

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
Інститут високих технологій**

Завідувач кафедри нанofізики конденсованих середовищ  
проф. Валерій Антонович Скришевський  
Протокол № \_\_\_\_\_ засідання кафедри  
від “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021р.

**ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ШАРІВ ПОРИСТОГО GaAs ТА  
ЙОГО НАНОЧАСТИНОК**

Кваліфікаційна робота магістра

студента 2 курсу ОР «магістр»

Інституту високих технологій

105 Прикладна фізика та наноматеріали

**Головащенко Миколи Сергійовича**

Науковий керівник:

**Гаврильченко І. В., к.ф.-м.н., доцент**

Оцінка захисту роботи

---

**Київ – 2021**

## РЕФЕРАТ

Обсяг роботи 42 сторінки, 31 рисунок, 3 таблиці.

Ключові слова: МОРФОЛОГІЯ, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, ПОРУВАТИЙ АРСЕНІД ГАЛІЮ, НАНОЧАСТИНКИ АРСЕНІД ГАЛІЮ, СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ, СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ,

У роботі наведено результати морфологічних та фотолюмінесцентних досліджень поруватих шарів GaAs, що утворюються на пластині GaAs методом електрохімічного травлення. Також були дослідженні за допомогою Zetasizer nano наночастинки арсеніда галію. Фотолюмінесценція поруватих шарів характеризувалася вузькою смугою випромінювання у видимій області. Природу цієї ФЛ можна пояснити частково існуванням гідратованих оксидів на поверхні зразків, а також квантово-розмірними явищами, що виникають при зменшенні розмірів кристалітів.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	6
1.1 Люмінесценція.....	6
1.2 GaAs.....	9
1.2.1 Загальні характеристики.....	9
1.2.2 Фізико-хімічні властивості арсеніду галію .....	10
1.2.3 Отримання арсеніду галію .....	12
1.2.4 Використання арсеніду галію .....	13
1.3 Por-GaAs та його люмінесценція.....	14
1.4 Наночастинки арсеніду галію .....	16
1.5 Методи виміру фотолюмінесценції.....	18
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	20
2.1 Отримання Por-GaAs та наночастинок GaAs .....	20
2.2 Опис установки .....	25
2.3 Результати та обговорення .....	30
ВИСНОВКИ.....	40
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	41

## ВСТУП

Розвиток сучасних технологій базується на пошуку нових матеріалів та структур для оптоелектроніки та сенсорних приладів. Після першого відкриття видимої люмінесценції в поруватому кремнії був досягнутий значний прогрес у дослідженні нанорозмірних структур. На прикладі  $\text{por-Si}$  було доведено роль квантово-розмірних ефектів у формуванні спектру фотолюмінесценції (ФЛ) [1]. В останній час є можливість створити аналогічні поруваті наноструктуровані шари на бінарних і більш складних матеріалах, які вже мають виражені люмінесцентні властивості [2-6]. Найпростіший і економічно ефективніший підхід до створення поруватих структур - електрохімічне травлення об'єму матеріалу, що призводить до утворення шару нанокристалітів. В нанокристалічних структурах виникає ефект квантового обмеження, який змінює зонну структуру матеріалу і призводить до унікальних оптичних властивостей [7]. Поруваті структури були створені методом електрохімічного травлення на основі напівпровідників  $A_3B_5$ , таких як  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$  та  $\text{GaP}$ . Серед них саме поруватому  $\text{GaAs}$  приділяється значна увага, оскільки  $\text{GaAs}$  має люмінесценцію у видимій області при більш високих енергіях, ніж поруватий кремній [4,8]. Люмінесцентні властивості поруватого  $\text{GaAs}$  дають змогу створити датчики і світловипромінюючі пристрої на його основі [9]. Завдяки зменшенню оптичних втрат, цей матеріал може підвищити ефективність фотоелектричних і фотовольтаїчних пристроїв, таких як сонячні елементи [10]. Поруватий  $\text{GaAs}$  також може використовуватися в якості підкладки для вирощування інших напівпровідникових матеріалів [11-14]. Попередні дослідження показали, що як морфологія поверхні, так і порувата структура шару відіграють при цьому вирішальну роль [15-16].

На сьогодні існують роботи по дослідженню спектрів ФЛ поруватого  $\text{GaAs}$  але вони досить суперечливі. Так, в одній роботі [4] повідомляється про невеликий короткохвильовий зсув максимуму інфрачервоного випромінювання, в той час як в іншій роботі [5] існування такого зсуву заперечується. Значні відмінності спостерігаються в положенні видимого спектра ФЛ для різних зразків

[2]. До того ж, невідома природа видимої ФЛ поруватого GaAs, оскільки причиною її можуть бути як квантово-розмірні явища, так і утворення нових хімічних з'єднань на поруватій поверхні.

Дана робота присвячена дослідженню спектрів люмінесценції поруватого GaAs та причині їх виникнення.

## РОЗДІЛ 1

### 1.1 Люмінесценція

Люмінесценція – нетеплове світіння речовини, яке відбувається після поглинання нею енергії збуджувача. Вперше вона була описана в XVIII столітті. На початку явище люмінесцентних використовувалось для виготовлення фарб, що світяться і світлових составів на основі так називаються фосфорів, для нанесення на шкали приборів, призначених для використання в темноті. Є багато різних видів люмінесценції:

1. Фотолюмінесценція – це світіння під дією світла. В свою чергу поділяється на флуоресценцію (час життя  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  с) та фосфоресценцію (час життя  $10^{-3}$ -10 с).
2. Хемілюмінесценція – це світіння, яке використовує енергію хімічних реакцій;
3. Катодолюмінесценція – викликана опроміненням швидкими електронами;
4. Сонолюмінесценція – це люмінесценція, викликана звуком високої частоти;
5. Радіолюмінесценція – при збудженні речовини іонізуючим випромінюванням;
6. Триболлюмінесценція – це люмінесценція, виникаюча при ространі, роздавлюванні або розколуванні люмінофорів;
7. Біолюмінесценція – це здатність живих організмів світитися;
8. Електролюмінесценція – виникає при пропусканні електричного струму через певний тип люмінофорів;
9. Термолюмінесценція – люмінесцентне світіння, виникаюче в процесі нагрівання речовини;

На даний момент найбільше дослідження фотолюмінесценція, яку ми і досліджували в даній роботі.

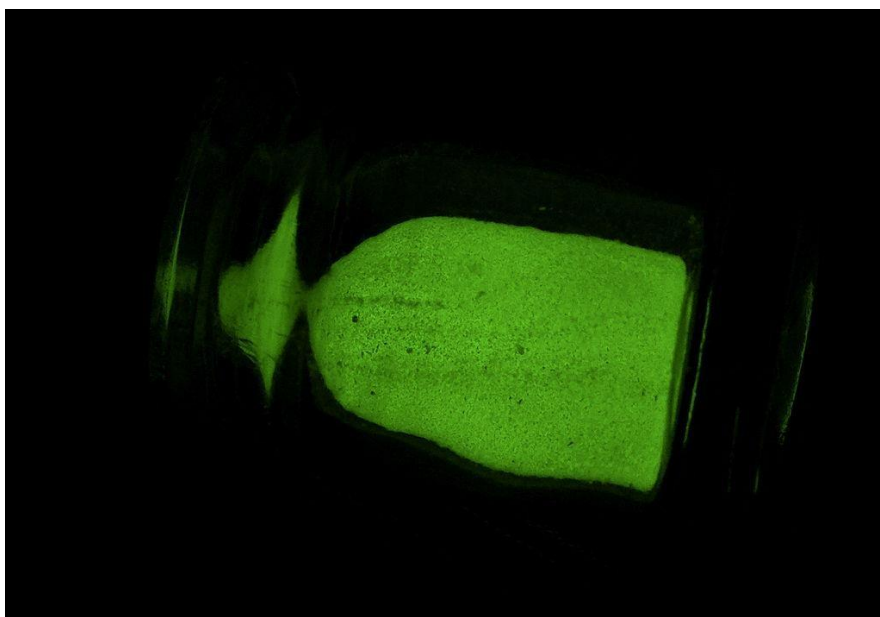
Фотолюмінесценція – світло, збуджуване в середовищі світлом різної довжини хвилі. В залежності від способу збудження наряду з фотолюмінесценцією в оптиці широкі дослідження відбуваються з електролюмінесценцією, біолюмінесценцією, триболюмінесценцією і так далі. Резонансне випромінювання – найпростіший випадок фотолюмінесценції. В цьому випадку, випромінювана на виході середовищі відбувається на тій же частоті, що і частота падаючого світла. Цей випадок добре ілюструють досліди американського оптика Вуда, який спостерігав резонансну взаємодію світлового випромінювання з поміщеними в кювету атомарними парами натрію.

При фотолюмінесценції молекулярних і других – атомарних, нанорозмірних середових випромінювання зазвичай підпорядковуються правилу Стокса, тобто є частота випромінюваного світла фотолюмінесценції зазвичай менше, ніж частота падаючого. Проте, це правило часто порушується і наряду зі стоксівською спостерігається антистоксівська частина спектру, тобто відбувається випромінювання частоти, більшої, ніж частота збуджуючого світла. Відзначимо, що, як правило, в загальному випадку, на відміну від резонансного випромінювання, згадуваного на початку, ширина спектру фотолюмінесценції виявляється більшою, ніж ширина спектра, який збуджує випромінювання фотолюмінесценції

Спектрами люмінесценції називають залежність інтенсивності випромінювання від довжини хвилі світла. Найбільш прості – атомні спектри, в яких вказана вище залежність визначається описом електронною будовою атома. Спектри молекул куда більш складніші внаслідок того, що в молекулі реалізуються різноманітні деформаційні і валентні коливання.

Випромінювання відбувається впродовж часу після поглинання енергії молекулою, не коротшого, ніж період світлових хвиль. Люмінесцентне випромінювання виникає під час квантових переходів атомів, іонів, молекул зі збудженого стану в основний або ж менш збуджений, тому кожен атом, іон чи молекула люмінофора є центром люмінесценції. При збудженні речовини тим чи

іншим способом, її молекули переходять у високоенергетичні квантові стани. У випадку напівпровідників електрони переходять із валентної зони у вільні стани зони провідності, залишаючи у валентній зоні дірку. Релаксацією називають процес поступової втрати енергії збуджено частинкою. Релаксація продовжується, доки збуджена частка не прийде до стану, коли подальша поступова втрата енергії неможлива. Такі стани характерні для кожної речовини й визначають спектр люмінесценції. Збудження може існувати в такому стані лише певний час, а потім відбувається перехід до основного стану, який супроводжується випромінюванням кванта світла — фотону. Кожен люмінофор характеризується своїм спектром люмінесценції, на який майже не впливає спосіб збудження.



*Рис. 1. Приклад фотолюмінесценції.*

Приклад – свічення деяких мінералів (Рис.1) під дією видимих та ультрафіолетових променів.

## 1.2 GaAs

### 1.2.1 Загальні характеристики

З'єднання складу  $A^3B^5$  представляють велику зацікавленість в напівпровідниковій сфері. Їм приділяється велика увага у наукових публікаціях, в яких ці напівпровідники активно розглядаються в якості компонентів електронної техніки. Дослідження властивостей таких з'єднань дозволяє створювати нові прилади.

Поступаючись кремнію та германію по деяким властивостям і застосуванню, арсенід галію також має характеристики, необхідні для використання в електронній техніці, для створення світлодіодів, транзисторів, лазерів різних потужностей, фотоприймачів і багато іншого.



*Рис. 2. Зразок Арсенід галію.*

В середині минулого століття розпочалось створення різних приборів на основі GaAs. В 1952 г. американський фізик У.Б. Шоклі сконструювали польовий транзистор і паралельно в цей час стало відомо про наявність напівпровідникових засобів у класів з'єднання  $A^3B^5$ . Через 10 років розпочалось активне використання біполярних транзисторів, як приборів мікроелектроніки. В 1961 р. М. Джонсом і Є. Вурстом були описані перші транзистори на GaAs, які по своїм властивостям перевершували кремнієві.

Одночасно з цим відкриттям проводилась розробка різних методів, дозволяє отримати кристали GaAs. В 1956 року за допомогою метода Чохральського були вирощені кристали арсеніду галію, які володіли достатньо високою ступеню чистоти.

Для досліджуваного з'єднання характерною достатньо велике значення ширини забороненої зони (при 300К – 1,424 еВ), висока рухливість електронів, обумовлює можливість роботи приборів на частотах до 250 ГГц. Прибори

функціонуючі на основі цього напівпровідника, виробляються менше шуму, ніж, наприклад, кремнієві прилади.

На сьогоднішній день GaAs – дуже перспективне напівпровідникове з'єднання, володіє великими можливостями в різних областях електроніки.

Арсенід галію (GaAs) – кристалічна речовина, яка являє собою з'єднання з елементів галію та миш'яку. Прямозонний напівпровідник, з кристалічною ґраткою типу цинкова обманка (Рис.3), ширина забороненої зони 1,424 еВ. Важливий напівпровідник, третій за масштабами використання в промисловості після кремнію і германію. Використовується для створення надвисокочастотних інтегральних схем і транзисторів, світлодіодів, лазерних діодів, діодів Ганна, тунельних діодів, фотоприймачів і детекторів ядерних випромінювань.

Належить до класу інтерметалічних сполук елементів III і V груп періодичної системи елементів, скорочено — сполуки  $A^{III}B^V$

Арсенід галію (Рис.2) отримують, сплавляючи чисті арсен (As) і галій (Ga) у кварцовій колбі при температурі близько  $1240^{\circ}C$  при тиску пари близько 1000 ГПа. Кристали ростуть із зародків, що утворюються самовільно.

