

06;07;12

## Фотолюминесценция $n$ -GaN: влияние химической обработки поверхности в растворах сульфидов

© Ю.В. Жилияев, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова,  
А.С. Мокеев, С.Д. Раевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 16 июля 1998 г.

Изложены результаты фотолюминесценции  $n$ -GaN ( $T = 300$  К) при химической обработке поверхности растворами неорганических сульфидов ( $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) в воде или изопропиловом спирте.

Показано, что интенсивность максимума спектра фотолюминесценции  $n$ -GaN возрастает после химической обработки поверхности растворами сульфидов в спиртах, причем это возрастание выше в растворах сульфида сильного основания ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), чем в растворах сульфида слабого основания ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ).

Развитие ультрафиолетовой полупроводниковой оптоэлектроники потребовало разработки не только методов получения III–V нитридов, но и способов обработки их поверхностей. При химической обработке III–V нитридов используются как сухое травление [1,2], так и травление из растворов NaOH [3] или KOH [4].

В последние годы появились работы, посвященные как теоретическим [5], так и экспериментальным исследованиям электронных свойств поверхности GaN, обработанной при высокой температуре ( $1000^\circ\text{C}$ ) в вакууме [6]. Активное изучение электронных свойств поверхности III–V полупроводников нацелено прежде всего на снижение скорости поверхностной рекомбинации, увеличение квантового выхода фотолюминесценции и др. При этом для модификации электронных свойств поверхности успешно используются растворы сульфидов ( $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) в воде [7] или спиртах [8].

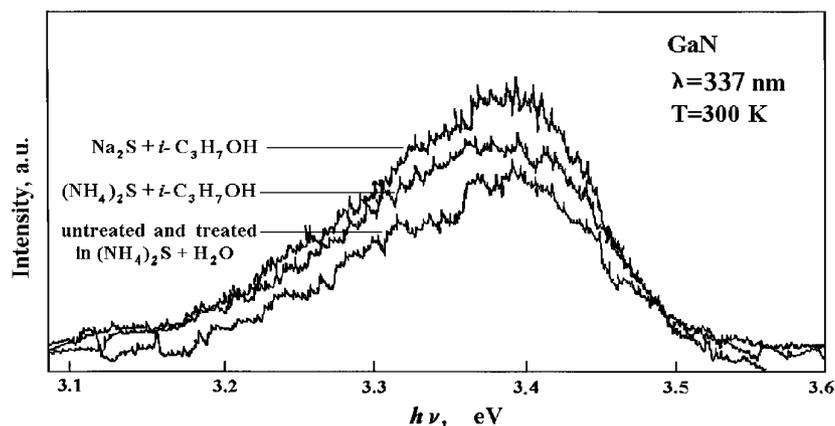
В данной работе предпринята попытка использовать технологию пассивации поверхности растворами сульфидов в спиртах для улучшения электронных свойств, в частности повышения интенсивности фотолюминесценции, поверхности  $n$ -GaN.

Объектами исследования служили слои *n*-GaN ( $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) толщиной 400–600  $\mu\text{m}$ , выращенные на сапфировой подложке методом хлоридной газотранспортной эпитаксии [9]. В процессе эпитаксиального роста слои отделялись от подложки.

Химическая обработка поверхности GaN проводилась путем погружения на 1 мин исследуемого полупроводника при комнатной температуре в растворы: 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в воде, 1%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в изопропиловом спирте ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) или насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в изопропиловом спирте.

Фотолюминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ,  $I = 20 \text{ W}$ ) и регистрировалась при комнатной температуре. Техника эксперимента была аналогична использованной в [10].

Экспериментальные результаты таковы. Интенсивность фотолюминесценции *n*-GaN возрастает после сульфидной обработки поверхности в растворе на основе изопропилового спирта (см. рисунок) и остается практически неизменной после обработки в водных сульфидных растворах. Наиболее заметное возрастание интенсивности (в 1.4 раза) по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции необработанного *n*-GaN наблюдается в насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  в изопропиловом



Спектры фотолюминесценции *n*-GaN, поверхность которого сульфидирована в трех различных растворах: 10%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в воде, 1%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в изопропиловом спирте ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ), насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в изопропиловом спирте ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Интенсивность максимума спектра фотолюминесценции необработанного *n*-GaN равна единице.

