

Исследования структуры пористого фосфида галлия

© Т.Н. Заварицкая, В.А. Караванский*, А.В. Квит, Н.Н. Мельник

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 24 сентября 1996 г. Принята к печати 22 января 1997 г.)

Впервые получены свободные пленки пористого GaP и исследована их микроструктура методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС). Результаты ПЭМ показали, что микроструктура пленок пористого GaP имеет сложное пространственное строение, но при этом локальная кристаллографическая ориентация сохраняется и соответствует исходной подложке. В спектре КРС обнаружены эффекты сужения полуширины пика LO -колебаний с одновременным сдвигом в низкочастотную область, которые могут быть удовлетворительно объяснены изменением плазмон-фононного взаимодействия в результате уменьшения концентрации носителей. Обнаружен также сдвиг частоты поверхностных колебаний пористого GaP в зависимости от локальных условий формирования пор. Показано, что принципиально возможно получить пористые слои без заметного покрытия поверхности пор окислами или другими продуктами электрохимической реакции.

Последние несколько лет внимание исследователей привлекают наряду с пористым Si и другие пористые полупроводники [1]. Возможность использовать монокристаллические подложки с известными свойствами, относительная простота технологии формирования и необычные для исходного материала свойства пористых слоев способствовали проведению многочисленных исследований, в особенности пористого Si. Однако пример пористого кремния также показал, что однозначная интерпретация свойств нанодисперсных полупроводников требует детального исследования как структуры оставшегося после травления остова исходного объемного материала, так и состояния поверхности, включая состав и структуру адсорбатов [1–3]. Свойства пористого GaP интересны тем, что исходный материал, как и в случае Si, является непрямозонным и имеет подобное Si строение зонной структуры, что дает возможность использовать общий подход в интерпретации характерной для пористых полупроводников интенсивной фотолюминесценции (ФЛ). В то же время, GaP является достаточно инертным материалом, слабо окисляется на воздухе и практически не взаимодействует с кислотами, поэтому следует ожидать, что пористые слои на его основе будут более стабильными и менее подверженными воздействию окружающей среды, чем пористый Si. Пористый GaP и процессы его формирования представляют также и самостоятельный интерес с точки зрения материаловедения и электрохимических процессов на поверхности соединений $A^{III}B^V$.

В предыдущих работах [4,5] было показано, что применение электролита $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в пропорции 1 : 1 (который применяется для создания пористого Si) для GaP дает положительный результат в смысле возможности формирования пористого слоя, люминесцентные свойства которого существенно отличаются от свойств исходной подложки. Однако дополнительное изучение работ по электрохимическим процессам на $A^{III}B^V$ показало [6], что электролит на основе HF не является оптимальным, так как существует возможность образования

на поверхности пор нерастворимых продуктов реакции (фторидов металлов), которые также могут давать вклад в фотолюминесценцию.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) структуры слоев пористого GaP, полученного электрохимическим травлением в электролите на основе ортофосфорной кислоты. Показано, что в случае использования ортофосфорной кислоты удается получить свободные пленки пористого GaP. В спектрах комбинационного рассеяния от пористого GaP обнаружены эффекты сужения пика LO -колебаний с одновременным низкочастотным его сдвигом, которые удовлетворительно объяснены изменением плазмон-фононного взаимодействия и согласуются с предложенным механизмом электрохимического травления. Обнаружен также сдвиг частоты колебания поверхностной моды в зависимости от локальных условий формирования пор.

Приготовление образцов и техника эксперимента

В качестве основы электролита нами была выбрана ортофосфорная кислота; в работе [7] указывается на возможность ее использования в качестве химического травителя для выявления структуры дефектов без образования нерастворимых осадков. Хотя для иницирования реакции требуются температуры выше 450°C , мы предположили, что приложение электрического поля приведет к понижению этой температуры до комнатной. Для лучшей растворимости продуктов реакции добавлялась (в качестве комплексообразователя) уксусная кислота. Использовался раствор ортофосфорной, уксусной кислот и этилового спирта в объемном соотношении 1 : 1 : 2 и режим фиксированной плотности тока. Процесс проводился в двухкамерной фторопластовой электрохи-

