

Г.О. Сукач<sup>1</sup>, В.В. Кідалов<sup>2</sup>, А.Б. Богословська<sup>3</sup>, Ю.І. Яценко<sup>2</sup>

## Процеси випромінювальної рекомбінації в поруватих структурах n-GaP, отриманих методом електролітичного травлення в кислотних розчинах на основі HF та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>1</sup>НАУУ, <sup>2</sup>Бердянський державний педагогічний університет,  
<sup>3</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Проведені дослідження оптичних властивостей поруватих шарів GaP, що були отримані методом електролітичного травлення у розчині HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O на поверхні монокристалічного n-GaP з кристалографічною орієнтацією (111). Установлено, що смуги ФЛ з енергіями випромінювання поблизу 2,966 еВ та 2,67 еВ пов'язані з утворенням квантово-розмірних структур, діаметри окремих кристалітів яких (при T = 77 К) складають 3,2±3,7 та 3,8±6,3 нм відповідно. Смуги ФЛ з енергією випромінювання поблизу 2.81 еВ пояснені наявністю молекулярно-кисневого комплексу. Показана чітка кореляція між розмірами неоднорідностей та енергіями (2,67 та 2,966 еВ) смуг ФЛ.

*Стаття постуила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.*

### Вступ

Дослідження процесів випромінювальної рекомбінації в видимій області спектру в квантово-обмежених структурах, поперечні фізичні розміри яких близькі до розмірів міжатомних взаємодій, зокрема в поруватих напівпровідникових матеріалах, викликають значний науковий і практичний інтерес, починаючи з першої публікації Кенхема [1], в якій він вперше використав метод формування зонної структури матеріалу методами інженерії квантованих дефектів, і до сьогоднішнього дня. Відомо, що випромінювальні властивості та інші незвичайні властивості таких нанорозмірних структур, які пов'язані, в першу чергу, з квантовим обмеженням, а також дефектністю структури, залежать не тільки від технології їх отримання, але й від наступних технологічних обробок, зокрема в кислотних травниках різного складу.

Останні роки увага багатьох дослідницьких груп привернута до вивчення властивостей та вдосконалення технології виготовлення поруватого GaP. Об'ємний GaP є достатньо інертним матеріалом, мало окислюється на повітрі та практично не взаємодіє з кислотами, що дає можливість сподіватися на те, що поруваті шари на основі GaP будуть досить стабільними та стійкими до впливу дестабілізуючих факторів зовнішнього навколишнього середовища. Характерною особливістю поруватого GaP, як і поруватого Si, є наявність потужної люмінесценції в видимій частині спектрального діапазону, що робить його

привабливим для використання в оптичних та фотонних приладах, в газових сенсорах тощо.

Багато робіт присвячено дослідженню оптичних властивостей поруватих GaP-структур. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) поруватого GaP, як правило, характеризуються наявністю додаткових, порівняно до випромінювання об'ємного GaP, потужних смуг випромінювання, які є результатом як квантово-розмірних ефектів в нанокристалах GaP, так і появи шарів молекулярних остатків (зокрема, киснево-водневих остатків) на поверхні поруватих структур. Так в роботах [2,3], в спектрах ФЛ поруватого GaP, отриманого методом електрохімічного анодного травлення в розчині HF, поряд з червоною смугою ФЛ з енергією в максимумі  $h\nu = 1,68$  еВ спостерігалась зелена смуга з  $h\nu = 2,3$  еВ. Але в основній кількості робіт випромінювання спостерігалось в ультрафіолетовому діапазоні. В роботі [4] установлено, що ультрафіолетова смуга (3,3 еВ) в спектрах ФЛ поруватого GaP пов'язана з квантовим обмеженням носіїв заряду в кристалічних дротах GaP з розмірами приблизно 25 Å.

Використання електроліта на основі ортофосфорної кислоти (замість HF) дає можливість отримувати поруваті шари без суттєвого покриття поверхні пор (дротів) окислами або іншими продуктами електрохімічної реакції [5], які можуть давати суттєвий внесок в фотолюмінесценцію [6-8].

