

**Šiaulių universitetas
Fizikos ir matematikos fakultetas**

Magistrinis darbas

**PORĖTŪJŲ GaAs SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS ELEKTROCHEMINIO ĖSDINIMO
BŪDU IR JŲ SAVYBIŲ PRIKLAUSOMYBĖS TYRIMAS NUO TECHNOLOGINIŲ
SĄLYGŲ**

Magistrantė: S. Klimovičienė
Vadovė: Dr. J. Sabataitytė

Šiauliai, 2005

TURINYS

Įvadas	3
I. Literatūros apžvalga	5
1.1 Puslaidininkinių nanokristalinių medžiagų gamybos technologijos.....	5
1.1.1 Nanometrinių matmenų darinių sintetinimas arba sol-gel metodas.....	5
1.1.2 Tirpalų pirolizė	7
1.1.3 Nanokristalinių porėtųjų sluoksnių formavimas elektrocheminiu ėsdinimu...	11
1.2 Nanokristalinių sluoksnių panaudojimo galimybės	19
II. Porėtųjų GaAs sluoksnių formavimas ant n ir p – GaAs padėklų ir šių sluoksnių tyrimo metodai	22
2.1 Bandinių paruošimas.....	22
2.2 Eksperimentinė elektrocheminio ėsdinimo įranga.....	22
2.3 Porėtųjų GaAs sluoksnių auginimo metodika.....	23
2.4 Tyrimų metodika. Struktūros (SEM), (AFM) ir fizikinių savybių (FL) matavimai ...	28
III. Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologijos tyrimai	30
3.1 GaAs porėtųjų sluoksnių morfologijos priklausomybė nuo technologinių sąlygų.....	30
3.2 Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologijos SEM ir AFM tyrimai	30
3.2.1 Porėtųjų GaAs:Zn sluoksnių morfologija	30
3.2.2 Srovės tankio įtaka porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijai.....	32
3.2.3 Elektrocheminio ėsdinimo laiko įtaka porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijai.....	33
3.2.4 Porėtųjų GaAs:Zn sluoksnių morfologijos tyrimas AFM	35
3.2.5 Porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijos tyrimas AFM	36
IV. Porėtųjų GaAs sluoksnių fotoluminescencijos tyrimai	38
Išvados	42
Literatūra	43
Santrauka	46
Mokslinių darbų sąrašas	47

Įvadas

Spartų ekonomikos vystymąsi XX-me amžiuje sąlygojo intensyvi technologijų plėtra. Milžiniška informacinių technologijų pažanga buvo įmanoma tik dėl sparčios integrinių schemų ir atminties įrenginių miniatiūrizacijos. Medžiagotyroje buvo sukurti nauji tyrimo metodai ir įrenginiai, leidžiantys tirti medžiagų savybes molekuliniam ir net atominiame lygyje.

Pirmą kartą galimybę pagaminti nanometrinių dydžių darinius nusakė tada dar būsimasis Nobelio premijos laureatas Richard Feynman 1959 metais. IX – ajame praeito amžiaus dešimtmetyje intensyviai buvo tiriami dvidimensiniai nanodariniai. Nanodariniai (nanokristalitai, nanoporos) – medžiagos, kurių struktūrinių elementų matmenys kinta nuo 1 iki 100 nm. Ir tik paskutinio dešimtmečio pradžioje pasirodė darbai apie nuldimensinių darinių gamybos technologijas. Praėjo trys dešimtmečiai, kol buvo pripažinta nauja mokslo sritis – nanotechnologija, plačiai taikoma įvairiose gamtos mokslų srityse. Viena iš šios technologijos krypčių yra puslaidininkinių nanokristalinių medžiagų formavimo technologijos. Pastarųjų metų puslaidininkinių nanodarinių tyrimai, atskleidė jų unikalumą – medžiagų savybių dimensinę priklausomybę, t.y. keičiant nanokristalų dydį, galima keisti medžiagos mechanines, elektronines bei optines savybes ir kurti naujo tipo kvantinius prietaisus – vieno elektrono tranzistorius, vienetinio krūvio matuoklius, atminties elementus. Puslaidininkinių nanomedžiagų kūrimas intensyviai vystomas, ir nanotechnologijoje šiandien yra viena aktualiausių medžiagotyros krypčių.

Diplominiame darbe tyrimams pasirinkta n ir p – tipo GaAs padėklai. Pagrindinis dėmesys bus skiriamas GaAs porėtųjų sluoksnių formavimui, naudojant elektrocheminio ėsdinimo technologiją bei keičiant technologinius faktorius.

Pagrindinis darbo tikslas:

Panaudojant elektrocheminio ėsdinimo technologiją, suformuoti GaAs nanoporėtus sluoksnius ant n ir p – tipo (100) kristalografinės orientacijos padėklų bei ištirti technologinių faktorių įtaką GaAs porėtųjų sluoksnių morfologinėms ir optinėms savybėms.

Siekiant užsibrėžtų tikslų, keliami uždaviniai:

1. Suformuoti didelio ploto, vienodo storio, homogeninius sluoksnius ant n ir p – GaAs (100) padėklų;
2. Ištirti technologinių faktorių: elektrolito sudėties, ėsdinimo laiko, srovės tankio ėsdinimo metu įtaka nanokristalinių sluoksnių morfologijai bei optinėms savybėms.
3. Surasti palankiausias sąlygas, kaip elektrocheminio ėsdinimo būdu galima būtų suformuoti ištisinius GaAs nanoporėtus sluoksnius ant n ir p – tipo padėklų.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Puslaidininkinių nanokristalinių medžiagų gamybos technologijos

Pastaruoju metu intensyviai vystomos įvairios puslaidininkinių nanokristalų formavimo technologijos: lazerinis dulkinimas, magnetroninis dulkinimas, molekulinio pluoštelio epitaksijos metodas, joninė implantacija, nusodinimas iš garų fazės, tirpalų pirolizė, sol-gel technologija, elektrocheminis ęsdinimas ir kt. Keletą pastarųjų metodų apžvelgsime plačiau, nes jie turi didžiausią perspektyvą praktiniam taikymui, o jais gaunami puslaidininkiniai nanokristaliniai dariniai geriausiai ištirti.

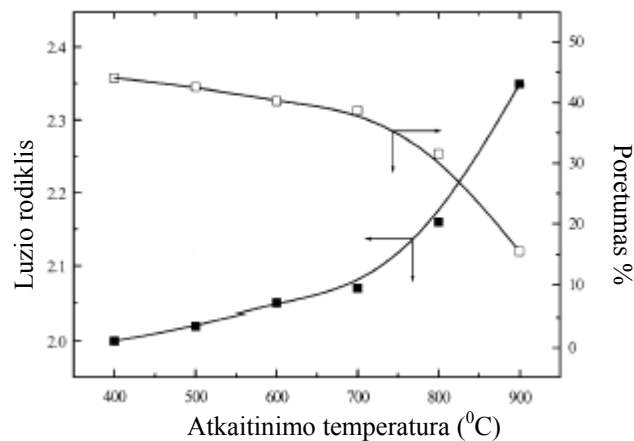
1.1.1 Nanometrinių matmenų darinių sintetinimas arba sol-gel metodas

Sol-gel metodas tai nanometrinių darinių sintetinimas, sintetinimui naudojant koloidinius tirpalus. Koloidinis tirpalas - tai skysta kompozicija, iš kurios išauginama plėvelė ar suformuojamas gelis. Tokia skysta kompozicija, legiruotų stiklų formavimui, gaunama spirite ar dioksane ištirpinant pagrindinę oksido dedamąją – tetraetoksisilaną, reikalingus hidrolizei priedus: katalizatorių (HCl, HNO₃, CH₃COOH ar H₂C₂O₄), legiruojančius elementus ar junginius bei vandenį. Iš tokios skystos kompozicijos nusodintas sluoksnis yra amorfinis, susidedantis iš daugelio organinių medžiagų, kurios stipriai apriboja sluoksnio taikymą praktikoje. Todėl gauta plėvelė yra atkaitinama 300 -1100°C temperatūroje ir po atkaitinimo, gaunama legiruoto oksido plėvelė ar specialioje formoje iš gelio gaunama legiruoto stiklo plėvelė. Tokioje legiruotoje stiklo plėvelėje priemaišų gali būti nuo 0,001 iki 70 %.

Šis metodas yra vienas is patraukliausių būdų plonų oksido sluoksnių formavimui, kadangi pasižymi keletu privalumų: paprasta technologine įranga, šiuo metodu suformuoti nanokristaliniai sluoksniai pasižymi dideliu homogeniškumu ir žema kaina, gelio mikrostruktūrą, t.y. porų tūrį, bei paviršiaus plotą galima kontroliuoti keičiant hidrolizės procesą [1], o porų dydį bei gylį - keičiant tirpalo sudėtį [2]. Kitas svarbus privalumas yra tai, kad praktiškai neribojamas bandinio plotas, o tai ypač aktualu gaminant saulės elementus [3]. Tačiau nanokristalinių sluoksnių formavimui reikalinga ne žemesnė kaip 400°C temperatūra, kad būtų pašalinti organiniai junginiai bei vyktų kristalizacijos procesas [4]. Bet džiovinimo metu, garuojant ir skaldantis organinėms medžiagoms, o taip pat vykstant kristalizacijai, dėl tūrio pokyčių atsiranda dideli įtempimai, dėl kurių nanokristalinis sluoksnis supleišėja [5].

Pastebėta, kad nuo atkaitinimo sąlygų stipriai priklauso ne tik makroskopinė morfologija, bet ir mikroskopinė struktūra, t.y. kristališkumas [7]. Todėl yra daug darbų, kuriuose tiriama porėtojo nanokristalinio sluoksnio savybių priklausomybė nuo atkaitinimo sąlygų [6,8,9].

D.J. Kim ir kt. [9] tyrė nanokristalitų dydžius, sol-gel metodu užaugintuose TiO_2 , TiO_2 - SiO_2 sluoksniuose. Ant kvarcinio stiklo užauginti 300 nm storio ir vėliau 300 - 1000°C temperatūroje atkaitinti nanokristaliniai sluoksniai. Atlikus tyrimus pastebėta, kad nanokristalitų dydis bei sluoksnio porėtumas stipriai priklauso nuo atkaitinimo temperatūros. Sluoksniuose, atkaitintuose 400°C temperatūroje, nanokristalitų dydžiai siekia tik keletą nanometrų, didinant temperatūrą, nanokristalitų dydžiai auga, ir esant 1100°C temperatūrai siekia 300 nm. Tuo tarpu sluoksnio porėtumas mažėja nuo 44% (kai $T=400^\circ\text{C}$) iki 15% (kai $T=900^\circ\text{C}$) (1.1 pav.).



1.1 pav. Pateikiama sluoksnių atkaitinimo temperatūros įtaka lūžio rodikliui bei sluoksnio porėtumui [9].

Nanokristalinių darinių ir nanometrinių dydžių klasterių, suformuotų legiruočių silikatinų stiklų matricose, tyrimai parodė, kad puslaidininkinių nanokristalų savybės kinta veikiant aplinkai, todėl stiklus pradėta keisti polimerais. Naudojant polimerus, technologija praktiškai nesiskiria nuo puslaidininkinių nanokristalų formavimo technologijos, nes daugelis polimerų, išgarinus tirpiklį sudaro gelį, kuriame gali būti reikiami elementai junginiams susidaryti ir atkaitinimo metu jie sudaro nanoklasterius. Tyrimų metu pastebėta, jog polimero molekulinis svoris bei kiekis tirpale įtakoja porėtojo sluoksnio susidarymą [10]. Kuo didesnis naudojamo polimero molekulinis svoris bei kiekis tirpale, tuo didesnio diametro bei gylio poros suformuojamos sluoksnyje [6]. J. Yu ir kt. [10] tyrė polietilenglikolio (PEG) kiekio įtaką nanokristalinių sluoksnių struktūrai, auginant porėtus TiO_2 sluoksnius. Atlikus tyrimus buvo pastebėta, jog esant TiO_2/PEG masių procentiniam santykiui 6, susiformuoja kelių nanometrų dydžio poros, kurių gylis tesiekia 5-8 nm, tuo tarpu kai šis procentinis masių

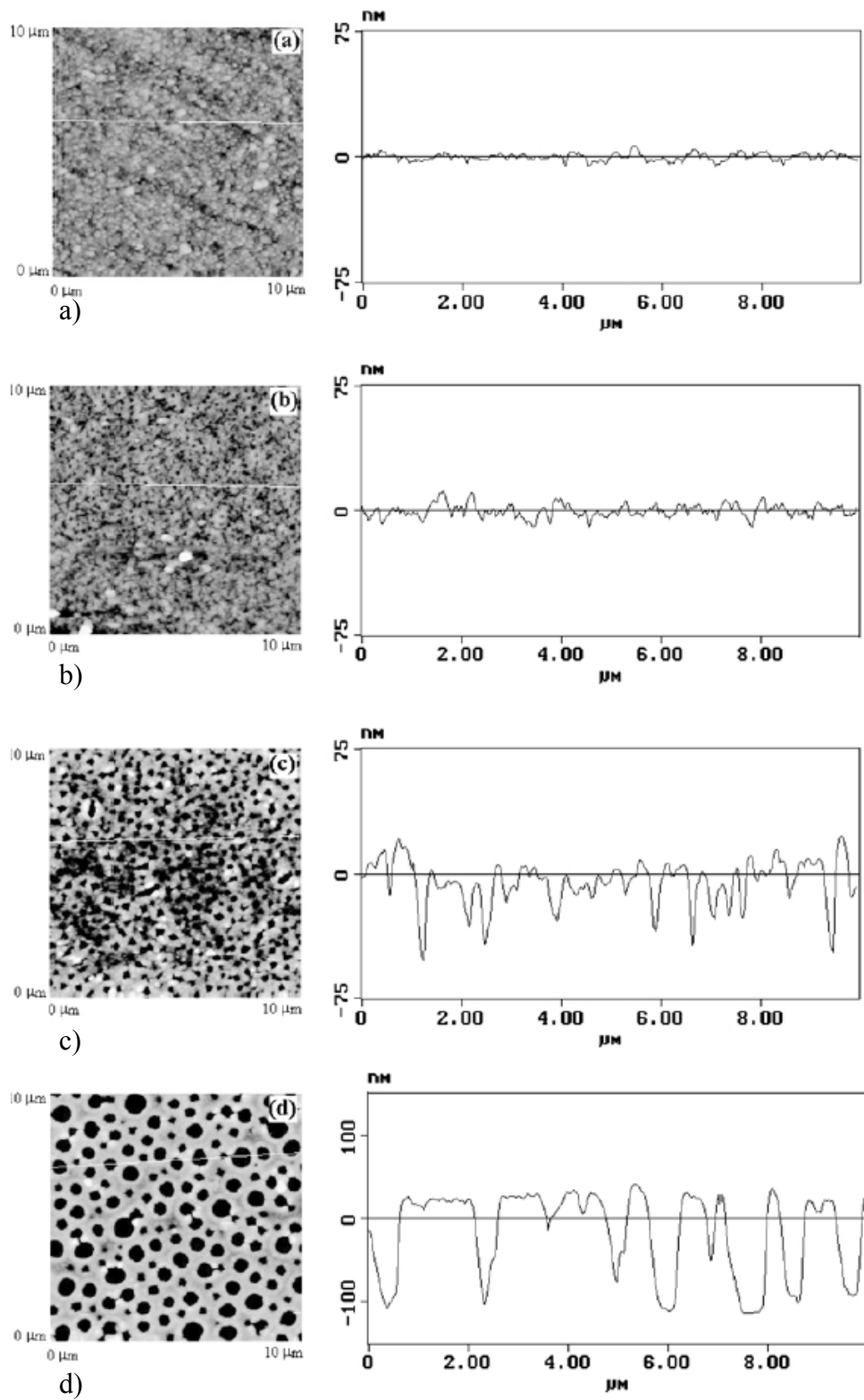
santykis lygus 50, susiformavusios poros yra 300-500 nm, o gylis siekia 90-120 nm (1.2 pav.).

