

$_{31}\text{Ga}$
Gallium

GaSb , GaAs , GaP

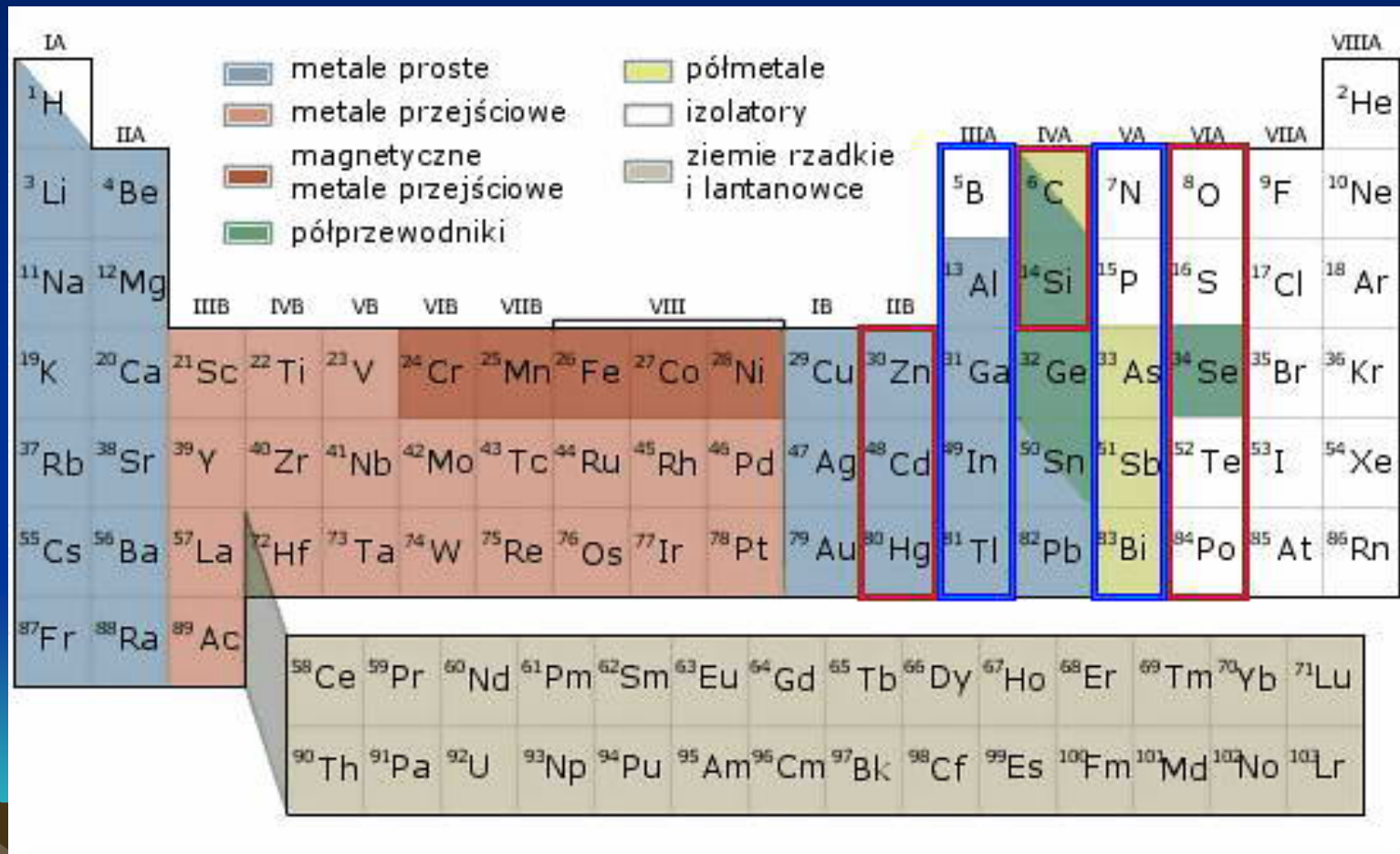
5 B Boron 2.34	6 C Carbon 2.62	7 N Nitrogen 1.251
13 Al Aluminum 2.70	14 Si Silicon 2.33	15 P Phosphorus 1.82
31 Ga Gallium 5.91	32 Ge Germanium 5.32	33 As Arsenic 5.72

©2001 HowStuffWorks

Joanna Mieczkowska

Semestr VII

Pierwiastki grupy III i V układu okresowego mają mało jonowy charakter.



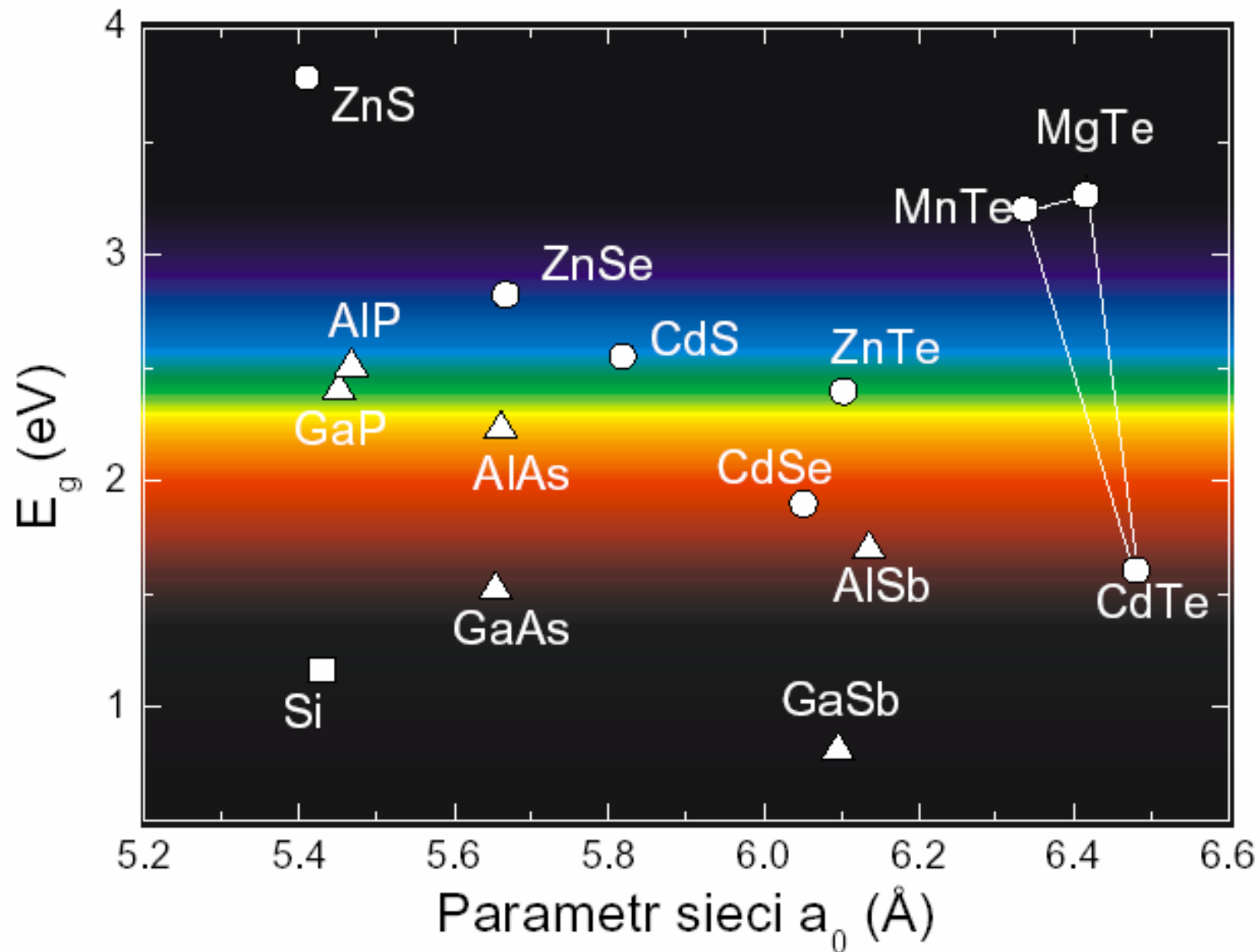
Prawie wszystkie te kryształy mają strukturę blendy cynkowej, typową dla kryształów kowalencyjnych.

Niektóre związki kowalencyjne typu III-V*

	Al	Ga	In
P	5,45	5,45	5,87
As	5,62	5,65	6,04
Sb	6,13	6,12	6,48

* Wszystkie te związki mają strukturę blendy cynkowej. W tabeli podane są długości krawędzi umownej komórki sześcienniej (w angstromach).

Kryształy mieszane



Własności półprzewodnikowych związków typu III–V

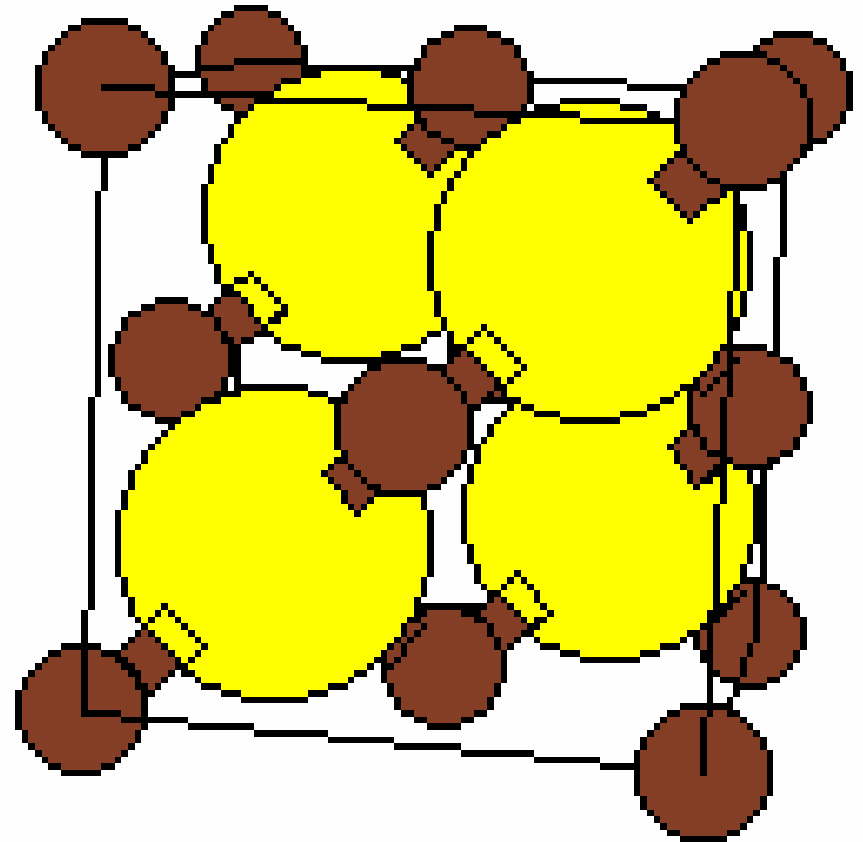
	ΔE_0 z pom. term. ekstrap. eV	ΔE (0°K) z pom. opt. eV	ΔE (290°K) z pom. term. eV	ΔE (290°K) z pom. opt. eV	μ_e (290°K) 10^3 cm ² /V sek	μ_h (290°K) 10^3 cm ² /V sek	Temp. topnie- nia °C	Współcz. załama- nia	Krawędź komórki elementarnej (10 ⁻⁸ cm)
InSb	0,255	0,25	0,18	0,165	70	1,0	525	4,1	6,48
InAs	(0,47)	—	—	0,28	30	0,25	940	3,2	6,06
InP	1,34	(1,42)	1,20	1,28	3,4	0,05	1070	3,0	5,86
GaSb	0,8	0,785	0,7	0,7	5,0	1,0	705	3,7	6,09
GaAs	1,5	—	1,35	1,35	(7,0)	(0,4)	1240	3,2	5,63
GaP	2,4	—	—	2,25	—	0,017	1350	2,9	5,44
AlSb	1,60	—	1,32	—	(0,2)	(0,2)	1050	3,0	6,10
Ge	0,785	0,746	0,70	0,665	3,8	1,8	937	4,0	5,62
Si	1,21	1,165	1,15	1,12	1,45	0,5	1420	3,4	5,43