мической ячейке с рабочей областью поверхности анодирования 1 см^2 и платиновыми электродами. Плотность тока выбиралась в диапазоне $2 \div 10 \text{ мА/см}^2$. Были получены "зеркально-гладкие" пористые слои GaP на кристаллических подложках GaP *n*-типа (легированных Te до концентрации порядка $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией (100) и (111) как в виде слоев на поверхности подложки, так и в виде свободных пленок. Для отделения пленки от подложки, как и в случае пористого Si [8], использовалось ступенчатое увеличение плотности тока анодирования. Толщина свободных пленок составляла величину от 8 до 15 мкм. После травления образцы предварительно отмывались в этиловом спирте, с последующей сушкой в струе воздуха. Перед измерениями для стабилизации свойств образцы подвергались "старению" в естественных условиях (на воздухе при комнатной температуре) от нескольких дней до месяца.

Спектры КРС регистрировались на оснащем микрокопном спектрометре U-1000 Jobin-Yvon в режиме исследования микрообразцов. Это позволяло выбирать однородные участки исследуемой поверхности образца и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. Для возбуждения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 488 нм, которое фокусировалось в пятно диаметром $d \approx 40 \text{ мкм}$. При исследовании спектров КРС разрешение прибора составляло 0.5 см^{-1} . Для повышения точности измерения положения пиков одновременно регистрировались линии неоновой лампы, находящиеся в непосредственной близости от исследуемых *TO*- и *LO*-пиков. Это позволяло вносить поправку на тепловой дрейф прибора в процессе каждого последующего измерения и определять положение максимумов *LO*- и *TO*-колебаний с точностью не хуже 0.3 см^{-1} .

Кроме спектроскопии КРС для исследования структуры использовалась просвечивающая микроскопия (микроскоп Philips CM30TEM/STEM, 300 кэВ, оснащенный энергодисперсным рентгеновским микроанализатором). Для получения изображений использовались кусочки свободных пленок пористого GaP как в области, предварительно затонированной пучком ионов Ag (5.5 кэВ), так и на участках без ионного травления (на участках по краям излома образцов).

Методом КРС исследовались образцы двух типов — свободные пленки пористого GaP, закрепленные на диафрагмах для электронно-графических измерений, и в виде пластин, где наряду с пористым слоем имелись участки исходного монокристалла. В первом случае это позволило соотносить результаты КРС и ПЭМ, а во втором — последовательно регистрировать спектр КРС пористого GaP и исходного кристалла в одной геометрии и практически при одинаковых условиях.

Экспериментальные результаты

На рис. 1–3 приведены микрофотографии свободных пленок пористого GaP, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Видно, что исследуемый объ-

ект имеет многоуровневую структуру: пленка состоит из элементов в виде "соцветий" из шарообразных глобул, образованных радиально направленными "лепестками". Причем, несмотря на большой разброс углов ориентации "лепестков" глобулы, они являются ярко выраженными кристаллическими образованиями (без примеси аморфной фазы) с сохранением кристаллографической ориентации, присущей исходной подложке (картина микродифракции в изображаемой области приведена на вставке к рис. 2). В свою очередь "лепестки" также состоят из более мелких объектов с размерами в области $50 \div 200 \text{ \AA}$ (рис. 3).

На рис. 4–6 приведены спектры КРС различных образцов пористого GaP и, для сравнения, исходного монокристаллического GaP. Спектры для исходного монокристалла GaP хорошо известны [9] и содержат 1 или 2 пика (367 и 403 см^{-1}), в зависимости от ориентации поверхности и соответствующих поперечному (*TO*) и продольному (*LO*) колебаниям. Для пористого GaP спектры КРС имеют ряд особенностей.

1. Вне зависимости от исходной ориентации подложки и геометрии рассеяния (например, когда по правилам отбора разрешены только *LO*- или *TO*-колебания) в спектрах пористого GaP всегда присутствуют как *LO*-, так и *TO*-колебания одновременно (рис. 4).

