

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

© А.В.Зотеев, П.К.Кашкаров, А.Н.Образцов, В.Ю.Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 16 июня 1995 г. Принята к печати 31 августа 1995 г.)

Изучены закономерности формирования пористого фосфида галлия (*por-GaP*) при электрохимической реакции анодирования в растворе на основе плавиковой кислоты. Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют о макропористом характере структуры *por-GaP*. Исследованы спектры рамановского рассеяния света и фотолюминесценции в зависимости от плотности тока анодирования. Обнаружено усиление краевой люминесценции и рамановского рассеяния, а также изменение фононного спектра в *por-GaP*, которые связываются с эффектами пространственного ограничения в субмикронных элементах пористой структуры.

Интерес к исследованию пористых полупроводников (ПП) связан в первую очередь с неизученностью особенностей электронных и электрон-фононных процессов в низкоразмерных неупорядоченных твердофазных системах. Кроме того, новые оптические, электрические и другие свойства ПП при сравнительно простой процедуре электрохимического получения данных материалов обуславливают перспективу их практического использования. В настоящее время большинство работ посвящено изучению процесса получения и свойств пористого кремния (*por-Si*) (см. обзоры [1,2]). Не меньший интерес, на наш взгляд, представляют и другие ПП. Так, в своей работе [3] мы сообщали о получении пористого фосфида галлия (*por-GaP*). Настоящая работа посвящена более детальному исследованию процесса электрохимического формирования, а также оптических и структурных свойств *por-GaP*.

Образцы *por-GaP* получались из монокристаллов *n-GaP:Te* (концентрация электронов $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией поверхности (100) путем электрохимической реакции анодирования в растворе $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:2). После приготовления образцы в течение нескольких недель хранились на воздухе. Структура пористого слоя исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ)

и комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Для возбуждения КРС использовалось излучение непрерывного Ag^+ -лазера ($\lambda = 488 \text{ nm}$). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при возбуждении светом N_2 -лазера в квазинепрерывном режиме ($\lambda = 337 \text{ nm}$, средняя интенсивность порядка 100 мВт/см^2). Эксперименты проводились при $T = 300 \text{ K}$.

На рис. 1 приведена вольт-амперная характеристика $j(V)$, снятая в процессе электрохимического получения *por*-GaP. Время развертки напряжения составляло 3 мин. По оси абсцисс отложено прикладываемое к GaP положительное смещение. Представленная на рисунке зависимость имеет существенно нелинейный вид. При увеличении напряжения выше 40 В в наших экспериментах фиксировалось немонотонное и флуктуирующее поведение вольт-амперной характеристики, что изображено пунктиром на рис. 1. Общий вид кривой $j(V)$ подобен аналогичным зависимостям при электрохимическом получении *por*-Si [4]. Можно предположить, что и в нашем случае в диапазоне плотностей тока $1 \div 60 \text{ mA/см}^2$ протекает процесс порообразования. При больших плотностях тока, когда задаваемое смещение превышает 40 В, начинает преобладать процесс электрохимического травления поверхности, что проявляется в немонотонности кривой $j(V)$. Необходимо отметить, что величина j в наших экспериментах практически не зависела от освещения, что отличается от случая анодирования кристаллов *n*-Si [4]. Это указывает на определенное различие механизмов порообразования в данных полупроводниках. Для дальнейших исследований были приготовлены образцы *por*-GaP четырех типов в различных режимах анодирования. Образцы P1, P2, P3 были получены в гальваностатическом режиме при плотностях тока $j = 2.5, 25$ и 50 mA/см^2 соответственно. Образец P4 получен в режиме линейно нарастающего от 0 до

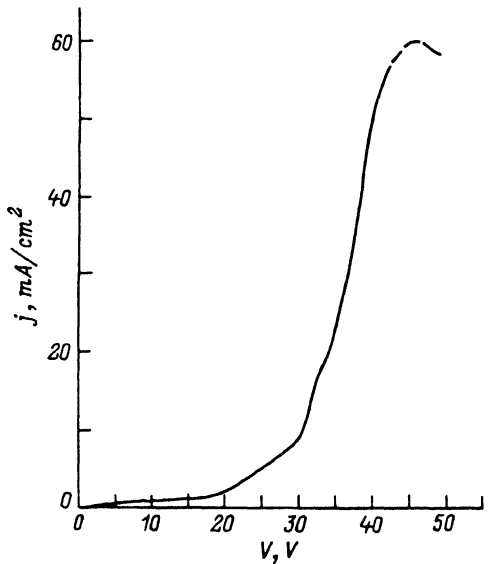


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика процесса анодирования GaP.

