ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 13-33

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 13-33

УДК 539.23; 538.958

ISSN 1729-4428

М.Л. Дмитрук, Т.Р. Барлас, В.О. Сердюк

Пористі напівпровідники A^3B^5: технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості (Огляд)

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
пр. Науки 41, 03148, Київ, Україна, barlas@isp.kiev.ua

В огляді розглянуто особливості створення пористих напівпровідників A^3B^5 методом електрохімічного травлення. Проаналізовано морфологію та структурні характеристики пористих шарів. Велику увагу приділено аналізу оптичних властивостей пористих матеріалів A^3B^5: фотолюмінесценції, прояву фононних властивостей в інфрачервоних спектрах відбивання та спектрах комбінаційного розсіяння, еліпсометрії, оптичній анізотропії та нелінійним ефектам.

Ключові слова: пористі напівпровідники, електрохімічне травлення, оптичні властивості напівпровідників A^3B^5

Стаття поступила до редакції 22.08.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Зміст

Вступ
1. Технологія електрохімічного травлення
2. Формування пор
2.1. Механізми формування пор
2.2. Структура пористих шарів та класифікація пор
2.3. Кінцеві продукти реакцій пороутворення
3. Оптичні властивості пористих шарів
3.1. Лінійні оптичні властивості
3.2. Фотолюмінесценція
3.3. Оптична анізотропія
3.4. Полярні (фононні) властивості
3.5. Нелінійно-оптичні явища
4. Застосування пористих напівпровідників
Висновки

Вступ

Пористі напівпровідникові матеріали A^3B^5 «перейшли з розряду лабораторного курйозу в предмет серйозного наукового дослідження» (Helmut Foll) в останні 10-15 років, вже після широкого розповсюдження пористого кремнію. За цей час був досягнутий значний прогрес, виявлені такі цікаві ефекти як, наприклад, значне підвищення інтенсивності фотолюмінесценції, її наявність у синій та ультрафіолетовій областях спектра, збільшення в сто разів інтенсивності другої гармоніки. Цей огляд присвячено особливостям пористих шарів напівпровідників A^3B^5 (GaP, GaAs, InP), створених методом електрохімічного травлення, оскільки саме цей метод є найбільш уживаним та розвиненим. Основну увагу в роботі приділено двом аспектам. Це, по-перше, дослідження морфології та структури пористих шарів на різних матеріалах, механізми пороутворення, зв'язок основних умов

технологічного процесу електрохімічного (анодного) травлення зі структурою пористих шарів, приклади самоорганізації в таких системах. В другій частині розглянуті оптичні властивості пористих шарів (фотолюмінесценція, комбінаційне розсіяння, спектри відбивання в далекій ІЧ області, нелінійні властивості та ін.), проаналізовано адекватність моделей пористих середовищ та запропонованих фізичних механізмів для опису спостережуваних явищ.

Простота та дешевизна електрохімічного методу отримання пористих шарів та можливість керування властивостями цих шарів, змінюючи режим електрохімічного травлення, роблять їх дуже привабливими об'єктами як для досліджень фізичних явищ в мікро- та наноструктурах, так і для подальшого практичного застосування, зокрема в оптоелектроніці та фотоніці. Вибір травників для матеріалів III-V є досить широким, це водні розчини кислот, солей та лугів, з добавкою інших полярних розчинників. Широко використовуються водні розчини кислот з участю етанолу, а взагалі пористі шари напівпровідників A^3B^5 можна отримати навіть у водному розчині кухонної солі, або без участі води, в травниках на основі амідів, спиртів, наприклад, травлення в рідкому аміаку. Пори в матеріалах A^3B^5 можуть мати різноманітні форми, але їх можна поділити на дві групи: пори , що ростуть вздовж вибраних кристалографічних напрямків та пори, орієнтовані за струмом. Вже розроблені режими травлення, що дозволяють створювати однорідні по площині пористі шари товщиною десятки мікрометрів з впорядкованими паралельними порами – практично 3D фотонні кристали!

Для пористих шарів спостерігалося значне збільшення інтенсивності фотолюмінесценції у видимій області, зсув смуг, природа цього явища до кінця не з'ясована. Пористим матеріалам A^3B^5, які є полярними сполуками на відміну від кремнію, притаманні особливості в фононному спектрі, наприклад, пов'язані зі збудження поверхневих мод Фрьоліха. Вони проявляються в спектрах комбінаційного розсіяння (КР) та спектрах ІЧ відбивання. Наявність пор призводить до зсуву характерних частот, розширення смуг, появи нових мод, зміни інтенсивності смуг КР та порушення правил відбору для них, що призводить до різких змін самого спектра Раманівського розсіяння. Для опису пористих (нанокомпозитних) шарів запропоновані моделі ефективного середовища, як ізотропні, так і анізотропні. Експериментально доведено наявність оптичної анізотропії пористих шарів, що відкриває широкі можливості використання у нелінійній оптиці кубічних кристалів GaP, GaAs, InP, які характеризуються значною оптичною нелінійністю.

Запропоновано застосування пористих шарів як проміжних шарів, так званої м'якої підкладки (soft substrate), в технології епітаксіального вирощування багатошарових напівпровідникових структур для усунення негативного впливу великої різниці сталих кристалічної гратки складових матеріалів та коефіцієнтів термічного розширення. Оптичні властивості пористих шарів A^3B^5 роблять їх та нанокомпозити на їхній основі перспективними матеріалами для застосування в оптоелектроніці, сенсориці, фотоніці.

I. Технологія електрохімічного травлення

Найпоширенішим способом виготовлення пористих напрівпровідників є електрохімічне травлення. Це відносно простий і дешевий метод. Пористі шари на поверхні напівпровідників створюються в електрохімічних комірках з трьома або чотирма електродами [1-3]. На рис. 1 зображена

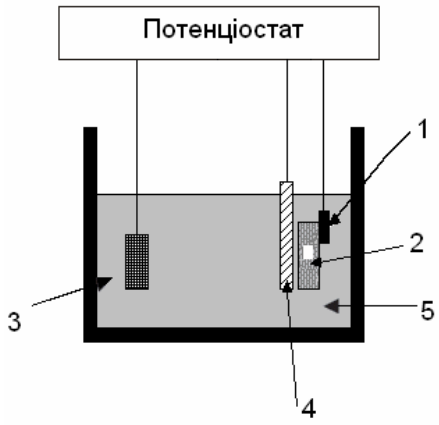


Рис. 1. Схематичне зображення стандартної трьохелектродної комірки. 1 – робочий електрод; 2 – напівпровідник; 3 – протиелектрод; 4 – електрод порівняння; 5 – електроліт.

трьохелектродна комірка, яку використовують при виготовленні пористих напівпровідників, коли зразок 2 кріпиться до робочого електрода 1. Контрелектрод 3 замикає електричне коло через потенціостат. Електрод порівняння 4 використовується для контролю потенціалу робочого електрода.

Перед початком анодного травлення поверхню зразків ретельно очищують: знежирюють в ацетоні, ізопропанолі або метанолі, миють в дистильованій воді. Виготовлення пористих шарів відбувається або при постійній напрузі (потенціостатичний режим), або при постійному струмі (гальваностатичний режим), що забезпечується потенціостатом. Процес пороутворення може відбуватися в достатньо широкому інтервалі цих величин (густина струму, напруга). Експериментальні вольтамперні криві і теоретичний розрахунок показують, що пори утворюються не при будь-якій напрузі, а починаючи з деякого її критичного значення, зазвичай поріг пороутворення становить порядку декількох вольт. Травники, технологічні умови процесу травлення, та характеристика отриманих пористих шарів представлені в табл. 1.

Окрім анодного травлення для створення пористих сполук A^3B^5 використовують також і інші методи. Зокрема, за допомогою хімічно активної

Таблиця 1

Електроліти та режими анодного травлення сполук A^3B

Матеріал	Травник	Густина струму або напруга	Час, хв.	Тип пор, орієнтація
GaAs	HCl	j = 5 – 85 мА/см^2	Від 1	Кристалографічна [2,4,5]
		U = 3 – 7 В	10	Розорієнтовані [6,7,8,9]
		j = 50 мА/см^2	20	Розорієнтовані [10]
	HF	j = 4 – 100 мА/см^2	0,25 – 60	Розорієнтовані [11-17]
	H_2SO_4	j = 20 мА/см^2	5	Розорієнтовані [18]
GaP	HF	j = 10 – 80 мА/см^2	3 – 10	Розорієнтовані [19-21]
		j = 20 мА/см^2	10 – 60	Кристалографічна [22]
	H_2SO_4	j = 4-60 мА/см^2	10 – 60	Розорієнтовані [17,23,24]
		j = 1 мА/см^2	240	Кристалографічна [25]
		j= 100 мА/см^2	30	Орієнтовані за струмом [25]
		U = 10 – 19 В	6 – 15	Розорієнтовані [26-33]
	HNO_3	U = 13 – 17.6 В	-	Кристалографічна [34]
	HBr	U = 0 - 21В	7	Кристалографічна [33]
	NH_4F	j= 20 – 120 мА/см^2	10 – 20	Розорієнтовані [21]
	NaBr + KOH	U = 0 - 21В	7	Кристалографічна [33]
	NaBr + KOH	U = 15 В	15	Розорієнтовані [33]
	HBr	U = 10 – 20 В	15	Розорієнтовані [33]
InP	HCl	j = 4 - 4.2 мА/см^2	120	Кристалографічна [3,6,35]
		j = 4 - 100 мА/см^2	10 – 60	Орієнтовані за струмом [3, 17, 36-38]
		U = 0,8 - 5 В	1 – 60	Кристалографічна [39-41]
		U = 4 - 9В	1 – 3	Орієнтовані за струмом [40, 42 - 45]
	HCl + HNO_3	U = 4 - 9В	1 – 3	Орієнтовані за струмом [40, 42, 43, 46 - 49]
		U = 1 - 3 В	-	Кристалографічна [47]
	HCl + HF	j = 50 мА/см^2	1	Кристалографічна [6]
	HCl + H_2PtCl_6	U = 4 - 9В	1 – 3	Орієнтовані за струмом [43]
	NH_4F + HF	U = 7 − 10 В	0,3 – 0,4	Орієнтовані за струмом [50]
	NH_4Cl + HCl	U = 7 − 10 В	0,3 – 0,4	Орієнтовані за струмом [50]
	KBr + HBr	U = 7 − 10 В	0,3 – 0,4	Орієнтовані за струмом [50]
	NaCl	U = 5 В	1,5	Орієнтовані за струмом [51]

Таблиця 2

Характеристика зразків та параметри електрохімічного травлення

Номер зразка.	Орієнтація поверхні	Концентрація електронів, см$^{-3}$	Технологічні параметри	
			густина струму, мА/см^2	час травлення, хв.
1	GaAs (100): Te	$(1.6\text{-}1.9)\cdot10^{18}$	15	15
2	GaAs (111)	$1\cdot10^{18}$	15	20
3	GaAs (100): Te	$(1.6\text{-}1.9)\cdot10^{18}$	30	15
4	GaAs (100)	$1\cdot10^{17}$	30	20

плазми в p-InP були створені однорідні масиви отворів діаметром близько 40 нм з використанням маски з пористої алюмінієвої фольги [52]. Літографічно були створені пори в (111)A - орієнтованому n-InP [53]. Пористі напівпровідники з однорідно розподіленими порами також отримуються за допомогою іскрового розряду. Таким методом були виготовлені, зокрема, пористі Si [54,

55] та InP [56].

Пори в сполуках A^3B^5 n – типу провідності мають властивість при певних режимах утворювати домени або масиви. В цьому суттєва відмінність сполук A^3B^5 від Si; за винятком хіба що фрактальних пор в Si, які утворюють домени [57]. Окремі домени з так званих катакомбоподібних пор ("catacomb-like" pore) спостерігалися в GaP [58,59]. Вважається, що травлення сполук A^3B^5 починається в місцях розташування поверхневих дефектів, наприклад, дислокацій, оскільки в цих місцях вища напруженість поля, а тому й збільшена концентрація дірок, необхідних для реакції електрохімічного окислення [58,60]. Пори, які утворюються на поверхневих дефектах і ростуть вздовж кристалографічних напрямків, називаються первинними порами. Далі в процесі травлення навколо первинних виникають так звані вторинні пори. Вони ростуть паралельно до поверхні зразка і перпендикулярно до первинних, утворюючи круглий домен. Радіальний напрямок росту пор обумовлюється механічними напруженнями навколо дефектів. Типова доменна структура в GaP представлена на рис. 2. Вторинні пори ростуть під

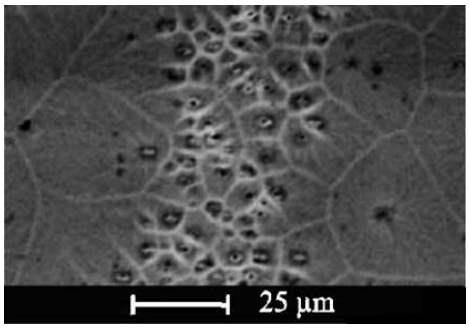


Рис. 2. Доменна структура пористого n-GaP. На рисунку чітко видно стінки пор, які утворилися при зустрічі окремих доменів [58].

поверхнею зразка, тому вони дістали назву катакомб. В процесі травлення домени зустрічаються, утворюючи стінки, товщина яких дорівнює подвійній товщині збідненого на основні носії струму шару біля поверхні під час анодування. При зменшенні густини струму до 1 мА/см^2 під доменами пор-катакомб вторинні пори ростуть вздовж напрямків <111> [25]. При великих густинах струму (10-100 мА/см^2) утворюються не домени пор, а рівномірно розподілені по поверхні пори, орієнтовані за напрямом струму. Це обумовлено тим, що в сильних електричних полях краї енергетичних зон згинаються і це дає можливість електронам переходити в зону провідності тунельним шляхом, створюючи таким чином необхідні для травлення дірки. Якщо зовнішнє поле однорідне, то пори будуть розподілені рівномірно по поверхні зразка. Поскільки для анодного травлення необхідні дірки, то в матеріалі n – типу провідності для їх створення корисним є освітлення фронтальної поверхні зразка білим світлом з інтенсивністю порядку 10^2-10^3 лк.