2. В спектрах КРС пористого GaP явно видна полоса, отвечающая поверхностным колебаниям на границе монокристаллического GaP, причем положение этой полосы не фиксировано строго и зависит, как оказалось, от локальных условий формирования. По периметру пористого участка имелась узкая полоса переходного слоя от монокристалла к пористому участку. Эта полоса соответствует области прижима краев к подложке, где контакт с электролитом и, следовательно, локальные условия анодирования скорее всего отличались от среднего по остальной поверхности пористого слоя. На рис. 5

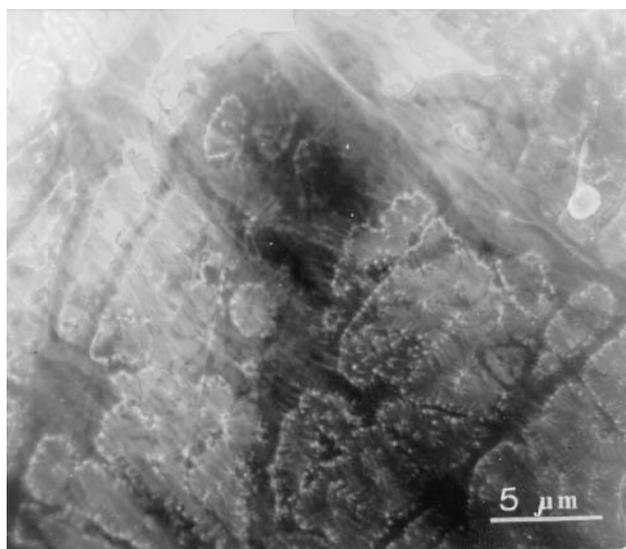


Рис. 1. Микрофотография свободной пленки пористого GaP, изображение получено в электронном микроскопе Philips CM30TEM/STEM (увеличение $4.8 \cdot 10^4$).

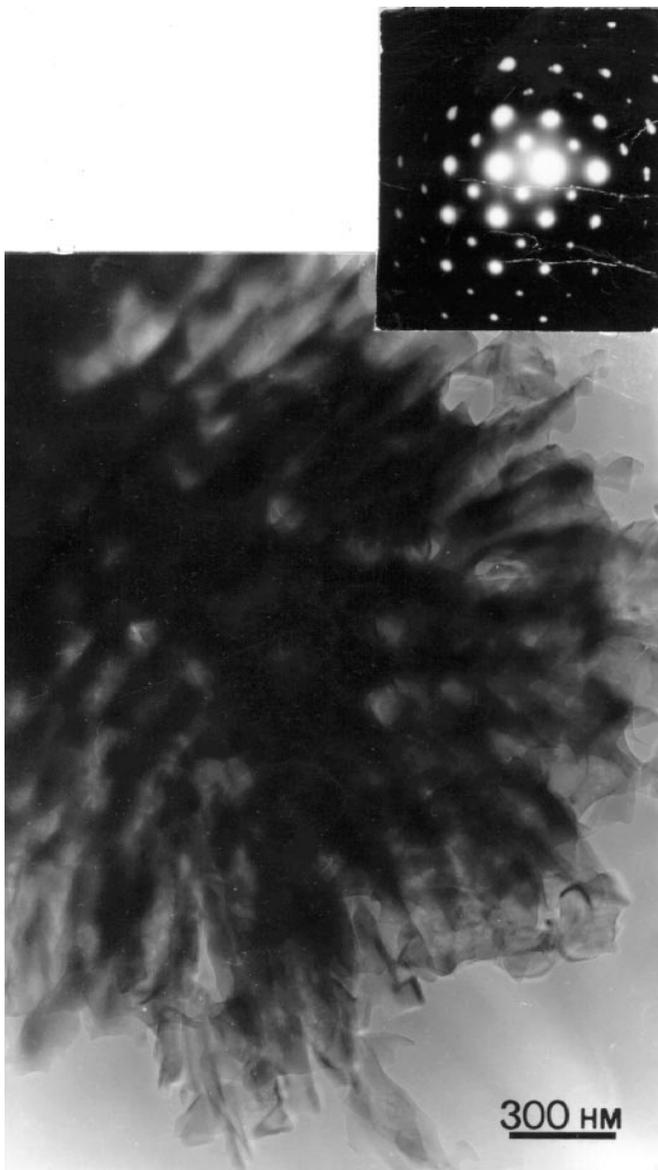


Рис. 2. Изображение одной из "глобул" с "лепестками" (увеличение $6.6 \cdot 10^5$). На вставке — картина микродифракции в этой же области.

