

# Адсорбция сольватированных гидросульфид-ионов на поверхность GaAs(100): роль растворителя при модификации структуры поверхности

© М.В. Лебедев<sup>†</sup>, Th. Mayer\*, W. Jaegermann\*

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

\* TU-Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung,  
64287 Darmstadt, Germany

(Получена 2 июня 2003 г. Принята к печати 3 июня 2003 г.)

Методами фотоэмиссионной спектроскопии исследовалась адсорбция сольватированных различными амфипротонными растворителями (вода, спирты) гидросульфид-ионов  $\text{HS}^-$  на свободную от окислов поверхность GaAs(100). Адсорбция проводилась из растворов сульфида аммония в инертной атмосфере, не содержащей кислорода. Было показано, что химический сдвиг компоненты, обусловленной формируемыми связями As-S относительно объемной As-Ga составляющей фотоэлектронного спектра возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости используемого растворителя, свидетельствуя о возрастании степени ионности связей As-S. Энергия ионизации полупроводника после адсорбции также зависит от растворителя, из которого производилась адсорбция, причем эта зависимость сохраняется и после отжига поверхности и исчезновения связей As-S, что указывает на влияние растворителя на атомную структуру поверхности. Установлено, что растворитель, сольватируя ион, модифицирует его химические свойства и реакционную способность, что приводит к изменению механизма взаимодействия ионов с поверхностными атомами полупроводника.

## 1. Введение

Размеры современных полупроводниковых приборов становятся соизмеримыми с постоянной решетки кристалла, и поэтому свойства поверхностей и интерфейсов приобретают решающее значение. В этой связи в последние годы активно разрабатываются методы химической инженерии электронных свойств поверхностей (спектра поверхностных состояний, поверхностных потенциалов) для расширения возможностей использования полупроводниковых материалов в электронике [1]. Химическая модификация электронных свойств поверхности происходит вследствие взаимодействия адсорбирующихся атомов, ионов или молекул с поверхностными атомами и состояниями полупроводника и переноса заряда между адсорбатом и полупроводником.

Многие процессы полупроводниковой технологии протекают на границе полупроводник/электролит. Известно, что сольватация ионов или молекул полярными молекулами растворителя приводит к модификации электронной оболочки, что может привести к коренному изменению их химических свойств [2]. Наиболее сильно это может проявляться в случае, когда между растворенной молекулой и молекулами растворителя могут формироваться координационные водородные связи, наличие которых существенно изменяет распределение электронной плотности в сольватированном ионе или молекуле.

Экспериментально установлено, что растворитель, из которого происходит адсорбция, способен оказывать существенное влияние на электронную структуру фор-

мирующей поверхности, даже не вступая с ней в непосредственную реакцию. Так, например, при адсорбции серы в виде гидросульфид-ионов  $\text{HS}^-$  из растворов электронные свойства поверхности, покрытой адсорбатом, коррелируют с диэлектрической проницаемостью растворителя. С уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя снижается скорость поверхностной рекомбинации GaAs [3] и GaN [4], а также уменьшается плотность поверхностных состояний GaAs [3], InP [5] и твердых растворов InGaAs [6]. Обработка лазерных зеркал в сульфидных растворах на основе спиртов с низкой диэлектрической проницаемостью приводит к существенному улучшению характеристик полупроводниковых лазеров, причем повышение эффективности лазера также зависит от используемого растворителя [7,8]. Влияние растворителя на интенсивность фотолюминесценции наблюдалось также и при обработке GaAs в растворах HCl [9].

Естественно предположить, что влияние растворителя, из которого происходит адсорбция, на электронные свойства поверхности происходит из-за модификации химических свойств адсорбата сольватацией, что приводит к изменению химии поверхностных процессов. Теоретически показано [10], что сольватация может влиять на длину и характер химических связей, формирующихся при реакциях в растворах. Соответственно при сольватации адсорбата различными растворителями может изменяться характер химических связей адсорбата с поверхностными атомами полупроводника, формирующихся на границе полупроводник/раствор.

В данной работе с помощью фотоэмиссионной спектроскопии анализируются химические процессы, протекающие на границе GaAs(100)/сульфидный раствор, и

<sup>†</sup> E-mail: mleeb@triat.ioffe.ru

исследуется роль растворителя при формировании химических связей сольватированных гидросульфид-ионов с поверхностными атомами полупроводника.

