 \text{ um}$ , wg obliczeń <sup>213,214</sup>.

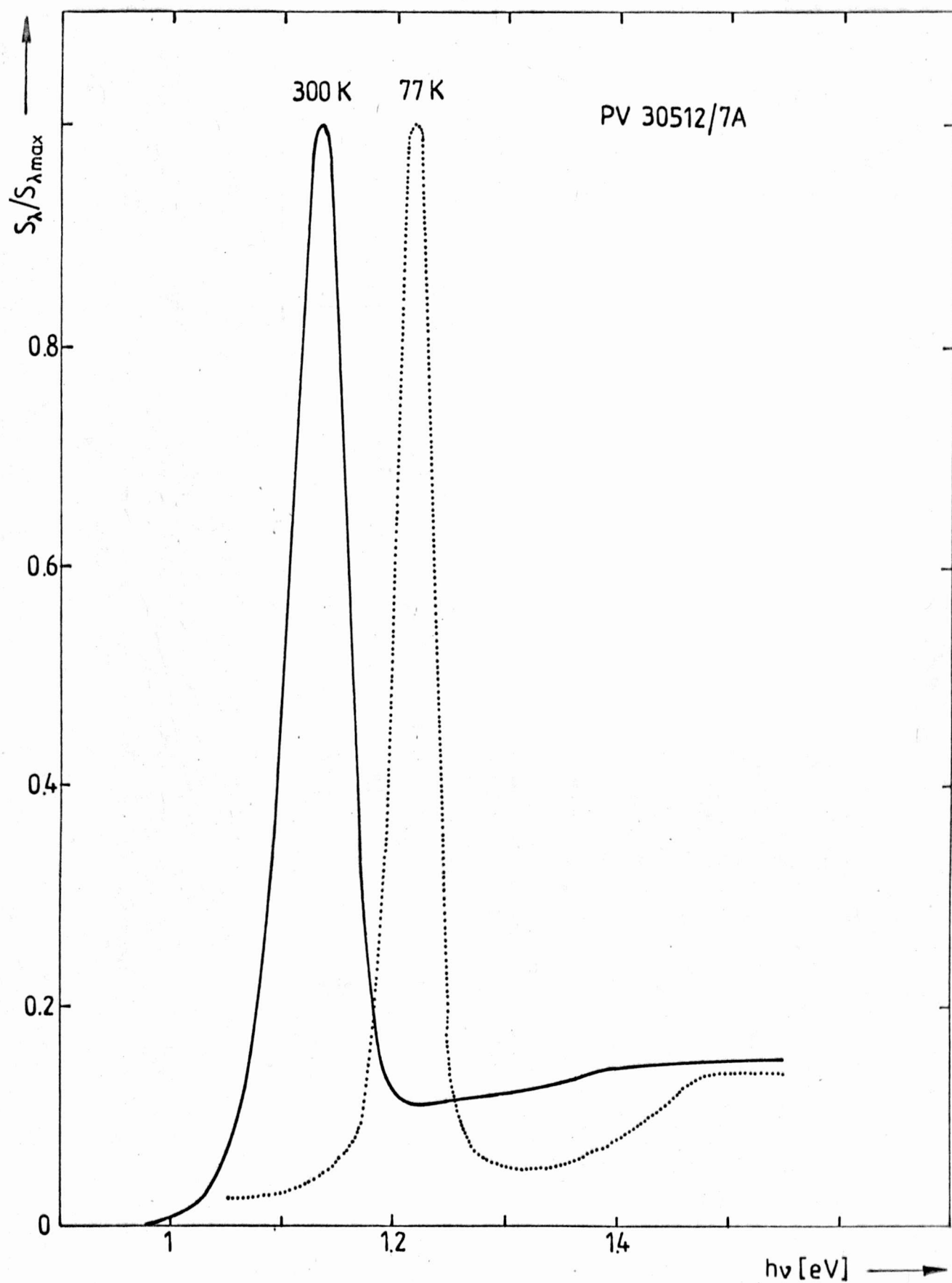


Rys.67. Ilustracja nieefektywnej absorpcji światła w procesie fotogeneracji na przykładzie przyrządu PV 30512/6B. Krzywa  $\alpha_1(h\nu)$  - współczynnik absorpcji światła w całej heterostrukturze HS 30512.  $\alpha_2(h\nu)$  - współczynnik absorpcji światła w tej heterostrukturze bez wierzchniej warstwy.  $\alpha_\Delta(h\nu)$  - współczynnik absorpcji światła w samej wierzchniej warstwie heterostrukturze HS 30512.  $\alpha_{PV}(h\nu)$  - współczynnik efektywnej absorpcji światła w procesie fotogeneracji w warstwie absorpcyjnej przyrządu PV 30512/6B.  $QE_\Delta(h\nu)$  - teoretyczna wydajność kwantowa obliczona na podstawie równania (86) (dla  $\alpha = \alpha_\Delta$ ,  $W = 7 \mu\text{m}$ ,  $L_e = 1 \mu\text{m}$ ).  $QE_{PV30512/6B}(h\nu)$  - zmierzona wydajność kwantowa fotodiody PV 30512/6B.

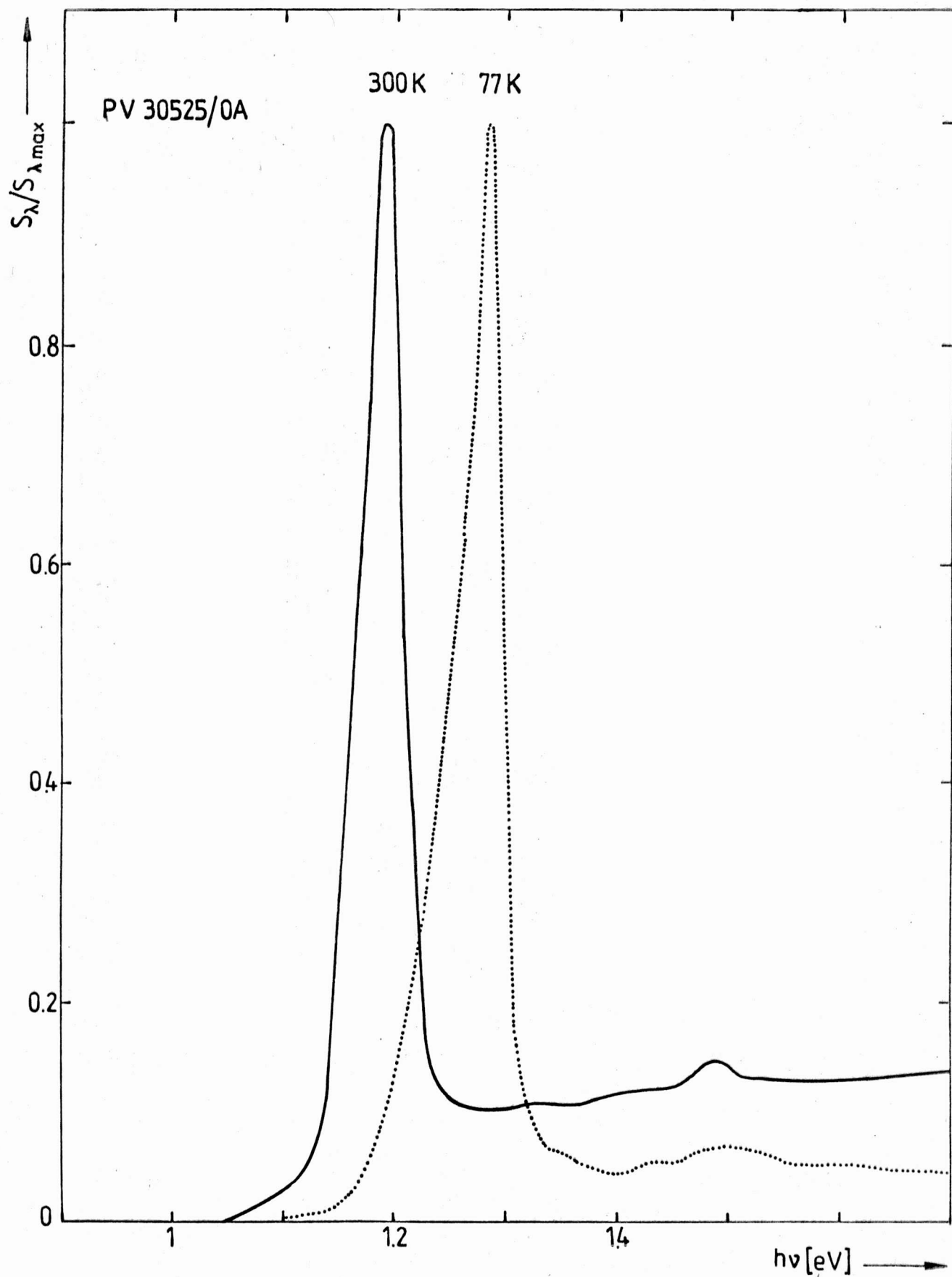




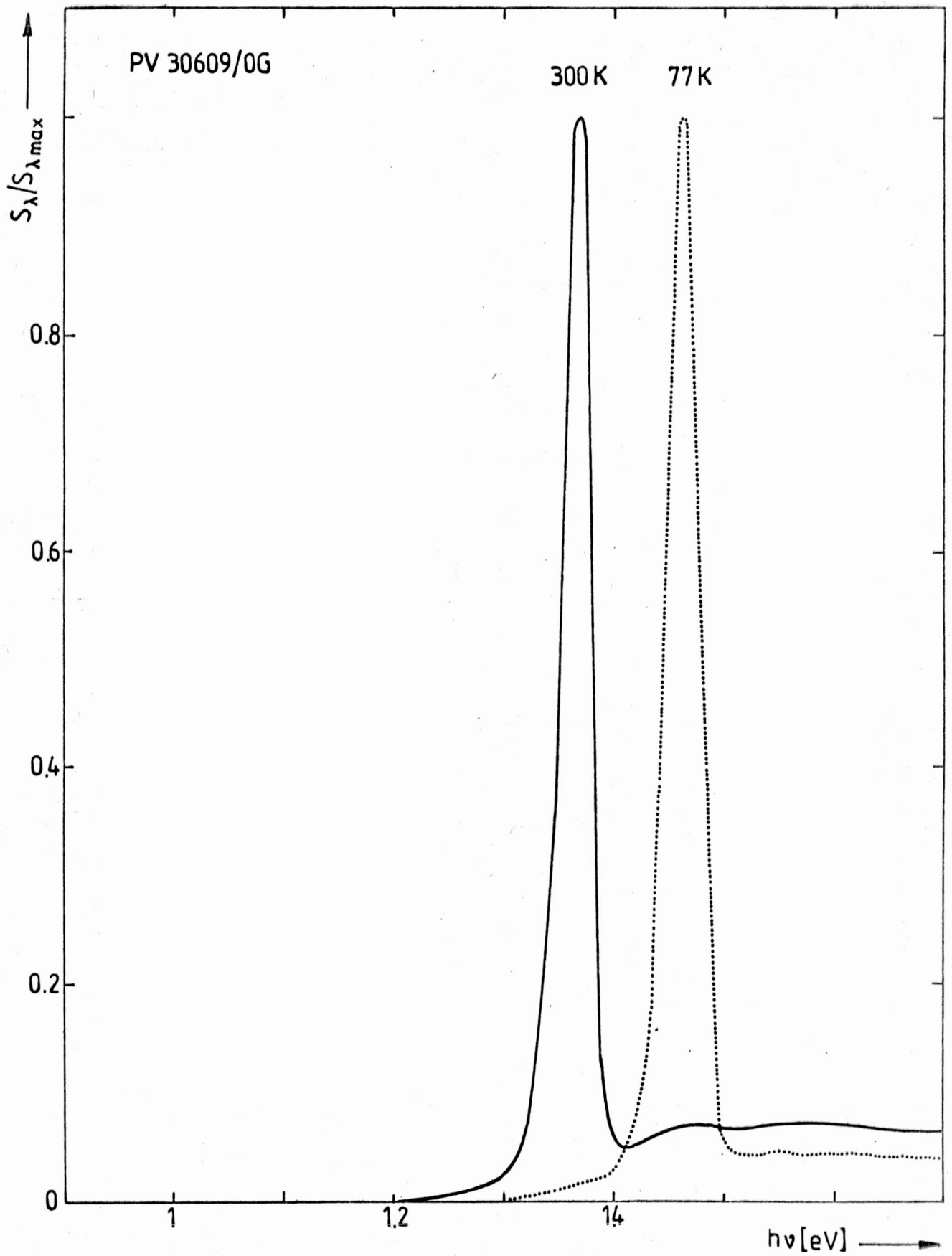
Rys.68a. Unormowane czułości spektralne dla przykładowej fotodiody z serii PV 30512/6 zmierzone w dwóch temperaturach w funkcji energii fotonów.



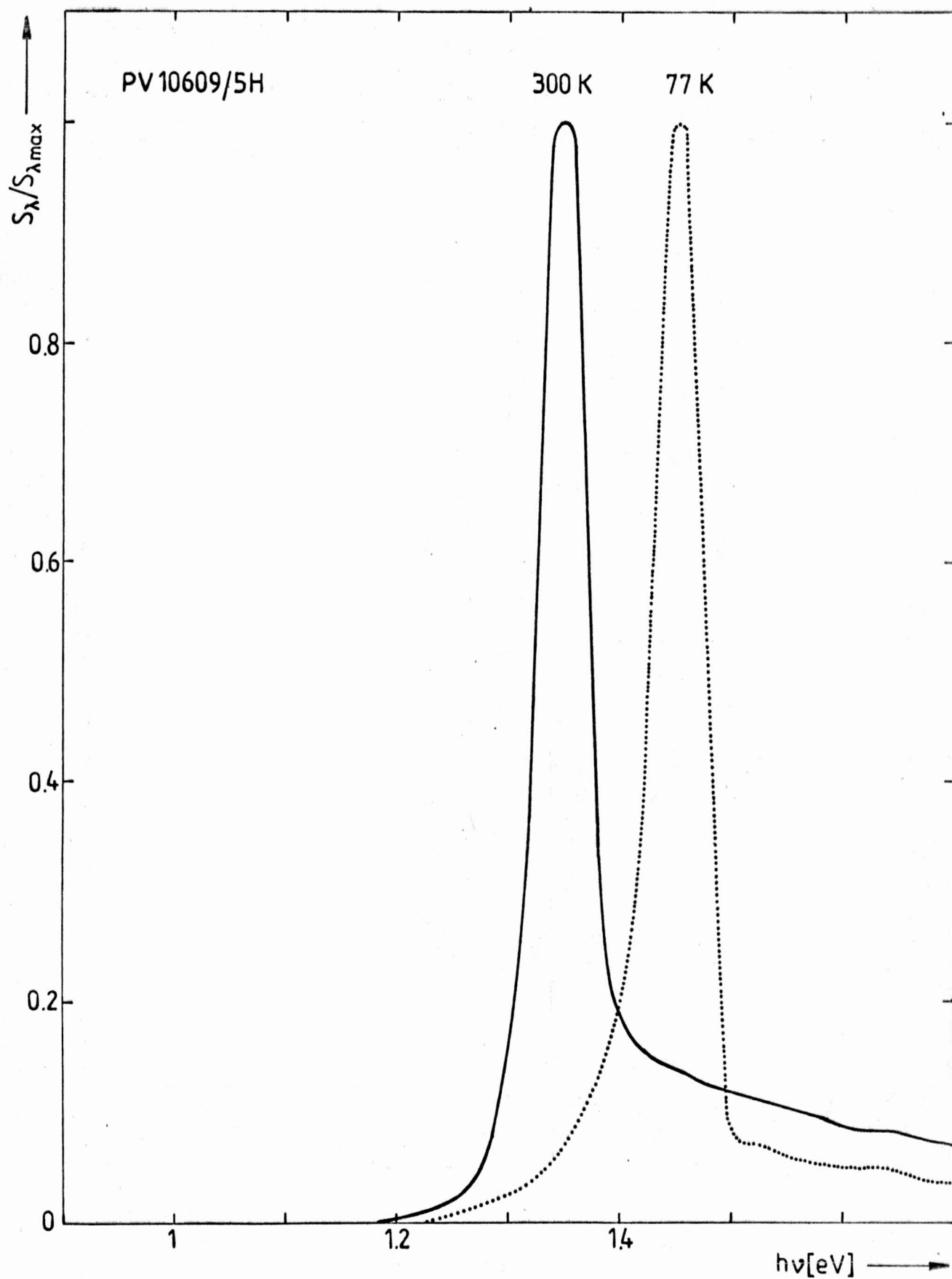
Rys.68b. Unormowane czułości spektralne dla przykładowej fotodiody z serii PV 30512/7 zmierzone w dwóch temperaturach w funkcji energii fotonów.



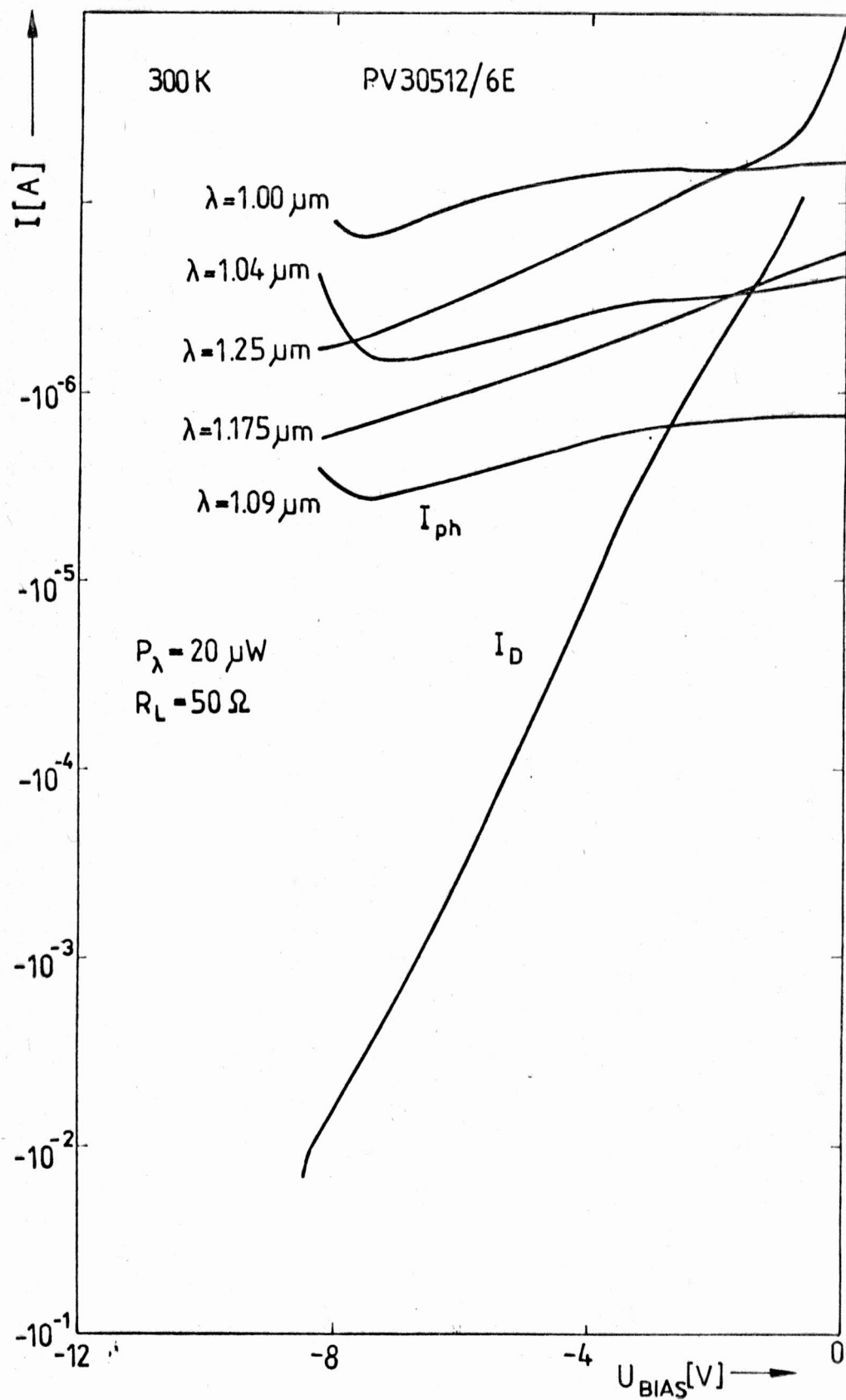
Rys.68c. Unormowane czułości spektralne dla przykładowej fotodiody z serii PV 30525/0 zmierzone w dwóch temperaturach w funkcji energii fotonów.