приведены спектры КРС различных точек пористого GaP при перемещении пятна возбуждения от монокристаллической подложки к однородному участку пористого GaP через указанный выше переходный слой.

3. Полоса продольных колебаний претерпевает сужение и сдвиг в низкочастотную область спектра (рис. 6).

Обсуждение результатов

Объемные и поверхностные колебания кристаллического GaP хорошо изучены [9]. Также известен и эффект нарушения правил отбора в микроструктурах, когда как фононы, так и свет не описываются плоскими волнами, что приводит к появлению в спектре запрещенных по

правилам отбора колебаний. Впервые спектр поверхностных колебаний в GaP был обнаружен на тонкой пластине (20 мкм) GaP [10]. Ранее при изучении влияния шероховатости на спектры КРС [11] было показано, что на "грубой" поверхности (шероховатость порядка 0.3 мкм) в спектрах КРС с низкочастотной стороны полосы продольного колебания появляется "плечо", которое обусловлено поверхностным колебанием монокристалла GaP. Причем частота этой полосы явно не зависела от размера шероховатостей.

Предельная частота поверхностного колебания для полярного полупроводника хорошо описывается выражением

$$\omega_s = [(\epsilon_0 + \epsilon_c)/(\epsilon_\infty + \epsilon_c)]^{1/2} \omega_{TO}, \quad (1)$$

где ω_{TO} — частота поперечного колебания, ϵ_∞ и ϵ_0 — величины высокочастотной и статической диэлектрических проницаемостей полупроводника, ϵ_c — диэлектрическая проницаемость среды, граничащей с полупроводником. Используя формулу (1), можно оценить ϵ_0 для граничной среды на поверхности пор в переходном слое (рис. 5). На рисунке стрелками отмечены расчетные положения частот поверхностного колебания для двух случаев границы раздела: GaP–воздух (1) и GaP–среда (2) с $\epsilon_c \simeq 2.25$ ($n \simeq 1.5$). Если использовать вывод работы [11] о независимости частоты ω_s от размера шероховатости, то можно сделать заключение, что в первом случае мы имеем пористую пленку, поверхность пор которой представляет чистую границу раздела

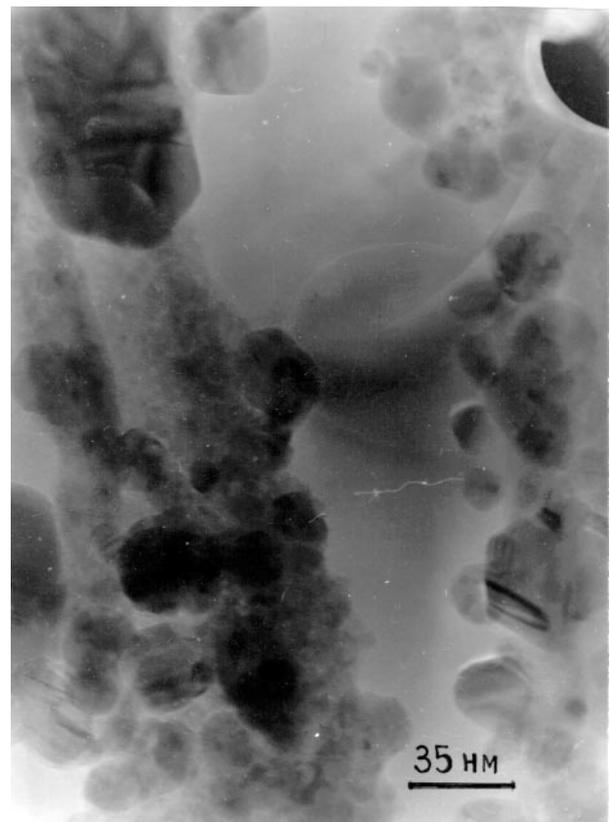


Рис. 3. Микрофотография в области одного из лепестков (увеличение $5.7 \cdot 10^6$).

