

УДК 538.971

ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^3B^5 ПРИ СУЛЬФИДНОЙ ПАССИВАЦИИ

© В.Н.Бессолов, А.Ф.Иванков, М.В.Лебедев

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

(Поступила в Редакцию 14 апреля 1995 г.)

В окончательной редакции 8 августа 1995 г.)

Изучалось изменение работы выхода электронов при обработке поверхности полупроводников A^3B^5 в водных растворах сульфида натрия. Показано, что в процессе сульфидной пассивации существенную роль играет как исходная электронная структура поверхности полупроводника перед сульфидированием, так и состояние сульфид-иона в растворе. Предложена и экспериментально проверена на примере GaAs, GaP и InP модель процесса взаимодействия сульфид-иона с валентными электронами полупроводника при сульфидировании его поверхности. В ходе этого взаимодействия происходит изменение электрохимического потенциала (уровня Ферми) полупроводника так, что изменяется работа выхода электронов с его поверхности. Величина изменения работы выхода зависит от температуры сульфидирования и линейно уменьшается с увеличением исходной работы выхода нессульфидированного полупроводника, причем наклон этой зависимости определяется атомной структурой сульфидированной поверхности полупроводника. У полупроводника, исходная работа выхода которого равна эффективной электроотрицательности сульфид-иона в растворе, работа выхода не меняется при сульфидировании. Эффективная электроотрицательность сульфид-иона в растворе зависит от ионности химической связи сульфидируемого полупроводника.

Реальная поверхность полупроводников A^3B^5 характеризуется высокой плотностью поверхностных состояний, приводящих к пиннингу поверхностного уровня Ферми в запретной зоне полупроводника, что в свою очередь отрицательно сказывается на работе микро- и оптоэлектронных приборов.

Управление электронными свойствами поверхности полупроводника A^3B^5 приобрело в последние годы особую актуальность в связи с дальнейшей миниатюризацией полупроводниковых приборов. Среди методов изменения электронных свойств поверхности метод халькогенидной пассивации [1,2] по праву занимает одно из ведущих мест. Этот метод, заключающийся в обработке поверхности полупроводника в сульфид- или селенидсодержащих растворах или газах, уже показал большие возможности для снижения скорости поверхностной рекомбинации во многих полупроводниках A^3B^5 [3,4], что привело к значительному улучшению характеристик широкого ряда полупроводниковых приборов [5-8]. Причины, приводящие к этому, кроются в образовании новой атомной структуры поверхности и в соответствующем

изменении ее электронных свойств при формировании сульфидного покрытия. Понимание электронных процессов, идущих при сульфидировании, необходимо для успешного управления свойствами поверхности, в частности спектром поверхностных состояний и скоростью поверхностной рекомбинации.

При формировании сульфидного покрытия происходят два типа электронных процессов: во-первых, выход электронов из полупроводника в сульфидный раствор [9,10] в процессе окисления и, во-вторых, взаимодействие электронных оболочек атомов и ионов серы со свободными орбиталями поверхности полупроводника, приводящее в конечном итоге к формированию химических связей между поверхностными атомами полупроводника и серой. Исследования этих процессов ограничиваются в основном изучением химического состава сульфидированной поверхности полупроводника [11,12] и поведения приповерхностного изгиба зон [13,14]. Однако этих данных недостаточно для характеристики всего многообразия электронных свойств поверхности.

Работа выхода электронов с поверхности полупроводника и ее изменение в процессе сульфидирования являются уникальными характеристиками, позволяющими одновременно судить как об изменении атомной структуры, так и об эволюции электронных свойств поверхности. Работа выхода электронов с поверхности GaAs(110), на которой в условиях сверхвысокого вакуума адсорбируются атомы серы, исследовалась в [15]. При сульфидировании поверхности полупроводника из растворов электролитов энергетическое распределение электронов в ионах серы будет качественно отличаться от распределения электронов в атомах, находящихся в условиях сверхвысокого вакуума. Это, в частности, приводит к зависимости электронных свойств сульфидированной поверхности от выбора растворителя [16,17]. Кроме того, исходная электронная структура реальной поверхности сульфидируемого полупроводника и энергетическое состояние сульфид-иона должны оказывать существенное влияние на атомную структуру и электронные свойства сульфидированной поверхности. Исследования изменения работы выхода электронов при сульфидировании позволяют выяснить роль исходной атомной и электронной структуры поверхности полупроводника и энергетического состояния иона серы в растворе в формировании электронной структуры сульфидированной поверхности.

