

**Сәрсембек С.С.^{1*}, Мұсабек Г.К.^{1,2}, Диханбаев К.К.¹,
Ермұхамед Д.¹, Байганатова Ш.Б.¹, Амирханова Г.А.²**

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

²Ақпараттық және есептеуіш технологиялар институты, Қазақстан, Алматы қ.

*e-mail: s_s_s95@mail.ru

КЕУЕКТІ ГАЛЛИЙ ФОСФИДІ ҚАБЫҚШАЛАРЫН АЛУ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Жартылайөткізгіш матеиалдардың ішіндегі А^{III}В^V қоспалар классы эффективті электрондық және фотондық құрылғыларын шығаруда кеңінен қолданылады. Заманауи жартылайөткізгіштік электроникада қолданылатын өзекті материалдардың ретінде наноөлшемді материалдар қарастырылатыны мәлім және солардың ішінде наноқұрылымды кеуекті материалдар ерекше орын алуда. Берілген мақала заманауи электроника мен фотоника салаларында болашағы зор болып танылатын материалдарының бірі – кеуекті галлий фосфидін электрохимиялық әдіспен алу және физикалық қасиеттерін зерттеудегі соңғы ғылыми-техникалық жетістіктірге шолу жасауға арналған. Жұмыста кеуекті галлий фосфидін электрохимиялық жеміру әдісімен алудың жалпы технологиясы сипатталып, процессті тиімді басқару жолдары көрсетілген, сондай-ақ, жеміру процессінің технологиялық ерекшеліктерінің түзілетін құрылымдардың физикалық қасиеттеріне әсері мен материалды қолдану аясында жасалған жаңа ұсыныстар талқыланған.

Түйін сөздер: кеуекті галлий фосфиді, электрохимиялық жеміру, құрылым, морфология, сканерлеуші электрондық микроскоп.

Sarsembek S.S.^{1*}, Mussabek G.K.^{1,2}, Dikhanbaev K.K.¹,
Ermukhamed D.¹, Baiganatova Sh.B.¹, Amirkhanova G.A.²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

²Institute of Information and Computational Technologies, Kazakhstan, Almaty

*e-mail: s_s_s95@mail.ru

The production of porous gallium phosphide films and the investigation of physical properties

Among a wide class of semiconductor materials, AIII BV compounds are widely used in the production of efficient electronic and photonic devices. It is known that for materials used in modern semiconductor electronics, nanoscale materials are considered to be the most relevant and nanostructured porous materials are particularly noteworthy. Recently, the interest of researchers and developers of new light-emitting structures and instruments is attracted by porous gallium phosphide, the crystal modification of which is used in the production of various predominantly green light-emitting devices. Obtaining of homogeneous and stable nanoporous structures of gallium phosphide is one of the most difficult technological problems, for the solution of which many different methods have been proposed. Among proposed methods, the electrochemical etching method proved to be the most effective to achieve positive results. Present paper is devoted to the survey of obtaining of porous gallium layers by means of electrochemical etching and of basic scientific and technical achievements in the field of research and application of its physical properties. The article describes the general technology for the production of porous gallium phosphide by electrochemical etching, discusses the technological features of controlling the etching process, discusses the influence of technological conditions for obtaining physical properties of the resulting material, and gives examples of the application of the material.

Key words: porous gallium phosphide, electrochemical etching, structure, morphology, scanning electron microscope.

Сарсембек С.С.^{1*}, Мусабек Г.К.^{1,2}, Диханбаев К.К.¹,
Ермухамед Д.¹, Байганатова Ш.Б.¹, Амирханова Г.А.²

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Институт информационных и вычислительных технологий, Казахстан, г. Алматы

*e-mail: *s_s_s95@mail.ru

Получение пленок пористого фосфида галлия и исследование физических свойств

Среди широкого класса полупроводниковых материалов соединения $A^{III}B^V$ широко используется в производстве эффективных электронных и фотонных устройств. Известно, что среди материалов, используемых в современной полупроводниковой электроники наноразмерные материалы считаются наиболее актуальными, особенно примечательны наноструктурные пористые материалы. Настоящая статья посвящена обзору получения с помощью электрохимического травления и основных научно-технических достижений в области исследования и применения физических свойств пористого фосфида галлия, одного из наиболее перспективных материалов в области современной электроники и фотоники. В статье дается описание общей технологии получения пористого фосфида галлия методом электрохимического травления, обсуждаются технологические особенности управления процессом травления, обсуждается влияние технологических условий получения на физические свойства получаемого материала, а также приведены примеры применения материала.

Ключевые слова: пористый фосфид галлия, электрохимическое травление, структура, морфология, сканирующий электронный микроскоп.

1 Кіріспе

Соңғы жылдары нанотехнология жетістіктері адам мен қоғам өмірін дамытуға үлкен септігін тигізеді. Қазіргі уақытта наноматериалдар мен нанотехнологияларды қолданатын негізгі салалар: конструкциялық және инструменталдық материалдар, өндірістік технологиялар, триботехника, материал беттерін қорғау, әскери іс, электр-магниттік және электрондық техника, ядролық техника, медицина мен биотехнология. Наноқұрылымды материалдардың ішінде ерекше орын алатын жартылайөткізгіштік наноматериалдар қолданыс салалардың кең спектрін қамтиды.

Электронды құрылғылардың ішінде жарық шығарушы диодтардың (ЖШД) негізіндегі технологиялар қазіргі таңдағы ең қарқынды дамып келе жатқандардың бірі деп айтуға болады. Пайдалы әсер коэффициенті (ПӘК) жоғары заманауи ЖШД негізінен $A^{III}B^V$ жартылайөткізгіштік қоспаларының негізінде шығарылады. Олардың ішінде галлий фосфиді және оның негізіндегі наноқұрылымды материалдар жаңа ЖШД технологиясын дамыту жолындағы ғылыми зерттеулердің айқын объектісі ретінде ғалымдардың қызығушылығына ие.

Наноматериалдардың құрылымдық қасиеттерін модельдеу басқа физикалық қасиеттерін өзгертуге мүмкіншілік беретіндігі мәлім. Сондықтан құрылымдық қасиеттердің жан-жақты зерттелуі сол материалдың кең ауқымды

қолданысын табуына жол ашады. Сонымен қатар, GaP-нің көлемді кристалдық және кеуекті құрылымдық модификацияларының физикалық қасиеттерін зерттеу заманауи жартылайөткізгіштік материалтанудың өте қызықты сұрақтарының бірі болып табылады.

Осы уақытқа дейін кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттері жан-жақты зерттелінген. Зерттеу жұмыстарының басым көпшілігі электрохимиялық жеміру әдісімен алынған кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеуге арналған. Себебі, электрохимиялық жеміру әдісінің технологиясы қарапайым және тиімді болып келеді. ЭХЖ әдісінің тиімділігі наноөлшемге өткен үлгілердің құрылымын зерттеу арқылы көлемі үлкен материалдарға да қолдануға болатындығына көз жеткізілген. Яғни, бұл әдістің болашақта өндірісте қолданылуына септігін тигізеді.

