

## ИНТЕНСИВНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОРИСТОМ ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

А.И.Белогорохов\*, В.А.Караванский, А.Н.Образцов<sup>†</sup>, В.Ю.Тимошенко<sup>†</sup>

Институт общей физики РАН  
117924 Москва, Россия

\*Государственный институт редкometаллической промышленности  
109017 Москва, Россия

<sup>†</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики  
Московского государственного университета  
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июня 1994 г.

Получен нанопористый фосфид галлия и исследованы его оптические характеристики. Обнаружена интенсивная фотолюминесценция в области края поглощения и дополнительные полосы поглощения в ИК диапазоне, по спектрам комбинационного рассеяния и ИК отражения зарегистрированы заметные изменения фонового спектра.

Нанокристаллические материалы – нанокомпозиты (НК) привлекают внимание исследователей благодаря качественно новым свойствам, которые отсутствуют в тех же веществах в чисто аморфной или кристаллической фазах [1, 2]. Эти свойства обусловлены как очень большой удельной поверхностью границ раздела между нанокристаллами, так и проявлением квантовых размерных эффектов в отдельных нанокристаллах. Характерным примером материалов этого класса может служить пористый кремний, свойства которого интенсивно изучаются в последнее время [3–5]. Наряду с более детальным исследованием структуры пористого кремния и попытками однозначно интерпретировать природу его интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) предпринимаются попытки получить подобные наноструктурированные (пористые) НК на основе других полупроводников. Во-первых, сравнение и анализ свойств этих НК могут помочь выявить механизмы фотолюминесценции и, во-вторых, новые НК представляют интерес сами по себе как новые материалы на основе известных соединений. Так, например, изготовлены пористые SiC [6, 7] и SiGe [8] и исследуются их свойства.

В данной работе впервые получен пористый фосфид галлия и исследованы его оптические свойства. Обнаружено появление узкой полосы (35 нм на полувысоте) интенсивной фотолюминесценции с максимумом в области 540 нм и существенное изменение фонового спектра, проявляющееся в заметном изменении спектров ИК отражения в области LO и TO фононов, появлении низкочастотного крыла в контуре линии комбинационного рассеяния (КР) на LO фононах и значительном увеличении интенсивности линии КР, соответствующей TO моде фонового спектра, запрещенной в спектре КР исходного кристалла. В спектрах ИК пропускания обнаружены дополнительные полосы поглощения.

Обнаружение интенсивной люминесценции в пористом кремнии, сформированном на основе непрямозонного полупроводника Si, объясняет то обстоятельство, что в качестве исходных соединений для получения других пористых

полупроводников выбирались непрямозонные SiC и SiGe [6–8]. Фосфид галлия с этой точки зрения является очень удобным объектом, так как он также является непрямозонным, а его зонная структура близка к кремнию [9]. При этом свойства объемного фосфида галлия достаточно подробно исследованы.

Для получения слоев пористого GaP применялся процесс электрохимического анодирования полностью идентичный получению пористого кремния с использованием такого же электролита на основе HF. Можно предположить, что режимы и компоненты оптимального электролита для получения пористого GaP могут быть совершенно другими, однако его успешное применение в случае указанных выше соединений и простой элементный состав определили наш выбор в его пользу. Для получения пористого фосфида галлия мы использовали подложки *n*-GaP с ориентацией (100), легированные теллуром до концентрации носителей  $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Процесс анодирования выполнялся в двухкамерной ячейке при плотностях тока  $7\text{--}20 \text{ mA/cm}^2$  и длительностях 10–20 мин. Слои пористого фосфида галлия имели отличающийся от подложки (в данном случае, светло-желтый) цвет, при освещении ртутной лампой от пористого слоя была заметна невооруженным глазом фотолюминесценция в зеленой области спектра.

Исследование оптических свойств включало спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), фотолюминесценции (ФЛ), ИК фурье-спектроскопию пропускания и отражения. Регистрация спектров КР производилась с помощью тройного монохроматора со спектральной шириной щели  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  в геометрии рассеяния назад. Возбуждение спектров КР осуществлялось излучением аргонового лазера (линия 488 нм). Для предотвращения влияния эффектов нагрева излучением лазера использовалась цилиндрическая оптика (размеры пятна  $1,0 \times 0,02 \text{ mm}$ , плотность мощности не превышала  $200 \text{ Вт/cm}^2$ ).