В данной работе исследовалось изменение работы выхода при сульфидировании полупроводников A^3B^5 (GaAs, GaP, InP) из водных растворов сульфида натрия в зависимости от исходной электронной структуры поверхности полупроводника и энергетического состояния сульфид-иона в растворе.

1. Модель

Рассмотрим процесс формирования химической связи между поверхностным атомом полупроводника и адсорбирующимся сульфид-ионом в рамках концепции электроотрицательности [17] (рис. 1). Этот процесс является составной частью процесса формирования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводника A^3B^5 при сульфидировании из растворов [10].

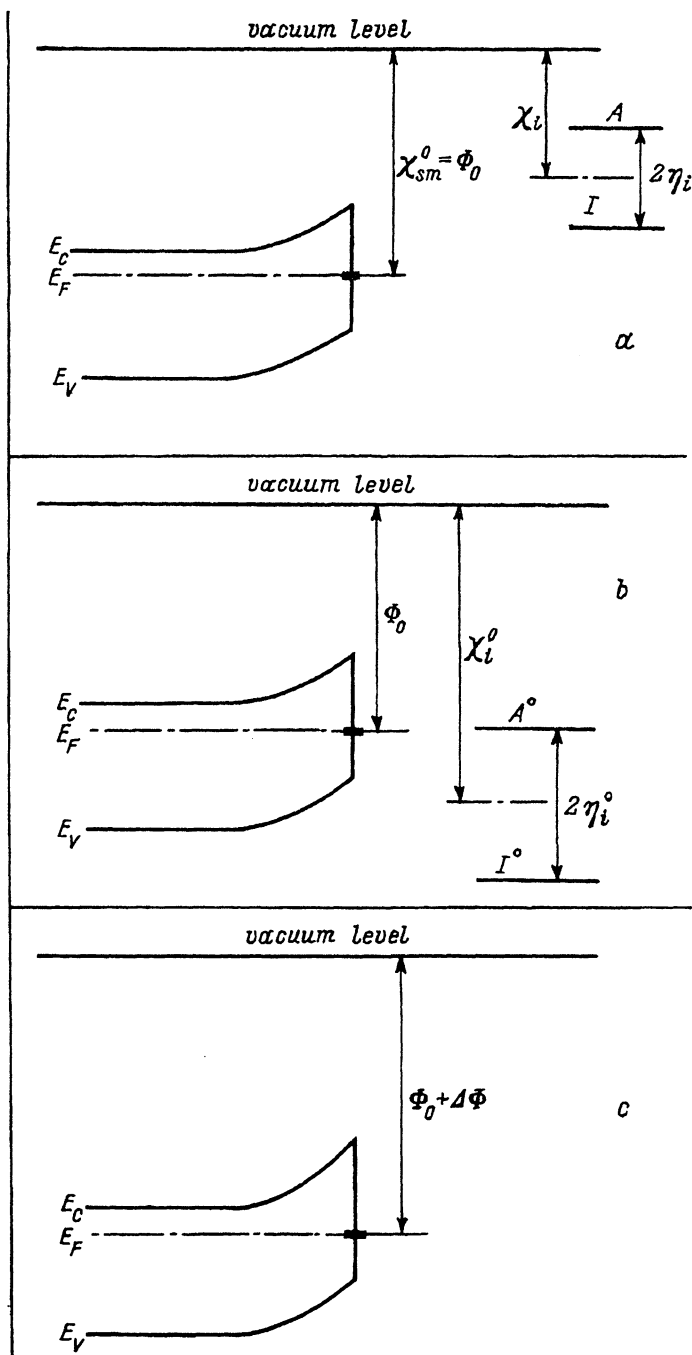


Рис. 1. Схематическое изображение энергетических диаграмм трех различных стадий процесса взаимодействия сульфид-иона раствора (с электроотрицательностью χ_i и жесткостью η_i) с валентными электронами поверхности полупроводника (с исходной работой выхода Φ_0).

a — исходное состояние, b — электростатическое взаимодействие. c — образование ковалентной связи.

Изменение электронной структуры поверхности полупроводника при сульфидировании будет происходить в процессе взаимодействия внешней электронной оболочки сульфид-иона и валентных электронов, локализованных у поверхности полупроводника.

В зависимости от щелочности раствора в нем могут присутствовать различные сульфид-ионы: HS^- , S^{2-} , молекулы H_2S . Однако для формирования химической связи атома S с поверхностным атомом полупроводника требуется диссоциация всех сложных ионов и отщепление иона S^{2-} . Поэтому дальнейшее рассмотрение будет ограничено анализом процесса взаимодействия поверхности полупроводника с ионом S^{2-} .

