

УДК 539.23; 539.958

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ СЛОЕВ GaAs МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ p-GaAs И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Г.А. Пашенко, М.Ю. Кравецкий, А.В. Фомин\*

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины  
проспект Науки, 45, Киев, 03028, Украина*

*Методом химического травления на подложках GaAs(100) и GaAs(111) получены слои микропористого GaAs. Травление подложек проводилось в растворах на основе HF, с HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве окислителя. При формировании пористой поверхности с использованием HNO<sub>3</sub> получены губчатые слои; при использовании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> поры приобретали форму пирамид одинаковой ориентации, равномерно покрывающих поверхность. Спектры фотолюминесценции слоев характеризуются наличием широкой полосы в видимой области спектра, структура которой неэлементарна. Полоса видимой фотолюминесценции раскладывается на три гауссовские подполосы с E<sub>max</sub> равными 2.844, 2.508 и 1.85 эВ, положение которых свидетельствует о том, что видимая полоса определяется не излучением оксидов составляющих элементов, а обусловлена в основном квантово-размерным эффектом. Согласно оценке, размеры кристаллитов составляют 6.5, 4 и 3.5 нм с преобладанием частиц диаметром 4 нм.*

В последнее время наряду с проблемами получения, изучением свойств и расширением области применения пористого Si (*por-Si*) возникли предпосылки для создания и исследования пористых слоев на полупроводниковых бинарных соединениях A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>, в частности, на GaAs, который является вторым после Si материалом, широко используемым в микроэлектронике. Существенным, как с практической, так и с теоретической точек зрения, является обнаруженная в пористых материалах эффективная фотолюминесценция (ФЛ) в области основной полосы поглощения ( $h\nu > E_g$ ) подложки.

Наиболее распространенным способом получения пористых материалов является метод анодного электрохимического травления (ЭХТ). При его использовании необходимо создание на тыльной стороне подложки контактного проводящего электрода, который может быть источником загрязнения материала подложки и не вписываться в дальнейший технологический цикл. Кроме того, существуют трудности получения методом ЭХТ однородного пористого слоя на больших поверхностях. Поэтому стал развиваться альтернативный метод химического травления (ХТ). Свойства

полученных этим методом слоев микропористого Si [1, 2], свидетельствуют о его перспективности. Данных о формировании *por-GaAs* методом ХТ нами не обнаружено.

Известно, что в основе обоих методов лежат одни и те же физико-химические процессы растворения материала в результате миграции дырок к границе раздела материал-травитель и образования на поверхности материала положительно заряженных ионов, которые переходят в раствор [3]. Поэтому представляется целесообразным использовать в качестве исходного материала монокристаллический GaAs с дырочной проводимостью.

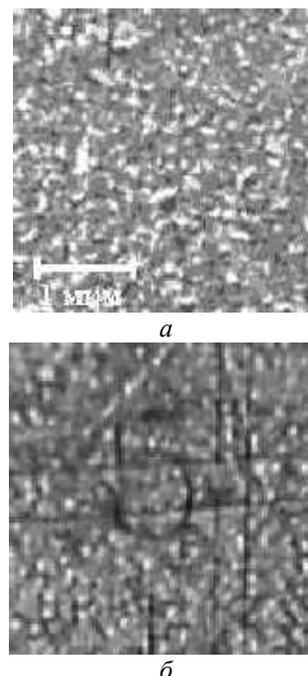
В работе представлены результаты по разработке технологии получения *por-GaAs* методом ХТ, а также исследования фотолюминесцентных свойств полученных слоев. Использовались монокристаллические пластины p-GaAs кристаллографической ориентации [111] и [100] и концентрацией основных носителей заряда  $N_p = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , которые вырезались из одного слитка. Перед проведением процесса порообразования поверхности пластины тщательно очищались от загрязнений: химическим путем удалялись поверхностные окисные пленки Ga и As и далее подвергались химико-механической полировке

\* контактный автор [ipsfomin@ukr.net](mailto:ipsfomin@ukr.net)