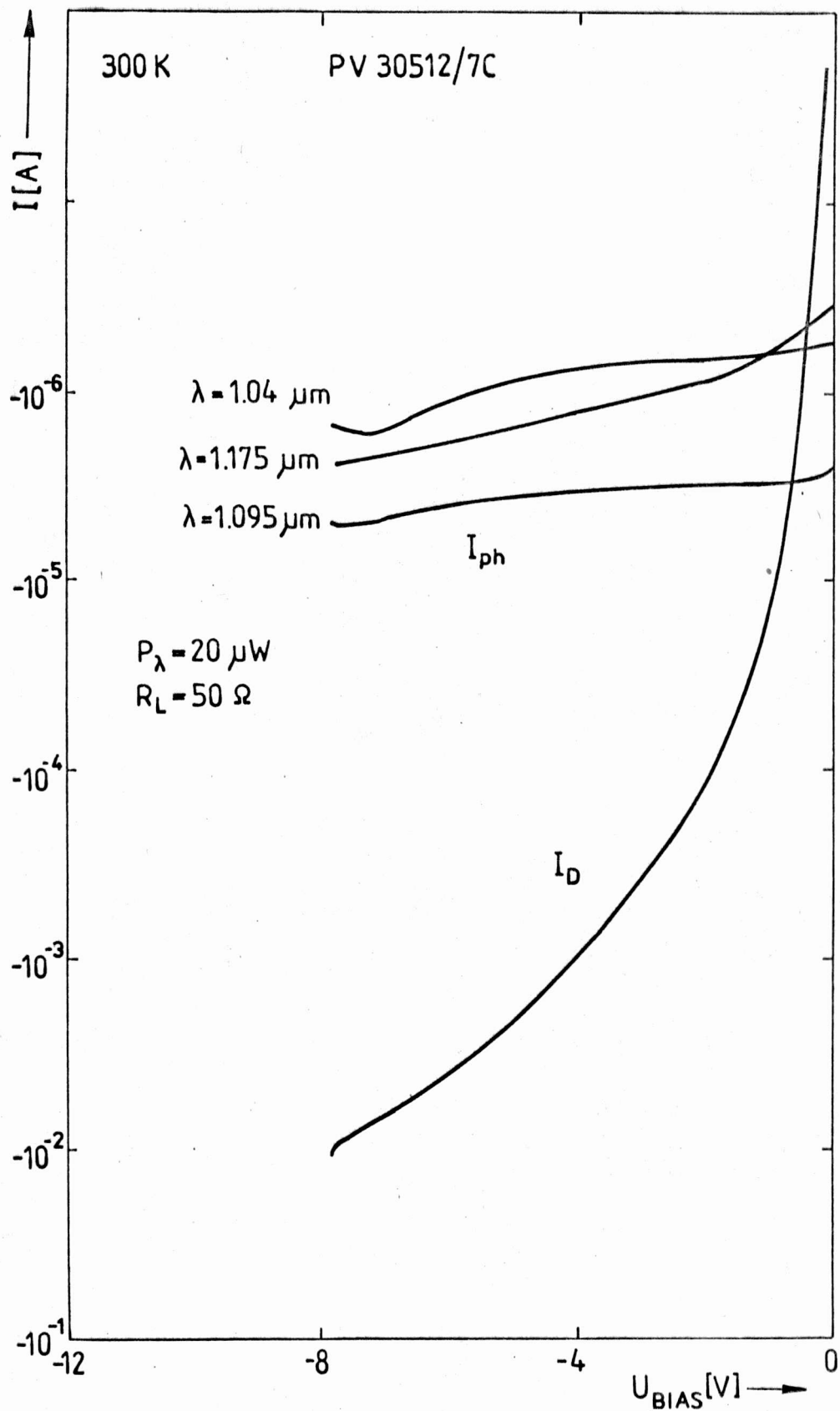
Rys. 68d. Unormowane czułości spektralne dla przykładowej fotodiody z serii PV30609/0 zmierzone w dwóch temperaturach w funkcji energii fotonów.



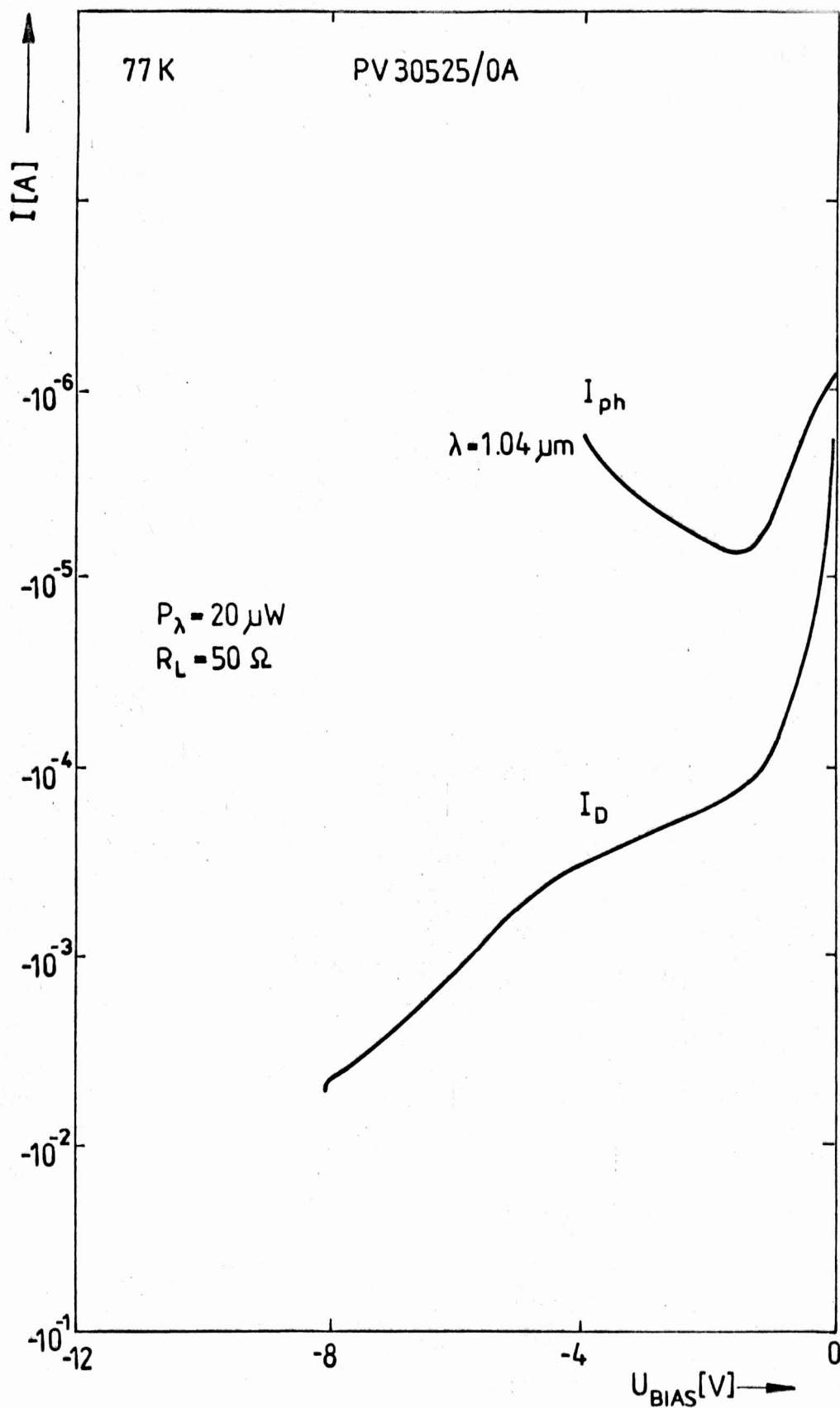
Rys.68e. Unormowane czułości spektralne dla przykładowej fotodiody z serii PV 10609/5 zmierzane w dwóch temperaturach w funkcji energii fotonów.



Rys.69a. Fotoprąd na tle prądu ciemnego przykładowej fotodiody z serii PV 30512/6 w funkcji polaryzacji zaporowej dla kilku długości fal światła oświetlającego przyrząd ( $\lambda_{peak} = 1.09 \mu\text{m}$ ).

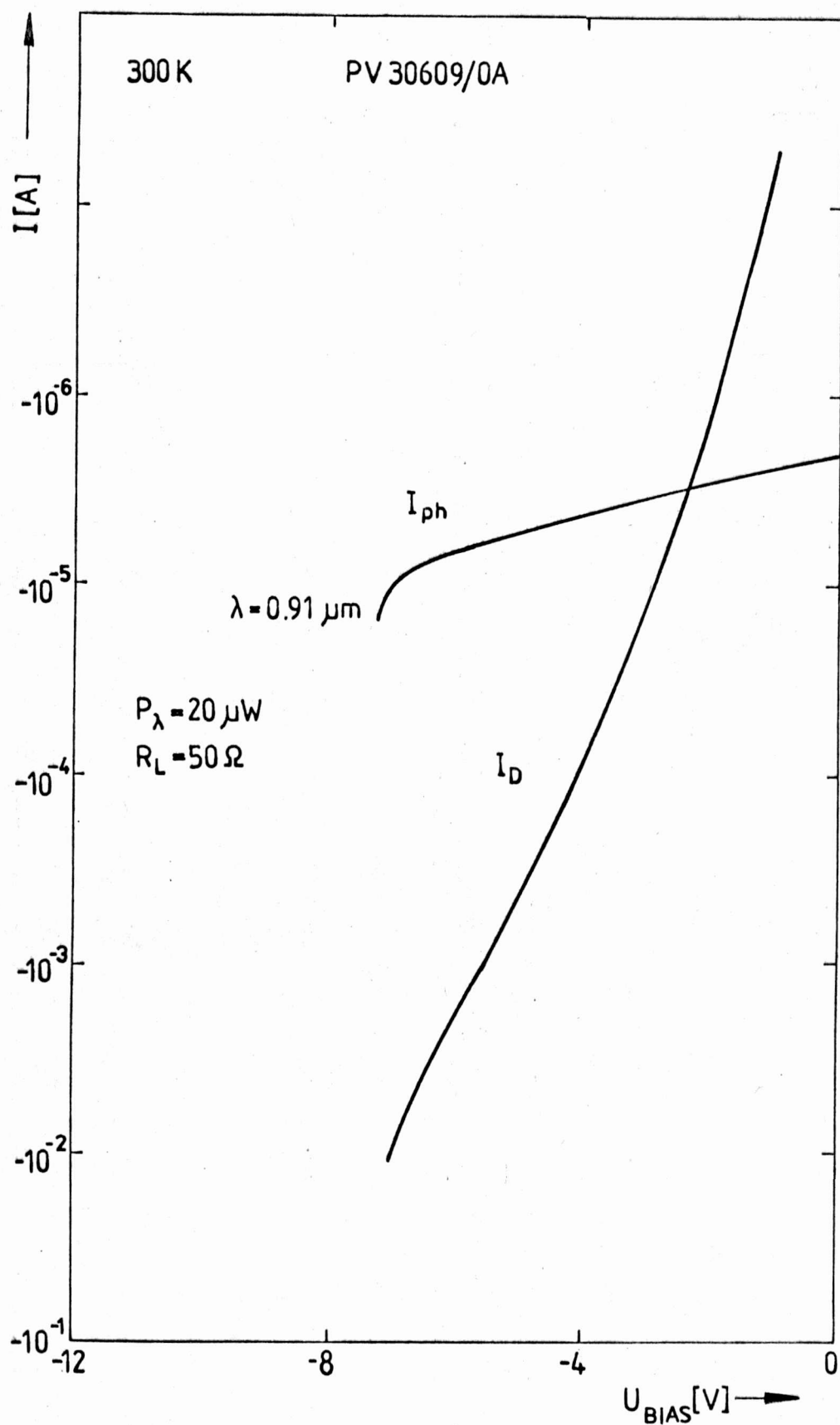


Rys.69b. Fotoprąd na tle prądu ciemnego przykładowej fotodiody z serii PV 30512/7 w funkcji polaryzacji zaporowej dla kilku długości fal światła oświetlającego przyrząd ( $\lambda_{peak} = 1.095 \mu m$ ).

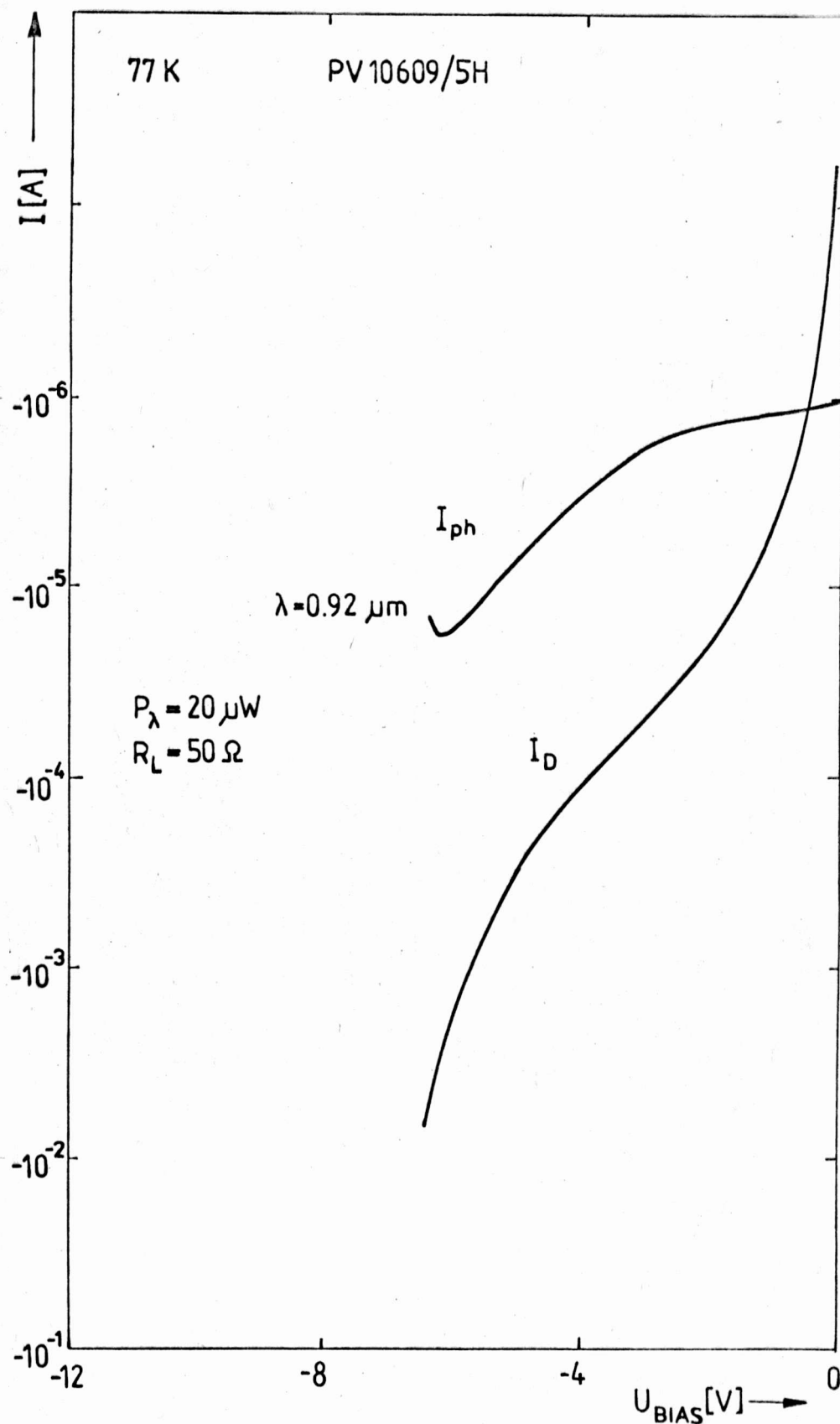


Rys.69c. Fotoprąd na tle prądu ciemnego przykładowej fotodiody z serii PV 30525/0 oświetlonej światłem o długości  $\lambda_{peak}$  w funkcji polaryzacji zaporowej.