## 2. Методика эксперимента

Исследования проводились на специально подготовленных подложках  $n$ -GaAs(100),  $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Прежде всего подложки помещались в сверхвысоковакуумную камеру, где они в течение 30 мин подвергались бомбардировке ионами аргона, после чего отжигались при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение часа. Подготовленная таким образом поверхность не содержала кислорода и углерода. Затем для сульфидной обработки образцы без контакта с атмосферой перемещались в специальную электрохимическую камеру [11], изготовленную из стандартных стеклянных элементов. Эта стеклянная камера содержала инертную атмосферу из сухого азота и была присоединена к сверхвысоковакуумной камере измерительной системы.

Сульфидная обработка проводилась путем нанесения на поверхность образца капли раствора. Использовались растворы сульфида аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$  в воде  $\text{H}_2\text{O}$ , метаноле  $\text{CH}_3\text{OH}$ , изопропанолу  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и трет-бутанолу  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Концентрация сульфида аммония в водном растворе составляла 25 об %, а в спиртовых растворах — 2–3 об %. Раствор находился на поверхности образца в течение 10 мин, а затем удалялся с поверхности потоком сухого азота. Использовались только свежеприготовленные растворы. По окончании сульфидной обработки образец перемещался обратно в вакуумную камеру без контакта с воздухом.

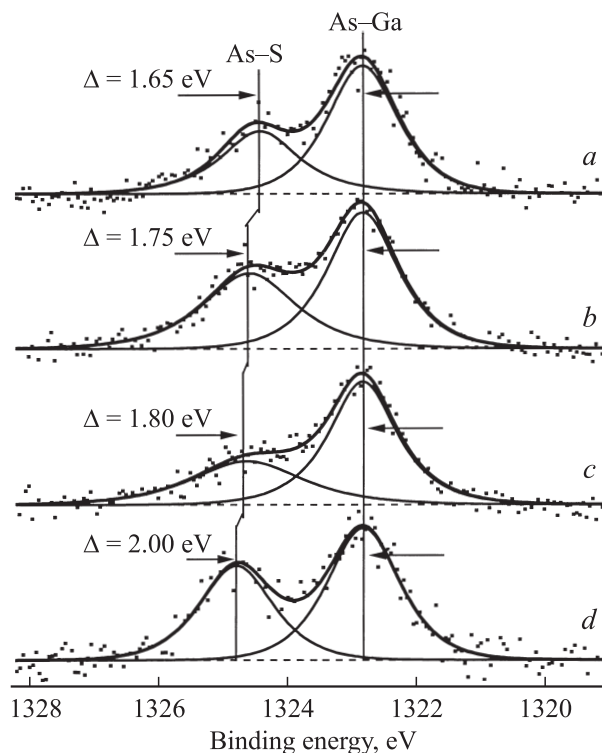
Измерения спектров фотоэмиссии проводились на установке РНИ 5700 MultiTechnique. Для измерения спектров рентгеновской фотоэмиссии использовался монохроматический  $\text{AlK}_\alpha$ -источник ( $h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$ ). Энергии связи основных уровней отсчитывались от уровня Ферми. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась исходя из энергии связи уровня золота  $E_b(\text{Au}4f_{7/2}) = 84.00 \text{ эВ}$ . Спектры валентной зоны измерялись с помощью излучения гелиевой лампы ( $\text{HeI}$ ,  $h\nu = 21.2 \text{ эВ}$ ). При измерении спектров валентной зоны на образец подавалось смещение  $V = -1.5 \text{ В}$  относительно вакуумной камеры и анализатора. Энергия ионизации поверхности определялась по полной ширине спектра валентной зоны, т.е. расстоянию между краем валентной зоны и энергией начала вторичной электронной эмиссии. Для получения величины энергии ионизации полная ширина спектра валентной зоны вычиталась из энергии возбуждения ( $21.2 \text{ эВ}$ ) [12]. Измерения спектров проводились до сульфидной обработки, после нее, а также после каждой из нескольких последовательных стадий отжига поверхности, длившейся около 10 мин каждая. Температура отжига на каждой следующей стадии была выше, чем на предыдущей. Температура контролировалась с помощью термодпары, размещенной в непосредственной близости от образца.