1) Перенос заряда при формировании химической связи. При приближении иона серы к поверхности на расстояние, при котором волновые функции его валентных электронов начнут перекрываться с орбиталями поверхностных атомов полупроводника, электроны начнут переходить в направлении от менее электроотрицательной электронной системы (т.е. иона или орбитали) к более электроотрицательной. Это перераспределение электронов будет сопровождаться одновременным изменением электроотрицательности как серы, так и атомов полупроводника до тех пор, пока они не станут равными [18]. После выравнивания электроотрицательностей атома серы и поверхностных орбиталей полупроводника произойдет образование ковалентной химической связи.

Электроотрицательность χ любой электронной системы (атома, иона, орбитали и т.д.) характеризует электрохимический потенциал μ электронов в этой системе [19]. Электроотрицательность нейтрального атома равна

$$\chi_a^0 = \frac{I + A}{2} = -\mu, \quad (1)$$

где I — энергия ионизации, а A — сродство к электрону. Изменение заряда атома на величину q приводит к линейному изменению электроотрицательности [18]

$$\chi_a = \chi_a^0 + b_a q, \quad (12)$$

где χ_a^0 — начальная (до изменения числа электронов) электроотрицательность атома, $b_a = 2\eta_a$ — удвоенная жесткость электронной системы атома ($b_a = I - A$). На величины I и A оказывает существенное влияние распределение электронов по оболочкам атома, т.е. его валентное состояние. Поэтому валентное состояние атома будет оказывать существенное влияние как на электроотрицательность, так и на жесткость электронной системы атома.

Электроотрицательность всех атомов полупроводника (в том числе и поверхностных) одинакова и ее можно сопоставить с электрохимическим потенциалом электронов на поверхности, т.е. с абсолютным положением уровня Ферми электронов на поверхности полупроводника относительно уровня вакуума. Электроотрицательность поверхностных атомов, следовательно, равна работе выхода электронов с поверхности полупроводника (рис. 1,а)

$$\chi_{sm}^0 = \Phi_0. \quad (3)$$

Для образования химической связи иона серы с поверхностным атомом необходимо, чтобы жесткости их электронных систем были близки [20]. Поэтому адсорбирующийся сульфид-ион должен находиться в таком валентном состоянии, чтобы жесткость его электронной системы не сильно отличалась от жесткости электронной системы поверхностного атома полупроводника. При приближении сульфид-иона к поверхности начнется электростатическое взаимодействие поверхностных орбиталей полупроводника и орбиталей сульфид-иона [21]. В результате изменятся валентное состояние сульфид-иона, а следовательно, и его электроотрицательность (до эффективной величины χ_i^0) и жесткость (до эффективной величины η_i^0) (рис. 1, *b*). Кроме того, на эффективные электроотрицательность и жесткость будут оказывать влияние физико-химические свойства используемого растворителя и его температура. Величина эффективной жесткости сульфид-иона перед адсорбцией η_i^0 будет определять положение, которое займет адсорбированный сульфид-ион на поверхности полупроводника [22].

Как только поверхностные орбитали полупроводника пересекутся с орбиталями сульфид-иона, начнется электронный обмен между полупроводником и ионом, а разность электроотрицательностей между ними начнет уменьшаться. При установлении термодинамического равновесия, т.е. когда произойдет полное выравнивание электроотрицательностей, электроотрицательность полупроводника (а следовательно, и работа выхода электронов с его поверхности) будет уже отличаться от исходной Φ_0 на величину $\Delta\Phi$ (рис. 1, *c*). На этом окончится процесс образования ковалентной связи между поверхностным атомом полупроводника и ионом серы.

Отметим, что избыточный отрицательный заряд, связанный с адсорбированным на поверхности сульфид-ионом, будет выходить из полупроводника в раствор, связываясь с находящимися там протонами [10]. При этом электроны, переносящие этот заряд, будут выходить уже не с состояний, связанных с атомами серы, а с наивысших заполненных поверхностных состояний полупроводника. Это и должно привести к движению поверхностного уровня Ферми относительно краев зон полупроводника, с которым связаны увеличение приповерхностного барьера в полупроводнике *n*-типа и уменьшение его в полупроводнике *p*-типа [9,14].

Изменение работы выхода полупроводника $\Delta\Phi$, т.е. сдвиг уровня Ферми относительно уровня вакуума после образования ковалентной связи иона серы с поверхностью полупроводника, будет [17]

$$\Delta\Phi = \frac{\eta_{sm}}{\eta_{sm} + \eta_i^0} (\chi_i^0 - \Phi_0), \quad (4)$$

где η_{sn} — жесткость электронной системы поверхностного атома полупроводника, с которым образуется химическая связь, η_i^0 — эффективная жесткость сульфид-ион перед адсорбцией, χ_i^0 — эффективная электроотрицательность сульфид-иона перед адсорбцией.