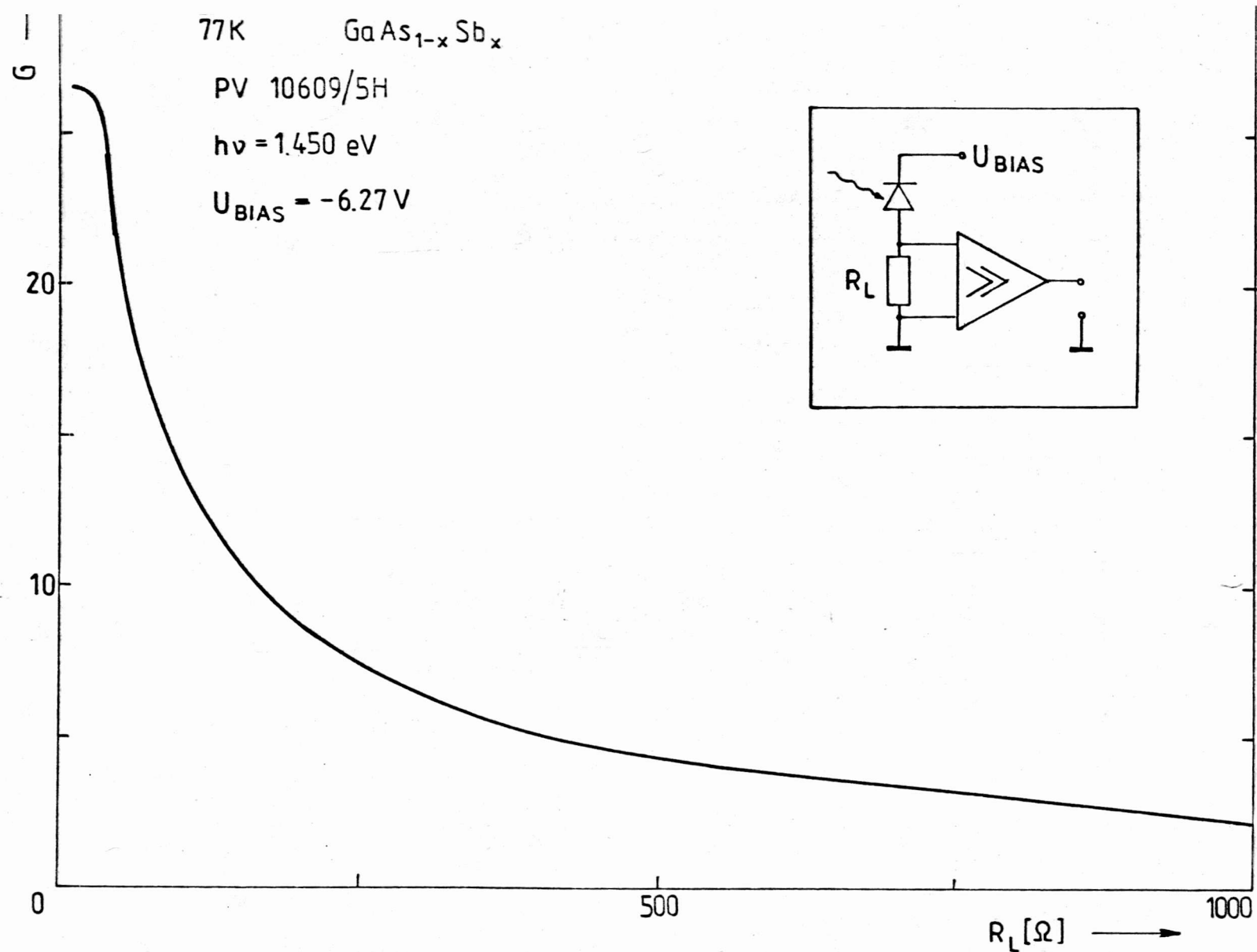




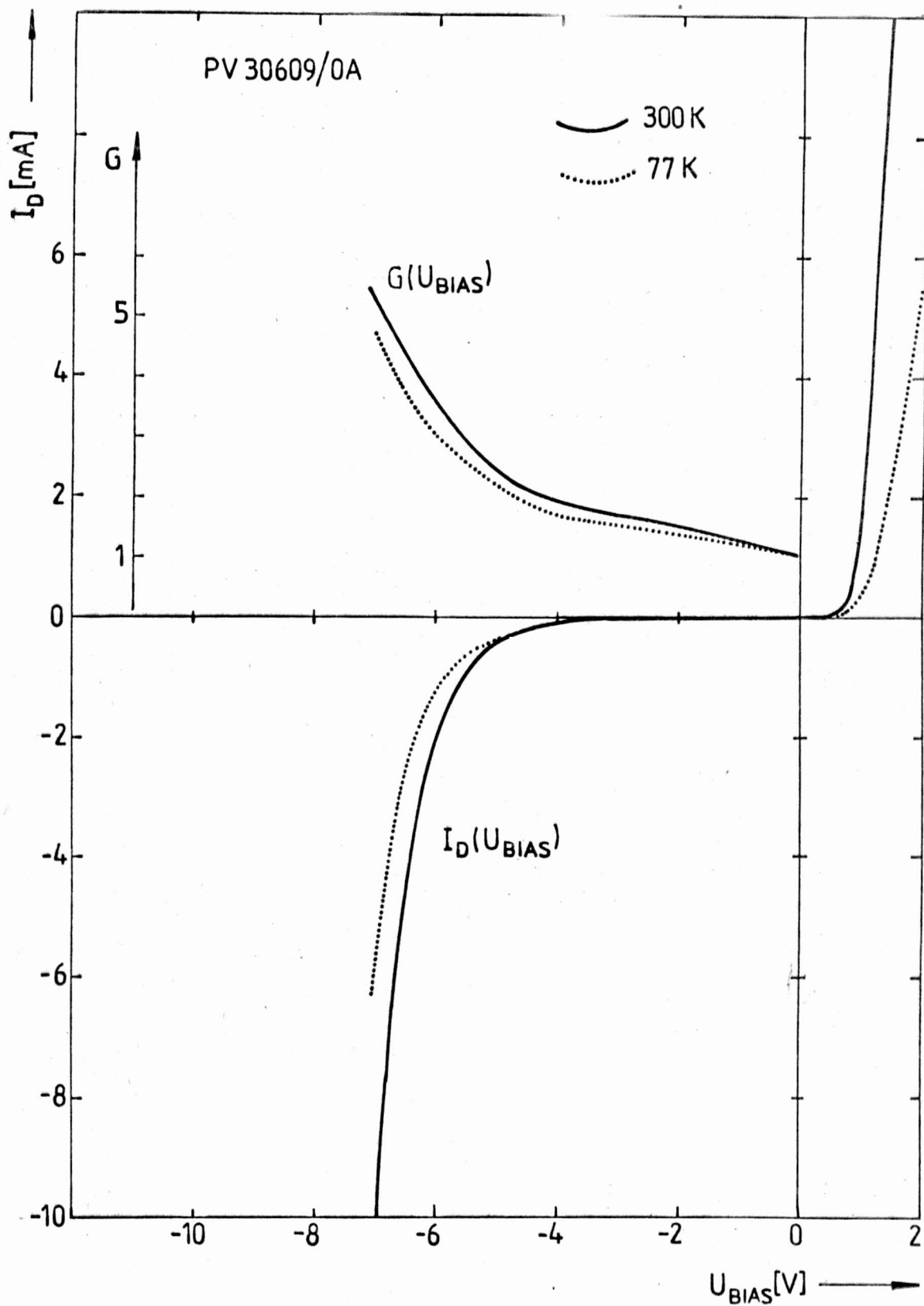
Rys.69d. Fotoprąd na tle prądu ciemnego przykładowej fotodiody z serii PV 30609/0 oświetlanej światłem o długości  $\lambda_{peak}$  w funkcji polaryzacji zaporowej.



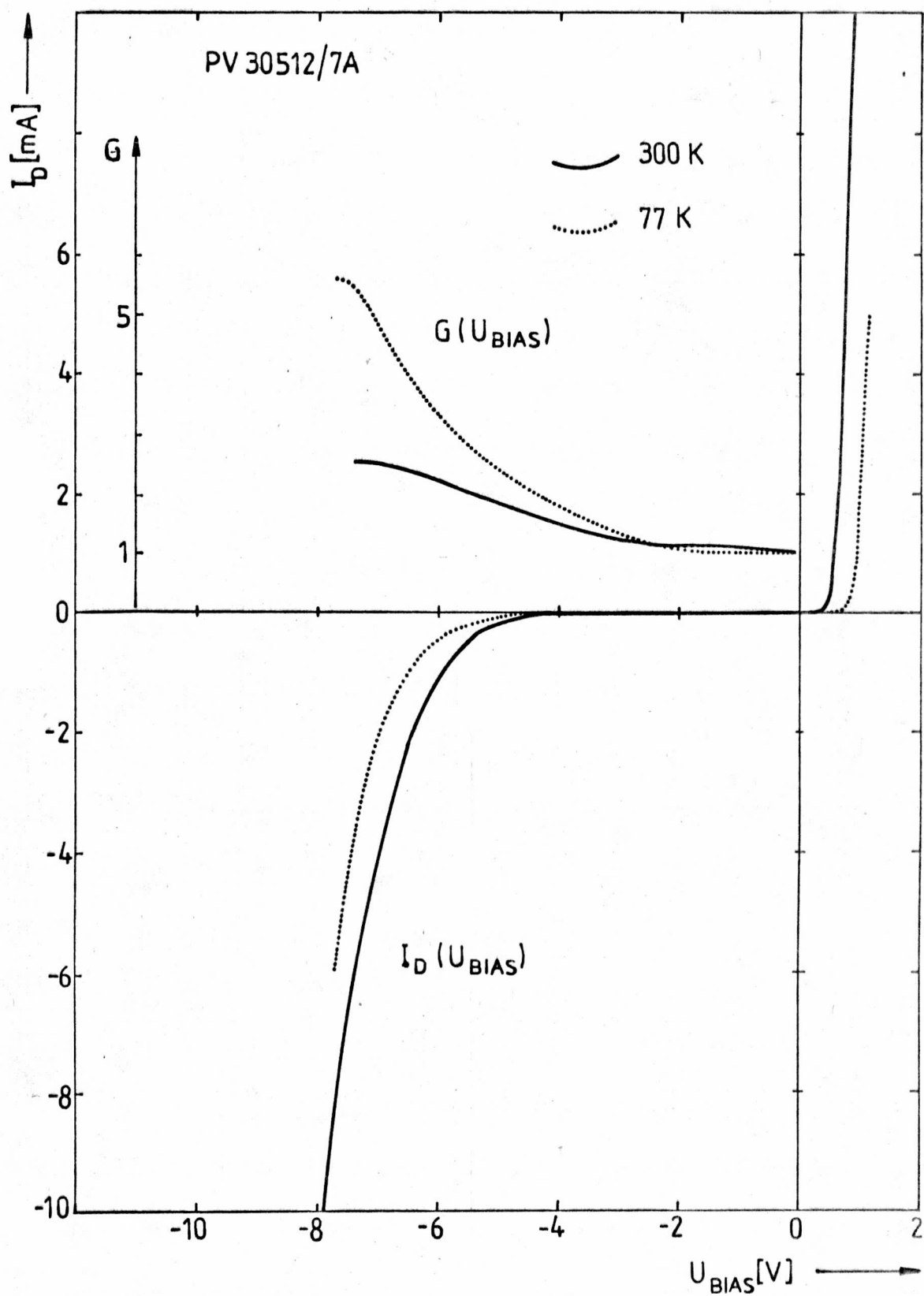
Rys.69e. Fotoprąd na tle prądu ciemnego przykładowej fotodiody z serii PV 10609/5 oświetlanej światłem o długości  $\lambda_{peak}$  w funkcji polaryzacji wstecznej.



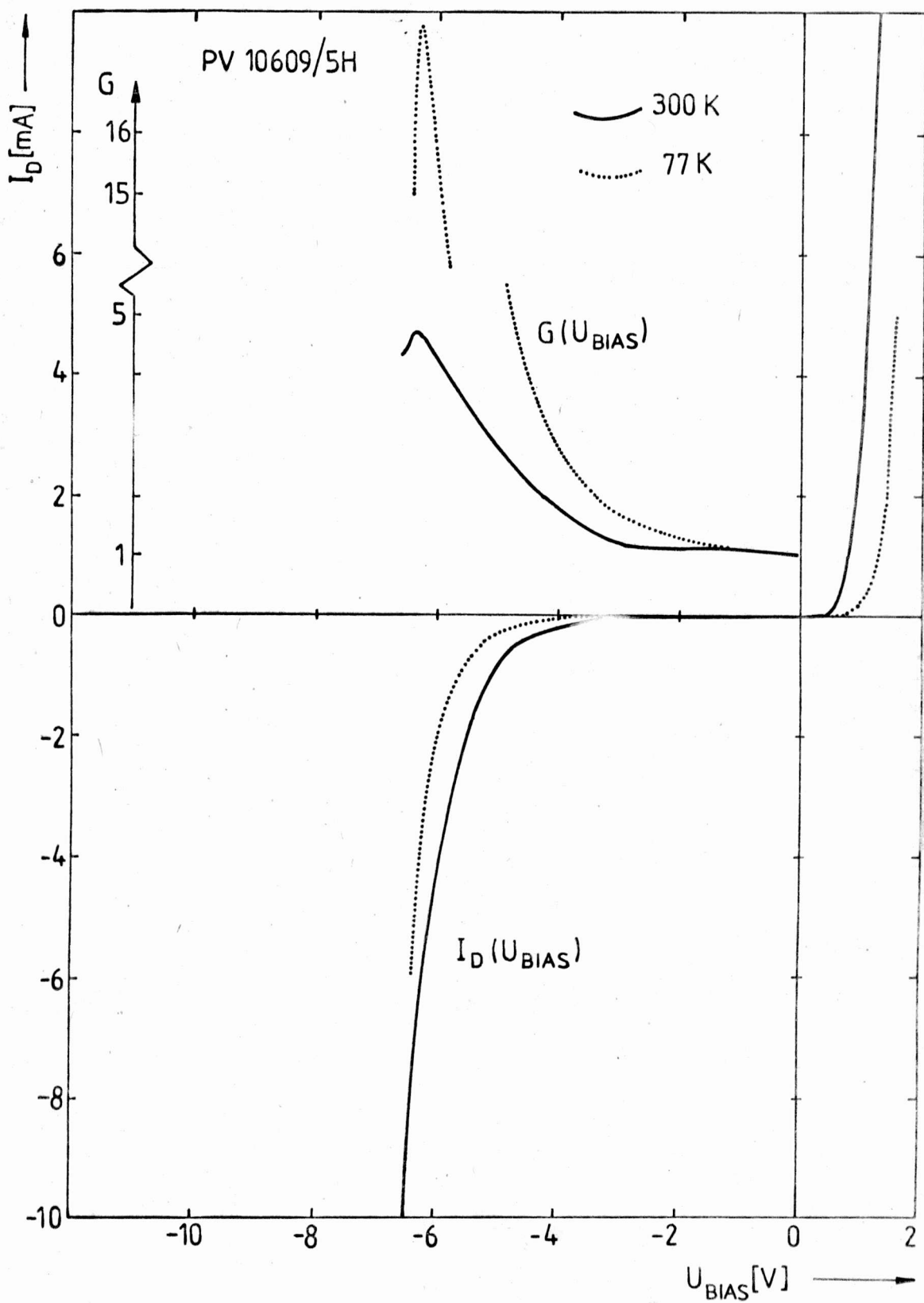
Rys.70. Zależność współczynnika wzmocnienia fotoprądu od rezystancji obciążenia dla ustalonej energii fotonów padających i ustalonej polaryzacji fotodiody dla przykładowego detektora. W insecie podano schematycznie układ pomiarowy.



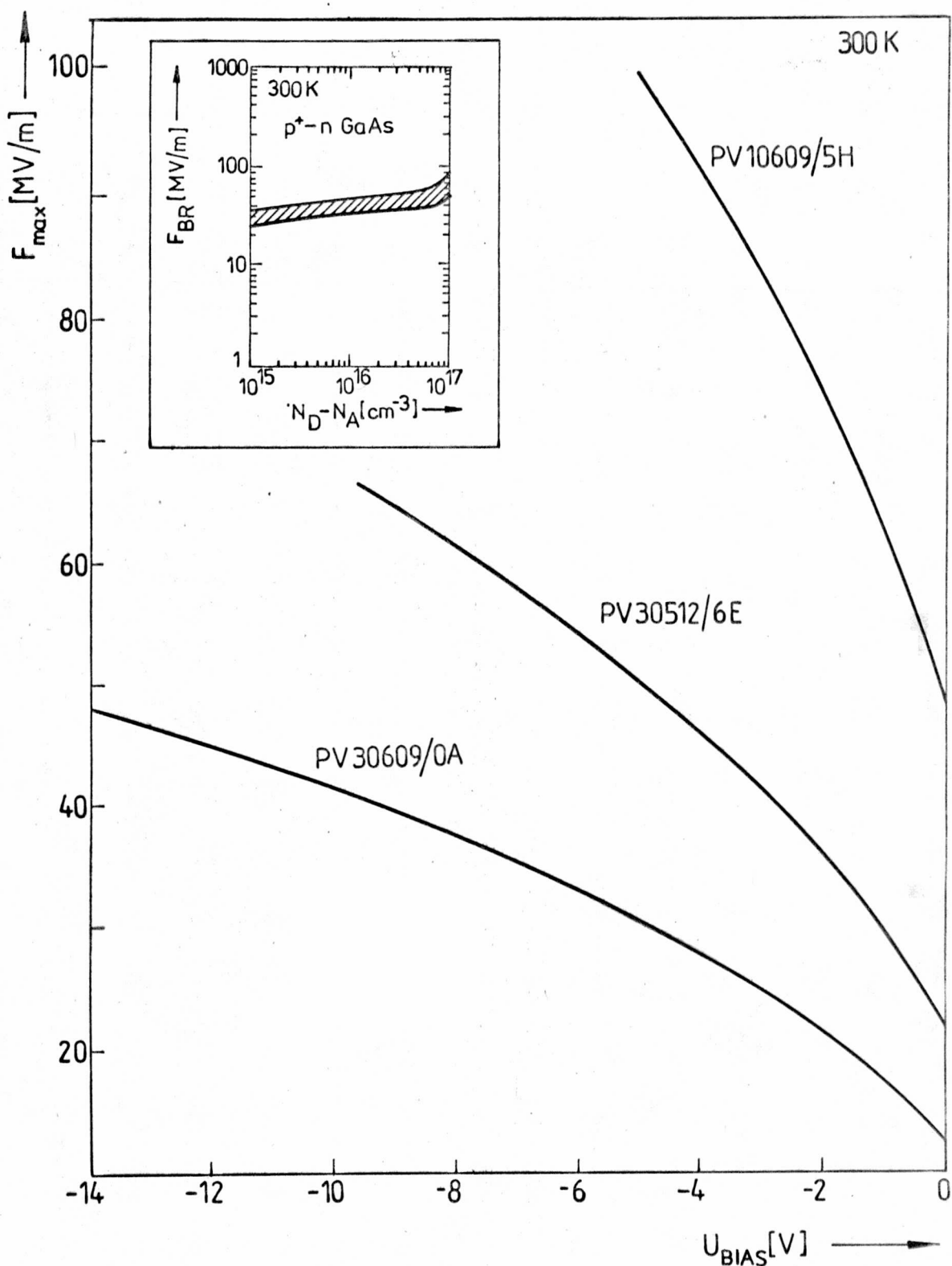
Rys.71a. Zależność współczynnika wzmocnienia fotodiody PV 30609/0A w funkcji polaryzacji dla dwóch temperatur pokazana na tle charakterystyk prądowo-napięciowych.



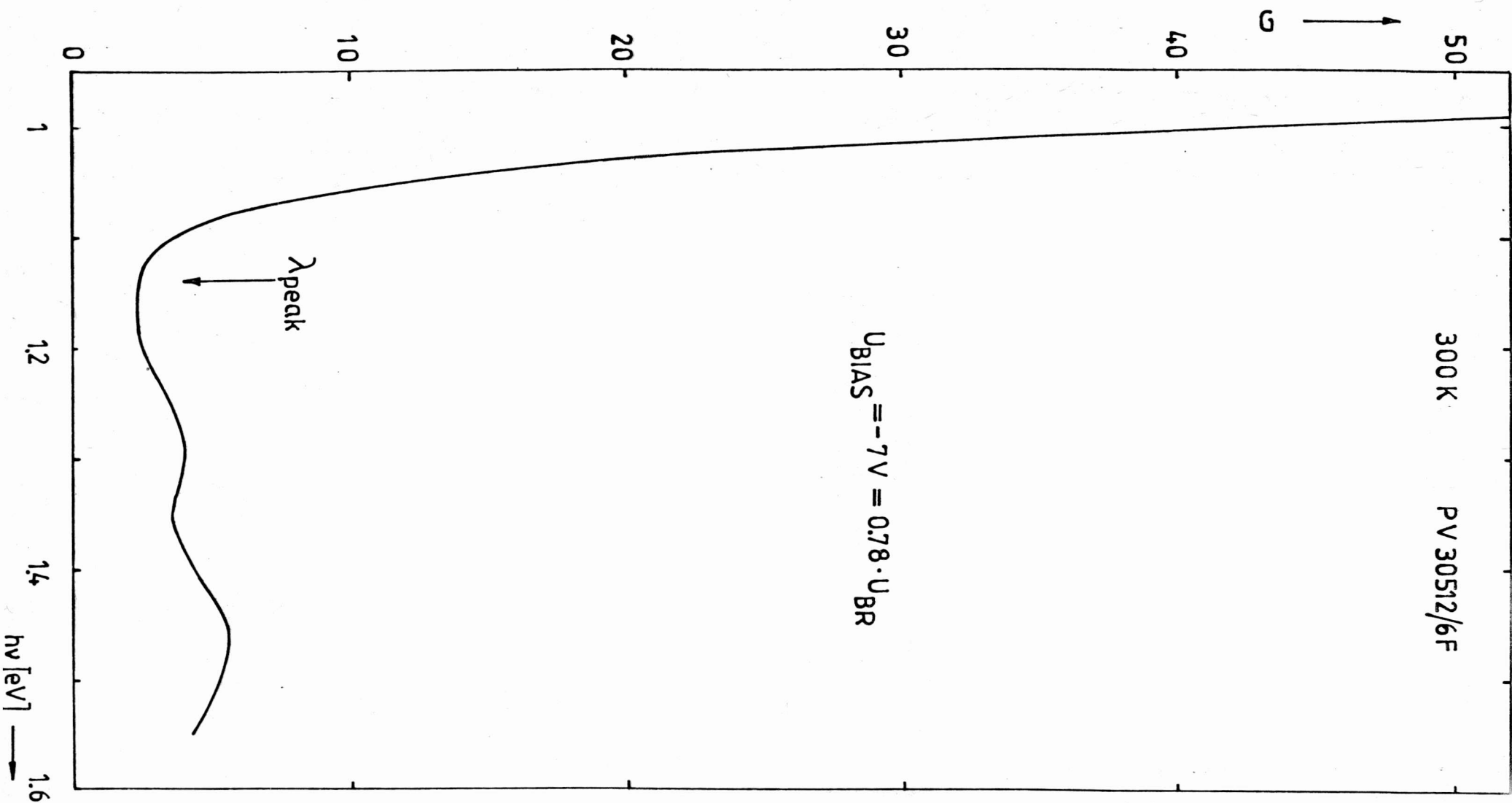
Rys.71b. Zależność współczynnika wzmocnienia dla fotodiody PV 30512/7A w funkcji polaryzacji dla dwóch temperatur pokazana na tle charakterystyk prądowo-napięciowych.