## 3. Результаты

### 3.1. Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия

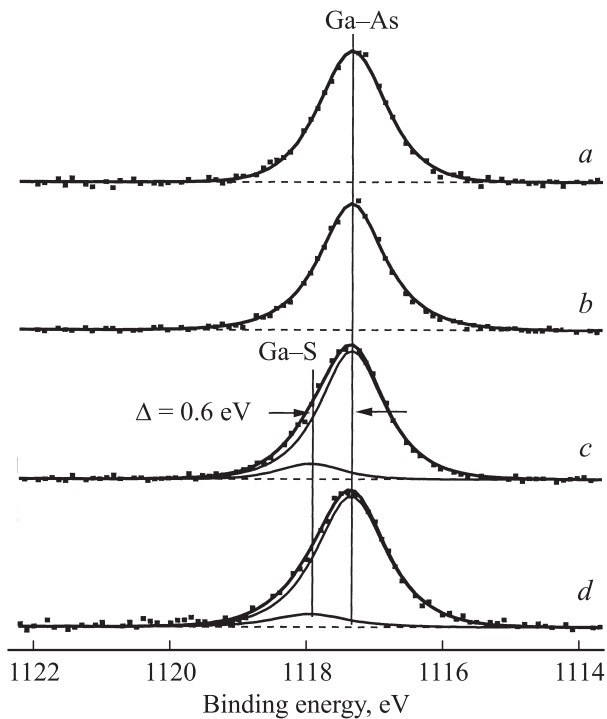
Обзорные рентгеновские фотоэмиссионные спектры исходной поверхности (после аргонной бомбардировки и отжига) содержат только пики Ga и As. После сульфидирования в обзорных спектрах появляются пики серы, кислорода и углерода. При этом интенсивность пиков кислорода и углерода во всех случаях была существенно ниже, чем интенсивность этих пиков на поверхности полупроводника, покрытого слоем естественного оксида, а также на поверхности, которая вначале была подвергнута аргонной бомбардировке и отжигу, а затем специально окислялась в атмосфере в течение 3 мин до появления видимых следов оксидов галлия и мышьяка.

Из разложения фотоэмиссионных спектров As 2*p* атомных уровней поверхностей, сульфидированных в различных растворах (рис. 1), видно, что наряду с объемной составляющей, обусловленной химическими связями As–Ga, в спектрах появляется дополнительная компонента с большей энергией связи. В качестве объемной As–Ga составляющей служил спектр исходной поверхности (подвергнутой аргонной бомбардировке и отжигу). Полученная высокоэнергетичная компонента может быть связана с образованием на поверхности сульфидов мышьяка, поскольку образование оксидов



**Рис. 1.** Фотоэмиссионные спектры As 2*p* уровня свободной от слоя оксида поверхности GaAs(100), сульфидированной в растворах: *a* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , *b* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ , *c* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и *d* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

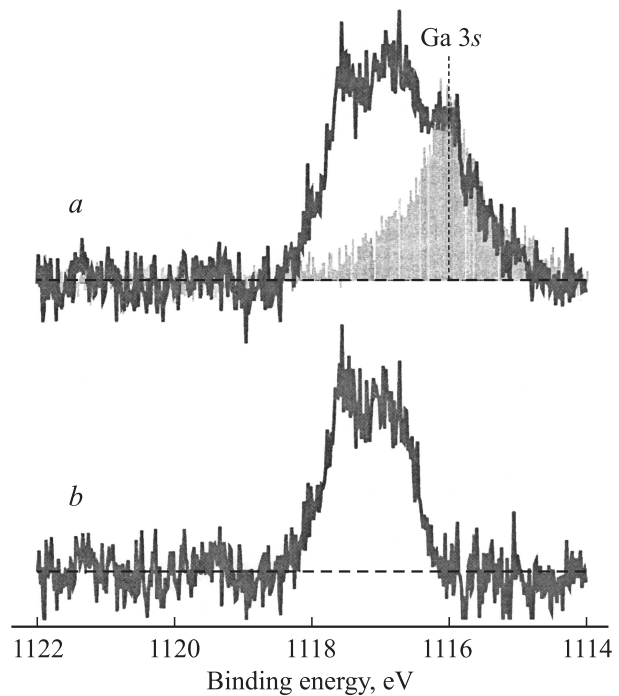
мышьяка можно исключить при полученной относительно низкой поверхностной концентрации кислорода и, кроме того, оксиды мышьяка должны иметь существенно больший химический сдвиг (3 эВ и более [13–15]). „Химический“ сдвиг компоненты, связанной с сульфидами мышьяка, относительно объемной As–Ga составляющей различен для поверхностей, сульфидированных в различных растворах: наименьший сдвиг имели связи As–S, полученные при сульфидировании в водном растворе (рис. 1, *a*), а наибольший — в растворе, в котором в качестве растворителя использовался трет-бутанол (рис. 1, *d*). Это различие в химических сдвигах наблюдалось как в спектрах As 2*p* уровней (рис. 1), так и в спектрах As 3*d* уровней.