Видно, что сдвиг поверхностного уровня Ферми полупроводника относительно уровня вакуума (изменение работы выхода) при сульфидирования должен линейно зависеть от исходной работы выхода элек-

тронов с поверхности несурьфидированного полупроводника и эффективной электроотрицательности сульфид-иона перед адсорбцией. Исходная работа выхода полупроводника определяется исходной атомной и электронной структурой его поверхности, а эффективная электроотрицательность сульфид-иона — его энергетическим состоянием перед адсорбцией, определяемым в свою очередь как свойствами раствора, так и атомной структурой поверхности полупроводника. Наклон же зависимости $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ будет определяться, с одной стороны, эффективной жесткостью сульфид-иона перед адсорбцией, а с другой — жесткостью поверхностного атома полупроводника, к которому присоединяется сульфид-ион. Поскольку эффективная жесткость сульфид-иона η_i^0 определяет место поверхности, на которое адсорбируется сульфид-ион [22], то наклон $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ должен зависеть от атомной структуры сульфидированной поверхности полупроводника.

Кроме того, должен существовать полупроводник с характеристической работой выхода электронов Φ_0^c , равной эффективной электроотрицательности сульфид-иона перед адсорбцией χ_i^0 . Работа выхода электронов с поверхности такого полупроводника не меняется при сульфидировании.

2) Электростатическое взаимодействие сульфид-иона с атомами полупроводника. Поскольку химические связи в полупроводниках A^3B^5 носят частично ионный характер, то атомы полупроводника являются ионами. Это приводит к электростатическому взаимодействию между ними и сульфид-ионами при формировании химической связи в процессе сульфидирования поверхности полупроводника. Это электростатическое взаимодействие должно вносить вклад в изменение работы выхода электронов с поверхности полупроводника при сульфидировании.

При приближении сульфид-иона к поверхности на достаточно близкое расстояние между ним и атомами полупроводника начнется электростатическое взаимодействие (рис. 1, б). Это повлечет за собой изменение электроотрицательности сульфид-иона, хотя перенос электронов и процесс образования ковалентной связи еще не начались. Только после этого электростатического изменения электроотрицательности сульфид-иона начнется формирование ковалентной связи между сульфид-ионом и поверхностным атомом полупроводника. Значит, эффективная электроотрицательность χ_i^0 сульфид-ионов в растворе, определяющая характеристическую исходную работу выхода электронов с поверхности полупроводника Φ_0^c , будет складываться из двух составляющих: потенциала электронов изолированного сульфид-иона в растворе и энергии электростатического взаимодействия сульфид-иона и заряженных ионов, составляющих кристаллическую решетку полупроводника [23].

Потенциал электронов изолированного сульфид-иона будет определяться только свойствами раствора (температурой, концентрацией, величиной pH , диэлектрической проницаемостью) и не будет зависеть от сульфидируемого полупроводника. Энергия же электростатического взаимодействия будет определяться как раствором (через заряд сульфид-иона и диэлектрическую проницаемость растворителя), так и свойствами сульфидируемого полупроводника (ионным за-

рядом его атомов и положением на поверхности, куда присоединяется сульфид-ион).

Ионный заряд атомов полупроводника связан с ионным характером (ионностью) химических связей полупроводника [24], поэтому характеристическая работа выхода электронов Φ_0^i должна быть связана с ионностью сульфидируемого полупроводника.

Итак, основные следствия данной модели таковы: 1) изменение работы выхода при сульфидировании должно линейно зависеть от исходной работы выхода нессульфидированного полупроводника, причем наклон этой зависимости должен определяться атомной структурой сульфидного покрытия; 2) если исходная работа выхода равна эффективной электроотрицательности сульфид-иона в растворе, то работа выхода такого полупроводника не изменяется при сульфидировании; 3) эффективная электроотрицательность сульфид-иона в растворе перед адсорбцией должна быть связана с ионностью химических связей сульфидируемого полупроводника.

2. Эксперимент

Для проверки модели изучалось изменение работы выхода электронов с поверхности полупроводника при сульфидировании в зависимости от исходной работы выхода Φ_0 (Φ_0 была различной для образцов с различным типом проводимости и уровнем легирования) и от степени ионности химической связи полупроводника (выбирались разные полупроводники A^3B^5), а также от энергетического состояния сульфид-ионов в растворе (сульфидирование проводилось при различных температурах).