(Wartości niepewne podane są w nawiasach).

Niektóre związki krystalizujące w strukturze blendy cynkowej

Kryształ	$a[\text{Å}]$	Kryształ	$a[\text{Å}]$	Kryształ	$a[\text{Å}]$
CuF	4,26	ZnS	5,41	AlSb	6,13
CuCl	5,41	ZnSe	5,67	GaP	5,45
CuBr	5,69	ZnTe	6,09	GaAs	5,65
CuI	6,04	CdS	5,82	GaSb	6,12
AgI	6,47	CdTe	6,48	InP	5,87
BeS	4,85	HgS	5,85	InAs	6,04
BeSe	5,07	HgSe	6,08	InSb	6,48
BeTe	5,54	HgTe	6,43	SiC	4,35
MnS (czerwony)	5,60	AlP	5,45	—	—
MnSe	5,82	AlAs	5,62	—	—

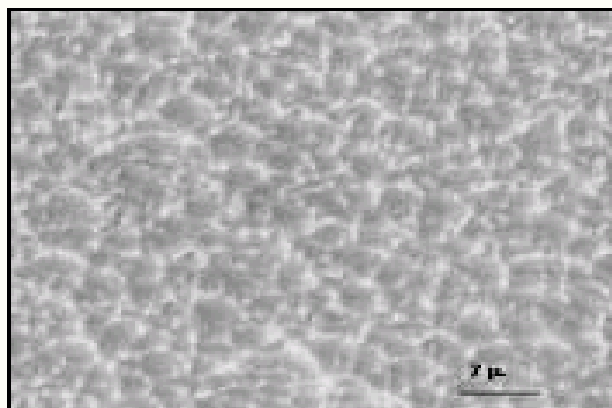
GaSb



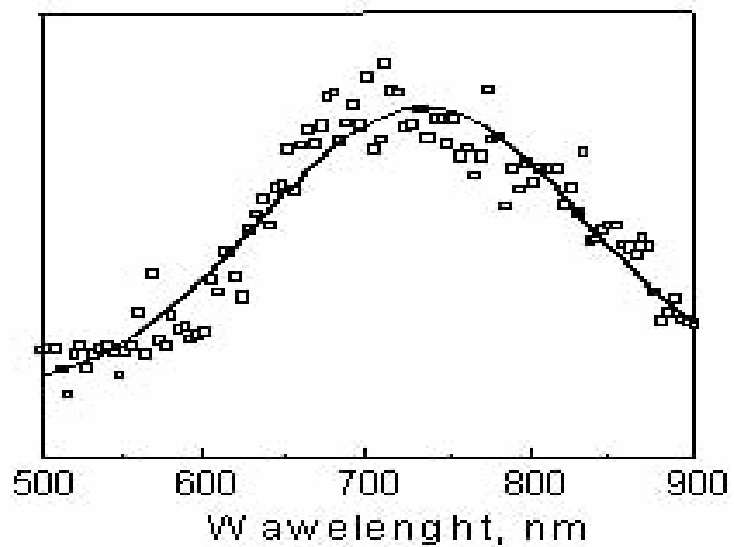
Wśród związków galu należących do grupy związków typu III-V najbardziej wyczerpująco badany był GaSb.

Antymonek galu GaSb

Wielkość	Jednostka	Wartość
Szerokość pasma zabronionego	eV	0.67 dla T=300K
Ruchliwość μ	cm ² /Vs	4000
Względna stała dielektryczna	-	15.0
Konduktywność cieplna	WmK ⁻¹	0.33



*Porous nanocrystalline GaSb layers
(SEM Photography)*



*Porous GaSb photoluminescence
Spectrum at $T=300\text{ K}$*

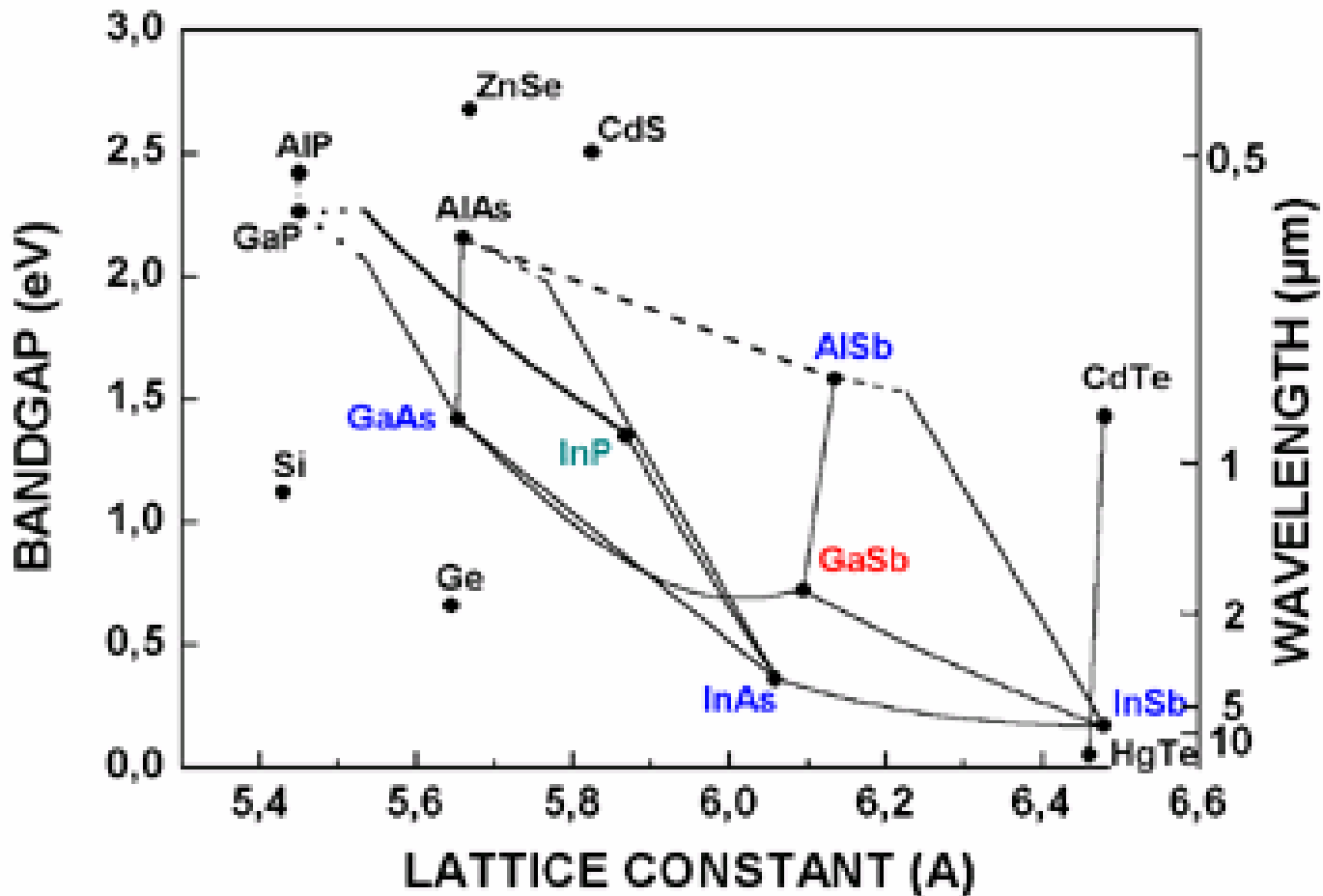


Fig. 1: Band gap energy versus lattice parameter for various III-V semiconductors.