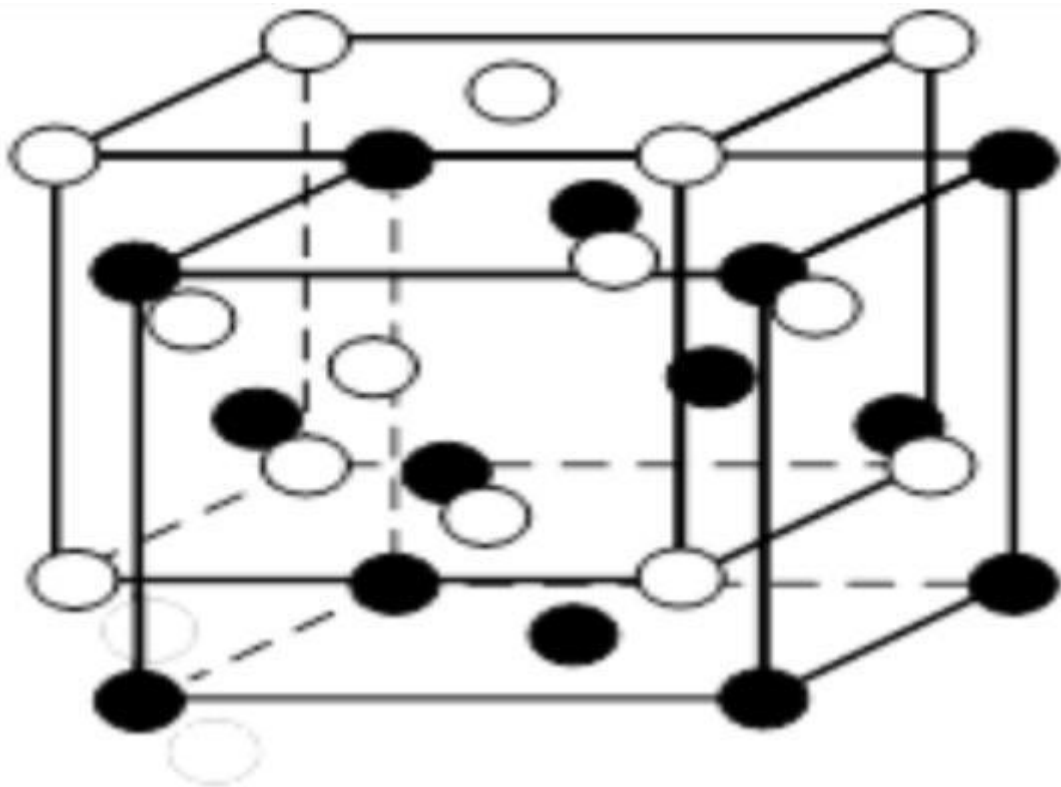
Для отримання монокристалів використовують також методи направленої кристалізації (горизонтальний метод Бріджмена), витягування з розплаву (метод Чохральського) і зонної плавки.

Тип провідності й рухливість носіїв заряду в кристалах залежить від концентрації домішок, що залишаються при виготовленні. Найважливішими з них є кремній та мідь, які переходять в арсенід галію з кварцу (кремній) і тигелів чи ампул (мідь). Кремній є донором, тому здебільшого отримані кристали мають n-тип провідності.

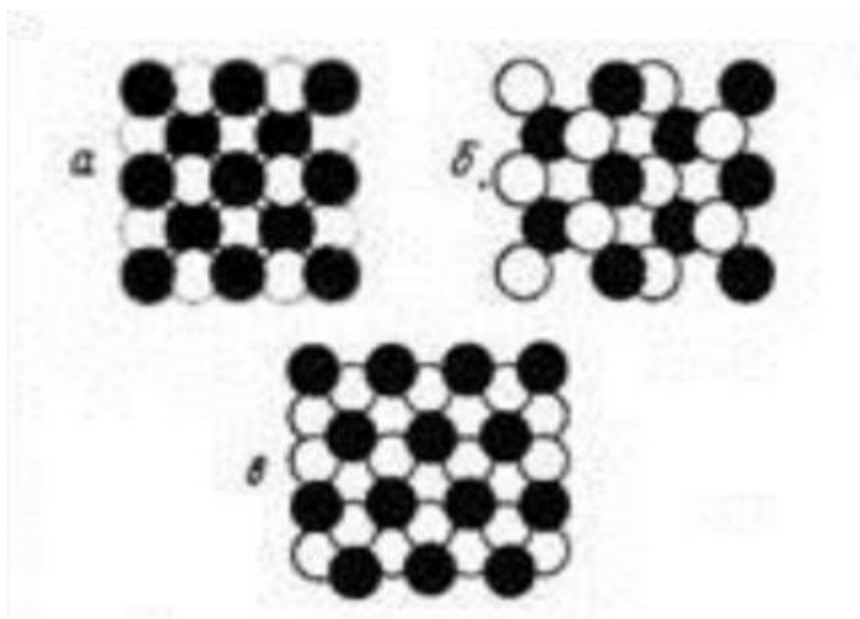
### 1.2.2 Фізико-хімічні властивості арсеніду галію

Напівпровідникове з'єднання арсеніду галію представляє собою темно-сині кристали з температурою плавлення  $1\ 238^{\circ}\text{C}$ , також цей напівпровідник, в порівнянні з кремнієм, менш теплопровідний і більш крихкий.

Так як арсенід галію відноситься до з'єднань типу  $A^3B^5$ , Він, також як і багато інших з'єднань цього складу, має структуру цинкової обманки (сфалериту). Два атома - галій і миш'як входять в склад елементарної комірки, яка відтворюється в просторі таким чином, що кожен з атомів в кінцевому рахунку утворює гранецентровану кубічну решітку.



*Рис. 3. Кристалічна решітка Арсеніду галію.*



*Рис. 4. Основні кристалічні площини  
Арсенід галію.*

Гранецентрована решітка галію і миш'яку спільно вклинюються і при цьому переміщуються один від іншого на одну четверту головної діагоналі. На рисунку 4 зображені основні кристалічні площини решітки арсеніду галію. Що знаходиться на поверхні миш'як з координатами (100) пов'язаний з двома атомами галію. Решта зв'язків - вільні. На рисунку 4б в площині (110) зображено рівноцінну кількість атомів галію і миш'яку, причому кожен з них пов'язаний лише одним зв'язком з нижнім шаром. Атоми на рисунку в (111) пов'язані трьома зв'язками з атомами галію з нижнього шару. Частина, що залишилася четверта зв'язок є вільною.

### 1.2.3 Отримання арсеніду галію

Кристали GaAs можна виростити за допомогою горизонтального метода Бриджмена і метода Чохральського. Ці два методи дозволяють отримати кристали GaAs з різною рухливістю і концентрацією електронів. Наприклад, у випадку метода Чохральського можливо отримати кристали крупних розмірів з концентрацією електронів  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  і рухливістю близькою до  $7000 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , а у

випадку другого метода – концентрація електронів буде дорівнювати  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а рухливість до  $8000 \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

### 1.2.4 Використання арсеніду галію

На сьогоднішній день область використання арсеніду галію дуже різноманітна. Його використовують при створенні напівпровідникових приладів (більше 70%), лазерів, діодів, транзисторів, в електронній техніці, в мікроелектроніці.

Отримують діоди: Ганна, Шоткі і лавино-пролітні. Діоди використовуються як елементи інтегральних схем (аналогових і цифрових).

Транзистори з арсеніду галію поділяються на польові (з затвором Шоткі, з р-п переходом, гетероструктурні, вертикально-структурні) і біполярні (гетероструктурні, гетероструктурні інвертовані).

Оптичні прилади з арсеніду галію – світлодіоди, сонячні батареї, лазери.

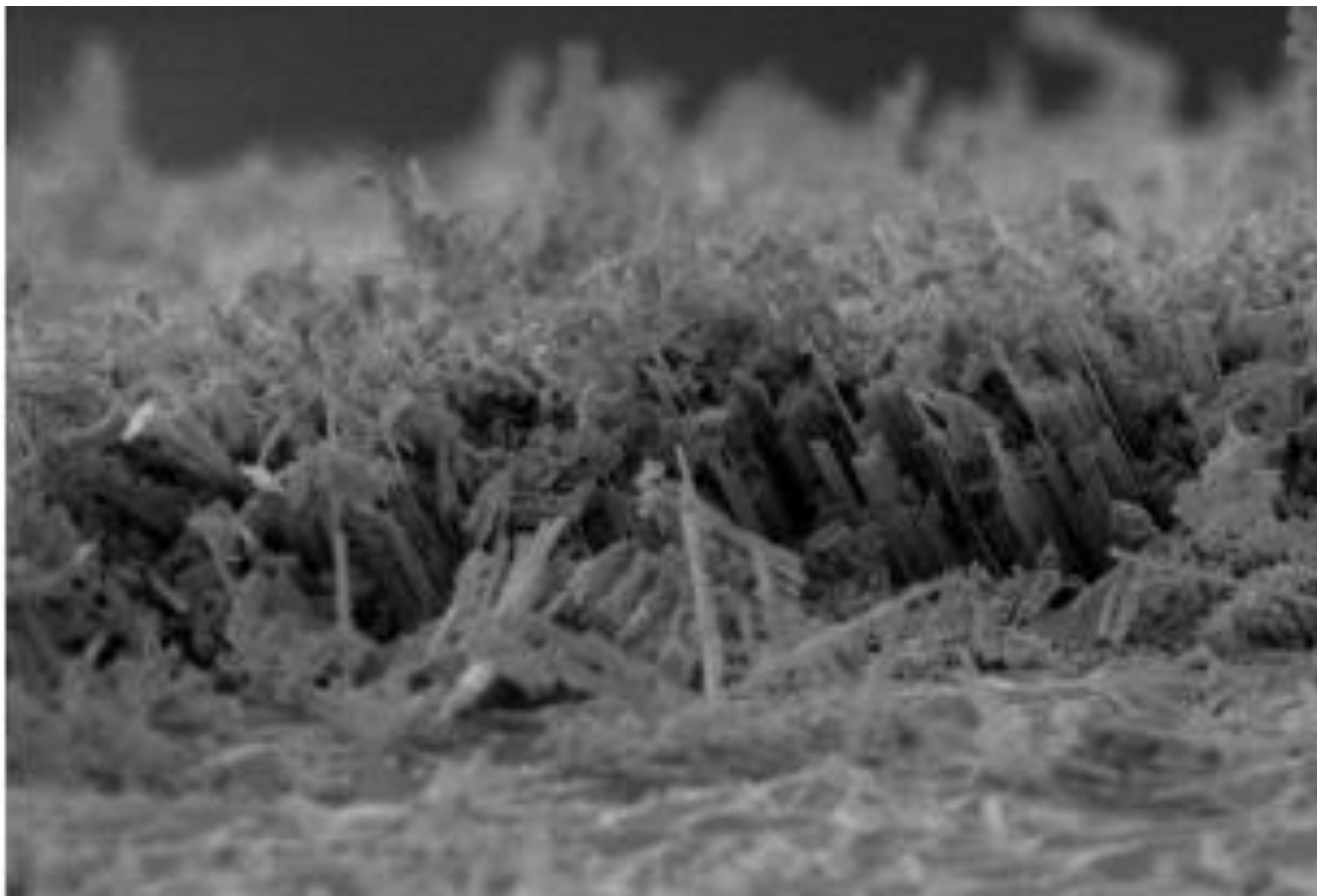
При виготовленні лазерів і світлодіодів використовують легований кремнієм арсенід галію, а також тунельні діоди з такого матеріалу працюють при достатньо високих температурах і частотах в порівнянні з кремнієм і германієм.

Напівпровідникові з'єднання арсеніду галію, леговані хромом, знаходять широке використання в інфрачервоній оптиці, а леговані цинком – при створенні оптоелектронних приладів.

Арсенід галію – це перспективне напівпровідникове з'єднання, подальші дослідження властивостей якого дозволять розширювати область його використання.

### 1.3 Por-GaAs та його люмінесценція

Поруватий арсенід галію отримують шляхом електрохімічного анодування монокристалічного арсеніду галію. В якості електроліту найбільш часто використовується водні розчини фтористоводневої кислоти (HF), а також її суміш зі соляною і азотними кислотами.



*Рис. 5. зображення поверхні зразка поруватого GaAs.*

Електрохімічне анодування пластин відбувається в гальваностатичному і потенціостатичному режимах. У першому випадку через пластину арсеніду галію пропускається струм постійної амплітуди протягом всього експерименту. В той час як при потенціостатичному режимі постійною залишається напруга. Однак в силу причини низької ефективності потенціостатичного методу, в переважній більшості експерименту використовується гальваностатичний метод.

В результаті реакції електрохімічного травлення на поверхні GaAs можуть утворювати хімічні з'єднання типу  $\text{Ga}_2\text{O}_3$   $\text{As}_2\text{O}_3$ , які мають алмазоподібну форму кристалітів, а при травленні в хлорних розчинах ще й  $\text{GaCl}_3$   $\text{AsCl}_3$ .

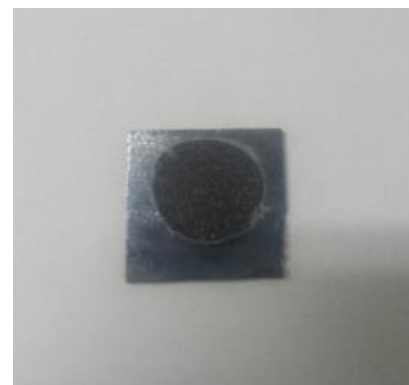
У зв'язку з тим, що процес пороутворення проходить при безпосередній участі дірок, а їх концентрації в GaAs n-типу дуже мала, виникає необхідність створення додаткових умов для їх генерації. Найчастіше для цієї мети застосовують імпульсне джерело освітлення, світлом якого в процесі травлення підсвічується зразок.

Поруватому арсеніду галію, як і поруватому кремнію, властиве значне збільшення площі поверхні - до  $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$ .

Залежно від багатьох чинників (щільність струму, що протікає через зразок, кристалографічна орієнтація пластини, тип провідності, рівень легування, склад і температура травника, наявність або відсутність підсвічування, стан поверхні), поруваті шари можуть досить сильно відрізнятися за своїми структурними властивостями.

У тому випадку коли діаметр пор більше 50нм, кажуть про наявність макропоруватої структури; при діаметрі пор від 50нм до 5нм кажуть про мезапоруватий шар, і в разі діаметра пор менше 5нм кажуть про мікропорувату структуру шару.

