

ФУНКЦІОНАЛЬНО ІНТЕГРОВАНІ ГРАФЕН-СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОЄДНАННЯ МАГНІТНИХ ТА ТЕПЛОВИХ МЕТОДІВ

© Петровська Г. А., Яремчук І. Я., Малинич Я. В., Бобицький Я. В., 2019

Подано оптимізовану технологію виготовлення методом фотостимульованого травлення напівпровідників поверхневої дифракційної решітки. Це дає змогу отримати решітки з контрольованим періодом та глибиною поверхневої модуляції. Проведено математичне моделювання синусоїдальних рельєфних решіток на поверхні GaAs. Крім того, оптимізовано їх параметри. Обрано оптимальні періоди решіток. Отримано залежності ефективності дифракції від поверхні модуляції рельєфу для різних довжин хвиль. Встановлено, що максимальна ефективність решітки спостерігається при відношенні глибини поверхні рельєфу до періоду, який приблизно дорівнює 1:10. Для запису рельєфних решіток використовували лазер Nd: YAG на другій гармоніці (532 нм) з максимальною потужністю 100 мВт. Для вивчення рельєфу решіток був використаний атомно-силовий мікроскоп. Показано, що легування GaAs телуром призводить до сильного розвитку морфології поверхні та більшої глибини модуляції поверхні напівпровідника.

Ключові слова: поверхнева рельєфна решітка, фотостимульоване травлення, глибина модуляції решітки.

H. Petrovska, I. Yaremchuk, S. Malynych, Ya. Bobitski
Lviv Polytechnic National University, Department of Photonics

FUNCTIONALLY INTEGRATED SENSORS-GRAPHENE ON MAGNETIC AND THERMAL METHODS COMBINATION BASIS

© Yaremchuk I., Kriuchkova L., Bobitski Ya. V., 2019

The optimized technology of the fabrication by the method of photostimulated etching of semiconductors of the surface diffraction grating is presented. It allows obtain the gratings with a controlled period and a depth of surface modulation. The mathematical modeling of the sinusoidal relief gratings on the GaAs surface has been carried out. In additional, their parameters have been optimized. The optimal gratings periods were selected. The dependences of diffraction efficiency on the surface of relief modulation were obtained for different wavelengths. It is established that the maximum grating efficiency is observed at a relief surface depth ratio to the period which is approximately equal to 1:10. The Nd: YAG laser on the second harmonic (532 nm) with a maximum power of 100 mW was used to record the relief gratings. It is easy to restructure the period of the recording grating using proposed scheme. There is an additional Michelson interferometer to control the stability of the interference pattern during the exposure process. In addition, in the optical scheme, it is proposed to introduce control over the diffraction efficiency of the grating during its recording. The additional diode laser with a wavelength of 650 nm is used for testing. It is directed to the surface of the GaAs plate at an angle of maximum efficiency of the recording grating for the wave of 650 nm. This control allowed the recording of gratings with the optimum depth of modulation. The conditions of the photostimulated etching of the gratings were optimized. Results of experiments have shown that in order to achieve the optimum depth of grating modulation in accordance with the results of theoretical modeling, it is necessary to select

the concentration of the etchant depending on the type of semiconductor and the degree of its doping. It has been established that optimum concentration of etchant increases when degree of doping of the GaAs increases. The Atomic-force microscope to study the gratings relief was used. It is shown that doping GaAs by tellurium leads to a strong development of the surface morphology and a higher modulation depth of the surface of the semiconductor.

Key words: surface relief grating, photostimulated etching, depth of grating modulation.

Вступ

Відомо, що в сучасних фотонних пристроях широко використовуються наномасштабні структури різного призначення. Високоякісні структури, такі як нанодроти, наногратки та нанохвилеводи, можна отримати з використанням високорефрактивних підкладок [1]. Одним із таких перспективних матеріалів є, зокрема, GaAs, що представляє інтерес завдяки своїм акустичним, п'єзоелектричним властивостям та відносній простоті виготовлення [2, 3]. Крім того, використання напівпровідникових підкладок дозволяє вивчати явище плазмонного резонансу у nanoшлінах та nanoотворах у металевій плівці, вирощеній на напівпровідниковій підкладці GaAs [4, 5]. Наномасштабні структури на основі GaAs широко використовуються як чутливі елементи сенсорів, наприклад, тиску [6], давачів температури [7, 8], газових сенсорів, давачів потужності мікрохвильової печі [8] та ін. У роботах [9, 10] наведено результати дослідження чутливого елемента плазмонного сенсора на основі ґратки GaAs з покриттям Au. Поверхневі рельєфні ґратки ефективно застосовуються як SERS-підкладки для підсилення сигналів в раманівській спектроскопії [11–15]. Підкладки GaAs знайшли широке застосування в системах сонячної енергетики [16, 17], лазерних системах [18–20]. GaAs ефективно використовується в лазерах з вертикальним резонатором [21]. Багато робіт присвячено технологічним аспектам виготовлення підкладок на основі GaAs [21–24].