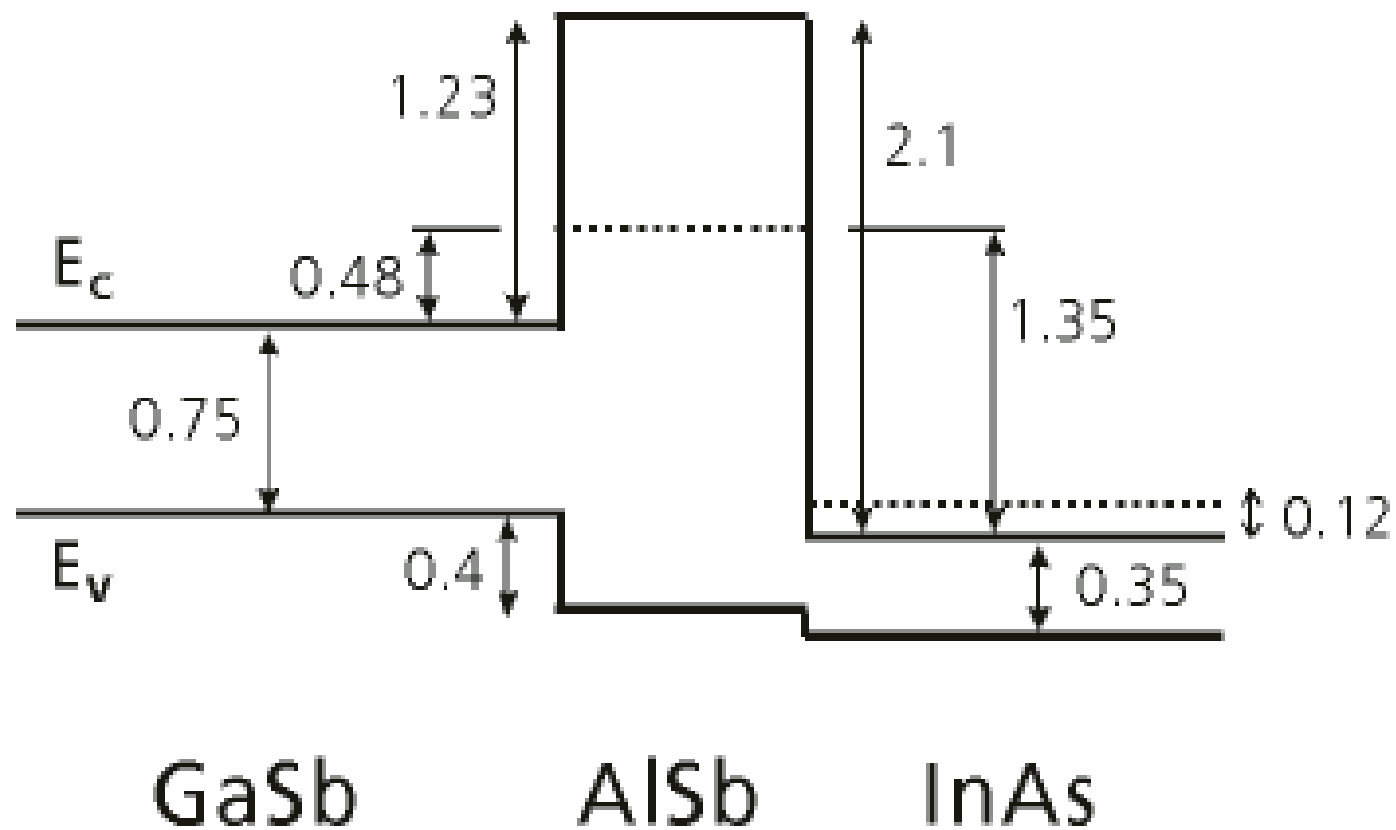
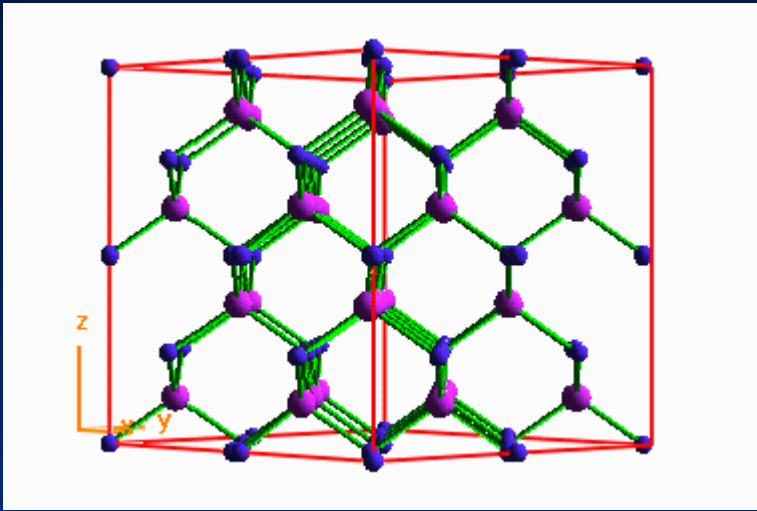
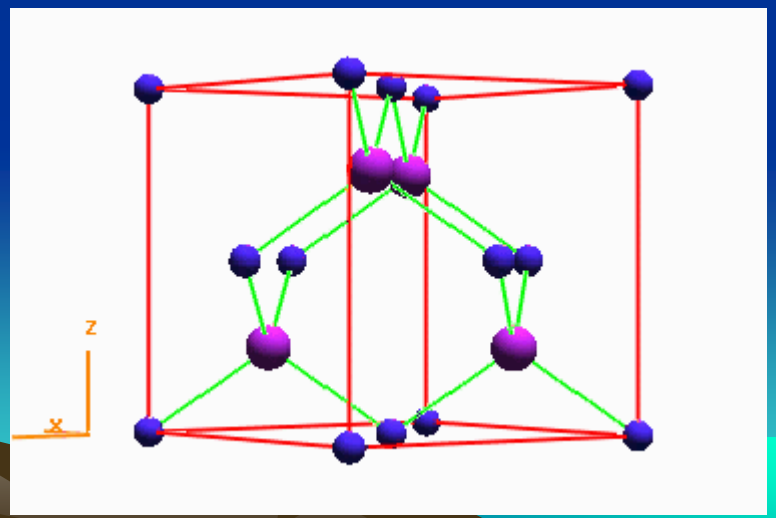


Fig. 2: Band alignment between GaSb, AlSb, and InAs with band gap energies and band offsets at 300 K given in eV.



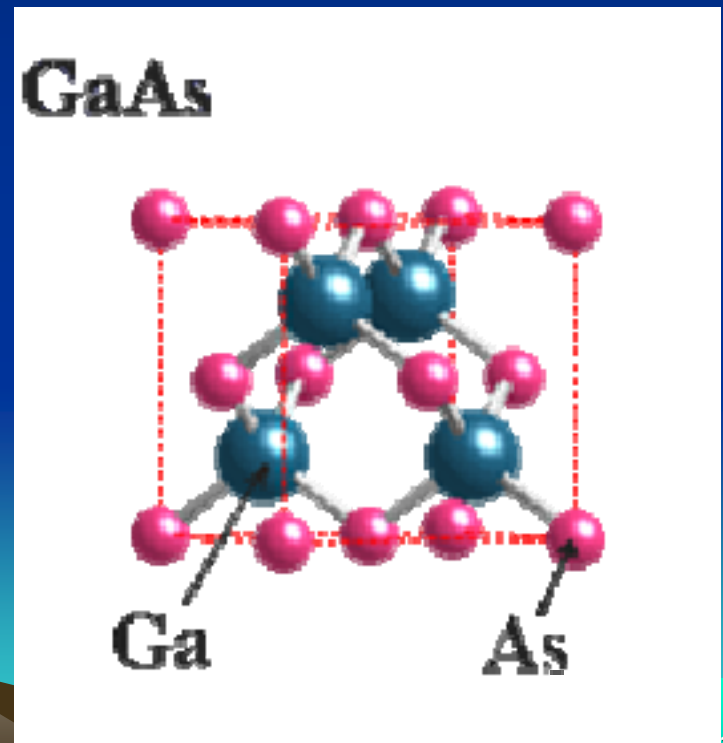
GaAs



Arsenek galu (GaAs) jest to związek galu i arsenu otrzymywany syntetycznie na potrzeby m.in. przemysłu elektronicznego ze względu na swoje właściwości półprzewodnictwa. Drugi obecnie po krzemie (Si) materiał najczęściej wykorzystywany w mikro- i optoelektronice oraz technice mikrofalowej. GaAs wykazuje znacznie większą niż Si odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego. Parametr półprzewodnictwa - szerokość przerwy zabronionej $B_g = 1.4 \text{ eV}$.

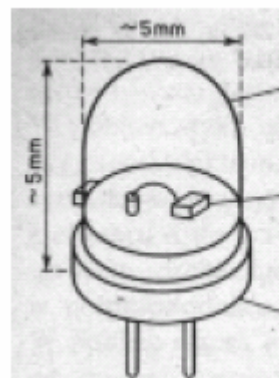
Zastosowanie w produkcji m.in. różnych:
szybko reagujących cyfrowych i analogowych

- układów scalonych;
- diód;
- laserów;
- baterii słonecznych;
- fotodetektorów;
- czujników pola magnetycznego;
- sond biomedycznych;



LED - ang. Light Electroluminescence Diode – dioda elektroluminescencyjna

Diodę elektroluminescencyjną zaliczamy do półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych, emitują one promieniowanie w zakresie światła widzialnego, jak i podczerwieni. Pojawiła się w latach sześćdziesiątych. Jej działanie opiera się zjawisku rekombinacji nośników ładunku (rekombinacja promienista). Zjawisko to zachodzi w półprzewodnikach wówczas, gdy elektrony przechodząc z wyższego poziomu energetycznego na niższy zachowują swój pęd. Jest to tzw. przejście proste. Podczas tego przejścia energia elektronu zostaje zamieniona na kwant promieniowania elektromagnetycznego.



Pokrywka z przezroczystej żywicy

Płytkę półprzewodnika ze złączem emitującym promieniowanie

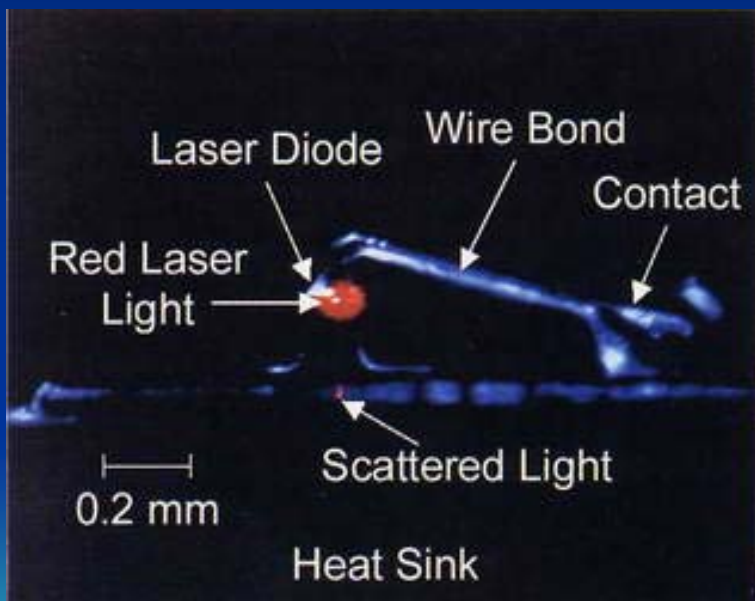
Podstawa

Trochę historii:

- Początek lat 60. XX w. – pierwsza dioda LED emitująca podczerwień;
- Lata 60. XX w. - pierwsze czerwono świecące diody, GaAsP, GaP domieszkowany Zn i O₂ (Hewlett-Packard, Monsanto), mała wydajność świetlna rzędu 0,1 lm/W;
- 1968 – dodanie N do GaP – znaczna poprawa wydajności świetlnej diody – 1lm/W;
- Początek lat 80. – czerwono świecące diody o wydajności 10 lm/W – AlGaAs;
- 1990 – zastosowanie przez firmę Hewlett-Packard nowego czteroskładnikowego związku półprzewodnikowego – AlInGaP – światło żółte, ze związku tego można uzyskać emisję światła o barwach od czerwonej do zielonej;
- Diody niebieskie, białe;
- Diody HB-LED (High Brightness LED) – AlInGaP, diody o jaskrawości wystarczającej do tego, aby ich światło stało się widoczne w warunkach pełnego oświetlenia słonecznego – ok. 100 lm/W !!!