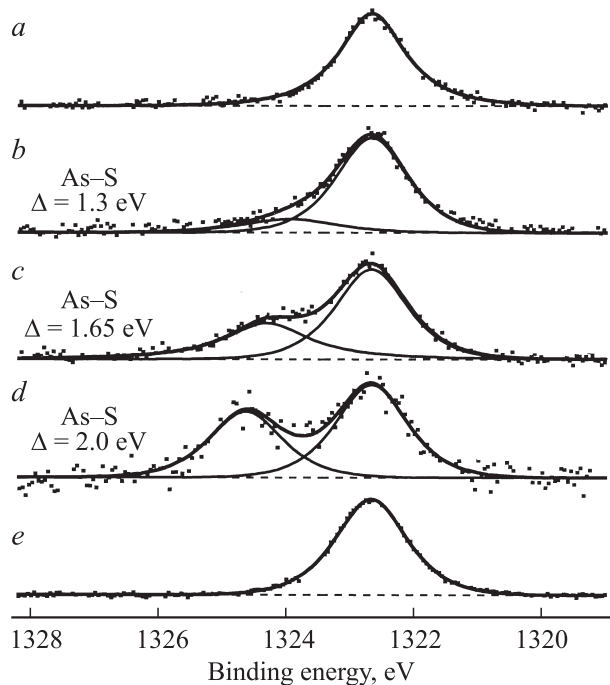
**Рис. 2.** Фотоэмиссионные спектры Ga 2*p* уровня свободной от слоя окисла поверхности GaAs(100), сульфидированной в растворах: *a* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , *b* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ , *c* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и *d* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

Сульфидирование не привело к видимому изменению Ga 3*d* спектров. В то же время в спектрах Ga 2*p* уровней поверхностей, сульфидированных в растворах на основе изопропанола и трет-бутанола, наблюдалась небольшая компонента с химическим сдвигом 0.6 эВ относительно объемной Ga–As компоненты (рис. 2). Наличие этой компоненты указывает на образование Ga–S-связей [16].

Анализ уровней фотоэмиссии серы на поверхности GaAs с помощью источника Al  $K_{\alpha}$  затруднен, поскольку уровень S 2*p* (с энергией связи около 160 эВ) перекрывается с уровнем Ga 3*s*, а уровень S 2*s* (с энергией связи около 220 эВ) — с оже-уровнем As  $L_2M_{45}M_{45}$ . На рис. 3 показана область энергий связи уровня S 2*p* для поверхности, сульфидированной в растворе



**Рис. 3.** *a* — фотоэмиссионный спектр S 2*p* уровня поверхности GaAs(100), сульфидированной в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  с выделенным Ga 3*s* уровнем свободной от окисла нессульфидированной поверхности GaAs(100); *b* — разность между спектром (а) и спектром Ga 3*s* уровня свободной от окисла нессульфидированной поверхности GaAs(100).



**Рис. 4.** Эволюция фотоэмиссионного спектра As 2*p* уровня свободной от слоя окисла поверхности GaAs(100) при сульфидировании в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и последующем отжиге при различных температурах, °C: *a* — 500, *b* — 400, *c* — 300, *d* — без отжига, *e* — без сульфидирования.

$(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . На рис. 3, *a* представлен суммарный спектр, на котором выделен уровень Ga 3s несольфидированного образца. Для получения чистого сигнала S 2*p* уровня из этого суммарного спектра вычитался выделенный Ga 3s уровень. Разность представлена на рис. 3, *b*. Спектры S 2*p* уровня других сольфидированных поверхностей были аналогичными.