Напівпровідникові кристали відповідають усім вимогам до реєструючих середовищ для голографічного запису. Зокрема, на поверхні напівпровідників можна записувати дифракційні ґратки з великою глибиною модуляції рельєфу поверхні, високою дифракційною ефективністю та частотою понад 1000 штрихів/мм [20, 25]. Важливо також, що виробництво більшості напівпровідникових кристалів є високотехнологічним і не дуже дорогим.

Чутливість плазмонних сенсорів залежить від ефективності збудження поверхневих плазмон-поляритонів і може бути суттєво збільшена при оптимізації параметрів дифракційних ґраток. Оптимальні параметри ґраток необхідно розраховувати для робочої довжини хвилі лазера, а технологія виготовлення ґраток повинна забезпечити дотримання цих параметрів з якомога більшою точністю. Метою роботи є оптимізація оптичної схеми та технології виготовлення поверхневих синусоїдальних дифракційних ґраток методом фотостимульованого травлення з контрольованим періодом і глибиною модуляції поверхневого рельєфу.

Результати та обговорення

Для моделювання оптичних параметрів ґраток було створено програму у середовищі Maple 17. Для різних довжин хвиль і різних періодів ґраток побудовано залежності дифракційної ефективності від глибини модуляції поверхневого рельєфу. На рис. 1 наведено таку залежність для ґратки з періодом 1400 нм і робочою довжиною хвилі He-Ne-лазера 632,8 нм.

ґратки виготовлялись методом інтерференційного фотостимульованого травлення: на поверхню напівпровідника, зануреного у травник, проектується інтерференційна картина необхідного періоду. Для запису ґраток використано Nd:YAG-лазер на другій гармоніці (532 нм) з максимальною потужністю 100 мВт. В оптичній схемі (рис. 2) для контролю стабільності інтерференційної картини в процесі експонування побудовано додатковий інтерферометр Майкельсона (елементи 8, 9, 10, 11). Необхідний період інтерференційної картини забезпечується положенням дзеркал 5 і 6. Поляризатор виділяє ТЕ поляризацію, при цьому контраст інтерференційної картини не залежить від кута сходження пучків.

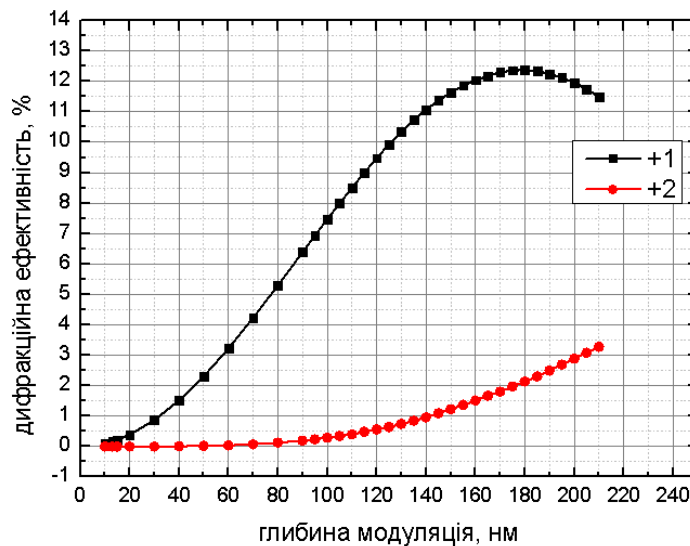


Рис.1. Залежність дифракційної ефективності ґратки від глибини модуляції поверхні: $\Lambda = 1400$ нм, $\lambda =$ лазера 632,8 нм, ТМ поляризація