1.1.2 Tirpalų pirolizė

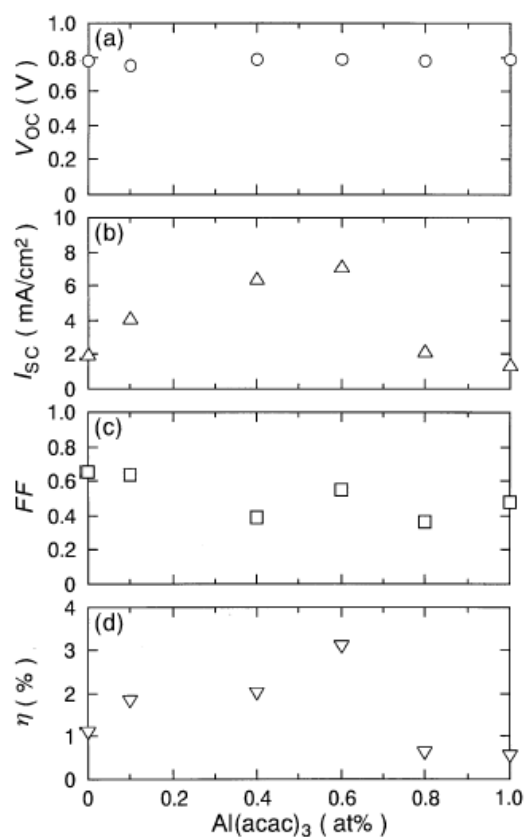
Tirpalų pirolizė – tai technologija vis dažniau naudojama nanokristalinių bei plonų TiO_2 [11, 12], ZnO [13], SnO_2 [14], SnS [15], Cu_2O [16], CuInS_2 [17, 18] sluoksnių auginimui, kurie vis dažniau taikomi kuriant naujus fotovoltinius prietaisus. Ši technologija pasižymi keletu privalumų – santykinai maža kaina, lengva komponentų kontrole, dideliu auginimo greičiu, nusodinimui galima naudoti didelio ploto bandinius. Tačiau šia technologija suformuoti sluoksniai nepasižymi dideliu homogeniškumu.

Nusodinimo metodas paprastai remiasi joninio tirpalo purškimu, nusodinant reikiamos medžiagos elementus ant įkaitinto padėklo. Purškiamas tirpalas pasiekęs įkaitintą padėklą pasiskirsto paviršiuje ir molekulės endotermiškai veidamos viena kitą sudaro ploną nanokristalinį sluoksnį. Dalis molekulių, pasiekusių padėklo paviršių, nuo jo nugaruoja. Naudojama sistema, sluoksnių formavimui gali būti vertikali ar horizontali, o padėklas proceso metu gali būti statinis arba besisukantis. Purškiamo tirpalo srautas valdomas sunkio jėga ar dujų slėgiu. Dažniausiai naudojamos dujos yra deguonis ar sausas oras, nusodinant oksidus arba inertines dujas, sluoksnių auginimui, naudojant kitus komponentus. Kai kuriais atvejais sluoksnių auginimui naudojamas pakaitintas tirpalas [19] tam, kad pagreitinti reakcija ar pagerinti užauginto sluoksnio kokybę, ypač dėl susiformuojančių nepageidaujamų, iš dalies vienas kita veikiančių, klasterių.

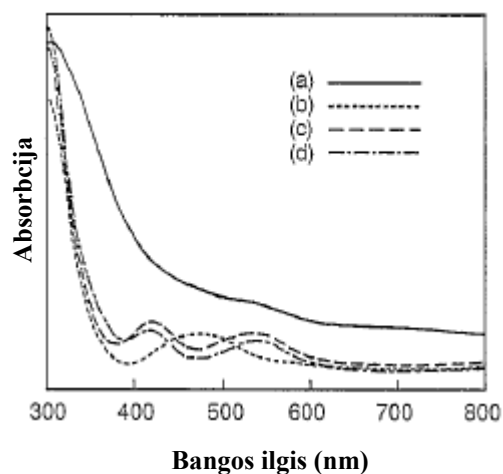
M. Okuya ir kt. [20] tyrė saulės elementų, kurių gaminimui panaudoti porėti TiO_2 sluoksniai, fotovoltines savybes (1.3 pav.). Alternatyvios energijos srityje, saulės elementai, kurių gaminimui naudojami nanokristaliniai porėtieji TiO_2 sluoksniai, turi ypač didelį susidomėjimą dėl jų didelio efektyvumo [21, 22]. Ant įkaitinto stiklinio padėklo, (200) kristalografine kryptimi užauginti ~ 100 nm storio porėti TiO_2 sluoksniai [23]. Porėti TiO_2 sluoksniai užauginti tirpalui naudojant įvairius aliuminio acetylacetonu (AA) kiekius. Tyrimų metu pastebėta, kad atviros grandinės įtampos, V_{oc} , praktiškai neįtakoja AA kiekis tirpale ir yra beveik konstanta ~0.78 V. Tuo tarpu, trumpo jungimo srovė, I_{sc} , didėja didinant AA kiekį tirpale ir siekia $7,2 \text{ mA/cm}^2$, kai AA kiekis yra 0,6 at %. Tačiau toliau didinant AA kiekį tirpale, stebimas staigus trumpo jungimo srovės kritimas ($1,4 \text{ mA/cm}^2$, kai AA kiekis yra 1 at %) (žr. 1.3 b pav.). Didinant AA kiekį stebimas užpildos faktorius, FF, mažėjimas. Užpildos



1.2 pav. AFM būdu tirtos, sol-gel metodu suformuotos poros, kai TiO_2/PEG masių procentinis santykis: a) 6, b) 12, c) 25, d) 50; dešinėje pusėje pateikiama topografijos, rodančios porėto sluoksnio profilį, bei porų gylį. (z-akis: a,b ir c: 150 nm, d: 300 nm) [10].



1.3 pav. Saulės elementų, pagamintų nanokristalinių TiO₂ sluoksnių pagrindu, naudojant tirpalų pirolizės metodą, fotovoltinės savybės. Padėklo temperatūra auginimo metu 500 °C. a) atviros grandinės įtampa, b) trumpo jungimo srovė, c) užpildos faktorius, d) elemento efektyvumas. (X ašyje nurodytas AA procentinis masės kiekis tirpale).



1.4 pav. Nanokristalinių TiO₂ sluoksnių UV/VIS spektrai, užauginti naudojant skirtingas padėklo temperatūras: a) 200; b) 300; c) 400 ir d) 500°C.

faktoriaus mažėjimą gali lemti žemas TiO₂ kristališkumas, kuri įtakoja įvairios iš sluoksnio, proceso metu, nepašalintos organinės liekanos. Geriausias saulės elementų efektyvumas stebimas taip pat, kai AA kiekis tirpale yra 0,6 at %, kadangi saulės elementų efektyvumas yra apskaičiuojamas:

$$\eta = V_{oc}I_{sc}FF \quad (1.1)$$

Čia V_{oc} - atviros grandinės įtampa, I_{sc} - trumpo jungimo srove, FF- užpildos faktorius.

CuInS₂ nanokristaliniai sluoksniai tirti [18] darbe. Nanokristalinių sluoksnių nusodinimui naudoti vandeniniai CuCl₂, InCl₃ ir SC(NH₂)₂ tirpalai. Tyrimų metu pastebėta, jog šie tirpalai, naudojami nanokristalinių CuInS₂ sluoksnių auginimui, ženkliai įtakoja jų morfologiją. Sluoksnių auginimui naudojant In ir S praturtintą tirpalą, užauginamas sluoksnis yra tolygus, vienodas. Organinės priemaišos kaip skaidymosi rezultatas trukdo kristalizacijos procesui, todėl užaugintas nanokristalinis sluoksnis pasižymi menku kristališkumu, o sluoksnį sudaro maži ~ 50 nm diametro kristalitai. Naudojant tirpalą, praturtinta Cu, skatinamas spartesnis kristalitų augimas sluoksnyje, kadangi organinės liekanos kartu su vario sulfidu sudaro aktyvius kristalizacijos centrus. Dėl šios priežasties sluoksnyje susiformavę kristalitai yra ~ 300 nm dydžio ir sudaro atskirus, atsitiktinai išsidėsčiusius, vienas nuo kito nutolusius, klasterius.

Cheminės sudėties ir paviršiaus morfologijos analizė parodė, kad naudojant In praturtintą tirpalą susiformuoja homogeniškas sluoksnis, tačiau pasižymi nevienoda sudėtimi einant nuo sluoksnio paviršiaus gilyn (In kiekis einant nuo paviršiaus gilyn mažėja) [18]. Cu praturtinto tirpalo atveju, sluoksnis yra gana nehomogeniškas, tačiau savo sudėtimi yra vienodas tiek sluoksnio paviršiuje, tiek ir einant nuo sluoksnio paviršiaus gilyn.

M. Okuya ir kt. [20] tyrė TiO₂ nanokristalinius sluoksnius, užaugintus tirpalų pirolizės metodu, ant stiklinio padėklo, padengto indžio-alavo-oksido (ITO) sluoksniu. Tyrimų metu pastebėta, kad užaugintų nanokristalinių TiO₂ sluoksnių morfologija ženkliai priklauso nuo padėklo temperatūros, esančios proceso metu. Nanokristaliniai TiO₂ sluoksniai, užauginti esant aukštesnei ITO padėklų temperatūrai, pasižymi aukštesniu fotoelektriniu efektyvumu dėl didesnio sluoksnio homogeniškumo. Nusodinimo metu, esant 200⁰C padėklo temperatūrai, sluoksnį sudaro netaisyklingi (~350 nm dydžio) klasteriai, o sluoksnis yra permatomas. Didėjant padėklo temperatūrai, TiO₂ sluoksnio homogeniškumas didėja, o ploną sluoksnį sudaro tankūs maži kristalitai. Kristalitų diametras mažėja, didėjant padėklo temperatūrai nuo 150-300 nm (300⁰C) iki 50-100 nm (400-500⁰C). Atlikus tyrimus pastebėta,

kad nanokristalinis TiO₂ sluoksnis geriausiai sukibimą su ITO padėklu turi, kai jis yra atkaitinamas aukštesnėje nei 300⁰C temperatūroje. Sluoksnių atkaitinimo sąlygos tirtos [24] darbe. Nanoporėti Al₂O₃ sluoksniai, užauginti panaudojant tirpalų pirolizės būdą. Nuo sluoksnių atkaitinimo temperatūros ženkliai priklauso sluoksnių specifinis paviršiaus plotas. Suformuotus nanokristalinius sluoksnius kaitinant 550⁰C temperatūroje, specifinis paviršiaus plotas siekia 370 m²/g, tuo tarpu ką tik pagamintų nanokristalinių Al₂O₃ sluoksnių jis tesiekia 10 m²/g. Aukštesnėse temperatūrose (~800 ⁰C) stebimas paviršiaus ploto kritimas iki 8 m²/g. Daromos prielaidos, jog specifinio ploto didėjimą (iki 550 ⁰C temperatūros) gali lemti aliuminio komponentų stiprus garavimas atkaitinimo metu. Tai patvirtina terminės gravimetrijos analizės tyrimai. Didelio specifinio paviršiaus ploto kritimo, stebimo aukštesnėse temperatūrose, priežastimi g.b. kaitinimo metu susiformuojantys didesni, dėl aukštesnio sudedamųjų komponentų atominio judrumo, kristalitai [24].

Užaugintų nanokristalinių TiO₂ [20] sluoksnių absorbcijos spektrai parode UV absorbcijos smailes ~300 nm, visuose, skirtingose temperatūrose užaugintuose sluoksniuose, priskiriamas TiO₂. Sluoksnio, užauginto naudojant 200⁰C padėklo temperatūrą, spektras parodė išplitusią juostą aukščiau matomos srities dėl sluoksnio nehomogeniškumo bei netaisyklingų klasterių optinės sklaidos (1. 4 pav.). Kiti nanokristaliniai TiO₂ sluoksniai, auginimui naudojant aukštesnių temperatūrų padėklus, turi mažas smailes matomoje srityje dėl atspindžio interferencijos. Nanokristalinis TiO₂ sluoksnis, nusodintas 300⁰C temperatūroje yra storesnis nei sluoksniai užauginti panaudojant aukštesnių temperatūrų padėklus (1.4 pav.). Tai patvirtino ir tyrimai atlikti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Šiuo atveju išmatuoti sluoksnių storai siekė 150-300 nm.

1.1.3 Nanokristalinių porėtųjų sluoksnių formavimas elektrocheminiu ėsdinimu

Didelės varžos porėtieji sluoksniai, susidarantys elektrochemiškai fluoro rūgšties elektrolituose ėsdinant monokristalinį silicį, žinomi nuo 1958 metų [25]. Tačiau šio sluoksnio susidarymo mechanizmas, jo sudėtis bei savybės intensyviai tirti pradėtos tik nuo 1990 metų, kai buvo paskelbtas L.T. Canham darbas apie geltonai – raudoną silicio porėtųjų sluoksnių fotoluminescenciją [26] ir 1991 m. pasirodžius darbams apie visiškai netikėtas mikroporų optines savybes [27]. Matoma geltonai-raudona fotoluminescencija buvo stebėta p⁺-Si sluoksniuose, ėsdinimui naudojant fluoro rūgšties elektrolitą. Matoma fotoluminescencija buvo interpretuojama mažų matmenų kvantiniais efektais energijos lygmenyse plonuose Si

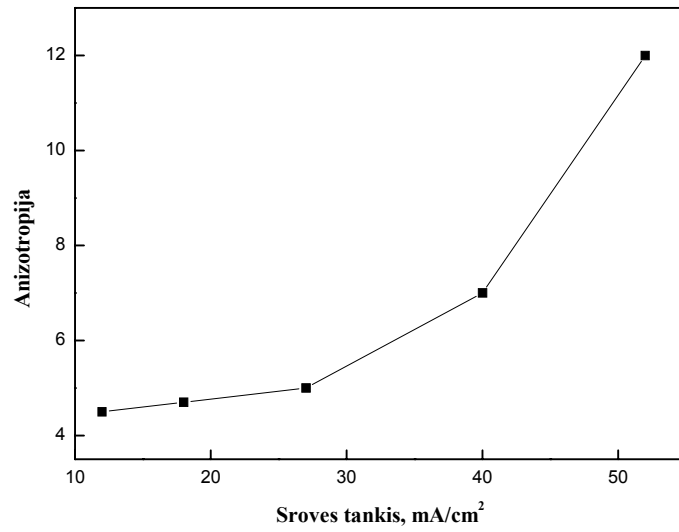
šulinėliuose, suformuotuose silicio oksido matricoje anodinio ęsdinimo būdu. Tai sukėlė susidomėjimą šia jau gana seniai žinoma medžiaga [28], nes tai buvo nauja dviem aspektais: pigaus ir labai technologiško silicio panaudojimo galimybė optoelektronikoje, kurioje dominavo brangūs A_3B_5 junginiai, bei pasiūlyta pigi, nauja nanokristalinių medžiagų gavimo technologija, galinti konkuruoti su nanodarinių formavimu medžiagų kondensacijos būdais, naudojančiais brangius technologinius įrengimus [29]. Pastarąjį dešimtmetį pasirodė daug darbų, tiriančių silicio porėtųjų sluoksnių, gautų elektrochemiškai ęsdinant fluoro rūgšties elektrolituose, morfologiją bei fotoluminescenciją. Si porėtojo sluoksnio fotoluminescencija aiškinama dviem aspektais: pirma – fotoluminiscencijos priežastis gali būti kvantinio ribojimo efektai [30], antra – fotoluminescencinė emisija gali atsirasti dėl molekulinų polisilano ar silokseno junginių [31].