Для зразків p-типу, [17] формування на  $\text{As}_2\text{O}_3$  поверхні пор кристалітів не спостерігається, як це було у випадку деяких зразків поруватого n-GaAs. У той же час сумарна кількість атомів кисню, що беруть участь у формуванні оксидних зав'язків на поверхні нанокристалів виявилось майже рівним. Варто відзначити, що інтенсивність фотолюмінесценції в зразка поруватого p-GaAs значно нижче, ніж в зразках поруватого n-GaAs, а положення самого піку фотолюмінесценції

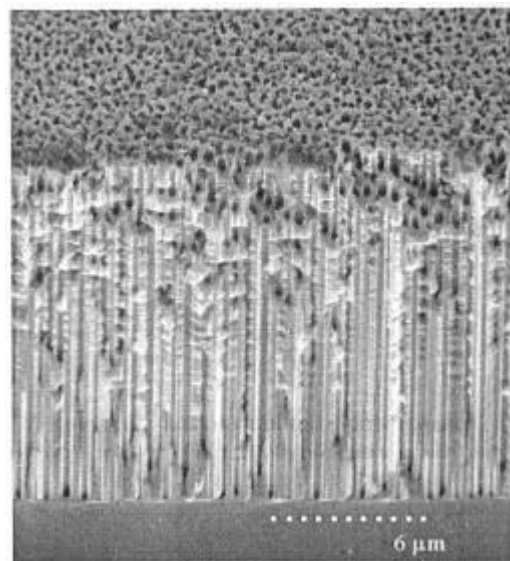


*Рис. 6. Типовий зразок поруватого GaAs.*

зміщено в червону область спектра. Структура поруватого шару p-GaAs менш однорідна, розміри нанокристалів коливаються в межах від десятків до сотень нанометрів. В випадку n-GaAs розміри нанокристалів і дисперсія до сотень нанометрів. У випадку p-GaAs розміри нанокристалів і дисперсія значень середнього діаметра істотно менше, ніж у зразках p-GaAs.

В GaAs пори ростуть уздовж кристалографічного напрямку (111) (Рис.7). Отже, в пластинах з орієнтацією (111) пори ростуть перпендикулярно поверхні, а в пластинах з орієнтацією (100) під кутом  $\sim 35^\circ$ .

Залежно від багатьох чинників (щільність струму, що протікає через зразок, кристалографічна орієнтація пластини, тип провідності, рівень легування, склад і температура травителя, наявність або відсутність підсвічування, стан поверхні), поруваті шари можуть досить сильно відрізнятися за своїми структурним властивостям [2, 17].



*Рис. 7. Перпендикулярний поверхні ріст пор на пластині з орієнтацією (111).*

У тому випадку, коли діаметр пор більше 50 нм, говорять про наявність макропоруватой структури; при діаметрі пор від 50 нм до 5 нм говорять про мезапористий шар, і в разі діаметра пор менше 5 нм говорять про мікропорувату структуру шару.

#### **1.4 Наночастинки GaAs**

Дослідження наночастинок в даний час є однією з найактивніших областей науки з безліччю додатків в різних областях. Арсеніду галію – це напівпровідника з чудовими електронними властивостями. Морфологія наночастинок арсеніду галію – сірі кубічні кристали. Наночастинки арсеніду галію класифікуються як небезпечні та токсичні для навколишнього середовища.

За принципом дії всі методи отримання наночастинок можна розділити на дві групи:

Диспарагоцінні методи, або методи отримання наночастинок шляхом подрібнення звичайного макрозразку;

Конденсаційні методи, або методи "вирощування" наночастинок з окремих молекул.

Перша група - це підхід "зверху вниз". Вихідні тіла подрібнюються до наночастинок. Це найпростіший з усіх способів створення наночасток, свого роду "млин" для макротіл. Друга - підхід "знизу до верху", тобто отримання наночастинок шляхом об'єднання окремих атомів. Цей принцип використовує, зокрема, феномен конденсації, з яким добре знайомі і хімічні реакції, в яких відбувається з'єднання атомів в молекули.

В нашій роботі був обраний перший метод, а саме за допомогою подрібнення шматка поруватого арсеніду галію.

## 1.5 Методи вимірів люмінесценції

Вибір методу реєстрації електричного сигналу з ФЕП залежить від інтенсивності світлового потоку

При великій інтенсивності світла, коли середній інтервал часу між імпульсами фотоструму порівняний з їх тривалістю, більш зручним є метод середнього струму. У цьому методі використовуються достатньо великі значення часу і вимірювальна система інтегрує наявні на виході ФЕП імпульси напруги. Таким чином, вимірюється середнє значення кількості електрики, яка перенесена з динодів на анод за одиницю часу. Обмежень зверху на частоту надходження фотонів тут не виникає. В області слабких світлових потоків усереднення струму стає не ефективним, бо зменшується кількість фотонів, що потрапляють до ФЕП за одиницю часу. За умови великої інтенсивності світлового потоку зростає ймовірність того, що двом фотонам на вході ФЕП відповідає один імпульс на виході. Це призводить до порушення лінійної залежності кількості імпульсів струму від кількості фотонів, що потрапили на катод ФЕП, а, отже, до необхідності робити відповідні поправки. Однак заряд, що переноситься в імпульсі, який є результатом «злиття» двох імпульсів, буде приблизно вдвічі більше, ніж у випадку звичайного імпульсу, тому в області високої інтенсивності світлового потоку коректніше використовувати метод середнього струму. Для реалізації методу середнього струму опір навантаження обирають достатньо великим, що дозволяє: по-перше, дістати достатньо велику амплітуду напруги при протіканні малих імпульсів струму  $i$ , по-друге, збільшити сталу часу, і тим самим покращити усереднення сигналу.

За умови слабких світлових сигналів для їх реєстрації застосовується метод підрахунку фотонів TCSPC (The time correlated single photon counting technique). У цьому методі вимірюється не середнє значення струму, який тече з аноду, а кількість електричних імпульсів, спричинених фотоелекtrонами. Оскільки швидкість емісії фотоелектронів пропорційна інтенсивності світлового потоку, що падає на катод, а кожен фотоелектрон спричиняє імпульс струму в опорі

навантаження ФЕП, кількість цих імпульсів також буде пропорційною інтенсивності падаючого на катод світлового потоку. Для реалізації методу підрахунку фотонів, опір навантаження треба вибирати достатньо малим задля зменшення сталої часу  $i$ , відповідно, зменшення ймовірності «злиття» імпульсів. Але в цьому випадку амплітуда імпульсів напруги на опорі навантаження виявляється недостатньою для їх безпосередньої реєстрації електронним лічильником. Тому імпульси напруги з опору навантаження необхідно підсилювати за допомогою широкосмугового підсилювача. Але, крім імпульсів струму, спричинених фотоелектронами, на опорі навантаження спостерігаються «шумові» імпульси малої амплітуди. Заряд, який переноситься цими імпульсами, малий, і вони не дають суттєвого внеску в середній струм, але їх кількість, за умови малої інтенсивності світлового потоку, може виявитись порівняною з кількістю фото-імпульсів. Отже, для забезпечення коректного підрахунку фотонів треба використати дискримінацію імпульсів за амплітудою [18].

Ідея цього методу полягає в тому, що інтенсивність люмінесценції за певний час пропорційна ймовірності зустрічі фотона за цей самий час. Таким чином в TCSPC методі потрібно чекати одиничний фотон, який прийшов від люмінесцентного зразка, і вимірювати час, за який цей фотон буде захоплено. Продовжуючи такі виміри, можна отримати набір часових інтервалів, які виникають між імпульсом збудження та захопленням фотону.

Люмінесценція збуджується послідовністю коротких імпульсів випромінювання з строго фіксованим періодом прямування. Імовірність детектування люмінесценції підтримується на рівні нижче одного фотона при порушенні об'єкта одним імпульсом, а частота повторення збуджуючих імпульсів робиться якомога більша.

TCSPC характеризується високою чутливістю та точністю при реєстрації сигналу, але цей метод потребує тривалого часу (від хвилин до декількох годин) щоб зібрати необхідну статистику для встановлення сигналу.

## РОЗДІЛ 2

### 2.1 Отримання Por-GaAs та наночастинок GaAs

У роботі досліджено зразки поруватого GaAs, поруваті шари формували на пластині GaAs методом анодного травлення (Рис.8) в різних режимах, що відрізняються за часом травлення, складом електроліту і величиною струму.