Rys.71c. Zależność współczynnika wzmocnienia dla fotodiody PV 10609/5H w funkcji polaryzacji dla dwóch temperatur pokazana na tle charakterystyk prądowo-napięciowych.

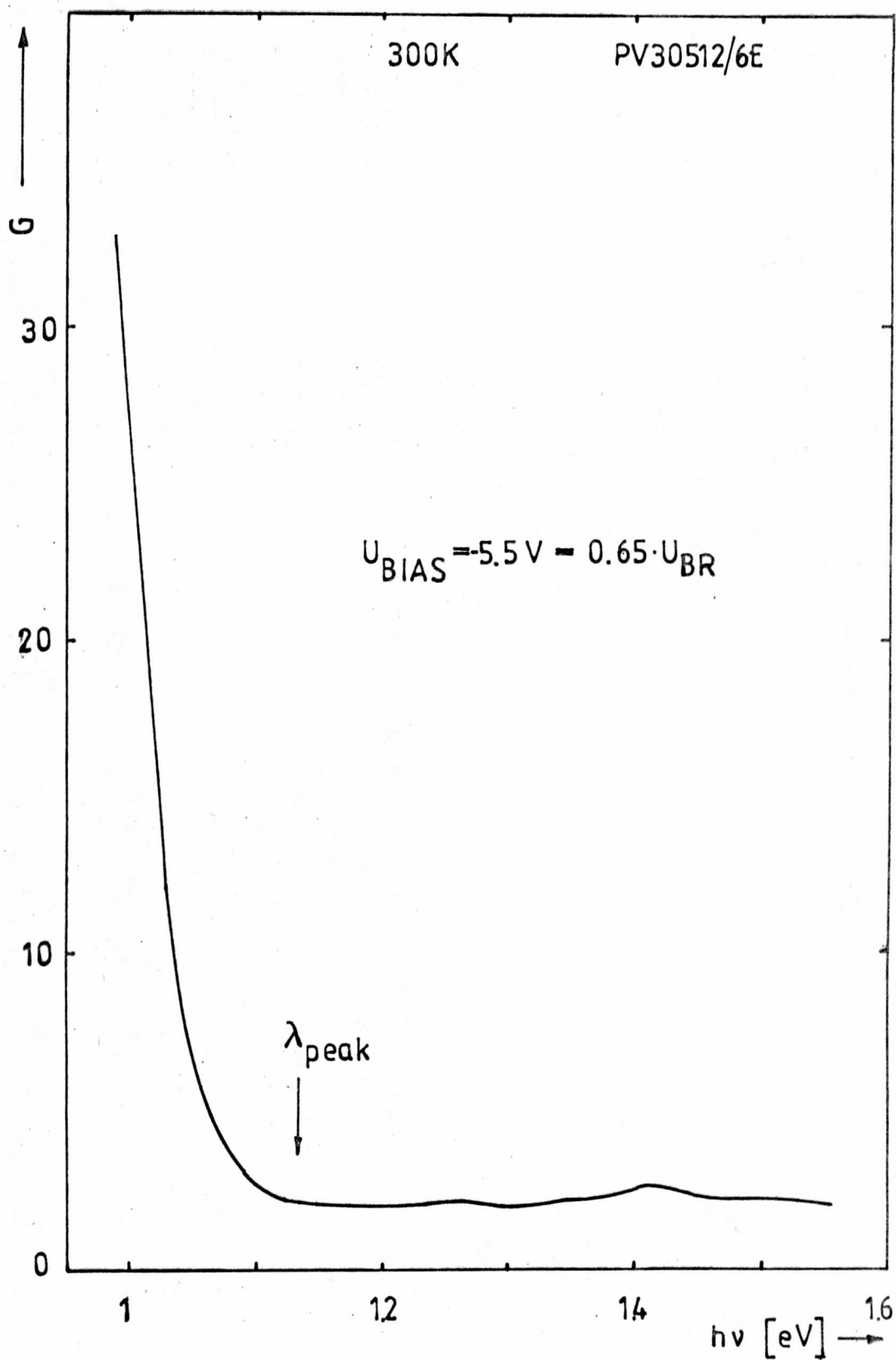


Rys.72. Wyliczone wartości maksymalnego pola elektrycznego panującego w złączach trzech przykładowych przyrządów w funkcji polaryzacji wstecznej. W insecie podano progowe wartości pola elektrycznego koniecznego do rozwinięcia akcji lawinowej w GaAs w zależności od parametrów złącza <sup>215</sup>.

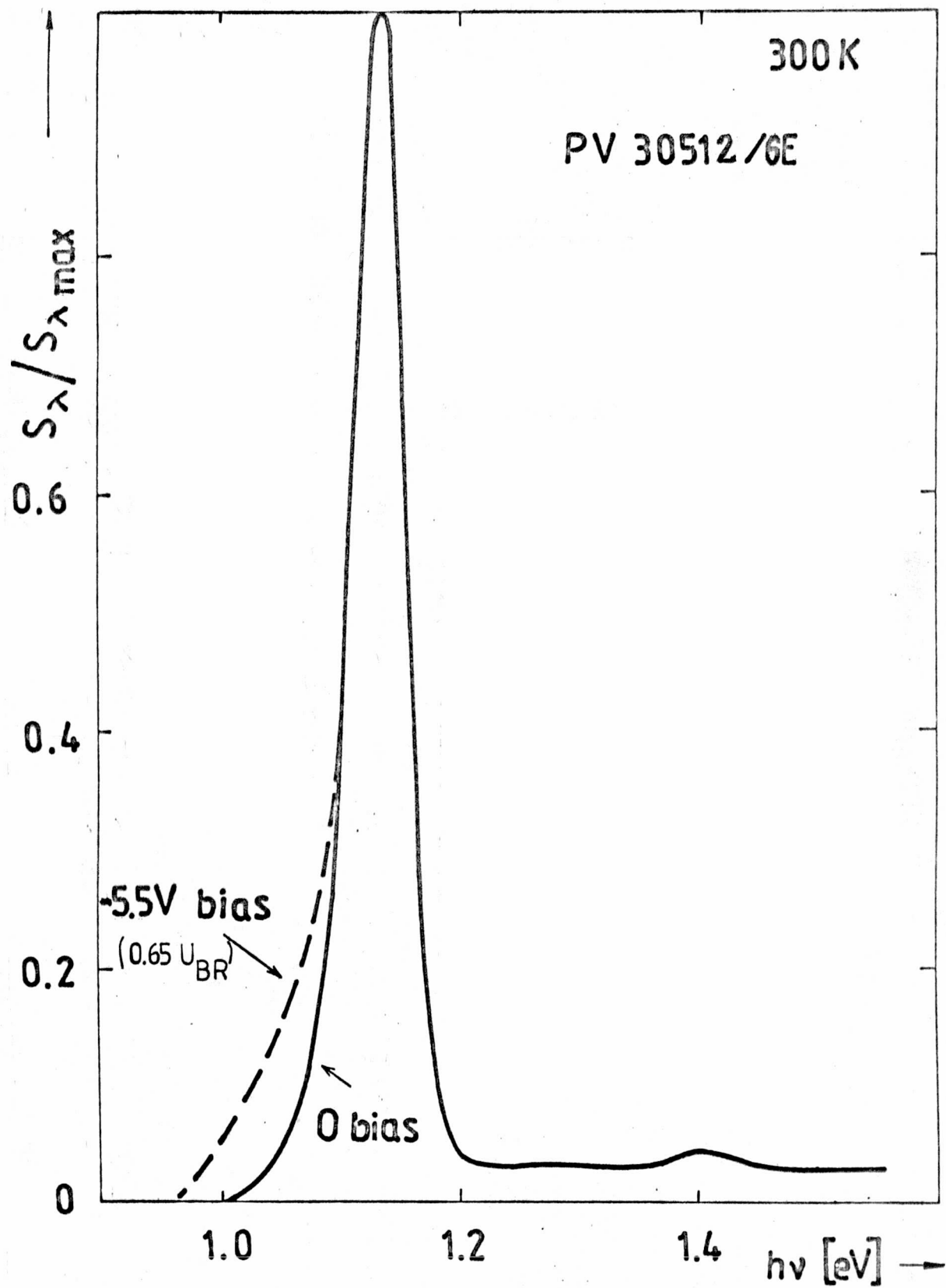


Rys.73a. Zależność współczynnika wzmocnienia fotodiody PV 30512/6F dla ustalonej polaryzacji wstecznej w funkcji energii padających fotonów.

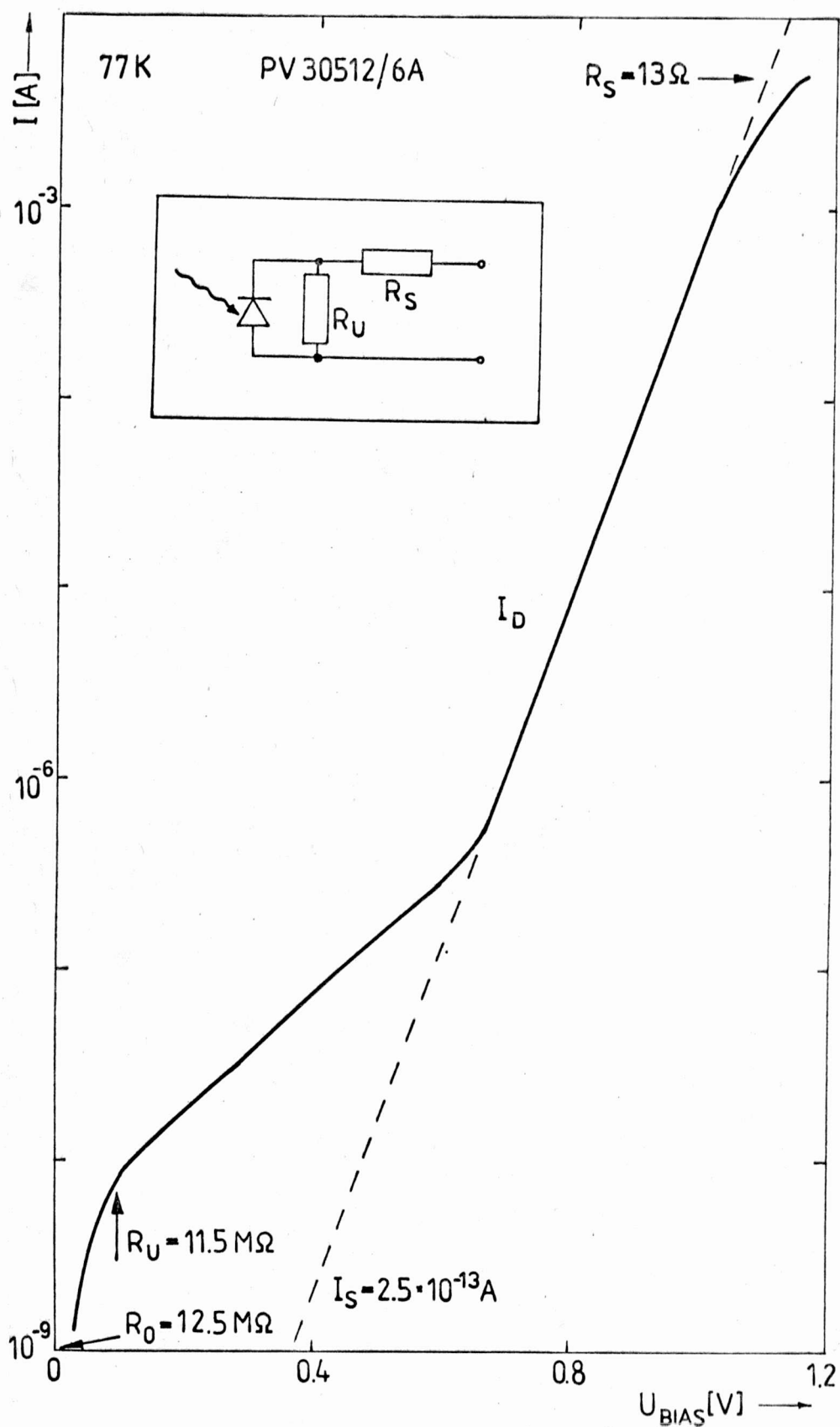




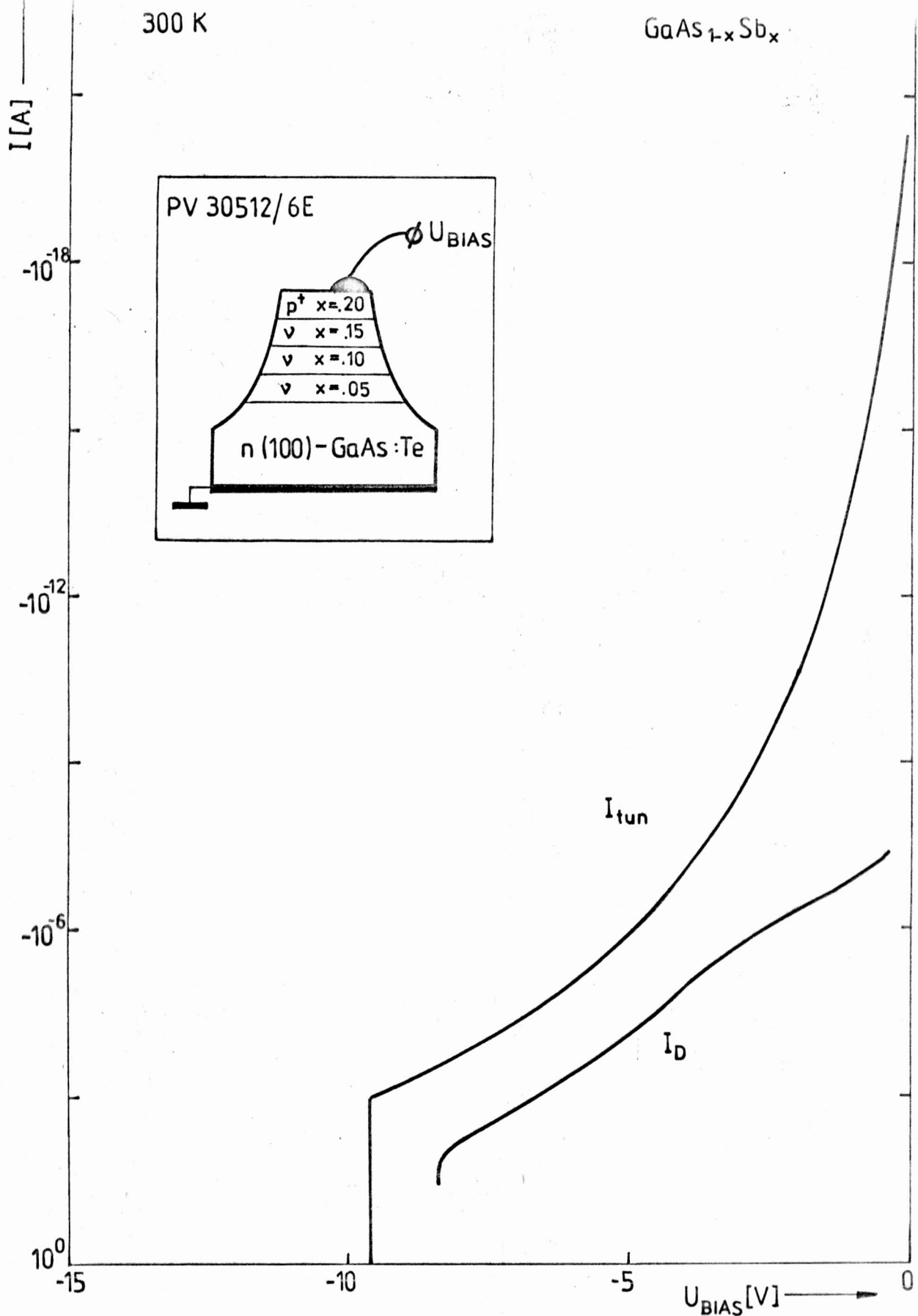
Rys.73b. Zależność współczynnika wzmocnienia fotodiody PV 30512/6E dla ustalonej polaryzacji wstecznej w funkcji energii padających fotonów.



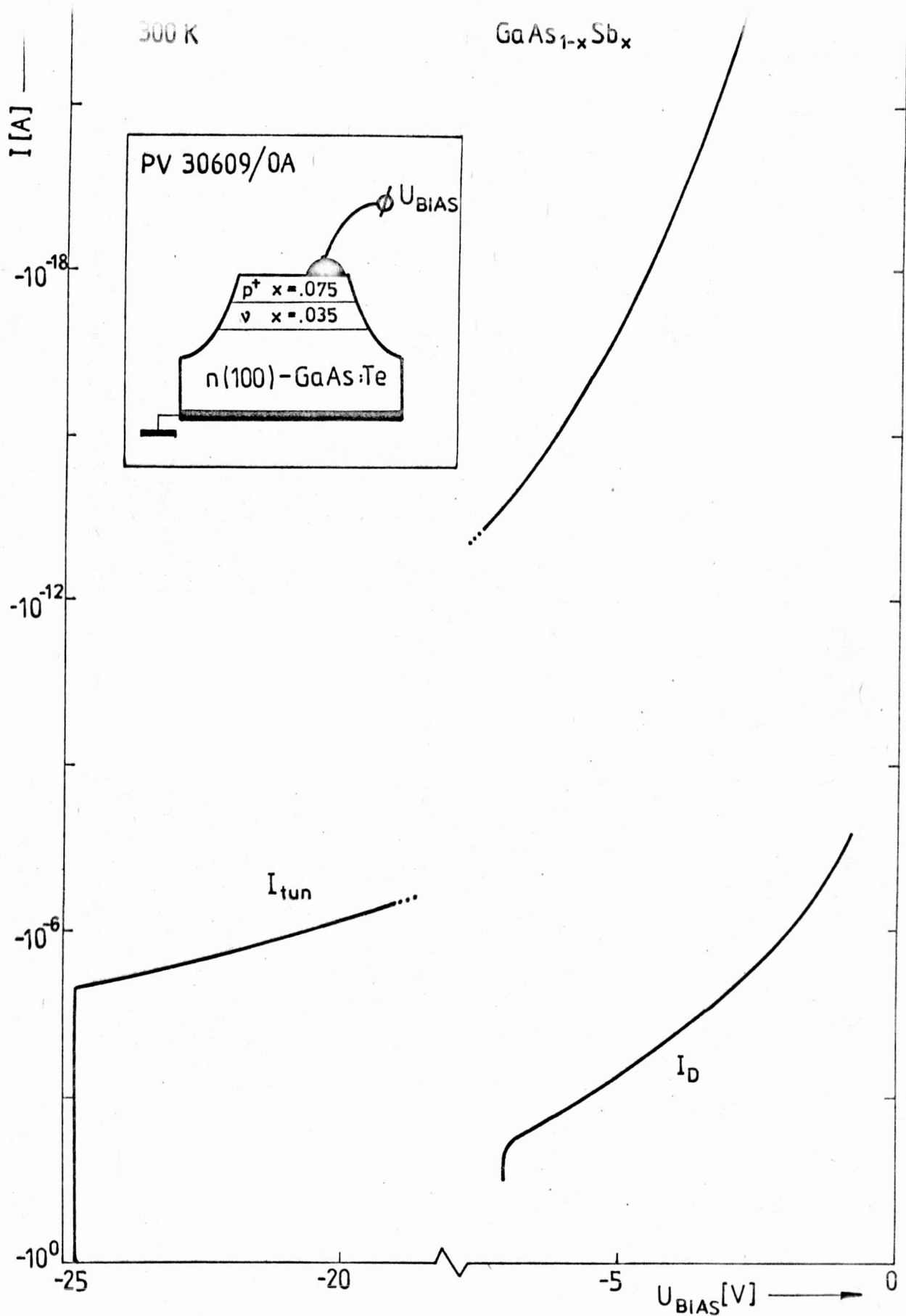
Rys.74. Unormowane czułości spektralne spolaryzowanej i niespolaryzowanej diody PV 30512/6E .