Liuminescuojanti porėto sluoksnio mikrostruktūra tirta peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu [32]. Tyrimų metu nustatyta siūlinė struktūra susidedanti iš 3-20 nm Si nanokristalų, atsitiktinai išsidėsčiusių porėtame sluoksnyje. Si porėto sluoksnio formavimas įvairiose sąlygose [33, 34] labai plačiai tiriamas, tačiau porėto sluoksnio sandara bei jo susiformavimo savybės nėra ir šiandien visiškai aiškūs.

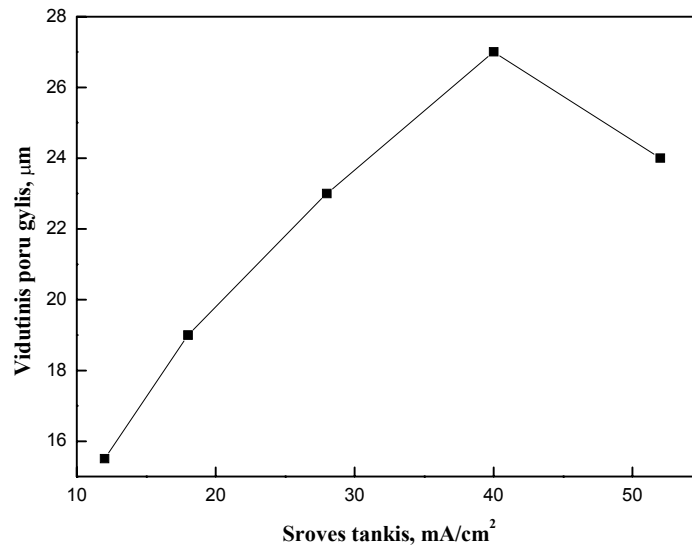
Si porėtieji sluoksniai paprastai formuojami p – tipo, $\rho=0,05-10 \Omega\text{cm}$ specifinės varžos silicio plokštelėse, (100) plokštumoje. Plokštelės elektrochemiškai ęsdinamos druskos (HCl) ar fluoro (HF) rūgščių vandeniniuose elektrolituose, 5 – 120 minučių tekant (10 – 55) mA/cm^2 srovei [33, 34]. Porėtojo sluoksnio storis priklauso nuo elektrocheminio ęsdinimo trukmės ir srovės tankio ir kinta nuo 500 nm ($\rho=0,05 \Omega\text{cm}$, $j= 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t=5 \text{ min.}$) iki 80 μm ($j= 70 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t=120 \text{ min.}$). Atlikus porėtojo Si mikrostruktūros tyrimus [35] pastebėta, jog srovės tankis elektrocheminio ęsdinimo metu įtakoja porų tankį bei gylį ir esant nedideliems srovės tankiams (13 - 26 mA/cm^2) susiformavusios poros turi atsišakojimus, o didinant srovės tankį, ęsdinimo anizotropija (porų gylis bei pločio santykis) didėja (1.5 pav.) ir esant dideliame srovės tankiui (40-52 mA/cm^2) išlieka aukšta dėl mažo porų diametro (2-4 nm). 1.6 paveiksle pateikiamas porų vidutinis gylis elektrocheminio ęsdinimo metu tekant skirtingam srovės tankiui.

Tipiškas Si porėto sluoksnio, suformuoto ant p – Si padėklo skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) vaizdas parodytas 1.7 a ir 1.8 a pav. [36, 37].

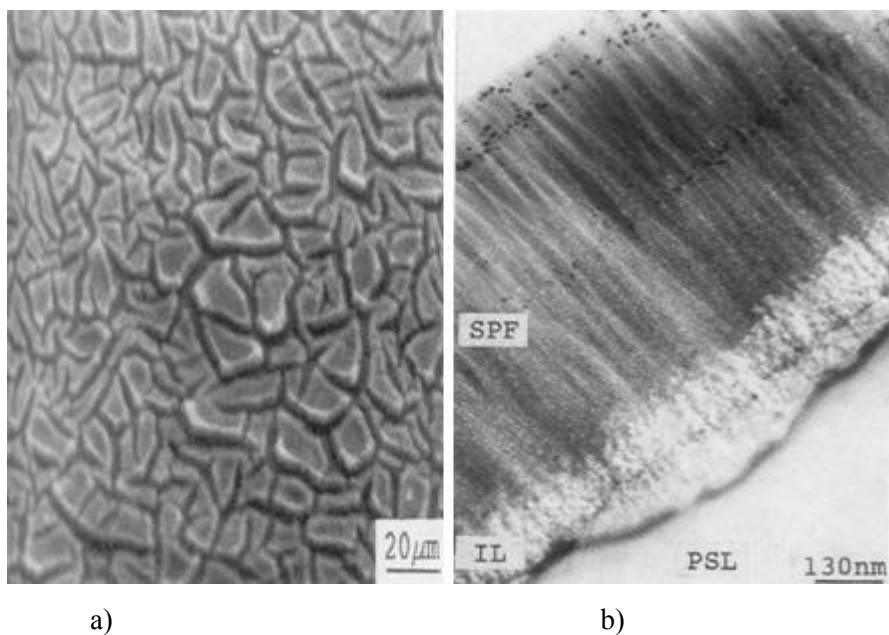
SEM nuotraukoje matosi (1.7 a pav.), kad porėtojo Si sluoksnis po elektrocheminio ęsdinimo yra lygus ir ištisinis, o sluoksnio storis priklausė nuo elektrocheminio ęsdinimo



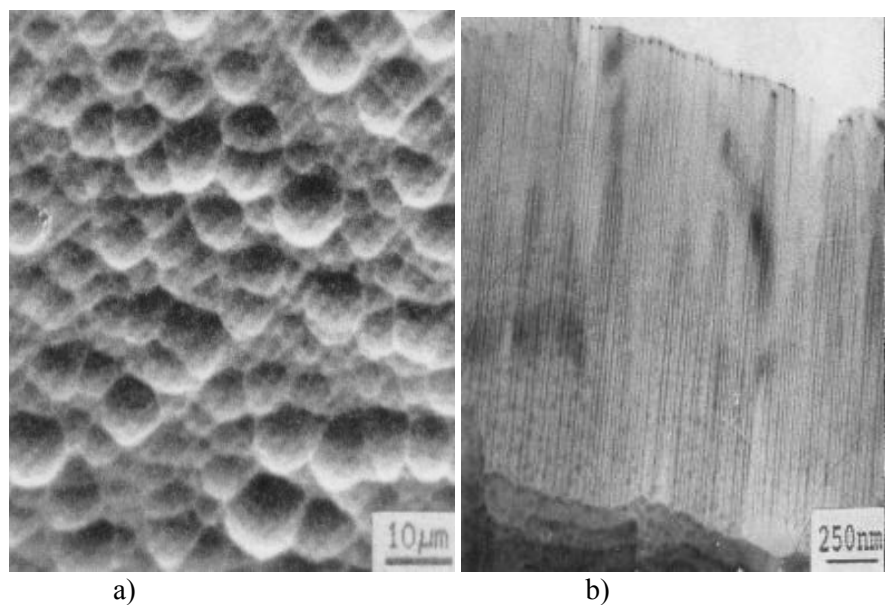
1.5 pav. Elektrochemiškai išdinto Si anizotropija tekant skirtingam srovės tankiui.



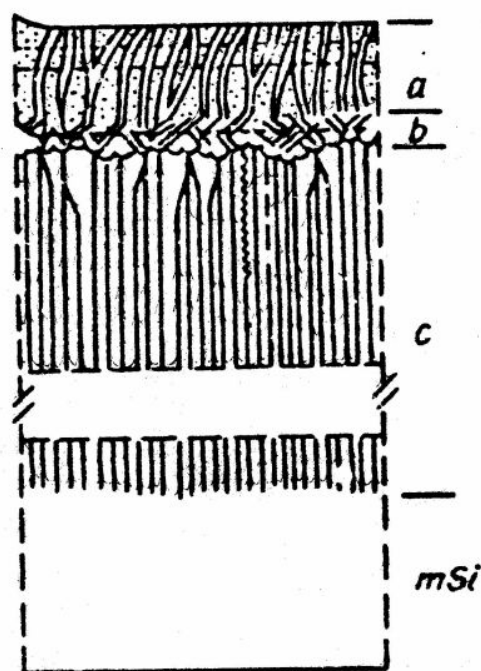
1.6 pav. Vidutinis porų gylis tekant skirtingam srovės tankiui



1.7 pav. Porėtas sluoksnis, suformuotas ant p – Si (a – SEM sluoksnio paviršiaus nuotrauka, b – PEM paviršiaus vaizdas) [36]. SPF – paviršinis porėtasis sluoksnis, PSL – silicio porėtas sluoksnis, IL – sandūra tarp SPF ir PSL.



1.8 pav. p - Si padėklo mikrostruktūra pašalinus porėtąjį sluoksnį (a – SEM sluoksnio paviršiaus nuotrauka, b – PEM paviršiaus vaizdas) [37].



1.9 pav. p – Si ėsdinimo metu suformuojama struktūros schema [37].

srovės ir laiko ir buvo nuo $0,5 \mu\text{m}$ ($\rho = 0,05 \Omega\text{cm}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 5 \text{ min.}$) iki $80 \mu\text{m}$ ($j = 70 \text{ mA/cm}^2$, $t = 120 \text{ min.}$). Lyginant su n-Si padėklu, porėtojo sluoksnio struktūra yra tolygi, kadangi elektrochemiškai ėsdinant n-Si, susiformuoja mikrometrinio dydžio poros, o porų sienelės yra padengtos nanoporėto Si sluoksniu [38]. Tačiau džiovavimo metu, porėto Si sluoksnis sutrūkinėja dėl didelių įtempimų susidarančių tarp sluoksnio ir padėklo.

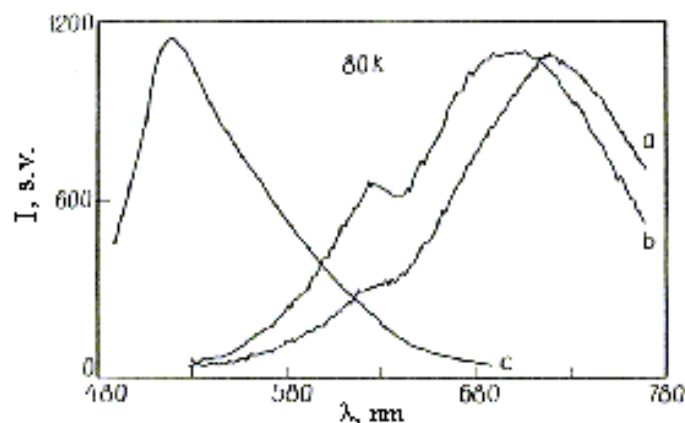
Porėtojo sluoksnio mikrostruktūra tirta peršviečiančiu elektroniniu mikroskopu (PEM) (1.7 b ir 1.8 b pav.). Priklausomai nuo elektrocheminio ėsdinimo sąlygų, susiformuoja 1-4 μm storio porėtas sluoksnis, kuriame stebimos 5-7 nm dydžio poros, išsidėsčiusios viena nuo kitos 20-30 nm atstumu ir yra statmenos paviršiui. Anodizavimo metu susiformavęs sluoksnis yra nehomogeniškas einant nuo sluoksnio paviršiaus gilyn. Jis sudarytas iš dviejų sluoksnių: apatinis - 100-300 nm storio, kuriame poros išsidėsčiusios atsitiktinai, tačiau jų tankis yra didesnis nei viršutiniame porėtame sluoksnyje. Porėtąjį sluoksnį pasalinus 1 N KOH vandeniniu tirpalu (1.8 pav.) [37], stebima nanokristalinio Si struktūra, kurioje susiformavusios 2-3 nm duobutės, o sluoksnio storis priklausė nuo elektrocheminio ėsdinimo laiko ir tekant 20 mA/cm^2 buvo 10-100 μm , kai ėsdinimo laikas 5-45 min.

Taigi, elektrochemiškai ėsdinant p – Si gaunama struktūra galima suskirstyti į 3 sluoksnių darinį:

- viršutinis porėtasis sluoksnis, pasižymintis regimosios šviesos fotoluminescencija (a);
- pereinamasis sluoksnis su nesusiformavusia struktūra (b);
- monokristalinio silicio porėtasis sluoksnis (mSi).

Struktūros schema pateikta (1.9 pav.) [37].

Si porėto sluoksnio cheminės sudėties tyrimai, atlikti Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) metodu [39], parodė, kad jis sudarytas iš 6 komponentų: Si^0 , SiO_2 , SiO , $\text{Si} - [\text{O}_2\text{H}_2]$, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ir SiH (1.9 a pav.). Porėtame sluoksnyje silicio yra 42%. Todėl labiausiai tikėtina prielaida, jog Si atomai jungiasi ir sudaro klasterius ar kristalitus. Vidutinis Si dalelių dydis, nustatytas porėtąjį sluoksnį tiriant DCXD metodu, stebėtas ~ 7 nm, kai porėtasis sluoksnis formuojamas ant p-Si (100) padėklo, o elektrocheminio ėsdinimo sąlygos: ($\rho = 1 \Omega\text{cm}$, $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), $j = 55 \text{ mA/cm}^2$, $t = 45 \text{ min.}$) [37]. Porėtojo silicio sluoksnio didžiąją dalį sudaro Si oksidai (SiO_x) ir silicio oksidų hidratatai ($\text{SiO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o silicio nanodalelės susiformavusios šių oksidų ar oksidų hidratų matricoje. Tai patvirtina tyrimai, atlikti peršviečiamu elektroniniu mikroskopu [40]. Minėtus tyrimus patvirtina matomos šviesos liuminescencija, stebima elektrocheminio ėsdinimo būdu suformuotame porėtame sluoksnyje. Kaip jau buvo minėta anksčiau, susiformavęs sluoksnis yra nehomogeniškas ir susideda iš trijų sluoksnių, o ultramažos silicio dalelės, įterptos silicio oksido hidrato matricoje gali sukelti matomos šviesos spinduliavimą (1.10 pav.) [36]. Todėl matomos šviesos fotoluminescencija yra siejama su kvantiniais efektais, pasireiškiančiais dėl



1.10 pav. Silicio porėto sluoksnio darinių, gautų ėsdinant p – tipo Si padėklus ($0,1-10 \Omega \times \text{cm}$, $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3:3:4) elektrolite, tekant 30 min. (10-55) mA/cm^2 srovės tankiui, fotoluminescencijos spektrai [36]. a) nuo susiformavusio paviršinio porėto sluoksnio, b) pašalinus paviršinį porėtąjį sluoksnį, c) silicio porėtasis sluoksnis, ėsdintas KOH.

mažų silicio kristalitų matmenų. Nanokristalinio Si suformuoto SiO₂ matricoje [41] fotoluminescencija taip pat siejama su kvantinių dydžių efektais porėtame Si sluoksnyje.