Домени пор в GaAs і InP дуже відрізняються від

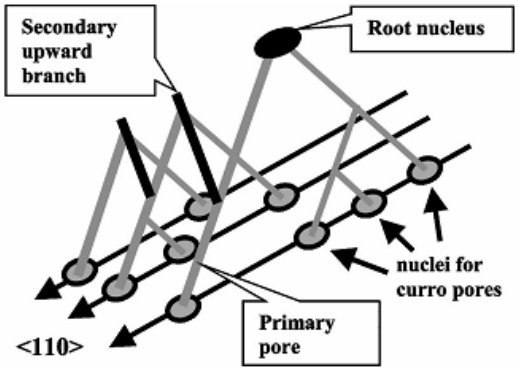


Рис. 3. Схематичне представлення утворення домену пор в GaAs [44].

GaP. Утворення доменів пор в GaAs обумовлене розгалуженням двох первинних пор, які виникли в одній точці, з подальшим виникненням і розгалуженням вторинних пор. Вторинні пори ростуть вгору, і точки їхнього перетину з поверхнею зразка утворюють домен. З геометрії кристалографічно-орієнтованих пор випливає, що всі розгалужені пори лежать на прямих <110> [44,5]. Схема утворення домену пор в GaAs представлена на рис. 3. Пори в InP в більшості випадків утворюються рівномірно, хоча при певних умовах можна отримати домени, схожі на ті, що спостерігаються в GaAs.

Рівномірно розподілені по поверхні пори можна створити за допомогою літографії, попередньої обробки поверхні матеріалу або постхімічною обробкою пористого шару. Тігіняну та ін. на прикладі GaP [60] показали, що імплантацією іонів Kr^+ можна контролювати густину дефектів на поверхні GaP, а, отже, й наступну густину пор. Якщо поверхневі вихідні дефекти розподілені рівномірно, то наступні пори розподіляються також рівномірніше.

Пористий шар можна зробити однорідним також анодизацією в два етапи. Це було реалізовано для GaAs [61]. Спочатку проводиться короткотривала анодизація зразка (001) GaAs в HF або в HCl. Під час цього етапу на поверхні кристала утворюються щільно розташовані ямки травлення. Після цього зразок промивається в деіонізованій воді, і другий етап полягає в анодизації в KOH. В результаті з ямок травлення утворюється однорідний пористий шар з щільно розташованими порами. З неоднорідного пористого шару можна зробити однорідний пост-хімічною обробкою в розчині ($2HCl + 2H_2O + 1HNO_3$), як це показано на прикладі GaP [24].

Відомо, що при заміні постійного струму на імпульсний, пористий шар стає більш однорідним і товстим, як це показано на прикладі GaAs [62]. Автори отримали однорідний пористий шар завтовшки 90 мкм. Характерний поперечний розмір пористої структури становив 2.4 нм.

II. Формування пор

2.1. Механізми формування пор.

Для формування напівпровідникових мікропристроїв використовуть хімічне та електрохімічне травлення. Хімічне травлення – це реакція обміну між молекулами травника та молекулами кристала. Воно не потребує вільних носіїв заряду, і відбувається без зовнішнього потенціалу. Під впливом недисоційованих молекул травника рвуться зв'язки між атомами кристала, які в свою чергу утворюють нові зв'язки з реакційно здатними молекулами електроліту. Щоб протравити хімічно сполуку A^3B^5, необхідний або неокиснюючий асиметричний травник (недисоційований HCl, HBr), або симетричний окиснюючий травник (Br_2, H_2O_2), який здатен розірвати A^3B^5 зв'язки і відновити ненасичені зв'язки [63]. Отже, швидкість хімічного травлення залежить від концентрації недисоційованих молекул в електроліті. Хімічне травлення (ізотропне або анізотропне) використовуються для створення різноманітних напівпровідникових приладів. Водні розчини лугів, що містять неорганічні або органічні сполуки спричинюють анізотропне хімічне травлення Si. Цей метод також використовується для модифікації морфології пор, вже створених електрохімічним травленням [24].

Електрохімічне травлення поділяється на:

- електрохімічне окислення без зовнішнього потенціалу (electroless);
- анодне травлення, коли напівпровідниковий зразок вмикається до позитивного полюса джерела (див. рис. 1).

Щоб провести електрохімічне окислення без зовнішньої напруги, необхідні сильні окислюючі агенти, які здатні вирвати електрон з валентної зони напівпровідника, тобто генерувати дірку. Механізм цього виду травлення наступний: інжекція дірок у валентну зону, дірки потрапляють у пастки на межі поділу електроліт-напівпровідник, далі відбувається нуклеофільна атака на ненасичені зв'язки, яка має результатом розчинення матеріалу. Для керування процесом електрохімічного травлення в цьому випадку у зовнішнє коло вмикається змінний опір, що дозволяє зменшувати струм анодування, що особливо ефективне при застосування сильних хімічних окислювачів.

Таким чином, необхідні редокс-пари з високим додатним стандартним електродним потенціалом, і для ефективного травлення функція розподілу енергії електронів окислюючих агентів має перетинатися з валентною зоною напівпровідника.

При анодному травленні зразок з електролітом включають в зовнішнє електричне коло таким чином, щоб електрони йшли від електроліту в напівпровідник (дірки рухаються до межі розділу). Як і при травленні без зовнішнього потенціалу (electroless), ненасичені зв'язки взаємодіють із нуклеофільним агентом в електроліті. Якщо всі зв'язки атома напівпровідника будуть замінені зв'язками з нуклеофільними молекулами, утвориться нова речовина, яка повинна хімічно розчинитися в електроліті і дати змогу іншим атомам вступити в реакцію. При травленні напівпровідників на їхній поверхні зазвичай утворюються оксиди, тому електроліт має містити складову, яка сприяє розчиненню оксиду.

Як бачимо, електрохімічне травлення потребує для свого протікання дірок. В більшості випадків для завершення травлення пари атомів A^3B^5, кількість необхідних дірок складає шість або вісім, як наприклад для GaAs і InP [40]:

$$GaAs + 6OH^- + 6h^+ = \frac{1}{2}Ga_2O_3 + \frac{1}{2}As_2O_3 + 3H_2O$$

$$InP + 8OH^- + 8h^+ = \frac{1}{3}In_2O_3 + \frac{1}{3}In(PO_3)_3 + 2H_2O$$

або

$$InP + 8OH^- + 8h^+ = InPO_4 + 2H_2O\ .$$

В таких реакціях можна освітлювати поверхню напівпровідника світлом з енергією більшою за ширину забороненої зони для створення додаткових носіїв заряду. Світло може падати безпосередньо на межу поділу зразок/електроліт (front-side illumination), або на протилежну поверхню (back-side illumination). Однорідне освітлення задньої стінки зразка дає чудові макропори в n-Si, але воно не впливає на процес травлення сполук A^3B^5, оскільки довжина дифузії носіїв заряду в них набагато менша за товщину зразка.

При електрохімічному травленні напівпровідників при певних його режимах спостерігаються коливання струму, напруги або діаметра пор. Для того, щоб коливання були синхронними, пори повинні взаємодіяти між собою. Вони взаємодіють через шар просторового заряду, який є навколо кожної пори. Чим сильніше ці шари перекриваються, тим більше виражена взаємодія пор і синхронізація коливань. На рис. 4 показані

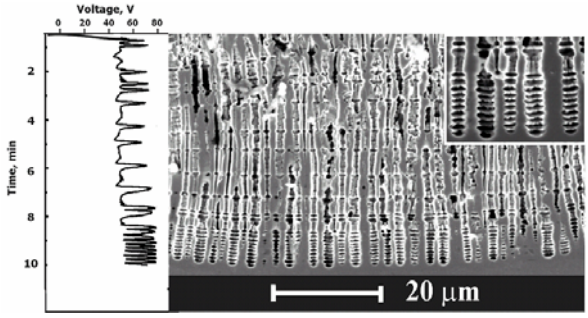


Рис. 4. Синхронні осциляції діаметрів пор (справа) і напруги (зліва) при анодуванні InP [64].

коливання напруги і синхронні з ними коливання діаметра щільно розташованих пор, орієнтованих за струмом при травленні InP в гальваностатичному режимі [64].

Щільно розташовані пори відносно легко отримати в InP та GaP, важче – в Si і GaAs. В GaAs спостерігались осциляції діаметра кристалографічно-орієнтованих пор, які мали вигляд вкладених один в

одного тетраедрів (рис. 5) [4]. Схожі пори спостерігалися і в Si, але в цьому випадку пори мали форму октаедра [65]. Оскільки густина пор в цих

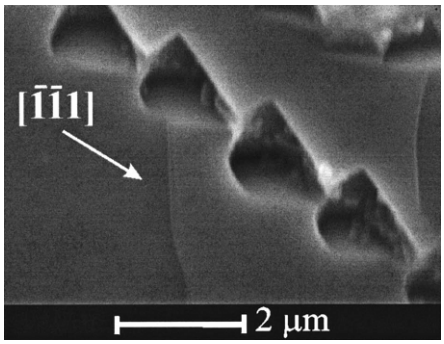


Рис. 5. Осциляції діаметра кристалографічно-орієнтованих пор в n-GaAs (100). Гальваностатичний режим (85 мА/см^2) [4].

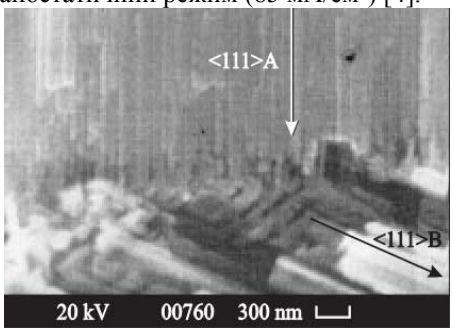


Рис. 6. Зразок пористого n-GaAs, виготовлений послідовно у фторидно-йодидному і фторидному електролітах. Видно різку зміну напрямку росту пор з <111>A на <111>B [68].

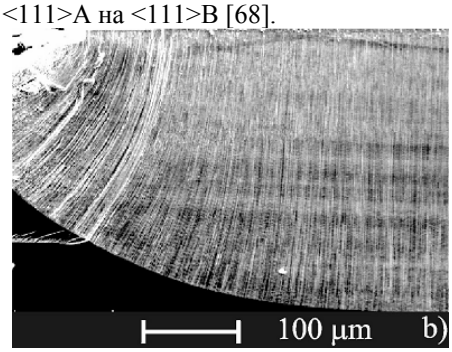


Рис. 7. Пори, орієнтовані за струмом, біля краю (100) –орієнтованого зразка n-InP [69].

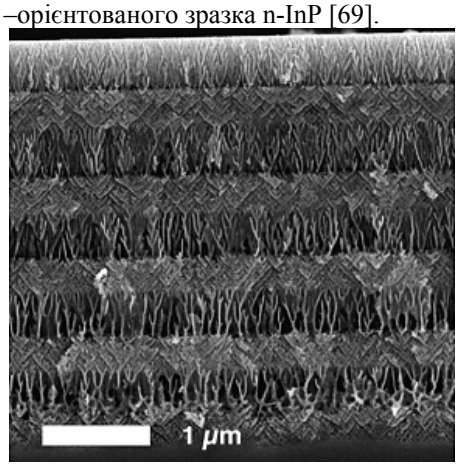


Рис. 8. Багатошарова пориста структура n-InP, отримана періодичною зміною режиму травлення [39].

матеріалах порівняно невелика, то їхня форма визначається різною швидкістю пасивації кристалографічних площин, а не взаємодією через шар просторового заряду.

Для коливань діаметра пор, а також струму і напруги при електрохімічному травленні пористого Si була запропонована так звана вибухова модель утворення пор, або модель вибухів струму (current burst) [66,57]. Згодом вона була розширена на випадок сполук A^3B^5 [37]. Згідно з цією моделлю в основі макроскопічних коливаннь струму або напруги лежать елементарні коливальні цикли (current burst), які відбуваються в нанометровому масштабі. Форма пор та інші макроскопічні параметри визначаються взаємодією цих локальних процесів. Цикл елементарного коливання складається з наступних еталів: розчинення матеріалу, утворення оксиду, розчинення оксиду і пассивація поверхні (H-пассивація поверхні Si або Cl-пасивація поверхні GaAs). Синхронізація процесів “current burst” відбувається через „горби” оксидів, які утворюються під час кожного такого циклу.

2.2. Структура пористих шарів та класифікація пор

Згідно з рекомендаціями міжнарожного об’єднання чистої та прикладної хімії (IUPAC) пори за розміром поділяються на [67]:

- макропори (ширина пори перевищує 50 нм);
- мезопори (ширина пори від 2 нм до 50 нм);
- мікропори (ширина пори менша за 2 нм).

Сполуки A^3B^5 кристалізуються у структуру сфалериту (окрім нітридів, які мають структуру вюртциту). Пори в цих матеріалах виявляють різноманітні форми, але за напрямком росту вони поділяються на дві основні групи:

- пори, які орієнтовані вздовж кристалографічних напрямків (crysto),
- пори, орієнтовані за струмом (curro).

Однією з причин, з яких травлення залежить від напрямку, наприклад, <100> від <111> є різна густина атомів у площинах (100) і (111). Другою причиною є різні хімічні властивості елементів третьої та п’ятої груп періодичної системи. Кристалографічно орієнтовані пори виникають при малих густинах струму (< 10мА/см^2). В матеріалах A^3B^5 вони ростуть або вздовж напрямків <111>B, або вздовж напрямків <111>A. Позначення “A” та “B” означають відповідно перший і другий елементи у сполуці, наприклад, Ga = A, As = B, тобто пори ростуть з боку шару атомів B в бік атомів A, або навпаки. В більшості випадків розчинення йде в напрямках <111>B. Змінюючи електроліт, можна змінити напрямок росту пор в n-GaAs з <111>A на <111>B, як показано на рис. 6 [68].

Пори, орієнтовані за струмом ростуть, як це видно з назви, вздовж вектора густини струму, тобто перпендикулярно поверхні зразка. Для утворення цього типу пор необхідна велика густина струму (> 10мА/см^2). На сьогодні такі пористі структури були виготовлені в n-InP та n-GaP. Ці пори ростуть

паралельно одна одній по всьому зразку, окрім його країв, де вони перестають бути прямими (рис. 7). До того ж, у випадку (100) – орієнтованого зразка ці пори потребують для свого утворення попереднього росту невеликого шару кристалографічно-орієнтованих пор на поверхні напівпровідника [44].