В оптичній схемі використано додатковий тестуючий діодний лазер з довжиною хвилі 650 нм і потужністю 5 мВт, оскільки пучок з такими параметрами не впливає на процес травлення напівпровідника. Цей лазер використано для контролю за дифракційною ефективністю ґратки в процесі травлення. Промінь тестуючого лазера направляє на пластину по нормалі або під кутом максимальної ефективності для хвилі 650 нм. Тестуючий промінь дифрагує на ґратці, і при зміні глибини модуляції ґратки в процесі травлення сигнал на фотоприймачі змінюється, максимум інтенсивності дифрагованого пучка відповідає оптимальній глибині поверхневого рельєфу для даного періоду. У момент досягнення максимуму інтенсивності дифрагованого променя процес травлення необхідно зупинити.

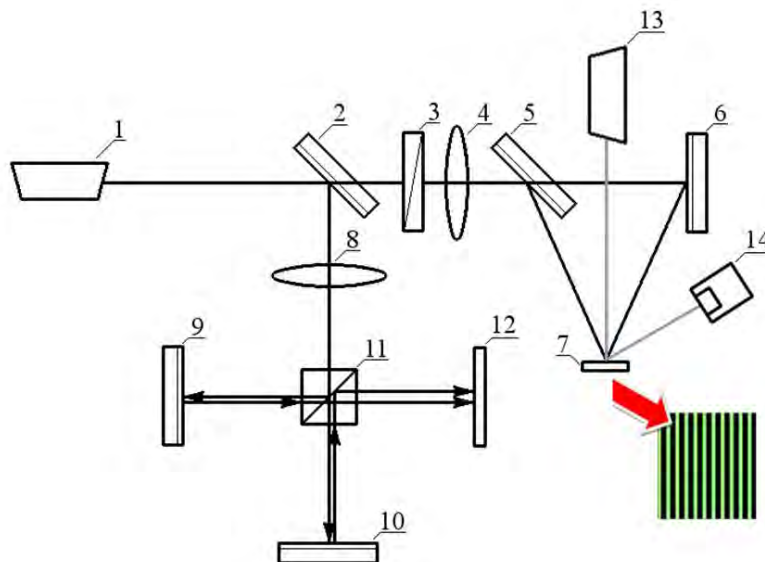


Рис.2. Схема запису дифракційної ґратки з контролем стабільності інтерференційної картини та дифракційної ефективності:
 1 – Nd:YAG лазер; 2 – напівпрозоре дзеркало; 3 – поляризатор;
 4, 8 – лінзи; 5, 6, 9, 10 – дзеркала; 7 – пластинка GaAs; 11 – світлоподільний кубик;
 12 – екран; 13 – діодний лазер (650 нм); 14 – фотоприймач

Для створення ґраток використовували пластини GaAs та GaAs, легованого телуrom при різних концентраціях. Для травлення було використано травник на основі $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ різної

концентрації. Вихідними розчинами для травника є H_2SO_4 і H_2O_2 з концентраціями 95,6 % та 35 % відповідно. Концентрація травника змінювалась в межах від 1:1:30 до 1:1:100. Перед експонуванням пластинки оброблялись у спирті, соляній кислоті HCl з концентрацією 12%, промивались у дистильованій воді. Результати експериментів показали, що для досягнення оптимальної глибини модуляції ґратки відповідно до результатів теоретичного моделювання, необхідно підбирати концентрацію травника залежно від типу напівпровідника та ступеня його легування. Встановлено, що із зростанням ступеня легування GaAs оптимальна концентрація травника збільшується згідно із табл. 1.

Оптимальний час експонування, який контролювали за зміною дифракційної ефективності ґратки в процесі травлення, залежить від типу напівпровідника та ступеня його легування, і при потужності лазера 100 мвт та діаметрі пучків 1 см становив від 12 хв до 20 хв. Для нелегованих пластин GaAs оптимальної глибини модуляції поверхневого рельєфу досягали в середньому за 15 хв при концентрації травника $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 1:1:30.

Таблиця 1

Оптимальна концентрація травника залежно від ступеня легування GaAs телуrom

Ступінь легування GaAs телуrom	Оптимальна концентрація травника
нелегований	1:1:30
10^{16}	1:1:30–1:1:40
10^{17}	1:1:50–1:1:70
10^{18}	1:1:90–1:1:100

Поверхні ґраток досліджували атомно-силовим мікроскопом. Експерименти показали, що легуванням GaAs телуrom отримано ґратки з більшою глибиною модуляції, однак це приводить до сильного розвитку морфології поверхні. На рис.3 наведено результати дослідження ґратки на поверхні GaAs:Te за ступеня легування телуrom 10^{17} .