2 Кеуекті галлий фосфидін электрохимиялық жеміру әдісімен алудың жалпы технологиясы

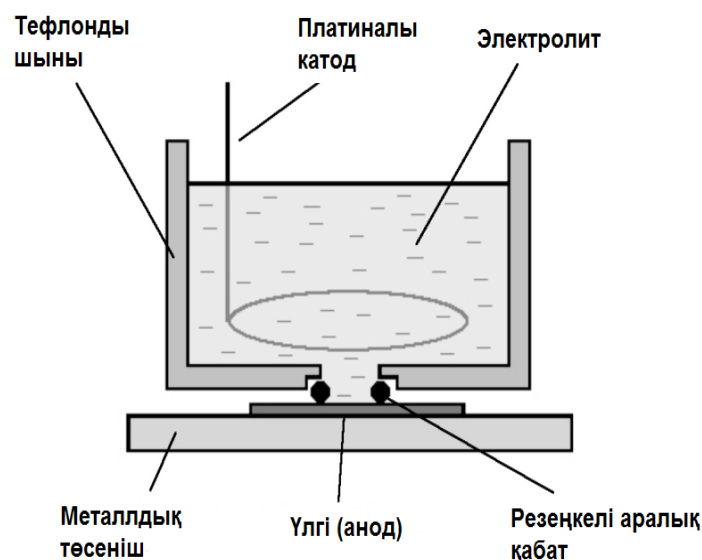
Электрохимиялық жеміру әдісі (ЭХЖ) төмен шығынды болуына және дайын құрылымдардың морфологиясын түрлендіруге мүмкіндік беруіне байланысты жартылайөткізгіштік наноматериалдарды алуда кеңінен қолданылады [1]. ЭХЖ әдісімен кеуекті кремнийді алу салдарынан, басқа да GaAs, InP и GaP [2] сияқты кеуекті

жартылайөткізгіш материалдарды зерттеуге қызығушылық туындады. Әсіресе, олардың ішінде кеуекті галлий фосфиді (por-GaP) материалы ерекше қызығушылыққа ие. Бұл оның сыну көрсеткіші мәнінің жоғары болуымен, тиімді тыйым салынған аумағының енімен тікелей байланысты. Аталған материал фотоника, оптоэлектроника және бейсызық оптика үшін болашағы зор материал болып табылады [3].

$A^{III}B^V$ тобынан кеуекті жартылайөткізгіш материалдар алудың қолайлы әдісі анодты жеміру болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы ретінде жеміру тоғы мен уақыты, жарықтандыру, төсеніштің легирленуі секілді әмбебап параметрлер легін өзгертіп отыру арқылы түзілетін материалдың құылымын қадағалауды атауға болады. Ал бұл морфологиялары әр түрлі кеуекті

қабықшалар алуға мүмкіндік береді [4]. ЭХЖ кезінде кеуектердің пайда болу электролитке тікелей байланысты болады. Мысалы, H_2SO_4 , HF және HNO_3 қышқылдары бар ерітінділерді электролит ретінде пайдаланған кезде кеуекті құрылымдардың пайда болатындығы байқалған.

Жартылайөткізгіштердегі кеуектердің пайда болуы және олардың пішіндері мен өлшемдері ЭХЖ-ның басты параметрлерінің әртүрлі комбинацияда алынған режимдерінде жүзеге асады. Жартылайөткізгіш төсеніштің бетінде кеуекті қабықшаларды дайындауда қолданылатын қондырғының қарапайым сұлбасы 1-суретте көрсетілген. Анодты жеміру кезінде жартылайөткізгіш қабықшаға оң потенциал беріледі, ал катод ретінде планиталық электрод орнатылады [5].



1-сурет – Кеуекті жартылайөткізгіш материалдарды электрохимиялық жеміру әдісімен алу сұлбасы

Осы уақытқа дейінгі зерттеу жұмыстарында ЭХЖ әдісімен әр түрлі кеуекті жартылайөткізгіштер, соның ішінде por-GaP да алынған [6]. Кеуектердің түзілуі құрамына HBr, H_2SO_4 , HF, HNO_3 [7,8,9] сияқты қышқылдар кіретін электролиттердің қолдануымен, кернеу, ток күші және анодтау уақыттарының әр түрлі мәндерінде жүзеге асқан. Мысалы, Заварицкая Т.Н. және оның әріптестері [10] өз тәжірибелерінде кеуекті GaP қабықшаларын алу үшін қалыңдығы 300 мкм, кристалдық бағыты (100) болатын монокристалды n-типті GaP

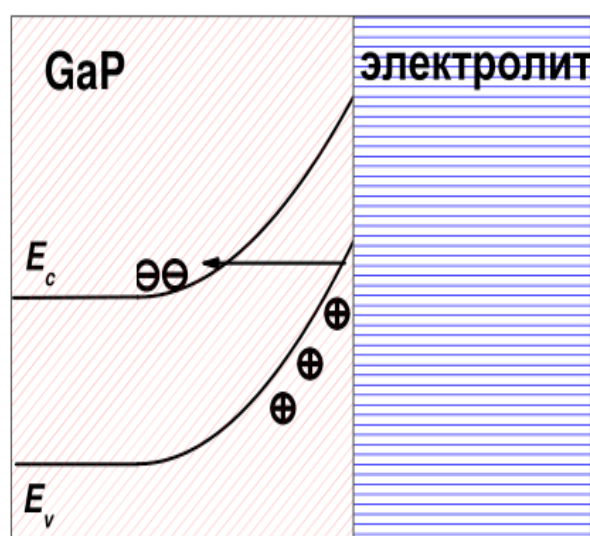
төсеніштерін қолданған. Бастапқы төсеніштердің ретінде легирлеу деңгейлері $4-5 \cdot 10^{17}$ және $10-20 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ аралығында болатын төрт түрі алынған. Үлгілерді анодтау үшін оларды тетлоннан жасалынған электрохимиялық ұяшықтың түбіндегі мыс пластинасына күміс шайырдың көмегімен жабыстырып бекіткен. Үлгілер беттік ауданы $0,24 \text{ см}^2$ дөңгелек пішінді түзілімдер түрінде алынған. Электролит ретінде ортофосфор қышқылы (H_3PO_4), сірке қышқылы (CH_3COOH) және этил спирті (C_2H_5OH) 1:1:2 қатынасында алынған ерітіндісі қолданылған.

Жұмыс электроды ретінде платиналық сым қолданылды. ЭХЖ процессін жүргізгенде 1-19 В аралығындағы сыртқы кернеу берілді, ток күші 2 – 10 мА және жеміру уақыты 10-30 минут аралығында болды.

Төсеніш материалдың химиялық жеміріліп, кеуектердің түзілуі электрохимиялық ұяшыққа берілген сыртқы кернеуге байланысты болады. Ең басында берілген кернеудің арқасында кристалл бетіне кеуектер енетін тесіктер саны көбейеді. Жаңадан түзілген кеуектер өзара немесе үлкен кеуектерге шоғырланады. Олар материалдың бетінде дислокация және микросызат сияқты кристаллдың ақауларын тудырады. Кеуектермен толған беттік ауданда кристаллдық

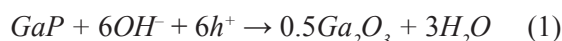
симметрияны көрсететін геометриялық пішіндер пайда болады.

ЭХЖ үдерісіндегі үлкен кернеу берілсе, ол GaP/электролит шекарасында энергетикалық деңгейдің қатты майысуына алып келеді. Нәтижесінде электрондардың валенттік аумақтан өткізгіштік аумаққа туннельденіп, галлий фосфиді қабықшасының бетінде кемтіктер көптеп пайда болады. Кемтіктер жеміру процессі кезінде белсенді қозғалып, химиялық еру үдерісінің қозғаушы күші болып табылады деп те айтуға болады (2-сурет). GaP бетінің үстінде кемтіктердің шоғырлануы беттік ауданы бойынша біртекті болғандықтан кеуекті құрылым үлгінің ішіне қарай өседі.



2-сурет – Электролитпен шекараласып жатқан галлий фосфидінің энергетикалық деңгейлерінің сұлбалық бейнесі

GaP үшін электрохимиялық диссоциация реакциясы келесі теңдеумен сипатталады:



Кеуектердің таралуы бастапқы төсеніштің кристаллдық бағыттың бойымен жүреді, себебі олардың бойында ішкі механикалық кернеуліктер жоғары және сәйкесінше химиялық байланыс әлсіз болады.