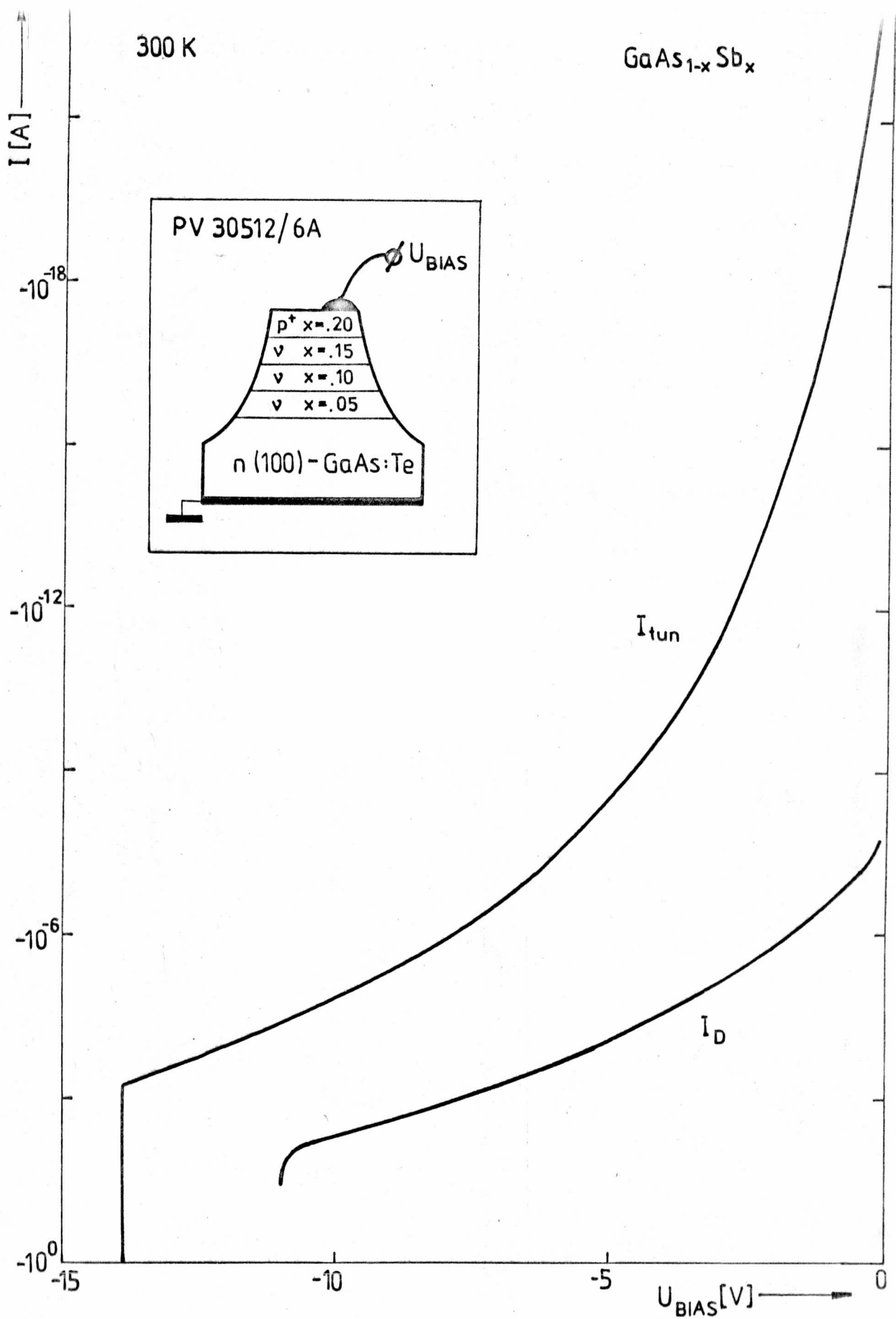
Rys.75. Charakterystyka prądowo-napięciowa w kierunku przewodzenia ilustrująca sposób wyznaczenia stałoprądowej rezystancji szeregowej i równoległej przyrządu oraz prądu nasycenia dla przykładowego przyrządu.



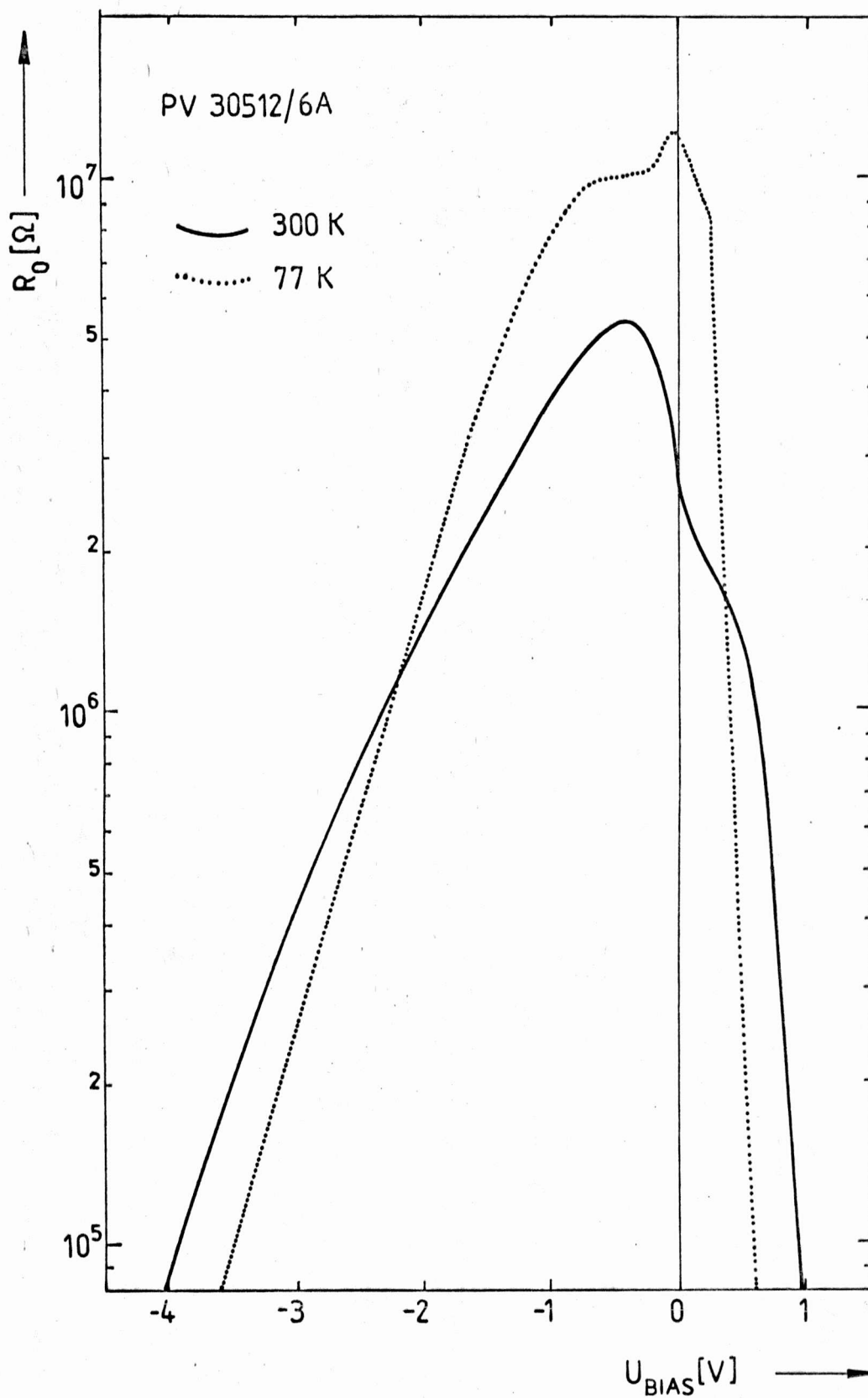
Rys.76a. Teoretyczna zależność prądu tunelowego pasmo-pasmo,  $I_{tun}$  w funkcji polaryzacji dla modelu przyrządu pokazanego w insecie. Dla porównania pokazano zmierzony prąd ciemny  $I_D$  fotodiody PV 30512/6E.



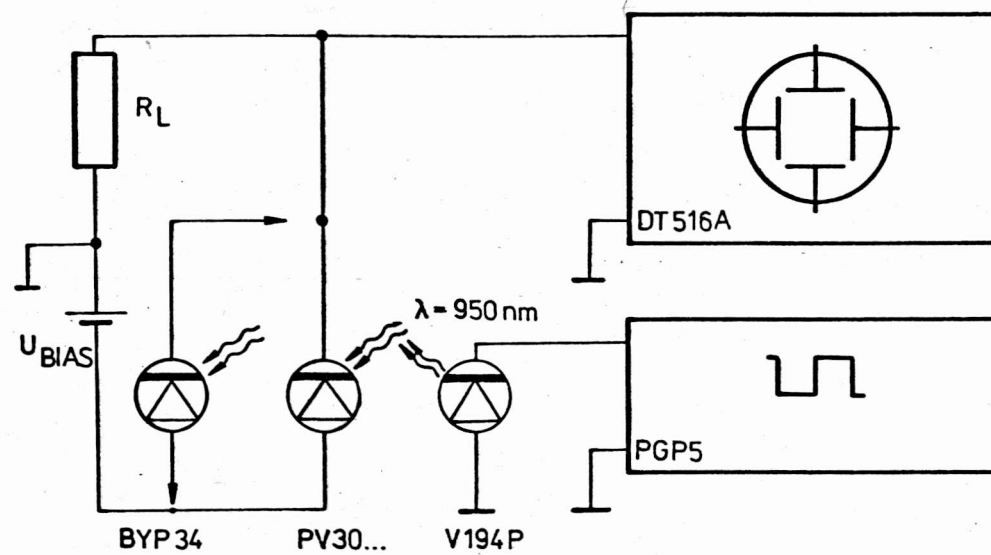
Rys.76b. Teoretyczna zależność prądu tunelowego pasmo-pasmo,  $I_{\text{tun}}$  w funkcji polaryzacji dla modelu przyrządu pokazanego w insecie. Dla porównania pokazano zmierzony prąd ciemny  $I_D$  fotodiody PV 30512/6A .



Rys.76c. Teoretyczna zależność prądu tunelowego pasmo-pasmo,  $I_{\text{tun}}$  w funkcji polaryzacji dla modelu przyrządu pokazanego w insecie. Dla porównania pokazano zmierzony prąd ciemny  $I_D$  fotodiody PV 30609/0A .

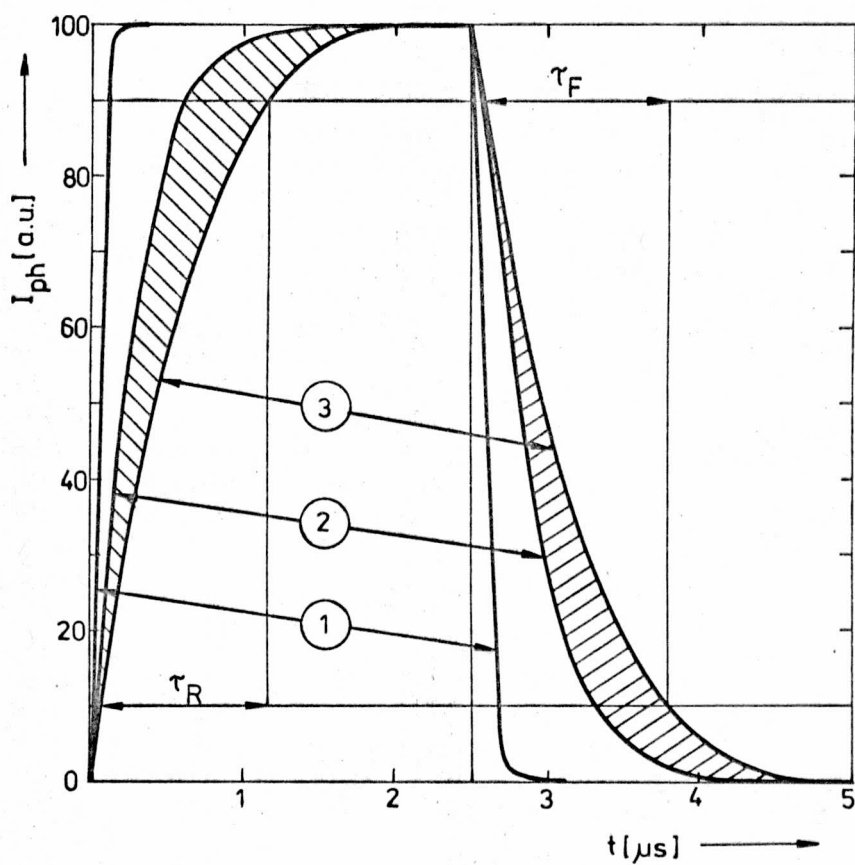


Rys.77. Zmierzona zależność rezystancji dynamicznej fotodiody PV 30512/6A w funkcji napięcia polaryzującego dla dwóch temperatur.



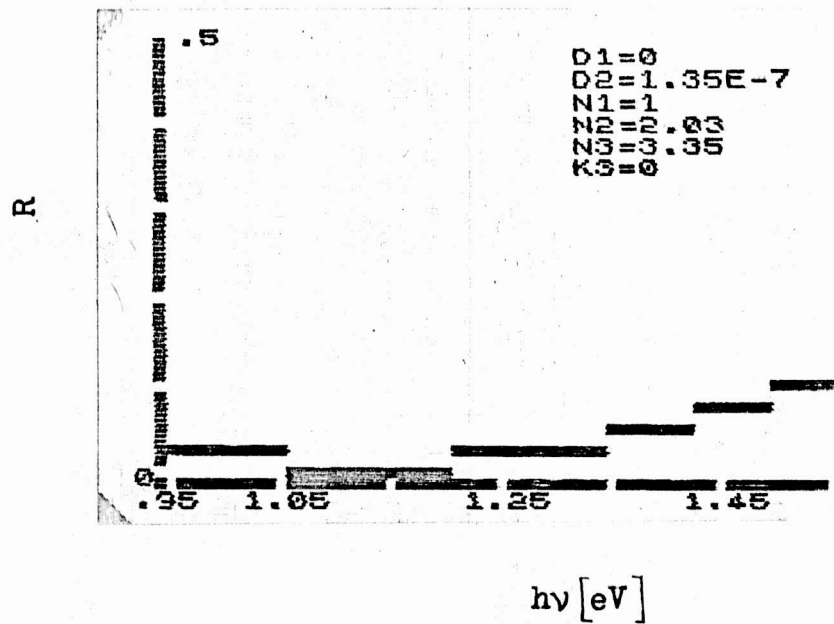
Rys.78.Schemat układu do pomiaru stałej czasowej fotodetektorów.



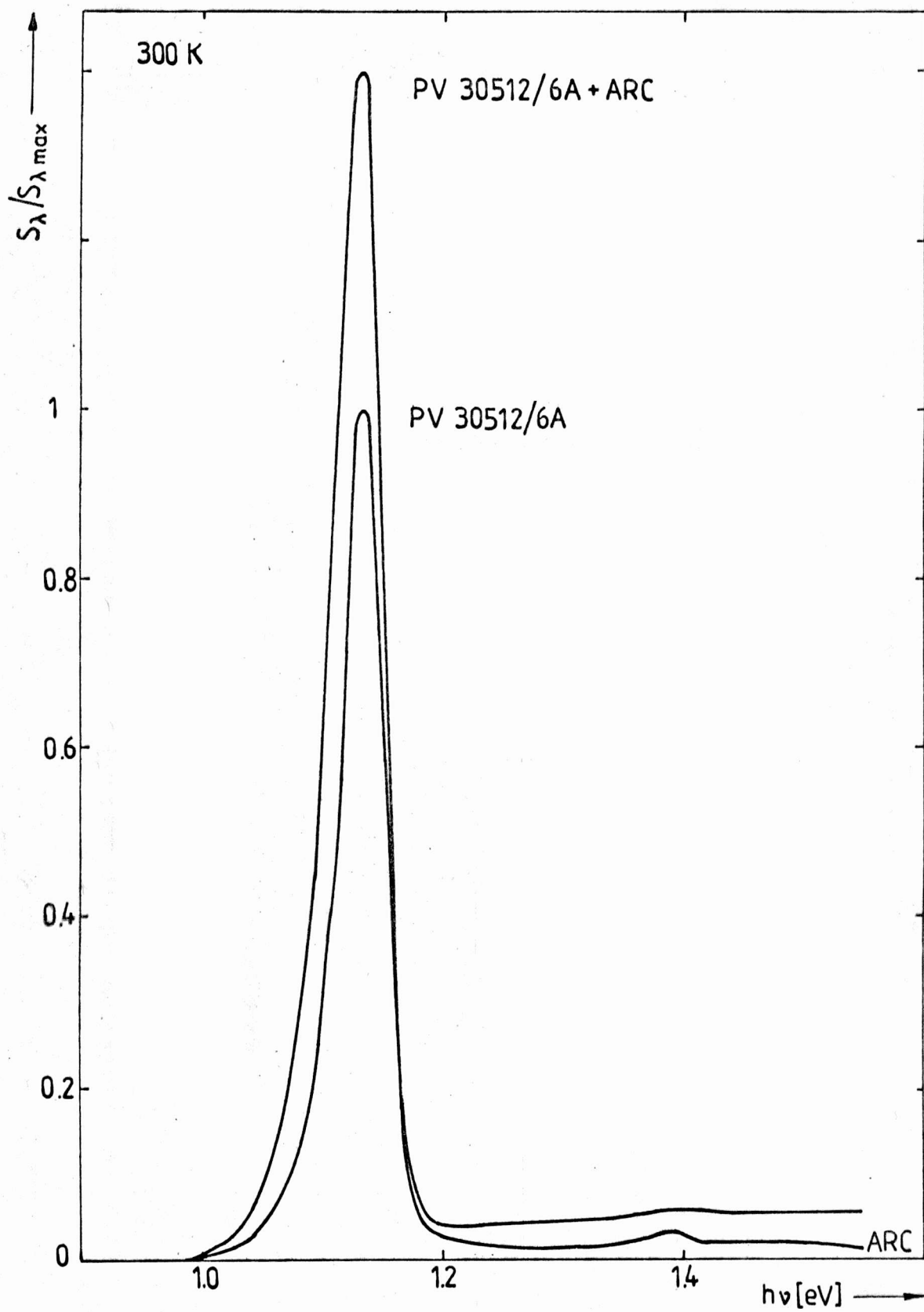


Rys.79. Unormowane fotoodpowiedzi na impuls światła dla następujących detektorów:

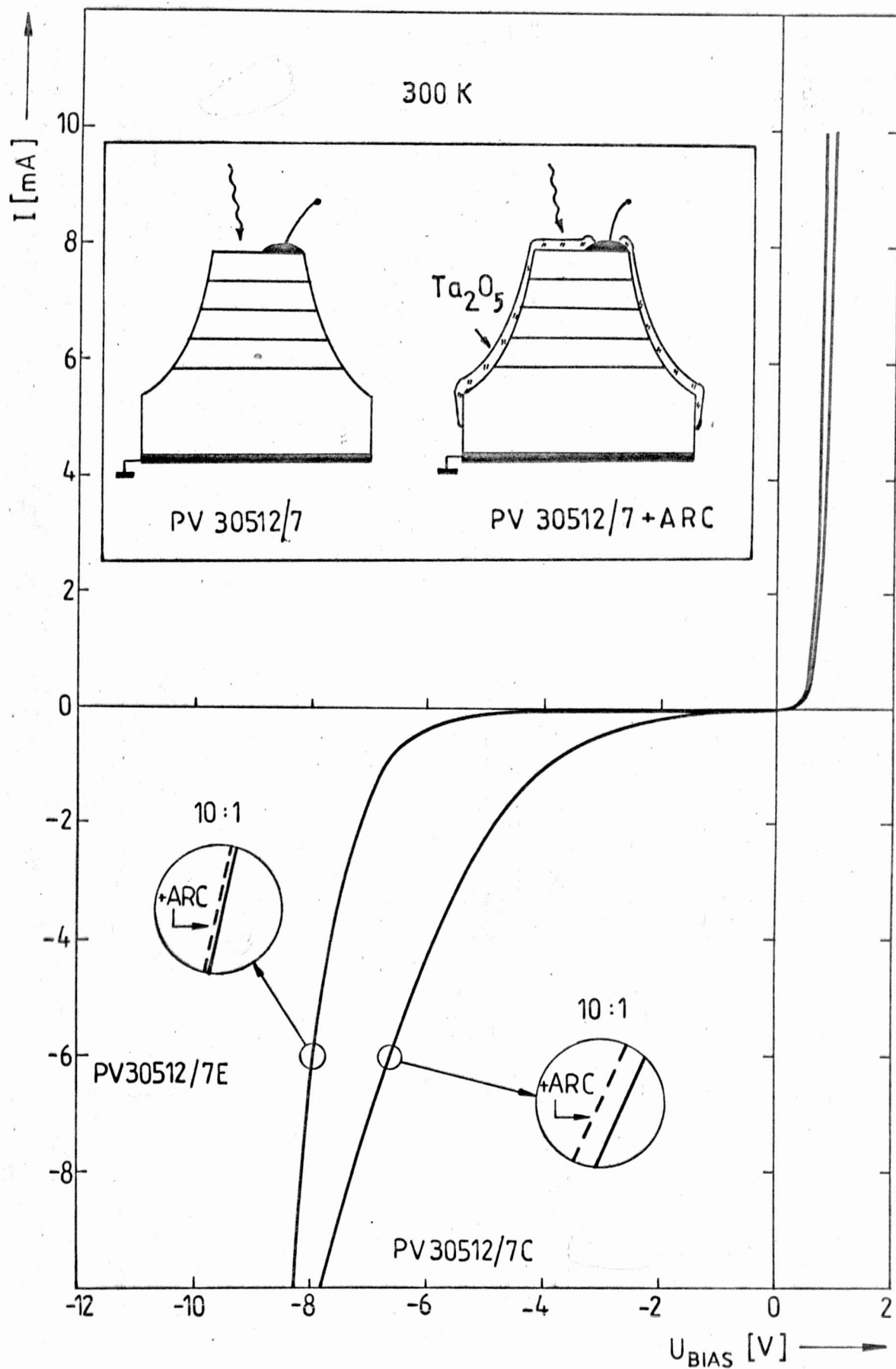
- krzywa 1 - fotodioda krzemowa BYP34
- krzywa 2 - fotodioda GaAsSb PV 30512/7E
- krzywa 3 - fotodioda GaAsSb PV 30512/7C .



