

Нанорельеф поверхности GaN: влияние сульфидной обработки

© В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилияев, Е.Е. Заварин, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, А.С. Усиков, В.А. Федирко*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Московский государственный технологический университет "Станкин",
101472 Москва, Россия

(Получена 26 апреля 2000 г. Принята к печати 28 апреля 2000 г.)

Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесценция использованы для изучения нанорельефа поверхности GaN (0001), обработанной в растворах сульфида натрия. Показано, что после сульфидной обработки мелкомасштабный рельеф поверхности слоя существенно сглаживается.

Исследования свойств поверхности нитрида галлия и путей модификации ее электронной структуры приобрели в последние годы особую актуальность в связи с развитием электроники на базе этого материала (поверхностно-излучающие лазеры, ультрафиолетовые фотоприемники и пр.) [1]. Как известно, монокристаллы нитрида галлия химически инертны к большинству травителей, используемых для полупроводников A^{III}B^V [2]. В последние годы было установлено, что использование щелочных травителей на основе NaOH и KOH может быть успешным для химической обработки поверхности GaN [3,4]. Однако низкие скорости травления и сильная анизотропия кристалла, как правило, приводят к возникновению шероховатостей на поверхности нитрида галлия [5].

В настоящее время в технологии полупроводников A^{III}B^V (GaAs, InP, InAs и др.) сформировалось направление — халькогенидная пассивация поверхности из растворов, которое позволило, например, при обработке поверхности GaAs существенно снизить плотность поверхностных состояний и за счет этого повысить эффективность работы транзисторов, лазеров и ряда других приборов [6].

Предпринимаются попытки использовать эту технологию и для модификации электронной структуры поверхности GaN. Обработка поверхности *n*-GaN в растворах (NH₄)₂S уже позволила увеличить интенсивность фотолюминесценции [7], снизить сопротивление омического контакта к *p*-GaN [8,9] и уменьшить высоту приповерхностного барьера в GaN [10].

Цель данной работы — выяснить возможность использования сульфидных растворов для сглаживания нанорельефа поверхности GaN (0001).

Слой GaN с концентрацией электронов $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, толщиной 2 мм, были выращены методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений на сапфировых подложках ориентации (0001) [11].

Химическая обработка поверхности GaN осуществлялась путем погружения слоя на 1 мин в кипящий водный раствор сульфида натрия (Na₂S:9H₂O) при освещении лампой накаливания мощностью 200 Вт.

Фотолюминесценция измерялась при комнатной температуре, возбуждалась импульсным азотным лазером

(длина волны излучения $\lambda = 337 \text{ нм}$) аналогично [12]. Возбуждение и регистрация света осуществлялись через сапфировую подложку (рис. 1).

Поверхность выращенных слоев имеет как крупномасштабную шероховатость, связанную с рельефом сапфировой подложки, так и наномасштабную неоднородность, связанную с взаимодействием атомов галлия с кислородом и углеродом. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях исследовались наномасштабные флуктуации рельефа на площади $\sim 200 \times 200 \text{ нм}^2$, линейный размер сканируемой площадки составляет примерно половину длины волны излучения фотолюминесценции.

Экспериментальные результаты таковы.

При температуре $T = 300 \text{ К}$ в спектре фотолюминесценции слоев *n*-GaN наблюдались две полосы излучения с энергиями $h\nu_1 = 3.4 \text{ эВ}$ и $h\nu_2 = 2.8 \text{ эВ}$ и полуширинами 0.05 и 0.25 эВ соответственно (рис. 2, а). Как было показано во многих работах ранее, низкоэнергетичная полоса ($h\nu_2$) соответствует донорно-акцепторной рекомбинации, а полоса с максимумом $h\nu_1$ — так называемой краевой люминесценции (см., например, [13]).