Narodziny diody LED

Pierwsza dająca się w pełni kontrolować dioda LED wykonana z GaAsP na podłożu GaAs przez zespół Holonyaka w 1962 roku



Holonyak z zespołem pracował dla korporacji General Electric i firma ta jako pierwsza skomercjalizowała produkcję diod LED. Jednak cena jednej widzialnej, czerwonej diody produkcji GE była wówczas, bardzo wysoka i wynosiła 260 USD. Laser emitujący tą samą długość fali kosztował jednak aż 10 razy tyle co dioda LED, czyli 2.600 USD. Pierwszą naprawdę masową produkcję diod LED rozpoczęła firma Mosanto w 1968 roku. Diody firmy Mosanto (rys. 3.b) były wykonywane z GaAsP/GaAs i w sprzedaży detalicznej kosztowały około 1 GBP (funta angielskiego), co podówczas odpowiadało średniej dniówce.

In 1962 Nick Holonyak Jr., while at General Electric, demonstrated the first visible-light laser, a semiconductor he and colleague S. F. Bevacqua made of gallium arsenide phosphide that glowed red when driven with electric current.



Istnieją materiały z prostą przerwą energetyczną (np. GaAs) i skośną
przerwą energetyczną (np. Si)

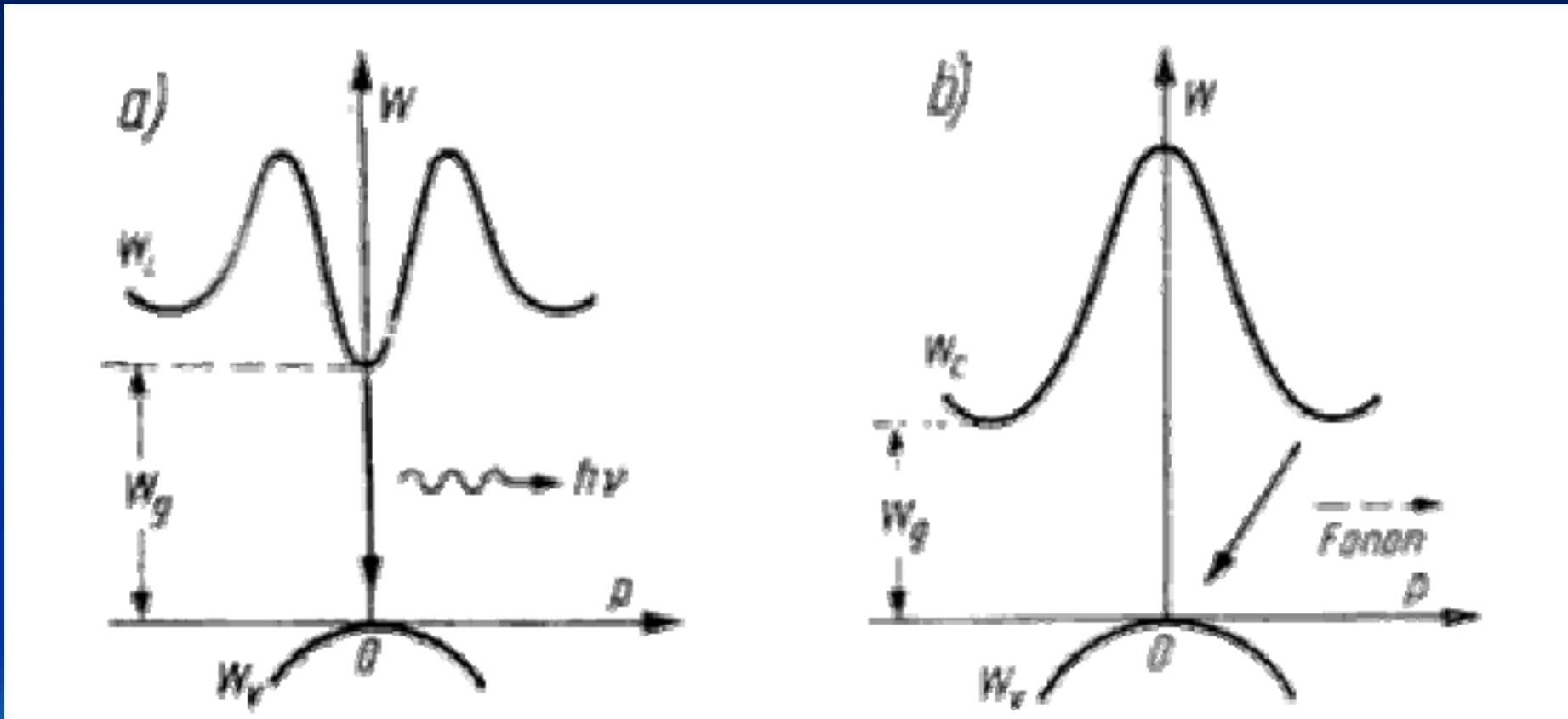
przerwa prosta - przejścia nie są wzbronione

przerwa skośna - przejścia elektronowe wymagają zmiany wektora
falowego k (wzbronione)

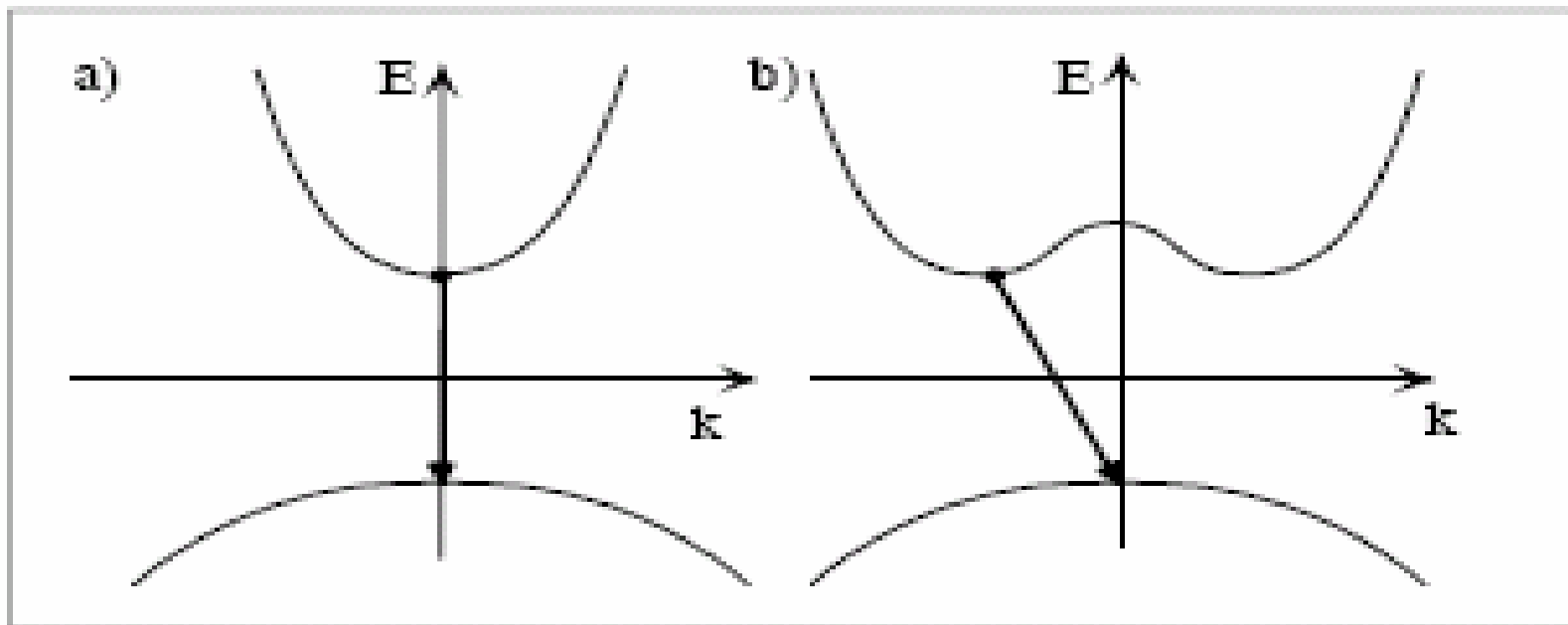
Arsenek galu GaAs

Wielkość	Jednostka	Wartość
Szerokość pasma zabronionego	eV	1.43 dla $T=300K$
Ruchliwość μ	cm^2/Vs	8600
Względna stała dielektryczna	-	13.1
Konduktywność cieplna	WmK^{-1}	0.44

