

УДК 621.315.592

# Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников $A^{III}B^V$

## Обзор

© В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев

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

(Получен 9 июня 1998 г. Принят к печати 10 июня 1998 г.)

Проведен анализ работ, посвященных халькогенидной пассивации (атомами серы и селена) поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$ . Рассмотрены особенности формирования химических связей, атомная структура и электронные свойства поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$ , покрытых атомами халькогенидов. Обсуждаются успехи последних лет в применении халькогенидной пассивации в полупроводниковой технологии, а также тенденции и перспективы развития этого направления.

### 1. Введение

Полупроводники  $A^{III}B^V$  в настоящее время широко используются для создания быстродействующих электронных и мощных СВЧ приборов, а также оптоэлектронных устройств инфракрасного и видимого оптических диапазонов. В последние годы в полупроводниковой электронике ярко выражены тенденции к непрерывному уменьшению размеров активных областей приборов. Вследствие этого поверхности и границы раздела оказывают все более заметное влияние на их характеристики.

В идеальном случае поверхность или граница раздела представляет собой резкий барьер, позволяющий четко разграничить внутренние области прибора или установить его внешние границы. Поверхность большинства полупроводников  $A^{III}B^V$  характеризуется высокой плотностью поверхностных состояний в запрещенной зоне, что приводит к жесткому закреплению уровня Ферми, положение которого на поверхности практически не зависит от природы адсорбированных атомов. Это обстоятельство отрицательно сказывается на работе многих микро- и оптоэлектронных приборов, мешая в полной мере раскрыть высокие потенциальные возможности этих полупроводников.

Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов в технологии активно развивается направление, называемое "пассивацией", в рамках которого разрабатываются различные способы обработки поверхности, связанные с нанесением на нее различных покрытий. Технология пассивации поверхности полупроводника должна решить три задачи [1]: во-первых, предотвратить реакцию полупроводника с атмосферой в течение всего времени жизни полупроводникового прибора (химическая пассивация); во-вторых, устранить интерфейсные состояния из запрещенной зоны, а также воспрепятствовать их образованию (электрическая пассивация); наконец, в-третьих, обеспечить достаточный барьер, чтобы электроны полупроводника не терялись в пассивирующем слое. Термин "пассивация" означает, что поверхность полупроводника становится менее химически активной и при этом на ней становится меньше

активных центров рекомбинации и (или) сами эти центры становятся менее активными.

Работы по пассивации поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  ведутся главным образом по двум направлениям. Первое — нанесение относительно толстых (толщиной от десятков нанометров до нескольких микрометров) диэлектрических слоев; при этом формируется гетеропереход полупроводник–диэлектрик, свойства которого будут во многом зависеть от плотности состояний на границе раздела, которая в свою очередь будет зависеть от способа создания этого гетероперехода и подготовки поверхности полупроводника; в это направление входит пассивация слоем естественного окисла, получаемого такими методами, как термическое или плазменное окисление, анодирование, а в последнее время и эпитаксия, и также пассивация слоем инородного диэлектрика. Второе — модификация атомной структуры поверхности чужеродными атомами, в результате которой происходит перестройка электронной структуры поверхности полупроводника, что часто используется и для подготовки поверхности к последующему нанесению диэлектрика; в это направление входит пассивация атомами элементов V–VII групп таблицы Менделеева. В данном обзоре мы не будем касаться вопросов технологии пассивации толстыми диэлектрическими слоями и модификации атомами элементов V и VII групп. Необходимые сведения читатель может найти в литературе [2–7].

Халькогенидная пассивация (модификация атомами серы или селена) позволяет осуществлять как химическую, так и электронную пассивацию поверхности и поэтому является многообещающим методом в технологии полупроводников  $A^{III}B^V$ . Использование халькогенидной пассивации, с одной стороны, позволяет существенно уменьшить плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне, снизить скорость поверхностной рекомбинации и за счет этого улучшить многие характеристики различных приборов, а с другой стороны, позволяет существенно замедлить процессы окисления полупроводниковой поверхности в атмосфере. Развитие этого метода берет свое начало с середины 80-х годов и к настоящему времени число работ, посвященных халькогенидной пассивации и взаимодействию атомов серы

и селена с поверхностью полупроводников  $A^{III}B^V$  перешагнуло за пять сотен. Очевидные успехи по улучшению характеристик полупроводниковых приборов и огромный интерес, проявляемый к этой проблеме со стороны исследователей из многих стран, послужили основанием предложить читателю данный обзор, в котором рассматриваются физико-химические аспекты халькогенидной пассивации полупроводников  $A^{III}B^V$  и приборов на их основе.

## 2. Особенности технологии халькогенидной пассивации

### 2.1. Пассивация из растворов

Широкое развитие халькогенидной пассивации началось с работы Сандроффа с соавт. [8], в которой была предложена методика улучшения характеристик биполярных транзисторов AlGaAs/GaAs. В их варианте метода на полупроводниковую структуру наносился водный раствор сульфида натрия ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) с концентрацией  $0.5 \div 1.0$  М, после чего структура раскручивалась в центрифуге со скоростью 5000 об/мин в течение 60 с (метод spin-on).

В работе [9] впервые были применены водные растворы другого неорганического сульфида, наиболее часто используемого и в настоящее время, — сульфида аммония,  $(NH_4)_2S$ . Практически одновременно с этим авторы [10] использовали водные растворы сульфида аммония, в которых было добавлено 6% избыточной серы. После пассивации структуры промывались деионизованной водой и высушивались в потоке сухого азота. Такая обработка, в отличие от пассивации в растворах сульфида натрия, уже не оставляла никакой видимой пленки на поверхности полупроводника.

В работе [11] для пассивации поверхности GaAs были использованы растворы  $P_2S_5/NH_4OH$ . Обработка в таких растворах позволила достичь большей стабильности люминесцентных свойств после 10-дневной выдержки сульфидированного полупроводника на воздухе, чем обработка в растворе сульфида натрия. Позднее использовались растворы  $P_2S_5/(NH_4)_2S$  [12,13]. Такой раствор позволил получить пассивированный GaAs, интенсивность фотолюминесценции которого существенно превышала интенсивность фотолюминесценции контрольного GaAs, пассивированного в чистом  $(NH_4)_2S$ , и характеризовалась также большей стабильностью. Характеристики барьеров Шоттки Al- и Au-GaAs, изготовленных с использованием полупроводника, сульфидированного в растворе  $P_2S_5/(NH_4)_2S$ , также были заметно лучше.

В дальнейшем пассивация поверхности GaAs проводилась в водных растворах  $K_2Se$ , а также в растворах  $Na_2S + RuCl_3$  [14],  $Na_2Se/NH_4OH$  [15],  $SeS_2$  [16],  $S_2Cl_2$  [17],  $Se/NH_4OH$  [18]. Для повышения эффективности пассивации было предложено проводить сульфидную обработку в водных растворах при освещении полупроводника белым светом при нагревании раствора [19].

Кроме того, наряду с неорганическими сульфидами и селенидами для пассивации поверхности GaAs использовались и сложные сульфидсодержащие органические соединения: тиолы, растворенные в неводных растворителях, [20,21] и  $[CH_3(CH_2)_{17}]_2NCSSNa$  [22]. Такая обработка позволила получить поверхность GaAs не хуже, чем в результате пассивации в растворах сульфида натрия; при этом она характеризовалась хорошей устойчивостью к нагреву и выдержке в атмосфере.

Дальнейшее развитие технология сульфидной пассивации из растворов получила после использования электрохимического осаждения сульфидов на поверхность полупроводника. Впервые это было использовано при сульфидировании InSb с целью повышения качества МДП структур [23]. Для такой пассивации использовались как водные растворы сульфида аммония, так и растворы сульфида натрия в этиленгликоле [24,25]. Электрохимическая сульфидная пассивация позволила получить относительно толстое сульфидное покрытие на поверхности GaAs, свойства которого не деградируют под действием мощного лазерного излучения [26], и нашла свое практическое применение для улучшения характеристик лазерных диодов на основе AlGaInP [25].

Еще одним перспективным направлением сульфидной пассивации является сульфидирование в спиртовых растворах. Использовались растворы сульфида натрия и сульфида аммония в этаноле, изопропанол, бутаноле, трет-бутаноле. В работах [27,28] было показано, что уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя приводит к существенному повышению интенсивности фотолюминесценции сульфидированного GaAs, которая не снижалась даже после получасового облучения полупроводника светом мощного лазера. Кроме того, пассивация в спиртовых растворах сульфида натрия позволила существенно повысить порог катастрофической оптической деградации лазеров InGaAs/AlGaAs [29,30].

### 2.2. Пассивация из газовой фазы

Взаимодействие поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  с атомами халькогенидов, адсорбирующимися из газовой фазы, активно изучается с конца 70-х годов. На первом этапе работ в качестве объектов исследований использовались свежеприготовленные полупроводниковые поверхности, находящиеся в сверхвысоком вакууме. В [31] изучалась адсорбция различных молекул, в том числе и  $H_2S$ , на свежесколотой поверхности GaAs (110). В работе [32] исследовалась адсорбция  $H_2S$  на поверхности сильно легированного  $n$ -GaAs (100), выращенного непосредственно перед экспериментом методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Автор работы [33] применил специальную подготовку поверхности GaAs, покрытой слоем естественного окисла, для нанесения серы и селена из газовой фазы. Для этого он погружал GaAs в свежеприготовленный раствор  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$  (4:1:1) для удаления механических нарушений поверхности, после чего сразу

же помещал полупроводник в сверхвысоковакуумную камеру. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности показала, что после такой обработки на поверхности остается тонкий ( $8 \div 10 \text{ \AA}$ ) слой окисла, который в [33] удалялся путем нагрева полупроводника до  $550^\circ\text{C}$  в условиях вакуума. Очищенная таким образом поверхность полупроводника помещалась в вакууме при комнатной температуре около открытой кварцевой ампулы, которая была заполнена высокочистой серой или селеном. Сера и селен испарялись при нагреве ампулы. Сырое с соавт. [34] с целью создания изолирующего покрытия на поверхности GaAs проводили гетеро-валентное замещение поверхностного мышьяка атомами селена. Эксперименты проводились в предварительно откачанных ампулах. Температура подложки поддерживалась выше температуры селена, которая определяла парциальное давление его паров.

В работе [35] проводилось сульфидирование как GaAs (100), так и InP (100). Химические полированные полупроводниковые пластины отжигались в атмосфере водорода при температуре  $550^\circ\text{C}$  (GaAs) или  $300^\circ\text{C}$  (InP). Сульфидирование проводилось без контакта с воздухом. В качестве сульфидирующего газа использовалась смесь  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , получаемая при разложении сульфида меди в водороде; при этом химический потенциал серы в газе контролировался при помощи варьирования температуры разложения. В работе [36] применено термическое сульфидирование, которое проводилось в атмосфере сероводорода путем повторения температурного цикла, состоящего из выдержки GaAs при низкой температуре ( $90 \div 95 \text{ K}$ ) и нагрева до  $600 \text{ K}$ .

Авторы [37] предложили использовать для пассивации поверхности InP плазменную методику. В потоке сероводорода производился коронный разряд. В результате на поверхности полупроводника получались относительно толстые ( $140 \div 350 \text{ \AA}$ ) сульфидные слои. Позднее аналогичная методика использовалась и для пассивации GaAs [38]. В работе [39] смесь, состоящая из атомарного водорода и молекул сероводорода, разлагалась при помощи СВЧ разряда, в результате чего получалась атомарная сера, которая адсорбировалась на поверхности GaAs при  $60 \div 70^\circ\text{C}$ . В результате такой обработки сера связывалась исключительно с атомами галлия.

В ряде работ [40,41] адсорбция серы на поверхность GaAs осуществлялась с помощью твердотельного электрохимического источника Ag/AgI/Ag<sub>2</sub>S/Pt, из которого выходил поток молекулярной серы S<sub>2</sub>. Авторы [42] использовали для пассивации GaAs полифенилен-сульфид, который осаждался на подложку с помощью вакуумного распыления.

В работе [43] в качестве подготовки поверхности GaAs для газовой пассивации использовалось облучение полупроводника эксимерным ArF-лазером в условиях сверхвысокого вакуума. Сразу после этого проводилась сульфидная обработка полупроводника также при облучении этим лазером в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . Как подготовка поверхности, так и ее обработка проводились при

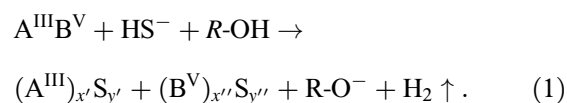
комнатной температуре. Авторы [44] тоже использовали фотостимулированный процесс, при этом в качестве источника серы они использовали капсулу с аллотропной модификацией серы S<sub>8</sub>, в качестве источника света — ультрафиолетовую ртутную лампу.

### 3. Формирование химических связей на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ при халькогенидной пассивации

#### 3.1. Механизм формирования пассивирующего покрытия

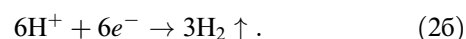
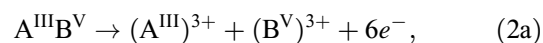
Рассмотрим формирование пассивирующего покрытия на примере сульфидной пассивации. В процессе пассивации полупроводник приводится в контакт с сульфидсодержащим раствором или газом и выдерживается некоторое время. Процесс формирования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  можно условно разделить на два этапа. На первом этапе происходит удаление с поверхности окисного слоя (рис. 1), представляющего собой смесь различных фаз окислов компонентов полупроводника, толщиной несколько десятков ангстрем. При сульфидировании в растворах (в частности, в водных и спиртовых растворах неорганических сульфидов и в растворах, содержащих монохлорид серы) окисный слой травится непосредственно пассивирующим раствором. При сульфидировании из газовой фазы для нанесения пассивирующего покрытия необходимо принять дополнительные меры подготовки поверхности — например, с помощью высокотемпературного отжига ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) в сверхвысоком вакууме [33] или воздействия ультрафиолетовым излучением [43].

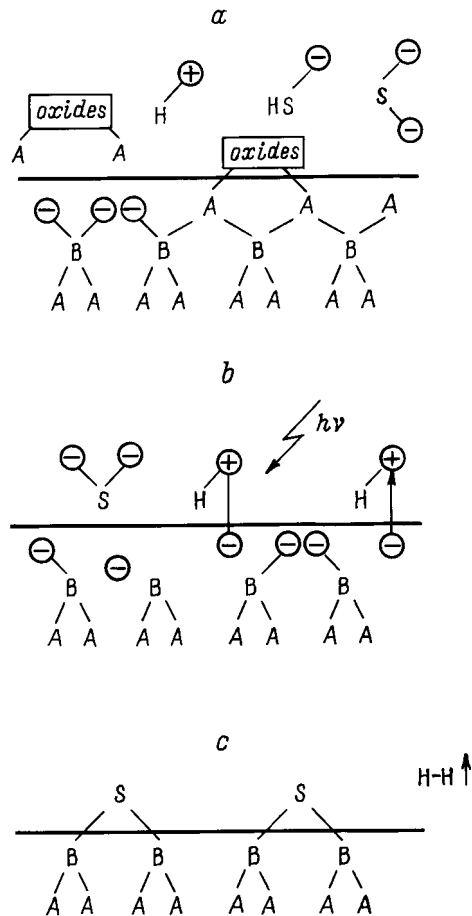
В общем виде химическую реакцию образования сульфидного покрытия из растворов неорганических сульфидов можно записать следующим образом [45,46]:



Здесь  $R$  обозначает либо атом водорода (для водных растворов), либо алкильную группу (для спиртовых растворов). Стехиометрические коэффициенты  $x'$  ( $x''$ ) и  $y'$  ( $y''$ ) могут, в общем случае, принимать значения от 1 до 5 (например, GaS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) и, как правило, после сульфидирования на поверхности присутствует смесь различных сульфидов (а также и оксосульфидов [24]).

Так как в ходе реакции сульфидирования изменяется степень окисления компонентов полупроводника (полупроводник окисляется) и иона водорода (водород восстанавливается), эта реакция относится к классу окислительно-восстановительных и может быть записана в виде двух полуреакций [45]:





**Рис. 1.** Схематическое изображение процессов, идущих при формировании сульфидного пассивирующего покрытия: *a* — разрыв связей между атомами A<sup>III</sup> и B<sup>V</sup>, удаление окисного слоя и диссоциация ионов HS<sup>-</sup>; *b* — выход электронов из полупроводника в раствор; *c* — образование химических связей между атомами полупроводника и серой.

Рассмотрим подробнее физические процессы, происходящие при окислительно-восстановительной реакции. Каждый атом в кристаллической решетке цинковой обманки имеет четыре связи, каждая из которых образована двумя электронами. В то же время каждый атом A<sup>III</sup> или B<sup>V</sup>, входящий в сульфидное соединение, формирующееся на поверхности, образует по три химических связи [47]. Это означает, что в процессе сульфидирования одна из связей становится лишней и для образования пассивирующего покрытия (рис. 1, *c*) необходимо, чтобы электроны, локализованные на ней, либо вышли в раствор, либо рекомбинировали с дыркой (рис. 1, *a*). Источником энергии, необходимой для заброса электрона в зону проводимости или на уровень поверхностного состояния, может служить поглощение света с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника (рис. 1, *b*). Выход электронов в раствор (вход дырок в полупроводник) может осуществляться либо через зону проводимости полупроводника (валентную зону), либо через уровни поверхностных состояний.

Поскольку реакция формирования сульфидного покрытия является фотоэлектрохимической, скорость образования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводника *n*-типа проводимости должна быть существенно выше, чем на поверхности полупроводника *p*-типа. Кроме того, скорость образования пассивирующего покрытия должна возрастать при увеличении температуры обработки, интенсивности света, падающего на границу раздела полупроводник/электролит, концентрации ионов серы в растворе и при уменьшении водородного показателя раствора (следует учитывать, что уменьшение pH ниже некоторого предела может повлечь за собой прекращение травления окисного слоя).

В работе [48] было обнаружено, что при сульфидировании GaAs поверхностный уровень Ферми изменяет свое положение, причем скорость его движения в *n*-GaAs всегда существенно выше, чем в *p*-GaAs. Активация процесса сульфидирования при освещении границы полупроводник/электролит была продемонстрирована в [49] на примере сульфидирования InAlAs в водных растворах сульфида аммония. Кроме того следует отметить, что травление окисного слоя и формирование сульфидного покрытия на поверхности полупроводника более эффективно происходят в растворах сульфида сильного основания (например Na<sub>2</sub>S), чем в растворах сульфида слабого основания (например, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) [46].

## 3.2. Химические связи на пассивированной поверхности

### 3.2.1. Арсенид галлия

Естественный окисел на поверхности GaAs представляет собой аморфную смесь окислов. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности GaAs, покрытой слоем естественного окисла, показала наличие на поверхности как элементарного мышьяка, так и окислов As<sub>2</sub>O, AsO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O, GaO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50], что согласуется с диаграммой фазового равновесия в системе Ga-As-O [51].

#### 3.2.1.1. GaAs/S

Сульфидирование поверхности в растворах приводит к заметному уменьшению, а часто и к полному исчезновению окисного слоя [52–55], причем при уменьшении диэлектрической проницаемости сульфидного раствора окислы удаляются более активно [28,46]. При этом, однако, на поверхности остаются физсорбированные кислород (вода) и углерод. Сульфидирование из газовой фазы требует предварительной подготовки поверхности полупроводника с целью удаления окисного слоя [33,43,56].

После выдержки поверхности GaAs в парах серы рентгеновские фотоэлектронные спектры показывают появление у пика As3*d* компоненты с химическим сдвигом ( $\Delta$ ) около 2 эВ (что соответствует химическому сдвигу, характерному для соединения As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, и небольшое уширение пика Ga3*d*, связанное с возникновением

на поверхности сульфидов галлия [33]. Оцененная толщина сульфидного слоя составила около 5 Å. Выдержка GaAs в смеси  $H_2S/H_2$  приводила к адсорбции серы на поверхности, к обеднению поверхности по мышьяку и обогащению по галлию в слое толщиной около 10 Å [35].

Современные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сульфидированных поверхностей GaAs свидетельствуют о наличии на поверхности различных сульфидов Ga и As и, кроме того, на поверхности остается большое количество элементарного мышьяка (при этом в основном исследуются спектральные линии  $Ga3d$  и  $As3d$ , которые в силу низкой энергии связи доступны для исследования наиболее поверхностно-чувствительным синхротронным излучением с энергией квантов около 100 эВ. Наиболее часто на поверхности наблюдаются связи As-S с химическим сдвигом  $1.7 \div 2.0$  эВ (соответствует соединению  $As_4S_4$ ) и связи Ga-S с химическим сдвигом  $0.6 \div 0.7$  эВ (соответствует соединению  $Ga_2S$ ) [53,55]. Эти связи наблюдались при сульфидировании как в растворах  $Na_2S$  [53],  $(NH_4)_2S$  [55],  $P_2S_5$  [13], так и в газах, например в  $H_2S$  [57] или в потоке молекулярной серы [58], причем количество связей As-S всегда превышало количество связей Ga-S, если сульфидирование проводилось при температурах, близких к комнатной. Это свидетельствует о том, что поверхностные атомы мышьяка очень химически активны.

При сульфидировании в растворах сульфида аммония, помимо этих компонент, наблюдались еще компонента As-S с химическим сдвигом 2.5 эВ [56] и компонента Ga-S с химическим сдвигом 1.7 эВ [55,56]. Детальные количественные исследования химических связей на поверхностях GaAs, сульфидированных в различных растворах, позволили выделить и другие сульфиды галлия и мышьяка [59,60]. При сульфидировании поверхности в потоке атомарной серы [39] вся адсорбированная сера была связана только с поверхностными атомами галлия. Пассивация поверхности  $H_2S$  плазмой [61] и в атмосфере  $H_2S$  под действием излучения эксимерного ArF-лазера [43] приводила к возникновению на поверхности только небольшого количества связей As-S, тогда как связи Ga-S не наблюдались, а пассивация в растворах тиолов вообще не приводила к возникновению сульфидов на поверхности полупроводника, хотя возрастание интенсивности фотолуминесценции наблюдалось [20].

Сульфидирование поверхности GaAs сероводородом при низкой температуре ( $T = 150$  К) приводит к адсорбции серы на атомы мышьяка, в то время как сульфидирование при высокой температуре ( $280 \div 450^\circ C$ ) приводит к адсорбции серы на атомы галлия [62]. Сульфидирование из газовой фазы (выдержка при комнатной температуре в атмосфере  $H_2S$  и последующий отжиг при  $400^\circ C$ ) приводит к удалению поверхностных атомов мышьяка и формированию сульфидной фазы  $GaS_x$  [63].

При пассивации поверхности GaAs электрохимическим методом [26] наблюдались связи с большим химическим сдвигом: связи Ga-S с химическим сдвигом как 1.65 эВ, так и 3.25 эВ, и связи As-S со сдвигом 1.8 и 3.5 эВ.

Скол поверхности GaAs (110) в спиртовых растворах сульфида натрия приводил к формированию на поверхности только связей Ga-S [64]. В то же время при сульфидировании поверхности GaAs (110) в водном растворе сульфида натрия на поверхности наблюдалось большое количество связей As-S [65].

Сульфидирование поверхности AlGaAs (110) в растворах сульфида аммония, так же как и поверхности GaAs, приводило к снижению количества окислов на поверхности и формированию на ней сульфидов, причем в слоях с большим содержанием алюминия ( $X = 0.78$ ) сера была связана преимущественно с атомами алюминия [66].

Отжиг сульфидированной поверхности в сверхвысоком вакууме приводит к значительному изменению распределения химических связей на поверхности полупроводника. При нагревании сульфидированной поверхности арсенида галлия сера с атомами мышьяка переходит на атомы галлия [67], при этом при температуре  $360^\circ C$  связи As-S полностью исчезают [56,58,67] и на поверхности остаются только связи Ga-S, а общее количество серы на поверхности практически не изменяется. Это свидетельство о том, что связи Ga-S более стабильны, чем связи As-S, что хорошо согласуется с данными о теплоте образования этих сульфидов.

Следует отметить, что связи с большим химическим сдвигом (As-S,  $\Delta = 2.5$  эВ и Ga-S,  $\Delta = 1.7$  эВ), наблюдавшиеся в [55,56], оказывались менее устойчивыми к нагреву, чем обычные связи As-S ( $\Delta = 1.8$  эВ) и Ga-S ( $\Delta = 0.7$  эВ).

При более высокой температуре ( $T > 580^\circ C$ ) начинается десорбция серы с поверхности GaAs. Температура десорбции ( $T_D$ ) различна для граней различной ориентации и хорошо коррелирует с координационным числом серы на поверхности полупроводника, а также с рассчитанной в [68,69] энергией связи Ga-S:  $T_D(111)A < T_D(100) < T_D(111)B$  [67]. Для граней (111)A и (111)B при температурах на  $50^\circ C$  ниже температуры десорбции наблюдалось преддесорбционное состояние: в рентгеновских фотоэлектронных спектрах появляется компонента Ga-S с еще более низкой энергией, свидетельствующая о переносе электронов с Ga на S непосредственно перед десорбцией серы [67]. Отметим также, что в спектрах  $Ga3d$  грани (111)A, сульфидированной молекулярным пучком и отожженной при температуре выше  $360^\circ C$ , удалось выделить две сульфидные компоненты: одну — связанную с серой, встроенной в приповерхностный объем GaAs на место атомов мышьяка, а другую — с серой, адсорбированной на поверхности [70].

Десорбция серы с сульфидированной поверхности GaAs происходит также и в результате воздействия на поверхность вакуумного ультрафиолетового излучения [71]. При этом сера десорбируется в виде нейтральных молекул и на поверхности возрастает количество элементарного мышьяка.

Толщина сульфидного покрытия, оцениваемая из спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, как правило, составляла  $0.5 \div 2.0$  монослоя, однако с помощью электрохимической пассивации было получено сульфидное покрытие толщиной около  $15 \text{ \AA}$  [26]. Толщина сульфидного покрытия на поверхности зависит от ориентации и так же, как и температура десорбции, коррелирует с энергией связи Ga–S [72].

### 3.2.1.2. GaAs/Se

В одной из первых работ, где исследовались химические связи на поверхности GaAs, обработанной в растворах селенида натрия в гидрооксиде аммония, селен на поверхности проявлялся по крайней мере в трех различных формах: селенаты ( $\text{Se}^{4+}$ ), элементарный селен ( $\text{Se}^0$ ) и селениды ( $\text{Se}^{2-}$ ) [15]. После обработки такой поверхности в растворах сульфида натрия объемный селен удалялся, а гемисорбированный селен во всех своих формах оставался неизменным; следовательно, поверхностные связи GaAs–Se более прочные, чем связи GaAs–S. Обработка при комнатной температуре приводила к тому, что селен был связан с мышьяком, а после нагрева формировались связи селена с галлием. Отмечалось также [73], что селеновое покрытие не удаляется, в отличие от сульфидного, при длительной промывке полупроводника водой.

Обработка поверхности в растворе сульфида селена [16] приводила к тому, что селен на поверхности находился только в виде селенидов, в частности  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . В рентгеновских фотоэлектронных спектрах наблюдалось также небольшое количество серы, хотя идентифицировать связи, в которых она была вовлечена, не удалось. Было также отмечено, что  $\text{As}_2\text{Se}_3$  остается стабильным при нагреве до  $300^\circ\text{C}$ . Кроме того, такая обработка приводила к практически полному удалению окисного слоя с поверхности полупроводника. Слой естественного окисла удалялся и с помощью других селеновых растворов, в частности  $\text{Se}/\text{NH}_4\text{OH}$  [18].

Температура обработки поверхности молекулярным пучком селена определяет химический состав поверхности GaAs [74]. Обработка при комнатной температуре приводила к формированию только связей As–Se, в то время как обработка при  $550^\circ\text{C}$  — к формированию только связей Ga–Se. Как и в случае сульфидирования, селен при повышении температуры переходит от мышьяка к галлию, однако энергия активации этого процесса заметно выше, чем для случая сульфидирования. После обработки GaAs молекулярным пучком селена при высокой температуре, когда на поверхности отсутствуют связи As–Se, пик  $\text{Se}3d$  раскладывался на две компоненты [75]: одна обусловлена селеном, адсорбированным на поверхности, а другая — селеном, занимающим место мышьяка в приповерхностном объеме полупроводника. Отмечалось также уменьшение количества мышьяка на поверхности после селеновой обработки. Глубина проникновения селена в приповерхностный объем GaAs зависела от

ориентации поверхности полупроводника [74]. Эта зависимость в свою очередь коррелировала с температурой десорбции селена с поверхности: чем ниже температура десорбции, тем глубже проникает селен в объем полупроводника. Зависимость температуры десорбции селена от ориентации такая же, как и зависимость температуры десорбции серы, однако селен десорбируется при более высоких температурах, чем сера. Замещение селеном мышьяка в приповерхностном объеме толщиной около 5 монослоев отмечалось и при обработке поверхности в потоке  $\text{H}_2\text{Se}$  [76], однако в этой работе в рентгеновских фотоэлектронных спектрах отсутствовали компоненты, обусловленные химическими связями Ga–Se и As–Se, хотя наблюдался пик  $\text{Se}3d$ .

### 3.2.1.3. Окисление пассивированной поверхности GaAs

Поскольку пассивирующий эффект деградирует со временем при выдержке поверхности в атмосфере, в ряде работ изучалось окисление сульфидированной поверхности полупроводника и сопутствующее изменение химических связей на поверхности. Исследования окисления поверхности GaAs, сульфидированного в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , показали, что ни выдержка поверхности в кислороде в темноте, ни освещение ее светом в вакууме не оказывают влияния на химические связи на сульфидированной поверхности [53]. В то же время уже 40-минутная выдержка в кислороде (при давлении 200 Торр) при освещении привела к заметному окислению поверхности, рентгеновские фотоэлектронные спектры стали такими же, какими были до сульфидирования у GaAs, покрытого естественным слоем окисла. Кроме того отмечалось [72], что пассивированная поверхность GaAs окисляется медленнее, чем поверхность, извлеченная сразу после роста из эпитаксиальной установки, а также было показано, что скорость окисления сульфидированной поверхности сильно зависит от ориентации поверхности (быстрее всех окислялась поверхность (100)) и что галлий окисляется быстрее, чем мышьяк. Более медленное окисление сульфидированной поверхности по сравнению с нессульфидированной наблюдалось и в [77].

При исследовании деградации селенового покрытия было замечено, что селеновые связи более устойчивы к фотоокислению, чем связи с серой [15,16]. Исследование различных стадий окисления в атмосфере поверхности GaAs, модифицированной молекулярным пучком селена, показало, что вначале происходит физсорбция кислорода и быстрое (в течение нескольких минут) окисление галлия. Как и на сульфидированной поверхности, мышьяк окисляется существенно медленнее (после часа выдержки), при этом вначале образуется оксид  $\text{As}_2\text{O}_3$ , который затем преобразуется в  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Еще медленнее окисляется селен [78]. Вначале в разложении фотоэлектронного спектра появляется пик, обусловленный возникновением на поверхности слоя объемного селена (после выдержки в течение 16 мин). Оксид селена появляется только после 3-часовой выдержки поверхности в атмосфере.

### 3.2.2. Фосфид индия

Строение слоя естественного окисла на поверхности InP отличается от строения окисла на поверхности GaAs. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности InP, покрытой слоем естественного окисла, показывает наличие на поверхности в основном In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и лишь небольших следов InPO<sub>3</sub> и InPO<sub>4</sub> [79], хотя термодинамически равновесным с поверхностью InP является оксид InPO<sub>4</sub> [51]. Содержание InPO<sub>4</sub> возрастало при термическом и фотостимулированном окислении поверхности. В отличие от GaAs, на поверхности которого почти всегда обнаруживается элементарный мышьяк, элементарный фосфор на поверхности InP не наблюдался.

Сульфидирование в растворах (как сульфида натрия, так и сульфида аммония) приводит к удалению слоя естественного окисла и, как правило, к формированию на поверхности сульфидного покрытия, состоящего только из связей In–S [80–84]. Отсутствие связей P–S связывалось с хорошей растворимостью сульфидов фосфора в воде [81] (в отличие от сульфидов мышьяка, которые в большом количестве присутствуют на поверхности сульфидированного из растворов GaAs). Кроме того отмечалось практически полное удаление физсорбированного углерода [84].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с использованием более поверхностно-чувствительных измерений позволила детально исследовать химические связи на поверхности InP, сульфидированной из растворов. Было обнаружено [85], что сера на поверхности находится по крайней мере в четырех химических состояниях, которые проявляются при разложении пика S2p в виде четырех компонент с энергиями 161.3, 162.1, 163.1 и 168.4 эВ соответственно. Эти компоненты связывались с моносульфидом индия (связи In–S), с полисульфидом индия и фосфора (соединение типа InPO<sub>4</sub>), с элементарной серой и с оксидом серы соответственно. Аналогичные компоненты (кроме последней, связанной с оксидом) наблюдались в [86], а также в [87], где, однако, первые две компоненты отождествлялись с серой, замещающей фосфор во втором подповерхностном монослое, и с серой, адсорбированной на поверхности (связанной с атомами In).

При промывке в воде поверхности InP, сульфидированной из раствора, с поверхности полностью удалялись элементарная сера и оксид серы [88]. Отжиг при 125°C в сверхвысоком вакууме сульфидированной поверхности не приводил к существенным изменениям в форме линии S2p [86], в то время как после отжига при 250°C исчезает компонента, обусловленная элементарной серой, а после отжига при 320°C на поверхности исчезали связи, характерные для полисульфидов, и оставались только связи In–S [86,88]. Десорбция серы с поверхности происходит при температуре 460°C [89,90].

Химические связи, образующиеся на поверхности InP при сульфидировании в газовой фазе, в общем аналогичны связям, образующимся при сульфидировании из

растворов [86], с той лишь разницей, что более ярко выражены связи P–S [91–93]. Кроме того, отмечалось наличие физсорбированных сульфидов [93], причем в ряде случаев (например, при скальвании кристалла в атмосфере H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>) на поверхности присутствовали только физсорбированные сульфиды. Следует отметить, что физсорбированная сера при отжиге (200°C) превращалась в хемисорбированную.

Масс-спектрометрические исследования десорбции с поверхности InP, сульфидированной в газовой фазе, показали [94], что при отжиге поверхности при 300°C с поверхности десорбируются водород, сера, HS и H<sub>2</sub>S. При повышении температуры до 400°C с поверхности начинает улетать еще и фосфор.

### 3.2.3. Арсенид индия и твердые растворы на его основе

Состав слоя естественного окисла на поверхности InAs, согласно термодинамическому рассмотрению [51], должен быть аналогичен слою естественного окисла на поверхности GaAs, т.е. в его составе должен присутствовать как элементарный мышьяк, так и различные оксиды индия и мышьяка.

Сульфидирование поверхности InAs в растворах приводит к травлению окисного слоя и к появлению на поверхности адсорбированной серы [95,96]. Сера на поверхности находится в трех различных состояниях [95], которые аналогичны состояниям серы на сульфидированной поверхности InP [86]: моносульфиды, полисульфиды и элементарная сера. Кроме того, после сульфидирования на поверхности InAs (111)В снижается количество элементарного мышьяка [96].

Сульфидирование поверхности InAlAs в растворах сульфида аммония тоже приводит к удалению слоя естественного окисла, к снижению количества элементарного мышьяка на поверхности [49,97], к возникновению связей In–S, Al–S и As–S и, кроме того, отмечалось, что поверхность обогащается In и, соответственно, обедняется Al [49]. При отжиге сульфидированной поверхности в вакууме состав поверхности зависит от температуры отжига [97]. Исследование поверхности по мере роста температуры показало, что при  $T = 300^\circ\text{C}$  с поверхности исчезают связи As–S, при этом толщина сульфидного покрытия уменьшается. Далее, при  $T = 400^\circ\text{C}$ , исчезают связи In–S и толщина сульфидного покрытия опять уменьшается. Наконец, при  $T = 600^\circ\text{C}$  исчезают и связи Al–S, при этом сера на поверхности уже не регистрируется.

В работе [98] изучались химические связи на поверхности InGaAs, сульфидированной в атмосфере сероводорода. Оказалось, что такая пассивация удаляет тонкий слой окисла, возникающий при переносе образца из ростовой камеры молекулярной эпитаксии в аналитическую камеру фотоэлектронного спектрометра.

### 3.2.4. Фосфид галлия

К настоящему времени существует очень мало работ, в которых исследуются химические связи на сульфидированных поверхностях GaP. Тем не менее показано [99], что так же, как и для других полупроводников  $A^{III}B^V$ , сульфидирование фосфида галлия в растворах приводит к удалению окисного слоя с поверхности и формированию на ней тонкого (толщиной около монослоя) сульфидного покрытия.

Сера на поверхностях GaP (100) и (111) связана только с атомами галлия. Связей серы с фосфором не наблюдалось ни при сульфидировании из растворов [99,100], ни при сульфидировании из газовой фазы [101]. Отметим, что в спектрах линии  $S_{2p}$  GaP, сульфидированного сероводородом [101], были выделены две компоненты с энергиями 161.9 и 163.2 эВ, соответствующие двум различным состояниям серы на поверхности GaP (001).

При сульфидировании сероводородом поверхности GaP (110), приготовленной путем скола кристалла в вакууме [102], на поверхности возникали связи P-S, которые однако были нестабильными и исчезали с поверхности уже при прогреве до 50°C. При большей выдержке в сероводороде на поверхности возникали связи Ga-S, наличие которых приводило к стабилизации связей P-S, остававшихся на поверхности и после отжига при 200°C.

## 4. Атомная структура и электронные свойства поверхности полупроводника $A^{III}B^V$ , покрытой атомами халькогенов

### 4.1. Атомная структура поверхности, покрытой атомами халькогенов

#### 4.1.1. Арсенид галлия

Обработка поверхности GaAs (100) в сульфидных растворах приводит к возникновению на поверхности аморфного слоя серы. Этот слой был обнаружен как с помощью прямых исследований дифракции электронов на сульфидированной поверхности [103,104], так и с помощью косвенных исследований: спектров анизотропии отражения [105] и работы выхода [106]. В ряде исследований, кроме того, под этим слоем серы отмечалось наличие упорядоченного сульфидного покрытия со структурой  $(1 \times 1)$ , в которой каждый атом серы связан с атомом мышьяка [103,105,107].

Отжиг поверхности GaAs (100), сульфидированной из растворов, приводил к удалению аморфного слоя серы и к формированию на поверхности димерной структуры  $(2 \times 1)$  [103,105,107,108]. Димеры, формирующие структуру  $(2 \times 1)$ , как предполагается, состоят из двух атомов серы, связанных как между собой, так и с нижележащими атомами мышьяка [53], однако в [104] отмечалось, что наличие таких димеров должно привести к нежелательному накоплению заряда на поверхности и, соответственно, не

позволяет объяснить пассивирующий эффект сульфидного покрытия. Поэтому была предложена альтернативная модель димерной структуры поверхности [104], согласно которой каждый димер состоит из атома Ga и S, связанных с нижележащими атомами Ga. В пользу этой модели свидетельствует тот факт, что при отжиге с поверхности практически исчезают связи As-S и остаются только связи Ga-S, а также то обстоятельство, что на такой поверхности должно отсутствовать накопление заряда. Кроме того, обсуждалась также возможность существования на поверхности мышьяковых димеров [109].

Отжиг поверхности при  $T > 600^\circ\text{C}$  приводил к удалению серы с поверхности полупроводника и к формированию структуры  $(4 \times 1)$  с избытком галлия [108].

На поверхностях GaAs различной ориентации, сульфидированных из раствора сульфида аммония и отожженных при 500°C, наблюдалась различная конфигурация связей S-Ga [110]. На поверхности (111)A атомы серы находятся непосредственно над атомами галлия на расстоянии 2.27 Å. На поверхности (100) сера связана с двумя атомами галлия в мостиковой конфигурации, при этом расстояние между атомом серы и атомом галлия составило 2.31 Å. Наконец, на поверхности (111)B сера замещает верхний атом мышьяка и находится на расстоянии 2.34 Å от каждого из трех ближайших атомов галлия.

При обработке чистой поверхности GaAs (100) в парах серы наблюдалась структура  $(2 \times 6)$  [111]. Эта структура возникла после отжига сульфидированной поверхности со структурой  $(2 \times 1)$  до 370°C. Образование структуры  $(2 \times 6)$  происходило в результате десорбции атомов As с поверхности; при этом на поверхности оставались только димеры S-S.

При сульфидировании чистой поверхности GaAs (111)A или GaAs (111)B с реконструкцией  $(2 \times 2)$  в парах серы при комнатной температуре возникает диффузная реконструкция  $(1 \times 1)$  [70], которая с повышением температуры становится все более ярко выраженной. При десорбции серы с поверхности GaAs (111)A восстанавливается первоначальная реконструкция  $(2 \times 2)$ , в то время как при десорбции серы с поверхности GaAs (111)B на ней остается реконструкция  $(1 \times 1)$ , характерная для сульфидированной поверхности.

Селен на поверхности GaAs (100), так же как и сера, образует после отжига структуру  $(2 \times 1)$  [112]. По мере осаждения селена на чистую поверхность GaAs (100)  $(4 \times 6)$  структура поверхности изменяется последовательно от  $(4 \times 6)$  к  $(4 \times 3)$ , далее к  $(2 \times 3)$  и, наконец, получается стабильная поверхность  $(2 \times 1)$  [113].

#### 4.1.2. Фосфид индия

Атомная структура сульфидированной поверхности InP принципиально отличается от атомной структуры сульфидированной поверхности GaAs. Поверхность InP (100), сульфидированная в растворе сульфида аммония, имеет структуру  $(1 \times 1)$ , причем такая структура сохраняется даже после трехдневной выдержки поверхности на



воздухе [84]. При этом сера образует мостиковую связь с двумя поверхностными атомами индия в направлении [011] с углом In–S–In, равным 100° [114]. С помощью динамической дифракции медленных электронов было показано [115], что расстояние между слоем адатомов серы и поверхностью полупроводника оказалось равным 1.445 Å, т.е. несколько меньшим, чем межплоскостное расстояние в объемном InP, при этом как адатомы серы, так и поверхностные атомы индия имеют  $sp^3$ -гибридизацию и связаны между собой ковалентными связями.

Теоретический анализ [116] показал, что наиболее низкоэнергетичной сульфидированной поверхностью InP (100) является поверхность, имеющая реконструкцию  $(2 \times 2)$ , в которой атомы серы смещены из положений, характерных для мостиковых связей, и тем самым формируют длинные и короткие димеры, принадлежащие к двум различным атомным плоскостям. В дальнейшем было показано [117,118], что возможно существование нескольких стабильных структур с реконструкцией  $(2 \times 2)$  на сульфидированной поверхности InP (100). Экспериментальные результаты, полученные в [116–118] с помощью рамановской и фотоэмиссионной спектроскопии, не противоречили теоретическим расчетам.

Изучение структуры сульфидированной поверхности InP (110) показало [119,120], что сульфидное покрытие имеет структуру  $(1 \times 1)$ , а сера занимает место, которое бы занимал фосфор в следующем после поверхности монослое. Отклонение положения серы от идеального положения фосфора составило 0.04 Å в направлении (001), 0.02 Å в направлении (110) и 0.10 Å по нормали к поверхности.

#### 4.2. Электронные свойства поверхности, покрытой атомами халькогенов

Уже в первых работах, посвященных пассивации поверхности GaAs в сульфидных растворах, наблюдалось заметное возрастание интенсивности фотолюминесценции полупроводника [121], обусловленное существенным снижением скорости поверхностей безызлучательной рекомбинации, которая становится равной скорости безызлучательной рекомбинации на идеальной гетерогранице GaAs/AlGaAs [122]. Возрастание интенсивности фотолюминесценции GaAs после сульфидирования в существенной степени зависит как от уровня легирования полупроводника (рис. 2), так и от константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия при сульфидировании (т.е. от толщины сульфидного покрытия, сформировавшегося в единицу времени, деленной на концентрацию серы в растворе) (рис. 3) [123,124], а также от условий последующего отжига [125]. Эффективность электронной пассивации поверхности GaAs (100) возрастает при увеличении константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия в водных и спиртовых растворах сульфидов натрия или аммония [46]. Снижение скорости поверхностной рекомби-

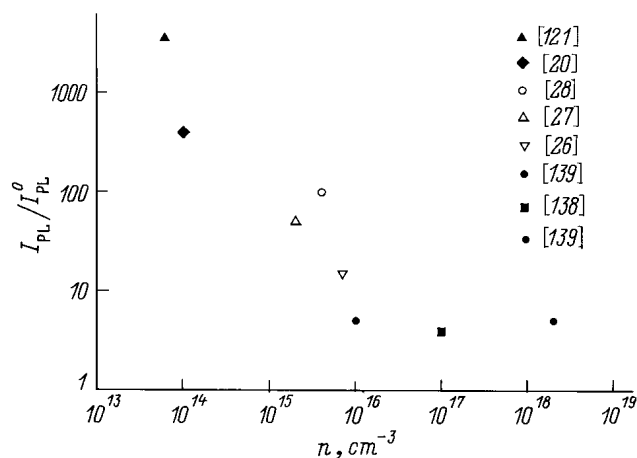


Рис. 2. Возрастание интенсивности фотолюминесценции GaAs, пассивированного в водных сульфидных растворах ( $I_{PL}$ ), по отношению к интенсивности фотолюминесценции непассивированного GaAs ( $I_{PL}^0$ ) в зависимости от уровня легирования полупроводника ( $n$ ) по данным разных работ (ссылки указаны).

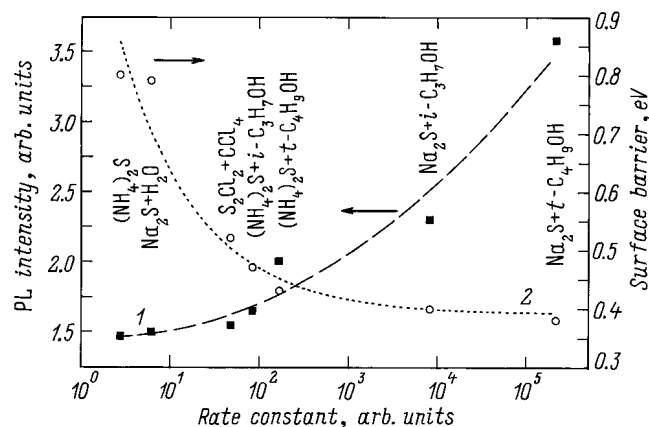


Рис. 3. Возрастание интенсивности фотолюминесценции (PL) относительно интенсивности нессульфидированного полупроводника (1) и высоты приповерхностного барьера (2)  $n$ -GaAs ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), пассивированного в различных растворах, в зависимости от константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия.

нации после обработки поверхности атомами халькогенов связывалось как со снижением плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника, так и с изменением приповерхностного изгиба зон полупроводника.

##### 4.2.1. Влияние атомов халькогенов на поверхностные состояния в запрещенной зоне в полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

В спектре поверхностных состояний  $n$ -GaAs, полученном из анализа темновых вольт-фарадных характеристик структур металл–диэлектрик–GaAs, в запрещенной

зоне наблюдаются два пика поверхностных состояний: один на расстоянии 0.6 эВ от дна зоны проводимости, а другой — на расстоянии 0.3 ÷ 0.5 эВ от потолка валентной зоны [10,126]. Плотность состояний в этих пиках около  $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Обработка в водном растворе сульфида аммония приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны примерно на порядок. Одновременно было показано [127], что такая обработка приводит к зависимости высоты барьера Шоттки на сульфидированной поверхности GaAs от работы выхода металла, используемого для изготовления барьерного контакта, что также свидетельствует об уменьшении плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне при сульфидной обработке. Отмечалось, что сульфидирование в водных растворах приводит главным образом к снижению плотности глубоких поверхностных ловушек, в то время как плотность мелких поверхностных ловушек даже несколько увеличивается [128].

Теоретические исследования сульфидированных поверхностей GaAs (001) —  $(1 \times 1)$  [68], GaAs (001) —  $(2 \times 1)$  [129,130] и GaAs (111) [69] показали, что адсорбция серы приводит к выталкиванию поверхностных состояний из запрещенной зоны полупроводника (особенно при формировании связей Ga-S). Позднее при анализе других возможных атомных структур на поверхности GaAs (001) [131] было установлено, что адсорбция серы приводит к возрастанию поверхностной запрещенной зоны, т.е. промежутка между наивысшими заполненными и наименьшими вакантными поверхностными состояниями.

Сульфидирование поверхности InP (100) перед нанесением диэлектрика позволило на 2 порядка снизить плотность состояний на границе InP/диэлектрик. Плотность поверхностных состояний на такой гетерогранице составила по оценкам [132]  $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Структуры металл-диэлектрик-полупроводник, созданные с использованием сульфидной обработки, имели безгистерезисные вольт-фарадные характеристики, практически без частотной дисперсии в диапазоне от 10 кГц до 5 МГц.

Исследование фотолюминесценции слабо легированного InP при гелиевых температурах показало, что сульфидная пассивация приводит к снижению излучательной рекомбинации через поверхностные состояния [133]. Обработка поверхности InP (100) (с концентрацией носителей  $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) в водном растворе сульфида натрия приводила к возрастанию интенсивности фотолюминесценции полупроводника при комнатной температуре в 3 раза [134]. Интенсивность фотолюминесценции при температуре жидкого азота InP (100) ( $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), обработанного в водном растворе сульфида аммония, возрастала в 4 раза, а последующий отжиг приводил к тому, что интенсивность фотолюминесценции была в 9 раз больше интенсивности фотолюминесценции полупроводника с нессульфидированной поверхностью [135].

#### 4.2.2. Влияние атомов халькогенов на приповерхностный изгиб зон в полупроводниках $A^{III}B^V$ и положение энергетических уровней на поверхности

Приповерхностный изгиб зон и положение энергетических уровней на поверхности (поверхностного уровня Ферми, энергии ионизации и электронного сродства) являются важнейшими параметрами, характеризующими электронную структуру полупроводника. Так как одной из причин поверхностной рекомбинации является изгиб зон, неудивительно, что при исследованиях электронной структуры пассивированных полупроводников наибольшее внимание уделялось исследованиям приповерхностного барьера и положения, в котором уровень Ферми закреплен на поверхности.

В ранних работах по сульфидированным полупроводникам исследования приповерхностного барьера проводились главным образом косвенными методами. Уже в одной из первых работ по сульфидной пассивации GaAs [136] было установлено уменьшение приповерхностного изгиба зон в *n*-GaAs при нанесении на поверхность слоя сульфида натрия. Рамановская спектроскопия сульфидированного полупроводника показала уменьшение интенсивности пика, обусловленного рассеянием на продольных оптических (LO) фононах по сравнению с нессульфидированным. Поскольку пик, связанный с LO-фононами, обусловлен обедненной областью на поверхности полупроводника, его интенсивность (измеряемая по отношению к интенсивности пика, связанного с рассеянием на спаренной фонон-плазменной моде в объеме полупроводника на свободных носителях) характеризует глубину обедненной области полупроводника. Уменьшение интенсивности пика, связанного с LO-фононами при сульфидировании, свидетельствует об уменьшении глубины обедненной области. Предполагая, что сульфидирование не приводит к накоплению избыточного заряда на поверхности, и пользуясь данными по высоте барьера нессульфидированного *n*-GaAs, полученными с помощью фотоэмиссионных исследований в [137] ( $\phi_0 = 0.78 \text{ эВ}$ ), авторы [136] рассчитали приповерхностный барьер сульфидированного GaAs ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), оказавшийся равным 0.48 эВ.

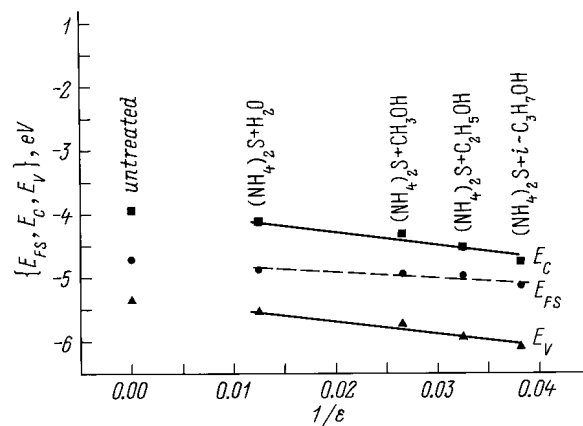
В дальнейшем, однако, было показано вначале методом измерения поверхностной проводимости [138,139], а потом и с помощью фотоэмиссионных измерений [54–56], что сульфидирование GaAs (100) в водных растворах сульфида натрия или сульфида аммония не приводит к изменению приповерхностного изгиба зон и положения поверхностного уровня Ферми. Отжиг сульфидированной поверхности *n*-GaAs при температуре около 360°C вызывал уменьшение приповерхностного изгиба зон на 0.3 эВ [55,56]. Исследование положения поверхностного уровня Ферми в *p*-GaAs методом анизотропного отражения позволило авторам [125] утверждать, что наблюдаемый сдвиг в направлении зоны

проводимости на 0.8 эВ в результате отжига в вакууме при температуре 270°С связан с десорбцией пассивирующего покрытия, обладающего отрицательным зарядом. Дальнейший отжиг ведет к формированию димеров на поверхности и возвращению уровня Ферми примерно в исходное положение.

Сульфидирование поверхности *n*-GaAs (100) из газовой фазы, в частности, в потоке серы, выходящем из электрохимической ячейки, вызывало уже при комнатной температуре уменьшение изгиба зон на 0.2 эВ, который в результате отжига при 360°С уменьшался еще на 0.3 эВ [56]. Более того, наблюдаемое уменьшение приповерхностного изгиба зон после отжига зависело от реконструкции исходной поверхности *n*-GaAs (100) [58]: у поверхности с реконструкцией  $c(2 \times 8)$ , сульфидированной потоком серы, приповерхностный изгиб зон не изменялся при отжиге даже до 500°С, в то время как у исходной поверхности с реконструкцией  $(4 \times 1)$  и сульфидированной аналогичным образом приповерхностный изгиб зон уменьшался при отжиге до 500°С на 0.3 эВ. При отжиге до 570°С, т.е. до полной десорбции серы с поверхности, уровень Ферми возвращался в исходное положение несulfидированного полупроводника.

При адсорбции серы из газовой фазы на поверхность *n*-GaAs (111) приповерхностный изгиб зон и соответственно положение приповерхностного уровня Ферми изменяются по-другому [70]. На чистой поверхности GaAs (111)А уровень Ферми находится на 0.45 эВ выше потолка валентной зоны, и адсорбция серы при комнатной температуре приводит к сдвигу его на 0.2 эВ в сторону зоны проводимости. Отжиг до 450°С приводит к сдвигу уровня Ферми на 0.1 эВ, так что результирующее уменьшение изгиба зон становится равным 0.3 эВ, а уровень Ферми становится закрепленным вблизи середины запрещенной зоны. Отжиг сульфидированной поверхности GaAs (111)А до полной десорбции серы с поверхности возвращает уровень Ферми в исходное положение, характерное для несulfидированного полупроводника. На чистой поверхности GaAs (111)В уровень Ферми находится на 1.0 эВ выше потолка валентной зоны и после адсорбции серы при комнатной температуре сдвигается на 0.1 эВ в сторону зоны проводимости. Однако последующий отжиг приводит к сдвигу уровня Ферми на 0.3 эВ в обратную сторону, так что уровень Ферми становится закрепленным вблизи середины запрещенной зоны.

Исследование адсорбции серы на сколотой в вакууме поверхности GaAs (110) *n*- и *p*-типа проводимости [40] показало, что по мере увеличения времени выдержки поверхности в потоке серы уровень Ферми на поверхности как *n*-GaAs (110), так и *p*-GaAs (110) смещался из положения, совпадающего с положением в объеме полупроводника, до положения, отстоящего примерно на 0.35 эВ от потолка валентной зоны. Дальнейшая выдержка в потоке серы приводит к тому, что уровень Ферми как в *n*-, так и в *p*-GaAs (110) закрепляется в положении на 0.85 эВ выше потолка валентной зоны. Одновременно

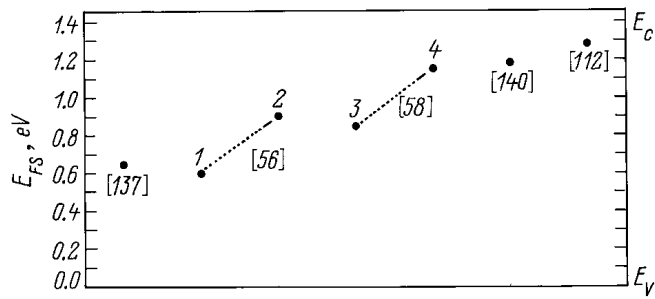


**Рис. 4.** Положение поверхностного уровня Ферми ( $E_{FS}$ ), краев зоны проводимости ( $E_C$ ) и валентной зоны ( $E_V$ ) по отношению к уровню вакуума для *n*-GaAs (100) ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), несulfидированного и сульфидированного в различных растворах, в зависимости от обратной диэлектрической постоянной сульфидного раствора ( $\epsilon$ ).

происходит возрастание энергии ионизации полупроводника на 0.92 эВ.

Другие методики сульфидирования GaAs также приводили к изменению положения поверхностных энергетических уровней. В частности, сульфидирование *n*-GaAs (100) в спиртовых растворах неорганических сульфидов (сульфидов натрия или аммония) приводило к уменьшению приповерхностного изгиба зон [124,140,141], причем сдвиг приповерхностного уровня Ферми возрастал по мере уменьшения диэлектрической проницаемости сульфидного раствора и константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия (рис. 3). При этом происходило возрастание энергии ионизации полупроводника, которое было тем большим, чем меньше диэлектрическая проницаемость раствора [142] (рис. 4). Так, например, при сульфидировании *n*-GaAs (100) в водном растворе сульфида аммония уровень Ферми практически не сдвигался, а энергия ионизации возрастала на 0.2 эВ, в то время как при сульфидировании в растворе сульфида аммония в изопропиловом или трет-бутиловом спирте уровень Ферми сдвигался на 0.53 эВ в сторону зоны проводимости [140,141], при этом энергия ионизации возрастала на 0.75 эВ.

Обработка поверхности GaAs (100) атомами селена тоже приводила к изменению приповерхностного изгиба зон. Было показано, что изгиб зон на поверхности *n*-GaAs (100) уменьшается до  $0.1 \div 0.15$  эВ как при обработке в водных растворах, содержащих Se, [15], так и при выдержке атомарно-чистой неокисленной поверхности *n*-GaAs (100) в H<sub>2</sub>Se при 425°С [76] и в потоке Se<sub>2</sub> [112]. Положение уровня Ферми относительно краев зон полупроводника, характерное для различных поверхностей *n*-GaAs (100), покрытых атомами халькогенов, представлено на рис. 5.



**Рис. 5.** Положение поверхностного уровня Ферми  $E_{FS}$  относительно краев зоны проводимости  $E_C$  и валентной зоны  $E_V$   $n$ -GaAs (100) при различной халькогенидной пассивации по данным разных работ: [137] — необработанная поверхность; [56] — обработка в водных сульфидных растворах (1) и отжиг при  $360^\circ\text{C}$  (2); [58] — обработка в потоке  $S_2$  (3) и отжиг при  $500^\circ\text{C}$  (4); [140] — обработка в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ; [112] — обработка в потоке  $\text{Se}_2$ .

Сульфидирование InP (100) также приводило к изменению положения уровня Ферми на поверхности относительно краев зон полупроводника. Было показано [93], что обработка поверхности  $p$ -InP (100) в газовой смеси  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}_n$  при комнатной температуре приводит к закреплению уровня Ферми в положении  $0.5 \div 0.6$  эВ выше потолка валентной зоны. Отжиг этой поверхности приводил к сдвигу уровня Ферми в направлении зоны проводимости, при этом повышение температуры отжига приводило к возрастанию сдвига. Так, при температуре отжига  $300^\circ\text{C}$  уровень Ферми был закреплён уже в положении  $0.9 \div 1.2$  эВ выше потолка валентной зоны, т. е. наблюдалась инверсия типа проводимости на поверхности полупроводника. Дальнейший отжиг (при  $400^\circ\text{C}$ ) приводил к сдвигу уровня Ферми обратно в исходное положение. Такая же обработка поверхности  $n$ -InP (100) не приводила к изменению положения уровня Ферми (который был закреплён в положении 1.2 эВ выше потолка валентной зоны) даже после отжига.

Инверсия типа проводимости поверхности  $p$ -InP (100) наблюдалась при выдержке поверхности в  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатной температуре [91], в плазме  $\text{H}_2\text{S}$  [92] и при сульфидировании в водном растворе сульфида аммония [86,143]. Следует отметить, что при сульфидировании  $n$ -InP (100) в водном растворе сульфида аммония уровень Ферми сдвигался на 0.1 эВ в сторону валентной зоны [86,143].

Недавно было показано, что адсорбция селена на атомарно-чистой поверхности InAs (100) приводит к сдвигу поверхностного уровня Ферми на 0.4 эВ, который закрепляется в положении 0.5 эВ выше дна зоны проводимости, т. е. наблюдается аномально высокий изгиб зон у поверхности [144].

## 5. Применение халькогенидной пассивации в полупроводниковой технологии

### 5.1. Пассивация полупроводниковых приборов

#### 5.1.1. Биполярные транзисторы

Биполярные транзисторы на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs находят широкое применение в высокочастотных аналоговых и цифровых интегральных схемах. При этом для повышения рабочей частоты и снижения потребляемой мощности требуется создавать приборы возможно более малых размеров. Однако из-за высокой скорости поверхностной рекомбинации, присущей GaAs, значительная часть электронов, инжектированных в базу, будет теряться, что приведет к резкому снижению коэффициента усиления при уменьшении размера прибора. Поэтому, чтобы реализовать работающие приборы малых размеров, необходимо значительно снизить поверхностную рекомбинацию.

Пассивация атомами халькогенов впервые была применена для улучшения характеристик биполярного транзистора GaAs/AlGaAs [8]. В результате обработки транзистора в водном растворе сульфида натрия было достигнуто 60-кратное увеличение коэффициента усиления по току при низких значениях коллекторного тока. В дальнейшем [145] было показано, что такая пассивация приводит к существенному улучшению идеальности эмиттерного перехода (коэффициент неидеальности  $n$  уменьшился за счет пассивации с 1.7 до 1.03). Это позволило достичь высокого коэффициента усиления по току при более высоких токах коллектора.

В дальнейшем для повышения стабильности пассивации биполярной транзистор GaAs/AlGaAs после сульфидирования в растворах полисульфида аммония закрывался слоем либо  $\text{As}_2\text{S}_3$  [146], либо  $\text{SiN}_x$  [147]. Такая обработка привела к заметному уменьшению тока базы в режиме низкого тока коллектора и повышению коэффициента усиления, причем эти характеристики транзистора оставались стабильными по крайней мере несколько месяцев.

Еще одно применение сульфидной пассивации для биполярных транзисторов — подавление зависимости коэффициента усиления по току от размера эмиттера [148]. Обработка биполярного транзистора GaAs/AlGaAs в растворе сульфида аммония привела не только к возрастанию коэффициента усиления, но и к тому, что коэффициент усиления практически перестал зависеть от размера эмиттера в диапазоне размеров от  $12 \times 12$  до  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup>.

#### 5.1.2. Приборы на барьерах Шоттки и МДП структуры

Свойства поверхностей и границ раздела относятся к наиболее важным факторам, учитываемым при конструировании полевых транзисторов. Соответствующими па-

раметрами являются: высота барьера Шоттки в полевых транзисторах с барьером Шоттки, положение уровня Ферми на поверхности и плотность поверхностных и интерфейсных состояний в МДП транзисторах. Интерес представляет также возможность создания состояний инверсии, обеднения и обогащения при переходе через состояние плоских зон, а также возможность смещения поверхностного потенциала от его равновесного значения путем приложения напряжения к затвору.

Сульфидная или селенидная обработка полупроводника перед формированием барьера Шоттки приводит к значительному уменьшению токов утечки в структурах металл–полупроводник [12,149–152], при этом было достигнуто существенное увеличение высоты барьера в структурах Au/*n*-InGaAs [149], возрастание фоточувствительности диодов Шоттки Al/*p*-GaP [99] и Au-AlGaAsSb [150], а также снижение плотности интерфейсных состояний в контактах Шоттки Au–*n*-GaAs и Au–*n*-InGaP [153]. Кроме того, было показано заметное улучшение характеристик мощного полевого транзистора на основе GaAs за счет обработки в растворе сульфида аммония [154]. В частности, сильно (примерно в 15 раз) уменьшились токи утечки между затвором и стоком и в 2 раза возросло напряжение пробоя между истоком и стоком.

Высокая плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне, характерная для реальной поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, приводит к жесткому закреплению (пиннингу) уровня Ферми на поверхности, что препятствует управлению поверхностным барьером и, следовательно, затрудняет создание таких приборов на этих полупроводниках. Сульфидирование поверхности как *n*-, так и *p*-GaAs в растворах сульфида аммония приводит к снижению плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника, что в свою очередь приводит к менее жесткому пиннингу уровня Ферми на поверхности и, как следствие, к зависимости высоты барьеры от работы выхода металла [127,155]. Такая же зависимость была получена для *n*-GaAs, предварительно обработанного в парах селена [156]. В дальнейшем зависимость высоты барьера от работы выхода металлов наблюдалась и для других пассивированных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: InP, GaP, AlGaAs [157], AlGaAsSb [150], InGaP [158].

Существенное снижение плотности электронных состояний полупроводника, достигаемое за счет халькогенидной пассивации, позволило применить этот метод и в технологии МДП структур. В работах [10,159] было достигнуто значительное снижение плотности состояний на границе GaAs/SiO<sub>x</sub> (до  $1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ) после обработки GaAs в растворе сульфида аммония и повышена термическая стабильность границы полупроводник/диэлектрик. Обработка GaAs в парах селена перед нанесением SiO<sub>2</sub> позволила создать МДП диоды с низкой частотной дисперсией емкости при любом смещении [160]. Кроме того, сульфидная пассивация

применялась и для улучшения высокочастотных характеристик МДП структур на GaAs [161].

Помимо просто пассивации, относительно толстое (около 300 Å) сульфидное покрытие, выращенное с помощью плазменной технологии, использовалось в качестве подзатворного диэлектрика на поверхности InP [37]. В результате было достигнуто значительное снижение токов утечки и плотности интерфейсных состояний. Кроме того в этих структурах удалось реализовать как режим обеднения, так и режим обогащения, а также получить безгистерезисную вольт-фарадную характеристику при комнатной температуре. В дальнейшем применение сульфидной пассивации позволило улучшить электрические характеристики и термическую стабильность МДП диодов на InP [162]. Обработка поверхности *n*-InP газофазными полисульфидами перед нанесением диэлектрика позволила создать диоды, в которых реализовывался режим инверсии [163].

### 5.1.3. Полупроводниковые *p–n*-структуры

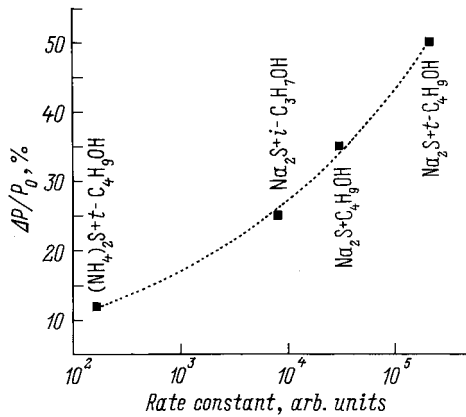
Снижение скорости поверхностной рекомбинации с помощью халькогенидной пассивации позволило существенно улучшить характеристики фотопреобразовательных *p–n*-структур. Даже в GaAs-гомоструктурах большой площади (0.25 см<sup>2</sup>) после обработки в растворах сульфида натрия и сульфида аммония в 3 раза понизился краевой рекомбинационный ток и практически исчезли шунтирующие утечки при малом прямом смещении [9]. Аналогичные результаты были получены в дальнейшем и на структурах еще большей площади (до 16 см<sup>2</sup>) [164].

Сульфидная пассивация GaAs-гомоструктурных солнечных элементов с тонким эмиттером (в несколько сотен нанометров) приводит к существенному возрастанию фототока, увеличению фоточувствительности, особенно в коротковолновой области спектра (так, например, фоточувствительность диода с эмиттером толщиной 600 нм на длине волны 400 нм после пассивации возросла в 4.5 раза), и к уменьшению тока насыщения [14]. Эти эффекты связываются со снижением скорости поверхностной рекомбинации при пассивации с  $5 \cdot 10^6$  до  $10^3$  см/с. В дальнейшем была показана возможность увеличения коротковолновой фоточувствительности и на *p–n*-гетероструктурах на основе AlGaAs с относительно толстым (несколько микрометров) эмиттером [165].

Сульфидная пассивация приводит к заметному улучшению темнового тока в меза-диодах на основе GaAlSb, [166], InAsSb [167], GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb [168] и к повышению фоточувствительности, внешнего квантового выхода и обнаружительной способности фотоприемников инфракрасного излучения InAsPSb/InAs [169].

### 5.1.4. Полупроводниковые лазеры

Сульфидная пассивация была применена для улучшения качества зарастиваемого интерфейса при изготовлении гетеролазеров AlGaAs/GaAs. Пассивация



**Рис. 6.** Возрастание порога катастрофической оптической деградации лазерных диодов SQW-InGaAs/AlGaAs (3 мкм × 800 мкм, 300 К) [29,30] при пассивации в различных сульфидных растворах в зависимости от константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия.  $\Delta P/P_0$  — относительное изменение пороговой мощности лазера.

меза-полосковой лазерной структуры AlGaAs/GaAs в растворе сульфида аммония перед зарощиванием слоем AlGaAs приводит к трехкратному уменьшению порогового тока таких лазеров [170,171].

Обработка микродисковых структур AlGaAs/GaAs в растворах сульфида аммония позволила обеспечить генерацию лазерного излучения в этих структурах [172,173], причем покрытие сульфидированных структур слоем SiN<sub>x</sub> позволило существенно снизить деградацию этих лазеров и, соответственно, повысить их срок службы.

Обработка InGaAsP-лазеров в водном растворе сульфида аммония существенно повышает их надежность по отношению к перегрузке по электрическому напряжению [174], а пассивация зеркал лазеров InGaAsP/InP (на длину волны  $\lambda = 1.55$  мкм) в спиртовом растворе сульфида натрия приводит к сильному снижению низкочастотного шума в этих приборах (на 30 дБ при 1 кГц) [175]. Посредством применения метода электрохимической сульфидной пассивации был увеличен порог катастрофической оптической деградации AlGaInP-лазеров ( $\lambda = 0.67$  мкм) на 25% [25]. Пассивация в спиртовых растворах сульфида натрия зеркал мощных лазеров InGaAs/AlGaAs ( $\lambda = 0.98$  мкм) позволила повысить их порог катастрофической оптической деградации на 25 ÷ 50% [29,30], причем возрастание порога катастрофической оптической деградации зависит от константы скорости реакции формирования сульфидного покрытия (рис. 6), что коррелирует с возрастанием интенсивности фотолюминесценции сульфидированного GaAs (рис. 3). При обработке аналогичных лазеров в водных растворах сульфида аммония порог катастрофической оптической деградации увеличивался на 10 ÷ 20% [176].

## 5.2. Применение халькогенидной пассивации в технологии зарощивания структур

Для изготовления многих современных полупроводниковых устройств, таких, например, как лазеры или приборы с квантовыми нитями, часто приходится проводить зарощивание различных полупроводниковых структур, которые подвергались различным технологическим процедурам. Операция зарощивания должна позволять, вынув структуру из ростовой камеры, проводить многоступенчатую технологическую обработку (травление, отжиг, фотолитографию и т.д.), а затем возвращать структуру в ростовую камеру для продолжения эпитаксиального роста. Такой процесс открывает возможности для создания многих новых приборов, если получаемый при зарощивании интерфейс будет приемлемого качества.

В GaAs и других полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> трудно осуществить высококачественное зарощивание из-за высокой плотности поверхностных состояний, присутствующих на поверхности, выдержанной в обычных комнатных условиях. Халькогенидная пассивация GaAs приводит, во-первых, к удалению слоя естественного окисла с поверхности и, во-вторых, к снижению плотности поверхностных состояний, и поэтому она является перспективной для подготовки поверхности к операции зарощивания.

Зарощивание методом молекулярно-пучковой эпитаксии слоем GaAs ( $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) поверхности GaAs, обработанной в растворе сульфида аммония, привело к формированию высококачественного интерфейса, хотя на нем наблюдалось небольшое скопление доноров из-за внедрения остаточных атомов серы. Это накопление тем меньше, чем выше температура эпитаксии [177]. С другой стороны, внедрение остаточных атомов серы вызывает компенсацию интерфейсных примесей углерода и кислорода, что позволило снизить контактное сопротивление гетерограницы [178]. Зарощивание слоя GaAs, обработанного в растворах селенида натрия, слоями GaAs и Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии приводит к формированию на ней слоя, состоящего из селенидов и селенатов [179]. Было обнаружено, что на поверхности, обработанной селеном, наблюдалась реконструкция (1 × 1), что указывало на очень малое количество остаточных оксидов. После зарощивания, как было показано с помощью просвечивающей электронной микроскопии, получаемый интерфейс является атомно-резким и бездефектным. Фотолюминесцентные исследования показали, что интенсивность фотолюминесценции зарощиваемой структуры AlGaAs/GaAs практически такая же, как структуры AlGaAs/GaAs, выращенной в едином процессе без прерывания процесса роста. Это показывает, что в результате зарощивания поверхности GaAs, модифицированной атомами селена, получается интерфейс высокого электронного качества.

При эпитаксии из металлорганических соединений подготовку поверхности полупроводника можно проводить посредством химического газового травления в

реакторе непосредственно перед зарращиванием. Однако такое травление нежелательно для зарращивания структур с тонкими слоями. В частности, пик концентрации носителей на формирующемся интерфейсе может в корне изменить форму потенциала в приборе. Поэтому очень важно получать хороший интерфейс без травления.

Заметное улучшение качества интерфейса при эпитаксии InP было достигнуто путем обработки поверхности в растворе сульфида аммония перед финальным зарращиванием в процессе эпитаксии из металлогрических соединений [180]. Оказалось, что в несурфидированном образце концентрация носителей в интерфейсном слое возрастает на  $\sim 3$  порядка по сравнению с окружающими слоями, в то время как в сульфидированном образце концентрация носителей на интерфейсе находится на уровне  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что соответствовало концентрации в растущих слоях.

Халькогенидная пассивация позволяет зарращивать слои твердых растворов, содержащих алюминий, что обычно сталкивается с серьезными трудностями из-за высокой скорости их окисления. В работе [171] с помощью эпитаксии из металлогрических соединений было осуществлено зарращивание меза-структуры  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  слоем  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ , что позволило существенно понизить скорость интерфейсной рекомбинации на стенках меза-структуры и создать низкопороговые лазеры. В дальнейшем [181] методом жидкофазной эпитаксии было осуществлено зарращивание слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с большим содержанием алюминия ( $0.3 < x < 0.8$ ), выдержанных на воздухе в течение суток и обработанных затем в сульфидном растворе.

Интересный эксперимент был проведен авторами [182], которые осуществили рост микрокристаллов GaAs на поверхности GaAlAs, покрытой атомами селена. Средний размер полученных микрокристаллов составлял 45 нм, причем отклонение от среднего размера не превышало 12%. Расстояние между микрокристаллами составляло около 200 нм. Следует отметить, что для подготовки поверхности GaAlAs (перед загрузкой ее в камеру молекулярно-пучковой эпитаксии для нанесения тонкого селенового покрытия и эпитаксии GaAs) использовалась пассивация в растворе сульфида аммония.

Халькогенидная пассивация использовалась и для подготовки поверхности GaAs и InP к эпитаксиальному выращиванию на ней широкозонных полупроводниковых и диэлектрических слоев, в частности  $\text{GaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  [183,184],  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  [185].

### 5.3. Деградация пассивированных структур

Для многих применений пассивации вопросом первостепенной важности является обеспечение долговременной стабильности улучшенных электронных свойств пассивированных гетерограниц и приборов. Уже при первом успешном применении сульфидной пассивации для улучшения характеристик биполярного транзистора GaAs/AlGaAs [8] повышенный коэффициент усиления

наблюдался в течение нескольких дней после сульфидирования. Однако фотолюминесцентные характеристики GaAs, пассивированного в водном растворе сульфида натрия, деградировали под действием возбуждающего излучения в течение получаса [139]. Эти результаты согласуются с выводами [53] о том, что основным механизмом деградации свойств сульфидного покрытия является фотоокисление.

Повышенная стабильность свойств пассивированной поверхности GaAs достигалась за счет применения электрохимической пассивации [26] и пассивации в спиртовых растворах [28]. Фотолюминесцентные свойства поверхности, сульфидированной этими методами, остаются стабильными даже под действием мощного лазерного излучения, а зеркала лазеров становятся более устойчивыми к катастрофической оптической деградации. Другим методом повышения стабильности свойств пассивированных приборов является защита пассивированной поверхности слоем диэлектрика. Например, микродисковые лазерные структуры GaAs/AlGaAs, сульфидированные в водном растворе сульфида аммония, излучали в течение 2 мин до полной деградации, в то время как защита поверхности этих лазеров слоем  $\text{SiN}_x$  привела к тому, что эмиссия оставалась стабильной в течение всего периода исследования (около 2 ч) [173].

Другие полупроводники характеризуются более высокой стабильностью свойств сульфидного покрытия. Так, например, фотолюминесцентные характеристики InP, сульфидированного в водных растворах сульфида натрия, практически не деградировали под действием возбуждающего излучения He-Ne-лазера [134]. Характеристики GaAsSb-фотодиода, обработанного в водном растворе сульфида аммония, оставались стабильными в течение одного года после сульфидирования без защиты поверхности слоем диэлектрика [166].

## 6. Заключение

Исследование химической и электронной пассивации поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> атомами халькогенов, ведущееся в последние годы, безусловно способствует как углублению наших представлений о поверхностных свойствах полупроводников, так и дальнейшему развитию полупроводниковой технологии. Однако в этой области исследований осталось еще много неясного.

Какие пути дальнейшего развития данного направления существуют с нашей точки зрения?

В первую очередь, это выяснение возможностей управления поверхностными свойствами полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. На сегодняшний день наши знания о свойствах поверхности полупроводников, модифицированной чужеродными атомами, не позволяют получать поверхность с заданной заранее электронной структурой, т.е. с желаемым изгибом зон и распределением плотности поверхностных состояний. В то же время химическое состояние атома перед адсорбцией может в существенной

степени определять электронную структуру поверхности, и поэтому установление закономерностей влияния химических процессов на электронные свойства поверхности представляется актуальным.

Во-вторых, дальнейшее развитие халькогенидной пассивации невозможно без привлечения более совершенных экспериментальных методов изучения атомной и электронной структуры для выяснения взаимосвязи химических процессов и эффективности электронной пассивации поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$ .

Наконец, в-третьих, развития исследований взаимодействия поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  с атомами халькогенов будет стимулироваться новыми приложениями метода халькогенидной пассивации в полупроводниковой электронике.

Хотим выразить свою глубокую благодарность Б.В. Царенкову, под руководством которого мы начинали свою работу. Считаем своим приятным долгом поблагодарить П.С. Копьева за поддержку.

Оригинальные работы авторов, упомянутые в обзоре, поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований, Фондом Сороса и фондом Volkswagen-Stiftung. Авторы выражают глубокую признательность этим организациям.

## Список литературы

- [1] A.M. Green, W.E. Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1061 (1993).
- [2] D.L. Lile. *Technologies for Optoelectronics*. SPIE, **869**, 107 (1987).
- [3] P. Viktorovitch. *Rev. Phys. Appl.*, **25**, 895 (1990).
- [4] P. Viktorovitch, M. Gendry, S.K. Krawczyk, F. Krafft, P. Abraham, A. Bekkaoni, Y. Monteil. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2387 (1991).
- [5] M. Kasu, T. Makimoto, N. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 955 (1996).
- [6] P.R. Varekamp, M.C. Håkansson, J. Kanski, D.K. Shuh, M. Björkquist, M. Gothelid, W.C. Simpson, U.O. Karlsson, Y.A. Yarmoff. *Phys. Rev. B*, **54**, 2101 (1996).
- [7] M. Passlack, M. Hong, J.P. Mannaerts, R.L. Opila, S.N.G. Chu, N. Moriya, F. Ren, J.R. Kwo. *IEEE Trans. Electr. Dev.*, **44**, 214 (1997).
- [8] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [9] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, M.S. Lundstrom, S.P. Tobin. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2157 (1988).
- [10] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, L1331 (1988).
- [11] H.H. Lee, R.J. Racicot, S.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 724 (1989).
- [12] K.C. Hwang, S.S. Li. *J. Appl. Phys.*, **67**, 2162 (1990).
- [13] Y. Wang, Y. Darici, P.H. Holloway. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2746 (1992).
- [14] M.G. Mauk, S. Xu, D.J. Arent, R.P. Mertens, G. Borghs. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 213 (1989).
- [15] C.J. Sandroff, M.S. Hegde, L.A. Farrow, R. Bhat, J.P. Harbison, C.C. Chang. *J. Appl. Phys.*, **67**, 586 (1990).
- [16] B.A. Kuruvilla, G.V. Ghaisas, A. Datta, S. Banerjee, S.K. Kulkarni. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4384 (1993).
- [17] Z.S. Li, W.Z. Cai, R.Z. Su, G.S. Dong, D.M. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3425 (1994).
- [18] K. Tsuchiya, M. Sakata, A. Funyu, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, 5926 (1995).
- [19] A.S. Weling, K.K. Kamath, P.R. Vaya. *Thin Sol. Films*, **215**, 179 (1992).
- [20] S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7449 (1991).
- [21] J.F. Dorsten, J.E. Maslar, P.W. Bohn. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1755 (1995).
- [22] K. Asai, T. Miyashita, K. Ishigure, S. Fukatsu. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1582 (1995).
- [23] S. Weigu. *Appl. Phys. A*, **52**, 75 (1991).
- [24] J. Yota, V.A. Burrows. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1083 (1993).
- [25] A.J. Howard, C.I.H. Ashby, J.A. Lott, R.P. Schneider, R.F. Corless. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1063 (1994).
- [26] X.Y. Hou, W.Z. Cai, Z.Q. He, P.H. Hao, Z.S. Li, X.M. Ding, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2252 (1992).
- [27] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *Письма ЖТФ*, **21**, вып. 1, 46 (1995).
- [28] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2761 (1996).
- [29] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Ю.М. Шерняков, Б.В. Царенков. *Письма ЖТФ*, **21**, вып. 14, 53 (1995).
- [30] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, Yu.M. Shernyakov, B.V. Tsarenkov. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 380 (1997).
- [31] M. Liehr, H. Luth. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1200 (1979).
- [32] J. Massies, F. Dezaly, N.T. Linh. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1134 (1980).
- [33] J.R. Waldrop. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 1197 (1985).
- [34] Б.И. Сысоев, В.Ф. Антюшкин, В.Д. Стрыгин, В.Н. Моргунов. *ЖТФ*, **56**, 913 (1986).
- [35] N. Barbouth, Y. Berthier, J. Oudar, J.-M. Moison, M. Bensoussan. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1663 (1986).
- [36] M.G. Nooney, V. Liberman, R.M. Martin. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1837 (1995).
- [37] P. Klopfenstein, G. Bastide, M. Rouzeyre, M. Gendry, J. Durand. *J. Appl. Phys.*, **63**, 150 (1988).
- [38] J.S. Herman, F.L. Terry, Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 716 (1992).
- [39] G.Y. Gu, E.A. Ogryzlo, P.C. Wong, M.Y. Zhou, K.A.R. Mitchell. *J. Appl. Phys.*, **72**, 762 (1992).
- [40] L. Koenders, M. Blomacher, W. Mönch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1416 (1988).
- [41] L. Roberts, G. Hughes, B. Fennema, M. Carbery. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1862 (1992).
- [42] R.S. Bhide, S.V. Bhoraskar, V.J. Rao. *J. Appl. Phys.*, **72**, 1464 (1992).
- [43] N. Yoshida, S. Chichibu, T. Akane, M. Totsuka, H. Uji, S. Matsumoto, H. Higuchi. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3035 (1993).
- [44] K.R. Zavadil, C.I.H. Ashby, A.J. Howard, B.E. Hammons. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1045 (1994).
- [45] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, E.B. Novikov, B.V. Tsarenkov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 10 (1993).
- [46] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 376 (1997).
- [47] A.F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [48] V.L. Berkovits, V.N. Bessolov, T.V. L'vova, E.B. Novikov, V.I. Safarov, R.V. Khasieva, B.V. Tsarenkov. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3707 (1991).



- [49] J.L. Leclercq, E. Bergignat, G. Hollinger. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 95 (1995).
- [50] T. Ishikawa, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, 3981 (1992).
- [51] Н.Н. Берченко, Ю.В. Медведев. *Успехи химии*, **63**, 655 (1994).
- [52] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, B.A. Cowans, Z. Dardas, W.N. Delgass. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 845 (1989).
- [53] C.J. Sandroff, M.S. Hegde, C.C. Chang. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 841 (1989).
- [54] C.J. Spindt, R.S. Besser, R. Cao, K. Miyano, C.R. Helms, W.E. Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 2466 (1989).
- [55] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, Y. Nannichi. *J. Appl. Phys.*, **69**, 4349 (1991).
- [56] H. Sugahara, M. Oshima, R. Klausner, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Surf. Sci.*, **242**, 335 (1991).
- [57] J. Shin, K.M. Geib, C.W. Wilmsen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 2337 (1991).
- [58] P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A.A. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey. *Phys. Rev. B*, **50**, 14237 (1994).
- [59] K. Sato, M. Sakata, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 3354 (1993).
- [60] M. Sakata, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 3813 (1994).
- [61] J.S. Herman, F.L. Terry, Jr. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1094 (1993).
- [62] W. Ranke, J. Finster, H.J. Kuhr. *Surf. Sci.*, **187**, 112 (1987).
- [63] T. Tiedje, K.M. Colbow, D. Rogers, Z. Fu, W. Eberhardt. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 837 (1989).
- [64] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 876 (1997).
- [65] E.A. Miller, G.L. Richmond. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2669 (1997).
- [66] H. Ohno, H. Kawanishi, Y. Akagi, Y. Nakajima, T. Hijikata. *Japan. J. Appl. Phys.*, **29**, 2473 (1990).
- [67] T. Scimeca, Y. Muramatsu, M. Oshima, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Phys. Rev. B*, **44**, 12927 (1991).
- [68] T. Ohno, K. Shiraishi. *Phys. Rev. B*, **42**, 11194 (1990).
- [69] T. Ohno. *Phys. Rev. B*, **44**, 6306 (1991).
- [70] B. Murphy, P. Moriarty, L. Roberts, T. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey. *Surf. Sci.*, **317**, 73 (1994).
- [71] Y. Takakuwa, M. Niwano, S. Fujita, Y. Takeda, N. Miyamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1635 (1991).
- [72] M. Oshima, T. Scimeca, Y. Watanabe, H. Oigawa, Y. Hannichi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 518 (1993).
- [73] F.S. Turco, C.J. Sandroff, M.S. Hedge, M.C. Tamargo. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 856 (1990).
- [74] T. Scimeca, Y. Watanabe, R. Berrigan, M. Oshima. *Phys. Rev. B*, **46**, 10201 (1992).
- [75] S. Takatani, T. Kikawa, M. Nakazawa. *Phys. Rev. B*, **45**, 8498 (1992).
- [76] S.A. Chambers, V.S. Sundaraman. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2342 (1990).
- [77] K. Sato, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 921 (1993).
- [78] T. Scimeca, Y. Watanabe, F. Maeda, R. Berrigan, M. Oshima. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 3090 (1994).
- [79] N. Shibata, H. Ikoma. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, 3976 (1992).
- [80] C.W. Wilmsen, K.M. Geib, J. Shin, R. Iyer, D.L. Lile, J.J. Pouch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 851 (1989).
- [81] W.M. Lau, S. Jin, X.-W. Wu, S. Ingrey. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 848 (1990).
- [82] C.S. Sundaraman, S. Poulin, J.F. Currie, R. Leonelli. *Can. J. Phys.*, **69**, 329 (1991).
- [83] W.M. Lau, R.W.M. Kwok, S. Ingrey. *Surf. Sci.*, **271**, 579 (1992).
- [84] Y. Tao, A. Yelon, E. Sacher, Z.H. Lu, M.J. Graham. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2669 (1992).
- [85] F. Maeda, Y. Watanabe, M. Oshima. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 297 (1993).
- [86] T. Chasse, H. Peisert, P. Streubel, R. Szargan. *Surf. Sci.*, **331–333**, 434 (1995).
- [87] Y. Fukuda, Y. Suzuki, N. Sanada, S. Sasaki, T. Ohsawa. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3059 (1994).
- [88] S. Maeyama, M. Sugiyama, S. Heun, M. Oshima. *J. Electron. Mater.*, **25**, 593 (1996).
- [89] G.W. Anderson, M.C. Hanf, P.R. Norton, Z.H. Lu, M.J. Graham. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 171 (1994).
- [90] M. Sugiyama, N. Yabumoto, S. Maeyama, M. Oshima. *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, L1588 (1995).
- [91] A.J. Nelson, S. Frigo, R. Rosenberg. *J. Appl. Phys.*, **71**, 6086 (1992).
- [92] A.J. Nelson, S. Frigo, R. Rosenberg. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1022 (1993).
- [93] R.W.M. Kwok, W.M. Lau. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 2515 (1992).
- [94] R.W.M. Kwok, G. Gin, B.K.L. So, K.C. Hui, L. Hwang, W.M. Lau, C.C. Hsu, D. Landheer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 652 (1995).
- [95] Ю.Г. Галицин, В.Г. Мансуров, В.И. Пошевнев, Р.А. Соколов, Н.А. Валлишева. *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 5, 108 (1992).
- [96] Ю.А. Кудрявцев, Е.Б. Новиков, Н.М. Стусь, Е.И. Чайкина. *ФТП*, **26**, 1742 (1992).
- [97] N. Yoshida, M. Totsuka, J. Ito, S. Matsumoto. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 1248 (1994).
- [98] L. Geelhaar, R.A. Bartynski, F. Ren, M. Schnoes, D.N. Buckley. *J. Appl. Phys.*, **80**, 3076 (1996).
- [99] L. Jedral, H.E. Ruda, R. Sodhi, H. Ma, L. Mannik. *Can. J. Phys.*, **70**, 1050 (1992).
- [100] Z.H. Lu, M.J. Graham. *J. Appl. Phys.*, **75**, 7567 (1994).
- [101] Y. Fukuda, N. Sanada, M. Kuroda, Y. Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 955 (1992).
- [102] E. Dudzik, R. Whittle, C. Muller, I.T. McGovern, C. Nowak, A. Markl, A. Hempelmann, D.R.T. Zahn, A. Cafolla, W. Braun. *Surf. Sci.*, **307–309**, 223 (1994).
- [103] H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2565 (1989).
- [104] X.-s. Wang, W.H. Weinberg. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2715 (1994).
- [105] V.L. Berkovits, D. Paget. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1835 (1992).
- [106] V.N. Bessolov, A.F. Ivankov, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1018 (1995).
- [107] N. Yokoi, M. Taketani, H. Andoh, M. Takai. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 7130 (1994).
- [108] X.-S. Wang, K.W. Self, R. Maboudian, V. Bressler-Hill, W.H. Weinberg. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1089 (1993).
- [109] D. Paget, J.E. Bonnet, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, J. Avila. *Phys. Rev. B*, **53**, 4604 (1996).
- [110] S. Maeyama, M. Sugiyama, M. Oshima. *Surf. Sci.*, **357–358**, 527 (1996).
- [111] S. Tsukamoto, N. Koguchi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, L1185 (1994).
- [112] M.D. Pashley, D. Li. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1848 (1994).
- [113] Y. Haga, S. Miwa, E. Morita. *Appl. Surf. Sci.*, **107**, 58 (1996).
- [114] Z.H. Lu, M.J. Graham, X.H. Feng, B.X. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2773 (1992).
- [115] O.L. Warren, G.W. Anderson, M.C. Hauf, K. Griffiths, P.R. Norton. *Phys. Rev. B*, **52**, 2959 (1995).

- [116] J.-M. Jin, M.W.C. Dharma-wardana, D.J. Lockwood, G.C. Aers, Z.H. Lu, L.J. Lewis. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 878 (1995).
- [117] Z. Tian, M.W.C. Dharma-wardana, Z.H. Lu, A. Cao, L.J. Lewis. *Phys. Rev. B*, **55**, 5376 (1997).
- [118] M.W.C. Dharma-wardana, Z. Tian, Z.H. Lu, L.J. Lewis. *Phys. Rev. B*, **56**, 10526 (1997).
- [119] E. Dudzik, A. Leslie, E. O'Toole, I.T. McGovern, A. Pachett, D.R.T. Zahn, J. Lüdecke, D.P. Woodruff, B.C.C. Cowie. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 15 (1996).
- [120] E. Dudzik, A. Leslie, E. O'Toole, I.T. McGovern, A. Pachett, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **104/105**, 101 (1996).
- [121] B.J. Skromme, C.J. Sandroff, E. Yablonovich, T.J. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2022 (1987).
- [122] E. Yablonovitch, C.J. Sandroff, R. Bhat, T. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 439 (1987).
- [123] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *Письма ЖТФ*, **22**, вып. 18, 37 (1996).
- [124] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, N.-M. Binh, M. Friedrich, D.R.T. Zahn. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 611 (1998).
- [125] D. Paget, A.O. Gusev, V.L. Berkovits. *Phys. Rev. B*, **53**, 4615 (1996).
- [126] D. Liu, T. Zhang, R.A. LaRue, J.S. Harris, T.W. Sigmon. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1059 (1988).
- [127] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, L2125 (1988).
- [128] Е.В. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 12, 59 (1996).
- [129] S.-F. Ren, Y.-C. Chang. *Phys. Rev. B*, **41**, 7705 (1990).
- [130] K.N. Ow, X.W. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**, 17661 (1996).
- [131] J. Guo-Ping, H.E. Ruda. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3758 (1996).
- [132] H. Ishimura, K. Sasaki, H. Tokuda. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **106**, 405 (1990).
- [133] I.K. Hau, D.H. Woo, H.J. Kim, E.K. Kim, J.I. Lee, S.H. Kim, K.N. Kang, H. Lim, H.L. Park. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4052 (1996).
- [134] T.K. Paul, D.N. Bose. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7387 (1991).
- [135] W.D. Chen, X.Q. Li, L.H. Duan, X.L. Xie, Y.D. Cai. *Appl. Surf. Sci.*, **100/101**, 592 (1996).
- [136] L.A. Farrow, C.J. Sandroff, M.C. Tamargo. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1931 (1987).
- [137] G.P. Schwartz, G.J. Gualtieri. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1266 (1986).
- [138] R.S. Besser, C.R. Helms. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1707 (1988).
- [139] H. Hasegawa, H. Ishii, T. Sawada, T. Saitoh, S. Konishi, Y. Liu, H. Ohno. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1184 (1988).
- [140] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, D.R.T. Zahn. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2640 (1997).
- [141] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев, D.R.T. Zahn. *ФТП*, **31**, 1350 (1997).
- [142] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, A.F. Ivankov, W. Bauhofer, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 17 (1998).
- [143] T. Chasse, A. Chasse, H. Peisert, P. Streubel. *Appl. Phys. A*, **65**, 543 (1997).
- [144] Y. Watanabe, F. Maeda. *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**, 735 (1997).
- [145] R.N. Nottenburg, C.J. Sandroff, D.A. Humphrey, T.H. Hollenbeck, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 218 (1988).
- [146] H.L. Chuang, M.S. Carpenter, M.R. Melloch, M.S. Lundstrom, E. Yablonovitch, T.J. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2113 (1990).
- [147] A. Kapila, V. Malhotra, L.H. Camnitz, K.L. Seaward, D. Mars. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 10 (1995).
- [148] S. Shikata, H. Okada, H. Hayashi. *J. Appl. Phys.*, **69**, 2717 (1991).
- [149] K.C. Hwang, S.S. Li, C. Park, T.J. Anderson. *J. Appl. Phys.*, **67**, 6571 (1990).
- [150] A.Y. Polyakov, M. Stam, A.G. Milnes, A.E. Bochkarev, S.J. Pearton. *J. Appl. Phys.*, **71**, 4411 (1992).
- [151] H. Xu, S. Belkouch, C. Aktik, W. Rasmussen. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2125 (1995).
- [152] B. Rotelli, L. Tarricone, E. Gombia, R. Mosca, M. Perotin. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1813 (1997).
- [153] C.R. Moon, B.-D. Choe, S.D. Kwon, H. Lim. *J. Appl. Phys.*, **81**, 2904 (1997).
- [154] J.-L. Lee, D. Kim, S.J. Maeng, H.H. Park, J.Y. Kang, Y.T. Lee. *J. Appl. Phys.*, **73**, 3539 (1993).
- [155] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, T.E. Dungan. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 66 (1988).
- [156] Б.И. Сысоев, В.Д. Стрыгин, Г.И. Котов. *Письма ЖТФ*, **16**, вып. 9, 22 (1990).
- [157] H. Oigawa, J.-F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, L322 (1991).
- [158] Y.K. Kim, S. Kim, J.M. Seo, S. Ahn, K.J. Kim, T.-H. Kang, B. Kim. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1124 (1997).
- [159] J.-F. Fan, Y. Kurata, Y. Nannichi. *Japan. J. Appl. Phys.*, **28**, L2255 (1989).
- [160] T. Kikawa, S. Takatani, Y. Tezen. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2785 (1992).
- [161] L.J. Huang, K. Rajesh, W.M. Lau, S. Ingrey, D. Landheer, J.-P. Noel, Z.H. Lu. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 792 (1995).
- [162] G. Eftekhari. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 3214 (1994).
- [163] D. Landheer, G.H. Yousefi, J.B. Webb, R.W.M. Kwok, W.M. Lau. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3516 (1994).
- [164] P.D. DeMoulin, S.P. Tobin, M.S. Lundstrom, M.S. Carpenter, M.R. Melloch. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-9**, 368 (1988).
- [165] Е.Б. Новиков, Р.В. Хасиева, Г.А. Шакиашвили. *ФТП*, **24**, 1276 (1990).
- [166] M. Pérotin, P. Coudray, A. Etcheberry, L. Gouskov, C. Debiemme-Chouvy, H. Luquet. *Mater. Sci. Eng. B*, **28**, 374 (1994).
- [167] X.Y. Gong, T. Yamaguchi, H. Kan, T. Makino, K. Oshimo, M. Aoyama, M. Kumagawa, N.L. Rowell. *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 388 (1997).
- [168] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **31**, 653 (1997).
- [169] X.Y. Gong, T. Yamaguchi, H. Kan, T. Makino, T. Iida, T. Kato, M. Aoyama, Y. Suzuki, N. Sanada, Y. Fukuda, M. Kumagawa. *Japan. J. Appl. Phys.*, **37**, 55 (1998).
- [170] T. Tamanuki, F. Koyama, K. Iga. *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, 499 (1991).
- [171] T. Tamanuki, F. Koyama, K. Iga. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, 3292 (1992).
- [172] W.S. Hobson, U. Mohideen, S.J. Pearton, R.E. Slusher, F. Ren. *Electron. Lett.*, **29**, 2199 (1993).
- [173] W.S. Hobson, F. Ren, U. Mohideen, R.E. Slusher, M. Lamont Schnoes, S.J. Pearton. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 642 (1995).
- [174] L.F. DeChiaro, C.J. Sandroff. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-39**, 561 (1992).
- [175] R. Hakimi, M.-C. Amann. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 778 (1997).
- [176] G. Beister, J. Maege, D. Gutsche, G. Erbert, J. Sebastian, K. Vogel, M. Weyers, J. Wurfl, O.P. Daga. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2467 (1996).

- [177] M.R. Melloch, M.S. Carpenter, D.E. Dungan, D. Li, N. Otsuka. Appl. Phys. Lett., **56**, 1064 (1990).
- [178] N. Furuhashi, Y. Shiraiishi. Japan. J. Appl. Phys., **37**, 10 (1998).
- [179] F.S. Turco, C.J. Sandroff, D.M. Hwang, T.S. Ravi, M.C. Tamargo. J. Appl. Phys., **68**, 1038 (1990).
- [180] Y. Miyamoto, H. Hirayama, T. Suemasu, Y. Miyake, S. Arai. Japan. J. Appl. Phys., **30**, L672 (1991).
- [181] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. Lvova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin, D. Paget. Appl. Phys. Lett., **63**, 970 (1993).
- [182] T. Chikyow, N. Koguchi. Appl. Phys. Lett., **61**, 2431 (1992).
- [183] L.S. Hung, G.H. Braunstein, L.A. Bosworth. Appl. Phys. Lett., **60**, 201 (1992).
- [184] S. Omori, H. Ishii, Y. Nihei. Surf. Sci., **121/122**, 241 (1997).
- [185] Y.-h. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita. Japan. J. Appl. Phys., **29**, L144 (1990).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surface (a review)**

V.N. Bessolov, M.V. Lebedev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The current progress in the surface passivation of III–V semiconductors by chalcogen atoms (sulfur and selenium) has been reviewed. The main attention is paid to peculiarities of the formation of the surface chemical bonds, and of the atomic structure and electronic properties of the surface of III–V semiconductors coated with chalcogen atoms. Recent successful applications of chalcogenide passivation in semiconductor technology and future trends of the development of this technique are being discussed.

Fax: +7(812)2471017

E-mail: bes@triat.ioffe.rssi.ru(Bessolov)  
mleb@triat.ioffe.rssi.ru(Lebedev)