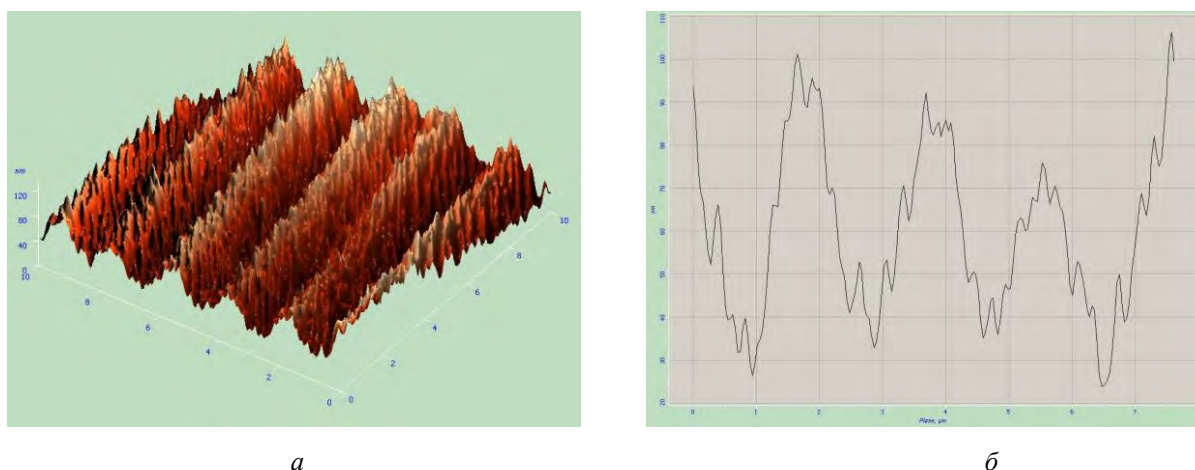


Рис. 3. Зображення ґратки на поверхні GaAs:Te (а) та її профіль (б), ступінь легування телуrom 10^{17}

З рис.3 видно, що глибина модуляції поверхні становить приблизно 60–80 нм, період – 1800 нм. Видно також, що на періодичну структуру, яка формується відповідно до інтерференційної картини, накладається також паразитна мікроструктура. Експерименти показали, що глибина паразитної мікроструктури залежить від ступеня легування напівпровідника. На рис.4 наведено

результати дослідження ґратки на поверхні GaAs:Te за ступеня легування телуrom 10^{18} : глибина ґратки дорівнює приблизно 140 нм, період – 1100 нм.

Змінюючи час експонування та концентрацію травника, було отримано ґратки із різною модуляцією глибини рельєфу.

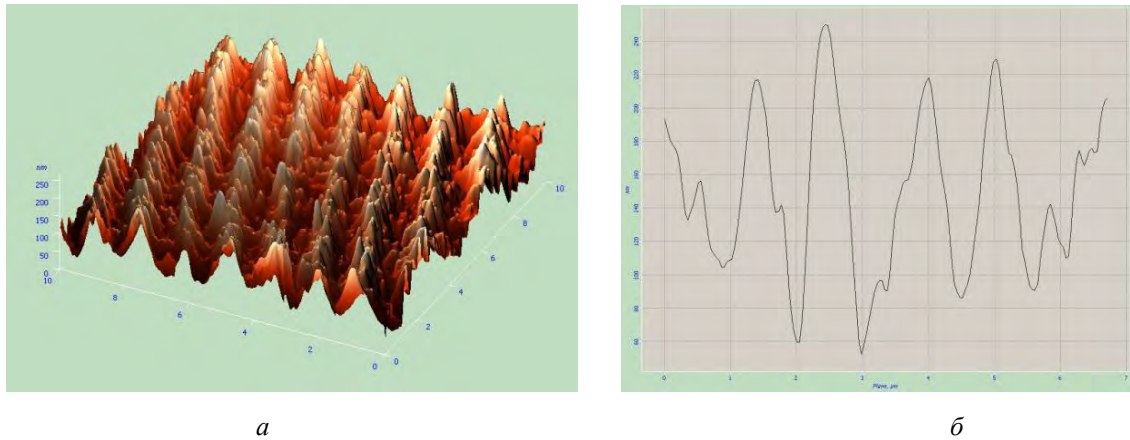


Рис. 4. Зображення ґратки на поверхні GaAs:Te (а) та її профіль (б) за ступеня легування телуrom 10^{18}