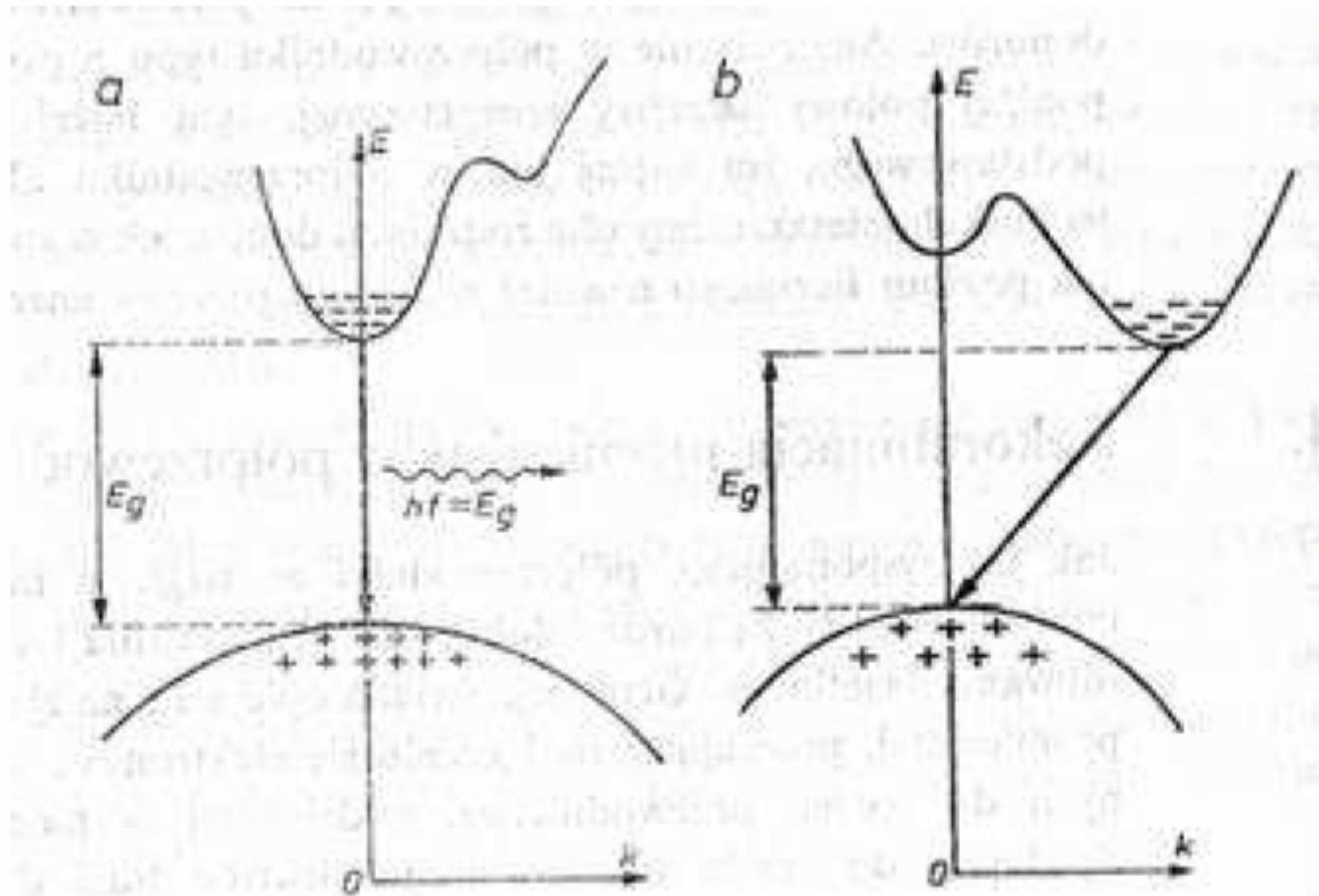
Arsenek galu jest przykładem półprzewodnika z prostą przerwą energetyczną:



Schemat struktury pasmowej GaAs (a) i Si (b) w funkcji pędu elektronu w kierunku krystalograficznym [100]



Rys. 1. Przejścia proste (a) i skośne (b) w półprzewodniku



rys. 2.1 Schematyczny rysunek przejścia prostego i skośnego na wykresie struktury pasmowej w funkcji pędu elektronu

Diody świecące

- Do produkcji diod świecących najlepiej użyć półprzewodnika z prostą przerwą energetyczną, aby ułatwić emisję światła w wyniku przejść elektronów z pasma przewodnictwa na poziomy dziur półprzewodnika typu *p*
- Kolor światła zależy od rodzaju półprzewodnika: GaP czerwone, dodatek glinu umożliwia zmianę barwy: $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ od pomarańczowego do zielonego

Diody świecące c.d.

- Do produkcji diod świecących można użyć półprzewodnika ze skośną przerwą energetyczną, ale rola zanieczyszczeń staje się istotna.
- Krzem się nie nadaje, bo istnieje droga bezpromienistego przejścia do stanu walencyjnego.

Barwa (długość) emitowanego światła

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

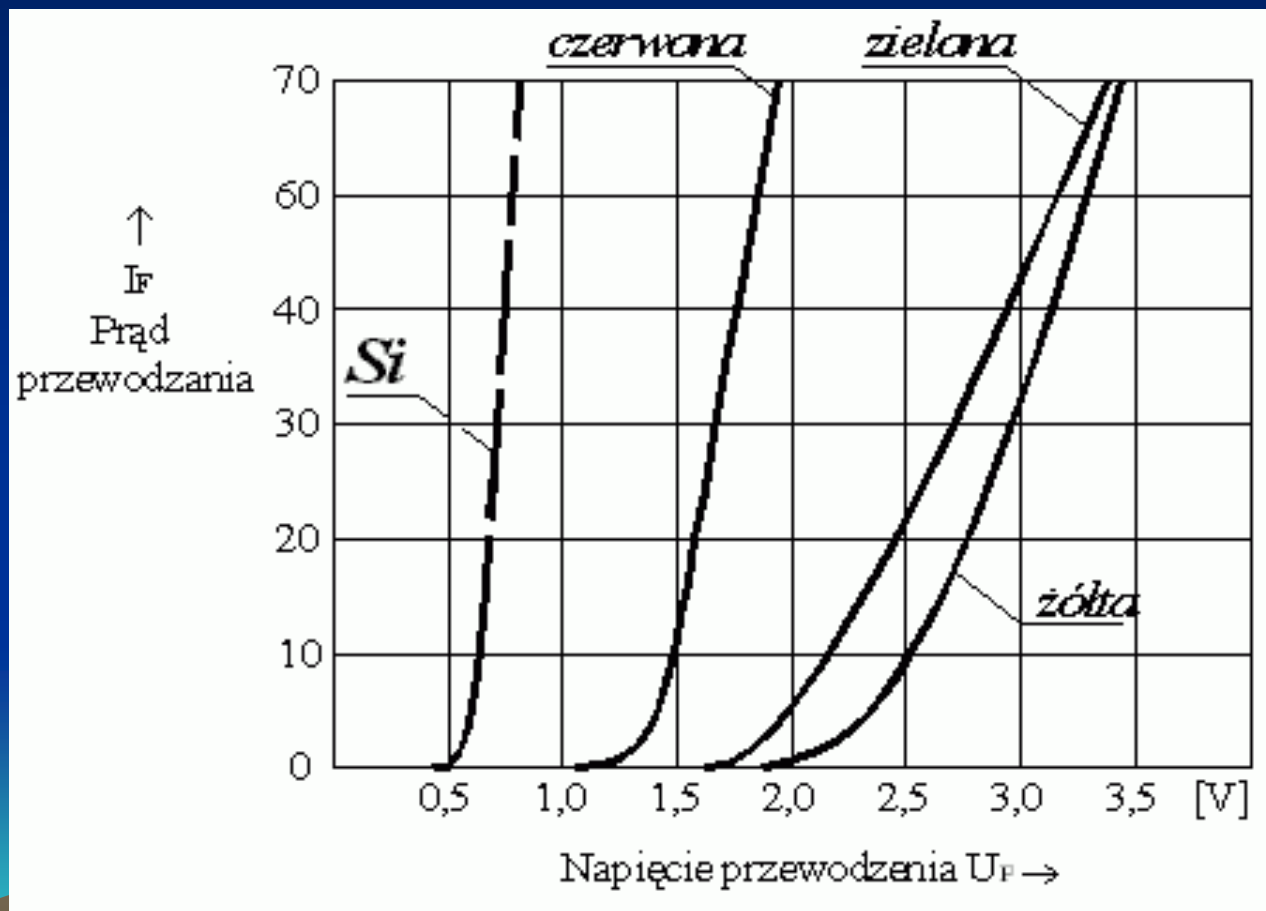
Rodzaj półprzewodnika decyduje o długości emitowanej fali

Materiał	Długość fali [nm]	Barwa
GaAs	910-1020	podczerwień
GaAs _{0,35} P _{0,65}	632	czerwona
GaAs _{0,15} P _{0,85}	589	żółta
GaP	570-700	zielona-czerwona
SiC	427	niebieska

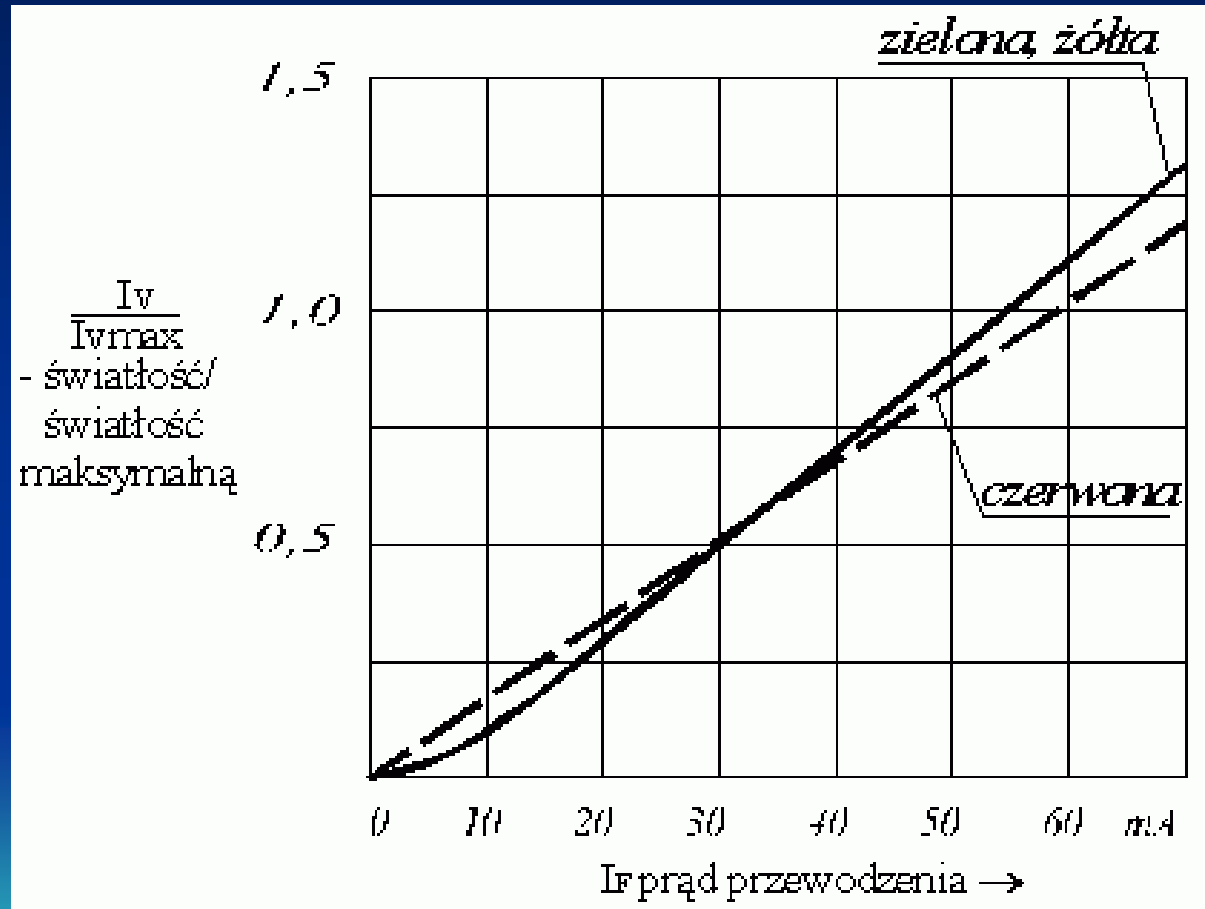
Material	E_g [eV]	Domieszka	Zakres
$GaAs$	1.443	Si	IR
GaP	2.26	N	Zielony
GaP	2.26	N, N	Żółty
GaP	2.26	Zn, O	Czerwony
$GaAs_{0.6}P_{0.4}$	2.1		Czerwony
$GaAs_{0.35}P_{0.65}$	2.1	N	Pomarańczowy
$GaAs_{0.15}P_{0.85}$	2.1	N	Żółty
$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$	2.1	Zn	Czerwony
$Ga_xAl_{1-x}As (1 < x < 0.7)$	2.1	Si	IR