Алайда, ЭХЖ үдерісінің қарқынын жарықтың әсерімен ұлғайтуға болатыны белгілі, сондықтан кеуекті галлий фосфидін алу мәселесін зерттегенде де бұл бағытта бірқатар жұмыс атқарылды. Мысалы, келесі жұмыста [11] Чанг Жу және

әріптестері por-GaP -нің фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеген. Зерттеушілер кеуекті галлий фосфиді қабықшаларын ЭХЖ әдісімен алған. Тәжірибе барысында қалыңдығы 300 мкм, концентрациясы $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ болатын күкіртпен легіріленген, кристаллдық бағыты (111) болатын монокристаллды галлий фосфиді n-типті пластиналарын төсеніш ретінде қолданған. Бастапқы төсеніштерді ауданы 8 мм * 8 мм болатын кесектерге бөлген және ЭХЖ үшін екі электродты қондырғы қолданған. Жұмыс электродтары ретінде төсеніш және графитті қолданылды. GaP төсенішінің бетін электрохимиялық жеміру құрамында 0,5 М HBr және 0,309 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (қымыздық қышқылы) бар ерітіндіде жүргізді.

Кеуектердің төсенішке ену тереңдігін бақылау үшін ЭХЖ 0,9 А ток күшімен 15 с, 30 с, 45 с және 60 с уақыт аралығында жүргізілген. Нәтижесінде, қанық сары түсті үлгілер алынды және олардың бетінде шағын біртекті қабат пайда болды.

3 ЭХЖ процессінің және басқа сыртқы технологиялық жағдайлардың түзілетін кеуекті галлий фосфиді құрылымдарының физикалық қасиеттеріне әсері

3.1 Кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттеріне бастапқы төсеніштің параметрлерінің әсері

Кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттерінің өзгерісі әртүрлі факторларға байланысты болады. Солардың бірі оның бастапқы төсенішінің параметрлеріне байланысты құрылымдық қасиеттерінің ерекшеліктері. Төсеніш параметрлеріне тәуелділігі дегеніміз біріншіден кристалды GaP төсенішінің өткізгіштік типіне (р немесе n-типті болуы мүмкін); екіншіден бастапқы төсеніштің кристалдық бағытына және легирлеу деңгейіне байланысты болады. Сонымен қатар, кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттерімен қоса катодолюминесценциялық қасиеттерін де зерттеуге болады. Мұндай тәжірибені Стивенс-Кальцефф және әріптестері жасаған [12]. Жұмыста кристалдық бағыты (100), n-типті Чохральский әдісімен өсірілген кристалды GaP төсеніштері қолданылған. Бастапқы төсеніштің еркін электрондар концентрациясы 300 К температурада $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ -ке тең болған. Анодтау үрдісі екі компонентті электрохимиялық ұяшықта жүргізілген. Анодты жеміру кезінде потенциостатикалық және гальваностатикалық режимдерде электролит ретінде 0,5 М H_2SO_4 су ерітіндісі алынған. Электролитті электрохимиялық ұяшықтағы екі бөлімінен перисталдық сорғы көмегімен үздіксіз жіберіп отырған. Температура термостат арқылы 23°C мәнін тұрақты сақтаған. Электролитпен әрекеттескен үлгінің ауданы 0,12 см^2 -ты құраған. Түзілген құрылымдар сканерлік электрондық микроскопия (СЭМ) көмегімен зерттелінген. СЭМ бейнелері салыстыру жұмыстарын жүргізу мақсатында бірдей бөліктерден алынған.

Потенциостатикалық жағдайда сәйкесінше, 10 және 120 минут уақытта жемірілген үлгілердің СЭМ көріністерінде (3а-суреттері) кеуекті галлий фосфидінің құрылымдарын көруге болады. Екі жағдайда да үлгілер тұрақты

10 В кернеу берілгенде түзілген. Ақаулардан түзіле басталған кеуектер тоқ бойымен немесе белгілі бір кристалдық бағыт бойымен өсе бастайды. Мұндай кеуектер «бастапқы кеуектер» деп аталады. Бастапқы кеуектердің бетінде пайда болып, өсе бастаған кеуектерді «екінші ретті кеуектер» деп атайды.

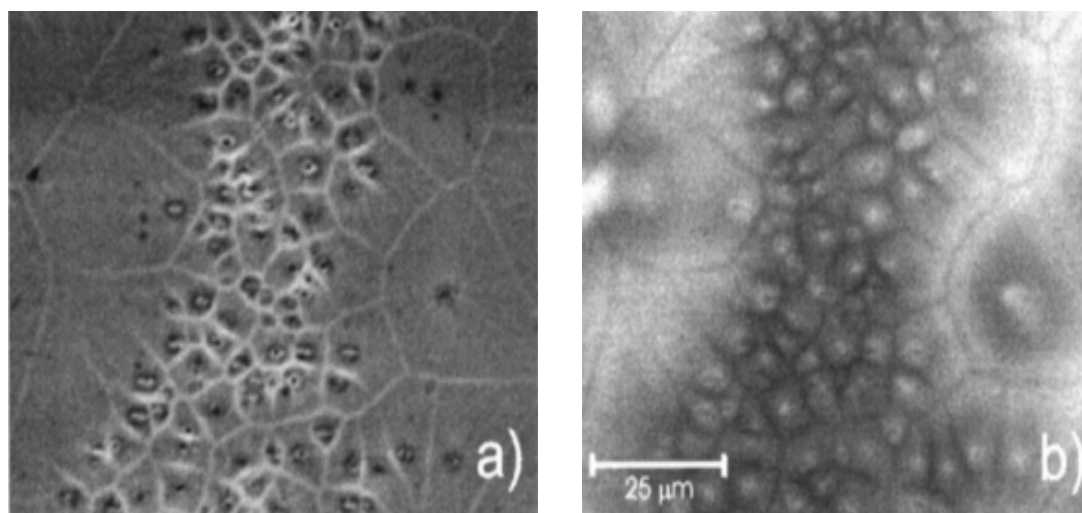
3б-суретінде үлгінің дәл сол бөлігінен алынған панхроматикалық катодолюминесценция бейнесі көрсетілген. Галлий фосфидінің кеуектілігі эмиссия тиімділігінің артуын анық көрсетеді. Суреттегі жарық аумақтар толқын ұзындығы 250-900 нм аралығында жиналаған (550 нм кезінде максималды энергиясы $\sim 2,25$ эВ) күшейтілген люминесценция нәтижесі болып табылады. Кеуекті домендердің люминесценциясы айқын болмайды, оны 3б-суретіндегі қара сызықтардан байқауға болады.

Анодталған үлгілердің беттік аумақтарының үлкендігіне карамастан, кеуектілік КЛ-ны күшейтеді. Галлий фосфидінің кеуекті домендері КЛ-ның микроаналитикалық әдістері көмегімен визуализацияланған. Анодты жеміру жағдайларын өзгерту арқасында кеуектілік дәрежесінің және КЛ интенсивтілігінің кеңістіктегі модуляциясына бір мезгілде қол жеткізген. Тоқ тығыздығының үлкен мәнінде кеуекті қабаттарды электрондық шоғырмен қоздырған кезде сәулеленудің әлсіреуі байқалған.