Зауважимо, що шар пор, орієнтованих за струмом не може досягати як завгодно великої товщини: необхідно періодично зменшувати густину струму, щоб утворювались кристалографічно орієнтовані пори. В результаті, почерговою зміною сили струму отримаємо багатошарову структуру, як це показано на прикладі n-InP (рис. 8) [39]. Товщина такої структури може досягати 600 мкм [69].

2.3. Кінцеві продукти реакцій пороутворення

Морфологія пористих шарів досліджується досить ретельно в багатьох роботах, в той час як хімічний склад пористого шару не привертає такої уваги. Але при розгляді оптичних властивостей, наприклад, фотолюмінесценції або для побудови адекватної моделі пористого шару, наприклад, в теорії ефективного середовища, це важливо, тому нам здається доцільним докладно проаналізувати тут наявні експериментальні результати. Аналіз фазового складу пористих шарів аналітичними методами прямо або опосередковано вказує на відсутність в цих шарах розчинів – електролітів, які були використані при анодуванні [68]. Із зображень, отриманих на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) видно, що пори можуть бути заповнені твердими продуктами реакції, аморфними або у формі кристалітів.

Хімічний склад пористого GaAs n-типу, що був створений у 1M HCl розчині, було визначено за допомогою СЕМ з енергодисперсійним аналізатором рентгенівського випромінювання (EDX – energy dispersive X-ray) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС-XPS) [70]. Співвідношення елементів Ga та As відрізняється від 1, пористий шар збагачений As, є кисень у великій кількості та залишки Cl. Результати оптичних вимірювань, зокрема раманівського розсіяння також підтвердили наявність окислів. Так для різних зразків були спостережені всі, або деякі, з піків на частотах 85, 183, 203, 268, 289, 369, 414, 470 та 560 $см^{-1}$. Лінія комбінаційного розсіяння на частоті 289 $см^{-1}$ відповідає поздовжньому оптичному фонону в GaAs. Для визначення природи інших піків авторами вперше були ретельно виміряні спектри комбінаційного розсіяння порошків власних окислів As_2O_3, Ga_2O_3 , а також гідратованого окислу As_2O_3 x nH_2O при кімнатній температурі. Результати свідчать, що в пористому GaAs, що був отриманий у HCl, присутній окисел As_2O_3, більша його кількість у кубічній модифікації, а також незначна кількість Ga_2O_3 найімовірніше у моноклінній β-формі. Ці результати підтверджуються іншими авторами [9] з використанням іншої комбінації методів, зокрема EDX та Оже аналіз показали, що пористий GaAs, створений електрохімічним травленням у водному розчині HCl містить мікрокристали окислу арсену переважно в порах, морфологія і склад його залежать від часу.

В роботі [71] пористі шари були виготолені в електроліті $HF:H_2O:HNO_3$ з невеликим додаванням HCl на підкладинках GaAs n-типу. Дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії дозволяють стверджувати, що в пористих шарах зберігається природна стехіометрія матеріалу, співвідношення Ga:As складає ~ 1, також на поверхні був присутній хлор у дуже малій концентрації. В результаті електрохімічного травлення в такому електроліті на поверхні можуть утворюватися сполуки Ga_2O_3, Ga_2Cl_3, As_2Cl_3, As_2O_3. Комплексний аналіз результатів досліджень XPS, лазерного масс-аналізу та морфології поверхні дозволив зробити висновок, що на поверхні зразків присутні кристаліти As_2O_3, які мають алмазоподібну форму. В спектрах комбінаційного розсіяння проявилися коливання на частотах 85, 183, 369, 414, 471 та 560 $см^{-1}$, що відповідають окислу As_2O_3. Слідів Ga_2O_3 виявлено не було. Для підкладинок GaAs p-типу результати вимірів XPS, спектрометричного та СЕМ не виявили формування кристалітів As_2O_3, в той час як загальна кількість атомів кисню, що формують оксидні зв'язки на поверхні нанокристалітів приблизно така ж, як і для n-типу [71].

Оскільки хімічний склад пористого шару, що утворюється в процесі анодного травлення, може змінюватися з часом, то в роботі [72] було досліджено процес старіння пористого шару. На основі результатів спектральної еліпсометрії в ІЧ діапазоні, показано, що протягом місяця в ІЧ спектрах з'являються оптично активні коливання, які відповідають оксидній фазі. Після місячного терміну оптичні властивості пористого GaAs практично не змінюються. Аналіз резонансних частот свідчить, що в пористому шарі можуть бути присутні аморфні окисли As_2O_3, Ga_2O_3 (також можливо в невеликій кількості $GaAsO_3$ та $GaAsO_4$) та кристалічний As_2O_3 кубічної модифікації. Резонанси на частотах 350, 490 та 808.5 cm^{-1} пов'язані з аморфним As_2O_3, тоді як про наявність кристалічного As_2O_3 кубічної модифікації свідчать резонансні смуги на частотах 333.3, 480, 785.8, 838, and 1045.5 cm^{-1}.

На поверхні монокристалів іншого напівпровідника групи A^3B^5, а саме GaSb p-типу анодним травлення в розчині $HF/C_2H_5OH/H_2O$ (1:1:1) були створені пористі шари та досліджено їх склад [**73**]. Результати досліджень СЕМ та XPS показали, що у пористому шарі, створеному таким чином, присутні сполуки Sb_2O_3, Ga_2O_3 та гранули GaSb. XPS виміри показали також відсутність вільного атомарного Ga^0 or Sb^0 та інших окислів більш високого порядку Sb_2O_5, Ga_2O_5. На поверхні пористого шару спостерігалися кристаліти Sb_2O_3 мікронних розмірів. Такі окисні шари формуються в процесі травлення в електроліті з високою концентрацією іонів O^{2-} and OH^-, та слід брати до уваги, що окисли стибію гірше розчиняються в HF.

Рентгеноспектральний мікроаналіз пористих шарів InP не показав наявності у їх складі елементів, які входили до складу катіонних компонентів

електроліту. Так, наприклад, у пористих шарах InP, що були створені у близькому до насичення розчині KBr, не знайдено калію, але присутній бром [68].

Оскільки наявність оксидних фаз в пористому шарі ускладнює інтерпретацію результатів оптичних вимірювань, а також впливає на вирішення питання щодо природи фотолюмінесценції пористих напівпровідників A^3B^5, існує проблема вирощування пористих шарів без значної оксидної фази або її усунення. Авторами [13] запропоновано метод усунення цих фаз. Зразки пористого GaAs були отримані у водному розчині плавикової кислоти на поверхні монокристалів n-GaAs (111). Для видалення поверхневих оксидів з шару пористого GaAs використовувалося теплове очищення зразків у потоці особливо чистого водню. Визначена авторами оптимальна температура очищення від поверхневих оксидів Ga_2O_3, As_2O_5 складала 500-600°C, час – 20 хв, потім вимірювались спектри фотолюмінесценції.. На жаль в цій роботі не представлені експериментальні дані, наприклад, спектри комбінаційного розсіяння, XPS або інфрачервоного відбивання, які б свідчили про реальну кількість окислів до і після відпалу. Тут треба звернутись до більш пізньої роботи інших авторів [74], в якій хімічний склад пористого шару контролювався за допомогою XPS вимірів. Згідно цих результатів у щойно виготовлених пористих шарах GaAs присутні As_2O_3, As_2O_5 та Ga_2O_3 окисли. У цих експериментах пористі шари (товщиною 2.5 μm) виготовлялися на поверхні GaAs(100) p-типу за допомогою анодного травлення в електроліті на основі HF. Для видалення наявних оксидів було використано два методи: хімічне та іонне очищення. Результати незаперечно показали, що бомбардування іонами Ar^+ у ультра- високому вакуумі прибирає окисли з пористого шару, хімічне чищення також дозволяє прибрати окисли, але його ефективність трохи нижча. Вплив цих обробок на спектри фотолюмінесценції ми розглянемо нижче у відповідному розділі. Про утворення оксидів в пористому GaP нам невідомо. Очевидно, фосфіди менше схильні до утворення оксидів, ніж арсеніди.

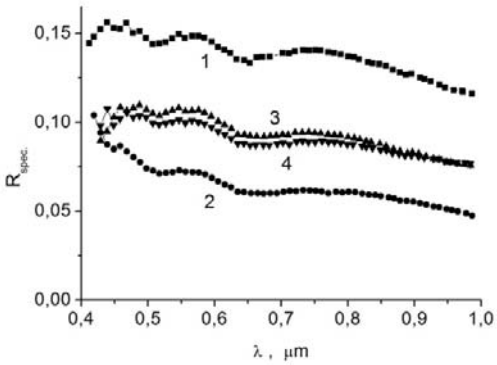
Таким чином, пори, що утворюються в процесі електрохімічного травлення, не заповнюються вихідним електролітом. Всередині пор знаходяться продукти окислення напівпровідника або повітря, конкретний хімічний склад та мікроструктура окисної фази залежать від умов травлення.

III. Оптичні властивості пористих шарів

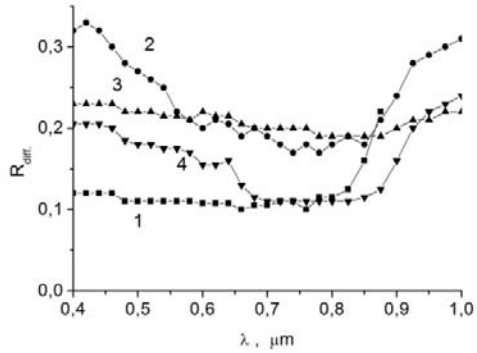
3.1. Лінійні оптичні властивості

Пористі напівпровідники A^3B^5, які найчастіше є прямозонними (крім GaP, AlSb), на відміну від непрямозонних Ge і Si, використовуються не для підсилення їх люмінесценції, а для використання у фотоніці та фотовольтаїці з метою зменшення оптичного відбивання у видимій області спектра, а також як м'які (soft) підкладки для епітаксійного вирощування тонких шарів з неузгодженими сталими гратки та коефіцієнтами теплового розширення. З цією метою серед лінійних оптичних влатсивостей досліджувались відбивання світла як дзеркальне, так і дифузне (вимірювання за допомогою інтегруючої сфери), а також повне [75], а методом спектральної еліпсометрії вимірювались оптичні константи в цьому ж діапзоні частот [76].

Як приклад на рис. 9 показано спектри дзеркального та дифузного відбивання світла від



а



б

Рис. 9. Спектри дзеркального (а) та дифузного (б) відбивання світла від пористого GaAs [11].

пористого GaAs орієнтації (100) і (111), легованого телуром до $n = (1.6 - 1.9) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Режим анодування зразків вказаний в Таблиці 2 [11].

На основі даних повного $R(\lambda) = R_{дзерк} + R_{диффуз}$ відбивання обчислювався ефективний коефіцієнт відбивання ($N(\lambda)$ - спектральна густина фотонів у сонячному світлі)

$$\overline{R} = \frac{\int_{0.4\,\mu m}^{0.9\,\mu m} R(\lambda) N(\lambda) d\lambda}{\int_{0.4\,\mu m}^{0.9\,\mu m} N(\lambda) d\lambda}, \qquad (1)$$

що описує оптичні втрати в фотоперетворювачах сонячної енергії в електричну з допомогою сонячних елементів на основі GaAs. Встановлено, що $\overline{R}$ зменшується з 40.4% для полірованої поверхні до 15-30% для пористої.

В низці робіт литовських авторів [11,16,17,73,76]

була досліджена кореляція мікроструктури пористих шарів n-GaAs і їх оптичних властивостей, що отримані методом спектральної еліпсометрії в

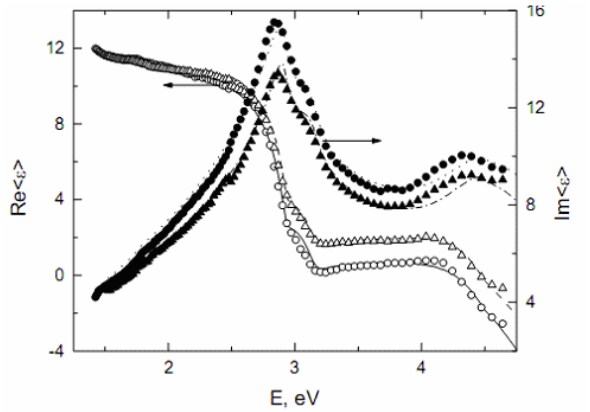


Рис. 10. Експериментальні (точки) та розрахункові (криві) спектри псевдодіелектричної функції $<\varepsilon>$ пористого n-GaAs. Пористі шари створено в HCl (o) та HF (Δ) [14].

діапазоні енергій квантів 1-5 еВ. На рис. 10 показано вплив режиму анодування на дійсну та уявну частини псевдодіелектричної функції $<\varepsilon>$, що обчислюється по формулі:

$$<\varepsilon>=sin^2(\theta)[\left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 tg^2\theta+1], \qquad (2)$$

де $\rho=\frac{R_s}{R_p}=tg\psi\, exp(i\Delta)$ – амплітудний комплексний коефіцієнт відбивання, θ – кут падіння, ψ та Δ – еліпсометричні (поляризаційні) кути, що вимірюються фотометричним еліпсометром з обертовим аналізатором.

Для інтерпретації спектрів $Re(<\varepsilon>)$ та $Im(<\varepsilon>)$ використовувалась модель ефективного середовища Бруггемана [105] з підгонкою теорії до експерименту шляхом зміни об'ємних вмістів матеріалу та пустот. Виявлено формування оксидів Al_2O_3, Ga_2O_3, вплив розсіяного світла на еліпсометричний сигнал та механічних напружень між пористим шаром та монокристалом. Останні зумовлюють поляризаційну (при зміні азимута положення зразка) залежність $Im(<\varepsilon>)$ для пористого зразка при повній відсутності анізотропії у вихідному кубічному монокристалі n - GaAs.

3.2. Фотолюмінесценція

Пористі напівпровідники викликали великий інтерес відколи була виявлена видима фотолюмінесценція (ФЛ) у пористому Si [77, 78]. Було показано, що поверхня Si, на якій електрохімічним методом були створені ямки травлення, випромінює видиме світло при збуджені зразка ультрафіолетовим випроміненням. Довжина хвилі ФЛ може контролюватися тривалістю травлення, а короткохвильовий зсув максимуму ФЛ пористого Si пояснюється квантово-розмірним ефектом. Зазначимо, що таке пояснення є популярним, але не зальноприйнятим.