Material	Długość fali [μm]
AlGaInP	0,65-0,68
$\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$	0,67
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	0,62-0,9
GaAs	0,9
$\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$	0,98
$\text{In}_{0,73}\text{Ga}_{0,27}\text{As}_{0,58}\text{P}_{0,42}$	1,31
$\text{In}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As}_{0,9}\text{P}_{0,1}$	1,55

Napięcia progowe dla diod emitujących różne barwy

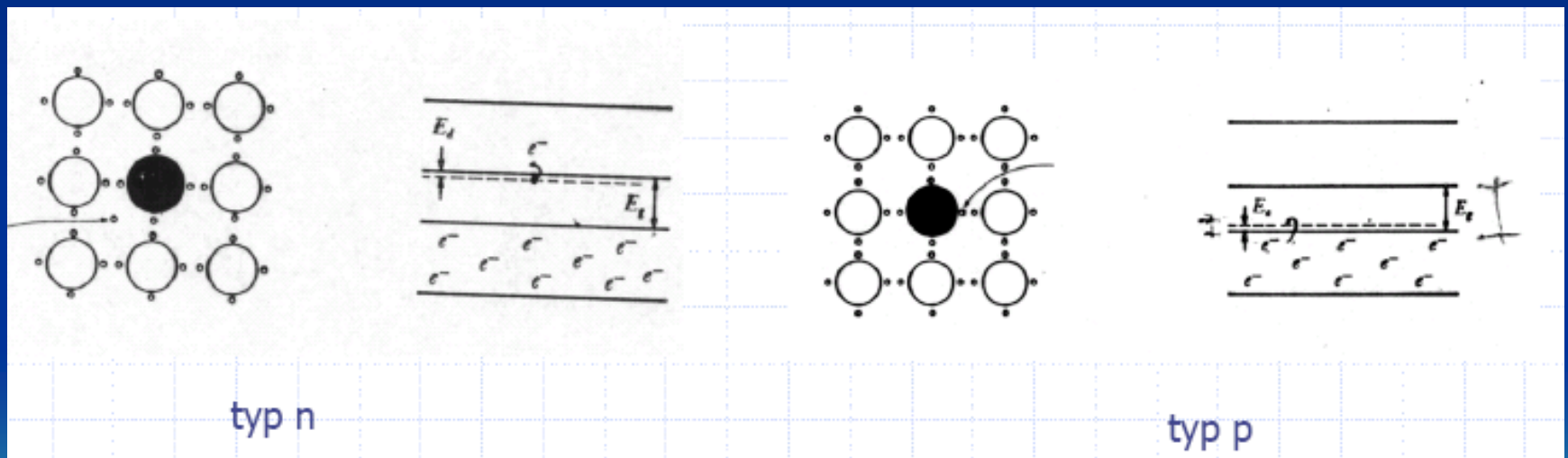


Charakterystyka światłości diody LED



PÓŁPRZEWODNIKI DOMIESZKOWANE

Domieszkowanie półprzewodników pierwiastkami o większej liczbie elektronów walencyjnych (As) prowadzi do otrzymywania półprzewodników typu n zaś przy domieszkowaniu pierwiastkami o mniejszej liczbie elektronów walencyjnych (Ga) półprzewodników typu p.



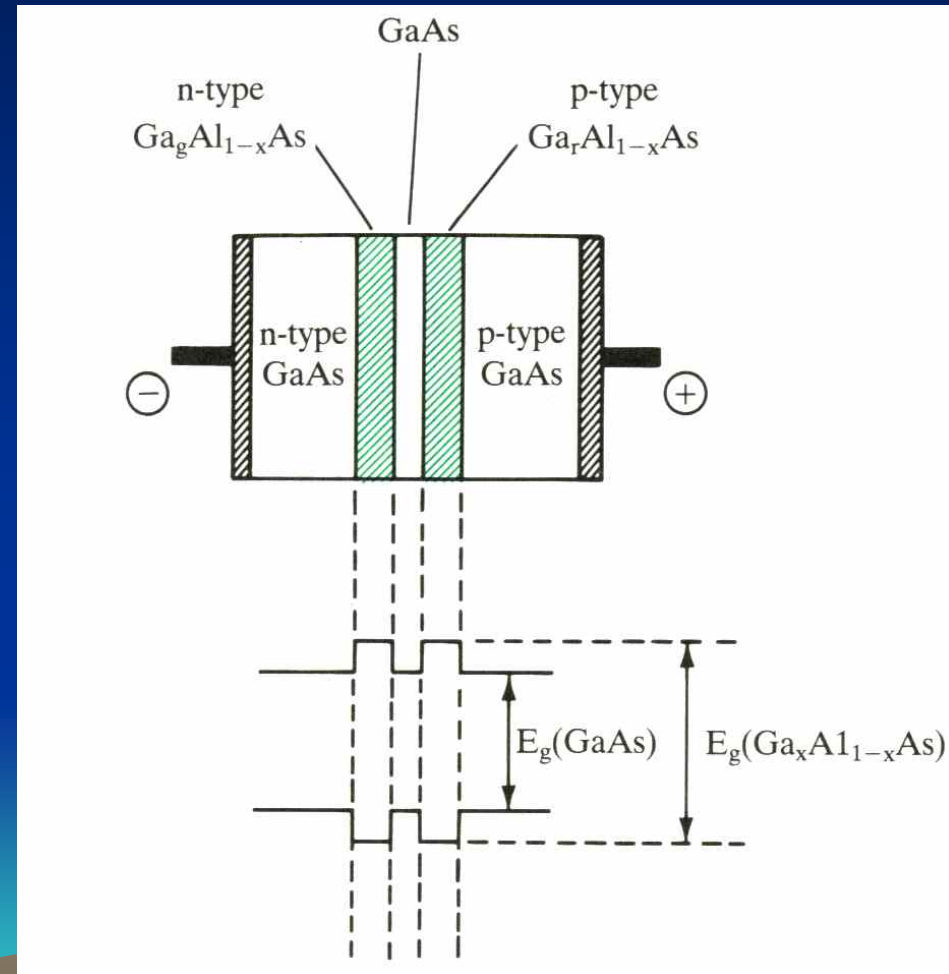
Półprzewodniki te mają zastosowanie do wytwarzania elementów elektronicznych (diody, tranzystory, układy scalone).

Laser półprzewodnikowy

Do produkcji laserów tego typu używa się często struktur warstwowych

Często stosuje się półprzewodniki typu III-V

Poprzez zmianę składu można wpływać na szerokość przerwy energetycznej

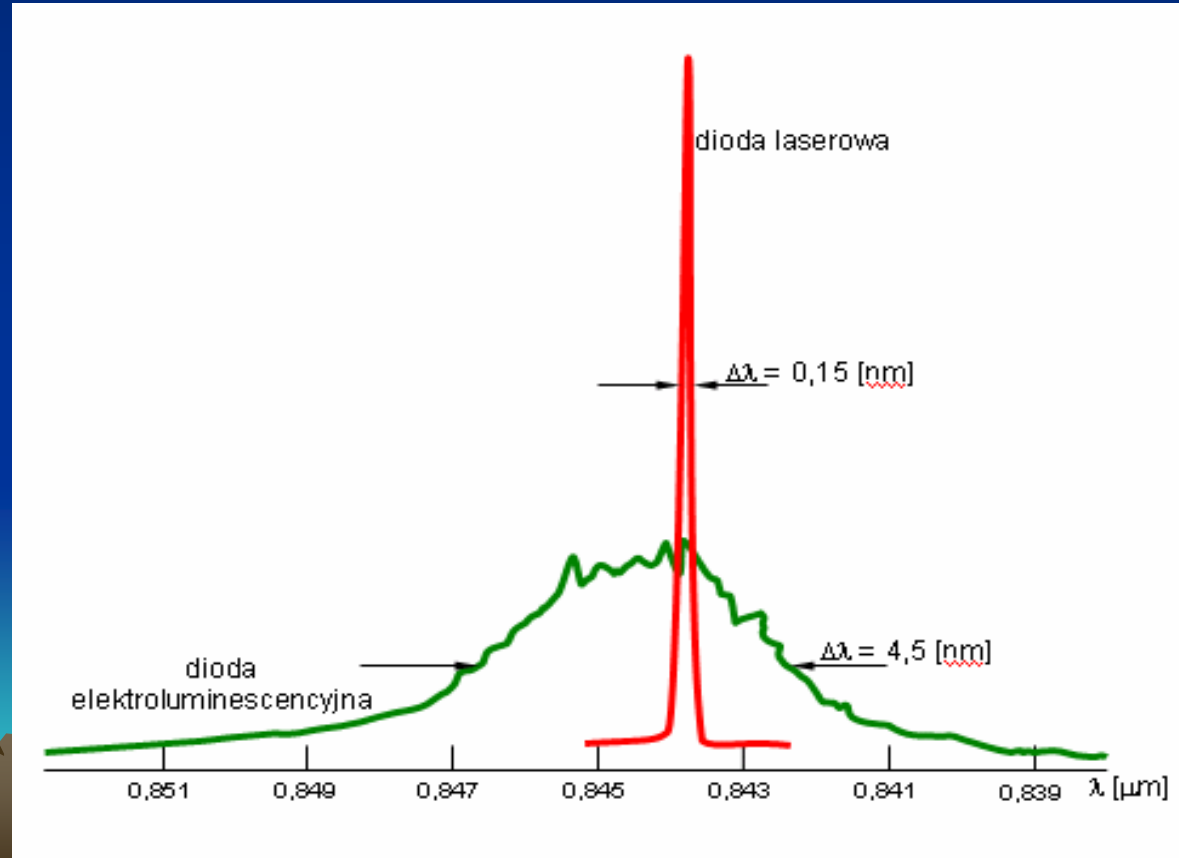


Laser półprzewodnikowy

- Zewnętrzne warstwy podłączone do źródła napięcia zwiększają populację elektronów w paśmie przewodnictwa i populację dziur w paśmie walencyjnym.
- Przejście z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego następuje przez emisję wymuszoną
- Lasery tego typu wykorzystywane są *np.* w napędach płyt CD, czy w technice światłowodowej