Объектами исследований служили стандартные химически полированные пластины GaAs, GaP и InP, ориентированные в плоскости (100). Изменение исходной работы выхода осуществлялось путем использования пластин различного типа проводимости и уровня легирования ($n, p \cong 10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Для различных же образцов одного типа проводимости и уровня легирования Φ_0 совпадала с точностью $\pm 0.01 \text{ eV}$.

Химическая обработка поверхности проводилась при освещении лампой накаливания мощностью 200 W путем погружения исследуемого полупроводника в 0.1 M водный раствор $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на время $t = 1 \text{ min}$. Обработка проводилась при различных температурах в интервале 0–100 °C.

Измерения работы выхода электронов с поверхности полупроводника проводились методом Кельвина, выполненного на основе динамического конденсатора. Измерения проводились с помощью металлического пробника, диаметр которого составлял 2 mm. Работа выхода пробника в процессе измерения менялась не более чем на $\pm 10 \text{ meV}$. Размеры образцов были не менее $5 \times 10 \text{ mm}$. Измерения проводились до и после сульфидной обработки.

3. Результаты

В ходе сульфидирования полупроводника происходит сдвиг поверхностного уровня Ферми относительно уровня вакуума так, что изменяется работа выхода электронов с его поверхности.

Изменение работы выхода полупроводника при сульфидировании линейно уменьшается с увеличением исходной работы выхода несulfидированного полупроводника Φ_0 (рис. 2). При этом существует некоторая характеристическая работа выхода Φ_0^c , т.е. исходная работа выхода такого полупроводника, у которого уровень Ферми не сдвигается относительно уровня вакуума при сульфидировании. Если исходная работа выхода несulfидированного полупроводника Φ_0 выше, чем Φ_0^c , то поверхностный уровень Ферми сдвигается при сульфидировании так, что работа выхода полупроводника уменьшается, а если $\Phi_0 < \Phi_0^c$, то работа выхода при сульфидировании увеличивается. Характеристическая работа выхода Φ_0^c при обработке в одном и том же растворе зависит от сульфидируемого полупроводника: для GaAs $\Phi_0^c = 4.66 \pm 0.08$ eV (рис. 2, a), для InP $\Phi_0^c = 4.82 \pm 0.08$ eV (рис. 2, b), а для GaP $\Phi_0^c = 4.74 \pm 0.08$ eV (рис. 2, c). Наклон прямой $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ для GaAs (0.91 ± 0.25) заметно выше, чем наклон для InP (0.4 ± 0.25) и для GaP (0.32 ± 0.25).

Следует отметить, что увеличение времени выдержки полупроводника в сульфидном растворе не приводило к большему изменению работы выхода при сульфидировании.

Температура сульфидирования оказывает существенное влияние на $\Delta\Phi$. Изменение работы выхода электронов $\Delta\Phi$ с поверхности GaAs

