

## Фотолюминесценция пористого арсенида галлия

© Д.Н. Горячев, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 июня 1997 г. Принята к печати 11 июня 1997 г.)

Исследована фотолюминесценция в видимой и инфракрасной областях спектра пористого GaAs, полученного с помощью электролитического или химического травления GaAs.

Полоса инфракрасной люминесценции пористого GaAs сдвинута относительно максимума кристаллического GaAs в длинноволновую область спектра и обладает большей шириной. Все образцы характеризуются широкой полосой излучения в видимой области спектра, интенсивность и форма которой зависят от условий приготовления слоев. В полосе можно выделить 2 максимума — около 420 и 560 нм.

Дано объяснение как видимого свечения, так и модификации инфракрасной полосы пористого GaAs. Из сравнения видимой люминесценции пористого GaAs с излучением гидратированных оксидов мышьяка и галлия сделан вывод о том, что в видимой области люминесценция пористого GaAs, в особенности полученного химическим травлением, в значительной мере определяется присутствием оксидов. Высказаны соображения о путях получения квантово-размерных образований на поверхности GaAs.

### Введение

Широко развернувшееся в последние годы изучение фотолюминесцентных свойств пористого кремния (*por-Si*), начало которым было положено в [1], привлекает внимание многих исследователей благодаря надеждам найти дешевый, относительно простой и, наконец, универсальный способ получения низкоразмерных полупроводниковых материалов. Именно на примере *por-Si* была доказана роль квантово-размерных эффектов в формировании по крайней мере части спектра фотолюминесценции (ФЛ) *por-Si*. В последнее время предпринимаются попытки создать аналогичные пористые слои на бинарных и более сложных материалах — GaAs, GaP и др. — путем их электролитического травления [2–5]. Литературные данные о попытках создания аналогичных структур с помощью химического травления, также широко применяемого при изготовлении *por-Si*, нам не встречались.

Известные в настоящее время сообщения об исследовании спектров фотолюминесценции пористых слоев на GaAs весьма протеворечивы. Так, в [3] отмечается небольшой коротковолновый сдвиг максимума инфракрасного (ИК) излучения пористого GaAs (*por-GaAs*), в то время как в [4] существование такого сдвига отрицается. Значительные различия наблюдаются в положениях максимума видимой ФЛ (рис. 1). Наконец, о природе видимой ФЛ практически ничего не известно. В принципе она может определяться как квантово-размерными эффектами, так и наличием на поверхности образца новых химических соединений.

В настоящей работе исследовалась ФЛ поверхностных слоев, образующихся в результате как электролитического, так и химического травления GaAs.

### Условия проведения экспериментов

Электролитическое анодное травление *n-GaAs* (100) с концентрацией носителей от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  производилось или в 1.0 н растворе HCl, или в 40%-ом растворе HF с добавкой 1% HNO<sub>3</sub>. В некоторых экспериментах применялась подсветка образцов белым светом от лампы накаливания. Для химического травления GaAs *n*- и *p*-типа проводимости с  $n, p = 10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  использовалась 65%-ая HNO<sub>3</sub>, в ряде случаев с добавками концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для связывания воды или уксусной кислоты для уменьшения скорости травления. После травления все образцы тщательно промывались водой и просушивались на воздухе при 30–40°C.