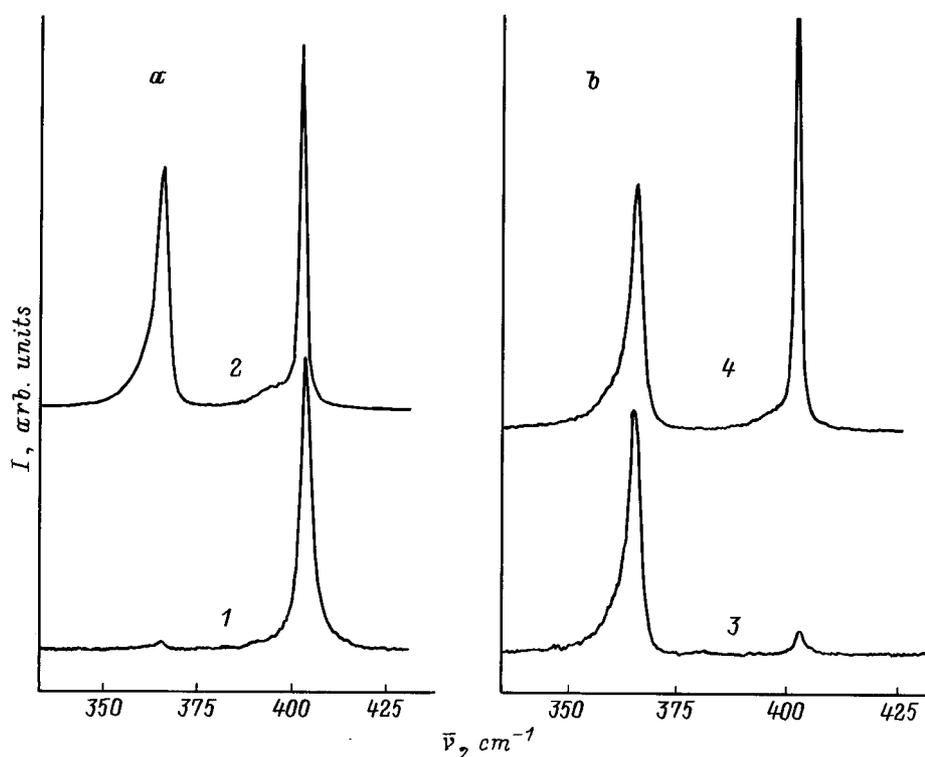


Рис. 4. Сравнительные спектры комбинационного рассеяния света исходной подложки GaP (1, 3) и пористого GaP (2, 4) при различных геометриях рассеяния и ориентации подложки: *a* — $x(yz)\bar{x}$, [100]-LO, *b* — $y'(z'z')\bar{y}'$, [110]-TO.