Отжиг поверхности, сольфидированной в водном растворе, приводит к исчезновению связей As-S уже после первого отжига (при температуре 300°C) и возникновению связей Ga-S (с „химическим“ сдвигом 0.6 эВ). При отжиге поверхностей, сольфидированных в спиртовых растворах (на основе изопропанола и трет-бутанола), на которых связи As-S имеют больший химический сдвиг, отжиг приводит вначале к трансформации связей As-S в связи As-S с меньшим химическим сдвигом (рис. 4). При этом возникают новые связи Ga-S в дополнение к уже существующим.

### 3.2. Ультрафиолетовая фотоэмиссионная спектроскопия

В спектре валентной зоны исходной поверхности GaAs(100), подвергнутой аргонной бомбардировке и отжигу, содержатся 4 явных пика, энергии связи которых относительно максимума валентной зоны равны 1.0, 2.7, 4.0 и 6.7 эВ (рис. 5, *a*). Первый пик может быть связан с эмиссией из As-As димерных поверхностных

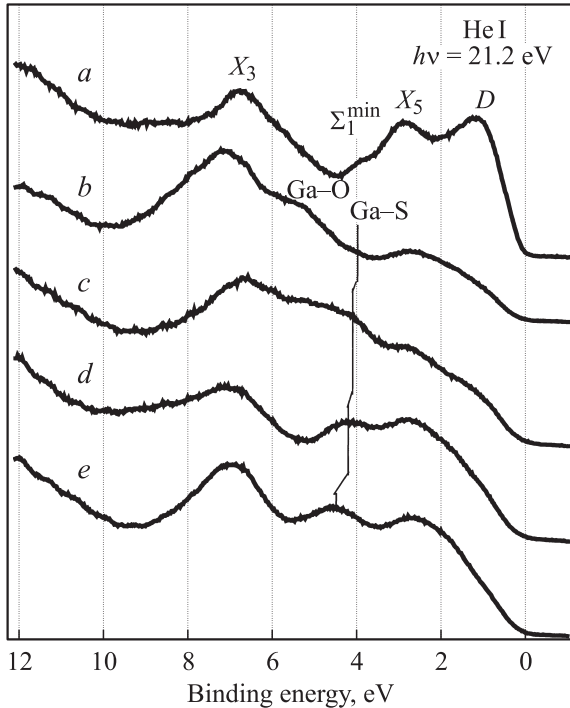
состояний [17]. Остальные пики связаны с эмиссией из объемных критических точек зоны Бриллюэна  $X_5$ ,  $\Sigma_7^{\text{min}}$  и  $X_3$  соответственно [17,18].

Как уже наблюдалось ранее [19], сразу после сольфидной обработки спектры валентной зоны всех поверхностей состояли из двух широких полос в районе объемных критических точек  $X_5$  и  $X_3$ . Отсутствие четких особенностей в этих спектрах может быть связано с наличием следов углерода на поверхности сразу после сольфидной обработки. Отжиг этих поверхностей приводил к десорбции углерода, что привело к проявлению новых пиков в спектрах валентной зоны. На рис. 5, *b-e* представлены спектры валентной зоны исследованных поверхностей после отжига при температуре 400°C. Дальнейший отжиг при 500°C не привел к существенному изменению формы спектров. Во всех спектрах присутствуют четкие пики в районе объемных критических точек  $X_5$  (2.7 эВ) и  $X_3$  (6.7 эВ), а также плечо, соответствующее эмиссии из As-As димерного поверхностного состояния (0.8–1.0 эВ).

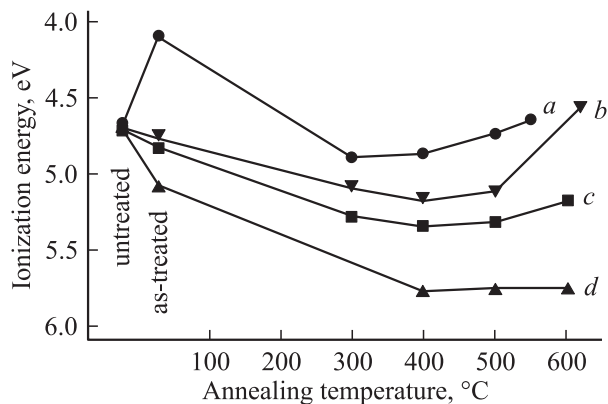
Кроме того, в спектрах поверхностей, обработанных в водном сольфидном растворе (рис. 5, *b*) и в растворе на основе метанола (рис. 5, *c*), присутствует максимум с энергией связи 5.4 эВ. Аналогичная особенность наблюдалась в спектрах после выдержки чистой поверхности GaAs(100) в кислороде и последующего отжига и связывалась с наличием оксидов галлия [20]. С другой стороны, примерно такую же энергию связи имеет уровень O 2*p* [21], для которого характерно высокое сечение фотоионизации при возбуждении источником He I ( $h\nu = 21.2$  эВ) [22]. Поскольку на поверхностях, обработанных в водном сольфидном растворе и в растворе на основе метанола, присутствует некоторое небольшое остаточное содержание кислорода, пик с энергией 5.4 эВ может быть связан с наличием следов кислорода на этих поверхностях.