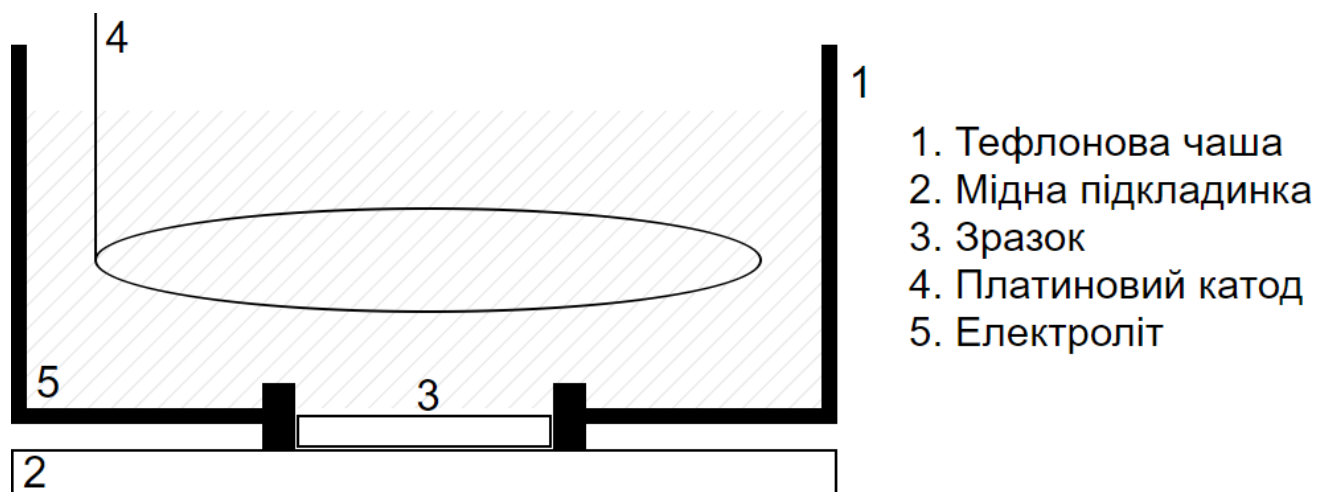


Рис. 8. Схема методу анодного травлення

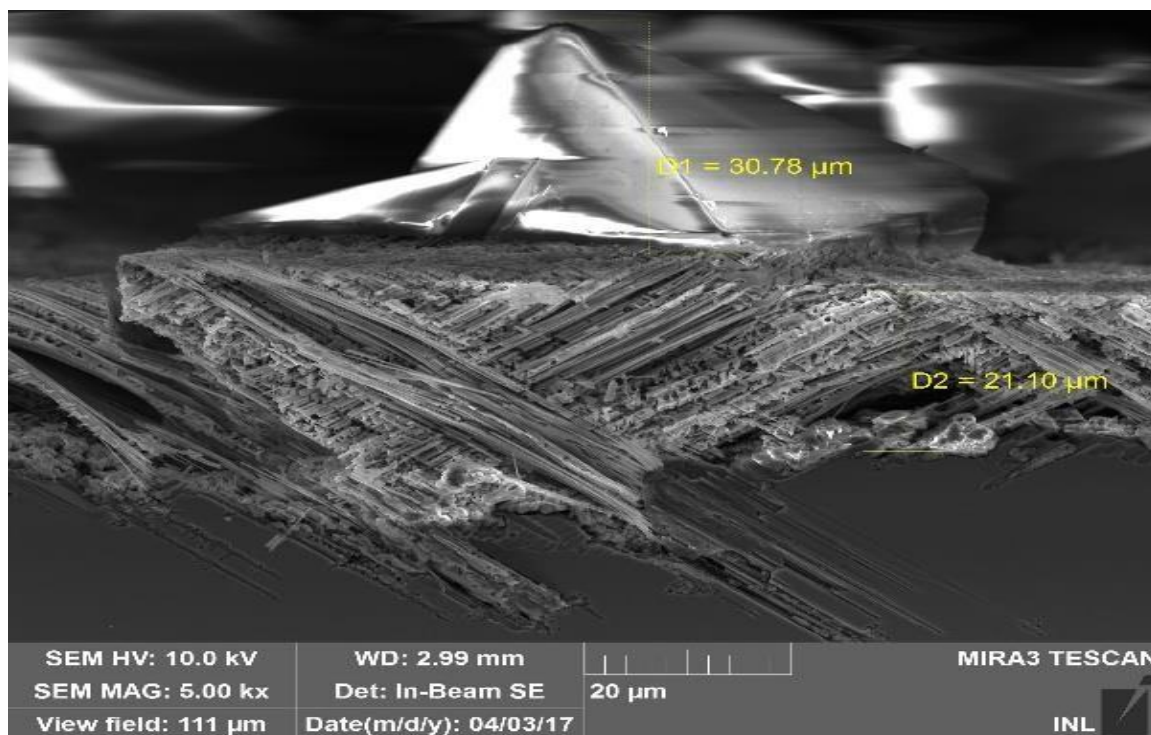
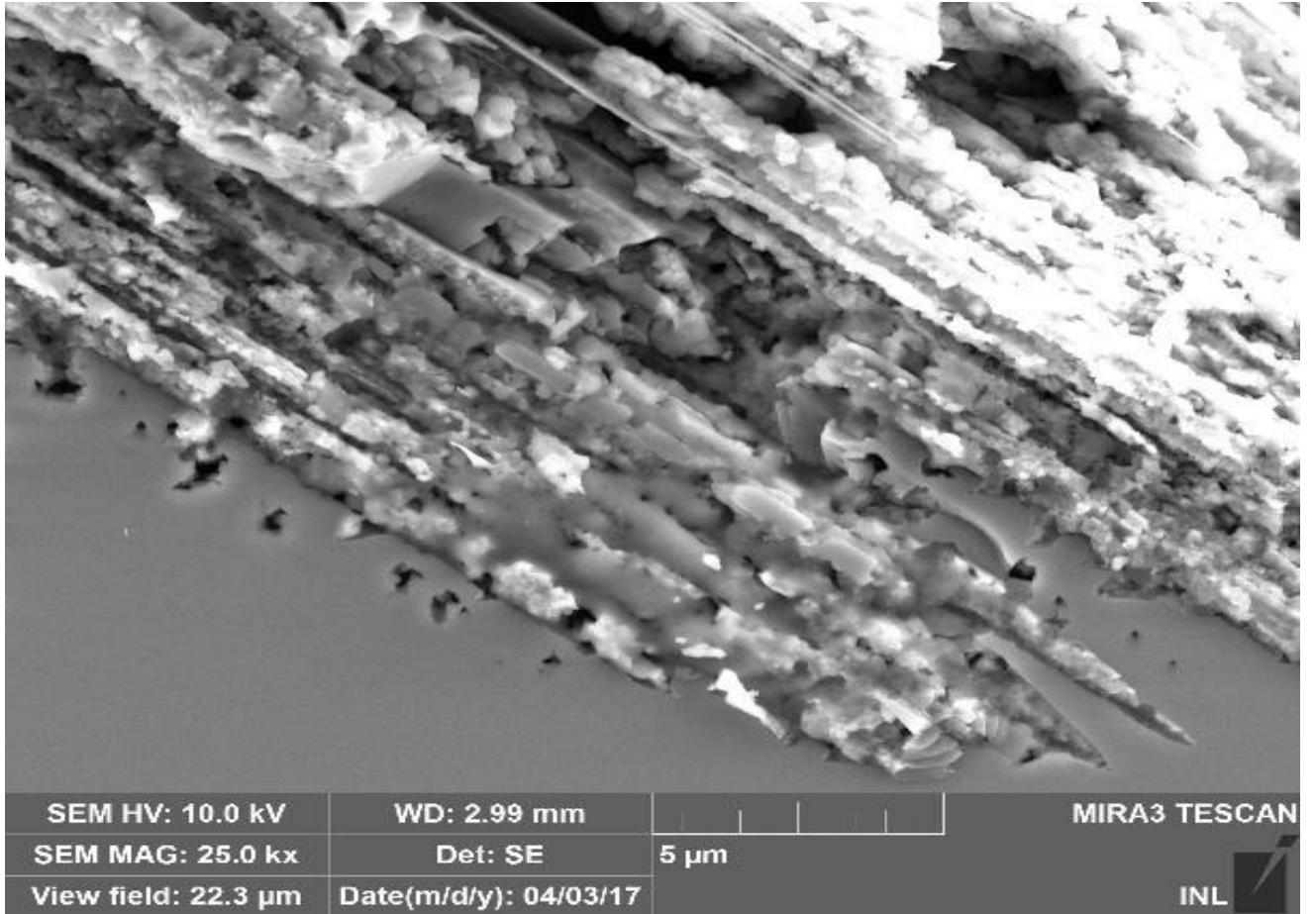
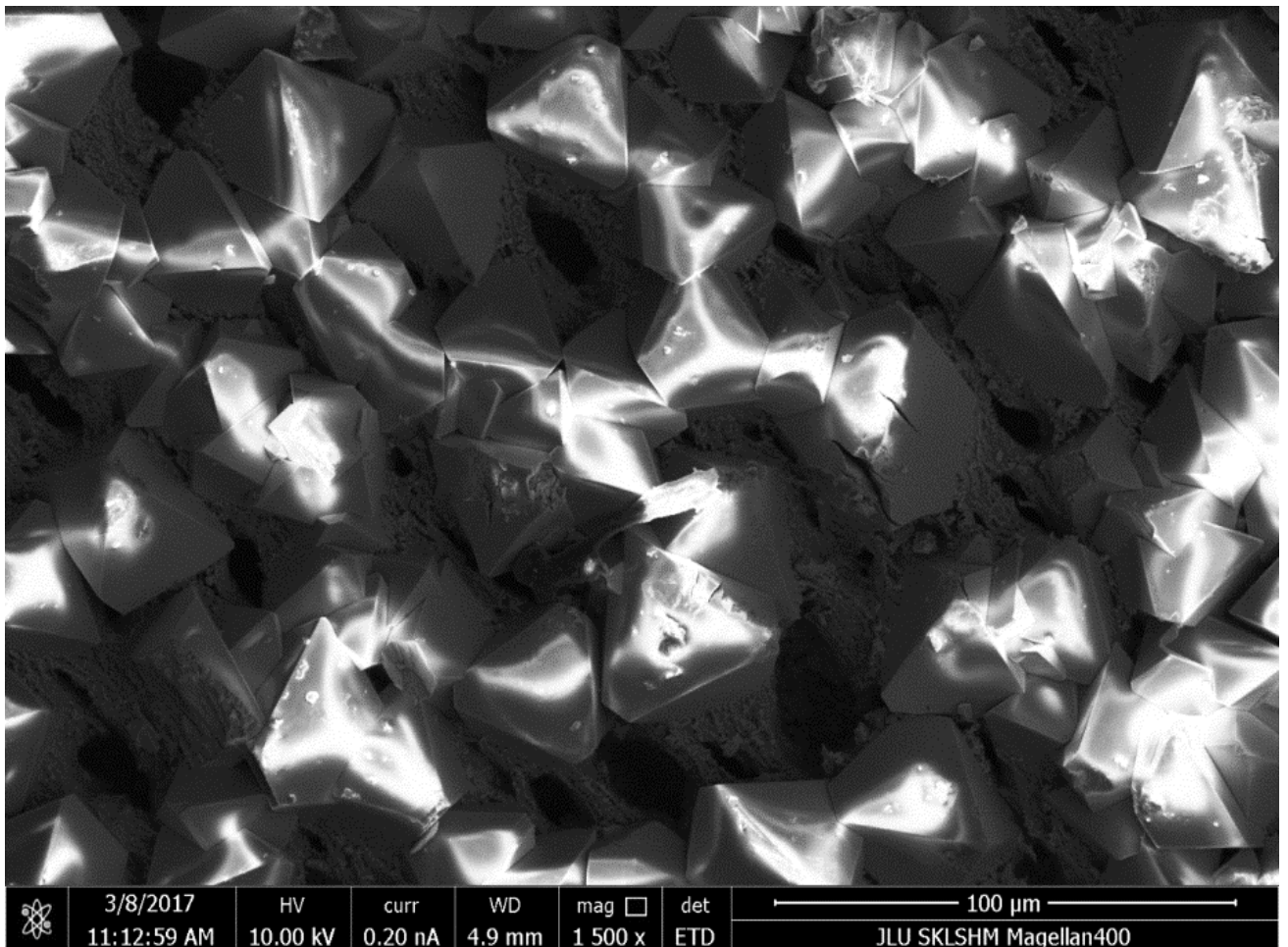


Рис. 9. Зображення сколу зразку поруватого GaAs.

Зображення поверхні (Рис.11) та сколу (Рис.9, 10) поруватого арсеніду галію за допомогою скануючого електронного мікроскопа MIRA3 TESCAN у м.Ліон та Magellan 400 у Китаї.



*Рис. 10. Зображення скол зразку поруватого GaAs.*



*Рис. 11. Зображення поверхні зразку поруватого GaAs.*

З метою уточнення структурного складу були проведені виміри спектрів Оже на поруватій та кристалічній частині зразків GaAs (Рис.12, 13). На рисунку 12 показаний спектр вуглецю та кисню (лінії KLL) на поверхні GaAs після відпалу зразка при 140 °С. З рисунка видно, що на поруватій частині зразка інтенсивність вуглеродної лінії вуглецю приблизно в три рази більше, ніж на кристалічній. Це може означати, що пори GaAs заповнені сполуками, що містять вуглець. Можливо, що при високих температурах відпалу вони десорбуються з цих пор.

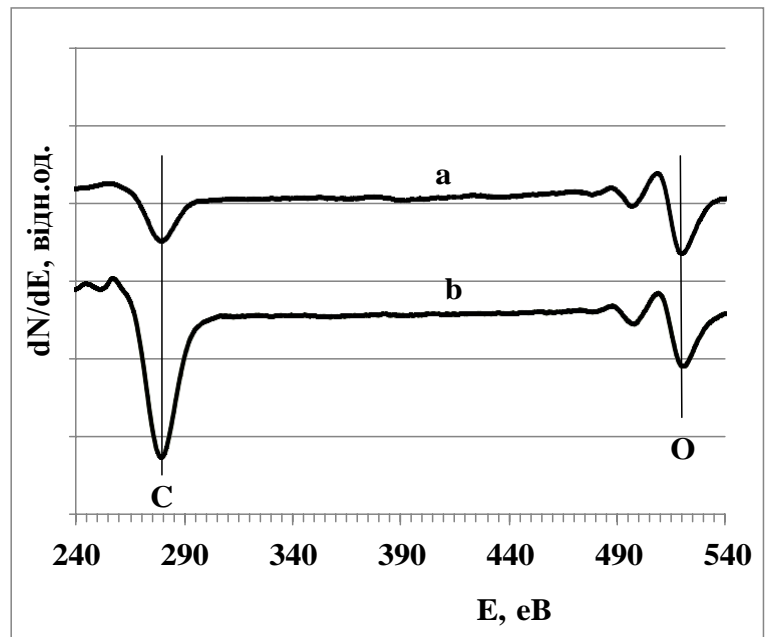


Рис. 12. Оже- спектр вуглецевих та кисневих ліній на поверхні GaAs після нагрівання зразка до 140 °С: а - на кристалічній частині зразка; б - на поруватій частині зразка.

На рисунку 13 показано спектр Ga та As (LMM) Оже для кристалічної (а) та поруватої (б) частини зразка GaAs. Попередня оцінка кореляції між амплітудами оже-піків атомів As та Ga для поруватої поверхні була оцінена як 0,85, а для кристалічної - як 0,68, що може вказувати на різну стехіометрію GaAs на поруватих та

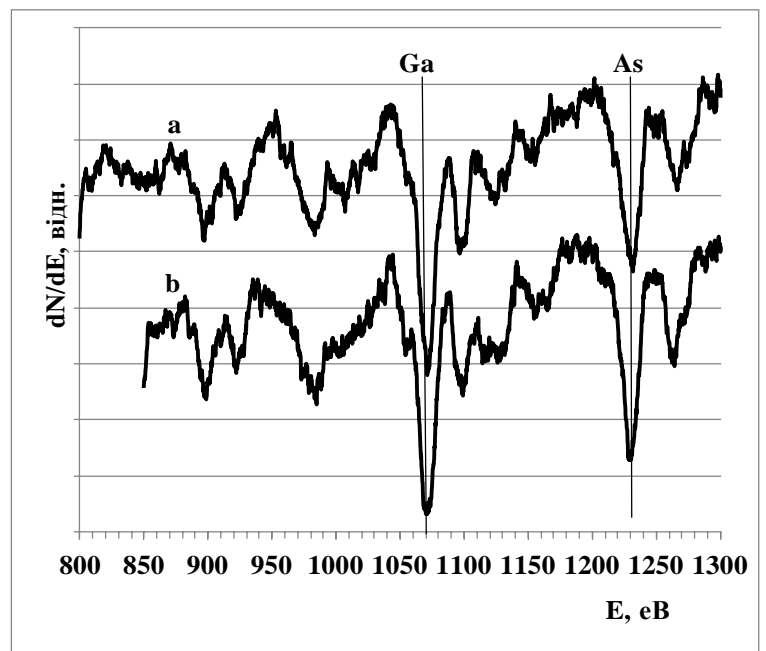


Рис. 13. Оже-спектр ліній Ga і As на поверхні GaAs після нагрівання зразка до 140 °С: а - на кристалічній частині зразка; б- на поруватій частині зразка.

кристалічних частинах зразків. Це означає, що Ga витравлено на 20% більше, ніж As.

Для створення розчину наночастинок один з зразків подрібнили на менші частини та помістили у водний розчин аміаку (1:10) і за допомогою ультразвуку (чотири цикли по 10хв) було створено розчин наночастинок галій арсенікуму в воді.

## 2.2 Опис установки

Виміри спектрального складу випромінювання і кінетики спаду люмінесценції проводяться при кімнатній температурі на автоматизованій установці (Рис.14). Установка була зібрана на базі комп'ютеризованого монохроматора MS2004 (10), крім нього, включає в себе ФЕП НАМАМАТСУ (8), підсилювач ФЕП (6) і блоки живлення монохроматора (13), ФЕП (9) та підсилювача (7). Випромінювання, що аналізується, потрапляє на апертуру монохроматора (13) безпосередньо, або за допомогою оптичного хвильовода.

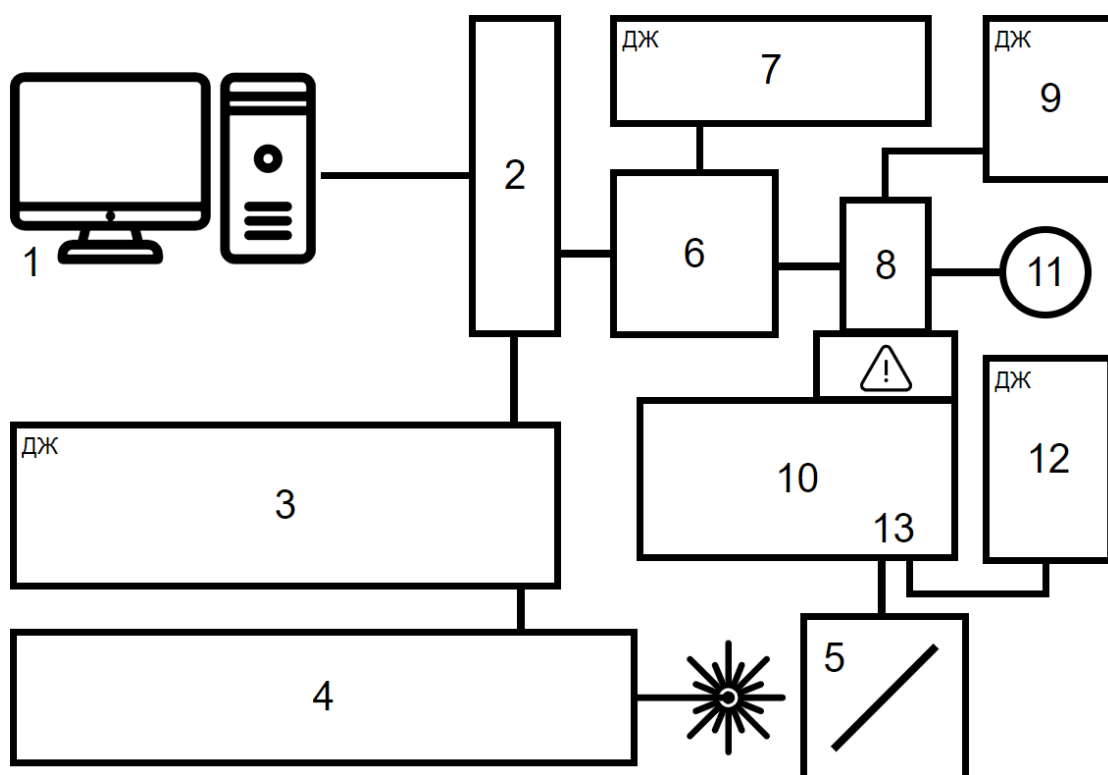


Рис.14. Загальна схема установки по вимірюванню спектрального складу та кінетики спаду люмінесценції. Тут (1) – Комп'ютер, (2) - АЦП, (3) - блок живлення лазера, (4) – лазер, (5) – комірка зі зразком, (6) - підсилювач ФЕП, (7) - блок живлення підсилювача, (8) – ФЕП, (9) – блок живлення ФЕП, (10) – комп'ютеризований монохроматор MS2004, (11) – потенціометр, (12) – блок живлення монохроматора, (13) – апертура монохроматора.