Спектры ФЛ регистрировались на спектрометре СДЛ-2, для накачки использовался несфокусированный пучок излучения диаметром 2 мм от импульсного азотного лазера ИЛГИ-503, длина волны излучения 337 нм (энергия фотона  $\hbar\omega = 3,68 \text{ эВ}$ ), частота импульсов 100 Гц, мощность 5–10 мВт. Инфракрасные фурье-спектры пропускания и отражения получали с использованием спектрометра Bruker IFS-113v с разрешением лучше  $1 \text{ cm}^{-1}$  в диапазоне  $20\text{--}15000 \text{ cm}^{-1}$ . В качестве эталона использовалась часть исходной подложки без пористого слоя.

На рис.1 $a$  представлены спектры КР исходной подложки (кривая 1) и пористого слоя (кривая 2). Спектр исходной подложки содержит один симметричный пик с частотой  $403 \text{ cm}^{-1}$  (рассеяние с участием LO фонона) и соответствует хорошо известным результатам для монокристаллического фосфида галлия в данной геометрии, при которой имеется запрет на рассеяние с участием TO фонона. В спектре КР от пористого слоя видны обе линии, причем интенсивность рассеяния с участием TO фонона выше чем LO, а общая интенсивность КР выше, чем для исходного материала. Положения максимумов пиков в пределах используемого разрешения соответствуют частотам LO и TO фононов объемного фосфида галлия, однако видно, что контур LO моды несимметричный и имеет низкочастотное плечо. Отмеченные особенности характерны для напыленных поликристаллических пленок фосфида галлия с размерами нанокристаллов  $\sim 100 \text{ nm}$  [10]. Следует отметить, что в спектре КР пористого фосфида галлия практически отсутствует характерная для напыленных пленок полоса аморфного GaP в области  $80\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$  [11].

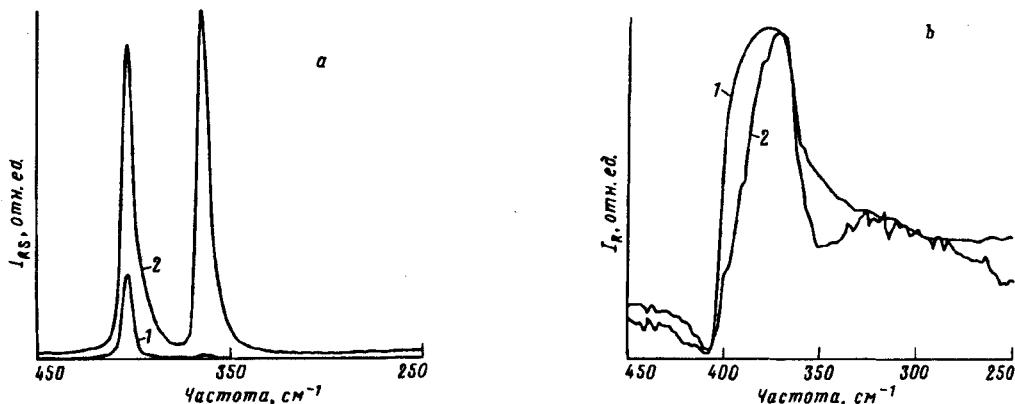


Рис.1. а – Спектры комбинационного рассеяния  $I_{RS}$  от исходной подложки (кривая 1) и пористого слоя GaP (кривая 2); б – спектры отражения  $I_R$  от исходной подложки и пористого слоя GaP (кривые 1 и 2, соответственно) в относительных единицах, масштаб изменен