Можна зробити висновки, що глибина модуляції залежить від таких параметрів: ступеня легування GaAs, контрасту інтерференційної картини, концентрації травника, часу експонування. Для того, щоб отримати ґратку із контрольованим періодом та глибиною модуляції, необхідно забезпечити оптимальне співвідношення усіх параметрів.

Висновки

Представлено оптимізовану технологію виготовлення поверхневих дифракційних ґраток методом фотостимульованого травлення GaAs, яка дає змогу отримувати ґратки з контрольованими періодом та глибиною модуляції поверхні. Показано, що при фотостимульованому травленні GaAs глибина модуляції поверхневого рельєфу залежить від наступних технологічних параметрів: ступінь легування GaAs, контраст інтерференційної картини, концентрація травника, часу експонування.

1. Méndez-Camacho, R., López-López, M., Méndez-García, V. H., Valdez-Pérez, D., Ortega, E., Benitez, A., ... & Cruz-Hernández, E. (2017), "Nanowire Y-junction formation during self-faceting on high-index GaAs substrates" *RSC Advances*, vol. 7, no 29, pp. 17813–17818. 2. Xia, T., Cho, Y., Cotrufo, M., Agafonov, I., Van Otten, F., & Fiore, A. (2015), "In-assisted deoxidation of GaAs substrates for the growth of single InAs/GaAs quantum dot emitters". *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, no 5, pp. 055009. 3. Lacour, V., Herth, E., Lardet-Vieudrin, F., Dubowski, J. J., & Leblois, T. (2015), "GaAs based on bulk acoustic wave sensor for biological molecules detection". *Procedia Engineering*, vol. 120, pp. 721–726. 4. Liu, H. W., Lin, F. C., Lin, S. W., Wu, J. Y., Chou, B. T., Lai, K. J., ... & Huang, J. S. (2015), "Single-crystalline aluminum nanostructures on a semiconducting GaAs substrate for ultraviolet to near-infrared plasmonics". *ACS nano*, vol. 9, no 4, pp. 3875–3886. 5. Dmitruk, N. L., Mayeva, O. I., Korovin, A. V., Mamykin, S. V., Sosnova, M. V., & Yastrubchak, O. B. (2007), "Characterization of nanoscaled films on flat and grating substrates as some elements of plasmonics". *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol 10, pp. 62–71. 6. Petrini, I., Müller, A., Avramescu, V., Simion, G., Nitescu, N., Vasilache, D., ... & Giacomozzi, F. (2000), "Resistive pressure sensing structures on polyimide membranes on GaAs substrate. *Journal of Micromechanics and Microengineering*", vol. 10, no 2, pp. 218. 7. Lalinský, T., Držik, M., Jakovenko, J., & Husák, M. (2006), "GaAs Thermally Based MEMS Devices—Fabrication Techniques, Characterization and Modeling". In *MEMS/NEMS Springer, Boston, MA.*, pp. 383–443. 8. Boltovets, N. S., Dugaev, V. K., Kholevchuk, V. V., McDonald, P. C.,

Mitin, V. F., Nemish, I. Y., ... & Venger, E. F. (2003), "New generation of resistance thermometers based on Ge films on GaAs substrates". In *AIP Conference Proceedings*, vol. 684, no 1, pp. 399–404.

9. Yaremchuk, I., Petrovska, H., Fitio, V., & Bobitski, Y. (2017), "Optimization and Fabrication of the Gold-Coated GaAs Diffraction Gratings for Surface Plasmon Resonance Sensors". *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 158, pp. 535–540.

10. Yaremchuk, I., Petrovska, H., Fitio, V., Bobitski, Y., Sheregii, E., & Wojnarowska-Nowak, R. (2017) "Sensors element on base of the relief Au-coated GaAs grating". In *Electrical and Computer Engineering (UKRCON), 2017 IEEE First Ukraine Conference*, pp. 709–712.