Для збудження люмінесценції в більшості випадків використовувався імпульсний азотний лазер ИЛГИ-503 (Рис.15) з наступними характеристиками: довжина хвилі випромінювання – 337 нм, середня потужність випромінювання

становила приблизно 1.7-3.7 мВт, частота слідування імпульсів – 50 Гц, тривалість імпульсу – приблизно 8 нс. Лазер світить через отвір на зразок, який знаходиться в камері. В камеру проведено оптоволокну, по якому сигнал поступає на апертуру монохроматора, потім на ФЕП, де підсилюється і потрапляє на АЦП.



*Рис. 15. ИЛГИ-503.*

Потім дані попадають на комп'ютер.

Монохроматор MS2004 (Рис.16) розрахований на роботу в спектральному діапазоні від 260 нм до 3000 нм. Робочий діапазон перекривається за рахунок використання 4-х дифракційних ґраток, лише одна з яких може бути робочою в даний момент часу. Керування монохроматором здійснюється по послідовному порту RS-232 (СОМ-порт персонального комп'ютера) з використанням бібліотек, що надаються розробником.



*Рис. 16. Монохроматор MS2004.*

В установці в якості приймача випромінювання застосовано фотоелектронний помножувач (ФЕП) (Рис.17) із вбудованим джерелом високої напруги (1500 В). ФЕП закріплюється на вихідне вікно монохроматора і ретельно ізолюється від стороннього випромінювання. Живлення ФЕП здійснюється постійною напругою 15 В від джерела (5). Регулювання високої напруги аноду ФЕП (а, отже, і рівня вихідного сигналу) здійснюється за допомогою потенціометра (8) номіналом 50 кОм. Вихідний сигнал з аноду ФЕП подається на підсилювач ФЕП.



*Рис. 17. ФЕП НАМАМАТСУ.*

Оскільки вихідний опір ФЕП складає декілька десятків МОм, безпосереднє підключення аноду ФЕП до вимірювальних кіл є неможливим без використання погоджувального підсилювача. В даній установці застосовано підсилювач постійного струму з вхідним опором порядку 10 МОм.

Підсилювач зібрано на базі операційного

підсилювача AD812 (смуга пропускання 145 мГц, швидкість наростання фронту 1600 В/мкс). Перший каскад підсилювача являє собою повторювач з високим вхідним опором і обмежувачем рівня сигналу (діоди D1, D2). Другий каскад – інвертуючий підсилювач з коефіцієнтом підсилення, рівним 10. Живиться підсилювач від 2-полярного джерела напруги + 8 В. Вихід підсилювача підключається безпосередньо до плати АЦП за допомогою лабораторного коаксіального кабелю.

Для дослідження наночастинок використовували один з аналізаторів Zetasizer. Конструктивно аналізатори виконані у вигляді єдиного блоку, який включає в себе частину в якій відбуваються виміри, корелятор і мікропроцесорний пристрій. Основними елементами вимірювальної частини є лазерне джерело світла, фокусуюча оптична система і фотодіодний детектор. Корелятор і мікропроцесорний пристрій призначений для обробки вимірювальних сигналів, отриманих з фотодіодного детектора, Управління аналізатором і відображення результатів вимірів відбувається на комп'ютері за допомогою автономного програмного забезпечення на основі операційної системи Windows.

Аналізатори відносяться до лабораторних пристроїв. Живлення відбувається від мережі змінного струму. Зв'язок з комп'ютером – через інтерфейс USB.

Принцип роботи аналізатора оснований на методі виміру динамічного розсіювання світла, суть якого в визначенні розміру частинки в рідині по коефіцієнту дифузії, отриманого шляхом аналізу характерного часу флуктуації інтенсивності розсіяного частинками світла.

Проба рідини поміщується в зону зондуючого лазерного променя, в результаті взаємодії якого з частинками в рідині відбувається розсіювання світла. Розсіяне частинками світло реєструється фотодіодним детектором. Флуктуації інтенсивності розсіяння, які виникають в наслідок броунівського руху частинок, аналізуються корелятором. На основі отриманої кореляційної функції, яка містить в собі інформацію про коефіцієнт дифузії, програмно вираховується розмір

частинки. Результати вимірів представляються у цифровому та графічному вигляді.

Модифікація аналізаторів відрізняється кутом реєстрації розсіяного світла (для Zetasizer Nano S і Zetasizer Nano ZS –  $173^\circ$ ; для Zetasizer Nano S90 і Zetasizer Nano ZS90 –  $90^\circ$ ) і відповідно діапазоном вимірів розміру частинок.



*Рис. 18. Зовнішній вигляд аналізатора.*

Аналізатори мають автономне програмне забезпечення «Zetasizer Software»(ПЗ), розроблене фірмою «Malvern Instruments Ltd.» на основі операційної системи Windows. Основні функції ПЗ: управління роботи аналізатора, обробка сигналів від фотодіодного детектора, представлення і збереження результатів вимірів.

ПЗ встановлюється на керуючий комп'ютер аналізатора при первинному введенні в експлуатацію. ПЗ ідентифікується при підключенні аналізатора до комп'ютера. Ідентифікаційна назва ПЗ відображається в головному вікні програми при її запуску.

## 2.3 Результати та обговорення

З метою виявлення структурних особливостей фотолюмінесценцію збуджували за допомогою лазера на декількох довжинах хвиль (337, 405 та 532 нм) (Рис.19). При збудженні світлом з довжиною хвилі 337 нм в короткохвильовій області спостерігається ФЛ (2,75-3,3 еВ). Видно, що із збільшенням довжини збуджуючого світла спектри випромінювання зміщуються в область менших енергій (1,7-3 еВ), або в довгохвильову область. Така поведінка характерна для поруватих структур. При освітленні структури лазером з довжиною хвилі 532 нм, проявляється незначне світіння в області 2 еВ, та значний пік при 1,5 еВ (для об'ємного матеріалу GaAs максимум знаходиться приблизно при 1,42 еВ, тобто в ІЧ області).

В цій роботі будуть представлені спектри ФЛ при опроміненні зразків GaAs лазером з довжиною хвилі 337,1 нм. При цій довжині хвилі спостерігається максимальний зсув ФЛ у блакитну область спектру. Цей зсув характерний для

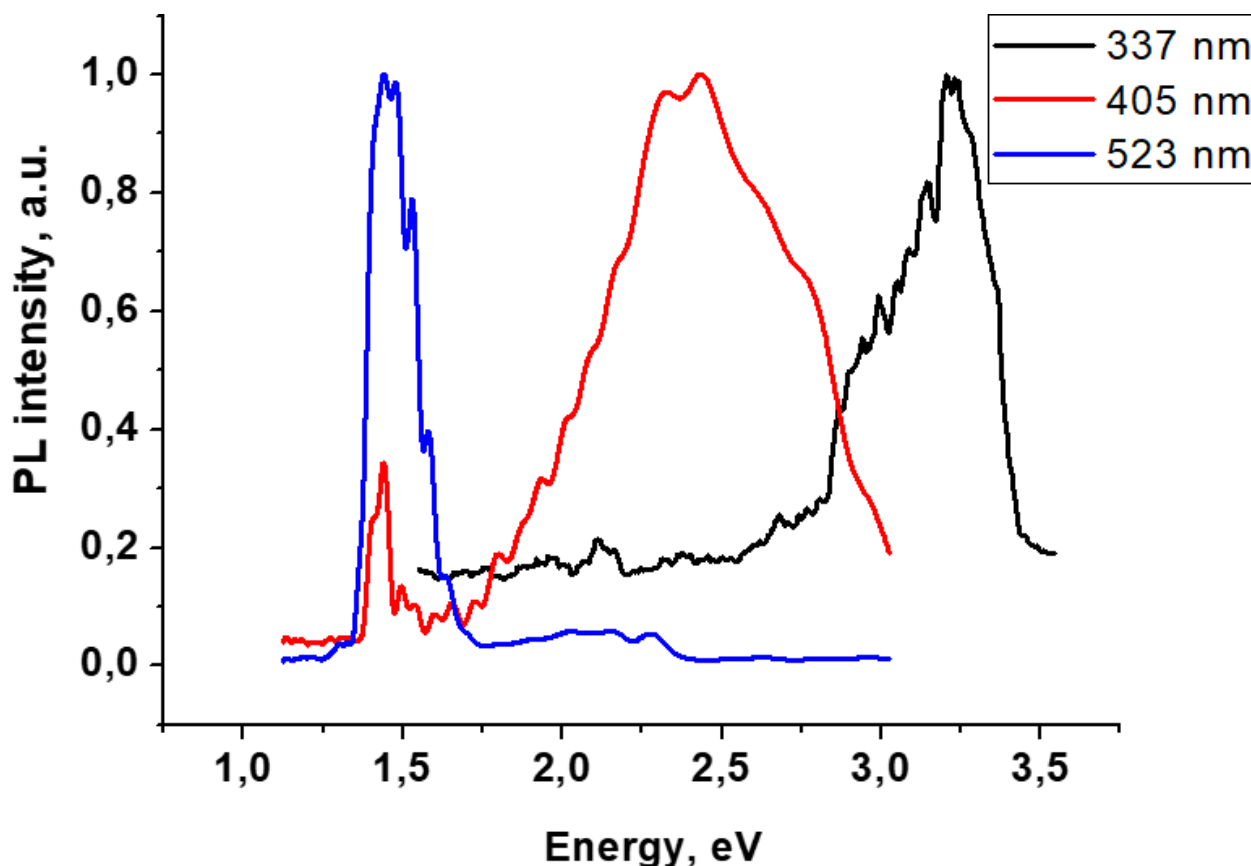


Рис. 19. Спектри ФЛ на декількох довжинах хвиль (337, 405 та 532 нм).

нанорозмірних структур і пояснюється квантово-розмірними ефектами, які виникають в таких матеріалах.

На рис.20,21 представлені спектри ФЛ при опроміненні зразків GaAs лазером з довжиною хвилі 337,1 нм. При цій довжині хвилі спостерігається максимальний зсув ФЛ у блакитну область спектру. Цей зсув характерний для нанорозмірних структур і пояснюється квантово-розмірними ефектами, які виникають в таких матеріалах. Наведені спектри свідчать про наявність

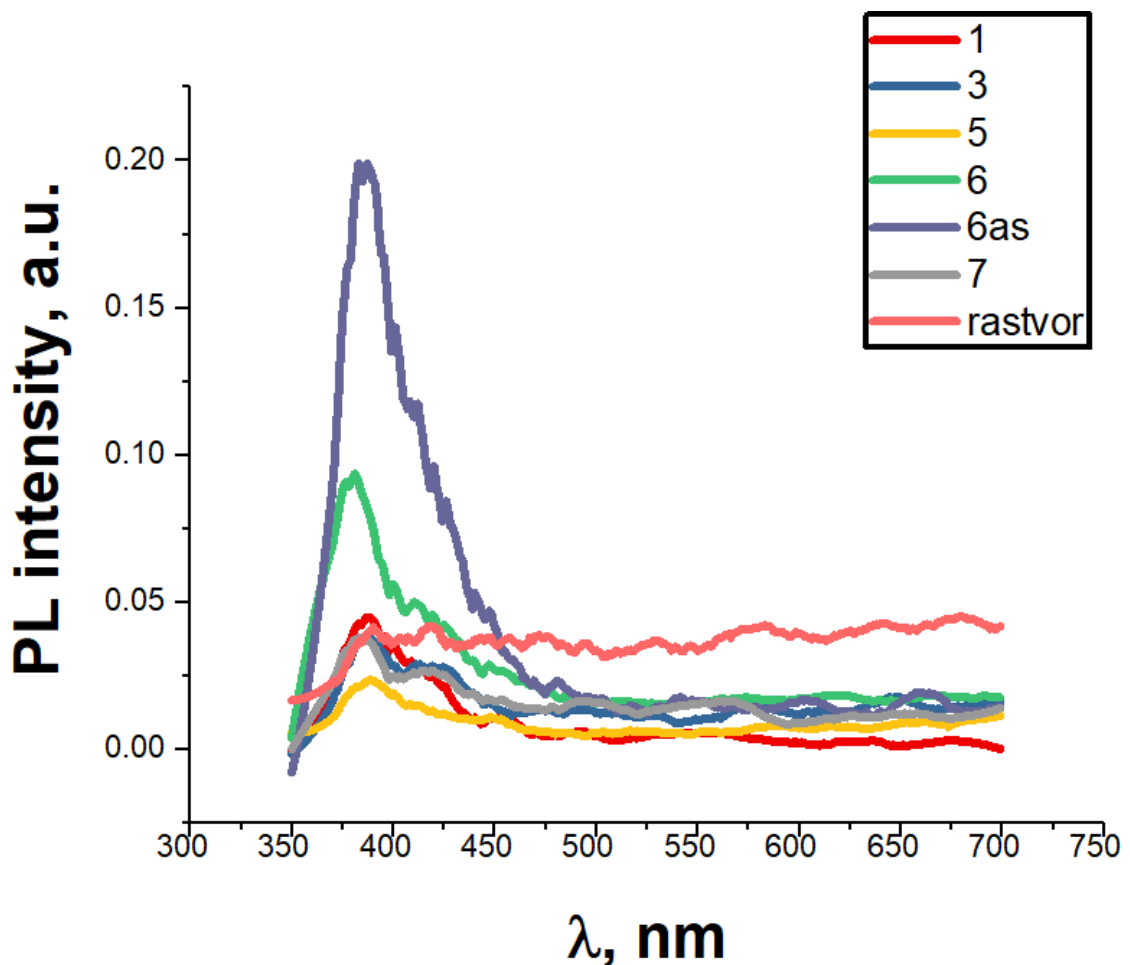


Рис. 20. Спектри фотолюмінесценції для різних зразків в залежності від довжини хвилі.