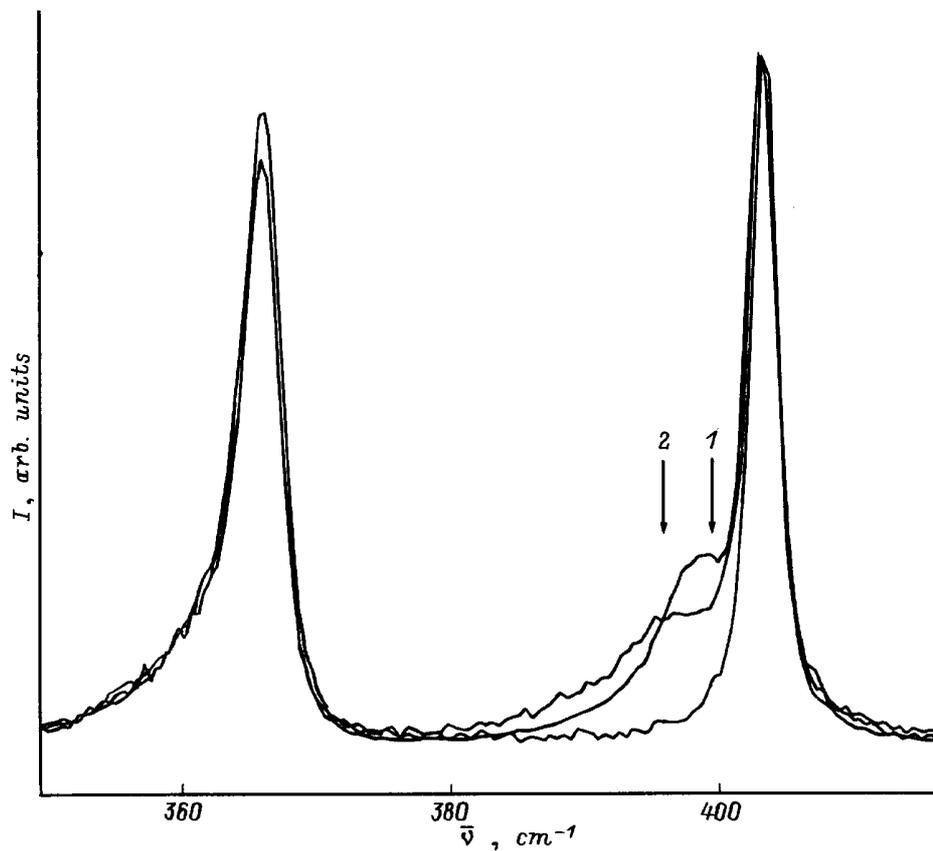


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света различных участков переходного слоя пористого GaP (1, 2) и подложки GaP, полученные при переходе от подложки к однородной области пористого слоя.

воздух–(кристаллический GaP). Во втором случае спектры КРС соответствуют поверхности кристаллического GaP с переходным слоем или диэлектрическим покрытием с показателем преломления $n \approx 1.5$. На вопрос — обусловлено ли это дополнительной шероховатостью поверхности пор или это следствие адсорбции или окисления (поверхностные колебания в принципе позволяют обнаруживать доли монослойного покрытия [11]), полученные результаты ответа не дают. Однако микроанализ элементного состава при электронно-графических исследованиях не указывает на присутствие других соединений, кроме GaP. В любом случае можно сделать вывод, что, используя электролит на основе ортофосфорной кислоты, принципиально возможно получить пористые слои без заметного покрытия окислами или другими продуктами электрохимической реакции.

В отличие от работы [4] мы уделили большее внимание положению и сдвигам полос TO - и LO -колебаний благодаря возможности калибровки каждого измеренного спектра. Мы обнаружили, что в пределе точности измерений положение TO -линий не смещалось, в то время как для LO -пиков наблюдался сдвиг в низкочастотную область и сужение. Последнее никак нельзя объяснить разупорядочением или нарушением правил отбора по волновому вектору в нанокристаллах.

Как нам кажется, этот эффект можно объяснить различной концентрацией носителей в исходном монокристалле и в пористом веществе. Действительно, при наличии носителей в полупроводнике образуются плазмофоны, частота которых определяется выражением

$$\omega_{\pm}^2 = \left\{ (\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm [(\omega_p^2 - \omega_{LO}^2)^2 + 4\omega_p^2(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)]^{1/2} \right\} / 2, \quad (2)$$

где ω_p — плазменная частота для носителей с концентрацией N и эффективной массой m^* . При сравнительно небольших концентрациях носителей частота ω_+ немного выше частоты ω_{LO} . Если в процессе травления из монокристалла будут удаляться дефекты и примесные центры, то оставшийся кристаллический остов будет иметь меньшую концентрацию носителей по сравнению с исходным монокристаллом и ω_+ будем понижаться. В то же время меньшее число дефектов и отсутствие вклада времени жизни плазмофона в уширение полосы продольного колебания, по-видимому, и объясняют сужение пика LO -колебания. Оценка концентрации носителей в исходном и пористом слое (используя формулу (2) и значение ω_{LO} для исходного монокристалла 403.3 см^{-1} и пористой пленки 401.8 см^{-1}) дает значения $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $9.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. По паспортным данным концентрация носителей для подложки GaP составляла $2.75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Проводя сравнение с результатами, ранее полученными для слоев пористого GaP с использованием электролита на основе HF (для них сужение пика LO -колебаний не наблюдалось), можно заключить, что в случае электролита с ортофосфорной кислотой кристаллографическое качество пленок выше.