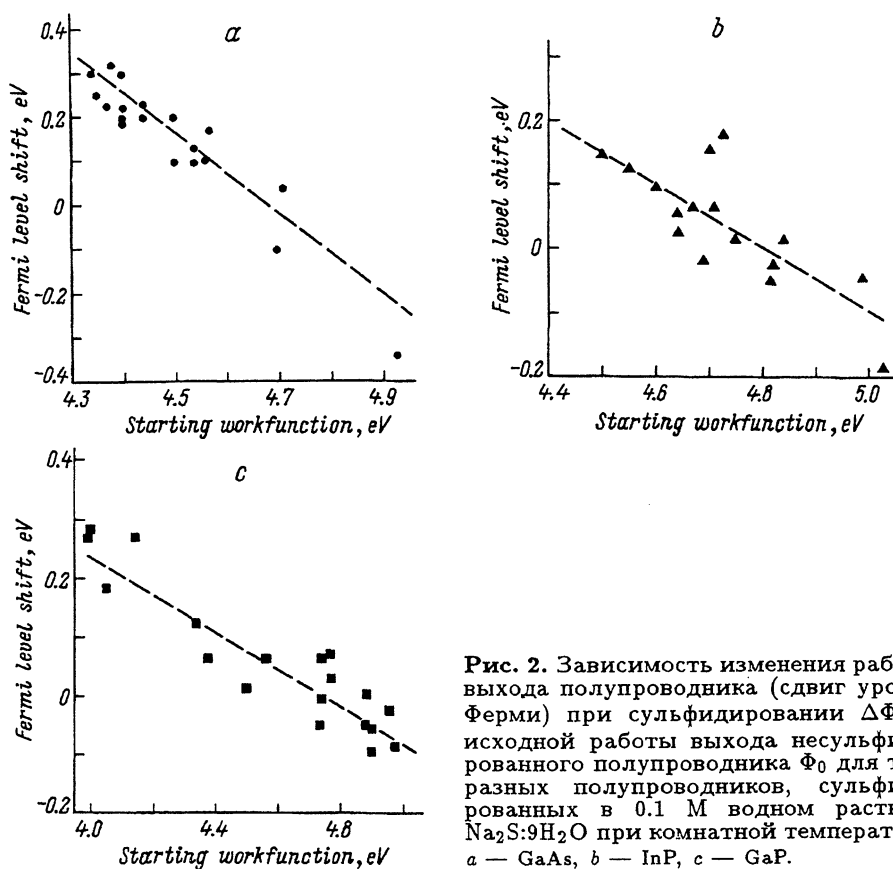


Рис. 2. Зависимость изменения работы выхода полупроводника (сдвиг уровня Ферми) при сульфидировании $\Delta\Phi$ от исходной работы выхода несulfидированного полупроводника Φ_0 для трех разных полупроводников, сульфидированных в 0.1 М водном растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. a — GaAs, b — InP, c — GaP.

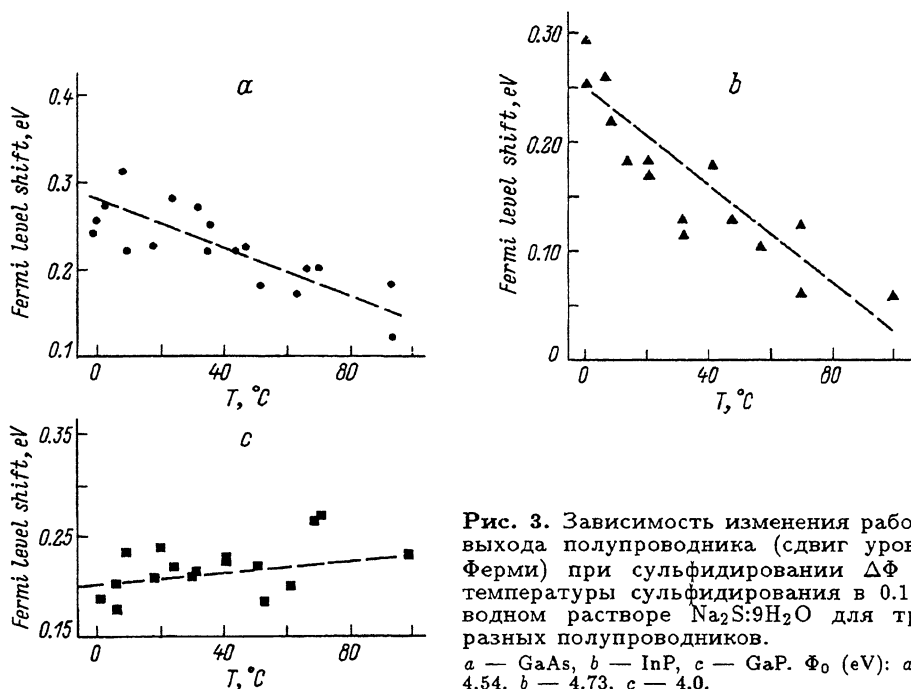


Рис. 3. Зависимость изменения работы выхода полупроводника (сдвиг уровня Ферми) при сульфидировании $\Delta\Phi$ от температуры сульфидирования в 0.1 М водном растворе $\text{Na}_2\text{S}:\text{9H}_2\text{O}$ для трех разных полупроводников. a — GaAs, b — InP, c — GaP. Φ_0 (eV): a — 4.54, b — 4.73, c — 4.0.

и InP линейно уменьшается с увеличением температуры сульфидирования, причем наклон $d(\Delta\Phi)/dT$ зависимости для InP ($(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$ eV/K) выше, чем для GaAs ($(1.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$ eV/K) (рис. 3, a, b). Изменение работы выхода электронов $\Delta\Phi$ с поверхности GaP практически не зависит от температуры сульфидирования (рис. 3, c).

4. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с основными выводами предложенной модели.

Действительно, изменение работы выхода полупроводника при сульфидировании линейно зависит от исходной работы выхода электронов с поверхности нессульфидированного полупроводника (рис. 2). При этом существует характеристическая исходная работа выхода Φ_0^c , определяемая эффективной энергией сульфид-иона в растворе: работа выхода полупроводника с $\Phi_0 = \Phi_0^c$ не меняется при сульфидировании. Эта характеристическая исходная работа выхода Φ_0^c уменьшается с уменьшением степени ионности химических связей полупроводника, определяемой по шкале Филлипса [24] (рис. 4).