Charakterystyki widmowe lasera półprzewodnikowego

- poniżej progu wzbudzenia
 - dioda elektroluminescencyjna
- powyżej progu wzbudzenia
 - dioda laserowa

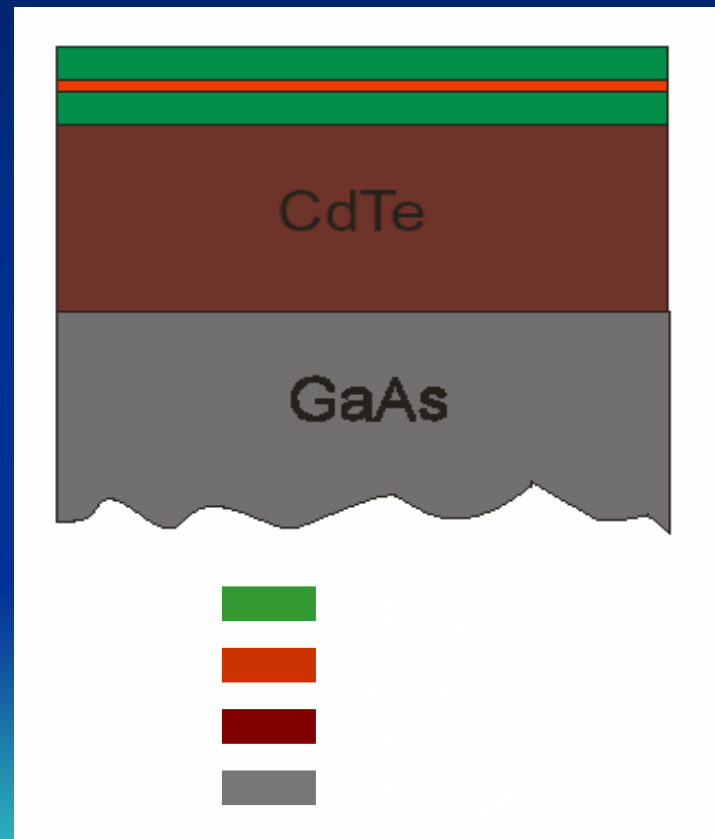


Studnie kwantowe

Studnia klasyczna

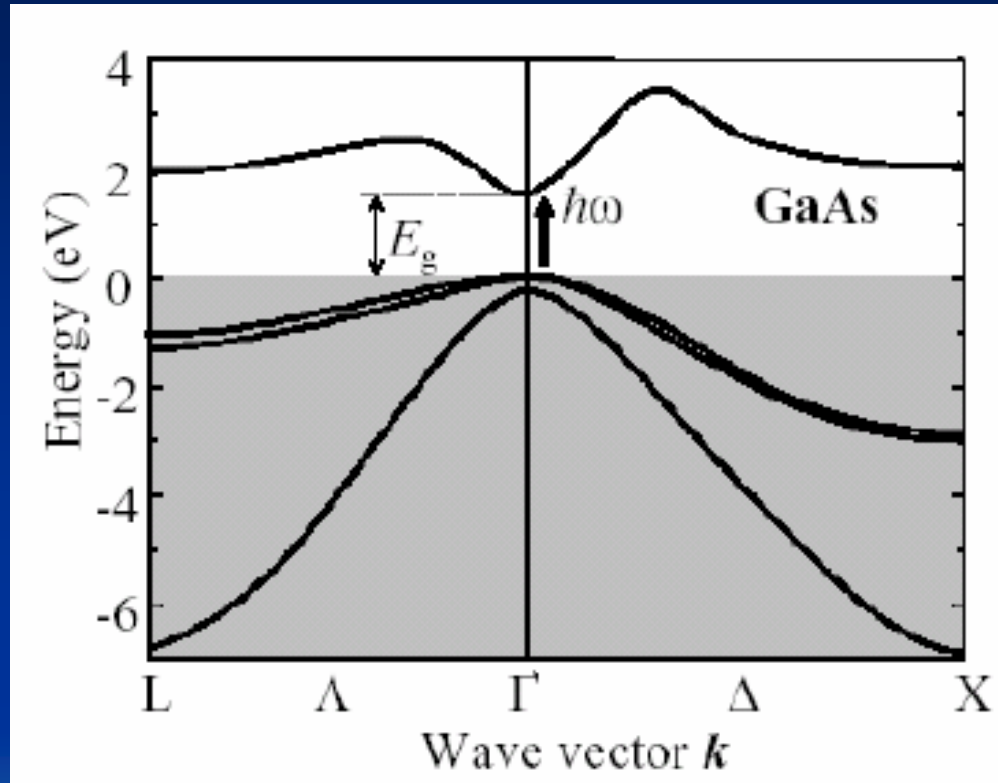


Studnia kwantowa

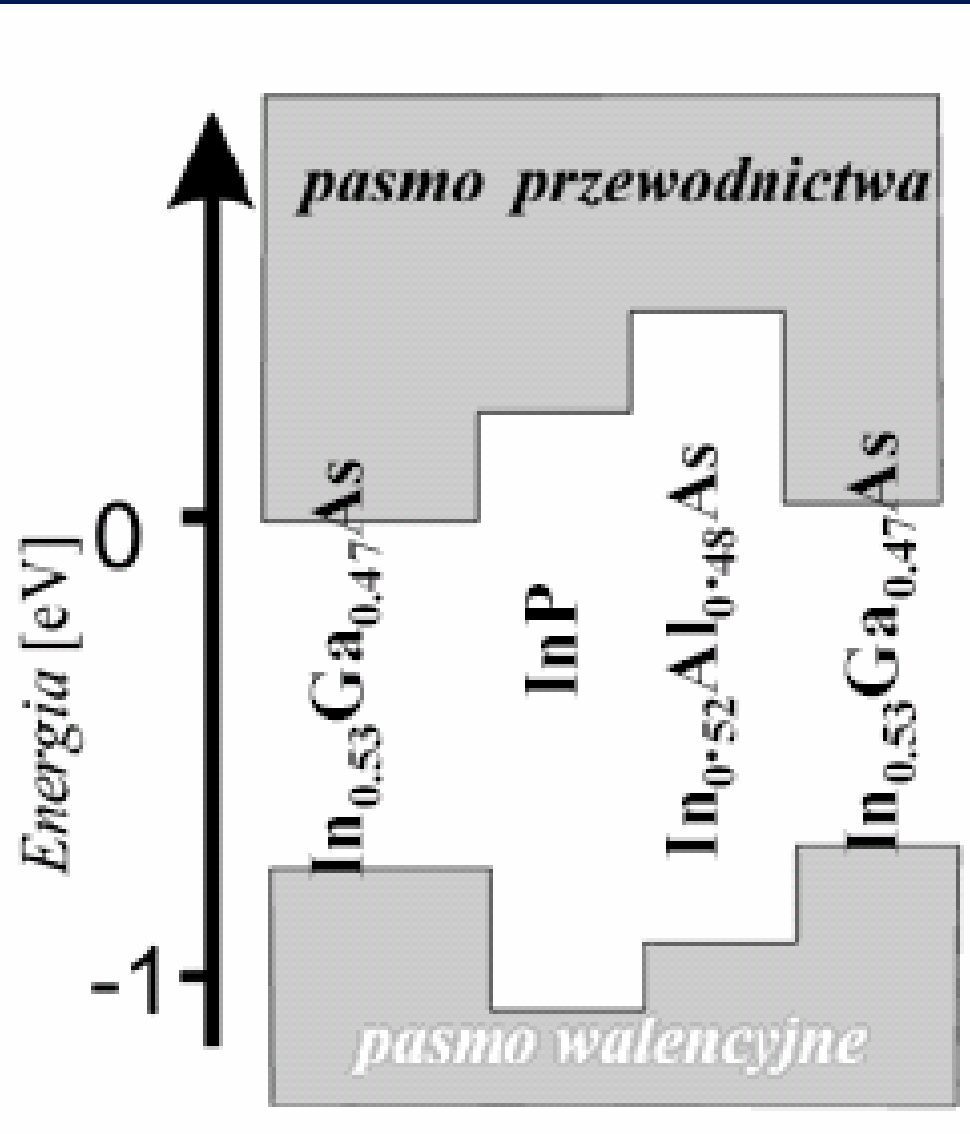


Heterozłącze	Stała sieci krystalicznej [Å]	Wielkość niedopasowania [%]
Ge - Si	5,6575 - 5,4307	4,1
Ge - InAs	5,6575 - 6,0583	6,8
Ge - InP	5,6575 - 5,8687	3,7
Ge - GaAs	5,6575 - 5,6531	0,08
Ge - GaP	5,6575 - 5,4505	3,7
Ge - CdTe	5,6575 - 6,4770	13,5
Ge - CdSe	5,6575 - 6,0500	6,7
Si - InSb	5,4307 - 6,4787	17,6
InP - GaAs	5,8687 - 5,6531	3,7
InAs - GaAs	6,0583 - 5,6531	6,9
GaAs - AlAs	5,6531 - 5,6622	0,16
GaAs - GaP	5,6531 - 5,4505	3,6
GaAs - AlP	5,6531 - 5,451	3,6
GaAs - CdTe	5,6531 - 6,477	13,6
GaP - AlP	5,4505 - 5,451	0,01
ZnTe - ZnSe	6,1010 - 5,6676	7,4
CdTe - MnTe	6,477 - 6,341	2,1
CdTe - ZnTe	6,477 - 6,101	6,0

Elektron (dziura) w ciele stałym



Zależność dyspersyjna dla arsenku galu (GaAs)