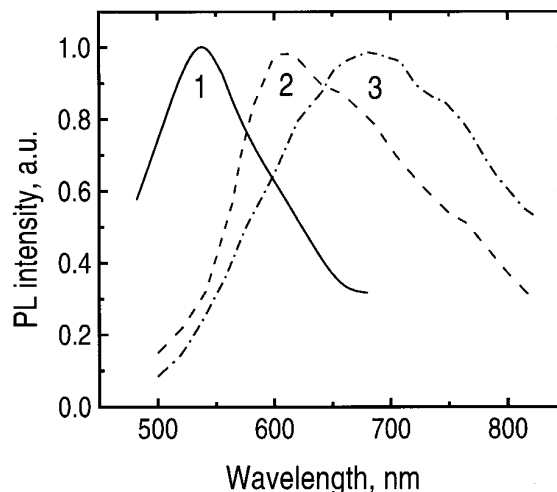
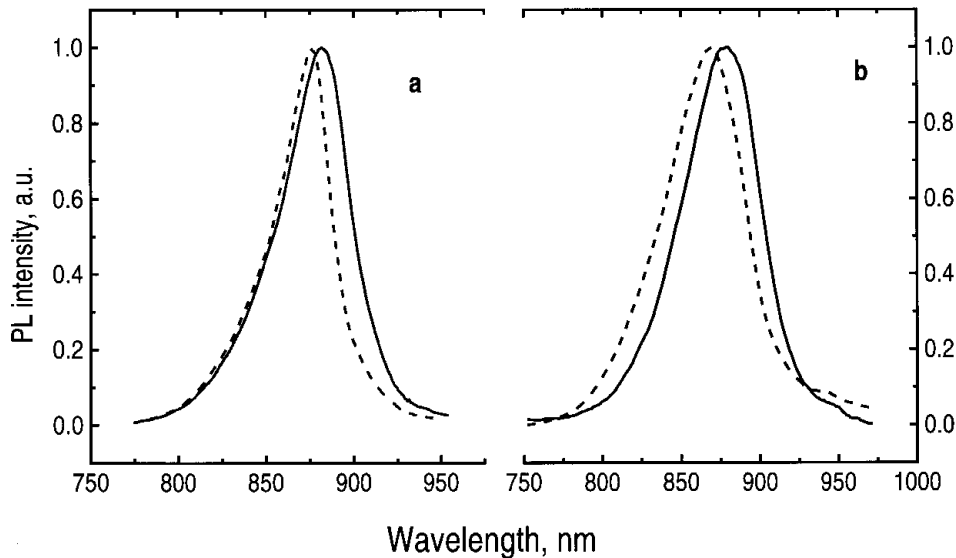


Рис. 1. Спектры видимой люминесценции *por-GaAs*. 1 — [3], 2, 3 — [4] (различные образцы).



**Рис. 2.** Спектры ИК люминесценции исходного GaAs (пунктирные линии) и *por*-GaAs (сплошные). *a* —  $n = 1 \cdot 10^{16}$ , *b* —  $n = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

ФЛ возбуждалась импульсами лазера с  $\lambda = 337 \text{ нм}$ , длительностью 10 нс, с частотой 100 Гц. Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре с помощью компьютеризированной установки на базе монохроматора МДР-2. Детекторами излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 (для видимой области) и ФЭУ-62 (для ИК области спектра).

## Результаты экспериментов и их обсуждение

При электролитическом травлении *n*-GaAs ( $n = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в растворах HCl, начиная с плотности тока ( $J$ ) около  $5 \text{ мА/см}^2$ , на поверхности образцов образуется темная плотная пленка, прочно сцепленная с подложкой. При  $J > 30 \text{ мА/см}^2$  образуется толстый слой, легко отделяющийся от подложки. При еще больших плотностях тока этот слой рассыпается в мелкий порошок уже в процессе электролиза. Замена растворителя (воды) на водно-этанольную смесь (1 : 1) снижает токовый порог "рассыпания" примерно в 2 раза.

На GaAs с  $n = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в широком интервале плотностей тока в темноте вместо толстого слоя образуются только тонкие неоднородные пленки.

Электролит, содержащий в своем составе HF + HNO<sub>3</sub>, образует на поверхности GaAs тонкую темную пленку уже через несколько секунд после погружения в него образца без пропуска тока, т.е. действует как химический травитель. Дальнейший электролиз в таком электролите приводит к образованию толстых слоев *por*-GaAs, так же как и при электролизе в растворах HCl.

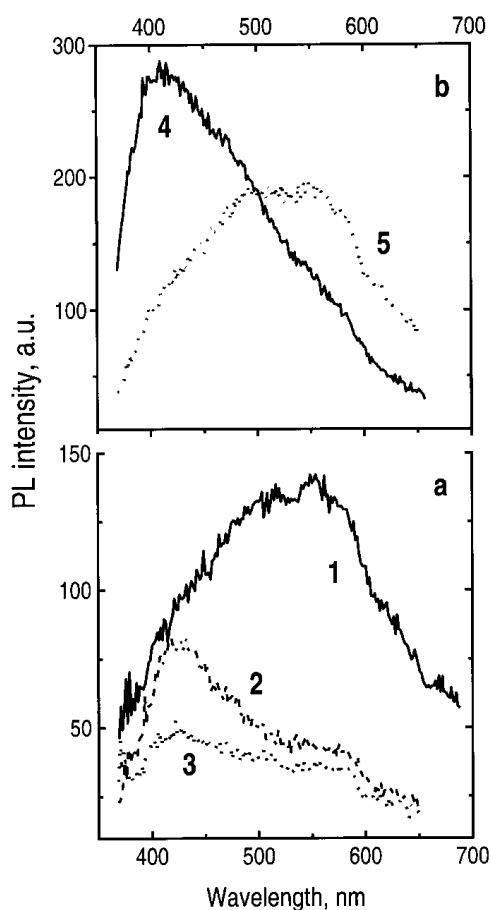
Наконец, в результате химического травления образуются тонкие однородные черные слои, толщина которых практически не зависит от времени травления.