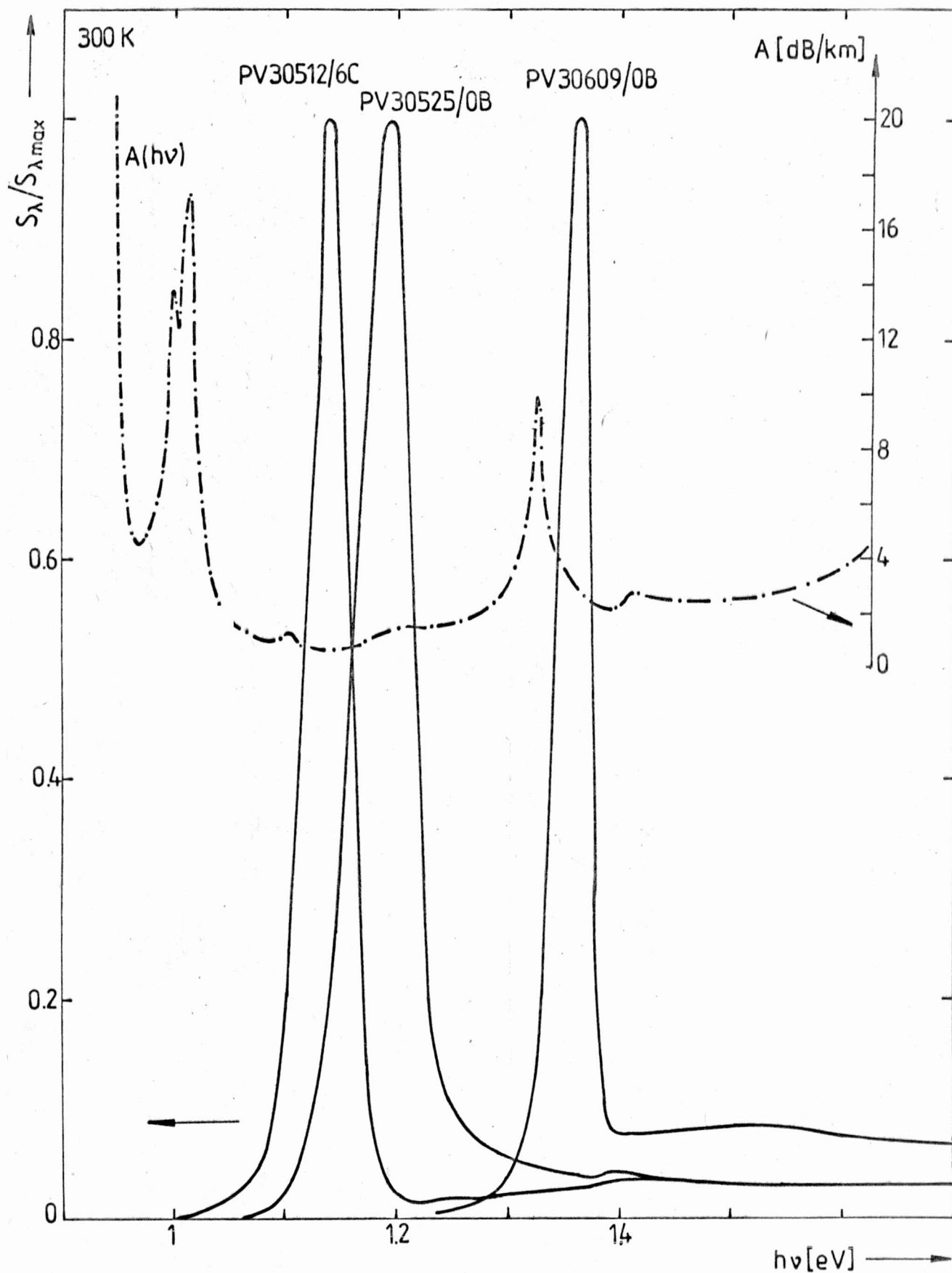
Rys.80. Wyliczone widmo odbicia od warstwy antyrefleksyjnej  
 (powłoka  $\lambda/4$ )  $Ta_2O_5$  naniesionej na  $GaAs_{.80}Sb_{.20}$  .



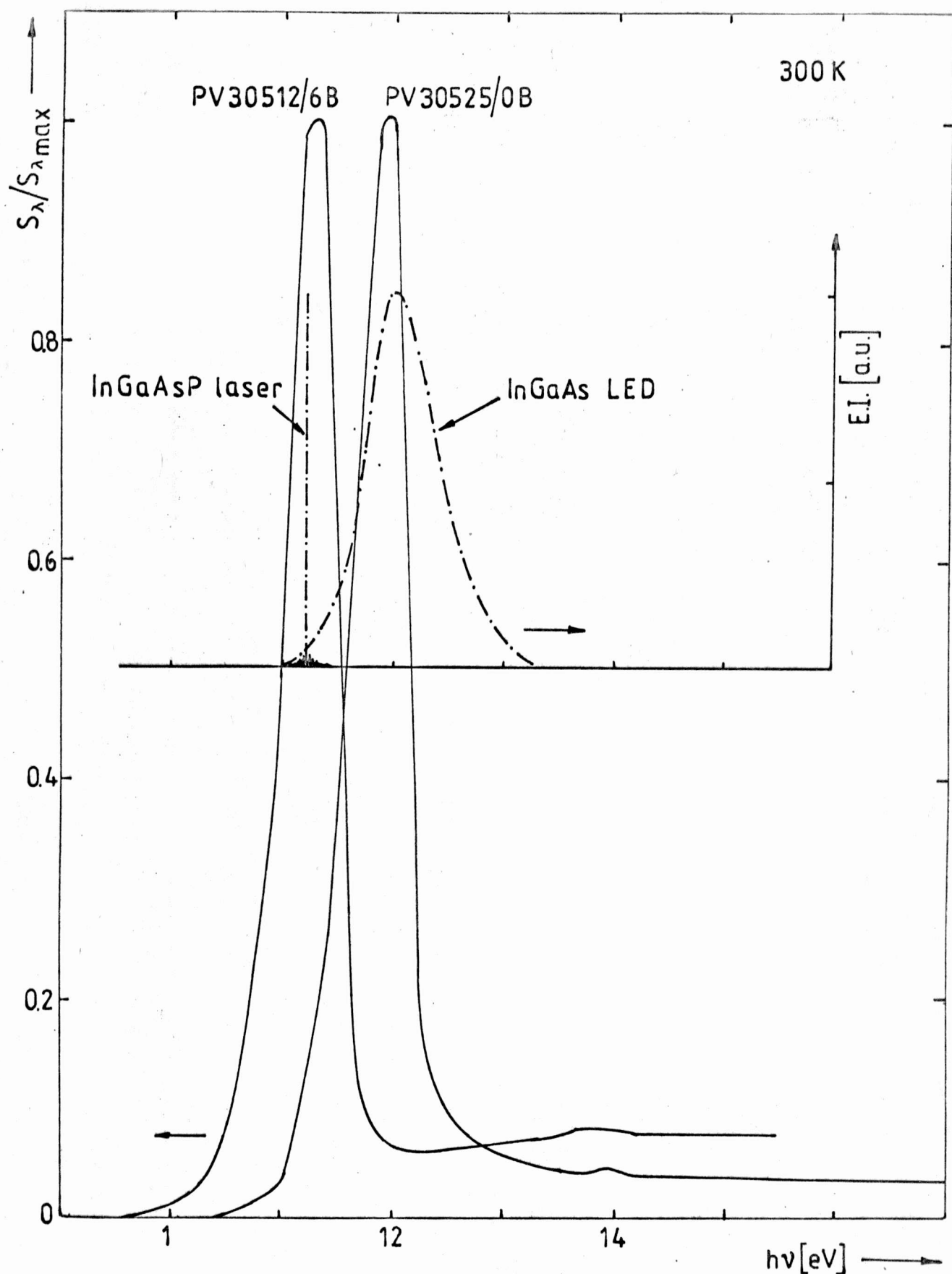
Rys.81. Nienormowane charakterystyki spektralne fotodiody PV 30512/6A przed i po naniesieniu powłoki  $\lambda/4$  z  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .



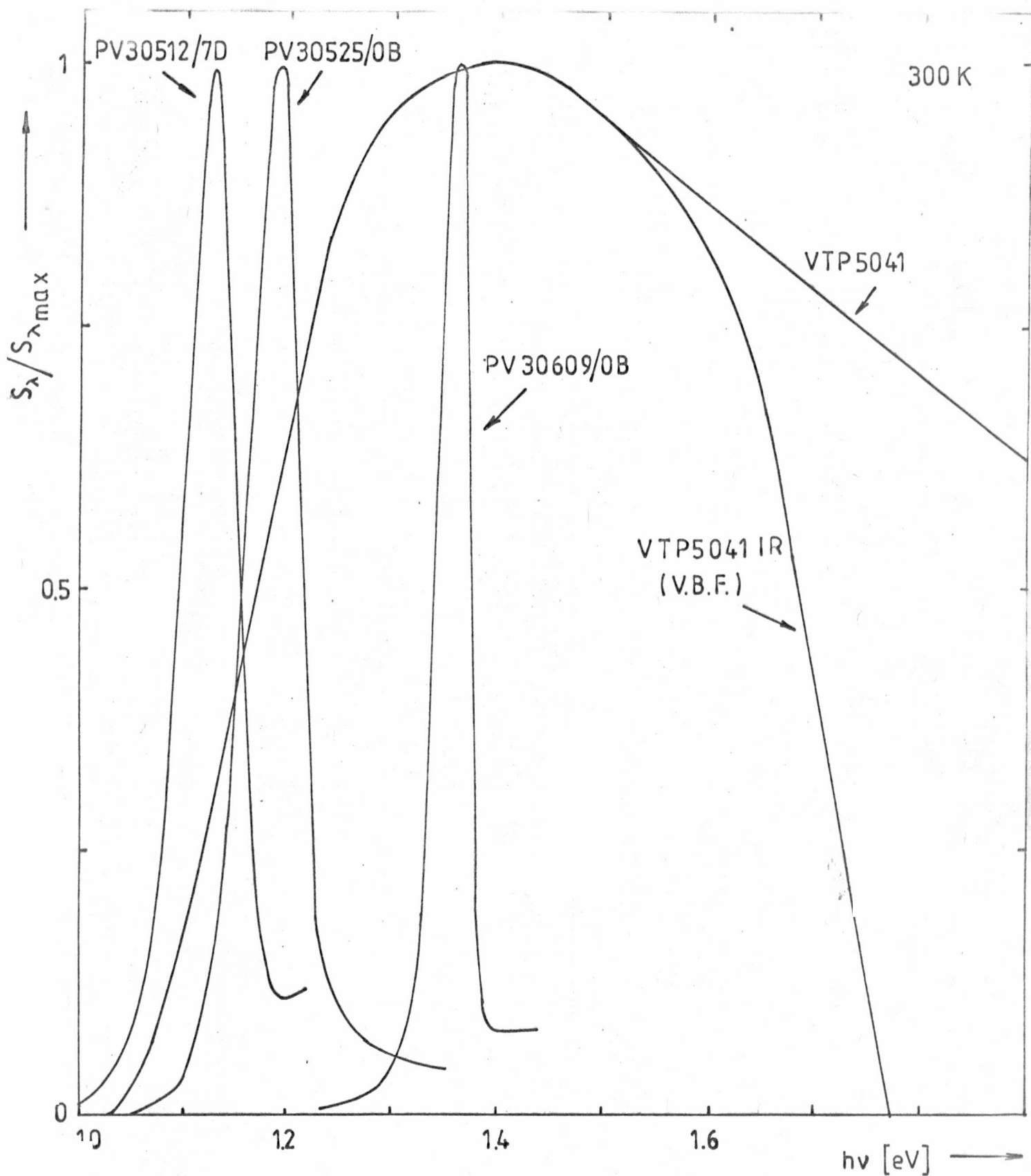
Rys.82. Wpływ dielektrycznej powłoki antyrefleksyjnej z  $Ta_2O_5$  na charakterystyki prądowo-napięciowe dwóch fotodiod (zmiany pokazane w dziesięciokrotnie powiększonych okienkach).



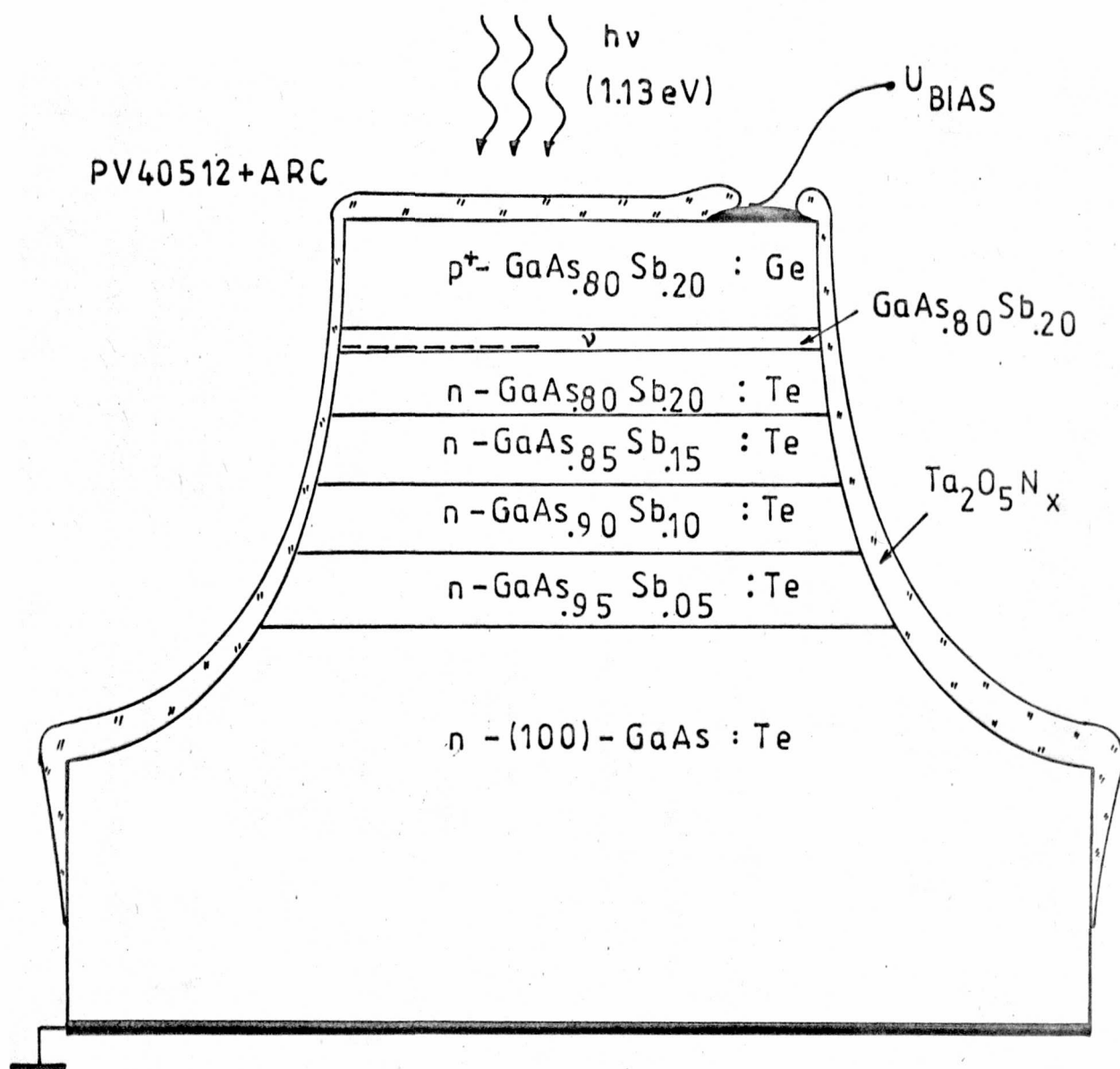
Rys.83a. Unormowane czułości spektralne trzech detektorów w funkcji energii fotonów na tle widma tłumienności włókna światłowodowego na bazie kwarcu z pracy <sup>10</sup>.



Rys.83b. Unormowane czułości spektralne dwóch detektorów w funkcji energii fotonów na tle widm emisji dwóch źródeł promieniowania:  $\text{InP/Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{As}_{0.23}\text{P}_{0.77}/\text{InP}$  DH laser<sup>122</sup> oraz  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}/\text{GaAs}$  dioda elektroluminescencyjna<sup>123</sup>.



Rys.84. Unormowane charakterystyki spektralne dwóch komercyjnych fotodiod krzemowych: VTP5041 i VTP5041 IR (Visible Blocking Filter) firmy Vactec Optoelectronics (USA) oraz wykonanych fotodiod z  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  pracujących w trzech zakresach spektralnych ( $1.1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.05\text{ }\mu\text{m}$ ,  $0.9\text{ }\mu\text{m}$ ).



Rys.85. Zoptymalizowana konfiguracja fotodiody lawinowej z GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> na pasmo 1.1 μm z warstwą antyrefleksyjną z Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>x</sub> (propozycja).