нанорозмірних пор в наших структурах, які розподілені за розмірами.

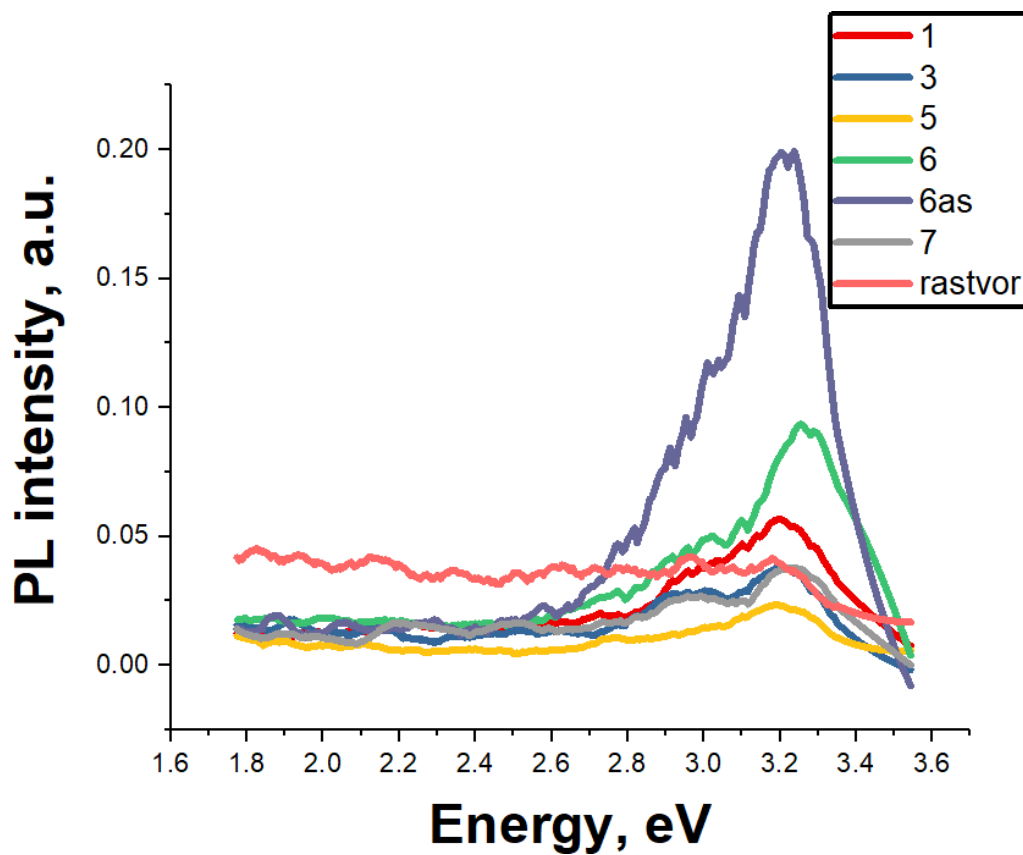


Рис. 21. Спектри фотолюмінесценції для різних зразків в залежності від енергії.

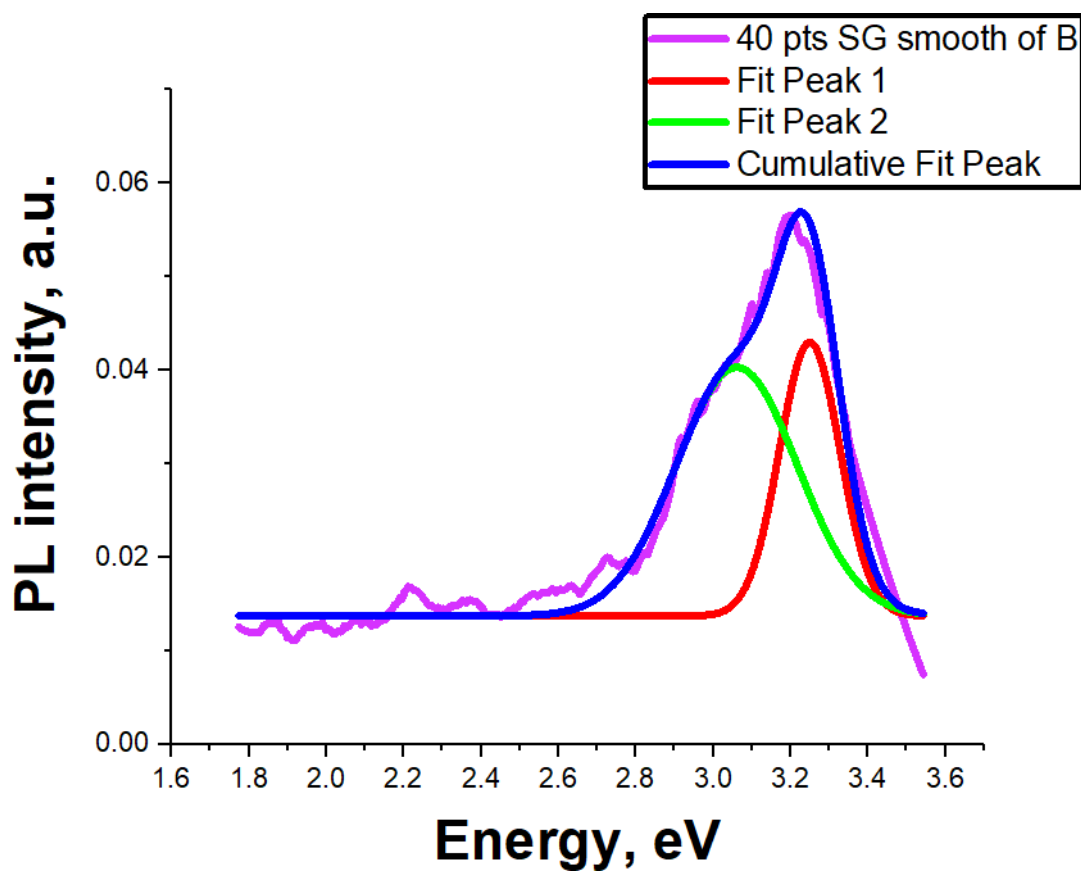


Рис. 22. Приклад розкладу на гаусіани типового графіку люмінесценції.

З рис.22 видно, що наведені спектри складні і можна виділити декілька смуг випромінювання. Проаналізуємо наведені спектри, розклавши їх на гаусіани. Кожна з цих гаусіан має свій максимум та свою напівширину

На рис. 23, 24, 25 зображена залежність інтенсивності від часу затухання для різних максимумів. За допомогою цих графіків можна розрахувати час життя фотолюмінесценції.

З метою встановлення природи ФЛ шостий зразок помістили у водний розчин аміаку (1:10) і за допомогою ультразвуку (чотири цикли по 10хв.) було створено розчин наночастинок GaAs в воді. Далі представленні спектри та кінетика ФЛ зразка №6 на рис. 26, 27, 28.

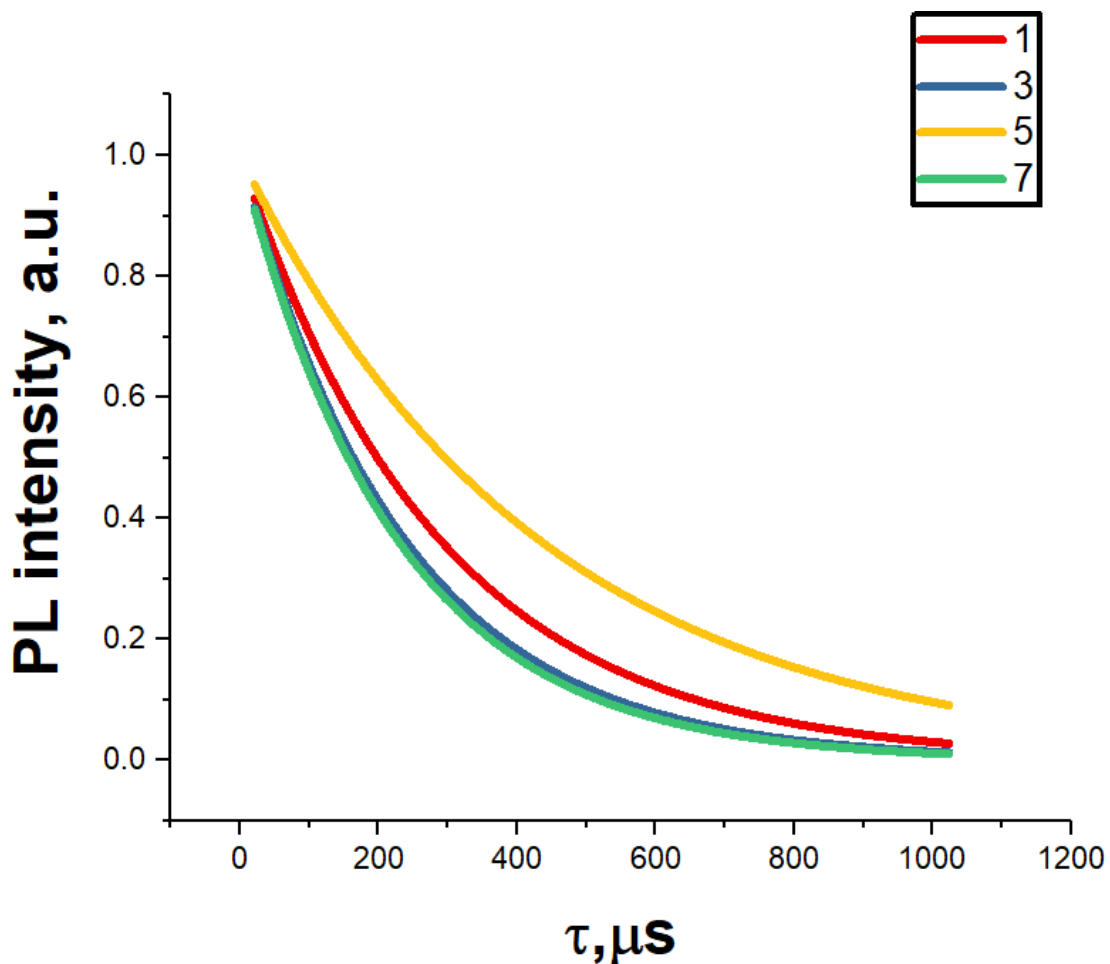


Рис. 23. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{max}$  для зразків №1,3,5,7.

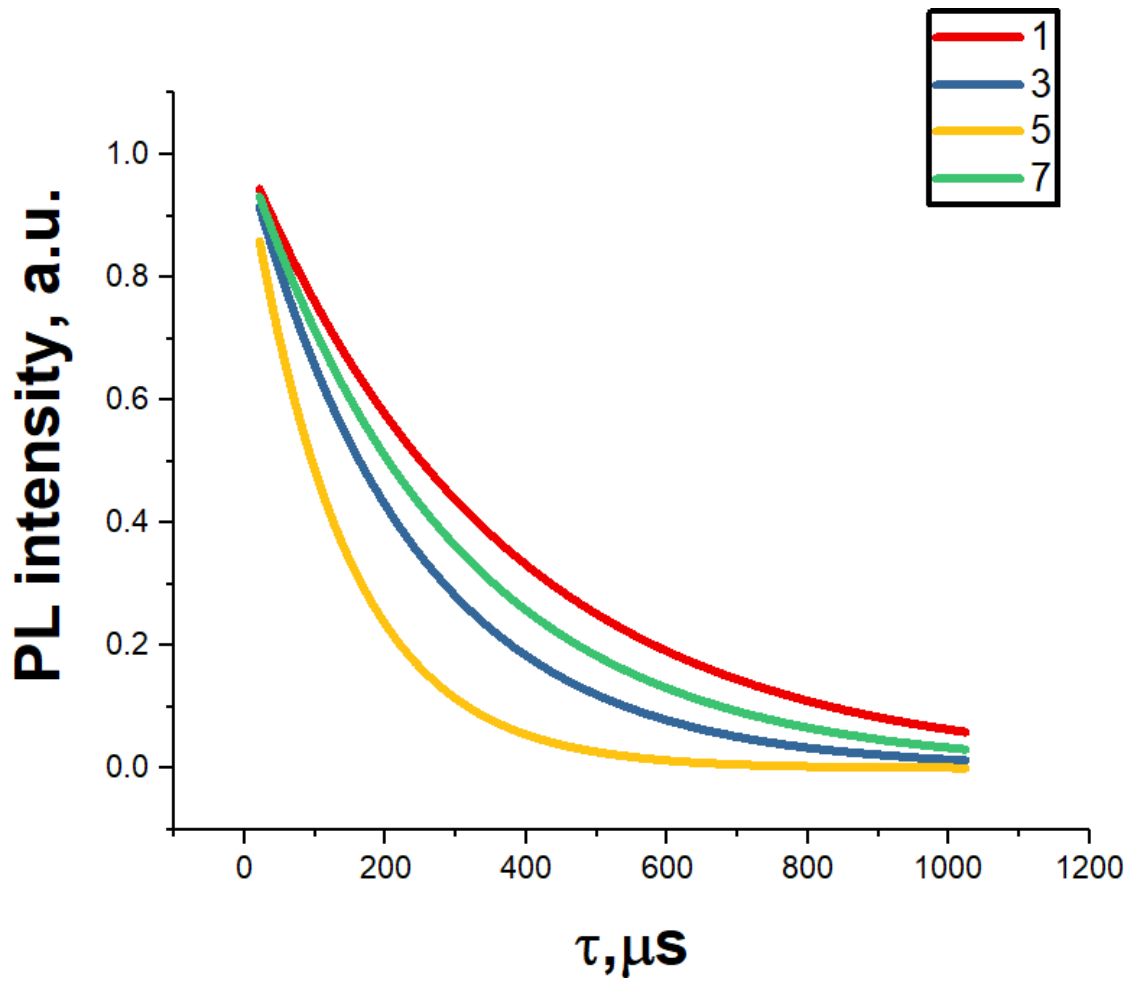


Рис. 24. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{\text{max}}$  першої гаусіани для зразків №1,3,5,7.