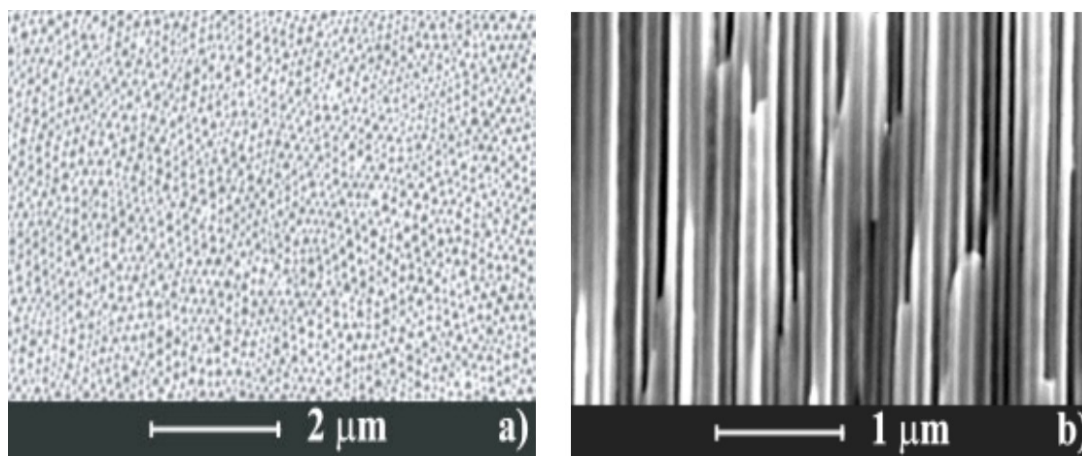
Келесі [13] жұмыстың авторлары бейсызық оптикалық материал алу мақсатында rog-GaP қабықшаларын ЭХЖ әдісімен алып, оның құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеген. Мұнда кеуектер наноталшықтар пішінді болып келген. Тәжірибе барысында n-типті кристалдық бағыты (111) болатын Чохральский әдісімен өсірілген GaP төсеніштері қолданылған. Еркін заряд тасымалдаушылардың концентрациясы 300 К температурасында $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ -не тең болған. Анодтау үдерісі HCl және H_2SO_4 су ерітінділерінде жүзеге асырылған. Түзілген үлгінің ауданы 1 см^2 -ты құраған. Олар платинадан жасалған төрт электродтан тұратын конфигурацияны пайдаланған: 1 – жұмыс электроды; 2 – электролиттегі электрод; 3 – үлгі бетіндегі зонд-электроды; 4 – қарсы электрод. Электродтар тоқ және кернеу, сәйкесінше, 200 мА және ± 80 В дейінгі мәнді бере алатын арнайы жасалған гальваностатқа (потенциостат) қосылған. Температура термостат көмегімен 20°C мәнінде тұрақты сақтаған. Электролитті перисталдық сорғы көмегімен үздіксіз жіберіп отырған. Барлық қондырғылар компьютер арқылы басқа-

рылған. Анодтау 30 секундтан бастап 30 минутқа дейінгі уақыт аралығында өзгертіліп отырған. GaP төсеніштерінде біртекті кеуектер пайда болу үшін ультракүлгін сәулесімен жарықтандырылған. Нәтижесінде қалыңдығы 1-10 мкм болатын кеуекті қабаттар және еркін бөлінетін мембраналар алынған. Үлгілердің морфологиялық талдау-

ын СЭМ көмегімен жүргізген. Цилиндрлік емес кеуектердің пайда болуына байланысты анодты жеміру жағдайларына ерекше назар аударылған. СЭМ суреттерінде көрсетілгендей, кеуектердің көп бөлігі үшбұрышты призма пішіндес және қырынан қарағанда кеуектердің өлшемі 50-100 нм болған (4 сурет).



3-сурет – Тұрақты 10 В кернеуде 120 минут жеміру кезінде алынған кеуекті GaP үлгісі бетінің бейнелері. а) СЭМ және б) панхроматикалық КЛ көріністері. Микроскоп шоғының энергиясы 15 кэВ-қа, ал ток мәні 0,025 нА тең



4-сурет – Кеуекті GaP қабықшаларының СЭМ суреттері: а) жоғарыдан қарағандағы көрініс; б) көлденең қимасының көрінісі

Осыдан бастапқы төсеніш параметрлерінің өзгеруі түзілетін кеуекті құрылымдардың өсу қарқыны, пайда болатын пішіндері мен өлшемдерінің өзгеруіне әкеледі. Төсеніштің легирлеу деңгейі мен ішіндегі легирлеуші қоспаның түрі ЭХЖ үдерісінің жылдамдығына қатты әсер етсе,

кристаллографиялық бағыт құрылымдардың өсу бағыты мен пішінін анықтайды.

3.2 Кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттеріне электролиттің әсері

Әдетте, кеуекті галлий фосфидінің ЭХЖ әдісімен алу кезінде электролит құрамының

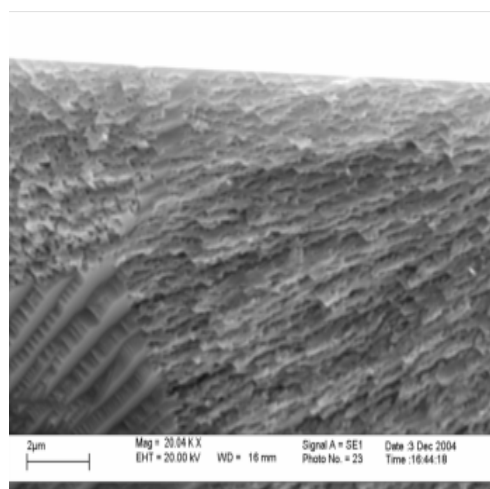
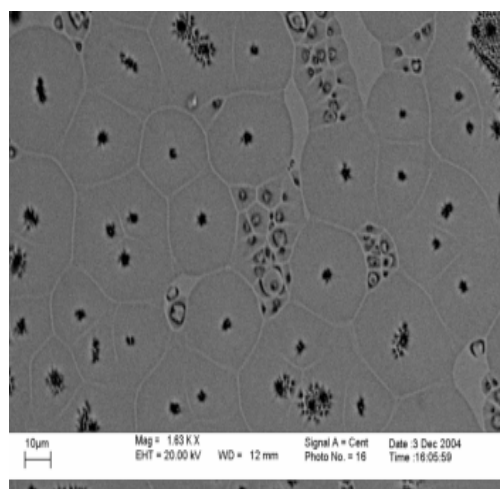
маңызы өте зор. Мысалы, [14] жұмыста кеуекті галлий фосфидін ЭХЖ әдісімен алып, оның құрылымдық қасиеттерін зерттеген. Үлгі ретінде n-типті күкіртпен легирленген GaP төсеніштерін алған. Электролит ретінде 2М HF-дың спирттегі ерітіндісін қолданған. GaP-дегі кеуектердің түзілуі айқын доменді құрылыммен сипатталған. Түзіліп жатқан доменнің орталығындағы беттік ақауларында жеміру салдарынан кеуектер түзіле бастайды. Түзілген кеуектер монокристалға тарап, өлшемі көрші домендермен шектелгенге дейін өседі. Жеміру шарттарына байланысты домен өлшемдері 5-20 мкм болған. Кернеуді арттырған сайын кеуектердің радиусы ұлғаяды. Атомдық-өрістік микроскоп (АӨМ) көмегімен алынған *pro-GaP*-нің біртекті (кеуектер және нанокристалдар) беттерінің өлшемі 0,05 – 1 мкм аралығында жатқандығын көруге болады [15].

Фторидті электролитте түзілген галлий фосфиді кеуектерінің құрылымы ұяшыққа берілетін кернеу мәніне тәуелді болады. Жоғары деңгейде легирленген ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) кристалдарда кернеудің мәні 12 – 14 В болғанда белсенді кеу-

ек түзіледі. Сонымен қатар, кеуектердің түзілуі (100) және (110) кристалдық бағыттарының шекараларында орын алады. Ал төмен легирленген ($10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) GaP төсеніштерінен кеуекті қабықша алу үшін кернеу 20 В-тан көп болуы тиіс (5 сурет).

Жоғарыда сипатталып өткен жұмыста [13] зерттеушілер ЭХЖ жұмыс электролиті ретінде HCl және H_2SO_4 негізіндегі ерітіндіні қолданған. Нәтижесінде цилиндр тәрізді квазиреттелген өлшемдері біркелкі құрылымдар түзілген (3-сурет).

Осыдан, жеміруші электролиттің ЭХЖ процессіндегі рөлі негізінен галлий және фосфор атомдарын байланыстырып, төсеніш бетінен шығару болғандықтан, оның химиялық құрамы өте маңызды. Мәселен, фосфор және галлий атомдарымен химиялық әректесуге түсетін белсенді қышқылдар ЭХЖ үдерісін қарқынлатып, пішіндері біркелкі болатын құрылымдардың түзілуіне айрықша септігін тигізеді. Осы тұрғыдан, күкірт және фтор қышқылдарының эффективтілігі зор екендігі көптеген мақалалардан көруге болады.