Nanokristalinių A₃B₅ junginių struktūrų tyrimai yra įdomūs keletu aspektu: mažų matmenų sistemų fizikos požiūriu bei praktiniu taikymu. Eksperimentuose [42] parodomas ženklus GaAs draustinių energijų juostos didėjimas mažėjant nanokristalitų matmenims, suformuotiems SiO₂ matricoje. Tačiau eksperimentinių darbų apie GaAs nanokristalinius darinius yra nedaug, kadangi tokių darinių technologija sudėtingesnė. Tam kad susidarytų nanokristalinis GaAs sluoksnis, turi būti išlaikoma elementų stochiometrija. Dar mažiau darbų yra apie šių elementų formavimą panaudojant elektrocheminio ėsdinimo būdą. Tai sąlygojo, jog GaAs cheminio ir elektrocheminio tirpimo mechanizmas, skirtingai nei Si, mažai ištirtas.

Pagal [43] galima išskirti keletą sąlygų, kurios yra būtinos porėtojo sluoksnio susidarymui puslaidininkio paviršiuje:

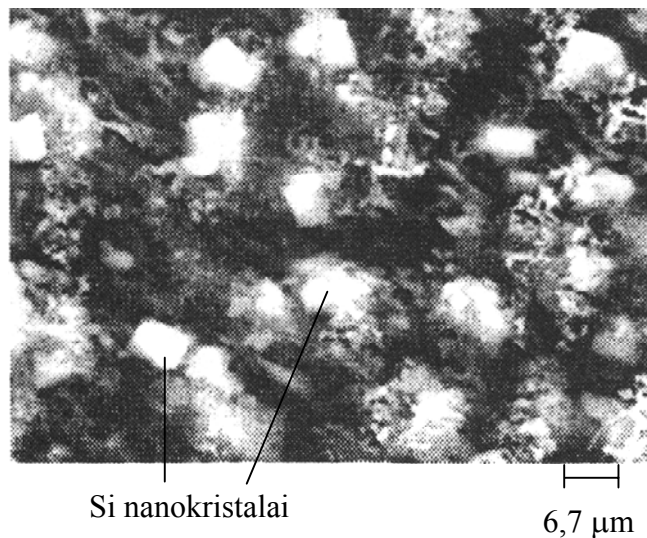
- elektrocheminio ėsdinimo metu puslaidininkyje turi būti suformuojamas reikiamo storio nuskurdintas sluoksnis;
- reakcijos produktai turi būti tirpūs elektrolite;
- elektrolitas turi veikti puslaidininkio paviršių tik tuomet, kai teka srovė.

Elektrocheminio ėsdinimo būdu, HCl vandeniniame tirpale, suformuoto porėtojo n-GaP sluoksnio morfologijos įtaką fotoluminescencijai tirta [44]. Susidariusių mikroninio dydžio porų paviršius buvo pasidengęs plonu sluoksniu, fotoluminescuojančiu regimojoje spektro dalyje. n-GaAs formavimas fluoro rūgšties vandeniniame tirpale aprašytas [45]. Šie elektrolitai pasirinkti todėl, kad tiek Ga oksidai, tiek As oksidai stipriuose rūgštiniuose tirpaluose yra tirpūs.

C.M. Finie ir kt. [46] tyrė n-GaAs sluoksnių, suformuotų elektrochemiškai ėsdinant, morfologiją ir sudėtį. Tyrimams buvo naudotas n – tipo GaAs (100) kristalografinės orientacijos plokštelės, elektrochemiškai ėsdinant skirtingos koncentracijos HCl elektrolituose. Tirdami elektrochemiškai ėsdintą paviršių optiniu mikroskopu autoriai stebėjo taškinės plokštelės paviršiaus korozijos fragmentus, kurių tankis ir taškų dydis priklausė nuo plokštelės legiravimo laipsnio ir elektrolito koncentracijos. GaAs porėto sluoksnio paviršiaus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu tyrimai parodė, kad HCl koncentracija turi nedidelę įtaką paviršiaus morfologijai. Didžiausią įtaką sluoksnio formavimuisi turi ištirpusio Ga ir As kiekis paviršiuje, kuris priklauso nuo technologinių parametrų – ėsdinimo laiko ir tekančios srovės tankio. Atlikus chemines sudėties tyrimus nustatyta, jog porėtame sluoksnyje As yra mažiau nei Ga. Didėjant legiravimo laipsniui, korozijos fragmentų tankis didėja, nes autorių

nuomone nuo priemaišų tankio tūryje priklauso taškinių defektų skaičius paviršiuje, o tai sąlygoja porų formavimosi pradžią. Didelių struktūrinių defektų vietose dėl greitesnio medžiagos tirpimo susidaro $\sim 1 - 100 \mu\text{m}$ dydžio arseno oksidų mikrokristalai. Susiformavusiu fragmentų cheminės sudėties analizė parodė, kad porų formavimasis susijęs su As pertekliumi, kadangi tostant nuo ėsdinimo metu nepaveiktų vietų Ga kiekis staiga sumažėja, o As ir O kiekiai stipriai išauga. Iš atliktų morfologinių, cheminės sudėties ir fotoluminescencijos tyrimų autoriai pateikia išvadą, kad ėsdinant n – GaAs HCl elektrolite, struktūrinių defektų vietose susiformuoja elektrocheminio ėsdinimo produktų fragmentai, sudaryti iš mažų As oksidų mikrokristalų, apsuptų dideliais As oksidų mikrokristalais. Šie dariniai ir spinduliuoja regimąją šviesą (1.11 pav.).

A.F. van Driel ir kt. [47] tyrė 0.5 M H_2SO_4 vandeniname tirpale, elektrocheminio ėsdinimo būdu, suformuotus porėtus n-GaP sluoksnius. Analogiškai ankstesniam darbui autoriai teigia, jog nanoporų formavimosi pradžia yra paviršiuje esantys struktūriniai defektai ir ėsdinimo metu, priklausomai nuo ėsdinimo parametrų, galima suformuoti iki 100 nm diametro poras.



1.11 pav. n – tipo GaAs, elektrocheminio ėsdinimo metu, susiformavę produktų fragmentai [46].

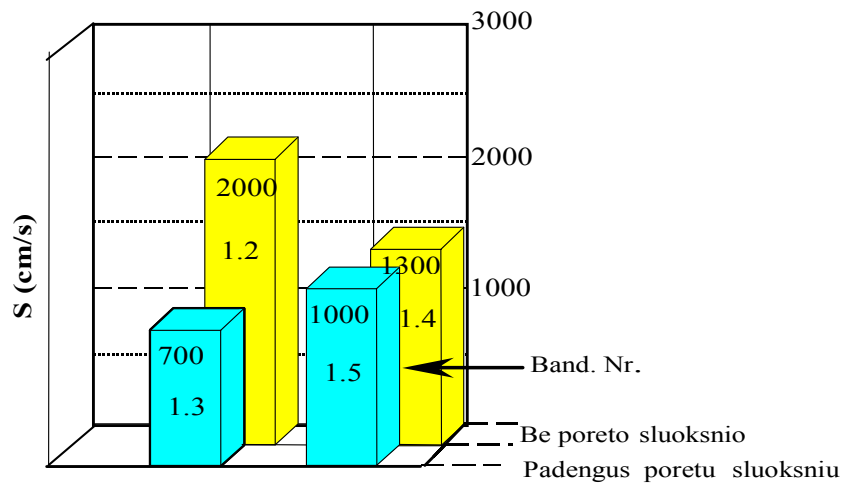
1. 2 Nanokristalinių porėtųjų sluoksnių panaudojimo galimybės

Matomos fotoluminescencijos atradimas elektrochemiškai ėsdintame silicyje sukėlė didelį susidomėjimą šia nauja medžiaga. Didžioji dalis darbų, tiriančių porėtąjį silicį yra skirta šviesą emituojančių prietaisų gamybai panaudojant šią medžiagą kaip pagrindą. Porėtų puslaidininkinių struktūrų kaip šviesos šaltinių taikymas yra pakankamai sudėtingas dėl porėto sluoksnio mechaninio trapumo. Tačiau elektrochemiškai suformuoti sluoksniai gali būti efektyviai naudojami optoelektroninių prietaisų pasyvacijai bei šių prietaisų efektyvumo padidinimui. Vienas plačiausių nanokristalinių Si porėtųjų darinių taikymų – saulės elementai. Pagrindinės porėtojo sluoksnio savybės, kurias galima panaudoti saulės elementų gamyboje yra:

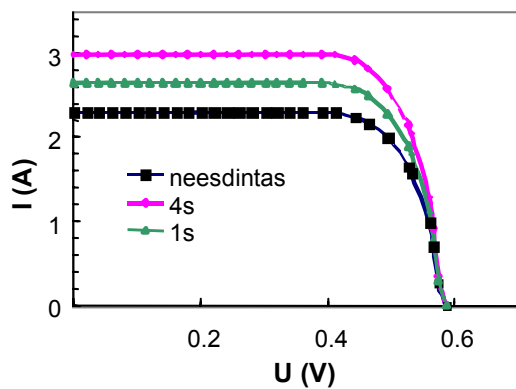
- heterobarjeras – porėtojo sluoksnio draustinių energijų juostos plotį galima keisti ir optimizuoti pilnesnei saulės šviesos spektro sugerčiai [48];
- “šviesos pagavimas” – netvarkingas porėto sluoksnio paviršius gali sumažinti atspindį nuo paviršiaus ir sukurti sąlygas “šviesos pagavimui” [49];
- paviršiaus pasyvacija – porėtasis sluoksnis pasyvuoja paviršių, tokiu būdu sumažindamas rekombinacijos greitį paviršiuje bei nuotekų sroves per p–n sandūrą [50].

Išsamūs tyrimai pateikti [51, 52] saulės elementams panaudojant nanokristalinį (100) p-Si. Tyrimų metu nustatyta, kad elektrochemiškai ėsdinant fluoro rūgšties vandeniniame tirpale, gaunamas porėtas silicio sluoksnis ženkliai pagerina šių optoelektroninių prietaisų charakteristikas. Nanoporėtas silicio sluoksnis veikia kaip pasyvuojanti ir mažinanti šviesos atspindį danga. Todėl, kai nanoporėto silicio sluoksnio lūžio rodiklis mažesnis negu monokristalinio Si lūžio rodiklis, jis gali būti naudojamas kaip interferencinis sluoksnis, mažinantis atspindį silicio - oro sankirtoje [53].

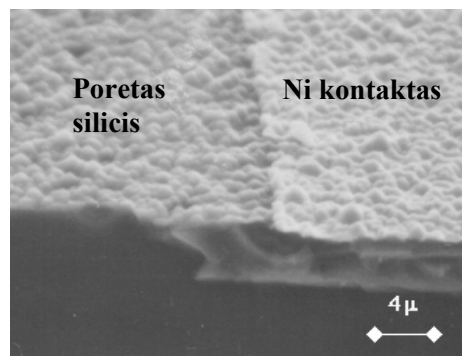
Paviršiaus rekombinacija yra vienas iš labiausiai nepageidaujamo reiškiniu, kuris sukelia nuotėkio sroves bei ženkliai sumažina saulės elementų efektyvumą. Paviršiaus pasyvacija yra vienas iš būdų sumažinti paviršinės rekombinacijos greitį (1.12 pav.). Atlikti tyrimai [54] parodė, kad paviršinės rekombinacijos greitis yra 2000-4000 cm/s neėsdintiems bandiniams ir 250-400 cm/s po elektrocheminio ėsdinimo. Rekombinacijos parametrai monokristalinio bei anodiškai ėsdintų Si sluoksnių išmatuoti mikrobangų absorbcijos metodu parodė, kad paviršiaus rekombinacijos greitis sumažinamas nuo 3000



1.12 pav. Paviršinės rekombinacijos greitis tekstūruotam (1.4) ir poliruotam paviršiui (1.2) prieš porėto sluoksnio padengimą ir po porėto sluoksnio padengimo.



a)



b)

1.13 pav. a) – saulės elemento voltamperinės charakteristikos, sluoksnių elektrocheminiam esdinimui HF tirpale naudojant skirtingus laikus; b) – saulės elemento paviršius padengtas poretu sluoksniu (SEM) [49].

cm/s iki 200 cm/s. Tokiu būdu saulės elementų efektyvumas padidinamas iki 12% [55]. Pateikiami rezultatai gerai atitinka rezultatus, pateikiamus [54] darbe.

Atlikti tyrimai [56] taip pat patvirtino porėtojo silicio sluoksnio, panaudojamo saulės elementams, įtaką paviršinei rekombinacijai. Porėtas, stipriai legiruotas n^+ -Si šiuo atveju buvo naudojamas kaip emiteris. Nustatyta, jog p^+ - p - n^+ struktūros paviršinės rekombinacijos greitis, anodiškai suformavus porėtąjį silicio sluoksnį, sumažėja nuo $3.2 \cdot 10^5$ cm/s iki $1.3 \cdot 10^5$ cm/s. Dėl šios priežasties trumpo jungimo srovė padidėja ~30%, kuri ir lemia saulės elemento efektyvumo padidėjimą (1.13 pav.) [49].

Tačiau pastaruoju metu tobulinami ne tik tradiciniai, bet ir kuriami naujos rūšies puslaidininkiniai prietaisai. Atrasti nauji kvantiniai reiškiniai mažų matmenų dariniuose sudarė galimybes juos taikyti diodų [57], optinių šviesolaidžių technologijoje [58], lazerių naudingo veikimo koeficientui padidinti ir kt.

Atrasti nauji puslaidininkių ir polimerų nanokristaliniai deriniai sudarė galimybes kurti naujo tipo fotovoltinius prietaisus. Pastaruoju metu šie deriniai taikomi gaminant tranzistorius [59].

II. Porėtųjų GaAs sluoksnių formavimas ant n ir p – GaAs padėklų ir šių sluoksnių tyrimo metodai

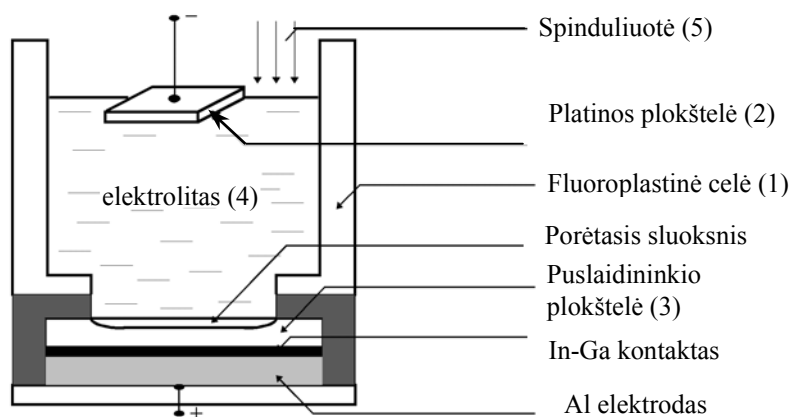
2.1 Bandinių paruošimas

Porėtojo sluoksnio suformavimui buvo naudojamos (100) kristalografines orientacijos, poliruotos GaAs plokštelės, legiruotos Cr ($n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) bei Zn ($p \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Prieš ėsdinimą plokštelės buvo valomos, jas virinant po 10 minučių dimetilformamide ir acetone, po to plaunamos etilo spirite. Po nuvalymo plokštelės 2 minutes chemiškai ėsdintos $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:400:1), pašalinant nuo paviršiaus įvairių metalų jonus, po to 30 s valomos $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) tirpale, siekiant pašalinti nuo plokštelių paviršiaus nuosavą oksidą. Paskutiniame etape, plokštelės buvo plaunamos tekančiu distiliuotu vandeniu, džiovinamos karšto oro srautu ir dedamos į fluoroplastinę celę.