Квантово-розмірний ефект полягає у збільшенні забороненої зони сферичного нанокристала в порівнянні з нескінченним через розмірне обмеження екситонів або вільних носіїв заряду. В наближенні ефективних мас маємо [79] відповідно:

$$E=E_g+\frac{h^2}{2d^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_p^*}\right) \qquad (3)$$

$$E=E_g-E_{ex}+\frac{h^2n^2}{8Md^2} \qquad (4)$$

де E_g – шарина забороненої зони нескінченного суцільного напівпровідника, h – стала Планка, d – діаметр нанокристала, m_e^* і m_p^* – ефективні маси електрона та дірки відповідно, $M=m_p^*+m_e^*$ – маса екситона, n – головне квантове число, E_{ex} – енергія зв'язку екситона в нескінченному кристалі

Окрім кремнію, фотолюмінесценція у видимій та ультрафіолетовій областях спектра спостерігалася в пористих шарах напівпровідників A^3B^5: GaP [19,20,80], GaAs [6,8,13,81], і InP [42,82,83] та в інших матеріалах. На рис. 11 для порівняння

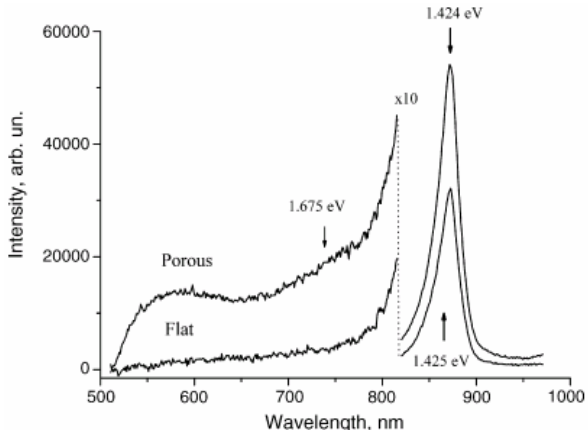


Рис. 11. Спектри фотолюмінесценції суцільного і пористого GaAs [16].

представлена ФЛ суцільного та пористого GaAs [16].

Порівняння інтенсивності ФЛ пористого GaP з суцільним показує її збільшення в 2-4 рази після утворення пористого шару [16,22]. Це на думку авторів пояснюється тим, що кількість фотонів, які потрапляють до детектора, збільшується через розсіяння світла на пористому шарі. Можливо внесок дає також зменшення безвипромінювальної рекомбінації внаслідок видалення дефектних областей при електрохімічному травленні. Збільшення інтенсивності люмінесценції в пористому GaP спостерігалося також в [59,84]. З іншого боку, спостерігалось зменшення інтенсивності випромінювання з енергією квантів $\hbar\omega$ біля ширини забороненої зони в GaP [25], GaAs [6], InP [42,46,53]. Це може бути пов'язане з

посиленням поверхневої безвипромінювальної рекомбінації в пористому шарі, спричинене великим відношенням площі поверхні зразка до його об'єму [25].

В роботі [80] було виявлено синю та ультрафіолетову (УФ) фотолюмінесценцію в пористому n-GaP. Автори віднесли появу УФ смуги до квантово-розмірного збільшення ширини забороненої зони, тобто до ефектів квантового обмеження, а пік максимуму в синій області – до радіаційних переходів електронів на більш глибокі рівні. В [20] досліджувався вплив пористого шару на величину забороненої зони в GaP. Показано, що саме збільшення забороненої зони обумовлює також зміни фотоакустичних спектрів, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіяння. Liu і Duan [46] повідомили про поверхневі моди в InP, а також показали, що фотолюмінесценція сильно залежить від температури і хімічної обробки. До того ж вони знайшли, що квант енергії люмінесценції сильно залежить від рівня збудження, що пояснюється нелінійними ефектами заповнення поверхневих станів [46, 85, 86].

Модель квантового обмеження дає для GaP характерний розмір структури 25Å [80], в той час, як скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) показує, що розмір пор та їхніх стінок мають порядок 100 нм. Це означає, на думку авторів [19], що УФ смуга пористого GaP не може бути спричинена квантовими ефектами в стінках пор. В цій роботі наводяться аргументи, що фотолюмінесценція por-GaP може бути зумовлена люмінесцентними властивостями оксиду галлію β-Ga_2O_3 на поверхні зразка. Спектри ФЛ por-GaP до і після утворення спеціально вирощеного шару оксиду на пористій поверхні, які показані на рис. 12, вказують значне збільшення інтенсивності ФЛ зі збереженням її форми після появи шару оксиду. Після розчинення оксиду в HCl, інтенсивність знову зменшилась. Повторне нарощування оксиду знову призводить до підвищення інтенсивності ФЛ. Крім того слід зазначити, що GaP (подібно кремнію Si) є непрямозонним напівпровідником на відміну від прямозонних GaAs та InP.

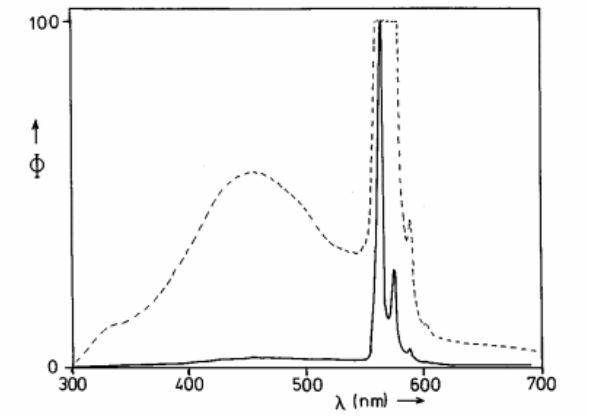


Рис. 12. Фотолюмінесценція пористого GaP при 4.2 К. Суцільна лінія показує ФЛ щойно вирощеного зразка, пунктирна лінія – спектр ФЛ після утворення оксиду [19].

В [6] інфрачервона смуга фотолюмінесцеції пористого GaAs, яка спостерігалася в суцільному

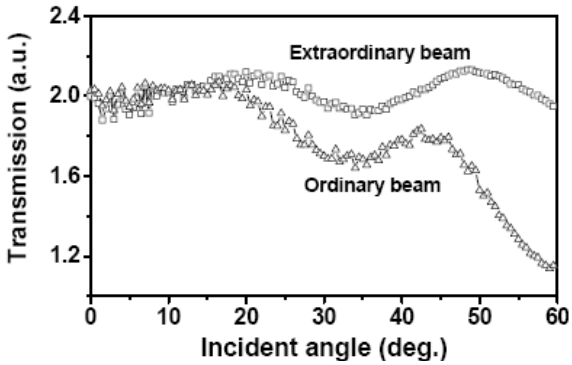


Рис. 13. Залежність пропускання світла від кута падіння крізь пористу мембрану GaP (111) для лазерного променя з довжиною хвилі λ = 1064 нм в q-s and q-p геометріях поляризації [95].

GaAs, після утворення пористого шару трохи змістилася в бік більших енергій, до того ж з'явилася смуга в „зеленій" області. Автори пояснюють це ефектом квантового обмеження. Оскільки пористий шар неоднорідний, то зміщення ІЧ смуги можна віднести до більших пор, а „зелену" – до малих.

Як і у випадку GaP, були спроби пояснити походження фотолюмінесценції пористого GaAs наявністю оксидів на поверхні зразка [9]. Один з аргументів полягав у тому, що середній розмір кристаліту занадто великий для кількісного узгодження з експериментом. Проте, в [74] показано, що після хімічного та іонного очищення пористого шару від оксидів „видимий" пік ФЛ зберігає форму і зміщується в бік більш високих енергій, тоді як ФЛ підкладки зразка взагалі не містить „видимого" піку. Зображення пористого GaAs, отримане атомно-силовим мікроскопом показує, що поверхня зразка складається з нанокластерів 5 - 6 нм, що добре узгоджується з розрахунком зі спектрів ФЛ (за формулами (3), (4)).

В [87] вимірювались спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) і ФЛ пористого GaAs. Спектри КРС пористого кристала описуються за допомогою моделі обмеження фононів в нанокристалах, а спектри ФЛ – моделлю обмеження носіїв заряду (3), (4). Розрахунок розміру нанокристала зі спектрів КР і ФЛ дають майже однакове значення, що свідчить про квантово-розмірне походження спектрів пористих шарів. Zeng та ін. [7] досліджували вплив температури травлення на оптичні властивості n-GaAs. При певних температурах на поверхні зразків утворюються оксиди Ga_2O_3 і As_2O_3, які разом з квантовими ефектами дають смуги фотолюмінесценції, які спостерігали автори.

Спостерігалось підвищення виходу світла з підкладки InP з масивом нано-отворів на поверхні. Інтенсивність фотолюмінесценції масивів повітряних циліндрів на підкладці InP збільшилась втричі в порівнянні з суцільною пластиною InP [52]. Спостерігалася видима ФЛ (від жовтої до червоної

області) пористого InP, виготовленого в HF, тоді як зразки, виготовлені в HCl, не виявляли видимої ФЛ [82]. Ця відмінність поки-що незрозуміла. Спостерігалася ФЛ пористого InP, виготовленого в HCl, з максимумом у 2.07 еВ (середній розмір кристаліту 5 нм) [88]. Повідомлялося також про незначне зміщення ФЛ пористого InP в бік високих енергій [46]. Дослідження пористого InP, виготовленого в HF і HBr показали, що максимуми ФЛ обумовлені складними оксидами [89]. Пористий InP, виготовлений іскровим розрядом, виявляє три люмінесцентні смуги: червону, зелену і фіолетову, які розташовані відповідно при енергіях квантів 1.85, 2.4 і 3.1 еВ [56]. Автори відносять фіолетову смугу до квантових ефектів, а жовто-зелену – до оксидів фосфору. Інше дослідження пористого InP, виготовленого іскровим методом, показало, що внесок у люмінесценцію вносять власні оксиди In_2O_3, $InPO_4$, P_2O_3 і P_3O_5 [90].

Як бачимо, в одних випадках важливу роль відіграють квантово-розмірні ефекти, а в інших – продукти хімічних реакцій при утворенні пор.

3.3. Оптична анізотропія

Якщо пористий шар є хоча б частково впорядкованим, тобто пори добре розвинуті, мають визначений напрямок росту, то такому шару може бути властиве двопроменезаломлення. В цьому випадку треба говорити про так звану анізотропію форми, тобто в пористому шарі не напівпровідниковий монокристал змінює свої властивості, а наявність виділеного напрямку - напрямку росту пор - знижує симетрію середовища і призводить до появи оптичної анізотропії. Змінюючи пористість матеріалу можна значною мірою (до 30%) змінювати оптичні константи пористого матеріалу. Зазвичай збільшення пористості призводить до зменшення показників заломлення звичайної та незвичайної хвиль та збільшення різниці між ними.

Так, наприклад, пористий кремній, який часто згадують при аналізі властивостей пористих напівпровідникових матеріалів, характеризується значною оптичною анізотропією в ІЧ діапазоні [91]. Експериментально визначена величина оптичної анізотропії $\Delta n = n_e - n_o$, де n_o та n_e – показники заломлення звичайної та незвичайної хвиль відповідно, досягає максимальної величини 0.366, що в 46 разів перевищує аналогічну величину для такого широко відомого двопроменезаломлюючого матеріалу як кварц. Явище оптичної анізотропії в пористих матеріалах є досить широко дослідженим, зокрема, можна рекомендувати огляди російських авторів [92,93], в яких багато уваги приділено розгляду оптичної анізотропії різних пористих матеріалів, починаючи з кремнію та його окислу, включаючи пористий оксид алюмінію, а також інші напівпровідники. Що ж стосується напівпровідників групи A^3B^5, то до нині прямі експериментальні дослідження оптичної анізотропії проведені лише для пористого фосфіду галію. Зауважимо, що для цього матеріалу досить легко отримати впорядковані пористі структури, при цьому кристалографічно орієнтовані пори ростуть перпендикулярно до поверхні (111). В експериментальних роботах [9,95] спостерігався ефект двопроменезаломлення та отримані залежності поглинання світла від кута падіння лазерного променя для пористих мембран GaP товщиною 8,2 μм (рис. 13).

Аналіз умов виникнення інтерференційних максимумів дозволив визначити експериментально показники заломлення звичайної та незвичайної хвиль: $n_o = 2.43$ and $n_e = 2.67$, тобто величина оптичної анізотропії складає $\Delta n = 0.24$. Таким чином пористий шар на поверхні GaP (111) можна розглядати як одновісний додатній анізотропний матеріал, оптична вісь якого співпадає з кристалографічним напрямком [111] та зі значною анізотропією, достатньою для використання цього матеріалу в нелінійній оптиці.

На підкладинках GaP (110) з меншою симетрією поверхні також спостерігався ефект двопроменезаломлення [29], напрямок росту пор і відповідно оптична вісь для таких зразків лежать в площині поверхні (рис. 14). Наявність анізотропії

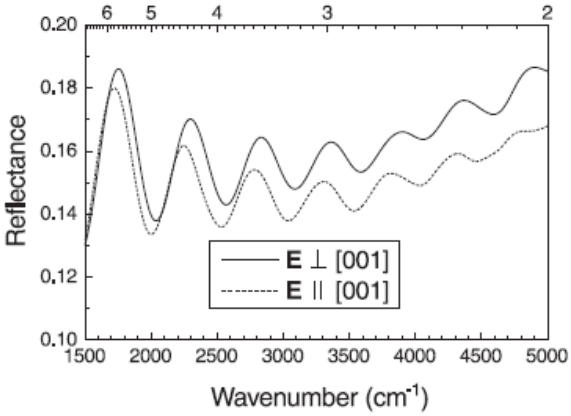


Рис. 14. Спектральна залежність відбивання світла, поляризованого паралельно (пунктирна крива) та перпендикулярно (суцільна крива) кристалографічному напрямку [001], від пористого шару GaP (110) [29].

пористого фосфіду галію з оптичною віссю, що лежить в площині поверхні, відкриває широкі можливості для застосування цього матеріалу в нелінійній оптиці, оскільки сам кристал має високу оптичну нелінійність, а анізотропія дає можливість досягнути повного фазового синхронізму. Існують експериментальні підтвердження значного збільшення інтенсивності генерації другої гармоніки в пористих шарах, що буде розглянуто в пункті 3.5.