11. Quagliano, L.G. Human, (2002) "Spermatozoa on Nanostructured Ag Deposited on GaAs Surface". *MRS Online Proceedings Library Archive*, pp. 735.

12. Jiang, D. S., Li, X. P., Sun, B. Q., & Han, H. X. A. (1999), "Raman scattering study of GaAs: As films lifted off GaAs substrate". *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, no 6, pp. 629.

13. Sun, Y., & Pelton, M. (2009), "Laser-driven growth of silver nanoplates on p-type GaAs substrates and their surface-enhanced Raman scattering activity". *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no 15, pp. 6061–6067.

14. Chatzakis, I., Tassin, P., Luo, L., Shen, N. H., Zhang, L., Wang, J., ... & Soukoulis, C. M. (2013), "One- and two-dimensional photo-imprinted diffraction gratings for manipulating terahertz waves". *Applied Physics Letters*, vol. 103, no 4, pp. 043101.

15. Tahirovich, A. Z., Alimdjanovna, A. N., Shavkatovich, M. A., Abdullayevich, M. R., Ivanovich, R. V., Faritovich, T. O., & Aminovich, K. I. (2014), "Multilayer GaAs-Based Heterostructures with Holographic Concentrator for Solar Cells". *Materials Sciences and Applications*, vol. 5, no 12, pp. 871.

16. Pusino, V., Xie, C., Khalid, A., Steer, M. J., Sorel, M., Thayne, I. G., & Cumming, D. R. (2016), "InSb photodiodes for monolithic active focal plane arrays on GaAs substrates". *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 63, no 8, pp. 3135–3142.

17. Lo, Y. H., Bhat, R., Hwang, D. M., Koza, M. A., & Lee, T. P. (1991), "Bonding by atomic rearrangement of InP/InGaAsP 1.5 μm wavelength lasers on GaAs substrates". *Applied physics letters*, vol. 58, no 18, pp. 1961–1963.

18. Aziz, M., Xie, C., Pusino, V., Khalid, A., Steer, M., Thayne, I. G., & Cumming, D. R. (2017), "Multispectral mid-infrared light emitting diodes on a GaAs substrate". *Applied Physics Letters*, vol. 111, no 10, pp. 102102.

19. Ziegler, M., Pomraenke, R., Felger, M., Tomm, J. W., Vasa, P., Lienau, C., ... & Erbert, G. (2008), "Infrared emission from the substrate of GaAs-based semiconductor lasers". *Applied Physics Letters*, vol. 93, no 4, pp. 041101.

20. Almuneau, G., Condé, M., Gauthier-Lafaye, O., Bardinal, V., & Fontaine, C. (2010), "High reflectivity monolithic sub-wavelength diffraction grating with GaAs/AlOx stack". *Journal of Optics*, vol. 13, no 1, pp. 015505.

21. Allwood, D. A., Carline, R. T., Mason, N. J., Pickering, C., Tanner, B. K., & Walker, P. J. (2000), "Characterization of oxide layers on GaAs substrates". *Thin Solid Films*, vol. 364, no 1–2, pp. 33–39.

22. Almuneau, G., Condé, M., Gauthier-Lafaye, O., Bardinal, V., & Fontaine, C. (2010), "High reflectivity monolithic sub-wavelength diffraction grating with GaAs/AlOx stack". *Journal of Optics*, vol. 13, no 1, pp. 015505.

23. Mao, H., Alhalaili, B., Kaya, A., Dryden, D. M., Woodall, J. M., & Islam, M. S. (2017), "Oxidation of GaAs substrates to enable $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films for sensors and optoelectronic devices". In *Wide Bandgap Power Devices and Applications II*. International Society for Optics and Photonics. Vol. 10381, pp. 103810B.

24. Mitin, V. F., Lazarov, V. K., Lytvyn, P. M., Hasnip, P. J., Kholevchuk, V. V., Matveeva, L. A., ... & Venger, E. F. (2011), "Tailoring the electrical properties of Ge/GaAs by film deposition rate and preparation of fully compensated Ge films". *Physical Review B*, vol. 84, no 12, pp. 125316.

25. Tsang, W. T., & Wang, S. (1976), "Profile and groove-depth control in GaAs diffraction gratings fabricated by preferential chemical etching in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system". *Applied Physics Letters*, vol. 28, no 1, pp. 44–46.