или шлифовке порошками с размером зерна 1–3 мкм. Травление подложек проводилось в растворах на основе HF, которые широко применяются при электрохимическом способе получения *por*-Si и *por*-GaAs, с использованием окислителя в виде HNO<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

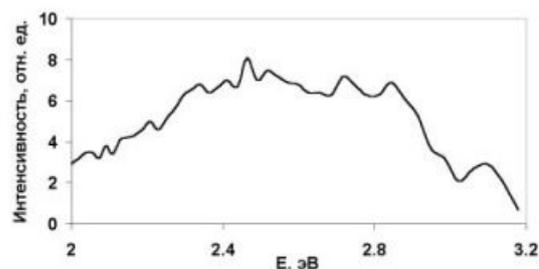
Пористый слой формировался одновременно на сторонах А и В, но, как показали исследования, более мелкая и качественная с точки зрения морфологии и свойств структура получалась на мышьяковой стороне В. При формировании пористой поверхности в водных растворах HF с окислителем HNO<sub>3</sub>, оптимальное количество которого составляло 1 % от общего объема травителя, были получены губчатые слои, темно окрашенные на пластинах GaAs(100) и визуально не изменившие цвета на пластинах GaAs(111) (рис. 1 а). Окрашивание, как показали исследования спектров фотолюминесценции, связано с присутствием в поверхностном слое, в основном, окислов Ga, поскольку содержание окислов As, хорошо растворимых в воде и в этаноле, незначительно. При травлении поверхности GaAs(100) методом ЭХТ в электролите аналогичного состава были получены губчатые слои темного цвета, состоящие из микрокристаллов GaAs и микрокристаллов оксидов Ga и As [4]. Замена HNO<sub>3</sub> на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изменяла морфологию пористого слоя: поры приобретали форму пирамид, равномерно покрывающих поверхность и одинаково ориентированных (рис. 1 б). Изображения поверхностей были получены с помощью оптического микроскопа МИИ-4.

Зависимость толщины слоя от времени травления характеризуется участком возрастания толщины и участком ее уменьшения. Уменьшение толщины пористого слоя связано с преобладанием, начиная с определенного момента времени, процесса его растравливания, в ходе которого наблюдается также увеличение поперечного размера пор [4]. Толщина полученных микропористых слоев GaAs составляла 3–4 мкм, в то время как толщина анодированных слоев может быть, согласно теоретическим представлениям, сколь угодно большой [1, 5].



**Рис. 1.** Морфология поверхности пористых слоев, полученных химическим травлением подложки GaAs(111) в растворах:  
а – HF : H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> = 1 : 1 : 0.02;  
б – HF : H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 1 : 0.25

Измерение спектров ФЛ проводилось при комнатной температуре. Свечение возбуждали импульсами N<sub>2</sub>-лазера с  $\lambda = 337$  нм, мощностью 2 кВт,  $\tau = 8$  нс и частотой 100 Гц, сигналы фиксировались ФЭУ-83.



**Рис. 2.** Спектр ФЛ пористого слоя, полученного на подложке GaAs(111)В при травлении в растворе HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

Спектры ФЛ слоев *por*-GaAs при использовании травителей указанных составов характеризуются наличием широкой полосы в видимой области спектра (рис. 2), структура которой неэлементарна и практически одинакова для всех образцов. Интенсивность этого излучения зависела от состава травителя и кристаллографической ориентации подложки и была несколько

меньшей в случае использования подложки GaAs(100).

При рассмотрении вопроса о природе ФЛ в *por*-GaAs следует иметь в виду, что травление бинарных полупроводников – процесс более сложный, чем простых (например, Si). Это связано со значительной степенью ионности кристаллической решетки бинарных полупроводников и различной скоростью перехода в раствор составляющих компонентов. Нами наблюдались меньшая скорость травления поверхности и образование более крупной структуры пористых слоев на стороне А по сравнению со стороной В. Кроме того, поскольку на этих сторонах преобладают разные элементы, составляющие материал, соответственно в пористых слоях преобладают оксиды либо Ga (сторона А), либо As (сторона В). В последнем случае содержание оксидов должно быть невелико из-за хорошей растворимости оксидов As в воде. Об этом свидетельствует темное окрашивание пористой поверхности на стороне А и отсутствие окрашивания пористого слоя на стороне В. В связи с низким качеством пористых слоев на подложках (GaAs)А далее исследовались только слои, полученные на стороне В.