Неожиданные результаты были получены при контроле люминесценции через сапфировую подложку. При таком варианте регистрации оказалось, что химическая обработка поверхности GaN в сульфидных растворах

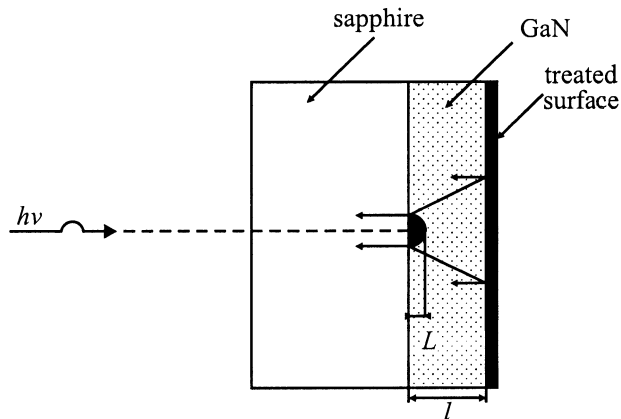


Рис. 1. Схематическое изображение структуры GaN/сапфир в условиях фотолюминесценции.

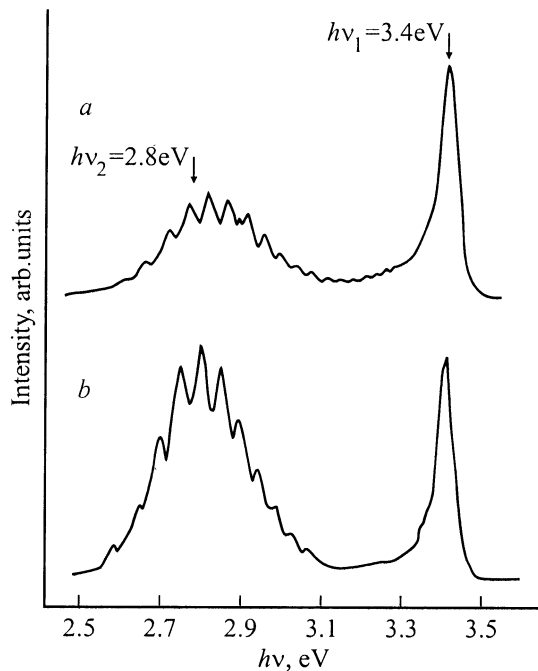
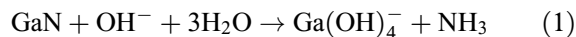


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции слоя GaN, не обработанного (а) и обработанного в водном растворе Na_2S (b).

приводит к заметному, почти двукратному, увеличению интенсивности полосы донорно-акцепторной рекомбинации (рис. 2, b). Интенсивность полосы краевой люминесценции практически остается неизменной. Регистрация спектров со стороны свободной поверхности не обнаружила подобного эффекта.

Сравнение обработанных и необработанных небольших участков поверхности GaN ($200 \times 200 \text{ нм}^2$) с помощью атомно-силовой микроскопии, показало что химическая обработка приводит к уменьшению как амплитуды шероховатости поверхности GaN (в 3 раза), так и размера флуктуации неровностей поверхности (в 5 раз).

Как известно, GaN взаимодействует с растворами KOH или NaOH по реакции



с последующим растворением гидроксида галлия в воде. Однако этот процесс не приводит к химическому полированию поверхности GaN, поскольку скорость реакции образования гидроксида больше, чем скорость ее удаления, и оксиды практически не удаляются [5]. При использовании же водных растворов сульфида натрия происходит взаимодействие GaN с ионами HS^- по реакции



В этом случае, как и при халькогенидной пассивации полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [6], должно происходить удаление оксидов с поверхности GaN и образование се-

росодержащего слоя. Действительно, при обработке поверхности GaN в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ количество оксидов на поверхности уменьшается [10]. Поскольку процесс травления GaN по реакции (2) должен происходить с существенно большей скоростью, чем по реакции (1), сульфидирование поверхности GaN должно приводить к более эффективной ее полировке.