спирте. Полуширина краевой линии спектра фотолюминесценции *n*-GaN (FWHM) незначительно увеличивается после химической обработки в спиртовом растворе за счет увеличения интенсивности длинноволнового края этой линии (см. рисунок).

Возрастание интенсивности фотолюминесценции GaN при химической обработке из сульфидных растворов на основе изопропилового спирта можно, по-видимому, объяснить основываясь на модельных представлениях химических процессов, протекающих при сульфидировании поверхности GaAs [11]. Как известно, сульфид натрия — соль сильного основания и слабой кислоты, в то время как сульфид аммония — соль слабого основания и слабой кислоты, поэтому при химической обработке в спиртовых растворах сульфида натрия скорость химической реакции с поверхностью GaN должна быть, естественно, выше, чем скорость химической реакции при обработке в спиртовых растворах сульфида аммония. При химической обработке поверхности III–V полупроводников (GaAs) скорость химической реакции является определяющей для улучшения электронных свойств поверхности [11], поэтому можно предположить, что и в случае III–V нитридов эта закономерность должна выполняться. Поэтому поскольку скорость химической реакции в водных растворах сульфида аммония является наиболее низкой из скоростей реакций используемых растворов, то и эффективность химической обработки поверхности GaN в данном случае практически не проявляется (см. таблицу).

Сравнение интенсивности фотолюминесценции GaN, полученной в данной работе, с интенсивностью фотолюминесценции GaAs, взятой

Экспериментальные значения интенсивности ( $I$ ) и полуширины спектра ( $\delta$ ) фотолюминесценции для GaN и GaAs [12] после различной химической обработки в сульфидных растворах

Химический раствор	GaN ( $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )		GaAs ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [12]
	$I$ , a.u.	$\delta$ , eV	$I$ , a.u.
Необработанный	1.0	0.17	1.0
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	1.0	0.17	1.5
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.16	0.20	1.7
$\text{Na}_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.4	0.20	2.3

из работы [12], после химической обработки поверхности в растворах солей сильного основания ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) и солей слабого основания ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) показывает, что степень возрастания интенсивности фотолуминесценции для обоих полупроводников находится в хорошем согласии с модельными представлениями [11].

Таким образом, химическая обработка поверхности *n*-GaN в растворах сульфидов на основе изопропилового спирта приводит, по-видимому, к снижению плотности поверхностных состояний аналогичной снижению плотности поверхностных состояний, которое отмечалось при отжиге GaN при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и обработке поверхности ионами азота [6].

Авторы выражают благодарность В.Н. Бессолову за стимулирование данной работы и В.М. Ботнарюку за помощь при эпитаксии GaN.

Работа была частично поддержана РФФИ (грант 97-02-18088).

## Список литературы

- [1] Pearton S.J., Abernathy C.R., Ren F. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 15. P. 2294–2296.
- [2] Lin M.E., Fan Z.F., Ma Z., Allen L.H., Markoc H. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 7. P. 887–889.
- [3] Onkubo M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. L955–L957.
- [4] Mileham J.R., Pearson S.J., Abernathy C.R., Mackenzie Y.D., Shul R.J., Kilcoyne S.R. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 8. P. 1119–1121.
- [5] Bykhovski A.D., Shur M.S. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 16. P. 2397–2399.
- [6] Wu C.I., Kahn A., Taskar N., Dorman D., Gallagher D. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 8. P. 4249–4252.
- [7] Sandroff C.J., Nottonburg R.N., Bischoff J.C., Shat R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 1. P. 33–35.
- [8] Бессолов В.Н., Иванков А.Ф., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 1. С. 46–50.
- [9] Bel'kov V.V., Botnaryuk V.M., Fedorov L.M., Goncharuk I.N., Novikov S.V., Ulin V.P., Zhilyaev Yu.V., Cheng T.S., Jeffs N.J., Foxon C.T., Katsavets N.I., Harrison I. // J. Crystal Growth. 1998. V. 187. P. 29–34.
- [10] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 7. С. 1165–1169.
- [11] Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 63–66.
- [12] Bessolov V.N., Lebedev M.V., Binh N.M., Friedrich M., Zahn D.R.T. // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13.