Дослідження спектрів ФЛ зразків поруватого GaP, отриманих методом обробки поверхні (100) в іскровому розряді [6], показало, що додатково до

смуг випромінювання об'ємного GaP (1,79 eV та 2,21 eV) спостерігались смуги в ультрафіолетовому (2,95 eV) та зеленому (2,38 eV) діапазонах. Запропоновано метод аналізу широкої спектральної кривої випромінювання, яка пов'язана з квантуванням в тонких нанокристалах різного діаметру та форми. Установлено, що розмір нанокристалів, які відповідають ультрафіолетовій та зеленій смугам складають 3 та 6 нм відповідно.

В роботі [9] досліджувались зразки поруватого GaP, отримані методом лазерно – стимульованого травлення об'ємного  $n$ -GaP з кристалографічною орієнтацією (100). В спектрах ФЛ спостерігались потужні смуги випромінювання з енергіями 2,29 eV та 2,38 eV в зелено-блакитному діапазоні, природа яких пов'язана з квантовим обмеженням руху носіїв заряду в двох взаємно перпендикулярних напрямках, що лежать в площині діаметру дроту в поруватому GaP.

Однак детального порівняльного експериментального дослідження спектрів ФЛ поруватого GaP  $n$ -типу, отриманого методом електрохімічного травлення у різних розчинах ( $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ ), що вміщують іони, складовими яких водень та кисень, з визначенням та аналізом окремих складових загальної кривої випромінювання, не проводилось.

Мета даної роботи – детальний аналіз каналів випромінювальної рекомбінації в квантово-обмежених структурах на основі сполук  $n$ -GaP, отриманих методом електрохімічного травлення у кислотних розчинах  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ .

## I. Досліджувані зразки та методика експерименту

Для експерименту були використані зразки монокристалічного  $n$ -GaP з кристалографічною орієнтацією (111), легованого Te до концентрації носіїв заряду  $n_0 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Зразки монокристалічного GaP піддавалися

електролітичному травленню в розчинах  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (далі травник 1) в процентному співвідношенні 1:1 на протязі  $t = 7$  хвилин, при густині струму  $j = 50 \text{ мА/см}^2$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  на протязі  $t = 20$  хвилин, при густині струму  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  (далі травник 2). Після травлення зразки промивалися етиловим спиртом і піддавалися висушуванню в потоці азоту. Перед обробкою зразки мали дзеркально гладку поверхню темно-оранжевого кольору, а після обробки поверхня мала матовий світло-оранжевий колір. Отже, з використанням даної технології травлення можна широко варіювати вихідними геометричними, електрофізичними, а також випромінювальними властивостями отриманої квантово-обмеженої структури (зокрема поверхневими властивостями).

Спектри ФЛ зразків, що досліджувались, були отримані з використанням автоматизованого спектрального обчислювального комплексу СДЛ-2. Вимірювання спектрів люмінесценції проводились при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. У якості джерела збудження використовували випромінювання азотного лазера ЛПІ-503 ( $\lambda = 337 \text{ нм}$ ).

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Експериментальні спектральні залежності ФЛ зразків поруватого GaP, отриманих шляхом обробки монокристалічного GaP в розчині 1, наведені на рис. 1 а, б. Характерною особливістю спектрів ФЛ є наявність додатково до близькокрайової смуги випромінювання (слабка зелена смуга ФЛ поблизу 546 нм), в основному, обумовленої випромінювальними переходами “зона-зона” та “домішка-зона” об'ємного GaP ( $E_g = 2,27 \text{ eV}$ ) широкою смуги ФЛ в більш короткохвильовій області, яка включає в себе декілька вузьких смуг, обумовлених, з нашої точки зору, в першу чергу, квантово-розмірними ефектами. Особливо слід звернути увагу