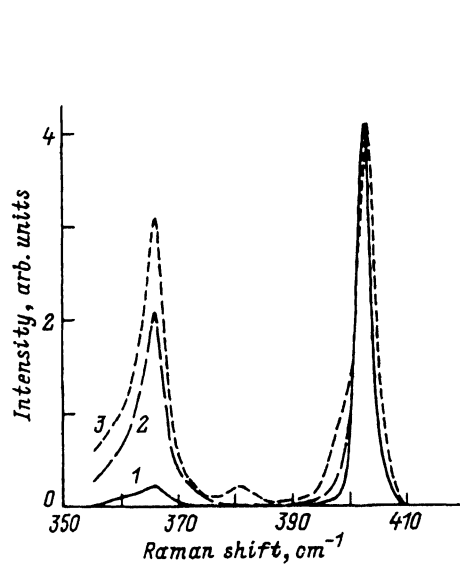


Рис. 2. Спектры КРС образцов исходного GaP (1) и *por*-GaP типа P2 (2) и P4 (3).

40 В напряжении. Время анодирования составляло 10 мин. Кроме того, использовался контрольный образец GaP (образец С), выдержанный в аналогичном растворе плавиковой кислоты, но без пропуска тока.

Визуально образцы С и Р1 были практически не различимы. В то же время поверхность образцов Р2, Р3, а особенно Р4, была более светлой. В оптических экспериментах на поверхности образцов Р3 и Р4 наблюдалась некоторая доля диффузно рассеянного света.

Проведенный нами анализ методом РЭМ показал присутствие в слоях пористого GaP полостей и непротравленных участков с характерными размерами ~ 100 нм. По существующей классификации пористых полупроводников, развитой для *por*-Si [2], подобные объекты называются макропористыми. Возможно, что в использованных образцах имеются и структуры с размерами от единиц до десятков нанометров. Однако в использованном электронном микроскопе нам не удалось их различить.

В экспериментах по КРС использовалась геометрия, при которой для исходных образцов С разрешено только рассеяние на *LO*-фононах ($\nu = 403$ см $^{-1}$). Измеренный спектр КРС представлен кривой 1 на рис. 2. Видно, что в спектре присутствует также очень слабый сигнал, связанный с рассеянием на *TO*-фононах ($\nu = 366$ см $^{-1}$), обусловленный, вероятно, наличием структурных несовершенств в материале. Интенсивность сигнала КРС образцов *por*-GaP была на порядок выше, чем для монокристаллического GaP. Спектры КРС для *por*-GaP, приведенные на рис. 2, нормированы на амплитуду полосы, связанной с *LO*-фононами (I_{LO}). Видно, что для пористых образцов характерно увеличение амплитуды рассеяния на *TO*-фононах (I_{TO}) и уширение линий. Отношение амплитуд I_{TO}/I_{LO} в зависимости от плотности тока j показано на рис. 3. Из полученной зависимости следует, что относительная амплитуда рассеяния на *TO*-фононах увеличивается с ростом j от 0 до 25 мА/см 2 . Образец Р3, полученный при большем j , характе-

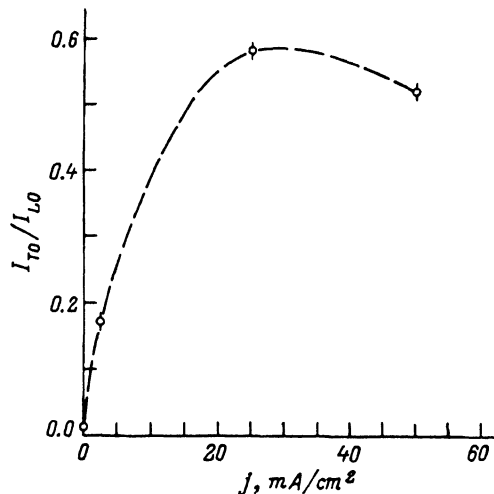


Рис. 3. Зависимость I_{TO}/I_{LO} от плотности тока анодирования j .