Исходя из предложенной выше концепции химической модификации поверхности нитрида галлия растворами сульфида, можно предположить, что изменение соотношения интенсивностей полос обусловлено изменением состояния свободной поверхности этих образцов при их обработке.

Действительно, при освещении со стороны сапфировой подложки слоя GaN толщиной $l = 2 \text{ мкм}$ поглощение света происходит на расстоянии $L_0 = 0.05 \text{ мкм}$ [14] от границы раздела сапфир–(нитрид галлия). Диффузионная длина неосновных носителей заряда в этом случае составляет $L_* = 0.2 \pm 0.05 \text{ мкм}$ [15]. Поскольку толщина фотоактивной области $L = L_0 + L_* \approx 0.3 \text{ мкм}$ остается существенно меньше l , излучение, связанное с межзонной рекомбинацией, будет выходить частично через сапфировое окно и частично поглощаться в толще слоя GaN, не достигая поверхности. Излучение, связанное с донорно-акцепторной рекомбинацией, также будет частично выходить через сапфировое окно; однако частично (и при этом практически без поглощения) оно будет достигать поверхности слоя GaN, отражаться от нее и уже после этого также выходить через сапфировое окно. Изменение рельефа поверхности GaN будет влиять только на фотоны, выходящие через сапфировое окно и связанные с донорно-акцепторной рекомбинацией. Модуляция полосы донорно-акцепторной рекомбинации (периодические максимумы) (рис. 2, a, b), обусловленная интерференцией излучения в слое GaN, однозначно подтверждает, что свет, отраженный поверхностью слоя GaN, действительно достигает подложки и выходит через нее.

Экспериментально регистрируется изменение интенсивности той компоненты люминесценции, которая выходит через сапфировое окно и связана с донорно-акцепторной рекомбинацией. После химической обработки происходит изменение именно поверхностной области GaN на незначительную глубину (порядка нанометров), и при этом интенсивность в полосе донорно-акцепторной рекомбинации увеличивается. В таких условиях естественно связать наблюдающийся эффект с изменением коэффициента отражения света из донорно-акцепторной полосы свободной поверхностью слоя. Поскольку интенсивность полосы краевой люминесценции остается неизменной, отношение интенсивностей донорно-акцепторной рекомбинации к краевой рекомбинации изменяется в сторону увеличения первой (рис. 2, b).

Некоторые детали наблюдающихся спектров остаются без объяснения. В частности, не вполне ясно, почему глубина интерференционной модуляции донорно-