5-сурет – СЭМ көмегімен алынған кеуекті галлий фосфидінің беттік морфологиясының бейнелері (GaP:S ($6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), 2М HF-дың спирттегі ерітіндісі, $U = 20 \text{ В}$): а) беттік қабаттың домендік құрылымы; б) үлгі кимасындағы кеуекті құрылым

3.3 Кеуекті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттеріне сыртқы электр өрісінің әсері

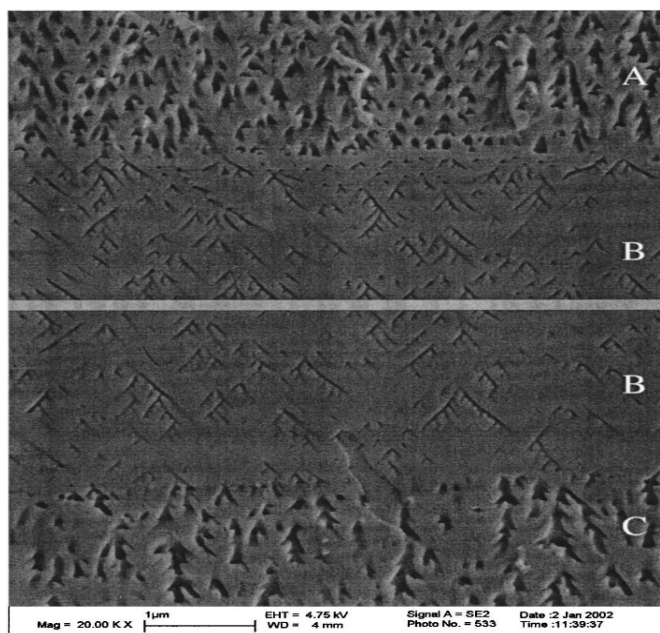
ЭХЖ үдерісінің қарқыны мен сапасы сыртқы үдеткіш электр өрісіне қатты тәуелді екендігі көптеген жұмыстардан көреміз. Сыртқы өріс берілетін кернеу мен тоқ күшімен анықталады. Сыртқы өрістің өзгеруі төсеніш материалының электролиттегі еру жылдамдығын анықтайтыны және кеуектердің өлшемдеріне септігін тигізе-

тіндігі мәлім. Осыдан, кеуектілік сыртқы берілетін өріске тәуелді деген тұжырымға келеміз. Сондықтан, әртүрлі кернеулер мен тоқ күші берілген кезде құрылымдары және сәйкесінше оптикалық және электрондық қасиеттері бөлек материалдар түзілетіндігі айқын.

Алайда, құрылымы тек бір қабатты кеуекті галлий фосфидімен қатар көп қабатты құрылымын да алуға болады. Мұндай тәжірибені

Теркстра және оның әріптестері жасаған [16]. Тәжірибеден алынған кеуектердің пішіндері көпқабатты кристалл тәріздес болған. 6-суретте кеукті қабаттардың көлденең қимасының СЭМ бейнесі көрсетілген. Кеуктілігі әртүрлі үш қабат 11,4 В (А қабаты), 7,0 В (В қабаты) және 10 В (С қабаты) потенциалдары мәндерінде жемірілген. А қабатында кеуектердің диаметрлері 73 ± 18 нм және С қабатындағы кеуектердің диаметрлері 81 ± 22 нм, бұл В қабатындағы кеуектердің диаметрлерімен $41 \pm 9,5$ нм салыстырғанда әлдеқайда үлкен. В қабатындағы кеуектер кристаллографиялық осьтің бойында пайда болған. Мұндай құбылыс жоғарыда аталған Стивенс-Кальцефф және оның әріптестері жүргізген тәжірибеде де байқалған. Нәтижелер көрсеткендей кеуектердің өлшемі және

кеуектілікке берілген потенциал арқасында бақылана алады. Сонымен қатар, жемірілген қабықшаның кеуектілігі легірілеуші қоспаның тығыздығына және потенциалына байланысты болған. Легірілеуші қоспаның тығыздығы $10 - 20 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ және потенциалы 7,4 В болатын қабықшаны қолданған кезде кеуектілік 66% – ға жеткен. Бұл тәжірибеде электрод белсенді және белсенді емес күйлер арасында алдыға және артқа кезетесіп беріліп отырған. Сол себепті, циклді түрде түзу сканерлеу кезіндегі пайда болған оксид кері сканерлеген кезде жойылған. СЭМ нәтижелері циклге сәйкес келетін көпқабатты құрылымды көрсетіп тұр. Оксидтердің түзілу (ақ жолақтар) кеукті қабаттардың арасындағы өтпелі аймақтарда анық көрінген.



6-сурет – Қоспа тығыздығы $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ болатын екі көпқабатты GaP қабықшаларының көлденең қималарының СЭМ бейнесі

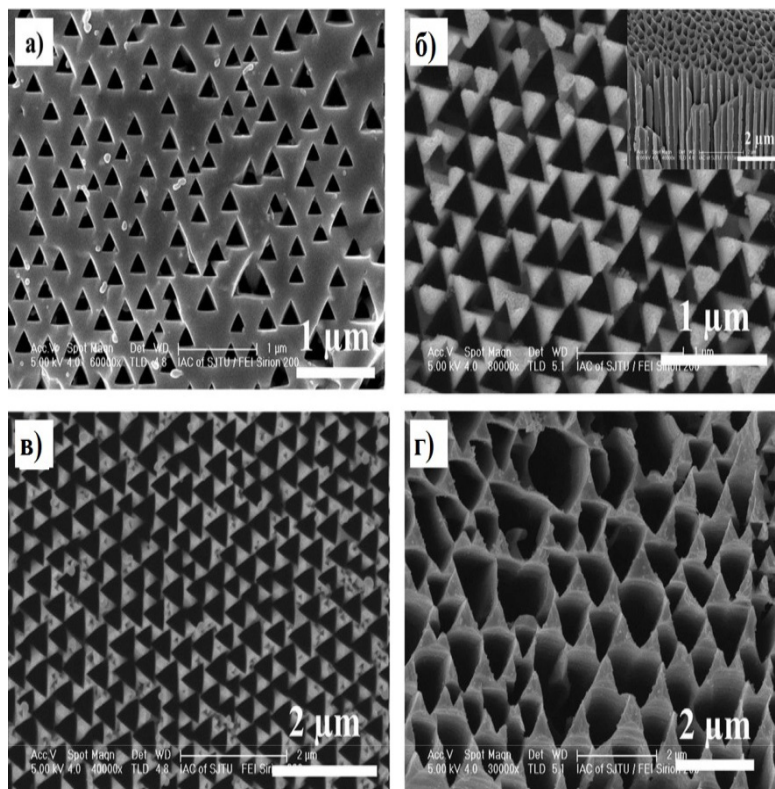
Қорыта келгенде, ЭХЖ үдерісі кезінде берілетін сыртқы өрістің қуаты түзілетін құрылымының кеуектілігін, яғни ең басты құрылымдық идентификациялық параметрін анықтайды деген тұжырым жасаймыз. Неғұрлым сыртқы өріс қуаты жоғары болса, материалдың кеуектілігі соғұрлым жоғары болады. Сондықтан, кеукті материалдың физикалық қасиеттерін өзгерту үшін ең алдымен ЭХЖ үдерісінің сыртқы өрісін өзгерту керек.