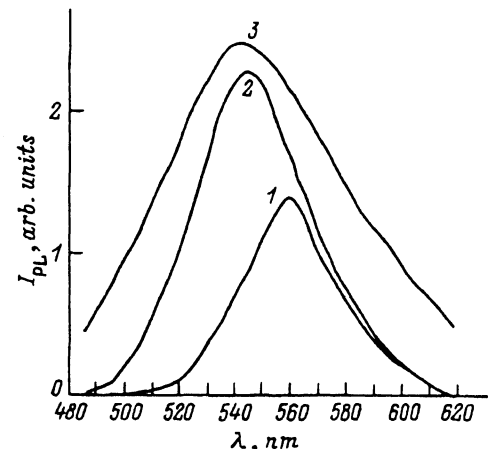


Рис. 4. Спектры ФЛ I_{PL} исходного кристалла GaP (1) и *por*-GaP типа Р2 (2) и Р4 (3).

рисуется несколько меньшим значением $I_{TO}/I_{LO} = 0.6$. Максимальная величина $I_{TO}/I_{LO} = 0.6$ наблюдалась для образца Р4, сформированного в режиме линейно нарастающего напряжения.

На наш взгляд, рост амплитуды рассеяния на TO -фононах в *por*-GaP обусловлен главным образом эффектом пространственного ограничения фононов в субмикронных структурах пористого слоя [5]. В то же время нельзя исключать возможности рамановского рассеяния от разориентированных элементов структуры. Особенно это вероятно для образцов Р3 и Р4, где наблюдается увеличенная доля диффузно рассеянного света.

Как уже отмечалось, важной отличительной особенностью спектров КРС *por*-GaP является уширение линий, что особенно проявляется в наличии низкочастотного крыла у полосы, соответствующей LO -колебаниям (рис. 2). Наибольший рост низкочастотной компоненты линий КРС наблюдался на образце Р4. Подобные спектры КРС наблюдались в напыленных поликристаллических пленках GaP с размерами кристаллитов ~ 100 нм и связывались с проявлением рассеяния на поверхностных оптических колебаниях [6]. Как следует из данных РЭМ, характерные размеры структуры в пористом слое также имеют порядок сотни нанометров. Это указывает на то, что в рамановском рассеянии в *por*-GaP участвуют поверхностные оптические колебания. Их вклад максимален для образцов Р4, что может быть обусловлено формированием наиболее развитой пористой структуры в режиме нарастающего напряжения.

Для образцов Р4 наблюдались и другие особенности в спектре КРС (рис. 2). Так, регистрировался слабый сдвиг полосы LO -фонона, на 0.5 см^{-1} , в область больших частот и появление новой полосы рассеяния с частотой $\nu' = 381 \text{ см}^{-1}$. Отмеченный сдвиг может быть связан с наличием напряжений в пористом слое. Что касается полосы ν' , то ее природа на настоящий момент не ясна. Можно лишь предположить, что она обусловлена рассеянием на локальных фононах на поверхности пористой структуры.

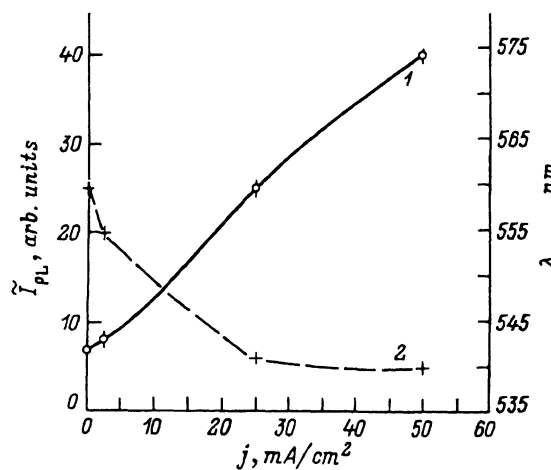


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности \tilde{I}_{PL} (1) и максимума полосы λ_{max} (2) краевой ФЛ *por*-GaP от плотности тока анодирования j .