2.2 Eksperimentinė elektrocheminio ėsdinimo įranga

Elektrocheminio ėsdinimo įrangos schema pateikta 2.1 pav. Naudojama fluoroplastinė celė (1). Katodas - platinos plokštelė (2), anodas (3) GaAs padėklas, kurio elektrinis kontaktas sudaromas In/Ga eutektiniu lydiniu. Celė užpildoma elektrolitu (4), dedama į laikiklį, šaldomą pratekančiu vandeniu stabilios temperatūros palaikymui, bei keičiamas bandinio apšvietimas.



2.1 pav. Elektrocheminiam ėsdinimui naudojama ėsdinimo celė

Srovė grandinėje matuojama ampermetru B5-48, o išorinė įtampa ant bandinio prijungiama iš įtampos šaltinio TEC15.

Ėsdinimui naudojami įvairių koncentracijų elektrolitai: fluoro rūgštis (HF) – HF:C₂H₅OH:H₂O (1:1:1), (6:1:1), (15:1:1), bei azoto rūgštis (HNO₃) – HF:HNO₃:H₂O (40:1:59). Ėsdinimo metu padėklo paviršius buvo apšviečiamas standartine 100 W lempa. Naudojant didelės HF rūgštis koncentraciją bei papildomai bandinius apšviečiant ėsdinimo metu ant didelės varžos GaAs padėklų galima suformuoti porėtąsias struktūras. Srovės tankis ėsdinimo metu 10 – 100 mA/cm², ėsdinimo trukmė – 0.5 – 60 min., kambario temperatūroje. Pasibaigus ėsdinimo laikui, išjungiamo srovė, išpilamas elektrolitas ir bandinys plaunamas tekančio distiliuoto vandens srove ~ 5 minutes. Galutinis elektrocheminio ėsdinimo formavimo etapas – bandinys išimamas iš celės, plaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas sauso oro srove arba lėtai kambario temperatūroje.

2.3 Porėtųjų GaAs sluoksnių auginimo metodika

Anodinio ėsdinimo schema pateikta 2.2 paveiksle. Kai puslaidininkio plokštelė patalpinama į elektrolitą, riboje puslaidininkis – elektrolitas susidaro dvigubas sluoksnis, sudarytas iš adsorbuotų puslaidininkio paviršiuje jonų. Iš elektrolito adsorbuoti jonai ar molekulės migruodami kristalo paviršiuje sudaro kompleksus, kurie disocijuoja į reakcijos produktus, o pastarieji savo ruožtu būdami tirpūs ar netirpūs elektrolite, lemia besiformuojančio dvigubo tarpfazinio sluoksnio storį. Kitaip tariant, sistemoje puslaidininkis – elektrolitas vyksta heterogeninės cheminės reakcijos, kurių metu vyksta krūvio pernešimas tarp elektrodo ir elektrolito. Tokių reakcijų kinetika priklauso ne tik nuo elektrodo savybių ir elektrolito cheminės sudėties bei koncentracijos, bet ir nuo elektrinių sąlygų elektrodas – elektrolitas riboje. Todėl tikslinga konkrečiai sistemai matuoti voltamperinę charakteristiką (VACH).

Mūsų atveju elektrodais buvo p – tipo (10¹⁸ cm⁻³) (100) GaAs padėklai. Elektrolitai – skiesta vandeniu ir etilo spiritu fluoro rūgštis. Kadangi puslaidininkis – elektrolitas ribos VACH aprašoma Šotki diodo modeliu [38], tai prijungus prie anodo teigiamą įtampą, stebima tiesioginės krypties VACH. 2.3 pav. pateiktos išmatuotos GaAs – HF elektrolitas VACH tiesiogine kryptimi užtamsinus ėsdinimo celę, apšvietus volframo kaitinimo lempa ir halogenine lempa. Atstumas nuo lempos iki ėsdinamo paviršiaus – 30 cm.

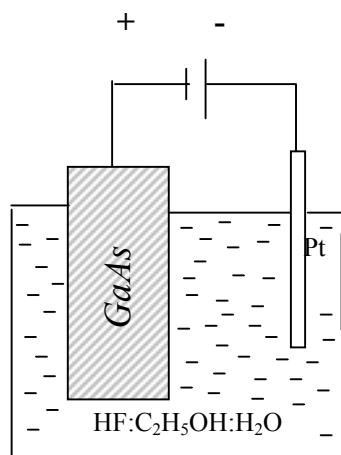
Palyginimui parodyta VACH sistemos p – GaAs – druskos rūgšties elektrolite [45]. Žinoma, kad elektrocheminėje celėje potencialo pokytis (ΔU_s) ant puslaidininkinio elektrodo priklauso nuo skylių koncentracijos puslaidininkio paviršiuje [60]:

$$\Delta U_s = (kT/e) \ln p_1/p_0 \quad (2.1)$$

čia: k – Bolcmano konstanta, T – temperatūra (K), e – elektrono krūvis, p_1 – momentinė skylių koncentracija puslaidininkio paviršiuje, p_0 – pusiausvyrinė skylių koncentracija puslaidininkyje. Tokia priklausomybė stebima sistemoje p – GaAs – druskos rūgšties elektrolite (pav. 2.3 4 kreivė). Akivaizdu, kad stiprių rūgščių elektrolituose, didėjant elektrodo potencialui, srovės tankis (j_a), priklausantis nuo elektrodo paviršiuje esančios skylių koncentracijos, sparčiai didėja. Kadangi anodas yra stipriai legiruotas (10^{18} cm^{-3}) p – tipo GaAs ir skylių koncentracija jame didelė, tai situacija panaši į metalo elektrodą su mažu potenciniu barjeru tarpfazinėje riboje, kuris išnyksta prijungus įtampą, ir tirpiais sieros ir druskos rūgšties elektrolituose heterogeninių reakcijų produktais. Todėl, kai nėra kritinio lokalaus tirpimo potencialo arba, kitaip tariant, nėra srovės ribojimo tarpfazinėje riboje, p – GaAs paviršiuje porėtasis sluoksnis nesusiformuoja, o p – GaAs plokštelės paviršius poliruojasi [45].

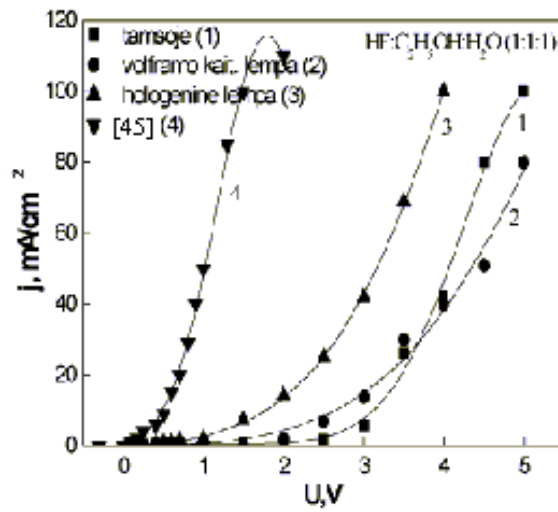
Kitaip yra fluoro rūgšties elektrolito atveju. Esant toms pačioms skylių koncentracijoms ir nuskurdintos krūvininkais srities puslaidininkyje storiui (d) [33]:

$$d = (2\varepsilon_0\varepsilon U_s/eN_A)^{1/2} \quad (2.2)$$

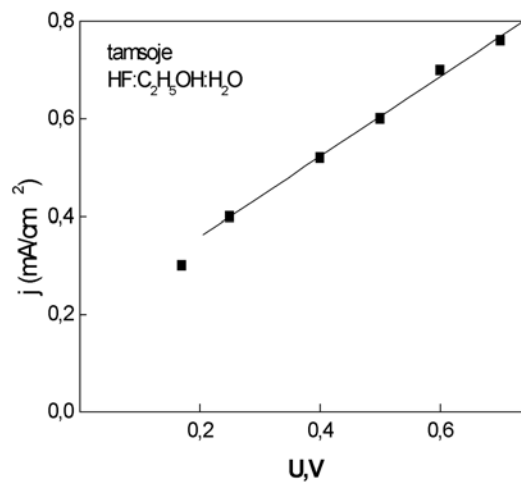


2.2 pav. Ėsdinimo celės schema

(čia ε_0 – dielektrinė vakuumo konstanta, ε – santykinė GaAs dielektrinė konstanta, N_A – akceptorijų koncentracija GaAs) $\sim 0,05\mu\text{m}$, srovės tankis grandinėje pradeda didėti prie didelių anodo potencialų – $\sim 3 \text{ V}$ užtamsintoje celėje ir $\sim 2 \text{ V}$ apšvietus celę 100 W volframo kaitinimo lempa (pav. 2.3 a 1, 2 kreivės). Pusiausvyrinėje būsenoje ($j = 0 \text{ mA/cm}^2$) tarpfazinės ribos potencialas užtamsintos celės atveju lygus – 0,3 V. Todėl tokį ženklų srovės



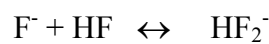
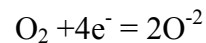
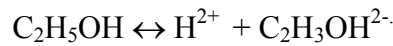
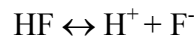
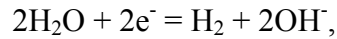
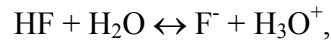
2.3 pav. Išmatuotos GaAs – HF elektrolitas VACH tiesiogine kryptimi užtamsinus ėsdinimo celę, apšvietus volframo kaitinimo lempa ir halogenine lempa. Atstumas nuo lempos iki ėsdinamo paviršiaus – 30 cm. Ėsdinimas vyko HF:C₂H₅OH:H₂O (1:1:1) elektrolite.



2.4 pav. Išmatuota GaAs – HF elektrolitas VACH tiesiogine kryptimi užtamsinus ėsdinimo celę, naudotas elektrolitas – HF:C₂H₅OH:H₂O (1:1:1).

ribojimą greičiausiai sąlygoja pasyvus sluoksnis, susidarantis GaAs paviršiuje. Aptarsime pasyvaus sluoksnio susidarymo galimybes.

Fluoro rūgšties elektrolite oksidacija – redukcija aprašoma lygtimis:



Visi šie jonai dalyvauja GaAs paviršiuje vykstančiose cheminėse reakcijose ir adsorbcijos – desorbcijos procesuose. Heterogeninės reakcijos elektrolito ir puslaidininkio riboje, tirpimas, hidrolizė, kompleksų susidarymas ir jų disociacija, dimerizacija, oksidacinių būsenų susidarymas, situaciją daro itin sudėtingą. Todėl apsiribosime kokybine adsorbuotų deguonies ir fluoro jonų poveikio analize GaAs paviršiui ir anodinės srovės ribojimo galimų priežasčių aiškinimusi.

Iš elektrochemijos žinoma, kad ryšiai esantys tarp adsorbato ir kovalentinio junginio aprašomi naujos fazės susidarymu. Tikėtina, kad dar neprijungus išorinės įtampos, t.y. pusiausvyrinėse GaAs – elektrolitas sąlygose, iš elektrolito adsorbuoto deguonies ir paviršinio As atomo lokalus kovalentinis ryšys yra naujos paviršinės grupės susidarymas arba arseno oksido užuomazgų formavimasis dėl As oksidacijos. Silpnai tirpstantys fluoro rūgštyje arseno oksido klasteriai GaAs paviršiuje mažina krūvininkų pernašą tarpfazinėje riboje, o tuo pačiu ir anodinę srovę. Be to, tarp oksido ir GaAs susidaro anodinę srovę ribojantis elektrinis laukas net ir prijungus išorinę teigiamą įtampą [61]:

$$j_a \sim e^{-b\Phi} \quad (2.3)$$

kur b – konstanta, Φ – elektrinis laukas, egzistuojantis tarp arseno oksido ir GaAs paviršių.

Taip pat yra žinoma, kad adsorbatų savybė, sudarant ryšius su kietu kūnu pritraukti elektronus, t. y. poliarizuotis, yra labai svarbi formuojantis adsorbatų kompleksams puslaidininkio paviršiuje. Mūsų atveju tokiomis savybėmis pasižymi fluoro jonai. Adsorbavęsi GaAs paviršiuje, fluoro jonai gali poliarizuoti GaAs molekulę, sudarydami F –

GaAs kompleksą, apsuptą dimerizuotų vandens molekulių. Tokie adsorbatų kompleksai taip pat trukdys krūvio pernešimui bei įneš papildomą elektrinį lauką tarpfazinėje riboje ir mažins anodinę srovę.

Tai leidžia manyti, kad fluoro rūgšties elektrolite GaAs paviršiuje iš arseno oksidų bei fluoro – galio arsenido su dimerizuotomis vandens molekulėmis kompleksų susidaro pasyvus sluoksnis, kuris pakankamai apriboja anodinę srovę ir užtikrina kritinį potencialą – būtiną sąlygą porėtojo sluoksnio augimui ant p – GaAs padėklų.

2.4 Tyrimų metodika

Struktūros (SEM), (AFM) ir fizikinių savybių (FL) matavimai

2.4.1 SEM paviršinės morfologijos tyrimai

Sluoksnių paviršiaus mikromorfologijai išaiškinti paprastai naudojamas skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodas. Jis pagrįstas siauro elektronų pluoštelio sąveika su tiriamu paviršiumi. Elektronų pluoštelis, kurį charakterizuoja trys parametrai (pluoštelio srautas ($10^{-12} - 10^{-6}$ A), pluoštelio diametras (5 nm – 1 μ m) ir pluoštelio skleisties kampas ($10^{-4} - 10^{-2}$), nukreipiamas į darbo kameroje esančio bandinio paviršių. Pluoštelio sąveikos su paviršiumi srityje vyksta tamprus ir netamprus elektronų išbarstymas ir mikroskopo skaitikliai fiksuoja tamprus išbarstymo signalą, antrinių ir absorbuotų elektronų signalą, charakteringojo ir nenutrūkstamo rentgeno spinduliavimą, katodoluminescencijos signalą. Matuojant šiuos signalus atitinkamais detektoriais, elektronų spindulio kritimo vietoje galima aprašyti kai kurias tiriamo bandinio savybes: lokalinę topografiją, sudėtį, ir kt. Viso bandinio ploto topografiniams tyrimams elektronų pluoštelis dėl skenavimo sistemos juda išilgai eilutės arba skenuoja bandinį dvimačiu rastru. Naudojant tą patį skleidimo signalą vaizduoklyje, ekrane stebimas bandinio vaizdas. Matomo vaizdo ekrane elemento dydis (D) priklauso nuo pasirinkto didinimo ir nustatomas:

$$D (\mu\text{m}) = 100 \mu\text{m}/\text{didinimo},$$

pavyzdžiui, esant 10 000 didinimui, matomas elemento dydis yra 0,01 μ m.