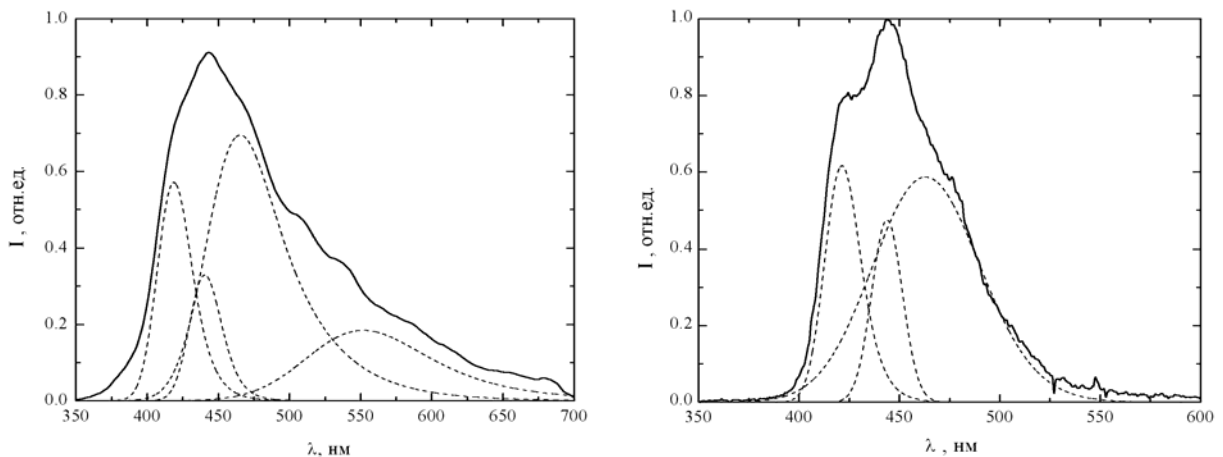


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції поруватого GaP (суцільна крива) та його складова (штрихові криві) виміряні при  $T = 77\text{K}$  (а) та  $T = 300\text{K}$  (б).

на той факт, що незалежно від положення максимуму близькокрайової смуги ФЛ для об'ємних монокристалів високоенергетичні смуги ФЛ зразків *n*-GaP, оброблених в кислотних травниках, практично нічим, крім залежності енергії випромінювання від геометричних розмірів квантових об'єктів, не відрізняються. Аналіз спектральних залежностей ФЛ було виконано з використанням комп'ютерної програми Peakfit, яка надавала можливість визначити інтенсивність та положення високоенергетичних смуг випромінювання зразків поруватого GaP. Високоенергетичні складові експериментальної смуги випромінювання представлялись за допомогою гауссової функції (як правило асиметричної).

Оцінки показали, що широка короткохвильова смуга ФЛ зразків *n*-GaP, оброблених в кислотному травнику HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, складається з трьох несиметричних смуг випромінювання з максимумами енергії поблизу 2,67 еВ, 2,8 еВ, 2,94 еВ (при T = 300 К) та чотирьох – з максимумами поблизу 2,27 еВ, 2,67 еВ, 2,81 еВ і 2,97 еВ (при T = 77 К). Напівширини смуг випромінювання та інші їхні параметри для зразків поруватого GaP наведені в табл. 1.

Особливістю спектрів ФЛ для цих же зразків при 77 К є проявлення додатково до трьох високоенергетичних смуг близькокрайової смуги випромінювання об'ємного GaP (2,27 еВ – смуга ФЛ поблизу 546 нм).

Наявність інтенсивних високоенергетичних смуг випромінювання в зразках поруватого GaP добре узгоджується з моделлю просторового квантово-обмеженого зсуву енергетичних рівнів зон дозволених енергій в малих частинках матеріалу GaP, з яких складаються стінки поруватої структури [1]. ФЛ в даній моделі пов'язується з прямими міжзонними випромінювальними переходами через збільшену порівняно до об'ємного GaP заборонену зону поруватої наноструктури за рахунок квантово-розмірного ефекту.