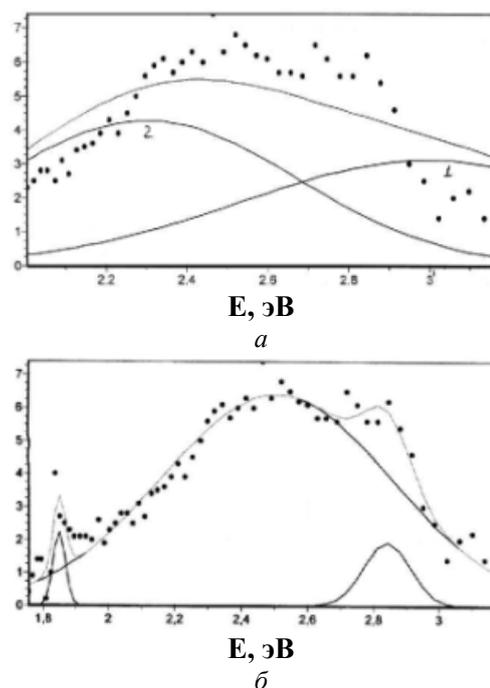
Известно, что гидроксиды  $Ga_2O_3 \cdot n H_2O$  и  $Se_2O_3 \cdot n H_2O$  обладают ФЛ в видимой области спектра с максимумами 590 и 410 нм соответственно [5]. Поэтому возникает вопрос о возможности и степени влияния оксидов на видимую ФЛ *por*-GaAs. Для его решения полученный неэлементарный спектр видимого излучения *por*-GaAs раскладывался на гауссианы двумя способами:

1 – на две подполосы с  $M_1=3.0$  эВ и  $M_2=2.3$  эВ, которые отвечают максимумам спектра излучения  $Ga_2O_3 \cdot n H_2O$  и  $As_2O_3 \cdot n H_2O$  соответственно (рис. 3 а);

2 – на гауссианы, которые определяются только формой экспериментального спектра (рис. 3 б).

Как следует из рис. 3, полученное в первом случае разложение не соответствует форме экспериментальной полосы спектра. Во втором случае полоса видимой ФЛ раскладывается на три подполосы с  $E_{max}$ , равными 2.844, 2.508 и 1.85 эВ. Из этих результатов видно, что ФЛ в видимой части спектра не определяется излучением оксидов составляющих элементов, как наблюдалось, например в *por*-GaAs, полученном методом

ЭХТ [5], а, вероятно, в большей мере обусловлена квантово-размерным эффектом, который заключается в увеличении ширины запрещенной зоны  $E_g$  в сферическом нанокристалле по сравнению с бесконечным кристаллом.



**Рис. 3.** Разложение спектра ФЛ на гауссианы с:  
а –  $M_1=3.0$  эВ и  $M_2=2.3$  эВ;  
б – разложение на гауссианы, определяемые формой спектра

Спектры ФЛ нанопористого GaAs, согласно [6], описываются моделью размерного ограничения носителей заряда, и изменение энергии излучательного перехода представимо в виде:

$$E_{max} - E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_y^*} \right),$$

где  $d$  – диаметр нанокристалла;  $m_e$  и  $m_p$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно.