Еще одна эмиссионная линия наблюдалась во всех спектрах в диапазоне энергий связи от 4.0 до 4.5 эВ. Наиболее сильно эта линия проявляется в спектрах поверхности, сольфидированной в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (4.25 эВ) (рис. 5, *d*) и в  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (4.5 эВ) (рис. 5, *e*). С одной стороны, эта линия находится в районе объемной критической точки  $\Sigma_7^{\text{min}}$ . Однако поскольку она чувствительна к поверхностной обработке, можно заключить, что поверхность вносит существенный вклад в эту эмиссию. С другой стороны, в спектре валентной зоны слоя GaS на поверхности GaAs наблюдался пик с энергией связи около 4 эВ [23] и, кроме того, пик S 3*p*, имеющий высокое сечение фотоионизации при возбуждении источником He I, также может находиться в этом районе. Суммируя, можно заключить, что этот пик с энергией связи, зависящей от растворителя, из которого производилась адсорбция гидросульфид-ионов, связан с наличием атомов серы на поверхности GaAs (связей Ga-S).

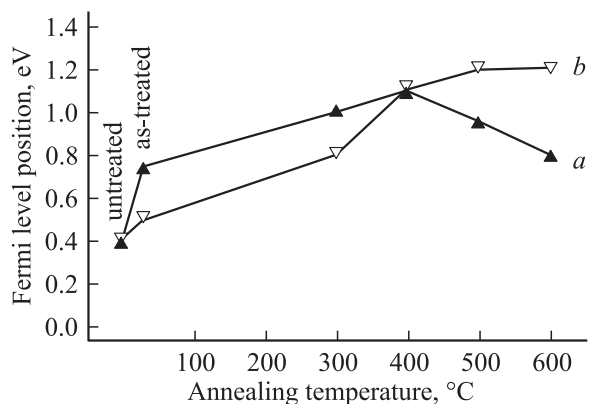
Энергия ионизации исходной поверхности GaAs(100) после аргонной бомбардировки и отжига равна 4.7 эВ.



**Рис. 5.** Спектры валентной зоны свободной от окисла несольфидированной поверхности GaAs(100) (*a*), а также этой поверхности, сольфидированной в растворах: *b* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , *c* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ , *d* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и *e* —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .  $E_{\text{VBM}} = 0$ .



**Рис. 6.** Эволюция энергии ионизации свободной от окисла поверхности GaAs (100) при сульфидировании в растворах:  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  (a),  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$  (b),  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (c) и  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (d) и последующем отжиге.



**Рис. 7.** Изменение положения поверхностного уровня Ферми свободной от окисла поверхности GaAs(100) при сульфидировании в растворах:  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  (a) и  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (b) и последующем отжиге.  $E_{\text{VBM}} = 0$ .

После обработки поверхности в водном растворе энергия ионизации заметно уменьшается, в то время как после обработки поверхности в спиртовых растворах энергия ионизации увеличивалась, причем это увеличение было различным для различных растворителей (рис. 6). После отжига энергия ионизации всех исследованных сульфидированных поверхностей увеличивалась. Однако при любой температуре отжига энергия ионизации была различной для поверхностей, обработанных в различных сульфидных растворах.