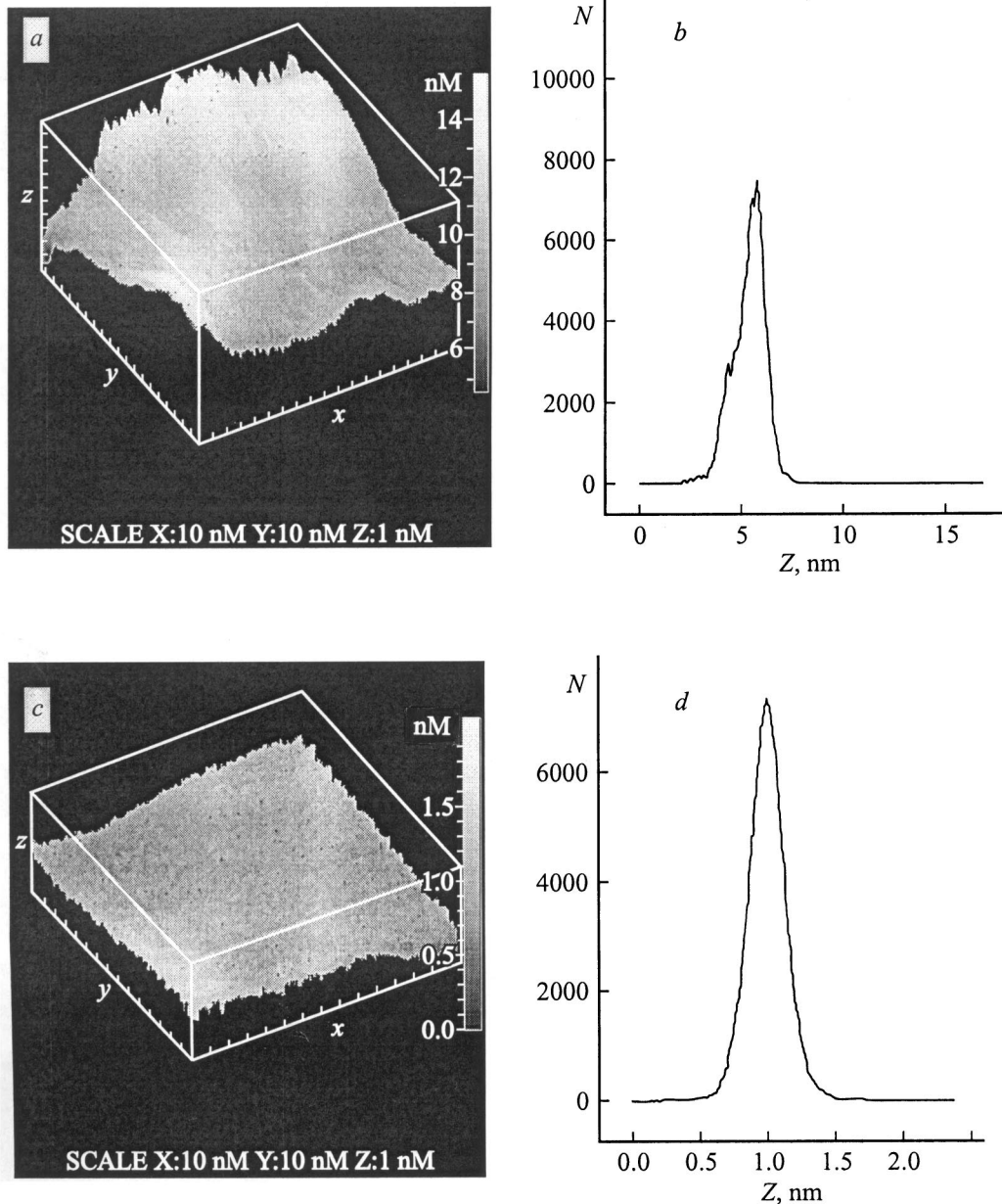


Рис. 3. Профиль поверхности (*a, c*) и величина флуктуации неоднородностей поверхности (*b, d*) GaN, не обработанного (*a, b*) и обработанного в водном растворе Na₂S (*c, d*). *N* — количество точек с данной высотой рельефа *Z*.

акцепторной полосы не изменяется при увеличении интенсивности отраженного света. Качественное объяснение этому факту можно найти в предположении, что интерференционный контраст определяется потерей фазы световой волной при прохождении ею неоднородной среды (слоя GaN). Однако имеющихся данных недостаточно для количественного обоснования такого предположения.

Может показаться, что изменение рельефа поверхности в нанометровом масштабе не должно влиять на прохождение света. Действительно, поскольку длина волны люминесцентного излучения составляет 0.5 мкм, световые волны не отражаются и не преломляются на

нанометровых неоднородностях поверхности. Световая волна в этом случае распространяется как бы в сплошной среде, и параметры отдельных неоднородностей влияют лишь на усредненные параметры среды, в которой распространяется волна. Однако при прохождении света через поверхность образца (границу сред) наличие нанорельефа на поверхности означает наличие переходного слоя с коэффициентом преломления, изменяющимся от значения, характерного для кристалла, до единицы. Тем самым развитый рельеф поверхности в нанометровом масштабе является естественным просветляющим слоем для выходящего излучения люминесценции. Обработка поверхности, приводящая к сглаживанию рельефа в этом

масштабе и тем самым — к улучшению качества поверхности, в то же время устраняет оксидный приповерхностный слой и формирует сульфидный слой, что приводит к изменению коэффициента преломления, к увеличению интенсивности слоя, отраженного от этого приповерхностного слоя.