Porėtųjų bandinių SEM tyrimai atlikti Vilniuje, Puslaidininkių fizikos instituto, Puslaidininkių analizės laboratorijoje (PAL), skenuojančiu elektroniniu mikroskopu BS 300.

2.4.2 AFM paviršinės morfologijos tyrimai

Smulkioji darinių paviršiaus morfologija stebėta atominių jėgų mikroskopu. GaAs porėtųjų sluoksnių paviršius buvo tiriamas atominių jėgų mikroskopu (AFM). Mikroskopas buvo naudojamas sąlyčio metodu, skenuojant bandinių plotą nuo $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ iki $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ bei naudojant 300×300 elementų skiriamąją gebą.

Porėtųjų GaAs smulkioji darinių paviršiaus morfologija tirta atominių jėgų mikroskopu VEECO Chemijos institute, Vilniuje.

2.4.3 Fotoluminescencijos matavimo metodika

Fotoluminescencijos matavimų stendas yra originalus tokio pobūdžio įrenginys, sukurtas Puslaidininkių fizikos instituto, Puslaidininkių optikos laboratorijoje. Stendas parengtas puslaidininkių liuminescencijos, stimuliuotos plačiajuoste arba siaurajuoste spinduliuote, matavimams. Liuminescencijos spektrų matavimai atliekami sužadinant bandinį nuolatinio veikimo argono dujinio lazerio ILA 120 spinduliuote ($\lambda = 488 \text{ nm}$), krentančia į bandinį 45° kampu. Lazerio šviesa mechaniškai moduluojama 130 Hz dažniu. FL spektras analizuojamas MDP12 monochromatoriumi, spinduliuotė registruojama fotodaugintuvu FEU-157 su GaAs katodu. Elektrinis signalas matuojamas, panaudojant selektyvaus stiprinimo ir sinchroninio detektavimo techniką. Eksperimentas valdomas ir matavimų duomenys registruojami bei apdorojami, naudojant IBM PC kompiuterį ir CAMAC sistemos modulius. GaAs porėtųjų sluoksnių FL spektrai buvo matuojami kambario temperatūroje.

III. Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologijos tyrimai

3.1 GaAs porėtųjų sluoksnių morfologijos priklausomybė nuo technologinių sąlygų

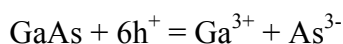
Šiame darbe siekėme elektrocheminio ęsdinimo būdu suformuoti ištisinius, didelio ploto, vienodo storio GaAs porėtuosius sluoksnius ant n ir p – GaAs padėklų. Siekdami šių tikslų, ieškojome palankiausių porėtojo sluoksnio formavimo sąlygų. Keitėme šiuos technologinius faktorius: elektrolito sudėtį, srovės tankį ęsdinimo metu, ęsdinimo laiką. Mus domino visų šių sąlygų įtaka porėtojo sluoksnio paviršiui, jo storiui, fotoluminescencijai.

Šiame skyriuje aprašyta įvairių technologinių faktorių įtaka porėtojo sluoksnio paviršiui bei storiui. Priklausomai nuo elektrocheminio ęsdinimo sąlygų ir padėklo legiravimo laipsnio, paviršiuje susidaro matinė plėvelė, kurios spalva nuo juodos keičiasi į rusvą iki gelsvai žalsvos, plėvelės yra ištisinės arba sutrūkinėjusios, sutrūkinėjusios chaotiškai arba orientuotomis juostelėmis.

3.2 Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologijos SEM ir AFM tyrimai

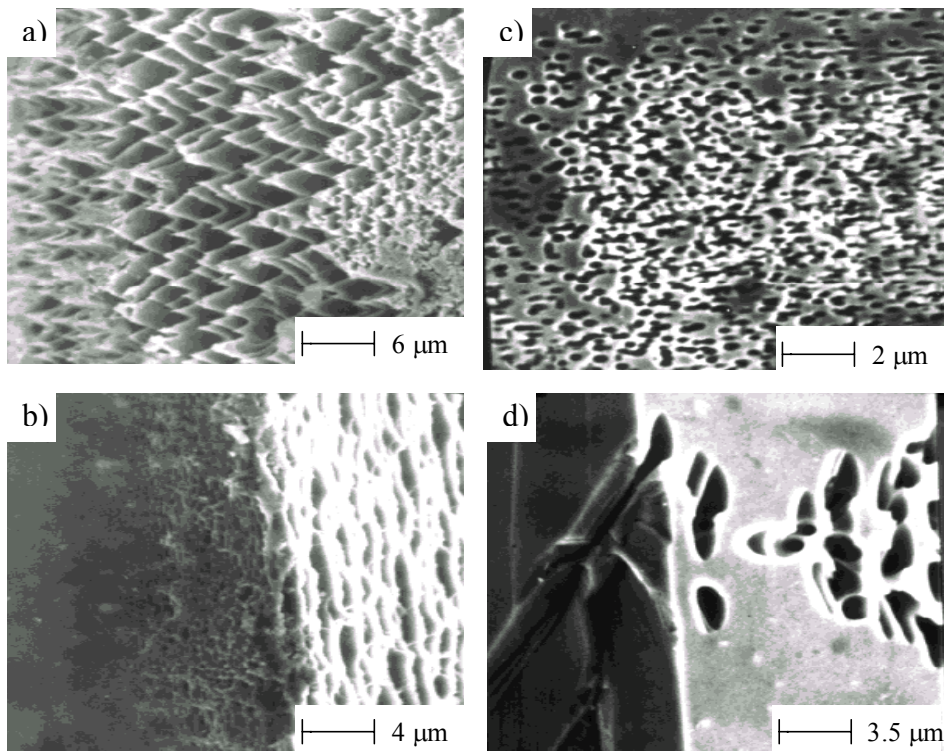
3.2.1 Porėtųjų GaAs:Zn sluoksnių morfologija

Porėtųjų p-GaAs darinių paviršiaus morfologija bei skeltos briaunos akytumas parodytas 3.1 pav. Iš nuotraukų matosi, kad ęsdinto GaAs paviršius yra nevienalytis. Jame galima išskirti du pagrindinius sluoksnius: viršutinis kelių mikrometrų storio sluoksnis, pasižymintis fotoluminescencija, sudarytas iš reakcijos produktų bei GaAs kristalitų, apatinis iki keliasdešimt mikrometrų storio, monokristalinis GaAs sluoksnis, kuriame susidariusios mikroninio dydžio poros. Viršutinio sluoksnio susidarymą, galima sieti su elektrocheminio ęsdinimo metu anodo (GaAs) paviršiuje vykstančia oksidacijos reakcija [45]:



Riboje elektrolitas - galio arsenidas susidaro galimybės galio ir arseno jonams prisijungti elektrolite esančius priešingo ženklo jonus, jungtis tarpusavyje, jungtis su ištirpusiais deguonies bei disocijuotais vandens ir spirito radikalais. Susidarę įvairūs oksidai gali ištirpti arba formuoti pasyvų sluoksnį, priklausomai nuo elektrolito sudėties [45]. Tam, kad tokia oksidiniame sluoksnyje susiformuotų GaAs kristaliukai turi būti išlaikyta pagrindinė

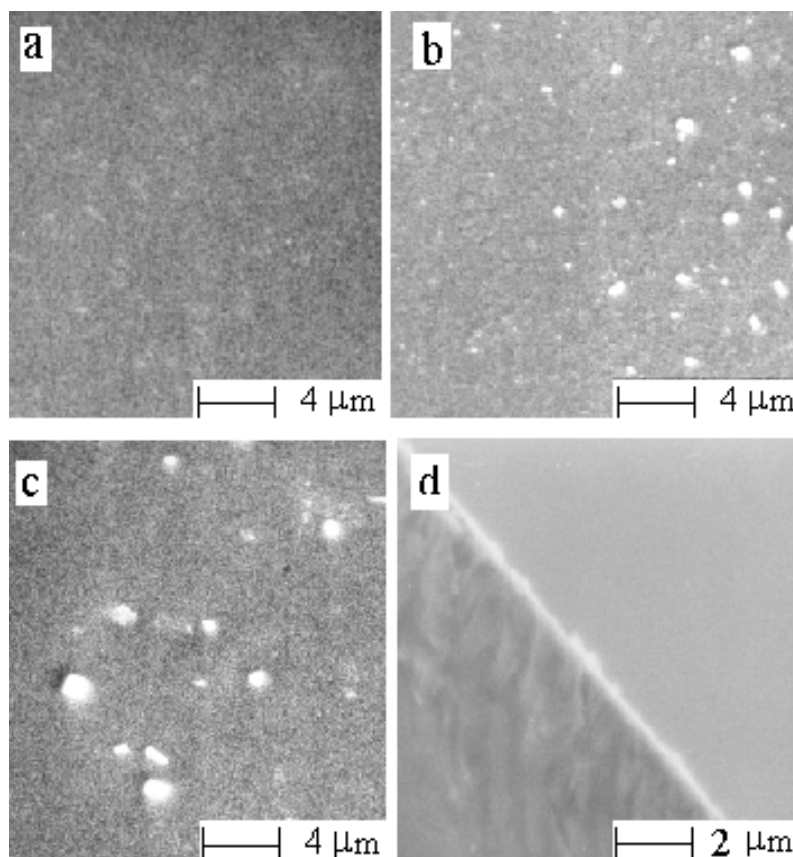
stechiometriškumo sąlyga, t.y. Ga ir As santykis turi būti artimas vienetui. Iš atliktų tyrimų nustatyta, kad ėsdinimo paveiktose vietose formuojasi As_2O_3 sluoksnis ant kurio susidaro GaAs (2-5 μm) kristalitų grupės, o po juo - formuojasi porėtasis sluoksnis, kuriame 40-50 nm atstumu stebimos netaisyklingo ritinio formos poros, orientuotos $\langle 111 \rangle$ kryptimi. Jų gylis priklauso nuo ėsdinimo ekspozicijos ir siekia 20 μm . Didžiausios ekspozicijos ($j=30$ mA/cm², $t=60$ min.) sąlygomis suformuotų porų skersmenys sudaro 160-300 nm, jų paviršinis tankis – $2,4 \cdot 10^8$ cm⁻².



3.1 pav. Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologija, suformuotų naudojant HF:HNO₃:H₂O elektrolitą. (a ir b – ėsdinimo ekspozicija: $j=50$ mA/cm², $t=15$ min.; c ir d – $j=30$ mA/cm², $t=15$ min.; a, c - paviršiaus vaizdas; b, d - skeltos briaunos kraštas).

3.2.2 Srovės tankio įtaka porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijai

Elektrochemiškai ėsdinant Cr legiuotus GaAs padėklus ($p \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), reikėjo ypatingai stiprios koncentracijos elektrolito HF:C₂H₅OH:H₂O (15:1:1). Elektrocheminio ėsdinimo metu keičiant srovės tankį suformuotos skirtingos morfologijos porėtosios struktūros (3.2 pav.). Esant mažiems srovės tankiams (10 mA/cm^2) susiformavusi struktūra yra vienoda ir tolygi visame plote, didėjant srovės tankiui ($50 - 70 \text{ mA/cm}^2$) paviršiuje iš reakcijos produktų išsikristalizuoja skirtingo dydžio kristalitai, kurie chaotiškai pasiskirstę paviršiuje (pav. 3.2 b, c). Kaip galime matyti iš skeltos briaunos krašto (pav. 3.2 d), paviršiuje susiformavęs ištisinis dielektrinis sluoksnis yra gana plonas ($\sim 0,4 \mu\text{m}$), tačiau tolygus ir ištisinis. Žemiau šio plono dielektrinio sluoksnio išmatuotas susiformavęs porėtasis sluoksnis siekia 7-8 μm .



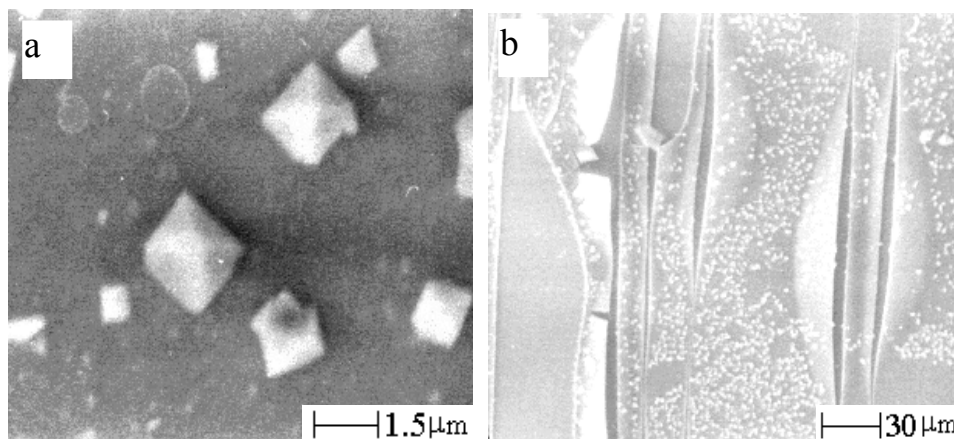
3.2 pav. p – GaAs:Cr ($p \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) PS suformuoti naudojant ėsdinimo elektrolitą: HF:C₂H₅OH:H₂O (15:1:1), a) $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$; b) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$; c) $j = 70 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$; d) bandinio b skeltos briaunos kraštas.

3.2.3 Elektrocheminio ėsdinimo laiko įtaka porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijai

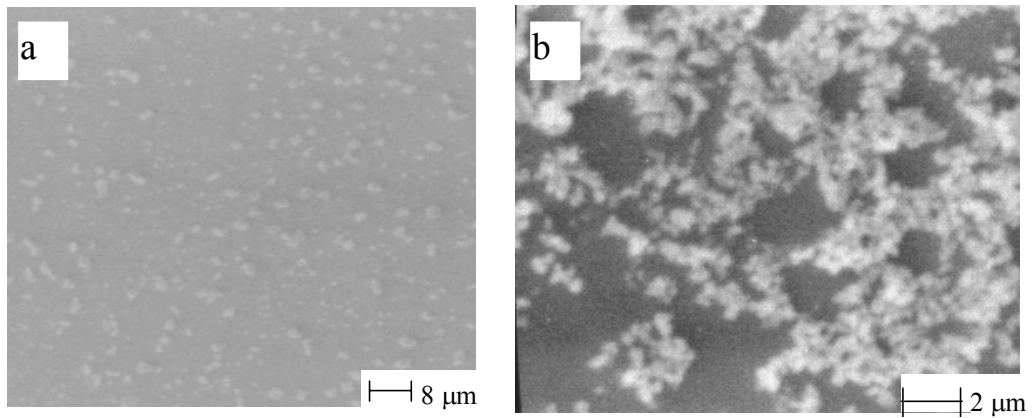
Elektrochemiškai ėsdinant GaAs:Cr padėklus trumpą laiką (3 min.) ėsdinimo paviršiuje susidaro 0,5–5,0 μm dydžio As_2O_3 mikrokristalai. Piramidžių formos mikrokristalai išsidėstę 100–200 μm atstumu ir yra orientuoti [110] kryptimi (pav. 3.3a, 3.4a). Panašus As-O mikrokristalitų formavimasis stebėtas elektrochemiškai ėsdinant stipriai legiruotus n-GaAs:Si ($n \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) padėklus [62]. Esant ilgesniam ėsdinimo laikui (3-5 min.) As_2O_3 mikrokristalai didėja ir esantis Ga atomų perteklius elektrolite sudaro palankias sąlygas formuoti Ga oksidams. Dėl šios priežasties pradeda formuotis viršutinis sluoksnis, sudarytas iš As bei Ga oksidų. Tačiau teigiamų krūvių trūkumas didelės varžos n-GaAs:Cr padėkluose lemia ypatingai aktyvių fluoro jonų veiklą, dėl kurios susidaro F^+ ir GaAs molekulių agregatai [63]. GaAs:Cr padėklus paėsdinus ilgiau (10 min.), padėklo paviršiuje susiformavę As_2O_3 mikrokristalai, sudaro polikristalinį sluoksnį (pav.3.4b).