## 9. L I T E R A T U R A

- 1 - C.Nordstrom, Photonics Spectra, April 1983, 18
- 2 - D.Hondros i in., Ann.Phys., 32 (1910) 465
- 3 - R.E.Beam i in., Army Signal Corp., Signal Rep. under contract W36-039 sc-38240, Microwave Lab., North-Western University, Evanston, Illinois, USA, 1951-52, pp.184-269.
- 4 - H.H.Hopkins, Photonics Spectra, November 1982, 10
- 5 - News, Photonics Spectra, May 1983, 32
- 6 - R.D.Maurer, Proc.IEEE, 61 (1973) 452
- 7 - D.B.Keck i in., Appl.Phys.Lett., 22 (1973) 307
- 8 - G.W.Tasker i in., Proc.IEEE, 62 (1974) 1281
- 9 - M.Horiguchi, Electron Lett., 12 (1976) 310
- 10 - W.Hetmann i in., Electron Lett., 19 (1983) 616
- 11 - Encyklopedia Techniki "Elektronika", PWN Warszawa, 1983
- 12 - L.G.Cohen i in., Appl.Opt., 16 (1977) 3136
- 13 - T.Kimura i in., Opt.and Quantum Electron., 9 (1977) 33
- 14 - P.H.Wendland, Photonics Spectra, January 1983, 78
- 15 - R.J.Keyes "Optical and Infrared Detectors", Topics in Applied Physics, vol.19, Springer-Verlag, Berlin, 1977
- 16 - S.E.Miller i in., Proc.IEEE, 61 (1973) 1703
- 17 - H.Kressel "Semiconductor Devices for Optical Communications", Springer-Verlag, New York, 1982
- 18 - T.P.Pearsall, IEEE J.Quantum Electron., QE-16 (1980) 709
- 19 - C.E.Hurwitz, Opt.Eng., 20 (1981) 658
- 20 - R.J.McIntyre, IEEE Trans.Electron Devices, ED-13 (1966) 164
- 21 - R.B.Emmons i in., Opt.Eng., 14 (1975) 21
- 22 - M.C.Brain, Electron.Lett., 15 (1979) 821
- 23 - T.Kaneda i in., Appl.Phys.Lett., 36 (1980) 572
- 24 - H.Ando i in., IEEE Trans.Quantum Electron., QE-14 (1978) 804
- 25 - S.E.Miller i in., Proc.IEEE, 61 (1973) 1726 i Ref.[203] tamże
- 26 - P.H.Wendland, Photonics Spectra, January 1983, 79
- 27 - D.C.Look, J.Appl.Pys., 49 (1978) 3543
- 28 - G.E.Stillman i in., Proc.Symp.Opt.Acoust.Microelectron., 1974, Polytech.Press, Brooklyn, New York 1975, pp.543-555 .
- 29 - W.D.Johnston i in., Int.Electron Devices Meeting Tech.Dig., Washington, D.C., USA, 16, IEEE New York, 1976, pp.461-464 .
- 30 - A.A.Serafetinides i in., Opt. and Laser Technol., 10 (1978) 243

- 31 - A.A.Lebedev i in., Fiz.Tekh.Poluprovodn., 10 (1976) 1731
- 32 - H.Protschka i in., prezentowane na Int.Electron Devices Meeting, Washington DC, USA, October 1967.
- 33 - T.S.Moss, IR Phys., 16 (1976) 95
- 34 - G.L.Hansen i in., J.Appl.Phys., 53 (1982) 7099
- 35 - T.P.Pearsall i in., Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 403
- 36 - H.D.Law i in., Appl.Phys.Lett., 33 (1978) 416
- 37 - C.E.Hurwitz i in., Eascon'78, Arlington, Va, USA, 1978, IEEE, New York, 1978, p.496.
- 38 - Y.Takanashi i in., Jpn.J.Appl.Phys., 19 (1980) L163
- 39 - T.P.Lee i in., IEEE J.Quantum Electron., QE-17 (1981) 232
- 40 - Y.Takanashi i in., Jpn.J.Appl.Phys., 19 (1980) 693
- 41 - G.E.Stillman i in., IEEE Trans.Electron Dev., ED-29 (1982) 1355
- 42 - N.Tabatabaie i in., Appl.Phys.Lett., 40 (1982) 415
- 43 - R.F.Leheney i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 227
- 44 - S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1981, p.769
- 45 - Y.Takanashi i in., Jpn.J.Appl.Phys., 17 (1978) 2065
- 46 - T.P.Pearsall i in., Electron.Lett., 19 (1983) 611
- 47 - N.Susa i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 243
- 48 - V.Diadiuk i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 260
- 49 - H.Ando i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 250
- 50 - R.Chin i in., Appl.Phys.Lett., 40 (1982) 332
- 51 - O.Hildebrand i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 284
- 52 - G.F.Day, "New Gunn Effect Materials", Varian Assoc.Technical Report AFAL-TR-67-2, March 1967.
- 53 - R.E.Nahory i in., J.Appl.Phys., 48 (1977) 1607
- 54 - M.Sakai i in., Appl.Phys.Lett., 31 (1977) 211
- 55 - J.W.Harrison i in., J.Appl.Phys., 47 (1976) 292
- 56 - D.Effer i in., J.Phys.Chem.Solids, 25 (1964) 451
- 57 - R.D.Baxter i in., J.Phys.Chem.Solids, 26 (1965) 41
- 58 - M.Yano i in., Jpn.J.Appl.Phys., 17 (1978) 2091
- 59 - C.Chang i in., Appl.Phys.Lett., 31 (1977) 759
- 60 - S.K.Brierley i in., J.Appl.Phys., 46 (1975) 3678
- 61 - A.Y.Cho i in., Appl.Phys.Lett., 30 (1977) 397
- 62 - S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1981, p.29
- 63 - G.F.Day, "New Gunn Effect Materials", Varian Assoc.Tech.Rep. AFAL-TR-67-2, March 1967.
- 64 - R.B.Clough i in., Trans.Met.Soc.AIME, 245 (1969) 583
- 65 - H.M.Manasevit i in., J.Electrochem.Soc., 116 (1969) 1725

- 66 - C.B.Cooper i in., J.Electron.Mater., 9 (1980) 299
- 67 - G.A.Antypas i in., J.Appl.Phys., 41 (1970) 2165
- 68 - H.Nelson, RCA Rev., 24 (1963) 603
- 69 - G.A.Antypas i in., J.Appl.Phys., 41 (1970) 2888
- 70 - K.Sugiyama i in., Jpn.J.Appl.Phys., 11 (1972) 1057
- 71 - R.E.Nahory i in., Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 19
- 72 - G.A.Antypas i in., J.Electrochem.Soc., 121 (1974) 416
- 73 - E.Lendvay i in., J.Cryst.Growth, 53 (1981) 591
- 74 - J.C.Campbell i in., Appl.Phys.Lett., 32 (1978) 471
- 75 - L.M.Foster, J.Electrochem.Soc., 121 (1974) 1662
- 76 - M.F.Gratton i in., J.Electron.Mater., 2 (1973) 455
- 77 - M.E.Straumanis i in., J.Electrochem.Soc., 112 (1965) 112
- 78 - M.F.Gratton i in., J.Electrochem.Soc., 127 (1980) 55
- 79 - A.Y.Cho, Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 501
- 80 - I.Waho i in., J.Appl.Phys., 16 (1977) 1875
- 81 - Yu.F.Birulin i in., Pis'ma v Zh.T.F., 9 (1983) 155
- 82 - E.A.Guggenheim, "Mixtures", Clarendon Press, Oxford, 1952, Chapter 1.03 .
- 83 - I.Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North Holland Pub.Co., Amsterdam 1957 .
- 84 - A.S.Jordan, J.Electrochem.Soc., 119 (1972) 123
- 85 - M.B.Panish i in., w: "Progress in Solid State Chemistry", vol.7 (1972) pp.39-83.Ed.by H.Reiss,J.O.McCaldin, Pergamon Press, Oxford, 1972 .
- 86 - E.A.Guggenheim, "Thermodynamics", North Holland Pub.Co., Amsterdam, 1949 .
- 87 - L.M.Foster i in., J.Electrochem.Soc., 118 (1971) 1175
- 88 - A.S.Jordan, Metall.Trans., 7 (1976) 191
- 89 - K.Osamura i in., J.Phys.Chem.Solids, 36 (1975) 931
- 90 - M.Ilegems i in., J.Phys.Chem.Solids, 35 (1974) 409
- 91 - L.J.Vieland, Acta Met., 11 (1963) 137
- 92 - J.Inoue i in., Trans.Jpn.Inst.Metals, 12 (1971) 13
- 93 - L.M.Foster i in., J.Electrochem.Soc., 119 (1972) 504
- 94 - J.C.Woolley i in., Proc.Phys.Soc.London, 72 (1958) 214
- 95 - M.B.Small i in., J.Appl.Phys. : 50 (1979) 5322 -part I, 51 (1980) 1589 -part II, 53 (1982) 4907 -part III .
- 96 - J.I.Pankove, "Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach", WNT Warszawa, 1974, str.52 .
- 97 - A.Varshni, Physica, 34 (1967) 149
- 98 - M.B.Panish i in., J.Appl.Phys., 40 (1969) 163
- 99 - M.Cardona, Z.Physik, 161 (1961) 99
- 100 - H.R.Ehrenreich i in., Phys.Rev., 129 (1963) 1550

- 101 - H.Ehrenreich i in., Phys.Rev.Lett., 8 (1962) 59
- 102 - A.Kisiel - informacja prywatna
- 103 - L.R.Petritz, Phys.Rev., 110 (1958) 1254
- 104 - K.Sierański, J.Szatkowski, Acta Phys.Polon., A56 (1979) 99
- 105 - J.I.Pankove, "Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach", WNT Warszawa, 1974, str.176 .
- 106 - M.B.Prince, w: "Semiconductors and Semimetals", vol.5, Ed.by R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic Press, New York, 1970, Chapter 3 .
- 107 - M.Wolf, Proc.IRE, 48 (1960) 1246
- 108 - J.M.Pawlikowski, Thin Solid Films, Nov. 1984, w druku
- 109 - H.Ando i in., Jpn.J.Appl.Phys., 19 (1980) L277
- 110 - G.E.Stillman i in., w: "Semiconductors and Semimetals", vol.12, Ed.by R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic Press New York , 1977, p.389 .
- 111 - W.Franz, Z.Naturforsch, 13a (1958) 484
- 112 - L.V.Keldysh, Zh.Eksperim. i Teor.Fiz., 34 (1958) 1138
- 113 - J.I.Pankove, "Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach", WNT Warszawa, 1974, str.45 .
- 114 - S.R.Forrest, IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 217
- 115 - S.R.Forrest i in., Appl.Phys.Lett., 36 (1980) 580
- 116 - E.Burstein, S.Lundqvist, "Tunneling Phenomena in Solids", Plenum Press New York, 1969 .
- 117 - C.B.Duke, "Tunneling in Solids", Academic Press, New York, 1969, Chapter 8 .
- 118 - P.Baumeister i in., Scie.Amer., 223 (1979) 59
- 119 - D.Schäfer, "Optical Thin Films for Laser Mirrors", prezentowane na European Optical Conference (EOC'1983), Rydzyna, Polska, 1983 .
- 120 - S.Patela i in., Mat.III Kraj.Symp.Swiatłowodowy i ich Zastosowanie, Jabłonna, Polska, 1983, str.333
- 121 - J.Kądziała i in., Optica Appl., 14 (1984) w druku
- 122 - J.J.Hsieh, Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 283
- 123 - R.E.Nahory i in., Appl.Phys.Lett., 25 (1974) 146
- 124 - C.J.Nuesse i in., Appl.Phys.Lett., 25 (1974) 612
- 125 - T.Ota i in., Jpn.J.Appl.Phys., 14 (1975) 1073
- 126 - R.E.Nahory i in., Appl.Phys.Lett., 27 (1975) 562
- 127 - R.E.Nahory i in., J.Appl.Phys., 48 (1977) 3988
- 128 - C.J.Nuesse i in., Appl.Phys.Lett., 26 (1975) 528
- 129 - C.J.Nuesse i in., Appl.Phys.Lett., 29 (1976) 807
- 130 - C.J.Nuesse i in., Appl.Phys.Lett., 24 (1974) 224
- 131 - J.J.Hsieh i in., Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 709
- 132 - C.C.Shen i in., Appl.Phys.Lett., 30 (1977) 353

- 133 - A.Sakaki i in., Jpn.J.Appl.Phys., 19 (1980) 1695
- 134 - D.Renner i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 199
- 135 - J.Stone i in., prezentowane na Int.Quantum Electron.Conf. (11th), Boston, 1980, postdeadline paper R11 .  
(niepublikowane)
- 136 - J.N.Walpole i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 186
- 137 - New Products (Circle 144), Photonics Spectra, February 1983, p.88 .
- 138 - R.J.Nelson i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 202
- 139 - W.W.Ng i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 193
- 140 - G.Motosugi i in., Jpn.J.Appl.Phys., 19 (1980) 2303
- 141 - D.Botez, IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 178
- 142 - H.Klejman, "Lasery", PWN Warszawa, 1974
- 143 - M.Saruwatani i in., Appl.Phys.Lett., 29 (1976) 291
- 144 - M.Saruwatani i in., Appl.Phys.Lett., 27 (1975) 682
- 145 - D.C.Brown, "High-peak Power Nd:glass Laser Systems", Springer-Verlag Berlin, 1981
- 146 - Quanta-Ray Products (Circle 126), Photonics Spectra, April 1983, p.110 .
- 147 - S.E.Miller i in., Proc.IEEE, 61 (1973) 1703 i Ref. [29] tamże
- 148 - Lasermetrics Products (Circle 14), Photonics Spectra, December 1982, p.31 .
- 149 - Industry Briefs, Photonics Spectra, May 1983, p.38
- 150 - CVI Products (Circle 44), Photonics Spectra, February 1983, p.40 .
- 151 - C.A.Burrus i in., Electron.Lett., 12 (1976) 600
- 152 - Burleigh Instruments Products (Circle 128), Photonics Spectra, January 1983, p.90 .
- 153 - E.G.Dierschke, IEEE Trans.Electron Devices, ED-26 (1979) 1210
- 154 - R.E.Nahory i in., Appl.Phys.Lett., 27 (1975) 356
- 155 - C.J.Nuesse i in., Appl.Phys.Lett., 24 (1974) 83
- 156 - T.P.Pearsall i in., Appl.Phys.Lett., 28 (1976) 499
- 157 - O.Wada i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 174
- 158 - S.Yamakoshi i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 167
- 159 - C.E.Barnes, J.Appl.Phys., 50 (1979) 5242
- 160 - Opto-electronics Inc. Products (Circle 69), Photonics Spectra, March 1983, p.88 .
- 161 - Opto-electronics Inc. Products (Circle 84), Photonics Spectra, May 1983, p.124 .
- 162 - RCA Products (Circle 136), Photonics Spectra, April 1983, p.120 .
- 163 - H.Melchior i in., IEEE Trans.Electron Devices, ED-13 (1966) 829



- 164 - D.P.Mathur i in., prezentowane na Int. Electron Devices Meeting, Washington, USA, October 1968 .
- 165 - T.Kaneda, IEEE J.Quant.Electron., QE-14 (1978) 804
- 166 - D.L.Feucht, J.Vac.Scie.Technol., 14 (1977) 57
- 167 - D.C.Look, J.Appl.Phys., 49 (1978) 3543
- 168 - K.H.Nichols i in., Appl.Phys.Lett., 31 (1977) 631
- 169 - G.Lucovsky i in., Proc.IEEE 51 (1963) 166
- 170 - B.R.Pagel i in., J.Appl.Phys., 32 (1961) 1901
- 171 - K.Ahmad i in., Solid-State Electron., 22 (1979) 327
- 172 - M.C.Boissy i in., Proc.6th Int.Symp.GaAs Rel.Comp., Part I, Edinburgh, U.K., 1976, Inst.Phys.London, 1977, pp.427-436
- 173 - T.P.Pearsall i in., Appl.Phys.Lett., 33 (1978) 640
- 174 - New Products (Circle 34), Photonics Spectra, November 1982, p.23 .
- 175 - C.A.Burrus i in., Optics Commun., 38 (1981) 124
- 176 - T.P.Lee i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 232
- 177 - H.D.Law i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-15 (1979) 549
- 178 - T.Sukegawa i in., Appl.Phys.Lett., 32 (1978) 376
- 179 - R.C.Eden, Proc.IEEE, 63 (1975) 32
- 180 - A.R.Clawson i in., Proc.SPIE Conf., vol.132, 1978, p.346
- 181 - A.R.Clawson i in., Opt.Eng., 17 (1978) 666
- 182 - H.D.Law i in., Appl.Phys.Lett., 33 (1978) 920
- 183 - T.P.Lee i in., IEEE J.Quantum Electron., QE-15 (1979) 30
- 184 - M.A.Washington i in., Appl.Phys.Lett., 33 (1978) 854
- 185 - T.P.Lee i in., Appl.Phys.Lett., 35 (1979) 511
- 187 - J.Tauc, Rev.Modern Phys., 29 (1957) 308
- 186 - C.A.Burrus i in., Electron.Lett., 15 (1979) 655
- 188 - K.Takahashi i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 239
- 189 - L.R.Tomasetta i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-14 (1978) 800
- 190 - L.R.Tomasetta i in., Laser Focus, 14 (1978) 42
- 191 - T.Kagawa i in., Jpn.J.Appl.Phys., 18 (1979) 2317
- 192 - C.D.Thurmond, J.Phys.Chem Solids, 26 (1965) 798
- 193 - J.R.Arthur, J.Phys.Chem.Solids, 28 (1967) 2257
- 194 - R.E.Nahory i in., J.Appl.Phys., 48 (1977) 320
- 195 - D.R.Stull, G.C.Sinke, "Thermodynamic Properties of the Elements", American Chemical Society, Washington, 1956 .
- 196 - JANAF Thermochemical Tables, U.S.Dept.Comm., Doc.PB 168370 (1965)
- 197 - B.D.Lichter i in., Trans.AIME, 245 (1969) 99, 1021
- 198 - W.F.Schottky i in., Acta Met. 6 (1958) 320
- 199 - R.H.Cox i in., J.Chem.Eng.Data, 12 (1967) 247
- 200 - R.Blachnik i in., Z.Anorg.Allg.Chem., 372 (1970) 314

- 201 - W.Koster i in., Z.Metallk., 46 (1955) 291
- 202 - C.Hilsum, A.C.Rose-Innes, "Semiconducting III-V Compounds", Pergamon Press, New York, 1961 .
- 203 - J.I.Pankove, "Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach", WNT Warszawa, 1974, str.392 .
- 204 - D.Lockie, Electro-Opt.Sys.Des., 8 (1976) 30
- 205 - M.B.Thomas i in., Phys.Status Solidi (a), 2 (1970) K141
- 206 - A.G.Thompson i in., Can.J.Phys., 45 (1967) 255
- 207 - H.Mathieu i in., Phys.Rev.B, 12 (1975) 5846
- 208 - T.P.Pearsall i in., IEEE J.Quant.Electron., QE-17 (1981) 255
- 209 - A.Sugimura, IEEE J.Quant.Electron., QE-18 (1982) 352
- 210 - M.Kumagawa i in., J.Electrochem.Soc., 120 (1973) 583
- 211 - Y.P.Varshni, Physica, 34 (1967) 149
- 212 - M.B.Panish i in., J.Appl.Phys., 40 (1969) 163
- 213 - M.B.Prince, w: "Semiconductors and Semimetals", vol.5, Ed.by R.K.Willardson, A.C.Beer, Academic Press, New York, 1970, p.85
- 214 - M.Wolf, Proc.IRE, 48 (1960) 1246
- 215 - G.E.Stillman, C.M.Wolfe, w: "Semiconductors and Semimetals", vol.12, Ed. by R.K.Willardson, A.C.Beer, Academic Press, New York, 1977, p.389 .
- 216 - S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd edition, John Wiley and Sons, 1981, New York, p.29 .

## SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ UŻYTYCH W PRACY :

---

A - tłumienność włókien światłowodowych

$\alpha$  - powierzchnia diody

a - stała liczbowa

$a_0$  - stała sieci krystalicznej

ANP - moc szumów wzmacniacza

---

B - indukcja magnetyczna

B - szybkość przetwarzania

b - stała liczbowa

BER - względny błąd bitowy

---

C - pojemność

cw - praca ciągła

$C_i$  - gęstość molowa i-tego składnika roztworu

$C_i^S$  - gęstość molowa i-tego składnika w fazie stałej na granicy faz

$C_i^L$  - gęstość molowa i-tego składnika w fazie ciekłej na granicy faz

$C_{As}(z, t)$  - gęstość molowa As w funkcji przestrzeni jedno-wymiarowej i czasu

$C_{Sb}(z, t)$  - gęstość molowa Sb w funkcji przestrzeni jedno-wymiarowej i czasu

$C_{As}^S$  - gęstość molowa As w fazie stałej na granicy faz

$C_{Sb}^S$  - gęstość molowa Sb w fazie stałej na granicy faz

$C_{As}^L$  - gęstość molowa As w fazie ciekłej na granicy faz

$C_{Sb}^L$  - gęstość molowa Sb w fazie ciekłej na granicy faz

---

D - dyspersja całkowita

$\mathcal{D}$  - uogólniony współczynnik dyfuzji



- $D_{As}$  - współczynnik dyfuzji As spowodowanej jedynie gradientem koncentracji As
  - $D_{Sb}$  - współczynnik dyfuzji Sb spowodowanej jedynie gradientem koncentracji Sb
  - $D_{As}^s$  - współczynnik dyfuzji As w fazie stałej spowodowanej gradientem koncentracji As
  - $D_{Sb}^s$  - współczynnik dyfuzji Sb w fazie stałej spowodowanej gradientem koncentracji Sb
  - $D_{As}^L$  - współczynnik dyfuzji As w fazie ciekłej spowodowanej gradientem koncentracji As
  - $D_{Sb}^L$  - współczynnik dyfuzji Sb w fazie ciekłej spowodowanej gradientem koncentracji Sb
  - $D_{ij}$  - współczynnik dyfuzji i-tego składnika spowodowanej jedynie gradientem koncentracji j-tego składnika roztworu
  - $D_e$  - współczynnik dyfuzji elektronów
  - $D_h$  - współczynnik dyfuzji dziur
  - $D_{\lambda}^*$  - detekcyjność
  - DE - efekt Dembera
  - d - grubość warstwy
  - d - prosta przerwa energetyczna
  - $dT/dt$  - szybkość studzenia
  - $dx/dz$  - gradient składu prostopadły do powierzchni kryształu
- 

- E - natężenie pola elektrycznego
  - $E_0$  - szerokość przerwy wzbronionej w punkcie  $\Gamma$
  - $E_1$  - szerokość przerwy wzbronionej wokół punktu L
  - $E_2$  - szerokość przerwy wzbronionej w pobliżu  $(3/4, 1/4, 1/4)$
  - $E_c$  - dno pasma przewodnictwa
  - $E_F$  - poziom Fermiego
  - $E_v$  - wierzchołek pasma walencyjnego
  - $E_g$  - szerokość przerwy wzbronionej
  - e - ładunek elektronu
-

$F$  - energia swobodna  
 $F$  - współczynnik szumów lawinowych  
 $FWHM$  - połówkowa szerokość impulsu fotoelektrycznego  
 $\Delta f$  - pasmo przenoszenia

---

$G$  - współczynnik wzmocnienia fotoprądu  
 $G$  - energia swobodna Gibbsa  
 $G_{mix}$  - energia swobodna mieszania Gibbsa  
 $G_{mix}^E$  - nadmiarowa energia swobodna mieszania Gibbsa  
 $G_{mix}^{ideal}$  - energia swobodna mieszania Gibbsa dla roztworu idealnego  
 $G_e$  - średnia szybkość generacji elektronów  
 $G_h$  - średnia szybkość generacji dziur  
 $\Delta G$  - zmiana energii swobodnej Gibbsa

---

$H$  - entalpia  
 $H_{mix}$  - entalpia mieszania  
 $\Delta H$  - zmiana entalpii  
 $h$  - stała Plancka  
 $h\nu$  - energia fotonu

---

$I$  - natężenie prądu elektrycznego  
 $I(U_{BR})$  - prąd płynący przez oświetloną diodę spolaryzowaną zaporowo napięciem  $U_{BR}$   
 $I_D$  - natężenie prądu ciemnego diody  
 $I_{PH}$  - fotoprąd  
 $I_s$  - prąd nasycenia diody  
 $I_{diff}$  - prąd dyfuzyjny  
 $I_{gen-rec}$  - prąd generacyjno-rekombinacyjny

$I_{\text{tun}}$  - natężenie prądu tunelowego  
 $i$  - skośna przerwa energetyczna  
 $i_{ij}$  - natężenie prądu elektrycznego płynącego między zaciskami  $i - j$

---

$J_{\text{diff}}$  - gęstość prądu dyfuzyjnego  
 $J_{\text{gen-rec}}$  - gęstość prądu generacyjno-rekombinacyjnego  
 $J_{\text{surf}}$  - gęstość prądu ciemnego związanego ze stanami powierzchniowymi  
 $j$  - gęstość prądu elektrycznego

---

$k$  - stała Boltzmana

---

$L$  - średnia droga dyfuzji nośników większościowych  
 $L_e$  - średnia droga dyfuzji elektronów  
 $L_h$  - średnia droga dyfuzji dziur  
 $\text{LPE}$  - epitaksja z fazy ciekłej  
 $\text{LPEE}$  - elektroepitaksja z fazy ciekłej

---

$M$  - współczynnik powielania lawinowego  
 $M(V)$  - współczynnik powielania lawinowego przy napięciu  $V$   
 $\text{MBE}$  - epitaksja z wiązki molekularnej  
 $\text{MD}$  - dyspersja materiałowa włókien światłowodowych  
 $\text{MOVPE}$  - metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej  
 $m$  - liczba składników roztworu  
 $m_{\text{Ga}}$  - masa galu  
 $m_e^*$  - masa efektywna elektronu  
 $m_h^*$  - masa efektywna dziury  
 $m^*$  - zredukowana masa efektywna

$m_0$  - masa elektronu

---

$N$  - liczba moli

$N_A$  - koncentracja akceptorów

$N_D$  - koncentracja donorów

$NEP_\lambda$  - moc równoważna szumów

$n$  - współczynnik doskonałości złącza

$n$  - koncentracja elektronów

$n_i$  - koncentracja samoistna elektronów

$n_i$  - liczba moli i-tego składnika

$n_{GaAsSb}$  - współczynnik załamania światła w  $GaAs_{1-x}Sb_x$

$\Delta n$  - nadmiarowa koncentracja elektronów

---

$P_\lambda$  - moc promieniowania elektromagnetycznego

PC - fotoprzewodnictwo

PEM - efekt fotoelektromagnetyczny

PRE-AMP - przedwzmacniacz

PV - efekt fotowoltaiczny

$p$  - praca impulsowa

$p$  - ciśnienie

$p$  - koncentracja dziur

$\Delta p$  - nadmiarowa koncentracja dziur

QE - wydajność kwantowa

$QE_{ext}$  - zewnętrzna wydajność kwantowa

$QE_{int}$  - wewnętrzna wydajność kwantowa

$QE_{teor}$  - wydajność kwantowa teoretyczna

---

$R$  - współczynnik odbicia  
 $R$  - stała gazowa  
 $R$  - rezystancja  
 $\vec{R}$  - prędkość wzrostu  
 $R_D$  - rezystancja detektora  
 $R_H$  - współczynnik Halla  
 $R_L$  - rezystancja obciążenia

---

$S$  - próbka  
 $S$  - entropia  
 $S_{mix}$  - entropia mieszania  
 $S_{mix}^E$  - nadmiarowa entropia mieszania  
 $S_{mix}^{ideal}$  - entropia mieszania dla roztworu idealnego  
 $S_{\lambda, f}$  - czułość spektralna detektora  
 $S/N$  - stosunek sygnału do szumu  
 $SNP$  - moc szumów śrutowych  
 $\Delta S$  - zmiana entropii  
 $\Delta S_{GaAs}^F$  - entropia fuzji GaAs  
 $\Delta S_{GaSb}^F$  - entropia fuzji GaSb

---

$T$  - temperatura  
 $T$  - mierzona transmisja  
 $T_o$  - mierzona transmisja dla energii  $h$  mniejszych od przerwy wzbronionej  
 $T_g$  - temperatura wzrostu  
 $T_{PER}$  - temperatura perytektyczna  
 $T_{op}$  - temperatura pracy lasera  
 $T_t$  - temperatura zmiany typu przewodnictwa  
 $T_{GaAs}^F$  - temperatura fuzji GaAs

$T_{\text{GaSb}}^{\text{F}}$  - temperatura fuzji GaSb

TLPE - termiczna epitaksja z fazy ciekłej

$t$  - czas

$t_g$  - czas procesu wzrostu epitaksjalnego

---

$U$  - napięcie elektryczne

$U_{\text{BIAS}}$  - napięcie polaryzacji diody

$U_{\text{BR}}$  - napięcie przebicia lawinowego

$U_{\text{N}}$  - napięcie szumów

$U_{\text{PH}}$  - fotonapięcie

$u_{ij}$  - napięcie między zaciskami i-j w pomiarach elektrycznych

---

$V$  - objętość

$V_{\text{bi}}$  - wysokość bariery potencjału w złączu

VPE - epitaksja z fazy gazowej

$v_{\text{etch}}$  - szybkość trawienia

---

$W$  - szerokość warstwy zubożonej

$W(V)$  - szerokość warstwy zubożonej przy napięciu  $V$

WD - dyspersja modowa światłowodu

---

$X$  - koncentracja pierwszego składnika w roztworze dwuskładnikowym

$X_{\text{A}}$  - koncentracja składnika A w roztworze ABC

$X_{\text{B}}$  - koncentracja składnika B w roztworze ABC

$X_{\text{C}}$  - koncentracja składnika C w roztworze ABC

$X_j$  - koncentracja j-tego składnika w roztworze wieloskładnikowym

$x_{\text{Sb/Ga}}^1$  - waga antymonu przypadająca na jednostkę wagi galu w fazie ciekłej

$x$  - ułamek molowy GaSb w kryształach mieszanym  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

$x_i$  - ułamek atomowy/molowy i-tego składnika

$(x, y, z)$  - współrzędne przestrzenne

---

$\vec{z}$  - kierunek prostopadły do powierzchni wzrostu w układzie planarnym

---

$\alpha$  - współczynnik absorpcji światła

$\alpha$  - współczynnik oddziaływania

$\alpha$  - współczynnik jonizacji zderzeniowej elektronów

$\alpha_{\text{Ga-As}}^1$  - współczynnik oddziaływania Ga i As w fazie ciekłej

$\alpha_{\text{Ga-Sb}}^1$  - współczynnik oddziaływania Ga i Sb w fazie ciekłej

$\alpha_{\text{As-Sb}}^1$  - współczynnik oddziaływania As i Sb w fazie ciekłej

$\alpha_{\text{GaAs-GaSb}}^s$  - współczynnik oddziaływania GaAs i GaSb w fazie stałej

---

$\beta$  - współczynniki jonizacji zderzeniowej dziur

---

$\Gamma$  - szybkość generacji powierzchniowej

$\Gamma$  - centrum strefy Brillouina

$\gamma_{\text{Ga}}^1$  - współczynnik aktywności Ga w fazie ciekłej

$\gamma_{\text{As}}^1$  - współczynnik aktywności As w fazie ciekłej

$\gamma_{\text{Sb}}^1$  - współczynnik aktywności Sb w fazie ciekłej

$\gamma_{\text{GaAs}}^s$  - współczynnik aktywności GaAs w fazie stałej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

$\gamma_{\text{GaSb}}^s$  - współczynnik aktywności GaSb w fazie stałej  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

$\gamma_{\text{Ga}}^{sl}$  - współczynnik aktywności Ga w fazie ciekłej o składzie stechiometrycznym

$\gamma_{As}^{sl}$  - współczynnik aktywności As w fazie ciekłej o składzie stechiometrycznym

$\gamma_{Sb}^{sl}$  - współczynnik aktywności Sb w fazie ciekłej o składzie stechiometrycznym

---

$\Delta$  - przyrost

$\Delta_0$  - szerokość rozszczepienia spin-orbita w punkcie

$\Delta_1$  - szerokość rozszczepienia spin-orbita w punkcie L

---

$\epsilon_{\infty}^{GaAsSb}$  - optyczna względna stała dielektryczna  $GaAs_{1-x}Sb_x$

---

$\lambda$  - długość fali promieniowania elektromagnetycznego

$\lambda_{cut-off}$  - długość fali odcięcia

$\lambda_{peak}$  - długość fali dla maksymalnej czułości widmowej

---

$u_e$  - ruchliwość elektronów

$u_h$  - ruchliwość dziur

$u_i$  - potencjał chemiczny i-tego składnika

$u_{Ga}^s$  - potencjał chemiczny Ga w fazie stałej

$u_{As}^s$  - potencjał chemiczny As w fazie stałej

$u_{Sb}^s$  - potencjał chemiczny Sb w fazie stałej

$u_{Ga}^l$  - potencjał chemiczny Ga w fazie ciekłej Ga+As+Sb

$u_{As}^l$  - potencjał chemiczny As w fazie ciekłej Ga+As+Sb

$u_{Sb}^l$  - potencjał chemiczny Sb w fazie ciekłej Ga+As+Sb

$u_{GaAs}^s$  - potencjał chemiczny GaAs w fazie stałej  $GaAs_{1-x}Sb_x$

$u_{GaSb}^s$  - potencjał chemiczny GaSb w fazie stałej  $GaAs_{1-x}Sb_x$

$u_{Ga+As}^l$  - potencjał chemiczny Ga+As w fazie ciekłej

$u_{Ga+Sb}^l$  - potencjał chemiczny Ga+Sb w fazie ciekłej



- $\mu_{\text{Ga}}^{\text{ol}}$  - potencjał chemiczny czystego Ga w fazie ciekłej
  - $\mu_{\text{As}}^{\text{ol}}$  - potencjał chemiczny czystego As w fazie ciekłej
  - $\mu_{\text{Sb}}^{\text{ol}}$  - potencjał chemiczny czystego Sb w fazie ciekłej
  - $\mu_{\text{GaAs}}^{\text{os}}$  - potencjał chemiczny czystego GaAs w fazie stałej
  - $\mu_{\text{GaSb}}^{\text{os}}$  - potencjał chemiczny czystego GaSb w fazie stałej
- 

- $\nu$  - częstotliwość fali promieniowania elektromagnetycznego
- 

- $\rho$  - rezystywność
- 

- $\sigma$  - konduktywność
- 

- $\tau_0$  - efektywny czas rozpraszania nośników
  - $\tau_F$  - czas opadania impulsu fotoelektrycznego
  - $\tau_R$  - czas narostu impulsu fotoelektrycznego
  - $\tau_{\text{RES}}$  - czas reakcji detektora
- 

- $\chi_{\text{As}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy As w fazie ciekłej
  - $\chi_{\text{Ga}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy Ga w fazie ciekłej
  - $\chi_{\text{Ge}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy Ge w fazie ciekłej
  - $\chi_{\text{Sb}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy Sb w fazie ciekłej
  - $\chi_{\text{Si}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy Si w fazie ciekłej
  - $\chi_{\text{Te}}^{\text{l}}$  - ułamek atomowy Te w fazie stałej
-

# W Y K A Z      O D B I O R C Ó W :

|                                        |         |        |
|----------------------------------------|---------|--------|
| 1.Doc.J.M.Pawlikowski                  | IF PWR  | 1 egz. |
| 2.Doc.J.Langer                         | IF PAN  | 1      |
| 3.Prof.B.Licznarski                    | ITE PWR | 1      |
| 4.Prof.B.Paszkowski                    | IF PW   | 1      |
| 5.Dr T.Bryśkiewicz                     | IF PAN  | 1      |
| 6.        BI-9                         | IF PWR  | 1      |
| 7.        BMI-6,25                     | ITE PWR | 1      |
| 8.Biblioteka Główna Politechniki Wroc. |         | 1      |
| 9.        autorka                      |         | 2      |

---

RAZEM        10 egz.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------|------------|---|--------------------|---|------------|---|---|----------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              | 1                         | 2          | 3 | 4                  | 5 | 6          | 7 | 8 | 9              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | * N *        |                           |            |   |                    |   |            |   |   |                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Rozpocz. pr. | Zakończ. pr.              | Opubl. pr. |   | Instytut           |   | Nr tematu. |   |   |                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              |                           |            |   | I Ø 9              |   |            |   |   |                |
| Nr zlecenia.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |              | Nr archiwalny             |            |   |                    |   |            |   |   |                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              | I Ø 9 / P - 3 8 2 / 8 4 * |            |   |                    |   |            |   |   |                |
| Symbol UKD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |              | Detektory<br>podozerwieni |            |   |                    |   |            |   |   | 84: Inst. Fiz. |
| 621.36'2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   | PWr.           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   | MNSzWiT        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   | pol.           |
| Opis bibliograficzny.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   |                |
| <p>Radojewska Ewa Beata</p> <p>Technologia i własności fotonowych detektorów bliskiej podozerwieni z kryształów mieszanych GaAs(1-x)Sbx.</p> <p>Raporty Inst. Fiz. PWr 1984 ser. PRE nr 382</p> <p>220 s. 85 rys. 18 tabl. bibliogr. 216 poz. (maszyn. powiel.)</p> <p>Rozprawa doktorska ( )</p> <p>Politechnika Wrocławska, Instytut Fizyki, Wrocław</p> <p>Promotor: Doc. dr hab. Janusz Pawlikowski</p> <p>220, 10</p> |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   |                |
| Charakter pracy:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |              |                           |            |   | Rozpowszechnienie: |   |            |   |   |                |
| Materiały odpłatne:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |              |                           |            |   |                    |   |            |   |   |                |

Analiza dokumentacyjna      Kryształy mieszane GaAs(1-x)Sbx  
 wykonano techniką termicznej epitaksji z fazy ciekłej w  
 zakresie składów zero mniejsze od x i x mniejsze lub  
 równe 0.2 . Podano równowagi fazowe tego materiału oraz  
 przedyskutowano niektóre aspekty wzrostu kryształów trój-  
 składnikowych. Zbadano własności optyczne i elektryczne  
 otrzymanych warstw oraz określono ich skład molowy czte-  
 rema niezależnymi metodami. Z wytworzonych kryształów  
 wykonano fotodiody lawinowe typu p-i-n na pasma: 1.1  $\mu\text{m}$ ,  
 1.05  $\mu\text{m}$ , 0.9  $\mu\text{m}$  oraz zmierzono podstawowe parametry  
 spektralne, elektryczne i częstotliwościowe otrzymanych  
 detektorów. Wykonano warstwy antyrefleksyjne z Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na  
 powierzchni detektorów na pasmo 1.1  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono przy-  
 datność takich detektorów do zastosowań w telekomunikacji  
 światłowodowej oraz wytyczono dalsze kierunki optymalizacji  
 parametrów przyrządów.

Imię i Nazwisko autora analizy

Ewa Beata Radojewska

Słowa kluczowe

<S

detektor fotonowy, bliska podczerwień, kryształ  
 mieszany, GaAs(1-x)Sbx, termiczna epitaksja z fazy  
 ciekłej.

\* \* 0480 \* 00\* \_\_\_\_\_

<A. \_\_\_\_\_ \* B. \_\_\_\_\_ \* C. \_\_\_\_\_ \* D. \_\_\_\_\_

\* E. \_\_\_\_\_ \* F. \_\_\_\_\_ \* G. \_\_\_\_\_ \* H. \_\_\_\_\_ ←←

|                    |       |     |                |                               |                                     |                                                               |
|--------------------|-------|-----|----------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Tylko PRL          | CINTE | APW | Podpis<br>red. | Podpis<br>asyst. d/s<br>badań | Potwierdzenie przyjęcia<br>poprawki | Potwierdzenie przyjęcia<br>karty w Oddziale Doku-<br>mentacji |
|                    |       |     |                |                               |                                     |                                                               |
| Wpisać TAK lub NIE |       |     |                |                               |                                     |                                                               |