Звичайно, анізотропні властивості мають бути враховані при виборі моделі ефективного середовища для таких пористих матеріалів. Це відомий шлях в теорії ефективного середовища, коли діелектрична проникність стає тензором. Саме для пор в напівпровідниках A^3B^5 цей розгляд проведено в роботах [96 - 98]. Слід зауважити, що в роботі [97] теоретично розглянуті кристалографічно орієнтовані пори в (100) GaAs та в рамках деяких наближень передбачено, що цей матеріал може бути двовісним середовищем, а також визначено параметри

пористості, при яких цей матеріал може бути одновісним.

Таким чином можна стверджувати, що пороутворення - це конкретний шлях для створення матеріалу з необхідними для подальших застосувань оптичними властивостями.

3.4. Полярні (фононні) властивості

В сучасній мікроелектроніці розробляються прилади з розмірами, які все більше наближаються до розмірів атома. В цих приладах значну роль відіграють квазічастинки, зокрема, фонони. Для пористих сполук A^3B^5 характерними є квантово-розмірне обмеження об'ємних фононів в нанокристалах, а також значний вплив поверхневих фононних мод на оптичні властивості матеріалу.

Одним з найпоширеніших методів дослідження квазічастинок є комбінаційне розсіяння світла (КРС). В суцільних матеріалах взаємодія фононних мод зі світлом визначається правилом відбору $\bar{q}_0 = 0$, де $\bar{q}_0$ – хвильовий вектор фонона. У зв'язку зі співвідношенням невизначеностей в нанокристалі через обмеження трансляційної симметрії це правило порушується. Внесок у комбінаційні спектри вносять усі фононні моди з інтервалу $\Delta q \approx \frac{2\pi}{L}$, де L – характерний розмір наноструктури [99]. Внаслідок цього в спектрах комбінаційного розсіяння світла на пористих матеріалах з характерним розміром пор в декілька нанометрів спостерігається зміщення положення максимуму інтенсивності, фононна смуга стає ширшою та асиметричною. Ця тенденція посилюється зі зменшенням характерного розміру в пористій структурі.

Для пояснення експериментальних даних широко використовується наступна феноменологічна модель обмеження фононів у сферичному нанокристалі. Фонон з хвильовим числом $\bar{q}_0$, який утворюється в процесі стоксового розсіяння світла на суцільному нескінченному кристалі, описується хвилевою функцією:

$$\Psi(\bar{q}_0,\bar{r}) = u(\bar{q}_0,\bar{r})\,exp(-i\bar{q}_0\bar{r}), \qquad (5)$$

де $u(\bar{q}_0,\bar{r})$ – періодична функція з періодом сталої гратки. Фонон не може існувати поза кристалом, тому хвильова функція Ψ_1 фонона в сферичному нанокристалі з радіусом R отримується множенням Ψ на вагову функцію $W(\bar{r},R)$, що зануляє Ψ_1 на межах кристала:

$$\Psi_1(\bar{q}_0,\bar{r}) = W(\bar{r},R)\Psi(\bar{q}_0,\bar{r}) = \Psi'(\bar{q}_0,\bar{r})u(\bar{q}_0,\bar{r}). \qquad (6)$$

Ця функція має бути симетричною відносно центра нанокристала, завжди додатною, спадати при збільшенні r і приблизно відповідати розподілу нанокристалів за розміром R. Цим вимогам задовольняє гауссова вагова функція $W(\bar{r},R) \sim exp(-\frac{ar^2}{R^2})$. Параметр a визначається з додаткових умов. Наприклад, в роботі [100] автори в якості граничних умов поклали зменшення енергії фонона $(\sim |W(\bar{r},R)|^2)$ на поверхні нанокристала в e раз в порівнянні з енергією в його центрі, що відповідає $a = 2$. В іншій роботі було отримано значення $a = 8\pi^2$, також авторами було запропоноване значення 9,67 [99]. Найбільш уживаним і обгрунтованим є $a = 8\pi^2$.

В свою чергу інтенсивність комбінаційного розсіяння світла задається формулою:

$$I(\omega) \propto \int d^3q \frac{|C(\bar{q})|^2}{(\omega-\omega(q))^2 + (\Gamma/2)^2}, \qquad (7)$$

де: Γ – ширина лінії оптичного фонона, $\omega(q)$ – дисперсійне співвідношення фононів, яке в наближенні одновимірного ланцюжка має вигляд:

$$\omega(q) = -A + \sqrt{A^2 - B(1-cos(aq))}, \qquad (8)$$

де A і B – параметри, що визначаються з експерименту. $C(\bar{q})$ – коефіцієнт розкладу функції $\Psi'(\bar{q}_0,\bar{r})$ в інтеграл Фур'є:

$$C(\bar{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3r\Psi'(\bar{q}_0,\bar{r})\,exp(-i\bar{q}\bar{r}) \qquad (9)$$

У випадку $a = 8\pi^2$

$$|C(\bar{q})|^2 \sim exp(-\frac{q^2R^2}{16\pi^2}) \qquad (10)$$

Формула (7) часто використовується для оцінки розміру нанокристалів R зі спектрів комбінаційного розсіяння [87, 90].

В малих частинках полярних матеріалів, якими є й сполуки A^3B^5, в області залишкових променів ($\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$) виникають поверхневі оптичні моди. Вони визначаються насамперед формою та діелектричною функцією частинки. Для малих сферичних частинок частоти цих мод визначаються з рівняння [102]:

$$\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m \frac{l+1}{l} = 0, \qquad (11)$$

де $\varepsilon(\omega)$ – діелектрична функція кристала, ε_m – діелектрична функція навколишнього середовища (повітря, оксид, рідини), $l = 1,2,3,...$

Частоти фононів сполук A^3B^5 розташовані в далекій ІЧ області, отже, ми можемо розглядати взаємодію частинки зі світлом в електростатичному наближенні (λ » R). І оскільки за теорією Мі поле всередені частинки однорідне при $l = 1$, то ця поверхнева мода (мода Фрьоліха) буде найбільш сильно вираженою. Якщо ми розглядаємо не сферичну частинку $\varepsilon(\omega)$ в середовищі ε_m, а сферичне вакуумне включення ε_m в напівпровідник $\varepsilon(\omega)$, то в формулі (11) діелектричні функції слід поміняти місцями.

Поверхневі моди були виявлені в спектрах КРС на пористих сполуках A^3B^5 [**96**]. Через те, що пори часто добре моделюються як сферичні, то поверхневі моди в пористих напівпровідниках ототожнюють зі сферичними модами Фрьоліха. Детальний аналіз

експериментальних даних виконувався в рамках моделей ефективного середовища, які коротко опишемо нижче.

В пористих матеріалах витравлені пустоти, очевидно, краще описуються циліндрами, як і самі залишки матеріалу (скелетон). В такій формі матерії поверхневі фононні збуження на межі з оточенням ε_m визначаються за формулами [101]

$$\left(\frac{\omega_{nk}}{\omega_T}\right)^2 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_m \rho_{nk}}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_m \rho_{nk}}, \qquad (12)$$

де $\rho_{nk} = [K_n^{\cdot}(kR) I_n(kR)] / [K_n(kR) I_n^{\cdot}(kR)]$, $K_n(kR)$, $I_n(kR)$ – модифіковані функції Бесселя порядку n, $K_n^{\cdot}(kR)$, $I_n^{\cdot}(kR)$ – їхні похідні, ε_0 і ε_∞ – статична і високочастотна діелектричні сталі матеріалу, ω_T – частота поперечного оптичного фонона в масивному кристалі, R – радіус циліндра, ω_{nk} – частота поверхневого фонона порядку n з хвилевим вектором k. При малих радіусах циліндра $\frac{\omega_T R}{c} \ll 1$ частота ω_{nk} з $n = 1$ визначається наближено виразом:

$$\varepsilon(\omega_{1k}) + \varepsilon_m = 0, \qquad (13)$$

тобто положення піка ІЧ поглинання поверхневим фононом ω_s, розташоване в проміжку поперечно-поздовжнього розщеплення $\omega_T < \omega_s < \omega_L$ (аналогічно плоскій межі поділу).

В частинках еліпсоїдальної форми положення поверхневих мод (Фрьоліха) визначається з рівняння:

$$\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m\left(\frac{1}{n_i} - 1\right) = 0, \qquad (14)$$

де $n_i = 1,2,3$, а сума факторів деполяризації $\sum_i n_i = 1$. Експериментально такі поверхневі фононні моди спостерігались в GaAs, GaP, InP та інших A^3B^5 матеріалах [102, 103] та інших сполуках. У випадку сферичних включень всі $n_i = 1/3$ і з (14) отримуємо: $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon = 0$.

Згідно одного з варіантів теорії ефективного середовища (EMT – effective medium theory) будь-яке композитне середовище, зокрема, пористий матеріал, при виконанні нерівності $\lambda \gg L$, λ – довжина хвилі світла, L – характерний розмір елемента композита, може бути замінене однорідним з ефективною діелектричною функцією ε_{eff}. Очевидно, найбільш прийнятною видається модель анізотропного одновісного кристала, коли тензор діелектричної проникності має вид [104]:

$$\varepsilon_{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{eff}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{eff}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{eff}^{//} \end{pmatrix}, \qquad (15)$$

де $\varepsilon_{eff}^{//}$ – поздовжня складова (електричне поле вздовж осі циліндра пори). $\varepsilon_{eff}^{//}$ автори задають [96] верхнею межею Вінера (див., наприклад [105]).

$$\varepsilon_{eff}^{//} = (1-f)\varepsilon_m + f\varepsilon(\omega), \qquad (16)$$

а для поперечної складової використовується наближення Максвелла-Гарнетта

$$\varepsilon_{eff}^{\perp} = \varepsilon(\omega)\frac{(2-f)\varepsilon_m + f\varepsilon(\omega)}{f\varepsilon_m + (2-f)\varepsilon(\omega)}, \qquad (17)$$

де f – фактор заповнення об'єму середовищем з проникністю $\varepsilon(\omega)$. Хоч наближення Максвелла-Гарнетта (17) обгрунтоване лише для малих заповнень включеннями матричної дисперсної системи; а для системи пор $1-f \ll 1$, або для колоноподібної системи $f \ll 1$ із заміною $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon(\omega)$ і $f \leftrightarrow 1-f$, використовується також наближення Максвелла - Гарнетта:

$$\varepsilon_{eff}^{\perp} = \varepsilon_1 \frac{(1-f)\varepsilon_1 + (1+f)\varepsilon(\omega)}{(1+f)\varepsilon_1 + (1-f)\varepsilon(\omega)} \qquad (18)$$

Автори [96] пропонують використати його при будь-якому заповненні f. Взагалі кажучи, для пористих структур з будь-яким заповненням f більш прийнятною моделлю могла б бути статистична гетеросистема, коли ефективна діелектрична проникність ε_{eff} розраховується за формулою Бруггемана [105].

Тим не менше в рамках моделі Максвелла-Гарнетта автори серії робіт [106, 107] розраховують спектри відбивання ІЧ-світла в області фононних частот (залишкових променів) та комбінаційного розсіяння світла (Раман-ефект) і знаходять добре узгодження теорії з експериментом. Більше того, прирівнюючи до нуля чисельник або знаменник виразів (16) та (17) або (18), автори [96] знаходять частоти так званих поздовжніх та поперечних мод Фрьоліха, відповідно. В рамках використаної моделі існування цих мод призводить до появи додаткової (вузької) смуги залишкових променів (рис. 15) та

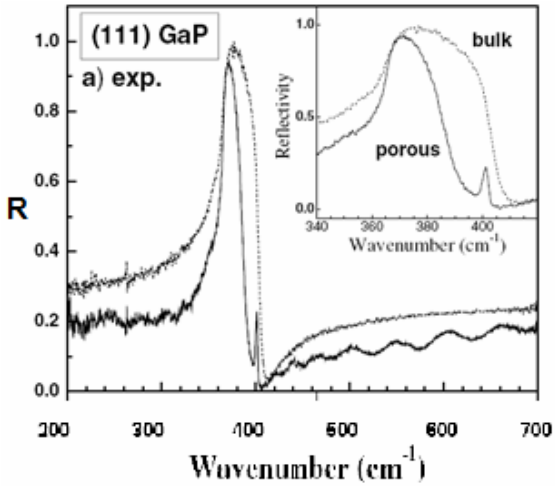


Рис. 15. Відбивання в області залишкових променів кристалічного та пористого GaP [96].

поверхневої лінії в раманівському спектрі. Відносно застосування даного варіанту EMT до відбивання світла в далекій ІЧ (фононній) області спектра, коли $\lambda \gg L$, заперечення не виникають, але стосовно Раманівського розсіяння, коли лазерне світло

збудження має $\lambda \le L$, це, очевидно, не так. Тому не дивно, що в експерименті Раманівські спектри проявляють єдину особливість лише в області $\lambda_L > \lambda > \lambda_T$, що зумовлене збудженням поверхневих фононів (чи фонон-поляритонів) на межі напівпровідник-повітря пор, що добре узгоджується з формулою Фрьоліха: $\varepsilon(\omega_s) + \varepsilon_m = 0$ для циліндричної форми межі поділу [108]. Таке пояснення добре узгоджується з відомими експериментальними фактами для пористих напівпровідників типу A^3B^5 [11,96]:

Раман-сигнал в цих матеріалах набагато більший, ніж у випадку плоскої межі поверхні (межі поділу);

Спостерігаються Раманівські лінії, заборонені правилами відбору для плоскої межі поділу.

Крім Раманівського розсіяння світла, подібна інтерпретація застосовна також до звичайного (дзеркального або дифузного) відбивання світла видимого діапазону [109] та до спектральної або монохроматичної еліпсометрії [76].

На відміну від пористих моноатомних напівпровідників типу Ge та Si, де включення матеріалу в пори є сферичної форми з розмірами в кілька нанометрів, що призводить до низькочастотного зсуву, уширення і асиметрізації Раманівських ліній оптичних фононів внаслідок квантово-розмірного обмеження, в полярних напівпровідниках A^3B^5, A^2B^6, SiC в пористому стані з'являються поверхневі фононні лінії між TO- і LO-об'ємними фононами, які слабко залежать від ступеня пористості та сильно модифікуються і розщеплюються через плазмон-фононну взаємодію в сильнолегованих матеріалах (концентрація носіїв заряду $\approx 10^{17} - 10^{19}$ см$^{-3}$). Проте, дуже часто в цих матеріалах в пористому стані це розщеплення знову зникає через стан виснаження приповерхневої області на основні носії струму [18]. Цьому сприяють більші поперечні розміри пор в полярних напівпровідниках A^3B^5 (десятки нанометрів) та переважаюче в них закріплення рівня Фермі поблизу середини забороненої зони на реальній поверхні, тобто межі поділу напівпровідника з його власним оксидом у повітрі [110].