Следует отметить тот факт, что наклон зависимости $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ коррелирует с наблюдаемой атомной структурой сульфидированной поверхности. Действительно, сульфидированные поверхности как InP, так и GaP имеют структуру (1×1), в которой атомы S связаны только с атомами III группы [25,26]. Для этих же поверхностей наклон $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ относительно небольшой (0.4 для InP и 0.32 для GaP). Сульфидированная же поверхность GaAs покрыта аморфным слоем серы, которая связана как с атомами Ga, так и с атомами As; после отжига в вакууме

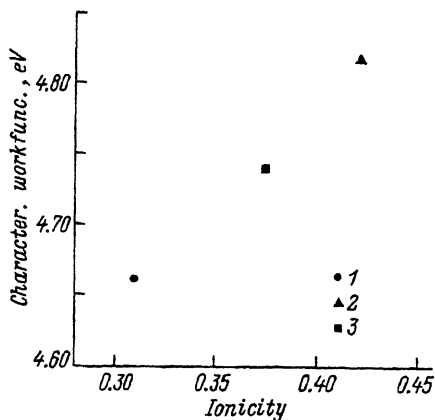


Рис. 4. Зависимость характеристической исходной работы выхода полупроводника Φ_0^c , сульфидированного в 0.1 М водном растворе $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, от ионности химической связи сульфидируемого полупроводника, определяемой по шкале Филлипса. 1 — GaAs, 2 — InP, 3 — GaP.

этот слой модифицируется в димерный со структурой (2×1) [12,27,28]. Наклон $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ для GaAs равен уже 0.91, т.е. заметно превышает наклон для InP и GaP.

Такая корреляция может быть обусловлена тем, что эффективная жесткость сульфид-иона вследствие кулоновского взаимодействия с атомами, имеющими различный ионный заряд, будет различной у ионов, адсорбирующихся на поверхность разных полупроводников. Это в свою очередь должно привести к изменению положения адсорбированного атома на поверхности полупроводника [22], т.е. к различию в атомной структуре сульфидированной поверхности разных полупроводников. С другой стороны, сульфид-ион, занимающий различные положения на поверхности, будет по-разному взаимодействовать с поверхностными атомами полупроводника, что должно привести к установлению различной эффективной жесткости η_i^0 его электронной системы. Это, согласно (4), и может привести к существенно различным наклонам $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ для полупроводников с различной атомной структурой сульфидного покрытия, если предположить, что η_i^0 для структуры (1×1) выше, чем для менее плотных структур. Изменение жесткости поверхностных атомов полупроводника будет играть существенно меньшую роль. Это, в частности, видно из такого факта: у разных полупроводников, имеющих одинаковую структуру сульфидного покрытия (InP и GaP), наклоны $d(\Delta\Phi)/d\Phi_0$ близки, несмотря на принципиальное различие химического состава сульфидированной поверхности.

Независимость изменения работы выхода $\Delta\Phi$ от времени выдержки полупроводника в растворе свидетельствует о том, что температурная зависимость $\Delta\Phi$ не связана с возрастанием скорости химической реакции сульфидирования при увеличении температуры.

Температурная зависимость изменения работы выхода полупроводников при сульфидировании (рис. 3) также не противоречит предлагаемой модели. Характеристическая работа выхода Φ_0^c складывается из потенциала электронов сульфид-иона в растворе, который уменьшается с увеличением температуры, и из энергии электростатического взаимодействия сульфид-иона с поверхностными атомами полупроводника, которая увеличивается с ростом температуры за счет уменьше-

ния диэлектрической проницаемости. Конкуренция между этими двумя составляющими будет определять конкретный вид зависимости $\Delta\Phi$ от температуры для данного полупроводника. Так, например, в фосфидах, имеющих одинаковую атомную структуру сульфидированной поверхности [25,26], в более ионном полупроводнике (InP) энергия электростатического взаимодействия преобладает, поэтому температурная зависимость в нем более резкая (рис. 3,с). В менее ионном полупроводнике (GaP) эти составляющие соизмеримы, и изменение работы выхода при сульфидировании практически не зависит от температуры (рис. 3,б). Тот факт, что в GaAs, который еще менее ионный, чем GaP, температурная зависимость, однако, более резкая, может быть связан с различием в атомной структуре сульфидного покрытия, которое и приводит к увеличению энергии электростатического взаимодействия.

Отметим, что исходная электронная структура нессульфидированного полупроводника и энергетическое состояние сульфид-иона в растворе могут оказывать влияние как на спектр поверхностных состояний, так и на атомную структуру сульфидированной поверхности полупроводника. Действительно, изменение работы выхода при сульфидировании складывается как из изменения приповерхностного изгиба зон полупроводника, определяемого спектром поверхностных состояний, так и из изменения энергии ионизации полупроводника при сульфидировании, определяемого изменением атомной структуры поверхности.