Таким образом, можно утверждать, что пленка пористого фосфида галлия состоит в основном из нанокристаллов. Если предположить, что асимметричный LO контур является наложением, по крайней мере, двух пиков (см. рис.2, кривые 2 и 3), то второй пик (рис.2, кривая 3) имеет частоту  $397\text{ cm}^{-1}$  и соответствует частоте поверхностных колебаний [11]. Это подтверждается ИК спектрами отражения в области фононных частот на рис.1б (кривая 2), из которых следует, что фононный спектр пористого GaP заметно отличается от исходной подложки (кривая 1). В том числе видно, что в промежутке между ТО и LO частотами имеются не одно, а несколько колебаний. Это, по-видимому, свидетельствует о дисперсности размеров и формы нанокристаллов, составляющих пленку пористого фосфида галлия. Что касается их ориентации и размеров, то следует отметить следующее: если ориентация в нанокристаллах имеет тенденцию, как и в пористом кремнии, сохранять исходную, то появление ТО линии обусловлено главным образом эффектами пространственного ограничения фононов в нанокристаллах [12]; но для определения их размеров и дисперсии требуются либо прямые измерения, либо более детальные измерения КР и подробный анализ контуров линий рассеяния. Если же появление в спектрах КР линии ТО фонона обусловлено возникшим в процессе электрохимического травления разупорядочением кристаллитов, то необходимо предположить что их кристаллографическая ориентация практически никак не связана с исходной ориентацией подложки и даже более того, наблюдается некоторое превышение числа кристаллитов с ориентацией, соответствующей развороту кристаллита на 90 градусов относительно подложки (см. рис.1а).

Спектры ИК пропускания исходной подложки и пленки (за вычетом вклада подложки) представлены на рис.3 (кривые 1 и 2, соответственно). Видно, что в пористом фосфиде галлия появляются дополнительные линии поглощения на  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$  и  $886\text{ cm}^{-1}$ , интерпретация природы которых требует более детального изучения.

Наиболее интересными, по-видимому, являются люминесцентные свойства слоев пористого фосфида галлия. На рис.4 представлены спектры ФЛ исход-

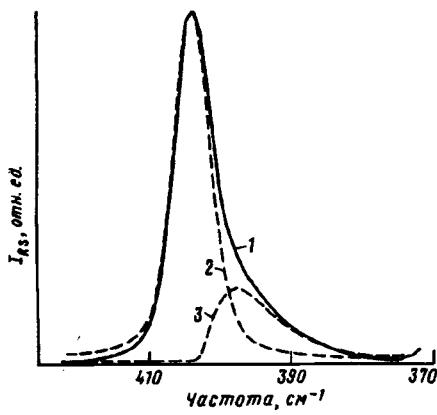


Рис.2

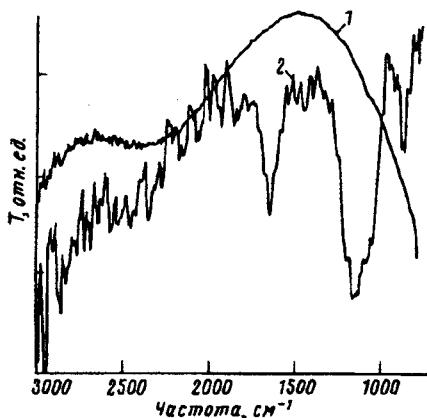


Рис.3

Рис.2. Контур LO линии комбинационного рассеяния (кривая 1) и его разбиение на две составляющих (кривые 2 и 3)

Рис.3. Фурье-спектры ИК пропускания исходной подложки и пористого слоя (за вычетом подложки) GaP (кривые 1 и 2, соответственно)

ной подложки (кривая 1) и слоя пористого фосфида галлия (кривая 2) при возбуждении излучением азотного лазера ( $\hbar\omega = 3,68$  эВ). Видно, что в исходном кристаллическом GaP имеется широкая (200 нм на полувысоте) полоса ФЛ только в красной области (максимум на 740 нм), связываемая с рекомбинацией между уровнями в запрещенной зоне [9]. Такой же спектр ФЛ наблюдается при возбуждении излучением аргонового лазера (линии 457,9 нм и 488 нм). В случае пленки пористого фосфида галлия при возбуждении излучением азотного лазера наряду с полосой красной ФЛ наблюдается интенсивная и более узкая (35 нм на полувысоте) полоса ФЛ в зеленой области спектра с максимумом на 540 нм ( $\hbar\omega = 2,3$  эВ), что по энергии лишь немного выше непрямой ширины запрещенной зоны кристаллического GaP при комнатной температуре (2,27 эВ), но ниже энергии прямого перехода (2,78 эВ). В случае использования накачки с меньшей энергией фотона, например излучения аргонового лазера, линии 457,9 нм ( $\hbar\omega = 2,71$  эВ), зеленая линия ФЛ еще различается, но ее интенсивность составляет 5% от интенсивности красной полосы, а ее максимум сдвигается к 550 нм. При возбуждении линией 488 нм (2,54 эВ) зеленая ФЛ практически отсутствует. Заметим, что в последних случаях энергии фотонов накачки ниже энергии прямого перехода, хотя и выше положения максимума зеленой ФЛ и ширины запрещенной зоны кристаллического GaP.