3.5. Нелінійно-оптичні явища

Сполуки A^3B^5 характеризуються дуже великою оптичною нелінійністю, так квадратична нелінійна поляризовність GaP складає 0,200 нм В$^{-1}$ [111, 112]. Але в кристалічній фазі вони не можуть застосовуватись як нелінійні матеріали через сильну дисперсію і відсутність подвійного променезаломлення, яке необхідне для генерації другої гармоніки (ДГ). Створення пор в сполуках A^3B^5 виявилось дуже важливим для виготовлення на його основі нових нелінійних елементів для оптоелектроніки. Як відмічалось вище, пористість змінює симетрію кристала і створює штучну оптичну анізотропію, необхідну для подвійного променезаломлення, що в свою чергу дозволяє виконати умову фазового синхронізму, причому оптична вісь може лежати в площині поверхні, що значно краще і дозволяє застосувати нормальне падіння випромінення накачки [92].

Серед пористих сполук A^3B^5 найбільш дослідженим в плані нелінійних оптичних властивостей є GaP. Інтенсивність генерації другої гармоніки в пористих мембранах GaP може бути в 100 разів більшою, ніж для монокристалічних зразків. Імовірно, що в цьому матеріалі відбувається локалізація світла, яка обумовлена інтерференцією світла, яке розсіюється на неоднорідностях [26, 113, 114]. Цей ефект підвищує час взаємодії світла з матеріалом, а тому й ефективність оптичних процесів. В [29] показано, що інтенсивність другої гармоніки корелює з ефектами розсіяння світла на

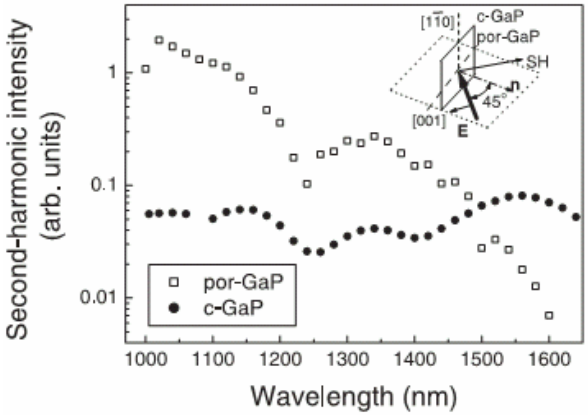


Рис. 16. Спектральна залежність інтенсивності ДГ пористого і кристалічного GaP. На вставці показана геометрія експерименту [29].

пористому шарі. На рис. 16 показано, як змінюється інтенсивність ДГ після утворення пористого шару GaP. До переваг цього матеріалу додамо також високий показник заломлення (3.1 на довжині хвилі 1.2 мкм) [115].

В [94] вивчалися характеристики оптичного пропускання та генерації другої гармоніки оптично однорідних і неоднорідних пористих мембран зі сполук A^3B^5. Використовували (111) – орієнтовані GaP та InP. Для GaP умови узгодження фаз досягаються при пористості понад 30%. Автори зазначили, що не зважаючи на екранування електричного поля в напівпровіднику, флуктуації поля третього порядку, відповідальні за збільшення інтенсивності ДГ, мають бути великими у випадку пор з гострими краями.

Окрім GaP досліджувався нелінійний оптичний відгук пористих мембран (100) – орієнтованого InP в порівнянні з суцільним InP [116]. Автори пояснюють вплив пористого шару на інтенсивність другої гармоніки збільшенням електричного поля біля гострих країв кристала (ефект локального поля).

Цікаво зауважити, що сама структура пористих мембран відкриває ще один шлях до створення нових середовищ для нелінійної оптики - це заповнення пор в пористій A^3B^5 сполуці іншим матеріалом. У випадку кремнію, наприклад, заповнення пор діелектричною рідиною (гліцерином) дозволило

таким чином зменшити величину двопроменезаломлення, щоб значно збільшити інтенсивність генерації другої гармоніки. Тобто матеріал заповнення допомагає виконати умову фазового синхронізму для конкретних виготовлених напівпровідникових мембран. Деякі автори [94] також запропонували використати напівпровідникову основу саме для забезпечення умов синхронізму, тоді як матеріал, який заповнює пори має впливати, в основному, на генерацію другої гармоніки. Таким чином, пористі матеріали A^3B^5, в порівнянні з кристалічними, мають непогані перспективи для широкого застосування в нелінійній оптиці, зокрема для створення "random" лазера на основі пористого GaP [117].

IV. Застосування пористих напівпровідників

Сполуки A^3B^5 в кристалічній фазі успішно застосовуються в оптоелектроніці, тому вони мають певну перспективу бути застосованими і в пористій фазі.

Однією з проблем багатошарових напівпровідникових приладів, створених методом епітаксії, є різниця сталих кристалічної гратки складових матеріалів і їхніх коефіцієнтів термічного розширення. Внутрішні напруження, спричинені цими факторами погіршують якість приладу. Одним з вирішень цієї проблеми є використання пористого матеріалу як проміжного шару (підкладки).

На прикладі GaAs показано, що структура GaSb/por-GaAs виявляє невідповідність сталих гратки ($\Delta a / a$) на 22% меншу за ту, що спостерігалася в GaSb, вирощеному на кристалічному GaAs [118]. Послаблення внутрішніх напружень було також показано на прикладі InAs, вирощеного на пористому GaAs [119] та пористому InP [120]. Також пористий GaAs замість суцільного використовують для створення на його поверхні тонких плівок GaN [121-123], CdS [124] та $GaN_xAs_{(1-x)}$ [125]. Арсент'єв та ін. використовували пористий InP за підкладку для епітаксійного росту і показали переваги бар'єрних структур, виготовлених з пористої (soft) підкладки над приладами зі стандартною підкладкою [126-128]. В роботі [43] автори використовували пористий InP як підкладки для росту квантових точок та квантових дротів InGaAs. В [129] показано, що епітаксіальний ріст шарів $Al_xGa_{1-x}As$ на «м'яких» підкладках GaAs (пористих мікрорельєфних) дозволяє отримати гетеросистеми з негіршою структурною досконалістю, ніж у випадку гладких полірованих підкладок, що призводить до збільшення ефективності фотоперетворення на 10-20%.

Пористі матриці були використані для формування нанокомпозитів полімер/пористий GaP, які можуть бути використані при виготовленні світлодіодів для дисплеїв [130]. Автори використовували полімер полі(п-фенілен-вінелен) через його добрі оптичні та електричні властивості.

Пористі сполуки A^3B^5 можуть бути використані для створення автоелектронних емітерів на їхній основі, як це показано на прикладі GaP [24] і GaAs [10].

Електрохімічним травленням n-InP(100) в HCl в режимі періодичної модуляції густини струму були створені надграткові структури. Вони являють собою шари з великою та малою пористістю, які періодично змінюють один одного (тобто 3D фотонні кристали). Зразок такої надгратки показано на рис. 8 [39, 131]. Такі структури створюються періодичною зміною напруги або сили струму в процесі анодування. Схожий багатошаровий пористий матеріал був отриманий і на основі GaP [132].

Як хвилеводи застосовуються структури з пористого InP [45], коли кристал n-InP перед електрохімічним травленням покривається смугами фоторезистивного полімеру. Тому електричне поле перерозподіляється всередині матеріалу так, що утворюються структури, показані на рис. 17.

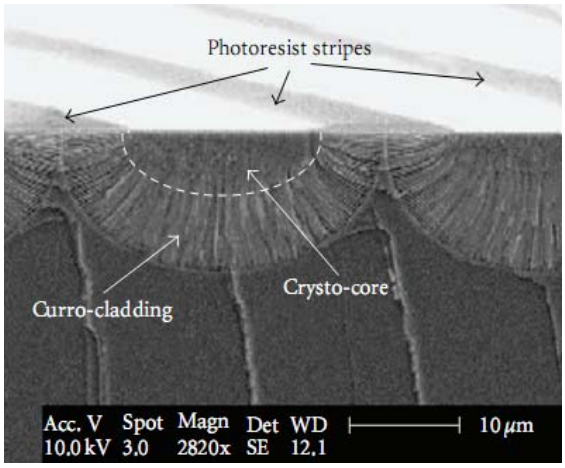


Рис. 17. Пористі хвилеводні структури [45].

Можливість створення цих структур базується на властивості InP швидко змінювати напрямки росту пор з кристалографічно-орієнтованих на пори, орієнтовані за струмом. Аналогічні досліди описувались в [42].

Наступні ефекти, виявлені в напівпровідниках також можуть знайти застосування. Збільшення генерації другої гармоніки в пористому GaP більше ніж у 100 разів, якщо пори трикутні [94]. Сильно підвищена або зменшена катодолюмінісценція в пористих GaP і InP відповідно [38]. Для створення фотонних кристалів можуть бути використані коливання діаметра пор, орієнтованих за струмом в InP [36], а також шари з кристалографічно-орієнтованими порами з InP GaAs [133]. В [134] запропоновано використовувати бар'єр Шотткі Pd/por-GaAs як ефективний сенсор газоподібного водню. Згідно з дослідженнями авторів, чутливість контакту Pd/por-GaAs до газоподібного водню при кімнатній температурі більш ніж втричі перевищує чутливість контакту Pd/GaAs. Ці ж автори запропонували контакт Шотткі Au/por-GaAs як сенсор газоподібних CO і NO [135].

Висновки

Таким чином вищевикладений короткий огляд технологі отримання, фізичних (в основному оптичних) властивостей пористих матеріалів типу A_3B_5, являє собою вступ до фізико-хімії напівпровідникових бінарних і багатокомпонентних сполук. Крім сполук A_3B_5, великі перспективи мають також полярні сполуки A_2B_6, SiC, ZnO та інші.

Хоч на теперішній час виконано немало робіт по цій тематиці, все ж їх кількість значно менша, ніж по пористому Si. Цей матеріал є модельним для всіх досліджень пористих (нанокомпозитних) матеріалів. Проте поряд зі схожістю властивостей, багато особливостей проявляють сполуки A^3B^5, як полярні сполуки зі змішаним ковалентно-іонним хімічним зв'язком, як прямозонні/непрямозонні матеріали, як багатоатомні матеріали. Тому подальші дослідження з технології анодного електрохімічного травлення сполук A^3B^5, електрохімії самого процесу анодування, вивчення фізичних властивостей таких композитних матеріалів є абсолютно перспективними, постільки ці матеріали є по суті нанокомпозитним середовищем об'єму і поверхні. А подальше дослідження заповнення пор металевими або напівпровідниковими наночастинками відкриває неосяжні перспективи для практичних застосувань в нанофотоніці і наноелектроніці, сенсориці, фотовольтаїці та інших галузях науки і техніки.

Дмитрук М.Л. – заслужений діяч науки і техніки України, професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки;
Барлас Т. Р. – скандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Сердюк В. О. – аспірант.

[1] A.M. Liu. Microstructure and photoluminescence spectra of porous InP // *Nanotechnolgy*, **12**(3), L1–L3 (2001).
[2] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll, I. M. Tiginyanu. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs // *Appl. Phys. Lett.,* **78**(8), pp. 1074-1076 (2001)
[3] S. Langa, I. M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll. Formation of porous layers with different morphologies during anodic etching of n-InP // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**(11), pp. 514-516 (2000)
[4] S. Langa, J. Carstensen, I. M. Tiginyanu, M. Christophersen, H. Föll. Formation of Tetrahedron-Like Pores during Anodic Etching of (100) Oriented n-GaAs // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**(1), pp. 1-4 (2002)
[5] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu, H. Föll. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors // *J. Electrochem. Soc*, **152**(8), pp. C525-C531 (2005)
[6] P. Schmuki, D. J. Lockwood, H. J. Labbe, J. W. Fraser. Visible photoluminescence from porous GaAs. // *Appl. Phys. Lett.,* **69**(11), pp.1620 – 1622 (1996)
[7] A.S. Zeng, M.J. Zheng, L. Ma, W.Z. Shen. Etching temperature dependence of optical properties of the electrochemically etched n-GaAs // *Appl. Phys. A,* **84**, pp. 317–321 (2006)
[8] P. Schmuki, L. E. Erickson, D. J. Lockwood, J. W. Fraser, G. Champion, H. J. Labbe. Formation of visible light emitting porous GaAs micropatterns // *Appl. Phys. Lett.,* 72(9), pp. 1039-1041 (1998)
[9] C. M. Finnie, P. W. Bohn. Near-field photoluminescence of microcrystalline arsenic oxides produced in anodically processed gallium arsenide // *Appl. Phys. Lett.*, 74(8), pp. 1096-1098 (1999)
[10] V. N. Tondare, M. Naddaf, A. B. Bhise, S. V. Bhoraskar, D. S. Joag, A. B. Mandale, S. R. Sainkar. Stability of field emission current from porous n-GaAs (110) // *Appl. Phys. Lett*., **80**(6), pp. 1085-1087 (2002)
[11] N. Dmitruk, S. Kutovyi, I. Dmitruk, I. Simkiene, J. Sabataityte. Atomic force microscopy, Raman scattering and optical reflectance of porous GaAs films // *Proceedings of the First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO,* pp. 399 – 403 (2005)
[12] T.R. Ben Jomaa, L. Beji, A. Ltaeif, A. Bouazizi. The current–voltage characteristics of heterostructures formed by MEH-PPV spin-coated on n-type GaAs and n-type porous GaAs // *Materials Science and Engineering C* **26**(2-3) pp. 530 – 533 (2006)
[13] В.В. Кидалов, Г.О. Сукач, Е.П. Потапенко, А.Д. Байда. Властивості пористого арсеніду галію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), с.460-462. (2004)
[14] A. Rėza, I. Šimkienė, G. J. Babonas, J. Sabataitytė. Spectroscopic Ellipsometry of Porous n-GaAs // *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA),* **9**(4), pp. 441-446 (2003)
[15] S. Zangooie, J. A. Woollam. Ellipsometric characterization of thin porous GaAs layers formed in HF solutions // *Journal of Materials Science Letters*, **19** pp. 2171 – 2173 (2000)
[16] N. Dmitruk, S. Kutovyi, I. Dmitruk, I. Simkiene, J. Sabataityte, N. Berezovska. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers // *Sensors and Actuators B,* **126**(1), pp. 294–300, (2007)
[17] I. Simkiene, J. Sabataityte, A. Kindurys, M. Treideris. Formation of Porous n-A3B5 Compounds // *Acta Physica Polonica A*, **113**(3), pp. 1085 – 1090 (2008)
[18] I. M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, A. Vogt, H. L. Hartnagel. Porosity-induced modification of the phonon spectrum of n-GaAs // *Semicond. Sci. Technol*. **12** pp. 491–493 (1997)

[19] A. Meijerink, A. A. Bol, J. J. Kelly. The origin of blue and ultraviolet emission from porous GaP. // *Appl. Phys. Lett.*, **69**(19), pp. 2801-2803 (1996).