Енергія високоенергетичних квантових переходів, що зумовлена обмеженням розмірів

квантових об'єктів, може бути представлена як функція діаметру нанооб'єктів *d* [6]:

$$E(d) = E_g + \left( \frac{\hbar^2}{2d^2} \right) \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3,572e^2}{\epsilon d} - \left( \frac{0,496\pi^2 e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \right) \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}, \quad (1)$$

де перша складова рівняння  $E_g = 2,27$  еВ – ширина забороненої зони об'ємного GaP,

$m_e^* = 0,254m_0$ ,  $m_h^* = 0,67m_0$  – ефективні маси електронів та дірок GaP відповідно,

$\epsilon = 11,11$  – відносна діелектрична проникність GaP.

Друга складова в рівнянні (1) є енергією розмірного квантування електронів та дірок, тоді як третя та четверта складові – відображають: а) енергію електричного походження – енергію кулонівської взаємодії між зарядженими частинками та б) енергію неелектричного походження – енергію обмінної взаємодії між носіями заряду відповідно.

За допомогою формули (1) були розраховані розміри нанооб'єктів, випромінювання яких відповідають максимумам високоенергетичних смуг на експериментально вимірних спектральних залежностях ФЛ (див. табл. 1). Відзначимо, що смуга ФЛ поруватого GaP з енергією в максимумі поблизу 2,796 еВ (T = 330 К) і відповідна їй смуга з енергією 2,81 еВ (T = 77 К) не вписується в модель квантово-розмірного обмеження. Це випромінювання ймовірніше за все пов'язано з випромінюванням через молекулярні комплекси.

Із аналізу рис. 1, табл. 1 та відповідних смуг ФЛ зразка *n*-GaP, що отримані в різних його точках та при різних технологічних умовах травлення, видно, по-перше, що енергетичне положення смуг ФЛ, мало залежить від концентрації носіїв заряду та його вихідної дефектності; в найбільшій мірі воно залежить від розмірів нанооб'єктів. Про це свідчать експериментальні результати порівняльних досліджень спектрів ФЛ (T = 77 К) поруватого GaP, отриманого шляхом травлення *n*-GaP в електроліті H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O, табл. 2.

Табл. 1

Результати розрахунків спектральних смуг ФЛ та відповідних їм розмірів нанооб'єктів (травник HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

	T = 300 К			T = 77 К		
	E, еВ	d, нм	hν <sub>1/2</sub> , еВ	E, еВ	d, нм	hν <sub>1/2</sub> , еВ
1	2,94	3,3÷3,68	0,14	2,966	3,2÷3,7	0,196
2	2,796		0,11	2,81		0,169
3	2,66	3,66÷5,83	0,37	2,67	3,8÷6,3	0,36
4				2,27		0,427

Табл. 2

Результати розрахунків спектральних смуг ФЛ та відповідних їм розмірів наноб'єктів (травник  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ )

$T = 77 \text{ K}$		
$E, \text{eV}$	$d, \text{нм}$	$h\nu_{1/2}, \text{eV}$
3.05	$3,14 \div 3,35$	0,1
2.82		0,47
2.4	$5,77 \div 12,76$	0,296

Із табл. 2 видно, по-перше, що зміна технологічного режиму отримання пористих зразків приведе до зміни енергетики випромінювання, обумовленої зміною геометричних розмірів пор-дротів. Збільшення часу травлення та зменшення густини струму у цих експериментах (в табл. 2 представлені експериментальні результати для поруватих зразків, отриманих при часі травлення  $t = 20 \text{ хв}$  та  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ ) обумовлювали короткохвильовий зсув смуг ФЛ, пов'язаних з квантово-розмірним обмеженням. Така ситуація узгоджується з висловленою нами раніше [10] ідеєю про те, що короткохвильова ФЛ має місце в широкому спектрі матеріалів (і не тільки напівпровідникових), які відрізняються фазовим складом, типом неоднорідностей, умовами та технологією їх отримання тощо. Основним фактором для квантування енергій є розміри квантових наноб'єктів незалежно від самого вихідного матеріалу. Більш того кристалічна структура – не є необхідною умовою проявлення видимої ФЛ, обумовленої квантуванням енергій носіїв заряду. Оскільки зі зменшення розмірів пор (дротів) вклад поверхні (яка по визначенню не є монокристалічною структурою в принципі) стає співставним з вкладом об'єму матеріалу.