Измерение спектров ФЛ при комнатной температуре и температуре жидкого азота (при накачке излучением азотного лазера) показало, что интенсивность и спектральное положение линий ФЛ практически не зависят от температуры в указанном диапазоне. Учитывая опыт исследования природы ФЛ пористого кремния, было бы опрометчивым на основе этих предварительных исследований утверждать, что интенсивная ФЛ в пористом фосфиде галлия является результатом исключительно размерных квантовых эффектов в нанокристаллах GaP, так как роль поверхности трудно переоценить. Ее состояние может как подавить полностью ФЛ, даже при наличии квантовых размерных эффектов,

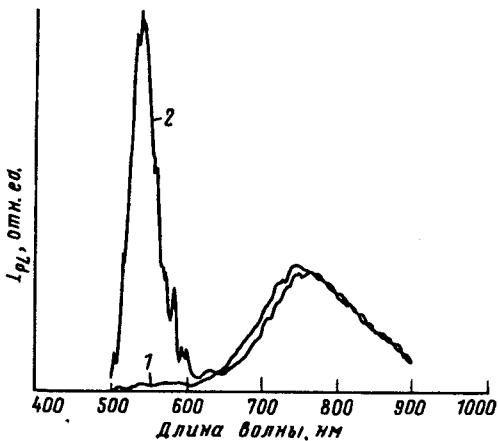


Рис.4. Спектры фотолюминесценции исходной подложки GaP (кривая 1) и пористого слоя (кривая 2), возбуждение излучением азотного лазера (длина волны 337 нм,  $\hbar\omega = 3,68 \text{ эВ}$ )

так и добавить новые излучательные переходы к рекомбинации с размерных уровняй. Поэтому идентификация излучательных переходов в пористом фосфиде галлия и ответ на вопрос о природе его ФЛ требует дополнительных исследований.

Таким образом, в данной работе впервые получен пористый фосфид галлия, и исследованы его оптические свойства. Обнаружены появление узкой полосы (35 нм на полувысоте) интенсивной ФЛ с максимумом в области 540 нм и существенное изменение фононного спектра, проявляющегося в заметном изменении спектров ИК отражения в области LO и TO фононов, появлении низкочастотного крыла в контуре линии КР на LO фононах и появлении интенсивной линии КР, соответствующей TO моде фононного спектра, запрещенной в спектре КР исходного кристалла. В спектрах ИК пропускания обнаружены дополнительные полосы поглощения 1660, 1160 и  $886 \text{ см}^{-1}$ . На основе экспериментальных данных сделано предположение, что слой пористого фосфида галлия состоит из нанокристаллов GaP, а изменения в фононном спектре могут быть обусловлены эффектами размерного ограничения фононов и появлением поверхностных фононных возбуждений

Выяснение природы фотолюминесценции и полос ИК поглощения требует дополнительных исследований.

- 
1. H.Gleiter, *Progress in Materials Science* **33**, 223 (1989).
  2. L.Brus, *Adv. Mater.* **5**, 286 (1993).
  3. A.G.Cullis, L.T.Canham, G.W.Williams et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 493 (1994).
  4. Ph.Dumas, M.Gu, C.Syrykh et al., *Europhys. Lett.* **23**, 197 (1993).
  5. F.Koch, V.Petrova-Koch, T.Muschik et al., *Mater. Res. Soc. Proc.* **238**, 197 (1993).
  6. J.S.Shen, I.Grimberg, B.-Z.Weiss, and A.D.Kurtz, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2836 (1993).
  7. T.Matsumoto, J.Takahashi, T.Tamaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **64**, 226 (1994).
  8. S.Hongtao, Z.Youdou, W.Yongbin et al., *Proc. of 21st Intern. Conf. on The Physics of Semiconductors*, Beijing, China, Aug. 10-14, 1992 **2**, p.1459.
  9. К.Зеегер, *Физика полупроводников*, пер. с англ. под ред. Ю.К.Пожелы, М.: Мир, 1977.
  10. S.Hayashi and H.Kanamori, *Phys. Rev. B* **26**, 7079 (1982).
  11. S.Hayashi and K.Yamamoto, *Superlat. & Microstr.* **2**, 581 (1986).
  12. I.H.Campbell and P.M.Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).