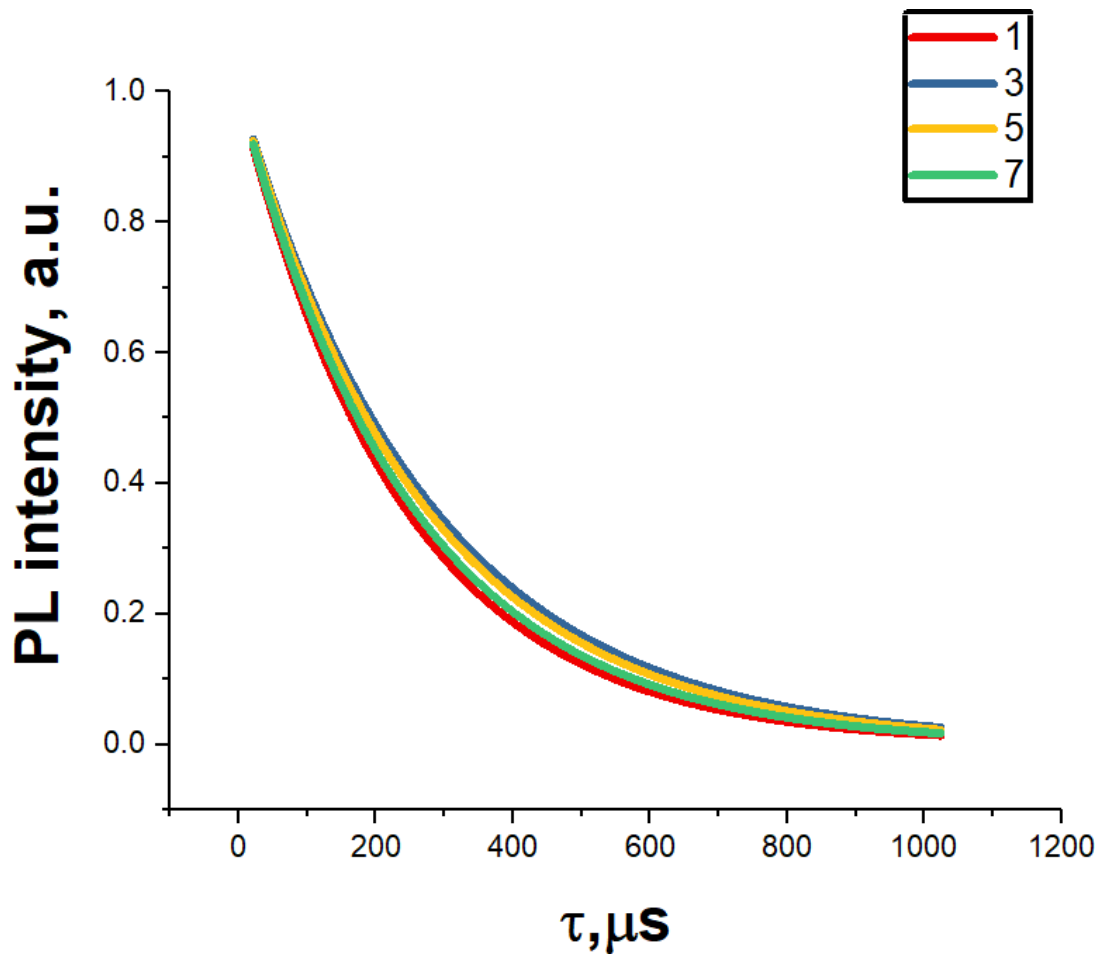


Рис. 25. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{\text{max}}$  другої гаусіани для зразків №1,3,5,7.

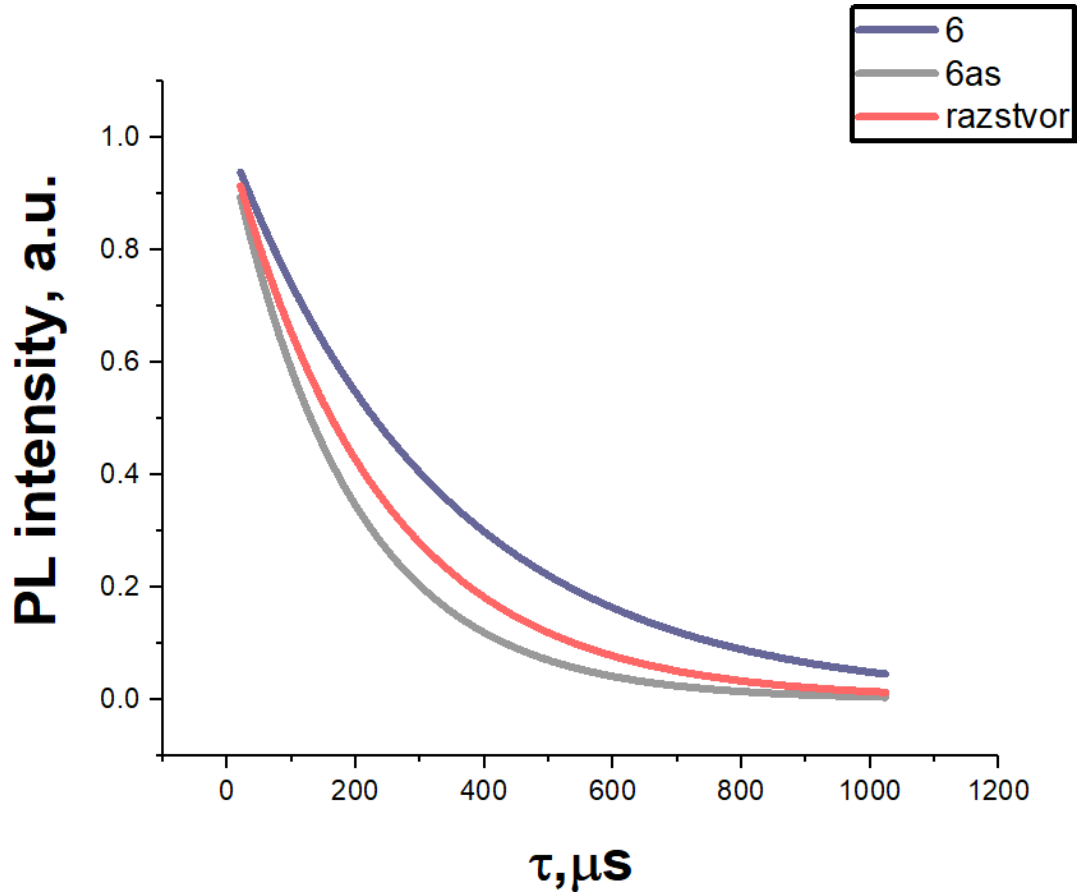


Рис. 26. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{\text{max}}$  для зразків №6, 6as та розчину.

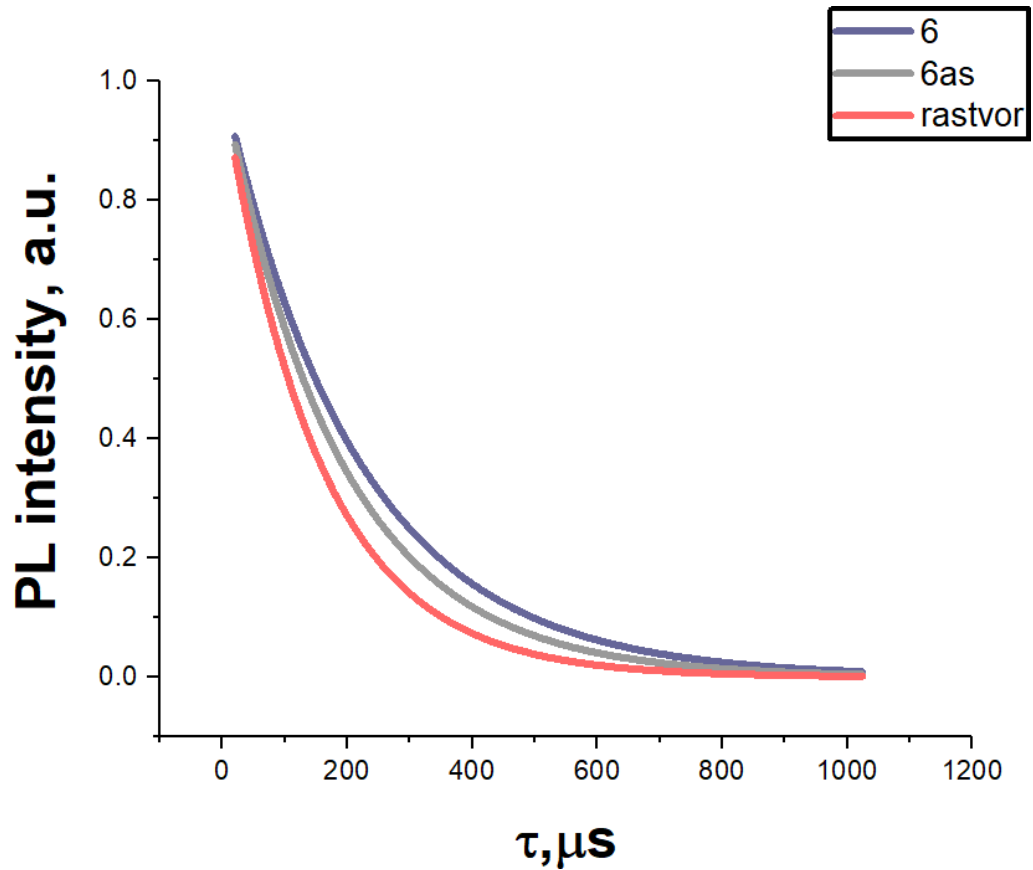


Рис. 27. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{\text{max}}$  першої гаусіани для зразків №6, 6as та розчину.

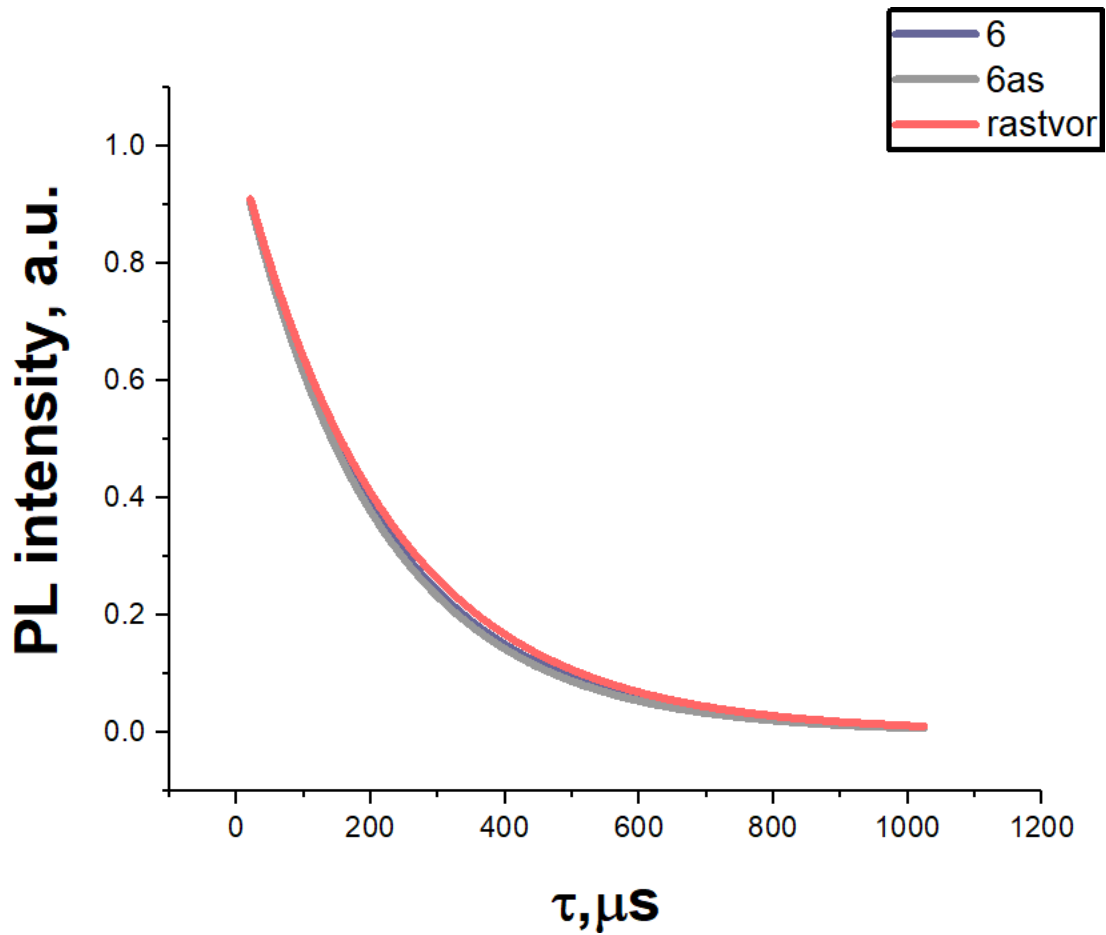


Рис. 28. Кінетика ФЛ при  $\lambda_{\text{max}}$  другої гаусіани для зразків №6, 6as та розчину.

Результати аналізу спектрів ФЛ та проведені розрахунки наведені в таблицях 1, 2. Похибка для розрахунку півширини та часу життя склала не більше 0.5%.

	1	3	5	6	6as	7
$W_1, \text{eV}$	0.18	0.16	0.17	0.12	0.14	0.11
$W_2, \text{eV}$	0.37	0.24	0.35	0.48	0.38	0.37
$S_1, (\text{a.u.})^2$	0.0057	0.0091	0.0027	0.0083	0.0212	0.0036
$S_2, (\text{a.u.})^2$	0.0102	0.0047	0.0026	0.0147	0.0440	0.0055
$S, (\text{a.u.})^2$	0.0159	0.0043	0.0052	0.0230	0.0653	0.0091

Таблиця 1. Розраховані дані для GaAs.