В той же час як енергетичне положення смуги ФЛ поруватого GaP, що відповідає випромінюванню через молекулярні комплекси, найбільш ймовірно воднево-кисневого характеру, залишалось практично незмінним (порівняй дані табл. 1 та 2 для смуг 2,81 та 2,82 eV). Свідченням того, що смуги ФЛ з енергіями в максимумі 2,81 та 2,82 eV ( для травників 1 та 2 відповідно) пов'язані з комплексами воднево-кисневого характеру є їх практично однакова енергія випромінювання для зразків поруватого GaP, отриманих шляхом обробки монокристалічного n-GaP в різних травниках, а також наявність атомів кисню та водню в обох травниках.

По-друге, навіть незначна дисперсія діаметрів дротів обумовлює значне розширення елементарних смуг ФЛ, що отримані шляхом розкладання основної смуги ФЛ поруватого GaP, в порівнянні з елементарними смугами для фіксованого діаметру дроту. При цьому, напівширина елементарної смуги

ФЛ приблизно пропорційна різниці між найбільшим та найменшим значеннями діаметрів дротів. Особливо значне уширення смуг ФЛ спостерігається для більших по розмірах неоднорідностей структури поруватого GaP.

По-третє, має місце чітка кореляція між енергією в максимумі елементарної смуги випромінювання та найбільш ймовірним значенням діаметру дроту. З ростом діаметру дроту енергія в максимумі елементарної смуги випромінювання, в відповідності з виразом (1), зменшується.

На рис. 2 наведена теоретично розрахована нами залежність  $E(d)$  для поруватого GaP. Видно різкий спад залежності  $E_g(d)$  впритул до значень діаметрів дротів приблизно 3 нм з подальшою більш плавною залежністю  $E_g(d)$  в області  $d = 3-4,5 \text{ нм}$  та практично виходом величини  $E_g$  на насичення при зростанні величини  $d$  в діапазоні діаметрів більше 4,5-5 нм. Отже наноб'єкти розмірами більше 6 нм практично не дають вкладу в квантування енергій в поруватих зразках GaP. Порівняння теоретично розрахованих залежностей  $E_g(d)$  в поруватих зразках з результатами дослідження їх кристалічної структури свідчить про те, що при величинах діаметрів пор (дротів)  $d \leq 3 \text{ нм}$  має місце фазовий перехід "порядок-безпорядок", тобто переведення кристалічного GaP в аморфний [9]. Про це додатково свідчать також різні нахили кривої  $E_g(d)$  в областях, де  $d < 3 \text{ нм}$  та  $d > 3 \text{ нм}$ .

Можна припустити, що, по крайній мірі, дві

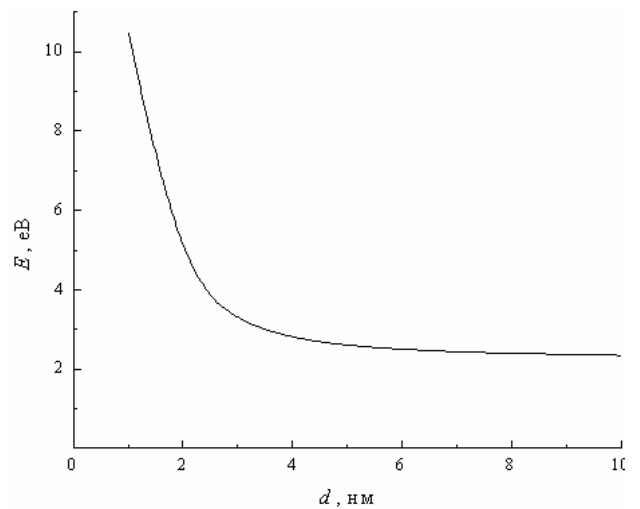


Рис. 2. Теоретична залежність оптичної ширини забороненої зони поруватого GaP від розміру наноб'єктів.