3.4 Кеукті галлий фосфидінің құрылымдық қасиеттеріне жеміру уақытының әсері

Por-GaP қабықшасында пайда болған кеуектер түрлі технологиялық жағдайда алынғандықтан құрылымдардың пішіндері мен өлшемдері өзгеше болып келетіндігі анықталған. Кеуектердің пішіндері ұсақ тесіктер, пирамида тәрізді, жіпшелер тәрізді немесе кристалл тәрізді болуы мүмкін [17,18]. Мысалы, жоғары аталған Чанг Жу және әріптестері жүргізген тәжірибеде

[11] кеуектер үшбұрышты, пирамида тәріздес болып шыққан. Өртүрлі жеміру уақытында алынған кеуекті GaP СЭМ бейнелері 7-суретте көрсетілген. Суреттен жеміру уақыты 15 с құраған кезде өте көп, үлкен үшбұрышты кеуектер түзілгендігін көруге болады. 7а-суретінде көрсетілгендей, пирамида пішінді кеуектердің орташа өлшемі 215 нм, ал анодтау уақыты екі есе ұзарғанда (7б-суретінен) орташа өлшемдері

300 нм болатынына көз жеткізуімізге болады. Егер жеміру уақытын 30 с-ке дейін ұлғайтсақ кеуектердің тереңдігі 35 мкм-ге жетуі мүмкін. Жеміру жылдамдығы шамамен 1,2 м/с-ті құрайды. Үшбұрышты кеуектердің көлденең қимасын 7б-суретіндегі қосымша суреттен көруге болады. 7с және 7д-суреттерінде жеміру уақыты сәйкесінше 45 с және 60 с болатын кеуекті GaP морфологиясы көрсетілген.



7-сурет – Өртүрлі уақыт аралығында жемірілген үшбұрышты porous-GaP-нің құрылымы.

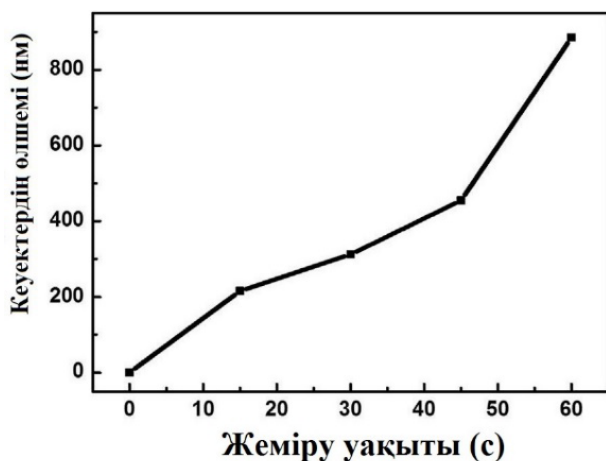
а) жеміру уақыты 15 с болатын кеуекті құрылымның СЭМ бейнесі.

б) жеміру уақыты 30 с кеуекті GaP-нің құрылымдық морфологиясы.

Қосымша суретте көлденең қимасы көрсетілген. в) жеміру уақыты 45 с-ке жеткенде кеуектердің мөлшері көбейген. г) кеуектер жеміру уақыты 60 с-ке жеткенде бұзыла бастаған

Porous-GaP тұрақты таралған үшбұрышты және түзу кеуектерден құралатындығын анықтауға болады. Құрылымдық қасиеттерін зерттей отырып, қабықшалардың түзілу жылдамдығын және әсер етуші факторларды анықтауға болады. Мысалы, 8-суретте кеуектер өлшемдерінің жеміру уақытына тәуелділік графигі келтірілген. Жеміру уақыты 60 с-тан асканда үшбұрышты кеуектердің құрылымдары бұзылып, шеткі бөліктері жойыла бастайды. Осылайша, жеміру уақытына байланысты кеуектер өлшемдерінің ұлғайғатындығына көз жеткізуге болады. Гра-

фиктен көріп отырғанымыздай, кеуектердің өлшемдерінің қарқынды өсуі жеміру уақыты 15 секундқа дейін жүрген. Кеуектердің өлшемі 200 нм-ді құраған. Жеміру уақыты 15-45 секунд аралығында кеуектердің өлшемдерінің өсуі баяулайды. Жеміру уақыты 45 секундқа жақындағанда кеуектердің өлшемі шамамен 450 нм болды. Ал 45-60 секунд аралығында қайтадан кеуектердің өлшемдері қарқынды түрде ұлғаяды. Үлгілердің беті 60 секунд жемірілген кезде, кеуектердің өлшемі 800 нм шамасына жеткен [19].



8-сурет – Кеуектер өлшемдерінің жемиру уақытына тәуелділік графигі

Сипатталған мәліметтерден ЭХЖ уақыты кеуекті галлий фосфиді жұқа қабықшаларының қалыңдығын бақылап, керекті өлшемдерге дейін жеткізуге қол жеткізетін маңызды фактор екендігін түсінеміз. Химиялық реакцияның ұзақтығы, сонымен қатар, құрылымның ішкі біртектілігіне де әсерін тигізеді, сондықтан, әрбір процесстің өзіндік тәжірибеден анықталатын шекті уақыты болады. Теориялық тұрғыдан шекті ЭХЖ уақытын анықтау өте қиын болатыны көрінеді, себебі айнымалы параметрлер саны көп.

4 Кеуекті галлий фосфидінің заманауи қолданысы

1960 жылдан бастап галлий фосфидінен қарапайым жарық шығарушы диодтар жасалынады. Алғашқы ЖШД-тардың кемшілігі жоғары температураға аса сезімтал және жоғары тоқ тығыздығына байланысты жарықтық эмиссияның жылдам деградацияға ұшырауы болып табылатын. Сондықтан GaP гетероқұрылымды материалдарда жиі қолданған [20].

Таза галлий фосфидінен жасалған ЖШД толқын ұзындығы шамамен 555 нм-ге тең жасыл түсті сәуле таратады [21]. ЖШД жасыл түсті жарық шығаратынына көз жеткізу үшін қарапайым ғана есеп шығарсақ болады. GaP тыйым салынған аумағының ені 2,26 эВ-қа ($3,62 \cdot 10^{-19}$ Дж) тең. Электрон материалдың өткізгіштік аумағынан валенттік аумағына өткен кезде тыйым салынған аумақтың энергиясы фотон энергиясына сәйкес келеді [22].

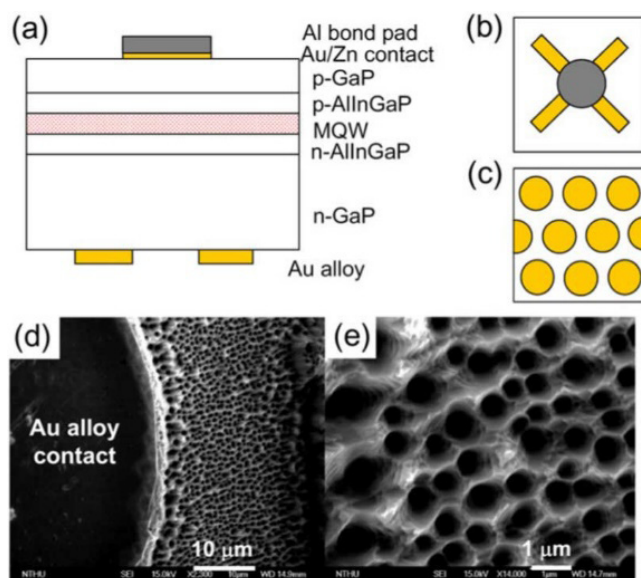
Қазіргі таңда заманауи технологиялар қарқынды дамып келе жатыр. Күн батареяларында, сенсорикада және медицинада қолданылатын аспаптар, жарық шығарушы диодтар, оптикалық, тіпті ғарыштық аспаптардың барлығы жартылайөткізгіш материалдың қолданылуымен жасалады [23].

rog-GaP нанокұрылымдары заманауи электрондық техниканы оңтайландыру және функционалдық дамыту жолындағы ізденістерге арналған ұсыныстардан кездестіруіміз әбден мүмкін. Мысалы, мұндай құрылымдарды эффективтілігі еселенген ЖШД құрамында қолдануды [24] жұмыстың авторлары ұсынған. Олардың тәжірибелерінде n-типті нанокеуекті GaP қабаттары фотоэлектрхимиялық жемиру әдісімен алынған. Үлгілердің кеуектерінің диаметрлері 300-700 нм құраған және олар үлгінің бетінде біртекті $1,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ тығыздықпен таралған болатын. Мұндай кеуекті беттік құрылым үшін анықталған көрінетін аралық фотондарының орташа жүгіріп өту жылдамдығы ұзындығының төмендігі AlGaInP негізіндегі қызыл жарық шығарушы диодындағы фотондардың шашырауын күшейтетіні табылған. Кеуекті GaP жабындысы бар ЖШД активті қабатының жарық шығару эффективтілігі ондай жабындысы жоқ аспаптармен салыстырғанда 30% – 50% жоғары. Төмендегі 9 суретте rog-GaP беткі жабындысы бар AlGaInP жарық шығарушы диоды құрылымының сұлбасы және кеуекті материалдың СЭМ бейнелері келтірілген.