Elektrochemiškai ėsdinant GaAs:Cr padėklus ilgą laiką (~30 min.) dielektrinis sluoksnis, esantis viršuje suskilinėja ir stebimi 50-100 μm ilgio plyšiai išilgai {110} krypties (pav.3.3b). Šie dielektriniame sluoksnyje atsirandantys, {110} kryptimi orientuoti, plyšiai rodo, kad GaAs:Cr struktūroje sukeliama dideli vidiniai įtempimai.

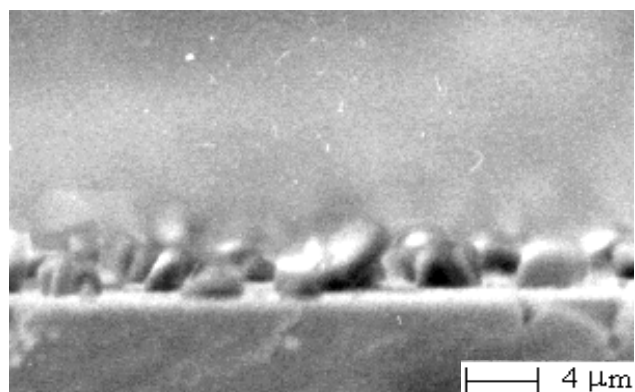
Iš skeltos briaunos krašto (pav. 3.5) įvertinta, kad ėsdinant elektrochemiškai ilgesnį laiką GaAs:Cr padėklus, susiformavusio porėto sluoksnio storis yra ~1 μm , iki jis suplėšomas vidinių įtempimų (pav. 3.3b). Išmatuotų As_2O_3 mikrokristalitų dydis siekia ~ 10 μm .



3.3 pav. n – GaAs:Cr SEM mikrografija. Naudotas elektrolitas: $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (15:1:1), a) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 3 \text{ min}$; b) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$;

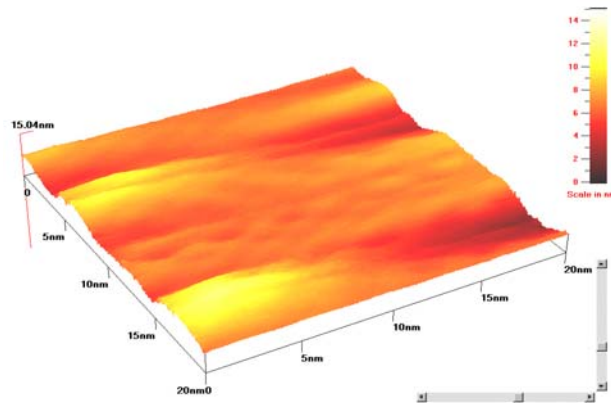


3.4 pav. n – GaAs:Cr SEM mikrografija. Naudotas elektrolitas: HF:C₂H₅OH:H₂O (15:1:1), a) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 3 \text{ min}$; b) $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$;

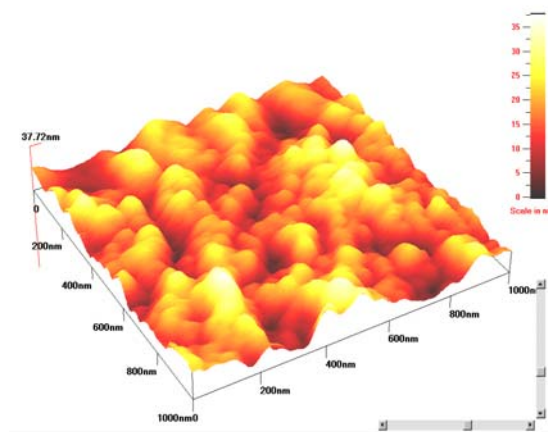


3.5 pav. n – GaAs:Cr skeltos briaunos kraštas. Bandinio išdinimo sąlygos: $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ min}$;

3.2.4 Porėtųjų GaAs:Zn sluoksnių morfologijos tyrimas AFM



a)



b)

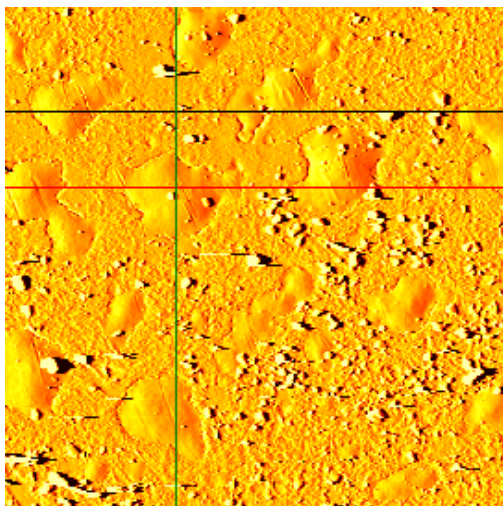
3. 6 pav. Porėtojo p - GaAs paviršius, suformuotas naudojant HF:C₂H₅OH:H₂O elektrolitą: a) nanoporėtas paviršius ($j=50 \text{ mA/cm}^2$, $t=60 \text{ min.}$); b) mikroporėtas paviršius ($j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=30 \text{ min.}$). Skenuota sritis $0.2 \times 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ (a) ir $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}$ (b).

AFM atlikti tyrimai patvirtina, kad sluoksniams būdinga smulki struktūra, o susidaręs nanoporėtas sluoksnis yra ištisinis. Išaugusiame sluoksnyje stebimos 2-10 nm poros (3.6a pav.). Tačiau sutrumpinus ėsdinimo srovę bei laiką ($j \times t$), padėklo paviršiuje stebima susiformavusi mikroporėto paviršiaus struktūra (3.6b pav.).

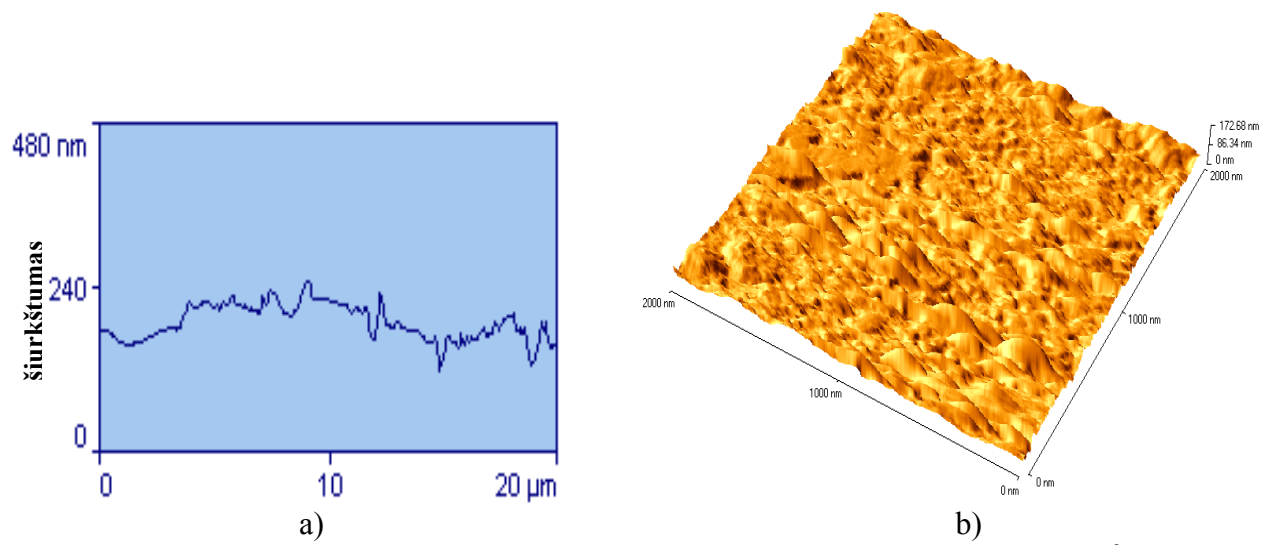
3.2.5 Porėtųjų GaAs:Cr sluoksnių morfologijos tyrimas AFM

Elektrochemiškai ėsdinant GaAs:Cr padėklus ilgą laiką (~30 min.) formuojasi didelės (~100-200 μm), be defektų sritys (3.7 pav.). Šios struktūrinės savybės lemia bandinio nehomogeniškumą ir sukelia sunkumus didelės varžos n - GaAs:Cr padėklų optinių savybių charakterizavimui.

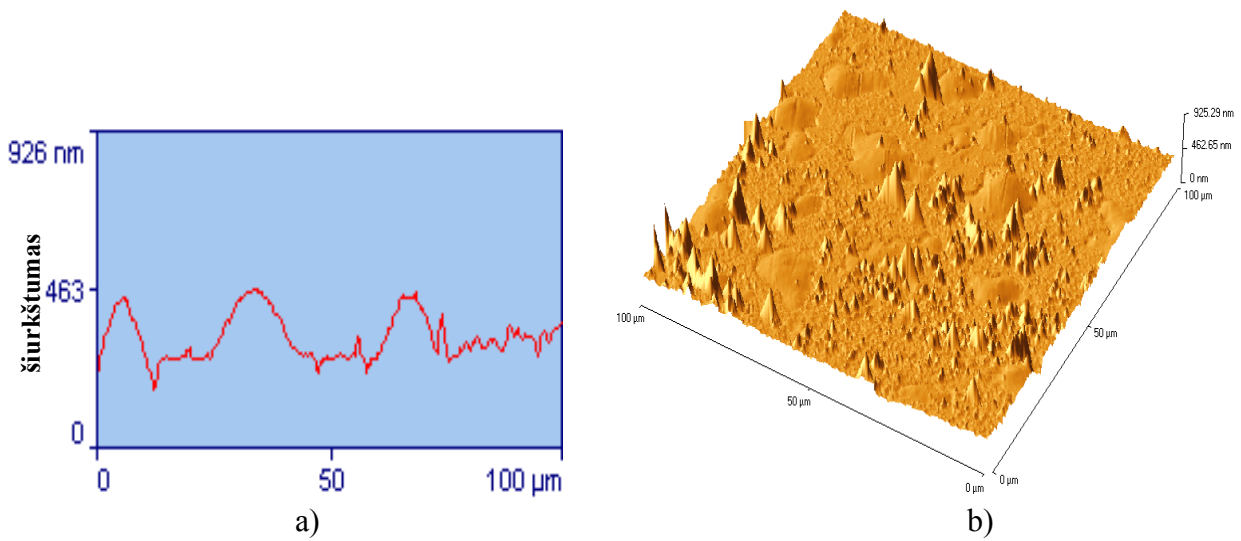
Oksidinio sluoksniu paviršius pateiktas 3.8b pav. Bandinį ėsdinant 30 s 30 mA/cm^2 paviršiuje susidaro ~200 nm dalelės, o paviršiaus nelygumai siekia ~ 240 nm (3.8a pav.). Kadangi As atomų formavimosi greitis yra didesnis nei Ga [45], dielektriniame sluoksnyje susiformavusių As oksidų mikrokristalitai yra 300-500 nm skersmens ir 350 nm aukščio. Elektrochemiškai ėsdinant ilgesnį laiką paviršiaus šiurkštumas didėja bei paviršiuje susiformuoja skirtingo dydžio bei aukščio kristalitai (pav. 3.9).



3.7 pav. n – GaAs:Cr AFM nuotrauka. Ėsdinimo sąlygos: $t = 30$ min., $j = 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, skenuotas plotas- $100 \times 100 \mu\text{m}$.



3.8 pav. n – GaAs:Cr AFM nuotrauka. Ėsdinimo sąlygos: $t = 30 \text{ s}$, $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, skenuotas plotas - $2 \times 2 \text{ μm}$. a) bandinio paviršiaus šurkštumas, b) bandinio paviršius.



3.9 pav. n – GaAs:Cr AFM nuotrauka. Ėsdinimo sąlygos: $t = 30 \text{ min}$, $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, skenuotas plotas - $2 \times 2 \text{ μm}$. a) bandinio paviršiaus šurkštumas, b) bandinio paviršius.

Pastebėjimai, tiriant skirtingo tipo ir legiravimo padėklų ėsdinimą, pirmiausia, patvirtina Shmuki ir kt. [45] teiginį, kad medžiagos elektrocheminiam ėsdinimui būtinas tam tikras skylių tankis ėsdinamo puslaidininkio paviršiuje ir, antra, kad sluoksnio susiformavimui ėsdinimo metu lemiamą reikšmę turi elektrolite esančių fluoro jonų kiekis. Esant mažesnei skylių koncentracijai padėklo paviršiuje yra mažesnis ėsdinimo greitis, o tuo pačiu iš reakcijos produktų susiformavęs sluoksnis plonesnis su būdingu smulkiu paviršiumi, kuri lemia mažesnis oksidacijos laipsnis ir nuskurdintas skylėmis priepaviršinis sluoksnis puslaidininkyje.

IV. Porėtųjų GaAs sluoksnių fotoluminescencijos tyrimai

Gautų porėtųjų GaAs struktūrų fotoluminescencijos spektrai tirti sužadinant nuolatinio veikimo argoninio lazerio spinduliavimu.

Kambario temperatūroje monokristalinio GaAs juostos plotis yra 1,42 eV (871 nm), tuo tarpu tirtų bandinių intensyvi fotoluminescencijos smailė pasislinkusi į trumpesnių bangų sritį – 847 nm (4.1a pav.) ir 802-870 nm (4.1b pav.), kai ėsdinimo srovė didinama nuo 15 iki 50 mA/cm². Savosios sugerties smailė 4.1a ir b fotoluminescencijos spektre rodo, kad elektrocheminio ėsdinimo metu, esant tam tikroms technologinėms sąlygoms, susidaro mikrometrinių matmenų GaAs kristalaitai.