[20] K. Kuriyama, K. Ushiyama, K. Ohbora, Y. Miyamoto, S. Kakeda. Characterization of porous GaP by photoacoustic spectroscopy: the relation between band-gap widening and visible photoluminescence // *Phys. Rev. B.,* **58**(3), pp. 1103-1105 (1998).

[21] В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, Т.В. Заварицкая, Н.Н. Лойко,В.А. Караванский, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. Ионная имплантация пористого фосфида галлия // *ФТП,* **32**(8), сс. 990-994 (1998)

[22] K. Tomioka, S. Adachi. Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching // *J. Appl. Phys.*, **98**(7), pp. 073511 – 073611-7 (2005)

[23] A. Sarua, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, G. Irmer, J. Monecke, H.L. Hartnagel. Charge carrier distribution in free-standing porous GaP membranes studied by Raman spectroscopy // *Solid State Commun.,* **112,** pp. 581–585 (1999)

[24] V. Ichizli, H. L. Hatnagel, H. Mimura, H. Shimawaki, K. Yokoo. Field emission from porous (100) GaP with modified morphology // *Appl. Phys. Lett.,* **79**(24), pp 4016-4018 (2001).

[25] M.A. Stevens-Kalceff, S. Langa, I. M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll. Comparative SEM and cathodoluminescence micoranalysis of porous GaP structures // *MRS Conference proceedings*, 638, F5.31 (2000)

[26] F.J.P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. Lagemaat, A. Lagendijk. Strongly Photonic Macroporous Gallium Phosphide Networks // *Science,* **284** (5411), pp. 141 – 143 (1999)

[27] A. L. Roest, P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh. Nondispersive trap-limited electron transport in macroporous GaP // *Phys. Rev. B.*, **62**(24), pp. (2000)

[28] V. A. Karavanski, A. A. Lomov, A. G. Sutyrin, R. M. Imamov, V. I. Dravin, N. N. Mel'nik, T. N. Zavaritskaya. Influence of defects on the formation of thin porous GaP(001) films // *Crystallography Reports*, **48**(5), pp. 851–859 (2003)

[29] V. A. Melnikov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, D.A. Muzychenko, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V. Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Second-harmonic generation in strongly scattering porous gallium phosphide // *Appl. Phys. B*, **79**(2), 225–228 (2004)

[30] P. C. Ricci, M. Salis, A. Anedda. A model for pore growth in anodically etched gallium phosphide // *J. Appl. Phys*., **97** (11), pp. 113522 - 113522-5 (2005)

[31] L.A. Golovan, G.I. Petrov, G.Y. Fang, V.A. Melnikov, S.A. Gavrilov, A.M. Zheltikov, V.Y. Timoshenko, P.K. Kashkarov, V.V. Yakovlev, C.F. Li. The role of phase-matching and nanocrystal-size effects in three-wave mixing and CARS processes in porous gallium phosphide // *Appl. Phys. B.*, **84**, pp. 303–308 (2006)

[32] Y.C. Shen, I.C. Leu, W.H. Lai, M.T. Wu, M.H. Hon. Varied morphology of porous GaP(1 1 1) formed by anodization // *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, pp. L3–L9 (2008)

[33] K. Müller, J. Wloka, P. Schmuki. Novel pore shape and self-organization effects in n-GaP(111) // J. Solid State Electrochem **13** pp. 807–812 (2009)

[34] R. W. Tjerkstra. Electrochemical Formation of Porous GaP in Aqueous HNO3 // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**(5), pp. C81-C84 (2006)

[35] E. Spiecker, M. Rudel, W. Jäger, M. Leisner, H. Föll. Morphology, interface polarity and branching of electrochemically etched pores in InP // *Phys. Stat. Sol. (a).*, **202**(15), pp. 2950-2962 (2005)

[36] S. Langa, J. Carstensen, I. M. Tiginyanu, M. Christophersen, H. Föll. Self-Induced Voltage Oscillations during Anodic Etching of n-InP and Possible Applications for Three-Dimensional Microstructures // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**(6), pp. G50-G52 (2001)

[37] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I. M. Tiginyanu, H. Föll. Voltage oscillations – an emergent property at high density pore growth // *Phys. Stat. Sol. (a),* **197(**1), pp. 186–191 (2003)

[38] I.M. Tiginyanu, S. Langa, L. Sirbu, E.Monaico, M. A. Stevens-Kalceff, H. Föll. Cathodoluminescence microanalysis of porous GaP and InP structures. // *The European Physical Journal: Applied Physics.*, **27**(1–3), pp. 81–84 (2004)

[39] H. Tsuchiya, M. Hueppe, T. Djenizian, P. Schmuki, S. Fujimoto. Morphological characterization of porous InP superlattices // *Sci. Tech. Adv. Mater.,* **5**(1-2), pp. 119-123 (2004)

[40] H. Hasegawa, T. Sato. Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III–V semiconductor nanostructures // *Electrochim. Acta,* **50**(15), pp. 3015–3027 (2005)

[41] M. Seo, T. Yamaya. Selective formation of porous layer on n-type InP by anodic etching combined with scratching // *Electrochimica Acta*, **51**(5), pp. 787-794 (2005)

[42] G. Su, Q. Guo, R. E. Palmer. Patterned arrays of porous InP from photolithography and electrochemical etching // *J. Appl. Phys*., **94**(12), pp. 7598 – 7603, (2003)

[43] T. Hirano, A. Ito, T. Sato, F. Ishikawa, H. Hasegawa. Electrochemical Formation of Self-Assembled InP Nanopore Arrays and Their Use as Templates for Molecular Beam Epitaxy Growth of InGaAs Quantum Wires and Dots // *Jpn. J. Appl. Phys Part1*, **41**, pp. 977-981 (2002)

[44] S. Langa, I.M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Cristiphersen, H. Föll. Self-organized growth of single crystals of nanopores // *Appl. Phys. Lett.,* **82**(2), pp. 278-280 (2003)

[45] S. Langa, S. Frey, J. Carstensen, H. Föll, I. M. Tiginyanu, M. Hermann, G. Bottgerd. Waveguide Structures Based on Porous Indium Phosphide // *Electrochem. Solid-State Lett*., **8**(2), pp. C30-C32 (2005)

[46] A. Liu, C. Duan. Radiative recombination and filling effect of surface states in porous InP // *Appl. Phys. Lett.,* **78**(1), pp. 43-45. (2001)

[47] T. Fujino, T. Kimura, T. Sato, H. Hasegawa, T. Hashizume. Electrochemical Formation of Chaotic and Regular Nanostructures on (001) and (111)B InP Substrates and Their Photoluminescence Characterizations // *e-J. Surf. Sci. Nanotech*., **4,** pp. 184-191 (2006)

[48] T. Sato, T. Fujino, H. Hasegawa. Self-assembled formation of uniform InP nanopore arrays by electrochemical anodization in HCl based electrolyte // *Appl. Surf. Sci*., **252**(15), pp. 5457-5461 (2005)

[49] T. Sato, T. Fujino, T. Hashizume. Electrochemical Formation of Size-Controlled InP Nanostructures Using Anodic and Cathodic Reactions // *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**(5), pp. H153-H155 (2007)

[50] I.N. Arsentyev, A.B. Bobyl, S.G. Konnikov, I.S. Tarasov, V.P. Ulin, M.V. Shishkov, N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, A.B. Kamalov, P.M. Lytvyn, E.P. Markovskiy, V.V. Milenin, R.A. Red'ko. Porous nanostructured InP: technology, properties, application // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **8**(4) pp. 95-104 (2005)

[51] I. Tiginyanu, E. Monaico, E. Monaico. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. // *Electrochem. Commun*., **10**(5), pp. 731-734 (2008)

[52] M. Jung, S. Lee, Y. T. Byun, Y. M. Jhon, S. H. Kim, D. H. Woo, S. Mho. Characteristics and fabrication of nanohole array on InP semiconductor substrate using nanoporous alumina // *Microelectronics Journal*, **39**(3-4), pp. 526-528 (2008)

[53] T. Takizawa, S. Arai, M. Nakahara. Fabrication of Vertical and Uniform-Size Porous InP Structure by Electrochemical Anodization // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** Part 2 (5A), pp. L643 – L645 (1994)

[54] M.H. Ludwig, R.E. Hummel, M. Stora. Luminescence of spark-processed materials // *Thin Solid Films*, **255**(1-2), pp. 103-106 (1994)

[55] J. V. St. John, J. L. Coffer, Y. G. Rho, R. F. Pinizzotto. Formation of rare-earth oxide doped silicon by spark processing // *Appl. Phys. Lett.*, **68**(24), pp. 3416-3418 (1996)

[56] A.Gudino-Martinez, E. Rosendo, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal. Luminescence of spark processed porous InP // *Thin Solid Films,* **322,** pp. 282-289 (1998)

[57] J.C. Claussen, J. Carstensen, M. Christophersen, S. Langa, H. Föll. Self-organized pore formation and open-loop-control in semiconductor etching // *Chaos,* **13**, pp. 217-224 (2003)

[58] B. H. Erne, D. Vanmeakelbergh, J. J. Kelly. Morphology and Strongly Enhanced Photoresponse of GaP Electrodes Made Porous by Anodic Etching // *J. Electrochem. Soc.,* **143,** pp. 305-314 (1996)

[59] M. A. Stevens-Kalceff, I. M. Tiginyanu, S. Langa, H. Föll, H. L. Hartnagel. Correlation between morphology and cathodoluminescence in porous GaP // *J. Appl. Phys*., **89**(5), pp. 2560-2565 (2001)

[60] I. M. Tiginyanu, C. Schwab, J.-J. Grob, B. Prevot, H. L. Hartnagel A. Vogt, G. Irmer, J. Monecke. Ion implantation as a tool for controlling the morphology of porous gallium phosphide // *Appl. Phys. Lett*., **71**(26), pp. 3829-3831 (1997)

[61] M. Hao, H. Uchida, C. Shao, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. Porous GaAs formed by a two-step anodization process // *J. Cryst. Growth,* **179** (3-4), p. 661-664 (1997)

[62] N. K. Ali, M. R. Hashim, A. Abdul Aziz, H. Abu Hassan, J. Ismail. Formation of Porous GaAs by Pulsed Current Electrochemical Anodization: SEM, XRD, Raman, and Photoluminescence Studies // *Electrochem. Solid-State Lett.,* **12**(3), pp. K9-K13 (2009)

[63] P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker, J.J. Kelly. *Etching of III-V Semiconductors: An Electrochemical Approach*. Elsevier Advanced Technology, Oxford. 349p. (1991)

[64] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu. Pores in III-V semiconductors// *Adv. Mater*. **15**(3), pp. 183–198 (2003)

[65] C. Jager, B. Finkenberger, W. Jager, M. Christophersen, J. Carstensen, H. Föll. Transmission electron microscopy investigations of the formation of macropores in n- and p-Si(001)/(111) // *Materials Science and Engineering B*, **69**, pp. 199-204, (2000)

[66] H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse. A stochastic model for current oscillations in space and time at the silicon electrode // *Proceedings of the ECS fall meeting*, Arizona, (2001)

[67] D.H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry // *Pure Appl. Chem*., **31**(4), pp. 577-638 (1972)

[68] В.П. Улин, С.Г. Конников. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^{V}$ (Часть 1). // *ФТП*., **41**(7) сс. 854 – 866. (2007)

[69] H. Föll, J. Carstensen, S. Langa, M. Christophersen, I. M. Tiginyanu. Porous III–V compound semiconductors: formation, properties, and comparison to silicon // *Phys. Stat. Sol. (a).,* **197** (1), pp. 61–70 (2003)

[70] D.J. Lockwood, P. Schmuki, H.J. Labbe, J.W. Fraser. Optical Properties of Porous GaAs // *Physica E*, **4**, pp.102-110 (1999)

[71] А.И. Белогорохов, С.А. Гаврилов, И.А. Белогорохов, А.А.Тихомиров. Оптические свойства пористого наноразмерного GaAs // *ФТП*, **39**(2), сс. 258-263 (2005)

[72] S. Zangooie, M. Schubert, T.E. Tiwald, J.A. Woollam Infrared optical properties of aged porous GaAs // *J. Mater. Res.,* **16**(5), pp. 1241 - -1244 (2001)

[73] J.Sabataityte, I. Simkiene, A.N. Baranov, R.A. Bendorius, V. Pacebutas. Porous A_3B_5 compounds // *Materials Science and Engineering: C,* **23**(1), pp. 43-48 (2003)

[74] S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, G. Bremondd, M. Hjiri, F. Saidi, L. Bideux ,L.Beji, H. Maaref. Morphology and optical properties of p-type porous GaAs(1 0 0) layers made by electrochemical etching // *Journal of Luminescence,* **128,** pp. 1611–1616 (2008)

[75] N.L.Dmitruk, O.Yu.Borkovskaya, O.I. Mayeva, I.B. Mamontova, T.V.Malysh. Self-organized currogated interface for Barrier heterostructures to solar cells applications // *Solid-State Phenomena,* 97-98, pp. 97-102 (2004)

[76] A. Rėza, I. Šimkienė, G. J. Babonas, J. Sabataitytė. Spectroscopic Ellipsometry of Porous n-GaAs // *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA),* **9**(4), pp. 441-446 (2003)

[77] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett*., **57**(10), pp. 1046-1048 (1990)