Использование этой формулы позволило оценить размеры кристаллитов, излучение которых определяют  $E_{max}$  подполос в спектре видимой ФЛ. Размер кристаллитов, определяющих подполосу с  $E_{max}=1.85$  эВ составляет 6.5 нм, а для более коротковолновых подполос их диаметры близки к 4 и 3.5 нм. Из представленного на рис. 3 б спектра видно преобладание кристаллитов с  $d=4$  нм, поскольку подполоса, соответствующая этому размеру

кристаллитов, имеет наибольшую интенсивность. Таким образом, большая ширина и неэлементарность видимой полосы ФЛ в нашем случае связана со значительным разбросом размеров наночастиц, входящих в состав микропористых слоев. В процессе ХТ в определенный момент времени начиналось растравливание пористой структуры, приводящее к уменьшению толщины пористого слоя и увеличению поперечного сечения пор. Одновременно наблюдалось уменьшение интенсивности видимой полосы излучения до ее полного исчезновения, что объясняется растворением наночастиц GaAs, ответственных за излучение в этом диапазоне спектра. Дополнительные меры, способствующие уменьшению дисперсии размеров кристаллитов, позволяют получить излучение в более узкой спектральной полосе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Fathaner R.W.* Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V.60. – P. 995–997.
2. *Kelly Michael T., Chan Jonathen K.M., Bocarsly A.* High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. N. 13. – P. 1693–1695.
3. *Зимин С.П.* Пористый кремний – материал с новыми свойствами // *Физика. Соросовский образовательный журнал.* – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101–107.
4. *Фомин А.В., Кравецкий М.Ю., Пащенко Г.А.* Получение слоев пористого GaAs методом окрашивающего травления // *Материалы пятой Международной конференции “Научные достижения – теория и эксперимент 2009”* Полтава, 2009. – Т. 8. – С. 45–49.
5. *Горячев Д.Н., Сресели О.М.* Фотолюминесценция пористого арсенида галлия // *Физ. техн. полупров.* – 1997. – Т. 31, № 11. – С. 1383–1385.
6. *Аверкиев Н.С., Казакова Л.П., Лебедев Э.А. и др.* Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // *Физ. техн. полупров.* – 2000. – Т. 34, № 8. – С. 757–761.

Поступила 01.11.2011, принята 18.01.2012

### Отримання мікропоруватих шарів GaAs методом хімічного травлення на підкладках p-GaAs та їхня фотолюмінісценція

Г.А. Пащенко, М.Ю. Кравецький, О.В. Фомін

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України  
проспект Науки, 45, Київ, 03028, Україна, ipsfomin@ukr.net*

*Методом хімічного травлення на підкладках GaAs(100) та GaAs(111) отримано шари мікропоруватого GaAs. Травлення підкладок проводилось в розчинах на основі HF, HNO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> як окиснювачі. При формуванні поруватої поверхні з використанням HNO<sub>3</sub> отримано губчасті шари; при використанні H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> пори набували форму пірамід однакової орієнтації, що рівномірно вкривали поверхню. Спектри фотолюмінісценції шарів характеризуються наявністю широкої смуги у видимій області спектра, структура якої не є елементарною. Смуга видимої фотолюмінісценції розкладається на три гауссівські підсмуги з E<sub>max</sub>, що дорівнюють 2.844, 2.508 та 1.85 eV, і визначається не випромінюванням оксидів складових елементів, а обумовлена в основному квантово-розмірним ефектом. Згідно з оцінкою, розміри кристалітів складають 6.5, 4 та 3.5 нм з переважанням кристалітів діаметром 4 нм.*

### Formation of GaAs microporous layers on p-GaAs substrates by chemical etching method and their photoluminescence

G.A. Paschenko, M.Yu. Kravetsky, A.V. Fomin

*Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine  
41 Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, ipsfomin@ukr.net*

*The porous GaAs layers have been obtained on the GaAs(100) and GaAs(111) substrates by the chemical etching method. Etching of the substrates was carried out in HF-based solutions using HNO<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizer. Sponge layers were formed with adding of HNO<sub>3</sub> and pores got pyramid-like shapes uniformly covering the surface and orienting along one direction when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was used. The photoluminescence spectra of the layers contain the wide band with a non-elementary structure in the visible spectral range. The visible photoluminescence band is decomposed into three sub-bands with E<sub>max</sub> equal to 2.844, 2.508 and 1.85 eV and that is caused not from emission of compound element oxides but is mainly due to a quantum dimensional effect. According to the calculations, the linear sizes of crystallites are estimated as 6.5, 4 and 3.5 nm with predominating of 4 nm diameter.*