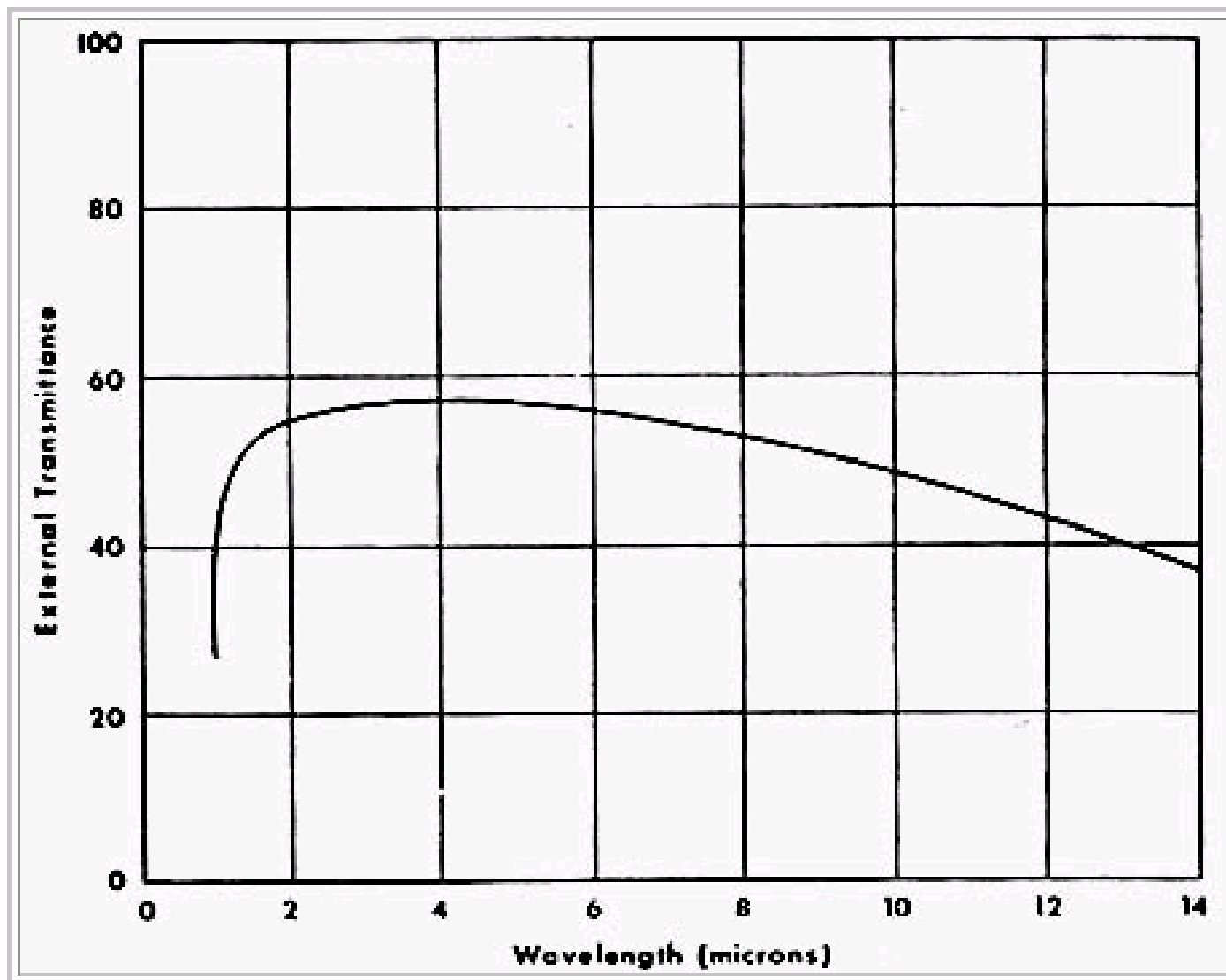


Gallium Arsenide

Optical Material Information*

Chemical Formula	GaAs
Refractive Index (at 10.0 microns)	3.14
Knoop Hardness (psi)	750
Modulus of Rupture (psi)	11,000
Useful Wavelength Range, Transmission (microns)	1-17
Useful Wavelength Range, ATR (microns)	1-14
Maximum Useful Temperature (°C)	400
Melting Point (°C)	1238
General Properties	Tough; durable; strong; hard; an irreversible change in transmission occurs on heating to 500°C; dark gray.
Chemical Properties	Insoluble in water; slightly soluble in acids and bases; non-hygroscopic; unstable with strong acids.
Clean with...	Water.

Transmission Spectrum (0.81 mm thickness)



GaP

GaP mając strefę energii wzbronionej o szerokości 2,4eV w temperaturze 0⁰K i 2,25eV w temperaturze pokojowej nie jest właściwie normalnym półprzewodnikiem.

Kryształy są przezroczyste, zabarwione na kolor pomarańczowy.

Obserwowane przewodnictwo jest zazwyczaj typu p. Próbki typu n można otrzymać przez dodanie siarki.

Properties:

Basic Properties

Crystal Structure

Cubic

Density

4.14 g cm⁻³

Dielectric Constant

11.1 (Static)

Effective electron mass

0.22 m₀

Effective hole mass

0.79 m₀

Lattice constants

5.45 Å

Electrical Properties

Crystal Structure

Cubic

Bandgap

2.26 eV (indirect)

Breakdown field

1 MV cm⁻¹

Electron mobility (300K)

< 300 cm² V⁻¹s⁻¹

Hole mobility (300K)

< 150 cm² V⁻¹s⁻¹

Optical Properties

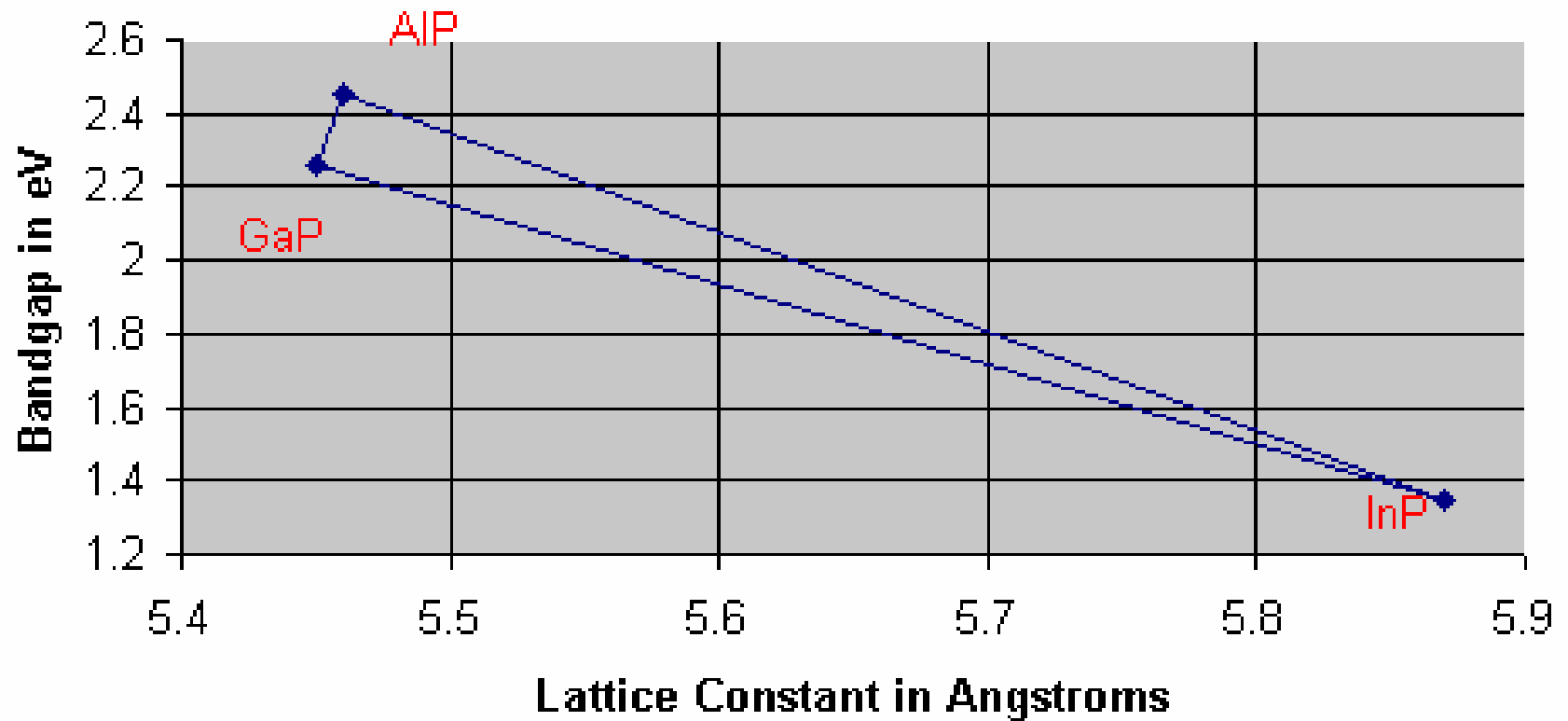
Crystal Structure

Cubic

Index of refraction (IR)

3.02

Bandgap and Lattice Constant for Phosphides



Fosforek galu jest najtrudniejszym do otrzymania materiałem półprzewodnikowym. Trudności technologiczne związane z wytworzeniem tego materiału wynikają z takich własności jak:

- wysoka temperatura topienia ($\gg 1450^{\circ}\text{C}$),
- wysoka prężność par fosforu w stanie ciekłym ($\gg 40\text{ atm}$),
- duża aktywność chemiczna w tym stanie

Monokryształy otrzymuje się metodą Czochralskiego z zastosowaniem techniki hermetyzacji cieczowej (LEC-Liquid Encapsulated Czochralski).

Diodę LED zasila się napięciem w kierunku przewodzenia, dlatego musi być zastosowany rezystor szeregowy dla ograniczenia prądu. Spadek napięcia w kierunku przewodzenia wynosi ok. 1,4V dla GaAs, 2V dla GaAsP i 3V dla GaP

LITERATURA:

- R.A. Smith „Półprzewodniki”
- <http://www.harricksci.com/infoserver/Optical%20Materials/Gallium%20Arsenide.cfm>
- <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/a11.html>
- C.Kittel „Fizyka ciała stałego”
- Neil W.Ascroft, N.David Mermin „Fizyka ciała stałego”
- W.L.Boncz-Brujewicz, S.G.Kałasznikow „Fizyka półprzewodników”