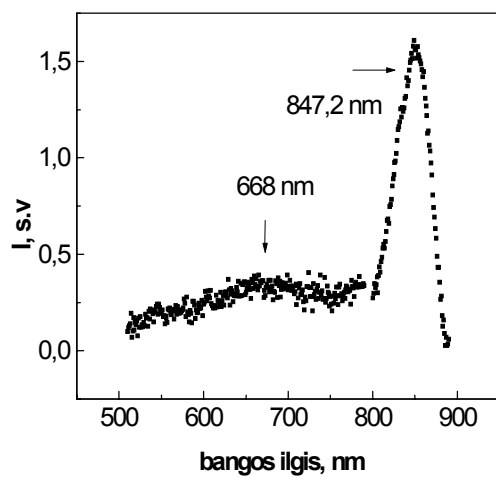
Plika akimi matomas gelsvai žalsvas spinduliavimas spektre apibūdinamas maksimumais ties ~668 nm (4.1a pav.), ~590-690 nm (4.1b pav.) ir ~778 nm (4.2 pav.). Akivaizdu, kad fotoluminescencijos spektro smailės padėtis ir intensyvumas priklauso nuo porėtųjų darinių morfologijos: 4.1a pav., pateikiami bandinių spektrai, kuriems būdinga stambiausia struktūra, fotoluminescencijos intensyvumas mažiausias. Manoma, kad tokiam porėtame sluoksnyje mikrokristaliukai užima didžiąją tūrio dalį, todėl ir švytėjimas labai neryškus. Pakeitus ėsdinimo technologiją liuminescencinio spektro smailė (~620-640 nm) bangų ruože išryškėja (4.1b pav.), o tai leidžia manyti, kad tokiu būdu gautos struktūros yra žymiai mažesnių geometrinių matmenų ir paviršiuje susidaro pakankama koncentracija GaAs kristaliukų, kurių geometriniai matmenys matuojami nanometrais.

4.2 pav. pateikiami bandiniai, pasižymintys smulkiausia darinių struktūra, todėl šiuo atveju savosios sugerties fotoluminescencijos smailė nestebima.

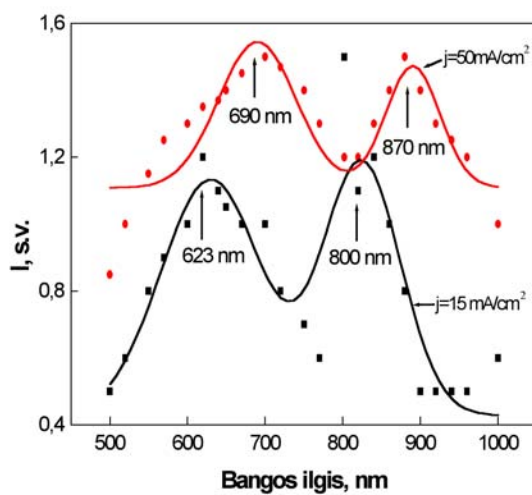
Mėlynojo liuminescencijos spektro poslinkio 590-670 nm paaiškinimas yra problematiškas: kaip ir porėtojo silicio atveju, išsiskiria dvi prielaidos – spinduliavimas siejamas arba su galio ir arseno oksidų hidratais arba su matmeninio kvantavimo reiškiniu sukeltais juostinės struktūros kitimais [44]. Porėtame silicyje šiuo metu jau apsisota prie antrosios prielaidos, tuo tarpu GaAs tai dar tik diskusijų objektas. Mes manome, kad didesnės energijos spinduliavimas galėtų būti sąlygotas su cheminės reakcijos produktais, susidarančiais elektrocheminio ėsdinimo metu, t.y. GaAs, Ga₂O₃, As₂O₃. Paviršiuje dominuojančio arseno oksido absorbcijos kraštas yra ties 2,92 eV (300 K), o galio oksido – 4,77 eV (300 K) [64]. Be to šie nuosavi oksidai yra optiškai skaidrūs tarp 1,5 ir 4 eV. Vadinasi, intensyviai matomą šviesą spinduliuoja GaAs kristalitai, o fotoliuminescencijos smailės padėtį ir intensyvumą apsprendžia jų dydis. Lyginant GaAs nanokristalų fotoliuminescencijos spektrus [42] su mūsų išmatuotais galima teigti, kad elektrocheminio ėsdinimo būdu gautų porėtų GaAs sluoksnių fotoliuminescencija siejama su kvantinio ribojimo efektais GaAs nanokristaluose.

Tokiu atveju liuminescencijos energija susijusi su nanokristalitų matmenimis d , tūrinių kristalų draustinės juostos tarpu E_g , bei krūvininkų efektinėmis masėmis m_e^* ir m_p^* .

$$E = E_g + \frac{h^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*} \right), \quad (4.1)$$

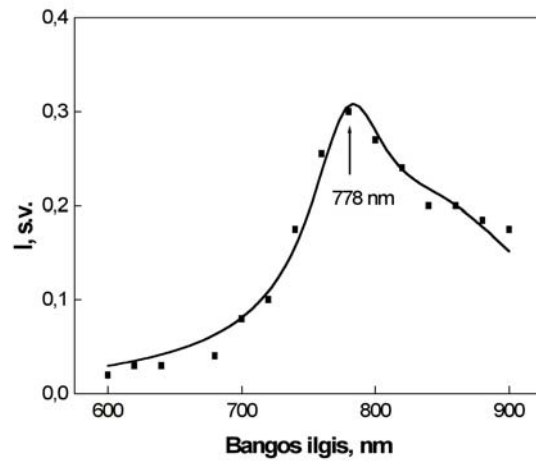


a)



b)

4.1 pav. Porėtųjų GaAs sluoksnių fotoluminescencijos spektrai: a) HF:HNO₃:H₂O (40:1:59), $j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min.}$; b) HF:C₂H₅OH:H₂O (1:1:1), $j=15 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min.}$ ir $j=50 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min.}$;



c)

4.2 pav. Porėtųjų nanokristalinių GaAs sluoksnių fotoluminescencijos spektras: HF:C₂H₅OH:H₂O (6:1:1), $j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=30 \text{ min}$.

Išvados

1. Elektrochemiškai ėsdinant GaAs (100) padėklus užauginti ištisiniai, didelio ploto ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$), vienodo storio ($\sim 2\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$), homogeniški nanokristalinai GaAs sluoksniai.
2. Porėtųjų GaAs sluoksnių morfologiją bei struktūrą galima kontroliuoti keičiant technologinius parametrus: elektrolito sudėtį, elektrocheminio ėsdinimo laiką, bei srovės tankį.
3. Porėtąjį sluoksnį galima užauginti ant įvairios specifinės varžos GaAs padėklų, parinkus reikiamą HF rūgšties kiekį elektrolite.
4. Porėtųjų GaAs sluoksnių fotoluminescencijos smailių padėtis bei jų maksimumai yra 600-700 nm srityje ir priklauso nuo elektrolito sudėties, elektrocheminio ėsdinimo metu.

Literatūra:

1. S.M. Wolftrum, J. Mat. Sci.Lett. **6**, 706 (1987).
2. K.Kato, in Photocatalytic Puriification and Treatment of Water and Air, edited by D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Elsevier Science Publishers, B.V., 1993, 809).
3. M. Gratzel, Sol-gel Processed TiO₂ films for Photovoltaic Applications, Journal of Sol-Gel Science and Technology **22**, 7 (2001).
4. M. Mosaddeq-ur-Rahman, G. Yu, T. Soga, T. Jimbo, H. Ebisu, M. Umeno, J.Appl. Phys. **88**, 4634 (2000).
5. K. Kajihara, K.Nakanishi, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 10, 2670 (1998).
6. K. Kajihara, T. Yao, Journal of Sol-Gel Science and Technology **12**, 193 (1998).
7. J. Kim, K.C. Song, S. E. Pratsinis, Journal of Nanoparticle Research **2**, 419 (2000).
8. N.Nagishi, K.Takeushi, Materials Letters **38**, 150 (1999).
9. D.J.Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J.Kim, Materials Letters 3809 (2002).
10. J. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Z. Zheng, A. Li, Journal of Sol-Gel Science and Technology **24**, 229 (2002).
11. M.D. Blesic, Z.V. Saponjic, J.M. Nedeljkovic, D.P. Uskokovic, Materials Letters **54**, 298 (2002).
12. M. O. Abou-Helal, W.T. Seeber, Appl. Surf. Science **195**, 53 (2002).
13. C. Mazón, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F.J.Garcia, IEEE, 1156 (1991).
14. K.Murakami, I. Yagi, S. Kaneko, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 2557 (1996).
15. S. Kanego, T. Kosugi, T. Fujiwara, M. Okuya, Electrochem. Soc. Proc. **99-11**, 118 (1999).
16. T. Kosugi, S. Kanego, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 3117 (1998).
17. A. Mere, O. Kijatkina, H.Rebane, J. Krusok, M. Krunks, Journ. of Phys. and Chem. of Solids **64**, 2029 (2003).
18. M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H.Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Melikov, Thin Solid Films, **361-362**, 61 (2000).
19. J.C. Manificier, M. de Murcia, J. P. Fillard, E. Vicario, Thin Solid Films, **41**, 127 (1997).
20. M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, Solar Energy Mat.& Solar Cells **70**, 425 (2002).
21. S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami, Y. Kera, Sol. Energy Mater. Sol.Cells **61**, 427 (2000).

22. M. K. Nazeeruddin, A.Kay, I. Radicio, R. Humphry,-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am Chem. Soc. **115**, 6382 (1993).
23. H. Yanagi, Y. Ohoka, T. Hishiki, K. Ajito, A. Fujishima, Appl. Surf. Science **113/114**, 426 (1997).
24. S.H. Kim, B.Y.H. Liu, M.R. Zachariah, Chem. Mater. **14**, 2889 (2002).
25. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **105**, 402 (1958).
26. L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
27. V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
28. D. R. Turner, *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors* (ed. by H.C.Gatos, New York, London, 1960) p. 294.
29. P. Moriarty, Rep. Prog. Phys., **64**, 297 (2001).
30. B. Hamilton, Semicond. Sci. Technol., **10**, 1187 (1995).
31. S. Finkbeiner, J. Weber, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Lumin., **57**, 231 (1993).
32. A. Nakajima, Y. Ohshima, T. Itakura, Y. Goto, Appl. Phys. Lett., **62**, 2631 (1993).
33. Y. Kang, J. Jorne, Appl. Phys. Lett., **62**, 2224 (1993).
34. V. Parkhutik, Solid-State Electronics, **43**, 1121 (1999).
35. R. Jarimavičiūtė-Žvalionienė, V. Grigaliūnas, S. Tamulevičius, A. Guobienė, Materials Science, **9**, **4**, 317, (2003).
36. G. Ambrazevičius, G. Zaicevas, V. Jasutis, D. Leščinskas, T. Lideikis, I. Šimkienė, J. Appl. Phys., **76**, 9, 5442 (1994).
37. L. Dapkus, D. Gulbinaite, V. Jasutis, D. Leščinskas, I. Šimkienė, Lithuanian J. Phys. **33**, 145 (1993).
38. R.L. Smith, S.D. Collins, J.Appl.Phys., **71**, R1 (1992).
39. H. Tvardauskas, B.Bukauskaitė, V. Jasutis, D. Leščinskas, I. Šimkienė, Semicond.Sci.Technol., **9**, 1633 (1994).
40. M. W. Cole, J.F. Harvey, R.A. Lux, D.W. Ecart, Appl. Phys. Lett., **60**, 2800 (1992).
41. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett., **56**, 2379 (1990).
42. Y. Kanemitsu, H. Tanaka, Y. Fukunishi, T. Kushida, K. Sung Min, H.A. Atwater, Phys. Rev. B, **62**, 5100 (2000).
43. M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M. J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth., **73**, 622 (1985).
44. D.J. Locwood, P. Schmuki, H.J. Labbe, J.W. Fraser, Physica E, **4**, 102 (1999).

45. P. Schmuki, J.W. Fraser, C.M. Vitus, M.J. Graham, H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3316 (1996).
46. C.M. Finie, X. Li, P.W. Bohn, *J. Appl. Phys.*, **86**, 9 (1999).
47. A.F. van Driel, B.P.J. Bret, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *Surface Science* **529**, 197 (2003).
48. M.B. Prince, *J. Appl. Phys.*, **26**, 532 (1995).
49. S. Janušonis, V. Janušonienė, J. Sabataitytė, I. Šimkienė, in: *Int. Conf. Photovoltaic and Photoactive Materials – Properties, Technology and Applications*, Sozopol, Bulgaria, 11 – 22 September, (2001).
50. J.P. Zheng, R.L. Jiao, W.A. Anderson, H.S. Kwoh, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 459 (1992).
51. P. Mena, G. Di Francia, V. La Ferrara, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **37**, 13 (1995).
52. K. Grigoros, A. Krotkus, V. Pačebutas, J. Kavaliauskas, I. Šimkienė, *Thin Solid Films* **276**, 228 (1996).
53. A. Prasad, S. Balakrishnan, S.K. Jain, G.S. Jain, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 596 (1982).
54. V. Pačebutas, K. Grigoros, A. Krotkus, I. Šimkienė, *Lithuanian J. Phys.* **36**, 226 (1996).
55. K. Grigoros, V. Pačebutas, J. Sabataitytė, I. Šimkienė, H. Tvardauskas, E. Gaubas, J. Harkonen, *Physica Scripta* **T79**, 236 (1996).
56. K. Grigoros, A. Major I. Šimkienė, E. Gaubas, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 517 (1998).
57. D.A. Papaconstantopoulos, E.N. Economou, *Phys. Rev. B*, **24**, 12, 7233 (1981).
58. A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H.F. Arrand, T.M. Benson, *Thin Solid Films*, **276**, 143 (1996).
59. J.S. Salafsky, *Solid-State Electronics*, **45**, 53 (2001).
60. W. H. Brattain, *The Surface chemistry of metals and semiconductors* (ed by H. C. Gatos, New York, London, 1960).
61. J.V. Petrocelli, *The Surface chemistry of metals and semiconductors* (ed by H. C. Gatos, New York, London, 1960) p. 347
62. X. Li, P.W. Bohn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1740 (2000).
63. I. Šimkienė, *Lithuanian J. Phys.*, **42**, 231 (2002).
64. D.E. Aspnes, B. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3510 (1977).

Summary

The porous layers were formed on n and p-type GaAs (100) oriented wafers, which were doped with Cr and Zn. The resulting holes concentration in bulk was equal $n - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and $p - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

The porous layers were formed by anodization process in different solutions such as HF:HNO₃:H₂O (40:1:59), HF:C₂H₅OH:H₂O (1:1:1), (6:1:1), (15:1:1) (concentration of HF was 45%). Duration of anodization process varied from 0.5 to 60 minutes at a current density of (10 – 100) mA/cm². After the etching, the samples were rinsed with distilled water and dried.

The analysis of surface morphology and photoluminescence of porous GaAs were given at this work. The performed observations have shown that the surface morphology strongly depends on the composition of etching solution, specific resistance of GaAs wafers, etching time and current density during the etching procedure.

A mat film is observed on the surface of electrochemically-etched GaAs. The colour of the film varied from black to light brown and to greenish. Colour variation is determined by anodization conditions determined by the composition of etching solution, current density during anodization, etching time and specific resistance of wafers. The observed films were solid. Some films were fragmented in a chaotic way or composed by oriented units.

In order to assess the luminescence properties of the porous material and their dependence on etching conditions the photoluminescence spectra of porous GaAs were measured at room temperature. It was observed the intensity of visible light luminescence depends on the composition of electrolyte. The photoluminescence of the layers, which have been obtained using the solution with nitric acid, is significantly weaker. However, GaAs exhibits a clear green band, using electrolyte with ethanol, which passivates the surface and assists to produce a nanosized surface structure. This is a reason for the point of view this structure (using electrolyte with ethanol for electrochemical etching) is caused by quantum confinement effect in GaAs layers.

Mokslinių darbų sąrašas

1. S. Klimovičienė, V. Šlekiene, J. Sabataitytė, Porėtųjų n-GaAs:Cr sluoksnių morfologijos tyrimai, Jaunųjų mokslininkų darbai, 4, (2004).