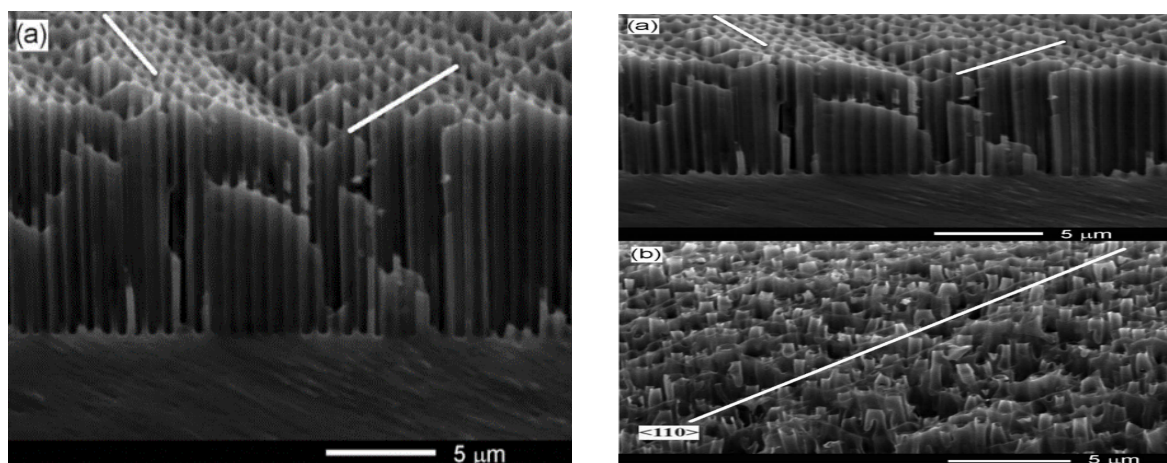
Ал келесі жұмыстың авторлары [25] металмен қапталған rog-GaP жұқа қабықшаларын электроникалық және фотоникалық қолданыстар үшін төсеніш ретінде пайдалануды ұсынды. Тигиняну және әріптестері кеуекті галлий және платина негізіндегі екі өлшемді металл – жартылайөткізгіштік қаңқаларды алудың жолын сипаттаған. Ол үшін біріншіден ЭХЖ әдісімен өлшемдері микрон және субмикрон аралығында жататын параллель орналастқан кеуектері бар rog-GaP қабаттарын ЭХЖ әдісімен қалыптастырған. Содан соң, импульсті гальваникалық отырғызу әдісімен кеуектердің ішіне платина түйіршіктерін отырғызған. Нәтижесінде Pt/rog-GaP Шоттки диодтарының негізінде стандартты аспаптармен салыстырғанда сыйымдылық тығыздығының өзгеру коэффициенті жоғары болатын конденсаторлық аспап құрылған. Төмендегі 10 суретте тәжірибелік ізденістерде туындаған аспапта қолданылған нанокұрылымдарының

СЭМ бейнелері келтірілген. Зерттеу авторлары өздерінің жұмысында металл түйіршіктерін жартылайөткізгіш матрицаға гальваникалық отырғызудың нәтижесінде пайда болатын құрылымдарды сыйымдылығы айнымалы аспаптар

жасауда пайдалануды ұсынып отыр. Әсіресе, сыйымдылық тығыздығы кернеудің өте аз өзгерістеріне сезімтал болатын аспаптар және фотондық элементтердің фокустау жүйелерін әзірлеу үшін өте тиімді екенін айтады.



9-сурет – AlGaInP негізіндегі жарық шығарушы диодының сұлбалық көрінісі: а) ЖШД көлденең қимасының жалпы көрінісі, б) ЖШД құрылымының жоғарыдан қарағандағы бейнесі, с) ЖШД құрылымының астынан қарағандағы бейнесі, д) кеуекті n-GaP бетінің СЭМ бейнесі, е) алтын қоспасының Омдық контактілерінің арасындағы СЭМ бейнесі



10-сурет – Кеуектер массивтері реттелген пор-GaP төсенішінің СЭМ бейнелері: а) реттелу бағыттары ақ сызықтарымен көрсетілген және б) квазиреттелген екі өлшемді Pt нанотүтікшелерінің бейнесі. б) суретіндегі ақ сызық нанотүтікшелердің GaP кристаллындағы (110) бағытының бойымен орналасу бағытын көрсетіп тұр

Қорытынды

Қортындылай келгенде, мақалада берілген физикалық қасиеттерге ие болатын кеуекті галлий фосфиді құрылымдарын алудың тиімді әдістерінің бірі электрохимиялық жеміру әдісі жан – жақты ашылып қарастырылды. Түзілетін кеуекті құрылымдардың пішіндері мен орналасу тәртіптеріне, кеуектілігіне электрохимиялық жеміру процессінің және басқа да сыртқы технологиялық факторлардың тигізетін әсерлері жайында жүргізілген зерттеулердің нәтижелеріне шолу жасалынды. Сонымен қатар, мақалада электрохимиялық жеміру әдісімен алынатын кеуекті галлий фосфиді қабықшалары-

ның электроникалық және фотоникалық қолданыстарда пайдаланудың айқын мысалдыры келтірілген. Осыдан, заманауи технологиялық аспап жасауда галлий фосфидінің басқа жартылайөткізгішті материалдарға мықты бәсекелес материал болатынына көз жетізуге болады. Сонымен қатар, болашақта қазіргі зерттеу жұмыстары қалаушы құрал ретінде алынуы әбден мүмкін. Мақалада келтірілген ақпаратты пайдалана отырып, электрохимиялық жеміру әдісімен алынатын кеуекті галлий фосфиді қабықшаларының физикалық қасиеттерін алдын ала болжап, пайдалану мақсатына қарай берілген физикалық қасиеттерге ие болатындай етіп алуға болады деп қорытынды жасаймыз.