Перейдем к результатам измерений ФЛ. В спектре ФЛ образца С присутствуют две полосы с максимумами вблизи $\lambda_1 = 560$ нм (зеленая полоса) и $\lambda_2 = 750$ нм. Свечение с λ_1 , соответствующее запрещенной зоне GaP при $T = 300$ К, вероятно, связано с переходами на мелких примесных и дефектных уровнях. Линия λ_2 обусловлена переходами на глубокие уровни. Эксперименты показали, что для образцов *por*-GaP по сравнению с контрольным GaP эффективность и спектральное положение ФЛ в области λ_2 существенно не изменялись. В то же время люминесценция вблизи края непрямой зоны GaP стала более интенсивной, изменился также ее спектр (рис. 4).

Зависимости интегральной интенсивности \tilde{I}_{PL} и спектральное положение максимума λ_{max} зеленой полосы ФЛ от j приведены на рис. 5. Видно, что с увеличением j происходит монотонное усиление ФЛ и сдвиг ее максимума в коротковолновую область. Для образцов P2–P4 значение λ_{max} составило 540 нм, что по энергии соответствует $h\nu_{max} = 2.29$ эВ. Последняя величина несколько больше ширины запрещенной зоны кристаллов GaP при $T = 300$ К ($E_g = 2.24$ эВ [7]). Не исключено, что свой вклад в ФЛ *por*-GaP дают участки пористого слоя с размерами порядка и меньше десяти нанометров, которые не удалось зарегистрировать методом РЭМ. Квантовый размерный эффект в таких структурах может приводить к усилению ФЛ и ее «голубому» сдвигу [1]. Однако более вероятным представляется повышение эффективности излучательной рекомбинации вследствие роста вклада оптических переходов с участием фононов. Из данных КРС видны изменения фонового спектра и рост эффективности рассеяния. Заметим, что разность $h\nu_{max} - E_g = 0.05$ эВ соответствует энергии LO-фонона в GaP. Рост интенсивности ФЛ и голубой сдвиг ее полосы в *por*-GaP могут быть обусловлены излучательными переходами с поглощением LO-фонона. «Включение» таких переходов, маловероятных в монокристаллах GaP, скорее всего связано с усилением электрон-фононного взаимодействия в пространственно ограниченных структурах пористого слоя.

Таким образом, в работе показано, что электрохимическое травление GaP в растворе HF приводит к формированию макропористого материала. Оптические свойства такого материала — иные по сравнению со свойствами исходного монокристалла. Возможной причиной модификации свойств GaP является усиление электрон-фононного взаимодействия в субмикронных структурах пористого слоя.

Данная работа финансировалась по программам «Физика твердотельных наноструктур» и «Университеты России, Физика твердофазных систем с пониженной размерностью».

Список литературы

- [1] K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong. J. Electrochem. Soc., **140**, 346 (1993).
- [2] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, А.М. Евстигнеев, Э.Б. Каганович. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, **27**, 3 (1994).
- [3] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Письма ЖЭТФ, **60**, 262 (1994).
- [4] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys., **71**, R1 (1992).

- [5] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. Sol. St. Commun., **58**, 739 (1986).
[6] S. Hayash, H. Kanamori. Phys. Rev. B, **26**, 7079 (1982).
[7] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrochemical formation and optical properties of porous gallium phosphide

A. V. Zoteev, P. K. Kashkarov, A. N. Obratsov, V. Yu. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moskow State University, 119899, Moskow

Features of porous gallium phosphide (*por*-GaP) formation by an electrochemical anodization reaction in a hydrofluoric acid-based solution have been investigated. Scanning electron microscopy data evidenced a macroporous structure of *por*-GaP. The Raman scattering and photoluminescence spectra were studied as a functions of the anodization current density. An enhancement of the edge luminescence band and the Raman scattering as well as a change of the *por*-GaP phonon spectrum were found. These effects we relate to a space confinement in submicron elements peculiar to the porous structure.