Таким образом, изменение электрохимического потенциала полупроводников A^3B^5 при обработке в водных растворах сульфида натрия полностью отображается предложенной моделью процесса взаимодействия сульфид-ионов раствора с валентными электронами поверхностных атомов полупроводника. Во-первых, изменение работы выхода полупроводника при сульфидировании линейно зависит от температуры раствора при сульфидировании и от исходной работы выхода нессульфидированного полупроводника, причем наклон этой зависимости определяется атомной структурой сульфидированной поверхности. Во-вторых, работа выхода электронов с поверхности полупроводника не изменяется при сульфидировании, если исходная работа выхода полупроводника равна эффективной электроотрицательности сульфид-иона в растворе перед адсорбцией. В-третьих, эффективная электроотрицательность сульфид-иона в растворе зависит от ионности химической связи сульфидируемого полупроводника, определяемой по шкале Филлипса.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Б.В.Царенкова за стимулирующие беседы.

Эта работа была частично поддержана Международным научным фондом (грант № R1V300) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-03-09330).

Список литературы

- [1] Sandroff C.J., Nottenburg R.N., Bischoff J.-C., Bhat R. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1, 33 (1987).
- [2] Sandroff C.J., Hegde M.S., Farrow L.A., Bhat R., Harbinson J.P., Chang C.C. *J. Appl. Phys.* **67**, 1, 586 (1990).
- [3] Oigawa H., Fan J.-F., Nannichi Y., Sugahara H., Oshima M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3A, L322 (1991).
- [4] Iyer R., Chang R.R., Dubey A., Lile D.L. *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 4, 1174 (1988).
- [5] Nottenburg R.N., Sandroff C.J., Humphrey D.A., Hollenbeck D.A., Bhat R. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 3, 218 (1988).
- [6] Carpenter M.S., Melloch M.R., Lundstrom M.S., Tobin S.P. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 25, 2157 (1988).
- [7] Fan J.-F., Oigawa H., Nannichi Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 7, L1331 (1988).
- [8] Howard A.J., Ashby C.I.H., Lott J.A., Scheneider R.P., Corless R.F. *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 4, 1063 (1994).
- [9] Бессолов В.Н., Лебедев М.В., Львова Т.В., Новиков Е.Б. *ФТТ* **34**, 6, 1713 (1992).
- [10] Bessolov V.N., Lebedev M.V., Novikov E.B., Tsarenkon B.V. *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 1, 10 (1993).
- [11] Carpenter M.S., Melloch M.R., Cowans B.A., Dardas Z., Delgas W.N. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 4, 845 (1989).
- [12] Sandroff C.J., Hegde M.S., Chang C.C. *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 4, 841 (1989).
- [13] Besser R.S., Helms C.R. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 20, 1707 (1988).
- [14] Berkovits V.L., Bessolov V.N., L'vova T.V., Novikov E.B., Safarov V.I., Khassieva R.V., Tsarenkov B.V. *J. Appl. Phys.* **70**, 7, 3707 (1991).
- [15] Koenders L., Blomacher M., Monch W. *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 4, 1416 (1988).
- [16] Бессолов В.Н., Иванков А.Ф., Коненкова Е.В., Лебедев М.В. *Письма в ЖТФ* **21**, 1, 46 (1995).
- [17] Бессолов В.Н., Ершов С.Г., Иванков А.Ф., Лебедев М.В. *ФТТ* **36**, 12, 3601 (1994).
- [18] *Electronegativity* / Ed. K.D.Sen, C.K.Jorgensen, Springer-Verlag. Berlin (1987). P. 220.
- [19] Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. *J. Chem. Phys.* **68**, 8, 3801 (1978).
- [20] Parr R.G., Pearson R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 26, 7512 (1983).
- [21] Klopman G. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2, 223 (1968).
- [22] Piquini P., Fazzio A., Dal Pino A., Jr. *Surf. Sci.* **313**, 41 (1994).
- [23] Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P. *J. Chem. Phys.* **86**, 9, 5063 (1987).
- [24] Phillips J.C. *Rev. Mod. Phys.* **42**, 3, 317 (1970).
- [25] Lu Z.H., Graham M.J., Feng X.H., Yang B.X. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 22, 2773 (1992).
- [26] Lu Z.H., Graham M.J. *J. Appl. Phys.* **75**, 11, 7567 (1994).
- [27] Berkovits V.L., Padet D. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 15, 1835 (1992).
- [28] Wang X.-S., Weinberg W.H. *J. Appl. Phys.* **75**, 5, 2715 (1994).