Әдебиеттер

- 1 Treideris M., Simkiene I., Selskis A., Balevicius Z., Babonas G. J. Electrochemical formation and microstructure of porous gallium phosphide // *Acta Physica Polonica*. – 2011. – V. 119. – No. 2. – P. 131-134.
- 2 Shen Y.C., Hon M.H., Leu I.C., Teoh L.G. Morphological characterization of porous GaP prepared by electrochemical etching // *Applied Physics*. – 2010. – P. 429-434.
- 3 Treideris M., Simkiene I., Kasalynas I., Selskis A., Babonas G. J. Infrared reflectance of GaP nanorods // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2011. – V. 51. – No. 4. – P. 341 – 344.
- 4 Sutherland R. *Handbook on Nonlinear Optics*. – New York: Marcel Dekker, 2013. – P 685.
- 5 Улин В.П., Конников С.Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах АШВ. Часть I. // *Физика и техника полупроводников*. – 2007. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 854-866.
- 6 Tjerkstra R. W. Electrochemical formation of porous GaP in aqueous HNO₃ // *Electrochem Solid-State Letters*. – 2006. – V. 9. – No. 81. – P. 81- 84.
- 7 Mel'nikov V. A., Golovan L. A., Konorov S. O., Muzychenko D. A., Fedotov A. B., Zheltikov A. M., Timoshenko V. Yu., Kashkarov P. K. Second-harmonic generation in strongly scattering porous gallium phosphide // *Appl. Phys. B*. – 2004. – V. 79, No. 2. – P. 225 – 228.
- 8 Зотеев А. В., Кашкаров П. К., Образцов А. Н., Тимошенко В. Ю. Электрохимическое формирование и оптические свойства пористого фосфида галлия // *Физика и техника полупроводников*. – 1996. – Т.30. – Вып.8. – С.1473-1478.
- 9 Katsuhiko T., Sadao A. Structural and photoluminescence properties of porous GaP formed by electrochemical etching // *Journal of applied physics*. – 2005. – V. 98. – No. 073511. – P. 1-7.
- 10 Заварицкая Т. Н., Караванский В. А., Квит А. В., Мельник Н. Н. Исследования структуры пористого фосфида галлия // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 235-240.
- 11 Zhu Ch., Zheng M., Xiong Z., Li H., Shen W. Electrochemically etched triangular pore arrays on GaP and their photoelectrochemical properties from water oxidation // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – V. 05. – No. 022. – P. 10861-10869.
- 12 Stevens-Kalceff M. A., Tiginyanu I. M., Langa S., Föll H., Hartnagel H. L. Correlation between morphology and cathodoluminescence in porous GaP // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89. – No. 5. – P. 2559-2565.
- 13 Tiginyanu I. M., Kravetsky I. V., Langa S., Marowsky G., Monecke J., Föll H. Porous III–V compounds as nonlinear optical materials // *Phys. stat. sol.* – 2003. – V. 197. – No. 2. – P. 549–555.
- 14 Белогорохов А. И., Караванский В. А., Образцов А. Н., Тимошенко В. Ю. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия // *Письма в ЖЭТФ*. – 1994. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 274-278.
- 15 Головань Л. А., Мельников В. А., Коноров С. О., Федотов А. Б., Гаврилов С. А., Желтиков А. М. Эффективная генерация второй гармоники при рассеянии в пористом фосфиде галлия // *Письма в ЖЭТФ*. – 2003. – Т. 78. – Вып. 3-4. – С. 229-233.
- 16 Tjerkstra R. W., Gomez Rivas J., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J. Porous GaP multilayers formed by electrochemical etching // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2002. – V. 5. – No. 5. – P. 32-37.
- 17 Standing A., Assali S., Lu Gao, Verheijen M. A., Dick van Dam, Cui Y. Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires // *Nature communications*. – 2015. – V. 6. – No. 7824. – P. 1-7.
- 18 Bussian D.A., Crooker S.A., Yin M., Brynda M., Efros A.L., and Klimov V.I. Tunable magnetic exchange interactions in manganese-doped inverted core-shell ZnSe–CdSe nanocrystals // *Nature Mater*. – 2009. – V. 8. – No. 1. – P. 35-40.
- 19 Dasgupta N.P., Yang P. Semiconductor nanowires for photovoltaic and photoelectrochemical energy conversion // *Front. Phys.* – 2014. – V. 9. –No. 1. – P. 289-302.

- 20 Радауцан С. И., Максимов. Ю. И., Негрескул В. В., Пышкин С. Л. Фосфид галлия. – Кишинев: АН МССР. Ин-т прикл. Физики, 1969. – 123 с.
- 21 Matthew M., Aaron C. H., Paul E. B. Cavity optomechanics in gallium phosphide microdisks // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – No. 141104. – P. 1-5.
- 22 Singh S., Srivastava P. Optical properties of gallium phosphide (GaP) nanowires // *Applied Nanoscience*. – 2013. – V. 3. – No. 2. – P. 89–94.
- 23 Marvin J. W., Handbook of optical materials. – California: CRC Press, 2003. – 499 p.
- 24 Hwang J. M., Hung W. H., Hwang H. L. Efficiency enhancement of light Extraction in LED With a Nano-Porous GaP Surface // *IEEE Photonics technology letters*. – 2008. – V. 20. – No. 8. – P. 608-610.
- 25 Tiginyanu I., Monaico E., Sergentu V., Tiron A. and Ursakia V. Metallized porous GaP templates for electronic and photonic applications // *ESC Journal of Solid State Science and Technology*. – 2015. – V. 4. – No. 3. – P. 57-62.

Refereces

- 1 M. Treideris, I. Simkiene, A. Selskis, Z. Balevicius and G.J. Babonas, *Acta Physica Polonica* 119, 131-134 (2011).
- 2 Y.C. Shen, M.H. Hon, I.C. Leu and L.G. Teoh, *Applied Physics* 98, 429-434 (2010).
- 3 M. Treideris, I. Simkiene, I. Kasalynas, A. Selskis and G.J. Babonas, *Lithuanian Journal of Physics* 51, 341 – 344 (2011).
- 4 R. Sutherland, *Handbook on Nonlinear Optics*, (Marcel Dekker, New York, 2013), 685 p.
- 5 V.P. Ulin and S.G. Konnikov, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 7, 854-866 (2007). (in Russ).
- 6 R.W. Tjerkstra, *Electrochem and solid-state letters* 9, 81-84 (2006).
- 7 V.A. Mel'nikov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, D.A. Muzychenko, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.Yu. Timoshenko and P.K. Kashkarov, *Appl. Phys* 79, 225–228 (2004). A.V. Zoteyev, P.K. Kashkarov, A.N. Obraztsov and V.Yu. Timoshenko, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 8, 1473-1478 (1996). (in Russ).
- 8 K. Tomioka and S. Adachia, *Journal of Applied Physics* 98, 1-7 (2005).
- 9 T.N. Zavaritskaya, V.A. Karavanskiy and A.V. Kvit, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 2, 235-240 (1998). (in Russ).
- 10 Ch. Zhu, M. Zheng, Z. Xiong, H. Li and W. Shen, *International journal of hydrogen energy* 39, 10861-10869 (2014).
- 11 M.A. Stevens-Kalceff, I.M. Tiginyanu, S. Langa, H. Föll and H.L. Hartnagel, *Journal of Applied Physics* 89, 2559-2565 (2001).
- 12 I.M. Tiginyanu, I.V. Kravetsky, S. Langa, G. Marowsky, J. Monecke and H. Föll, *Applied Research* 194, 549–555 (2003).
- 13 A.I. Belogorokhov, V.A. Karavanskii, A.N. Obraztsov and V.Yu. Timoshenko, *Pisma v ZHETF* 60, 274-278 (1994). (in Russ).
- 14 L.A. Golovan, V.A. Mel'nikov, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, S.A. Gavrilov, A.M. Zheltikov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, G.I. Petrov, L.Li and V.V. Yakovlev, *Pisma v ZHETF* 78, 229-233 (2003). (in Russ).
- 15 R.W. Tjerkstra, J.R. Gómez, D.A.M. Vanmaekelbergh and J.J. Kelly, *Electrochemical and solid-state letters* 5, 32 – 35 (2002).
- 16 A. Standing, S. Assali, G. Lu, M.A. Verheijen, and Y. Cui, *Nature communications* 6, 1-7 (2015).
- 17 D.A. Bussian, S.A. Crooker, M. Yin, M. Brynda, A.L. Efros, and V.I. Klimov, *Nature Mater.* 8, 35-40 (2009).
- 18 N.P. Dasgupta and P. Yang, *Front. Phys.* 9, 289-302, (2014).
- 19 S.I. Radautsan, Yu.I. Maksimov, V.V. Negreskul and S.L. Pyshkin, *Fosfid galliya* (Kishinev: AN MSSR. In-t prikl. Fiziki, 1969), 123 p. (in Russ).
- 20 M. Matthew, C.H. Aaron and E.B. Paul, *Applied Physics Letters* 104, 1-5 (2014).
- 21 S. Singh and P. Srivastava, *Applied Nanoscience* 3, 89–94 (2013).
- 22 J.W. Marvin, *Handbook of optical materials*, (CRC Press, California, 2003), 499 p.
- 23 J.M. Hwang, W.H. Hung and H.L. Hwang, *IEEE Photonics Technology Letters* 20, 608-610 (2008).
- 24 I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron and V. Ursakia, *ESC Journal of Solid State Science and Technology* 4, 57-62 (2015).