Сравнение и анализ АСМ-изображений участков поверхности, не обработанной и обработанной в сульфидном растворе, показали, что химическая обработка приводит к существенному уменьшению амплитуды наномасштабных флуктуаций рельефа на участках площадью 200×200 нм²; перепад между максимумом и минимумом рельефа уменьшился примерно в 3 раза (рис. 3, *a, c*), а среднеквадратичная величина флуктуации рельефа — почти в 5 раз (рис. 3, *b, d*). Как показывают анализ АСМ-изображений поверхности и результаты фотолюминесцентных исследований, обработка в серосодержащих растворах приводит к существенному уменьшению наномасштабных флуктуаций поверхности слоя GaN.

Таким образом, в работе:

— обнаружен эффект уменьшения неоднородностей поверхности GaN при использовании серосодержащих растворов;

— предполагается, что изменение нанорельефа поверхности GaN может происходить за счет удаления оксидного и образования сульфидного слоя при более высокой скорости реакции.

Работа была частично поддержана программой "Поверхностные атомные структуры" (проект 5-4-99) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 00-02-16989).

Список литературы

- [1] M.S. Shur, M.A. Khan. In: *Semiconductors and Semimetals* (1999) v. 57, ch. 10, p. 407.
- [2] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, ed. by H. Katscher, B. Mohsin (Springer, Berlin, 1996) suppl. v. C2, p. 181.
- [3] M.S. Minsky, M. White, E.L. Hu. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1531 (1996).
- [4] N.V. Edwards, M.D. Bremser, T.W. Weeks Jr., R.S. Kern, R.F. Davus, D.E. Aspnes. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2065 (1996).
- [5] J.L. Weyher, S. Muller, I. Grzegory, S. Porowski. *J. Cryst. Growth*, **182**, 17 (1997).
- [6] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. *ФТП*, **32**, 1281 (1998).
- [7] Yu.V. Zhilyaev, M.E. Kompan, E.V. Konenkova, S.D. Raevskii. *MRS-NSR: Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G6.14 (1998).
- [8] J.K. Kim, J.L. Lee, J.W. Lee, Y.J. Park, T. Kim. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17** (2), 497 (1999).
- [9] J.S. Jang, S.-J. Park, I.Y. Seong. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17** (6), 2667 (1999).
- [10] X.A. Cao, S.J. Pearton, G. Dang, A.P. Zhang, F. Ren, J.M. Van Hove. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (26), 4130 (1999).
- [11] W.V. Lundin, A.S. Usikov, B.V. Pushnyi, U.I. Ushakov, M.V. Stepanov, N.M. Shmidt, A.V. Sakharov, Yu.M. Zadiranov, S.M. Sutin, V. Busov. *Mater. Sci. Forum*, **264**, 1125 (1998).

- [12] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТТ*, **39** (7), 1030 (1997).
- [13] S. Strie, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (4), 1237 (1992).
- [14] N. Dyakonova, A. Dickons, M.S. Shur, R. Gaska, J.W. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2562 (1998).
- [15] Z.Z. Bandic, P.M. Bridger, E.C. Piquette, T.C. McGill. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (22), 3276 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Nanorelief of GaN surface: the effect of sulfide treatment

V.N. Bessolov, Yu.V. Zhilyaev, E.E. Zavarin, M.E. Kompan, E.V. Konenkova, A.S. Usikov, V.A. Fedirko*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia
*Moscow State University of Technology "Stankin",
101472 Moscow, Russia

Abstract Photoluminescence and atomic force microscopy have been used to study the surface nanorelief of GaN (0001) after treatment in Na₂S solution. It is shown that the treatment results in degradation of the nanorelief of GaN surface.