Все полученные слои характеризуются наличием ФЛ в ИК области спектра, близкой к полосе излучения подложки. Такая же полоса ИК излучения наблюдается в спектрах свободных (отделенных от подложки) пленок и в порошкообразном *por*-GaAs. Эти наблюдения в совокупности с известными результатами рентгеновских и микроскопических исследований [2] свидетельствуют о том, что получаемые в результате электролитического травления слои представляют собой губчатые образования, состоящие в основном из GaAs. Для всех слоев, выращенных на подложках с  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , наблюдается сдвиг ИК максимума в длинноволновую область спектра и расширение полосы ФЛ (рис. 2, *a*). Такой же сдвиг максимума, но без уширения полосы, наблюдается у образцов с  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2, *b*). Все образцы *por*-GaAs обладают ФЛ в видимой области спектра (рис. 3, *a*). Интенсивность и форма полосы зависят от условий приготовления слоев. Наибольшей интенсивностью, несмотря на малую толщину, обладают "химические" слои. У этих слоев преобладает ФЛ в красной области спектра (рис. 3, *a*, кривая 1), а для "электролитических" слоев характерна двугорбая кривая с более выраженным коротковолновым максимумом (рис. 3, *a*, кривые 2 и 3).

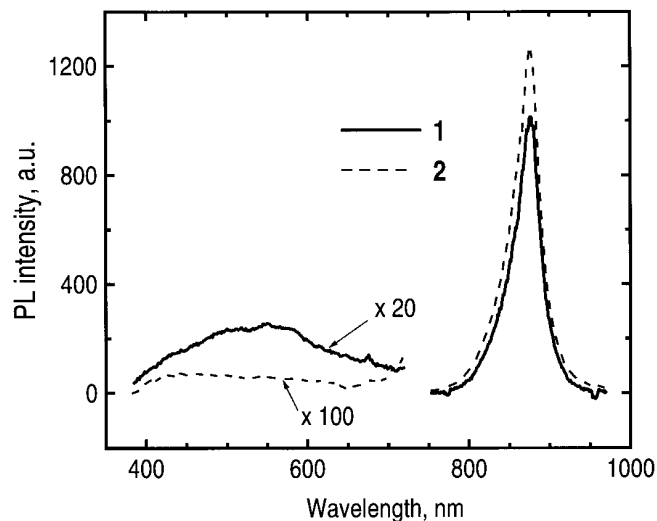
Рассматривая вопрос о природе ФЛ *por*-GaAs, следует иметь в виду, что травление бинарных полупроводников — процесс значительно более сложный в сравнении с травлением простых веществ, в частности кремния. Это связано со значительной степенью ионности кристаллических решеток бинарных полупроводников и с разными скоростями перехода в раствор двух различных компонентов полупроводника. В результате поверхность образца обогащается преимущественно одним элементом, обычно в форме его гидратированного оксида.

Степень обогащения зависит от состава травителя, а в случае электролитического травления еще и от режима электролиза. Возможно также образование оксидов на стадии промывания и просушивания образцов. Физико-химические свойства таких образований отличаются от свойств исходного полупроводника. Поэтому могут изменяться и люминесцентные характеристики его поверхности.

Чтобы выяснить характер возможного влияния оксидов на видимую ФЛ *por*-GaAs, были измерены спектры ФЛ гидратированных оксидов мышьяка и галлия, полученных химическими способами не на поверхности GaAs (рис. 3, *b*, кривые 4 и 5 соответственно). При этом наблюдались интенсивные спектры, весьма напоминающие видимые полосы ФЛ *por*-GaAs. Из сравнения этих кривых со спектрами слоев *por*-GaAs, приготовленных различными способами, можно сделать следующие выводы. ФЛ химических слоев в значительной мере определяется присутствием на их поверхности оксида галлия, что соответствует известным литературным данным о том, что при химическом травлении GaAs в крепких растворах



**Рис. 3.** Спектры видимой люминесценции. *a* — слои *por*-GaAs, *b* — гидратированные оксиды. 1 — “химический” слой, 2 — “электролитический” слой, электролит HF + HNO<sub>3</sub>, 3 — то же, электролит HCl, 4 — As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · *n*H<sub>2</sub>O, 5 — Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · *n*H<sub>2</sub>O.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции *por*-GaAs (химические слои) до (1) и после (2) сульфидной обработки.