складові спектри ФЛ (з енергіями 2,97 та 2,67 eV при  $T = 77 \text{ K}$ ) є прямим результатом, пов'язаним з квантуванням енергій носіїв заряду в квантово-обмежених структурах поруватого GaP, за рахунок створення нанокристалітів в ході формування системи нанорозмірних пор-дротів. Високоенергетичні смуги випромінювання в ультрафіолетовому та синьо-фіолетовому діапазонах спектру, природа яких також пов'язана з квантовим обмеженням носіїв заряду в нанокристалічному GaP, спостерігались в поруватому GaP, отриманому

методом анодного травлення в 50% розчині HF, в роботах [3,11].

Третя складова експериментально вимірної смуги ФЛ поруватого GaP з енергією випромінювання поблизу 2,81 еВ, з нашої точки зору, може бути пов'язана з адсорбованими на поверхні GaP молекулами газів навколишнього середовища та іонами травників. Саме адсорбовані на поверхні GaP молекули водню, кисню та сполук, що містять киснево-водневі залишки, які осідають на поверхню GaP внаслідок травлення або після спеціальної додаткової обробки, пасивують поверхні GaP і, тим самим, збільшують вірогідність випромінювальної рекомбінації, пов'язаної з молекулярними комплексами [5].

Така ситуація корегує з результатами роботи [7], в якій окрім близькокрайової смуги випромінювання об'ємного GaP, спостерігались ультрафіолетова 3,4 еВ (360 нм) та синя 2,6 еВ (470 нм) смуги ФЛ. Природа цих додаткових смуг випромінювання не могла бути пояснена квантово-розмірним ефектом, тому що квантово-розмірний ефект не може спостерігатись, наприклад, для синьої смуги ФЛ, при розмірі дрітків завбільшки 10 нм. Тоді як в указаній роботі зразки поруватого GaP, що були отримані в 50% розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та 40% розчині HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, мали розмір дрітків  $\approx$  100 нм. Поясненням появи ультрафіолетової та синьої смуг випромінювання є утворення на поверхні поруватого матеріалу GaP оксиду галію (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або GaO<sub>x</sub>). Тим більше, що кисень є добре проникаючою домішкою в сполуках A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> і, згідно з даними роботи [12], він може при певних концентраціях (>10 ат.%) обумовлювати навіть створення широкозонної сполуки на основі монокристалічного матеріалу A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> та оксиду Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В поруватих структурах завдяки збільшеній площі поверхні така ситуація стає більш ймовірною.

Наявність окислів на поверхні поруватого GaP, що несуть відповідальність за утворення зеленої та УФ смуг випромінювання, також спостерігалась в зразках p-GaP, отриманих методом обробки GaP в іскровому розряді [6]. Пояснення природи смуг квантово-розмірним ефектом було спростовано за рахунок великого розміру наночастинок та червоного зсуву максимуму ФЛ при охолодженні.

## Висновки

Удосконалено технологію отримання поруватих шарів на поверхні монокристалічного фосфіду галію методом електролітичного травлення у розчинах HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O і проведені експериментальні дослідження їх спектрів ФЛ. Встановлена практична незалежність енергетичного положення деяких (2,67 та 2,97 еВ) смуг ФЛ поруватого матеріалу GaP, пов'язаних з квантуванням енергій в квантово-обмежених структурах, від технології, умов отримання поруватих зразків та виду травника, а також чітка кореляція між розмірами неоднорідностей та енергіями цих смуг.