	1	3	5	6	6as	7	Розчин
$E_{\max}$ , eV	3.204	3.212	3.196	3.255	3.238	3.230	3.201
$E_{\max g1}$ , eV	3.250	3.218	3.221	3.290	3.253	3.257	3.234
$E_{\max g2}$ , eV	3.061	2.968	3.023	3.122	3.075	3.011	3.031
$\tau_{\lambda}$ , $\mu\text{s}$	276	424	234	302	532	444	426
$\tau_{\lambda 1}$ , $\mu\text{s}$	349	424	725	474	488	339	654
$\tau_{\lambda 2}$ , $\mu\text{s}$	419	358	372	464	535	399	447

Таблиця 2. Розраховані дані для GaAs.

З метою перевірення припущення щодо походження фотолюмінесценції на зразках арсеніду галію, обумовленої наявністю наночастинок, з поверхні арсеніду галію було видалено невелику кількість наночастинок, які було переведено в розчин. Для цього невелику кількість зразка (приблизно  $1\text{cm}^2$ ) було занурено у 5мл 96% етиловий спирт, що містив 0.5мл 10% розчину аміаку, та оброблено в ультразвуковій ванні (15 Вт, 40кГц) протягом 40хв. В процесі такої обробки за рахунок іонізації гідроксильних груп на поверхні арсеніду галію передбачалося проходження двох процесів: екстракція наночастинок у розчині під час дії ультразвуку, та інтенсифікація окиснення поверхні. Обидва процеси обумовлено виникненням негативного заряду на поверхні як поруваної структури матеріалу матриці, так і наночастинок. Негативний заряд поверхні забезпечує з одного боку кулонівське відштовхування наночастинок від поверхні і полегшує їх переведення у розчин, а з іншого - полегшує окиснення арсеніду галію.

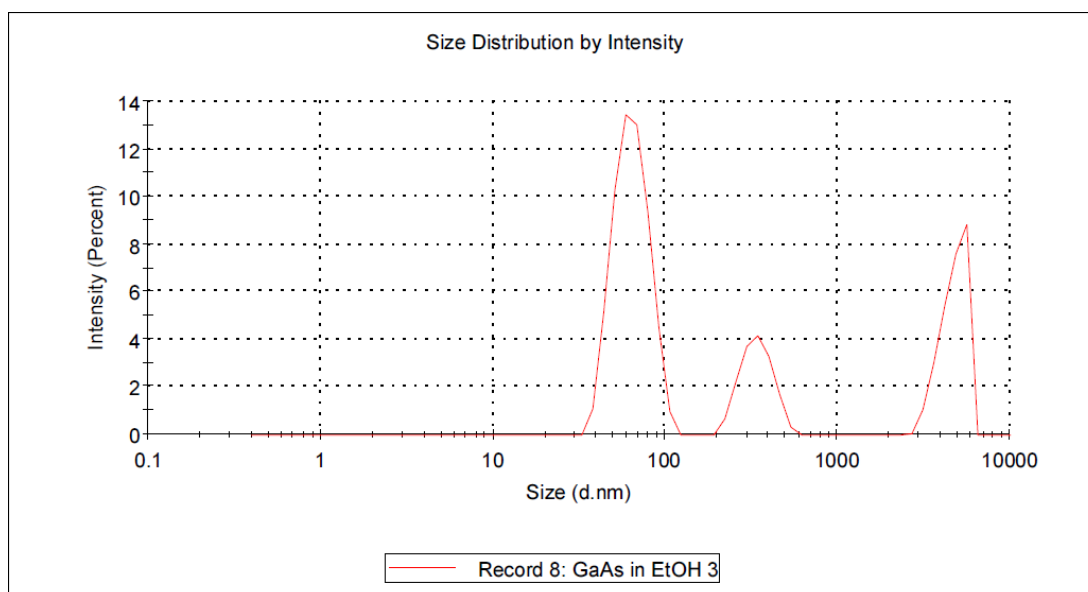


Рис. 29. Розподіл інтенсивності від розміру наночастинок.

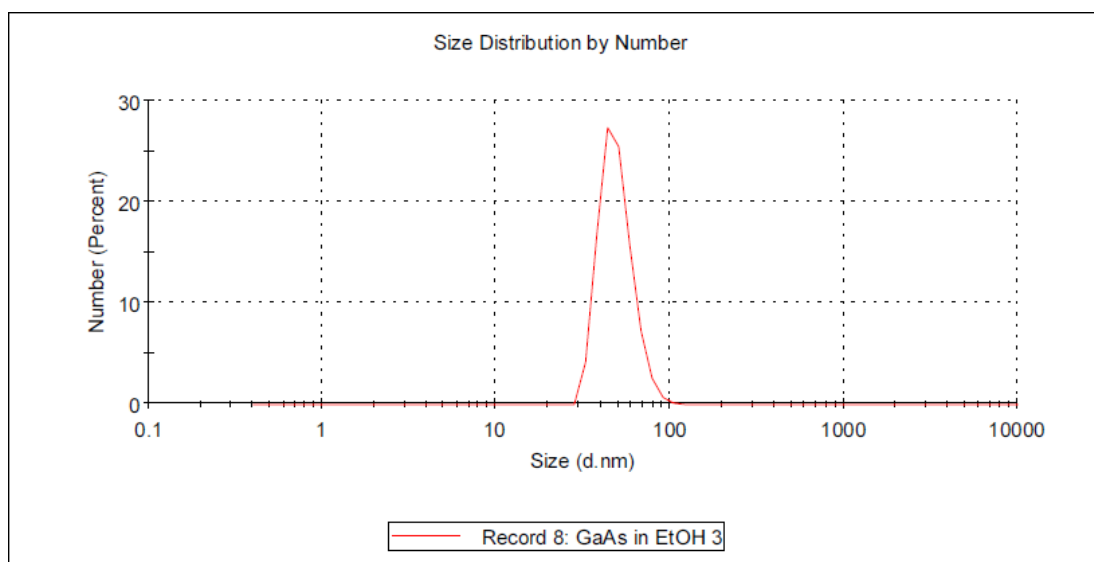


Рис. 30. Розподіл в залежності від розміру.

	Розмір, нм	Інтенсивність, %
Пік 1	64,27	57,9
Пік 2	4705	26
Пік 3	341,2	16,1

Таблиця 3. Отримані значення інтенсивності для різних розмірів наночастинок

З графіку наведеного на рисунку 29 були отримані дані, які наведені в таблиці під номером 3

Якщо аналізувати природу видимої ФЛ поруватого GaAs слід зазначити, що травлення бінарних сполук – процес більш складний, ніж при отриманні,

наприклад, поруватого кремнію. Це пов'язано з різним ступенем іонності кристалічних ґраток бінарних напівпровідників і з різними швидкостями переходу у розчин двох різних компонент напівпровідника [2]. В результаті на поверхні зразка буде існувати переважно гідратований оксид одного з елементів.

Який саме – це буде визначатись складом травника та режимом травлення. Можливе утворення оксидів також на стадії промивки та просушки зразків. Фізико-хімічні властивості таких утворень можуть відрізнятись від властивостей вихідного напівпровідника. Наведені спектри гідратованих оксидів Ga та As частково співпадають з нашими спектрами ФЛ, а частково відрізняються, ми можемо зробити висновок, що у нас є внесок в ФЛ від оксидів і від нанорозмірних структур.

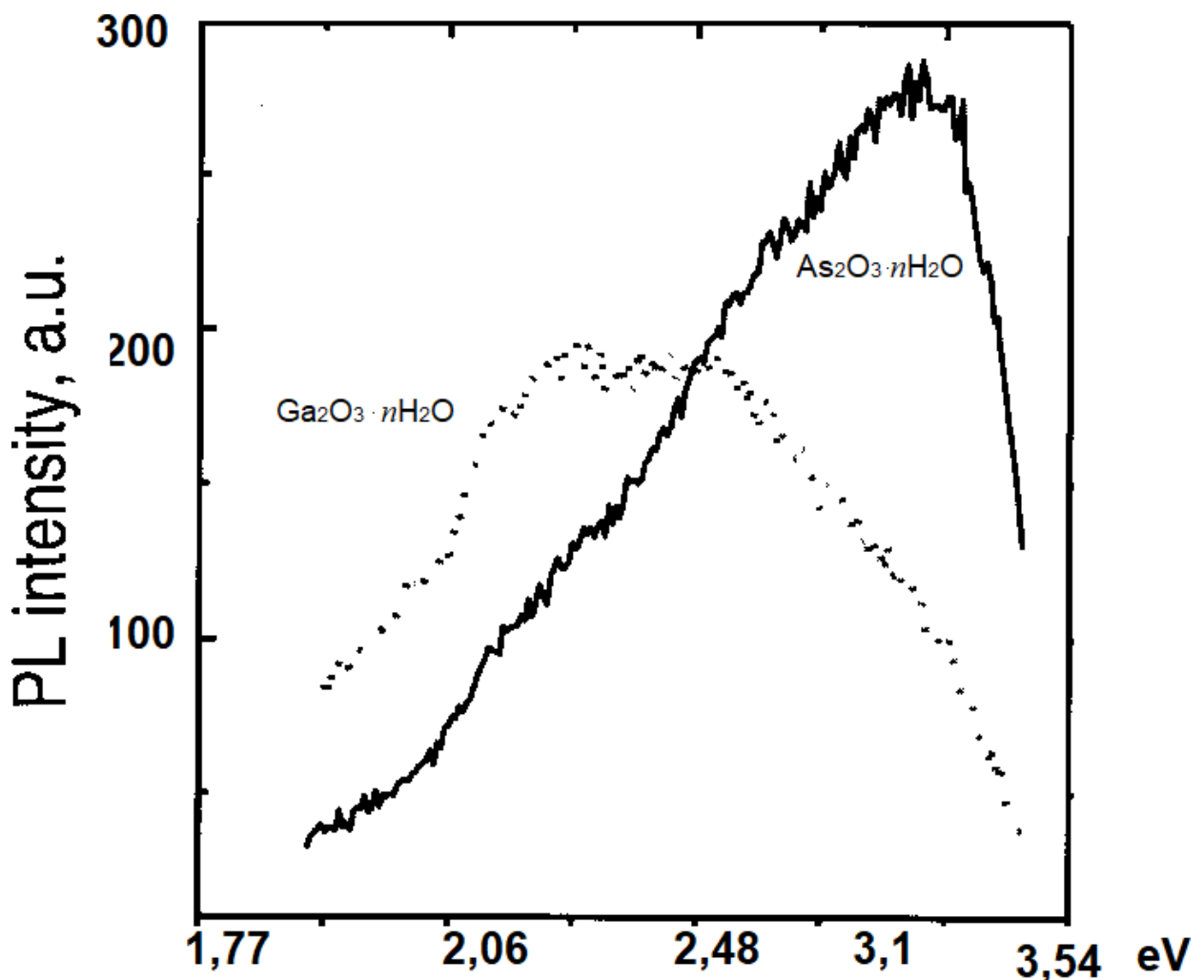


Рис. 31. Спектри видимої ФЛ гідратованих оксидів.

## Висновки

У даній роботі досліджено пористі структури GaAs, отримані методом електрохімічного травлення. SEM зображення даних зразків демонструє наявність поруватої структури.

- 1) Проведені виміри показали, що режим травлення впливає на інтенсивність фотолюмінесценції наступним чином: змінюється інтенсивність фотолюмінесценції та співвідношення між гаусіанами.
- 2) Спектри ФЛ пористого GaAs частково співпадають зі спектрами гідратованих оксидів Ga та As, а щодо квантоворозмірних ефектів не можна стверджувати однозначно, але можна припустити про їх внесок в фотолюмінесценцію.

## Список використаних джерел

1. L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
2. Горячев, Д.Н. Фотолюминесценция пористого арсенида галлия / Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. // Физика и техника полупроводников – 1997. – №31. – С. 47-52.
3. М.Л. Дмитрук, Т.Р. Барлас, В.О. Сердюк, Пористі напівпровідники  $A_3B_5$ : технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості // Фізика і хімія твердого тіла Т. 11, № 1 С. 13-33 (2010)
4. P. Schmuki, D.J. Lockwood, H.J. Labb'e, J.W. Fraser. Appl. Phys. Lett., 69, 1620 (1996).
5. А.А.Лебедев, А.Ю.Рудь Письма ЖТФ 22, 12 (1996).
6. В.Н. Erne, D. Vanmeakelbergh, J.J. Kelly. Adv. Mater., 7, 739 (1995)
7. A. Saura, J. Monecke, G. Irmer, I.M. Tiginiyanu, G. Gartner, and H.L. Hartnagel, J. Phys.: Condens. Mat. 13, 6687 (2001).
8. M. Naddaf and S. Saloum, Physica E 41, 1784 (2009).
9. A. Lebib, E. Ben Amara, and L. Beji, 'Structural and luminescent characteristics of porous GaAs', Journal of Luminescence, vol. 188, pp. 337–341, Aug. 2017.
10. G. Flamand and J. Poortmans, Phys. Status Solidi A 202, 1611 (2005).
11. T. Abdellaoui, J. Bennaceur, and R. Chtourou, Physica E 43, 239 (2010).
12. J.Grym, D. Nohavica, P. Gladkov, E. Hulcius, J. Pangrac, and K. Piksova, C. R. Chimie.16, 59 (2013).
13. A. N. Buzynin, Y. N. Buzynin, A. V. Belyaev, A. E. Luk'yanov, and E. I. Rau, Thin Solid Films 515, 4445 (2007).
14. F. Yu. Soldatenkov, V. P. Ulin, A. A. Yakovenko, O. M. Fedorova, S. G. Konnikov, and V. I. Korolkov, Technical Physics Letters 25, 852 (1999).
15. Yu. N. Buzynin, S. A. Gusev, V. M. Danil'tsev, M. N. Drozdov, Yu. N. Drozdov, A. V. Murel, O. I. Khrykin, and V. I. Shashkin, Technical Physics Letters 26, 298 (2000).
16. M. Naddaf and M. Saad, Vacuum 122, 36 (2015).
17. Бузынин, Ю.И. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках пористого арсенида галлия / Ю.И. Бузынин, С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, О.И. Хрыкин, В.И. Шашкин. // Письма в ЖТФ – 2000. – №7. – С. 112-118.
18. Бунак С. В. Проста реалізація методу підрахунку фотонів для дослідження спектрів поверхневобар'єрних наногетероструктур / Бунак С. В., Ільченко В. В., Окоренко О. М.,

Шкавро О. Г. // Вісник Київського університету. Серія фіз-мат науки. – 2007. -4. –С. 249-254.