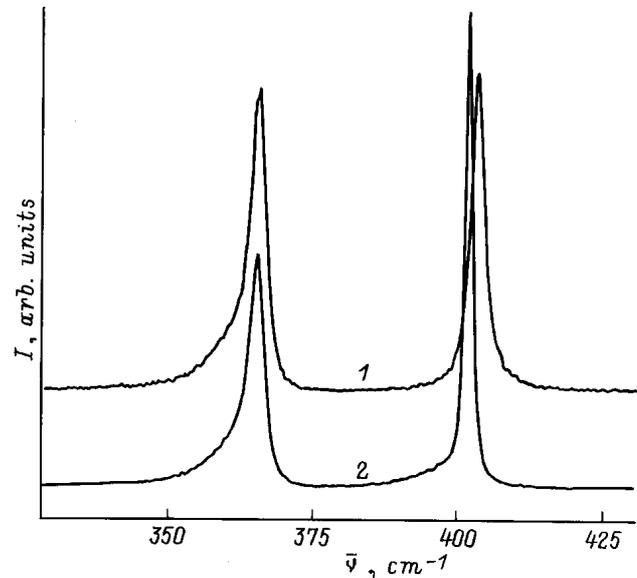


Рис. 6. Эффект сужения и низкочастотного сдвига LO -колебания. Спектры комбинационного рассеяния света: 1 — монокристалла GaP, 2 — пористого GaP.

Таким образом, показано, что использование электролита на основе ортофосфорной кислоты (вместо HF) является более оптимальным для получения слоев пористого GaP. Впервые получены свободные пленки пористого GaP и исследована их микроструктура. В спектрах комбинационного рассеяния от пористого GaP обнаружены эффекты сужения пика LO -колебаний с одновременным низкочастотным его сдвигом. Обнаружен также сдвиг частоты колебания поверхностной моды в зависимости от состояния поверхности пор. Показано, что, используя предложенный электролит, принципиально возможно получить пористые слои без заметного покрытия поверхности пор окислами или другими продуктами электрохимической реакции. Анализ результатов исследования спектров комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показывает, что обнаруженные эффекты могут быть удовлетворительно объяснены изменением плазмон-фононного взаимодействия в результате уменьшения концентрации носителей, что согласуется с механизмом электрохимического травления, предполагающим удаление дефектов из монокристалла в процессе травления. Микроструктура пленок пористого GaP имеет сложную пространственную структуру, но сохраняет при этом локальную кристаллографическую ориентацию, присущую исходной подложке.

Работа выполнена при частичной поддержке Межотраслевой программы "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 1-010 и 1-042), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 95-02-04510 и 95-02-04450) и Государственной научно-технической программы "Фундаментальная спектроскопия".

Список литературы

- [1] Y. Kanemitsu. *Physics Reports*, **263**, 1 (1995).
- [2] F. Koch, V. Petrova-Koch. In: *Porous Silicon*, ed. by Z.C. Zeng, R. Tsu (World Scientific, Singapore, 1994) p. 133.
- [3] К.Н. Ельцов, В.А. Караванский, В.В. Мартынов. *Письма ЖЭТФ*, **63**, 106 (1996).
- [4] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. *Письма ЖЭТФ*, **60**, 262 (1994).
- [5] A. Annedda, A. Sepri, V.A. Karavanskii, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizli. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3316 (1995).
- [6] *Травление полупроводников: сб. статей* (М., Мир, 1965).
- [7] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников* (М., Радио и связь, 1982).
- [8] В.С. Днепровский, В.А. Караванский, В.И. Климов, А.П. Маслов. *Письма ЖЭТФ*, **57**, 394 (1993).
- [9] A. Mooradian, G.B. Wright. *Sol. St. Commun.*, **4**, 431 (1966).
- [10] J.B. Valdez, S. Ushioda. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 1089 (1977).
- [11] *Поверхностные поляритоны*, под ред. В.М. Аграновича, Л. Милнса (М., Наука, 1985).

Редактор Т.А. Полянская

A study of structure of a porous gallium phosphide

T.N. Zavaritskaya, V.A. Karavanskii*, A.V. Kvit,
N.N. Melnik

P.N. Lebedev Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow

* Institute of General Physics,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow