

Взаимосвязь электронной и атомной структуры пассивированных поверхностей n -InP(100)

© М.В. Лебедев¹, Т.В. Львова¹, А.Н. Смирнов¹, В.Ю. Давыдов¹, А.В. Королева²,
Е.В. Жижин², С.В. Лебедев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mleb@triat.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Электронная и атомная структуры обработанных различными сульфидными растворами поверхностей n -InP(100) исследовались с помощью методов фотолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что сульфидная обработка приводит к удалению слоя естественного окисла с поверхности полупроводника и формированию на ней пассивирующего покрытия, состоящего из химических связей In–S, структура которых зависит от состава раствора и исходной атомной структуры поверхности полупроводника. Одновременно происходит возрастание интенсивности фотолюминесценции и сужение приповерхностной обедненной области. Атомная структура пассивирующего покрытия определяет суммарный дипольный момент, который в свою очередь модифицирует пространственное распределение потенциалов зон и, как следствие, электронную структуру поверхности.

Ключевые слова: модификация поверхности, сульфидная пассивация, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52756.11

1. Введение

Фосфид индия (InP) — это важнейший полупроводниковый материал группы $A^{III}B^V$, активно используемый в современных электронных и оптоэлектронных приборах [1–4], а также в наноструктурах [5–8].

Характеристики наноструктур в существенной степени определяются свойствами поверхностей и интерфейсов. Для поверхностей полупроводников $A^{III}B^V$ характерно наличие высокой плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне, что приводит к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации. Поэтому пассивация поверхности часто необходима для снижения электронных и оптических потерь в наноструктурах, а также для химической стабилизации их поверхности [9]. Одним из наиболее широко используемых методов пассивации поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ является обработка сульфидсодержащими растворами или газами. В частности, сульфидная пассивация использовалась для модификации электронных свойств нанопроволок на основе InP [10], а также интерфейсов InP/диэлектрик [11–13].

Сульфидная пассивация приводит к удалению слоя естественного окисла с поверхности полупроводника и к формированию на ней пассивирующего покрытия, предотвращающего окисление поверхности и модифицирующего спектр поверхностных состояний. Кроме того, было обнаружено, что состав сульфидного раствора

может оказывать существенное влияние на эффективность электронной пассивации поверхности [14]. Как правило, электронная пассивация поверхности проявляется в виде возрастания интенсивности краевой фотолюминесценции (ФЛ), что свидетельствует о снижении скорости поверхностной рекомбинации [13,15,16]. Тем не менее причины снижения скорости безызлучательной рекомбинации на поверхности n -InP(100) по-прежнему не ясны, так как изгиб зон на поверхности n -InP(100) практически не изменяется при сульфидной пассивации [16–18]. В этой связи необходимо проанализировать влияние пассивации в различных растворах на атомную и электронную структуры поверхности InP(100).

В данной работе электронная и атомная структуры поверхностей n -InP(100), обработанных водными или спиртовыми сульфидными растворами, исследуются методами фотолюминесценции (ФЛ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с целью установления взаимосвязи между эффективностью электронной пассивации и атомной структурой пассивированной поверхности.

2. Методика эксперимента

Образцы изготавливались из пластин n -InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пластина с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ была вырезана из

Обработка (раствор, время обработки)	<i>n</i> -InP(100), $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [18]			<i>n</i> -InP(100), $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$		
	Интенсивность ФЛ, отн. ед.	V_B , эВ	δ нм	Интенсивность ФЛ, отн. ед.	V_B , эВ	δ , нм
Исходный (необработанный)	1	0.17	15.6	1	0.21	7.2
(NH ₄) ₂ S _{aq} (4%), 10 мин	4.2	0.27	8.1	—	—	—
(NH ₄) ₂ S _{aq} (44%), 10 мин	5.75	0.17	10.5	—	—	—
(NH ₄) ₂ S + 2РА, 10 мин	7.9	0.17	9.0	0.75	0.36	6.1
(NH ₄) ₂ S + 2РА, 1 мин	10.9	0.17	6.2	—	—	—
(NH ₄) ₂ S + 2РА, 2 мин	—	—	—	1.25	0.36	6.1

кристалла, выращенного методом Чохральского, в то время как пластина с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ представляла собой эпитаксиальный слой соответствующей концентрации толщиной 2 мкм, выращенный на подложке *n*-InP(100). После предварительной промывки в толуоле и ацетоне [18] образцы обрабатывались в течение различного времени одним из растворов сульфида аммония (NH₄)₂S, в которых варьировалась концентрация или растворитель. В качестве растворов использовался либо стандартный водный раствор сульфида аммония ((NH₄)₂S (40–48 вес% в H₂O)), Merck-Sigma-Aldrich), обозначаемый в дальнейшем как водный раствор (NH₄)₂S с концентрацией $\sim 44\%$, либо растворы сульфида аммония, приготовленные из стандартного путем разбавления водой или изопропиловым спиртом до концентрации $\sim 4\%$. После сульфидной обработки образцы промывались водой (или изопропиловым спиртом для обработанных спиртовым раствором образцов) и высушивались на воздухе.

Исследования методами микро-ФЛ и микро-КРС проводились на воздухе при комнатной температуре с помощью спектрометра T64000 (Horiba Jobin-Yvon, Lille, France) с конфокальным микроскопом. Для возбуждения спектров использовалась линия He–Cd-лазера (Plasma, Inc., Russia) с длиной волны $\lambda = 442 \text{ нм}$ (2.81 эВ). При измерениях спектров ФЛ луч лазера фокусировался в пучок диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$. При этом плотность излучения не превышала 50 Вт/см^2 . Спектры микро-КРС измерялись при плотности излучения $\sim 5.5 \text{ кВт/см}^2$ в той же точке образца, что и спектры микро-ФЛ.

Исследования методом РФЭС проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра Escalab 250Xi с использованием источника AlK_α с энергией фотонов 1486.6 эВ. Энергия связи отсчитывалась от уровня Ферми. Калибровка шкалы энергии связи производилась с помощью измерения спектров остовных уровней Au 4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu 2p_{3/2} (932.7 эВ) специального калибровочного образца. Уровень вакуума в измерительной камере был не хуже $1 \cdot 10^{-9}$ мбар.

3. Результаты и обсуждение

После сульфидной обработки в любом из рассматриваемых растворов интенсивность ФЛ *n*-InP(100) с

уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ существенно возрастала [18] (см. таблицу), свидетельствуя об электронной пассивации поверхности. Наибольшая эффективность электронной пассивации достигалась после обработки поверхности *n*-InP(100) в спиртовом растворе (NH₄)₂S + 2РА. При этом, как и в случае обработки поверхности 1 М водным раствором Na₂S [16], наибольшее возрастание интенсивности ФЛ достигалось при кратковременной (~ 1 мин) обработке поверхности.

Обработка поверхности с более высоким уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спиртовом растворе не приводила к существенному возрастанию интенсивности ФЛ *n*-InP(100) (рис. 1 и таблица). Как и в случае менее легированного полупроводника [18], спектр ФЛ исходного несурфидированного *n*-InP(100) представля-

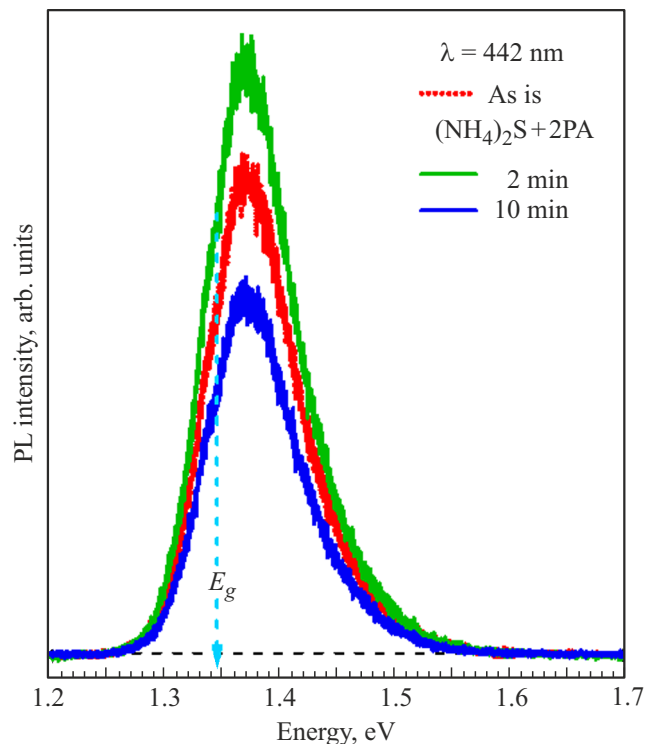


Рис. 1. Спектры ФЛ *n*-InP(100) с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, измеренные до и после обработки раствором (NH₄)₂S + 2РА в течение 2 и 10 мин. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

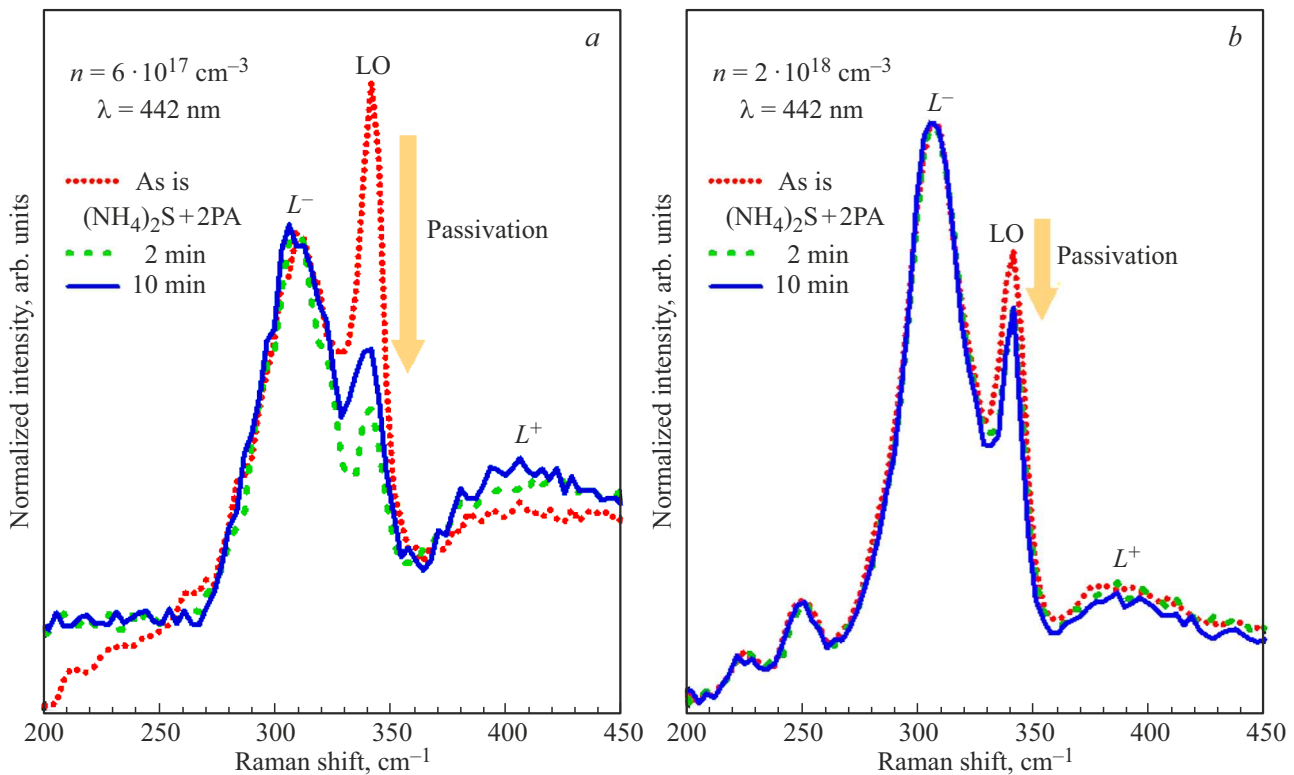


Рис. 2. Спектры КРС n -InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17}$ (а) и $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (б), измеренные до и после обработки раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ в течение 1–2 и 10 мин.

ет собой асимметричный пик с энергией максимума около 1.37 эВ. Данная величина примерно соответствует разности энергий края валентной зоны и уровня Ферми в объеме полупроводника [19]. Кроме того, на спектре наблюдается небольшая особенность в районе энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны фосфида индия при комнатной температуре (1.344 эВ [20]).

После обработки поверхности n -InP(100) с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спиртовом растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в течение 2 мин интенсивность ФЛ возросла на $\sim 25\%$ (рис. 1 и таблица). Более длительная обработка в течение 10 мин привела к деградации электронной пассивации так, что интенсивность ФЛ снизилась до уровня на $\sim 25\%$ ниже величины, характерной для исходной несulfидированной поверхности n -InP(100) (рис. 1 и таблица).

Спектры КРС n -InP(100) с разным уровнем легирования, измеренные до и после обработки поверхности раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ в течение различного времени, представлены на рис. 2. Спектры КРС исходных образцов имеют вид, типичный для легированного n -InP(100) [21]. В частности, в спектрах наблюдаются пик LO ($\sim 341 \text{ см}^{-1}$), обусловленный рассеянием на продольных оптических фонах в приповерхностной обедненной области, а также пик L^- (306 см^{-1}) и полоса L^+ , связанные с рассеянием на фонах и плазмонах в объеме полупроводника. При этом положение максимума полосы L^+ соответствует уровню легирования используемого образца [22].

После сульфидной обработки n -InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соотношение интенсивностей пиков LO и L^- существенно уменьшилось [18], что свидетельствует о сужении приповерхностной обедненной области [23]. Наибольшее снижение соотношения интенсивностей (более чем в 3 раза) наблюдалось при обработке n -InP(100) раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ в течение 1 мин (рис. 2, а). Более длительная обработка в спиртовом растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ либо обработка водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ приводила к несколько меньшему уменьшению соотношения интенсивностей пиков LO и L^- (в 1.5–2.0 раза) [18].

Влияние сульфидной обработки n -InP(100) с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на соотношение интенсивностей пиков LO и L^- было существенно меньшим (рис. 2, б). Так, после обработки в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ в течение 2 или 10 мин соотношение интенсивностей пиков LO и L^- уменьшилось на $\sim 17\%$ (рис. 2, б).

Таким образом, обработка поверхности n -InP(100) сульфидными растворами приводит к электронной пассивации поверхности. Для выяснения механизма электронной пассивации были проведены исследования химического состава и электронной структуры пассивированных поверхностей n -InP(100) методом РФЭС. В общем случае обработка сульфидными растворами приводит к удалению слоя естественного окисла с поверхности n -InP(100) и к формированию пассивирующего

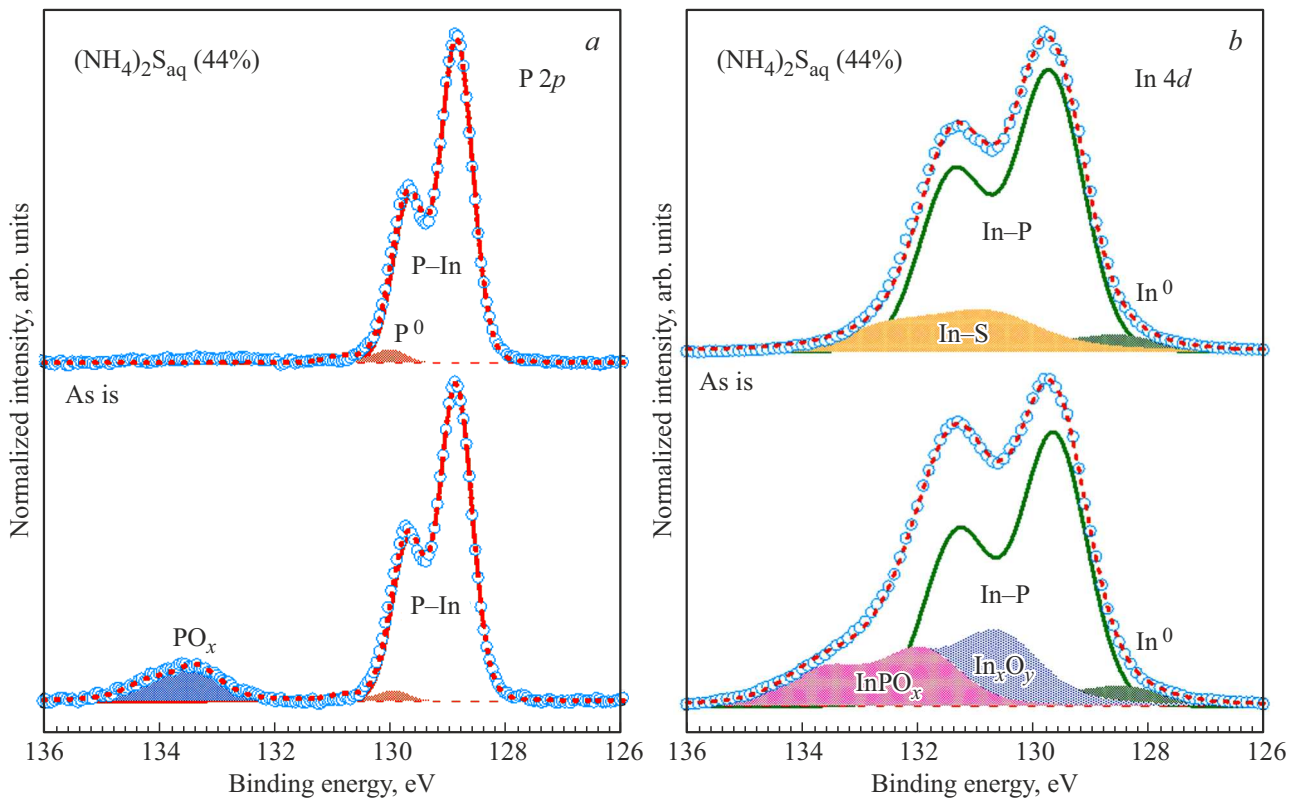


Рис. 3. Разложение спектров остовных уровней P 2*p* (а) и In 4*d* (б), измеренных до и после обработки поверхности *n*-InP(100) стандартным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в течение 10 мин.

покрытия, состоящего главным образом из сульфидов индия [16–18].

Типичные спектры остовных уровней P 2*p* и In 4*d*, измеренные до и после сульфидной обработки поверхности *n*-InP(100), представлены на рис. 3. Как было показано ранее [16–18], исходная поверхность *n*-InP(100) до сульфидной обработки покрыта слоем естественного окисла, состоящего из фосфатов и оксидов индия. Обработка любым из рассматриваемых сульфидных растворов приводит практически к одинаковым изменениям спектров P 2*p* и In 4*d*. Так, например, после обработки поверхности стандартным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в течение 10 мин слой фосфатов индия полностью удаляется с поверхности *n*-InP(100), а вместо компоненты, связанной с оксидами индия In_xO_y , в спектре остовного уровня In 4*d* появляется компонента, обусловленная сульфидами индия (рис. 3). Обработка поверхности любым другим из рассматриваемых растворов приводит к аналогичным изменениям спектров остовных уровней P 2*p* и In 4*d* [18].

Положения максимумов объемных компонент P–In и In–P разложения спектров остовных уровней P 2*p* и In 4*d* использовались для определения значений изгиба зон на поверхностях *n*-InP(100) до и после обработки в различных сульфидных растворах. Для InP энергии связи объемных компонент P–In($2p^{3/2}$) и In–P($4d^{5/2}$) относительно края валентной зоны ($E_{\text{ВМ}}$) составляют

127.74 эВ [24,25] и 16.65 эВ [26] соответственно. Оцененные таким образом значения изгиба зон (положение края зоны проводимости ($E_{\text{СВМ}}$) относительно уровня Ферми на поверхности), усредненные по данным для объемных компонент P–In($2p^{3/2}$) и In–P($4d^{5/2}$), представлены в таблице.

Таким образом, обработка поверхности *n*-InP(100) сульфидными растворами приводит к модификации электронных свойств поверхности, проявляющейся в виде возрастания интенсивности ФЛ и изменения формы спектров КРС, свидетельствующего об уменьшении приповерхностной обедненной области. При этом величина приповерхностного изгиба зон остается неизменной либо даже увеличивается (см. таблицу). На основании полученных значений приповерхностного изгиба зон $V_{\text{В}}$ и уровня легирования *n* можно оценить ширину приповерхностной обедненной области δ_0 в исходном нессульфидированном InP с учетом переходной зоны δ_i шириной ~ 4.4 нм [27] по формуле

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0 V_{\text{В}}}{2\pi n e^2}} - \delta_i, \quad (1)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость InP ($\epsilon_0 = 12.5$), а e — заряд электрона. Рассчитанные по формуле (1) значения ширины приповерхностной обедненной области δ_0 в исходных образцах InP с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ составили

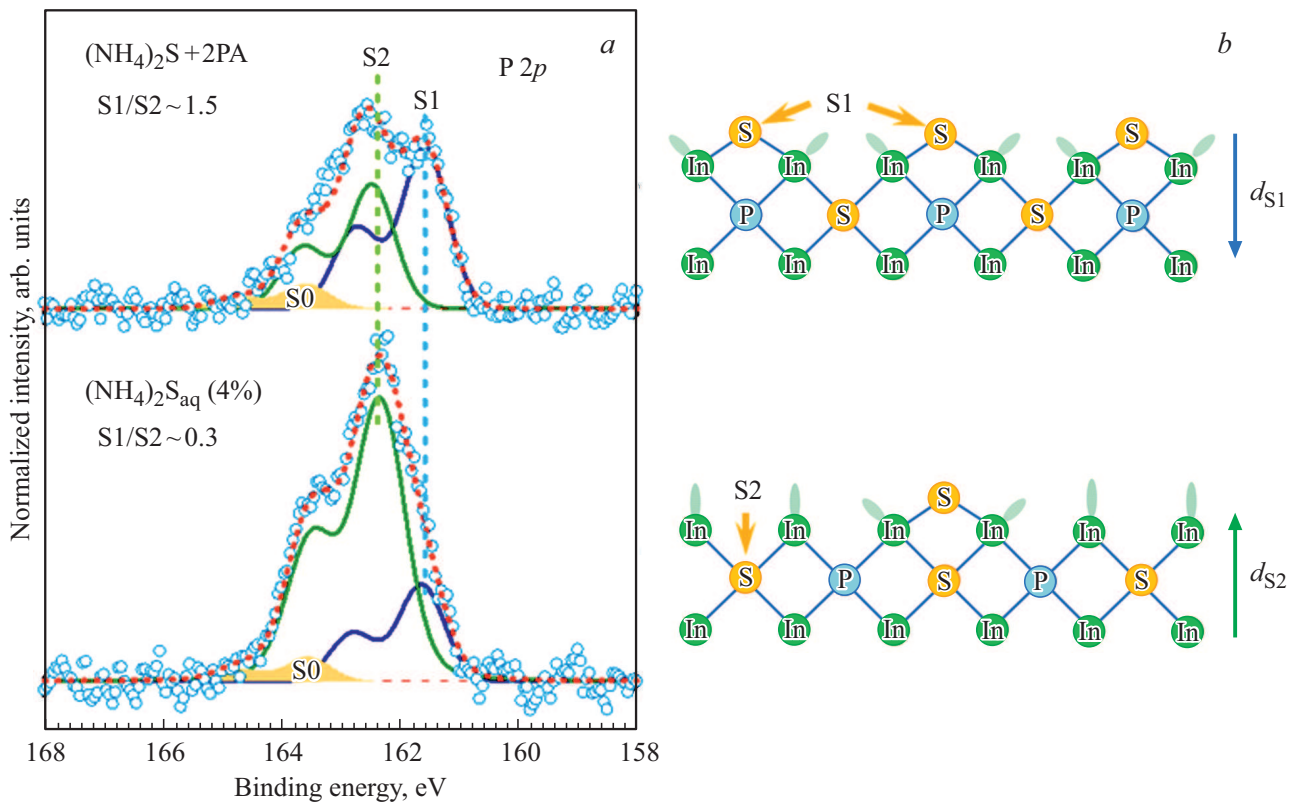


Рис. 4. *a* — разложение типичных спектров остовных уровней S 2*p* [18], измеренных после обработки поверхности *n*-InP(100) ($n = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) указанными сульфидными растворами. *b* — схематическое изображение атомной структуры указанных пассивированных поверхностей.

15.6 и 7.2 нм соответственно (см. таблицу). Ширина приповерхностной обедненной области в образцах InP, обработанных сульфидными растворами, рассчитывалась из соотношений интенсивностей пиков $I(\text{LO})/I(\text{L}^-)$ в спектрах КРС аналогично работам [18,27]. Полученные значения представлены в таблице.

После обработки поверхности *n*-InP(100) сульфидными растворами спектры остовных уровней P 2*p* и In 4*d* (рис. 3) выглядят практически одинаково, независимо от использованного раствора и времени обработки [18], однако электронные свойства таких поверхностей существенно различаются (см. таблицу). При этом, несмотря на существенное уменьшение ширины приповерхностной обедненной области, изгиб зон V_B остается неизменным, а в некоторых случаях даже увеличивается. Таким образом, ширина приповерхностной обедненной области в пассивированном *n*-InP(100) уже не описывается формулой (1). Это указывает на то, что приповерхностный изгиб зон в пассивированном *n*-InP(100) определяется не только плотностью поверхностных состояний, но и потенциалом поверхностных диполей [18].

Для выяснения причин изменения потенциала поверхностного диполя при обработке *n*-InP(100) различными сульфидными растворами были проанализированы спектры остовных уровней S 2*p*, измеренные на пассивированных поверхностях. Спектры уровня S 2*p*

можно разложить на три компоненты с энергиями связи примерно 161.4 (S1), 162.15 (S2) и 163.2 эВ (S0) (рис. 4, *a*). Компонента S1 обусловлена атомами серы в мостиковых связях In–S–In, а компонента S2 — атомами серы в вакансиях фосфора в приповерхностном монослое полупроводника [13] (рис. 4, *b*). Компонента S0 связана с избыточной серой в виде полисульфидных кластеров на поверхности полупроводника. Следует отметить, что соотношение интенсивностей компонент S1/S2 различалось после обработки поверхности *n*-InP(100) различными сульфидными растворами (рис. 4, *a*). Более того, сравнение значений соотношений S1/S2 с соответствующими значениями интенсивности ФЛ и ширины приповерхностной обедненной области (рис. 5) показывает, что с увеличением соотношения S1/S2 интенсивность ФЛ пассивированного *n*-InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ возрастает, что свидетельствует о повышении эффективности электронной пассивации поверхности полупроводника. При этом практически во всех случаях уменьшается ширина приповерхностной обедненной области в соответствии с возрастанием интенсивности ФЛ (рис. 5). Единственным исключением является обработка поверхности разбавленным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с концентрацией 4% в течение 10 мин, после которой интенсивность ФЛ возросла не так сильно, как следовало бы ожидать из наблюдаемого

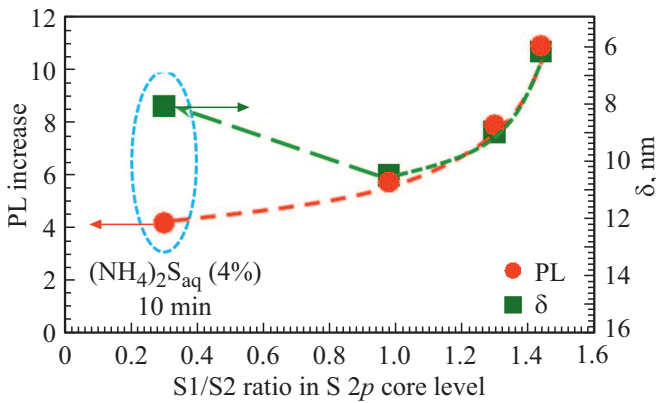


Рис. 5. Корреляция возрастания интенсивности ФЛ, ширины области пространственного заряда δ и соотношения интенсивностей компонент S1/S2 в разложении спектров остоного уровня S 2p *n*-InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, пассивированного в различных сульфидных растворах. У исходного (несульфидированного) *n*-InP(100) возрастание интенсивности ФЛ равно 1, а значение $\delta = 15.6 \text{ нм}$. Используются экспериментальные данные из работы [18].

сужения приповерхностной обедненной области (рис. 5). После такой обработки в спектре уровня S 2p преобладала компонента S2 (рис. 4, а), однако в этом случае одновременно с сужением приповерхностной обедненной области наблюдалось увеличение приповерхностного изгиба зон V_B (см. таблицу), т.е. перезакрепление уровня Ферми в глубь запрещенной зоны.

С другой стороны, при обработке спиртовым раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ поверхности *n*-InP(100) с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ также наблюдалось возрастание приповерхностного изгиба зон V_B , наряду с сужением приповерхностной обедненной области (см. таблицу), а в разложении спектров остоного уровня S 2p преобладала компонента S2 (рис. 6): соотношение S1/S2 составило 0.77 и 0.57 при времени обработки 2 и 10 мин соответственно.

Мостиковые связи In–S–In (состояние S1, рис. 4, б), а также связи In–S–In, в которых атомы серы занимают вакансии фосфора (состояние S2, рис. 4, б), обладают дипольным моментом вследствие разницы электроотрицательностей атомов серы и индия. Дипольный момент d_{S1} , обусловленный состоянием S1, и дипольный момент d_{S2} , обусловленный состоянием S2, направлены в противоположном направлении (рис. 4, б). При этом в общем случае величина этих дипольных моментов может различаться, например, из-за различия межатомных расстояний [28,29] и зарядов атомов серы в состояниях S1 и S2.

Таким образом, суммарный поверхностный диполь, обусловленный связями In–S, сформировавшимися после сульфидной обработки, должен зависеть от соотношения компонент S1/S2 в разложении спектров остоного уровня S 2p (рис. 4, а). Если большинство атомов серы находится в состоянии S1 (рис. 4, б), то направление суммарного поверхностного диполя будет

соответствовать d_{S1} . Согласно теоретическим расчетам [29], такая структура сульфидного покрытия должна быть наиболее стабильной. В случае *n*-InP(100) с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ данная атомная структура обеспечивает наиболее эффективную электронную пассивацию поверхности (рис. 5). И наоборот, если в разложении спектра уровня S 2p преобладает состояние S2, то направление поверхностного диполя будет противоположным (соответствующим d_{S2}). В результате может произойти перезакрепление уровня Ферми на поверхности пассивированного *n*-InP(100), так как направление поля диполя (рис. 4, б) совпадает с направлением поля приповерхностной обедненной области. А именно направление и величина суммарного поверхностного диполя будут зависеть от атомной структуры сульфидного слоя, которая в свою очередь будет определяться особенностями химических процессов, протекающих при сульфидной пассивации. Изменение приповерхностного диполя будет модифицировать распределение потенциала зон на поверхности полупроводника и, как следствие, электронную структуру его поверхности.

Следует отметить, что соотношение количества атомов серы в состояниях S1 и S2 в сульфидном покрытии на поверхности InP(100) может определяться не

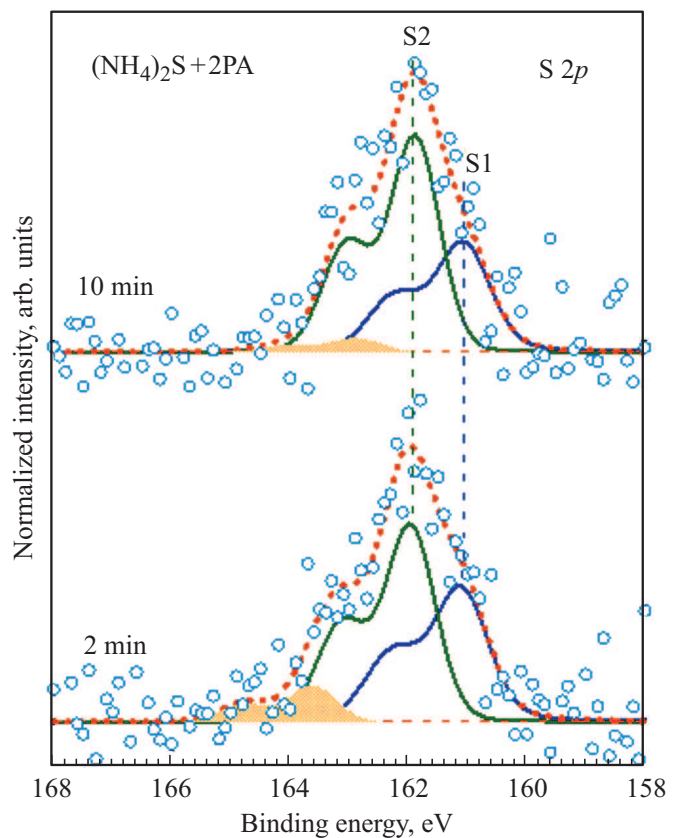


Рис. 6. Разложение спектров остоных уровней S 2p, измеренных после обработки поверхности *n*-InP(100) ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ в течение различного времени.

только составом сульфидного раствора. Действительно, при обработке раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ поверхности $n\text{-InP}(100)$ с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ формируется сульфидное покрытие с соотношением $\text{S1/S2} \sim 1.5$ (рис. 4, а), в то время как обработка в таком же растворе поверхности $n\text{-InP}(100)$ с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приводит к формированию сульфидного покрытия с соотношением S1/S2 существенно меньше 1 (рис. 6). Данный результат можно объяснить влиянием атомной структуры исходной поверхности полупроводника на химические процессы сульфидирования. В частности, соотношение атомных концентраций In/P на исходной поверхности $n\text{-InP}(100)$ с уровнем легирования $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ составляло ~ 1.7 , а после обработки любым из рассматриваемых растворов это отношение уменьшалось до 1.6 [18]. На поверхности же $n\text{-InP}(100)$ с уровнем легирования $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соотношение In/P составляло 1.15, а после сульфидирования в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$ оно возрастало до ~ 1.35 .

Таким образом, при изучении электронной пассивации поверхности $n\text{-InP}(100)$ сульфидными растворами необходимо рассматривать все многообразие химических и электронных процессов на границе полупроводник/раствор с учетом исходной атомной и электронной структуры поверхности полупроводника, а также состава раствора.

4. Заключение

С помощью методов фотолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовались электронная и атомная структуры обработанных различными сульфидными растворами поверхностей $n\text{-InP}(100)$ с целью установления взаимосвязи между эффективностью электронной пассивации и атомной структурой пассивированной поверхности. Показано, что обработка поверхности $n\text{-InP}(100)$ сульфидными растворами приводит к возрастанию интенсивности ФЛ, сопровождаемому сужением приповерхностной обедненной области полупроводника. При обработке сульфидными растворами происходит удаление оксидного слоя с поверхности полупроводника и формирование пассивирующего покрытия, состоящего из связей In-S двух типов: мостиковых связей In-S-In и связей, в которых атом серы занимает вакансии фосфора в приповерхностном монослое. Доля атомов серы в связях того или иного типа будет определять суммарный дипольный момент, который в свою очередь будет определять пространственное распределение потенциала зон и, как следствие, электронную структуру поверхности. Электронная пассивация наиболее эффективна при преобладании мостиковых связей In-S-In . При преобладании же атомов серы в вакансиях фосфора происходит перезакрепление уровня Ферми и увеличение приповерхностного изгиба зон, что приводит к снижению эффективности электронной пассивации.

Финансирование работы

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № 20-03-00523). Исследования методом РФЭС выполнены при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 93021679).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Санкт-Петербургского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.A. del Alamo. *Nature*, **479**, 317 (2011).
- [2] M. Smit, K. Williams, J. van der Tol. *APL Photonics*, **4**, 050901 (2019).
- [3] A.G. Muñoz, C. Heine, M. Lublow, H.W. Klemm, N. Szabó, T. Hannappel, H.-J. Lewerenz. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, Q51 (2013).
- [4] Q. Lin, D. Sarkar, Y. Lin, M. Yeung, L. Blankemeier, J. Hazra, W. Wang, S. Niu, J. Ravichandran, Z. Fan, R. Kapadia. *ACS Nano*, **11**, 5113 (2017).
- [5] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber. *Nature*, **409**, 66 (2001).
- [6] F. Zafar, A. Iqbal. *Proc. Royal Soc. A*, **472**, 20150804 (2016).
- [7] Z. Li, I. Yang, L. Li, Q. Gao, J. S. Chong, Z. Li, M.N. Lockrey, H.H. Tan, C. Jagadish, L.Fu. *Progr. Nat. Sci. Mater.*, **28**, 178 (2018).
- [8] Z. Wu, P. Liu, W. Zhang, K. Wang, X.W. Sun. *ACS Energy Lett.*, **5**, 1095 (2020).
- [9] P.R. Narangan, J.D. Butson, H.H. Tan, C. Jagadish, S. Karuturi. *Nano Lett.*, **21**, 6967(2021).
- [10] N. Tajik, C.M. Haapamaki, R.R. LaPierre. *Nanotechnology*, **23**, 315703 (2012).
- [11] C.-F. Yen, M.-K. Lee. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 052201 (2012).
- [12] H.-K. Kang, Y.-S. Kang, M. Baik, K.-S. Jeong, D.-K. Kim, J.-D. Song, M.-H. Cho. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 7226 (2018).
- [13] D.H. van Dorp, L. Nyns, D. Cuypers, T. Ivanov, S. Brizzi, M. Tallarida, C. Fleischmann, P. Hönicke, M. Müller, O. Richard, D. Schmeißer, S. De Gendt, D.H.C. Lin, C. Adelman. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 2190 (2019).
- [14] M.V. Lebedev. *Semiconductors*, **54**, 699 (2020).
- [15] S. Tian, Z. Wei, Y. Li, H. Zhao, X. Fang, J. Tang, D. Fang, L. Sun, G. Liu, B. Yao, X. Ma. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **17**, 33 (2014).
- [16] M.V. Lebedev, Yu.M. Serov, T.V. Lvova, R. Endo, T. Masuda, I.V. Sedova. *Appl. Surf. Sci.*, **533**, 147484 (2020).
- [17] M.V. Lebedev, Yu.M. Serov, T.V. Lvova, I.V. Sedova, R. Endo, T. Masuda. *Semiconductors*, **54**, 1843 (2020).
- [18] M.V. Lebedev, T.V. Lvova, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, S.V. Lebedev. *J. Mater. Chem. C*, **10**, 2163 (2022).

- [19] R.M. Sieg, S.A. Ringel. *J. Appl. Phys.*, **80**, 448 (1996).
- [20] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J.F. Carlin, M. Ilegems. *Phys. Rev. B*, **44**, 9052 (1991).
- [21] L. Artús, R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Blanco, G. González-Díaz. *Phys. Rev. B*, **60**, 5456 (1999).
- [22] B.B. Boudart, B. Prévot, C. Schwab. *Appl. Surf. Sci.*, **50**, 295 (1991).
- [23] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, D.R.T. Zahn. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2640 (1997).
- [24] J.R. Waldrop, E.A. Kraut, C.W. Farley, R. W. Grant. *J. Appl. Phys.*, **69**, 372 (1991).
- [25] Y. Ishikawa, T. Fukui, H. Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 1163 (1997).
- [26] A.B. Preobrajenski, S. Schömann, R.K. Gebhardt, T. Chassé. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1973 (2000).
- [27] A. Pinczuk, A. A. Ballman, R. E. Nahory, M. A. Pollack, J.M. Worlock. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1168 (1979).
- [28] O.L. Warren, G.W. Anderson, M.C. Hanf, K. Griffiths, P.R. Norton. *Phys. Rev. B*, **52**, 2959 (1995).
- [29] A.C. Ferraz, G.P. Srivastava. *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 23 (1999).

Редактор А.Н. Смирнов

Correlation of the electronic and atomic structure at passivated *n*-InP(100) surfaces

*M.V. Lebedev*¹, *T.V. Lvova*¹, *A.N. Smirnov*¹,
*V.Yu. Davydov*¹, *A.V. Koroleva*², *E.V. Zhizhin*²,
*S.V. Lebedev*²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract Photoluminescence, Raman spectroscopy and *X*-ray photoelectron spectroscopy are used to study electronic and atomic structure of *n*-InP(100) surfaces treated with different sulfide solutions. It is shown that the sulfide treatment causes removal of the native oxide layer from the semiconductor surface and formation of the passivating layer consisting of In–S chemical bonds with the structure dependent on the solution composition and atomic arrangement at the initial surface of the semiconductor. This is accompanied by an increase in photoluminescence intensity and narrowing of the surface depletion layer. Atomic structure of the passivating layer determines the total dipole that modifies the depth distribution of the bands potentials and thus the surface electronic structure.