[78] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.,* **82**(3), pp. 909-965 (1997)

[79] L.E. Brus. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.*, **80**(9), pp. 4403 – 4409 (1984)

[80] A. Anedda, A. Serpi, V. A. Karavanskii, I. M. Tiginyanu, V. M.Ichizli. Time resolved blue and ultraviolet photoluminescence in porous GaP // *Appl. Phys. Lett*., **67(**22), pp. 3316-3318 (1995)

[81] L. Beji, L. Sfaxi, B. Ismail, S. Zghal, F. Hassen, H. Maaref. Morphology and photoluminescence studies of electrochemically etched heavily doped p-type GaAs in HF solution // *Microelectronics Journal,* **34,** pp. 969–974 (2003)

[82] P. Schmuki, L. Santinacci, T. Djenizian, D. J. Lockwood. Pore Formation on n-InP // *Phys. Stat. Sol. (a).,* **182**(1), pp. 51-61 (2000)

[83] U. Schlierf, D. J. Lockwood, M. J. Graham, P. Schmuki. Structural and optical properties of p-InP(1 0 0) anodized in halogenic acids // *Electrochim. Acta.,* **49**(11), pp. 1743-1749 (2004)

[84] А.И.Белогорохов, В.А.Караванский, А.Н.Образцов, В.Ю.Тимошенко. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия. // *Письма в ЖЭТФ.*, **60**(4), сс.262 - 266 (1994)

[85] H. Fujikura, A.M. Liu, A. Hamamatsu, T. Sato, H. Hasegawa. Electrochemical Formation of Uniform and Straight Nano-Pore Arrays on (001) InP Surfaces and Their Photoluminescence Characterizations // *Jpn. J. Appl. Phys*., **39** Part 1 (7B), pp.4616-4620 (2000)

[86] A.S. Zeng, M.J. Zheng, L. Ma, W.Z. Shen. Formation of uniform and square nanopore arrays on (100) InP surfaces by a two-step etching method // *Nanotechnology,* **17**(16), pp. 4163–4167 (2006)

[87] Н. С. Аверкиев, Л. П. Казакова, Э. А. Лебедев, Ю. В. Рудь, А. Н. Смирнов, Н. Н. Смирнова. Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // *ФТП*, **34**(6), сс. 757-761 (2000)

[88] K. Chernoutsan, V. Dneprovskii, O. Shaligina, E. Zhukov. Time-Resolved Luminescence of Porous Si and InP // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **182**(1), pp. 347-352 (2000)

[89] U. Schlierf, D. J. Lockwood, M. J. Graham, P. Schmuki. Structural and optical properties of p-InP(1 0 0) anodized in halogenic acids // *Electrochim. Acta.,* **49**(11), pp. 1743-1749 (2004)

[90] M. Rojas-Lopez, J. Nieto-Navarro, E. Rosendo, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal. Raman scattering study of photoluminescent spark-processed porous InP // *Thin Solid Films*, **379**(1-2), pp. 1-6 (2000)

[91] F. Genereux, S.W. Leonard, H.M. van Driel, A. Birner, U. Gösele. Large birefringence in two-dimensional silicon photonic crystals // *Phys. Rev. B.*, **63**, p. 161101 (2001)

[92] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем. // *УФН.*, **177(**6), сс. 619-638 (2007)

[93] L. A. Golovan', P. K. Kashkarov, and V. Yu. Timoshenko Form Birefringence in Porous Semiconductors and Dielectrics: A Review // *Crystallography Reports*, **52**(4), pp. 672–685 (2007) Original Russian Text © L.A. Golovan', P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, 2007, published in Kristallografiya, **52**(4), pp. 697–710 (2007)

[94] I.M. Tiginyanu, I.V. Kravetsky, S. Langa, G. Marowsky, J. Monecke, H. Föll. Porous III-V Compounds as Nonlinear Optical Materials // *Phys. Stat. Sol. (a).*, **197**(2), pp. 549 – 555 (2002)

[95] I.M. Tiginyanu, S. Langa, M. Christophersen, J. Carstensen, V. Sergentu, E. Foca, O. Rios, H. Foll. Properties of 2D and 3D Dielectric Structures Fabricated by Electrochemical Dissolution of III-V Compounds // *K2.7 MRS Proceedings,* **692**, (2002)

[96] A. Sarua, J. Monecke, G. Irmer, I.M. Tiginyanu, G. Gartner, H L Hartnagel. Frohlich modes in porous III–V semiconductors // Phys.: Condens. Matter, **13**(31), pp. 6687–6706 (2001)

[97] V. Kochergin, M. Christophersen, H. Föll. Adjustable optical anisotropy in porous GaAs // *Appl. Phys. Lett*., **86**, p. 042108 (2005)

[98] V. Kochergin, M. Christophersen, H. Foll. Effective medium approach for calculations of optical anisotropy in porous materials // *Appl. Phys. B.,* **79**, pp. 731–739 (2004)

[99] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. The effect of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Commun*., **58**(10), pp. 739-741 (1986)

[100] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Commun.,* **39**(5), pp. 625-629 (1981)

[101] Ruppin R., Englman R. Optical phonons in small crystals. // *Repts. Progr. Phys.*, 33(2), pp. 149-196 (1970)

[102] Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский. *Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках*. Наук. думка, Киев, 375 с. (1989).

[103] Т.Н. Николаева. Поверхностные колебания в кристаллах полупроводниковых соединений типа A_3B_5 // *ФТТ*, **15**(4), сс. 1132-1135 (1973).

[104] G. Irmer. Raman scattering of nanoporous semiconductors // *J. Raman Spectrosc*., **38**(6), pp.634–646 (2007).

[105] Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук**.** *Оптика малих частинок та дисперсних середовищ*. НАН України, Інститут фізики напівпровідників, Київ, 338 с. (2000).

[106] I.M. Tiginianu, G. Irmer, J. Monecke, H. L. Hartnagel. Micro-Raman-scattering study of surface-related phonon modes in porous GaP // *Phys. Rev. B* **55**(11), pp. 6739 - 6742 (1997).

[107] I. M. Tiginyanu, S. Langa, V. V. E. Foca, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll. Properties of 2D and 3D dielectric structures fabricated by electrochemical dissolution of III-V compounds // *Material Research Society*, 692, pp. K2.7 (2002).

[108] Englman R., Ruppin R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals III. // *J. Phys. C.*, 1(6), pp. 1515-1531 (1968).

[109] N.L.Dmitruk, O.Yu.Borkovskaya, O.I. Mayeva, I.B. Mamontova, T.V.Malysh. Self-organized currogated interface for Barrier heterostructures to solar cells applications // *Solid-State Phenomena* , 97-98, pp. 97-102 (2004).

[110] Дмитрук Н.Л. Электронные и поляритонные явления на поверхности и границах раздела полярных полупроводников. Автореферат докт. дисс., Киев, 1982, 30 с.

[111] R. L. Sutherland. *Handbook on Nonlinear Optics*. Marcel Dekker, New York. 694 p. (1996).

[112] I. M. Tiginyanu, I. V. Kravetsky, J. Monecke, W. Cordts, G. Marowsky, H. L. Hartnagel. Semiconductor sieves as nonlinear optical materials // *Appl. Phys. Lett*., **77**(15), pp. 2415-2417 (2000).

[113] A. Lagendijk, J. Gomez Rivas, A. Imhof, F.J.P. Schuurmans, R. Sprik. Propagation of light in disordered semiconductor materials. in *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century*, Ed. C. M. Soukoulis, pp. 447-474, Kluwer, Dordrecht (2001)

[114] J. Gomez Rivas, A. Lagendijk, R.W. Tjerkstra, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly. Tunable photonic strength in porous GaP // *Appl. Phys. Lett*., **80**(24), pp. 4498-4500 (2002)

[115] Seraphin B. O. et al. Eds. *Optical Properties of III-V Compounds*. Academic Press, New York. (1967)

[116] M. Reid, I. Cravetchi, R. Fedosejevs, I. M. Tiginyanu, L. Sirbu, Robert W. Boyd. Enhanced nonlinear optical response of InP(100) membranes // *Phys. Rev. B.,* **71**(8), p. 081306 – 081306-4 (2005)

[117] K. L. van der Molen, R. W. Tjerkstra, A. P. Mosk, Ad Lagendijk. Spatial Extent of Random Laser Modes // *Phys. Rev. Lett.*, **98**(14), pp. 143901 – 143901-4 (2007)

[118] А.А. Ситникова, А.В. Бобыль, С.Г. Конников, В.П. Улин. Особенности формирования эпитаксиальных пленок на пористых подложках AIIIBV // *ФТП*, **39**(5), сс. 552-556 (2005)

[119] L. Beji, B. Ismail, L. Sfaxi, F. Hassen, H. Maaref, H. Ben Ouada. Critical layer thickness enhancement of InAs overgrowth on porous GaAs // *Journal of Crystal Growth*, **258**, pp. 84–88 (2003)

[120] D. Nohavica, P. Gladkov, J. Zelinka, Z. Jarchovský. Micropores Preparation in A3B5 Semiconductors // *17th Development of Materials Science in research and Education*, Štrba, Slovensko. (2007)

[121] V.V. Kidalov, G. A. Sukach, A.S. Revenko, A.D. Bayda. Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) // *Phys. Stat. Sol. (a)*., **202**(8), pp. 1668-1672 (2005)

[122] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, П.С. Копьев. Получение кубического GaN молекулярно-пучковой эпитаксией // *Письма в ЖТФ*, **25**(1), с. 3-9 (1999)

[123] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, E.P. Potapenko. Photoluminescent and structural properties of GaN thin films obtained by radical - beam hettering epitaxy on porous GaAs(001) // *J. Lumin.*, **102-103**, pp. 712-714 (2003)

[124] A. Missaoui, L. Beji, M. Gaidi, Z. Harrabi, H. B. Ouada, A. Bouazizi. Structural characterisation of CdS layers deposited on porous p-type GaAs // *Microelectronics Journal*, **38**(1), pp. 96-101 (2007)

[125] В.В.Кідалов, А.С. Ревенко, Г.О.Сукач, А.Б.Богословська, Ю.І.Яценко. Властивості структур $GaN_xAs_{(1-x)}$ та GaN, отриманих нітридизацією поруватих підкладок GaAs // *Фізика і хімія твердого тіла.,* **9**(2), сс. 384-388 (2008)

[126] I.N. Arsentiev, A.V. Bobyl, N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, O.S. Lytvyn, V.V. Milenin, I.S. Tarasov, A.E. Belyaev, E.V. Rusu. New manufacturing technology for InP epitaxial layers and properties of schottky diodes made on their basis // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, **4**(4), pp. 481-484 (2005)

[127] И.Н.Арсентьев, М.В.Байдакова, А.В.Бобыль, С.Г.Конников, А.А.Ситникова, В.П.Улин, Н.С.Болтовец, В.Н.Иванов, А.Е.Беляев, А.Б.Камалов, Р.В.Конакова, Я.Я.Кудрик, О.С.Литвин, В.В.Миленин. Морфология поверхности автоэпитаксиальных слоев на пористых подложках InP и вольтамперные характеристики диодов Шоттки на их основе // *Физика и химия обработки материалов*, (2), сс.43-47 (2008)

[128] N. Arsentyev, A. V. Bobyl, I. S. Tarasov, N. S. Boltovets, V. N. Ivanov, A. E. Belyaev, B. Kamalov, R. V. Konakova, Ya. Ya. Kudryk, O. S. Lytvyn, V. V. Milenin, E. V. Russu. Properties of Barrier Contacts with Nanosize TiBx Layers to InP // *Semiconductors*, **42**(7), pp. 777–782. (2008)

[129] I. N. Arsent'ev, A. V. Bobyl', O. Yu. Borkovskaya, D. A. Vinokurov, N. L. Dmitruk, A. V. Karimov, V. P. Klad'ko, R. V. Konakova, S. G. Konnikov, I. B. Mamontova. Photovoltaic Converters Based on GaAs and AlGaAs Epitaxial Layers on GaAs Substrates with Developed Surface Area // *Semiconductors*, **40**(7), pp. 854–859. (2006)

[130] P. L. Rendu, T. P. Nguyen, M. Lakehal, J. Ip, I. M. Tiginyanu, A. Sarua, G. Irmer. Poly(p-phenylene vinylene)/porous GaP composite materials // *Opt. Mater.* **17**(1-2), pp. 175-178 (2001)

[131] H. Tsuchiya, M. Hueppe, T. Djenizian, P. Schmuki. Electrochemical formation of porous superlattices on n-type (1 0 0) InP // *Surface Science,* **547**, pp. 268–274 (2003)

[132] R. W. Tjerkstra, J. Gomez Rivas, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly Porous GaP Multilayers Formed by Electrochemical Etching // *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **5**(5), pp. G32-G35 (2002)

[133] R. B. Wehrspohn, J. Schilling, J. Choi, Y. Luo, S. Matthias, S. L. Schweizer, F. Müller, U. Gosele, S. Lolkes, S. Langa, J. Carstensen, H. Föll. Electrochemically-prepared 2D and 3D photonic crystals. Chap. 4 in *Photonic Crystals - Advances in Design, Fabrication, and Characterization*, Eds. S. Lölkes, K. Busch, R. B. Wehrspohn, H. Föll. pp. 63-82, Wiley-VCH, (2004)

[134] A. Salehi, A. Nikfarjam, D. J. Kalantari. Pd/porous-GaAs Schottky contact for hydrogen sensing application // *Sensors and Actuators B*, **113**(1) pp. 419–427, (2006)

[135] A. Salehi, D. J. Kalantari. Characteristics of highly sensitive Au/porous-GaAs Schottky junctions as selective CO and NO gas sensors // *Sensors and Actuators B,* **122** (1) pp. 69–74 (2007)

N. Dmitruk, T. Barlas, V. Serdyuk

A^3B^5 Porous Semiconductors: Electrochemical Technology, Structure and Optical Properties (Review)

Institute for Physics of Semiconductors National Academy of science of Ukraine, 45 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, barlas@isp.kiev.ua

The review is devoted to the peculiarities of fabrication of A^3B^5 porous semiconductors by electrochemical etching is considered. The morphology and structure of porous layers are analyzed. Much attention is given to the optical properties of A^3B^5 porous materials including photoluminescence, manifestations of phonon properties in IR reflectance and Raman spectra, ellipsometry, optical anisotropy and nonlinear effects.