На основі аналізу спектрів ФЛ поруватого GaP шляхом порівняння експерименту з теоретичним розрахунком залежності енергії від діаметру кристалітів показано, що складові смуги ФЛ з енергіями випромінювання поблизу 2,67 та 2,966 еВ пов'язані з утворенням квантово-розмірних структур, діаметри окремих кристалітів яких (при T = 77 К) складають: для найбільш високоенергетичної смуги – 3,2÷3,7 нм, а для більш довгохвильової смуги – 3,8÷6,3 нм, а складова смуги ФЛ з енергією випромінювання поблизу 2,81 еВ – з молекулярно-кисневим комплексом.

- [1] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.*, **57**, pp. 1046-1047 (1990).
- [2] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Интенсивная фотолуминесценция в пористом фосфиде галлия // *Письма в ЖЭТФ*, **60**, вып.4. сс. 262-266 (1994).
- [3] K. Kuriyama, K. Ushiyama, K. Ohbora, Y. Miyamoto, S. Kaked. Characterization of porous GaP by photoacoustic spectroscopy: The relation between band-gap widening and visible photoluminescence // *Phys. Rev. B*, **58**, pp. 1103-1105 (1998).
- [4] A. Anedda, A. Serpi, V.A. Karavanskii, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizi. Time resolved blue and ultraviolet photoluminescence in porous GaP // *Appl. Phys. Lett.*, **67**, pp. 3316-3318 (1995).
- [5] Т.Н. Заварицкая, В.А. Караванский, А.В. Квит, Н.Н. Мельник. Исследование структуры пористого фосфида галлия // *ФТП*, **32**(2). сс. 235-240 (1998).
- [6] Sung-Sik Chang, Wei Gao. Luminescence properties of spark – processed GaP // *Material Science and Engineering*, B85, pp. 1-5 (2001).
- [7] A. Meijerink, A.A. Bol, J.J. Kelly. The origin of blue and ultraviolet emission from porous GaP // *Appl. Phys. Lett.*, – **69**. - P. 2801-2803 (1996).
- [8] L.T. Canham. Luminescence Bands and their Proposed Origins In Highly Porous Silicon // *Physica status solidi (b)*, **190**(1), pp. 9-14 (2006).
- [9] Synthesis and Optical Properties of Porous GaP. K.M. Omar, R.K. Soni, B.G. Rasheed, S.C. Abbi, Z.H. Khan // *Spie the International Society for Optical Engineering*, **4746**(2), pp. 248-251 (2002).
- [10] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач и др. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение (обзор) // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. вып. 27. сс. 3-29 (1994).

- [11] K. Tomioka, S. Adachi / Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching // *J. Appl. Phys.*, 98, (2005).
- [12] 12. С.Е. Александров, Т.А. Гаврикова, А.М. Заков. Исследование пленок GaN<O> и структур на их основе // *ФТП*, 34, вып. 3. сс. 297-301 (2000).

G.O. Sukach<sup>1</sup>, V.V. Kidalov<sup>2</sup>, A.B. Bogoslovska<sup>3</sup>, Yu.I. Yatsenko<sup>2</sup>

## **The Luminescence Processes in Porous n-GaP Obtained by Electrochemical Anodic Etching in Acid Solutions Based on HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

<sup>1</sup>NAUU, <sup>2</sup>Berdyansk State Pedagogical University,  
<sup>3</sup>V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,  
41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine

The luminescence properties of porous GaP obtained by electrochemical anodic etching of single-crystalline (111)-oriented n-GaP wafers in HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O electrolyte are investigated. The energy positions of luminescence bands at 2.966 eV and 2.67 eV are ascribed to quantum size effects in porous GaP. The sizes of nanocrystals related to these luminescence bands at T = 77K, are about 3.2÷3.7 and 3.8÷6.3 nm, respectively. The emission band at 2.81 eV is associated with oxides on the surface of porous GaP. Correlation between the size of nanocrystals and energy position of luminescence bands is demonstrated.