HNO<sub>3</sub> на его поверхности образуется преимущественно оксид галлия [6]. При электролитическом травлении оксидирование поверхности *por*-GaAs менее выражено, чем при химическом, образуются оба оксида, но с преобладанием оксида мышьяка, что также подтверждается данными работы [2].

Были проведены эксперименты по удалению оксидов с поверхности *por*-GaAs химическими способами. Известно, что свежесформированные оксиды как Ga, так и As легко растворяются в щелочных растворах при *pH* 12–14. В качестве таких растворов использовались 1 н растворы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>S. Обнаружено, что после такой обработки химических слоев *por*-GaAs интенсивность видимой ФЛ снижается более чем на порядок (рис. 4), что подтверждает сделанные выше выводы. Интенсивность ИК излучения, наоборот, возрастает после растворения оксидов в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и еще более усиливается после погружения такого образца на 5–10 с в растворе Na<sub>2</sub>S. Аналогичные результаты получаются и при удалении оксидов непосредственно в растворе Na<sub>2</sub>S. Усиление ИК излучения после обработки в растворах Na<sub>2</sub>S связано с известным эффектом пассивации поверхности GaAs при его сульфидировании [7]. Влияние этой же обработки на электролитические слои значительно слабее. Природа остающегося после растворения оксидов слабого видимого свечения *por*-GaAs требует дальнейших исследований.

Изменение собственной (ИК) ФЛ GaAs при образовании пористого слоя может быть связано со значительными флуктуациями краев зон в *por*-GaAs или, другими словами, с увеличением хвостов плотности состояний в зонах. Флуктуации возникают как из-за значительной кривизны внутренней поверхности мелких образований *por*-GaAs, так и благодаря возникновению поверхностных дефектов и неровностей вследствие селективного

травления. С увеличением хвостов зон уменьшается энергия излучаемых квантов и наблюдается сдвиг максимума ФЛ в длинноволновую область, т.е. в сторону меньших энергий. Излучательная рекомбинация между хвостами зон объясняет и уширение полосы излучения в слабо легированных образцах.

## Заключение

В работе описано получение слоев пористого GaAs методами электролитического и химического травления полупроводника. На основе изучения спектров ФЛ сделан вывод о том, что полученные слои представляют собой кристаллиты GaAs с хорошо развитой поверхностью, окруженные большим количеством гидратированных оксидов галлия и мышьяка. На данной стадии экспериментов квантово-размерные эффекты в фотолюминесценции пористых слоев GaAs не наблюдались. Видимая ФЛ пористых слоев, особенно полученных химическим травлением GaAs, связана в значительной мере с излучением гидратированных оксидов галлия и мышьяка. Это косвенно подтверждает сделанный ранее вывод об особом механизме образования низкоразмерных структур на кремнии, связанном с его оригинальными химическими свойствами [8]. Однако наблюдавшееся нами заметное уменьшение размеров кристаллитов при введении в электролит спирта и использование дополнительных мер по пассивации поверхности *por*-GaAs позволяют рассчитывать на обнаружение в дальнейшем квантово-размерных эффектов на *por*-GaAs.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-17903) и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 96-1012 и 97-1035).

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [2] P. Schmuki, J. Frazer, C.M. Vitus, M.J. Graham, H.S. Isaacs. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3316 (1996).
- [3] P. Schmuki, D.J. Lockwood, H.J. Labbé, J.W. Fraser. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1620 (1996).
- [4] А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. *Письма ЖТФ*, **22**, 12 (1996).
- [5] В.Н. Erne, D. Vanmeakelbergh, J.J. Kelly. *Adv. Mater.*, **7**, 739 (1995); А.В. Зотеев, П.К. Кашкаров, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30**, 1473 (1996).
- [6] B. Schwartz. *CRC Critical Reviews in Solid State Sciences*, November (1975).
- [7] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [8] D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli, I.D. Yaroshetskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 373 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

## Photoluminescence of porous gallium arsenide

D.N. Goryachev, O.M. Sreseli

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Photoluminescence from porous GaAs in visible and infrared spectral regions is investigated. Porous layers, including free-standing ones, were manufactured by electrochemical and chemical etching of GaAs.

The infrared photoluminescence band of porous GaAs is widened and shifted to longer wavelengths relative to the bulk GaAs band. All the porous GaAs samples exhibit visible luminescence. There are two maxima in the visible band — near 420 and 560 nm. The intensity and the shape of these maxima depend strongly on preparation parameters.

Explanation of visible luminescence as well as of infrared band modification is proposed. The significant part of visible emission is shown to be connected with luminescence of hydrated oxides of arsenic and gallium. The paths of obtaining the quantum confinement in porous GaAs are discussed.