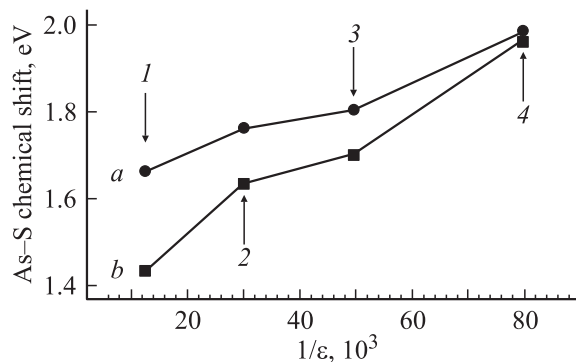
Эволюция положения уровня Ферми относительно края валентной зоны при отжиге поверхностей GaAs(100), обработанных в водном сульфидном растворе и в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , представлена на рис. 7. Перед сульфидной обработкой (но после аргонной бомбардировки и отжига) поверхность обладала довольно сильным изгибом зон ( $\sim 1$  эВ). Сульфидирование в водном растворе привело к заметному уменьшению изгиба зон (рис. 7, a). Сульфидирование же в спиртовых

растворах слабо влияло на величину изгиба зон (например, рис. 7, b). Отжиг сульфидированных поверхностей приводил к уменьшению изгиба зон. При этом обращает на себя внимание тот факт, что при отжиге выше  $400^\circ\text{C}$  уровень Ферми на поверхности, сульфидированной в водном растворе, вновь сдвигается в сторону валентной зоны (рис. 7, a), в то время как на поверхности, обработанной в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (рис. 7, b), а также в других исследованных спиртовых растворах, уровень Ферми продолжает двигаться в направлении зоны проводимости. Эта эволюция уровня Ферми, определенная из анализа спектров валентной зоны, качественно согласуется с изменением положения максимумов объемных составляющих спектров As 2p и Ga 2p уровней при сульфидной обработке и последующем отжиге, которое также свидетельствует об изменении положения края валентной зоны относительно уровня Ферми.

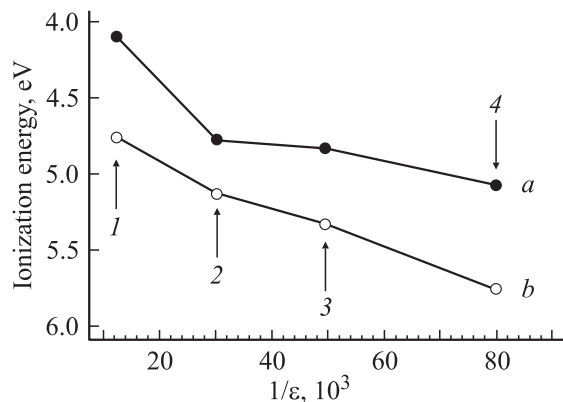
#### 4. Обсуждение результатов

Адсорбция гидросульфид-ионов в различных растворителях приводит к формированию связей As-S с различным химическим сдвигом относительно объемной As-Ga составляющей (рис. 1). Так же, как и многие электронные свойства сульфидированных поверхностей [3-5,7,24], этот химический сдвиг коррелирует со статической диэлектрической проницаемостью растворителя (рис. 8).

Различный химический сдвиг As-S компоненты спектра свидетельствует о различной степени окисления атомов мышьяка, связанных с атомами серы: больший химический сдвиг свидетельствует о более высоком зарядовом состоянии атомов и(или) о большей ионности связи. В пользу изменения ионности связей As-S на поверхности, обработанной в различных сульфид-



**Рис. 8.** Зависимость химического сдвига As-S компоненты относительно As-Ga объемной составляющей в As 2p (a) и As 3d (b) фотоэмиссионных спектрах свободных от окисла поверхностей GaAs(100), сульфидированных в различных растворах, от диэлектрической проницаемости растворителя, в котором проводилось сульфидирование. 1 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , 2 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ , 3 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 4 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .



**Рис. 9.** Зависимость энергии ионизации свободных от окисла поверхностей GaAs(100), сульфидированных в различных растворах, от диэлектрической проницаемости растворителя, в котором проводилось сульфидирование: *a* — сразу после сульфидирования, *b* — после отжига сульфидированной поверхности при 500°C. 1 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , 2 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$ , 3 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 4 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

ных растворах, свидетельствует и зависимость энергии ионизации сульфидированной поверхности от диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 9, *a*). Поскольку изменение энергии ионизации характеризует величину поверхностного диполя [25], можно заключить, что поверхность GaAs(100), обработанная в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , обладает наибольшим дипольным моментом, а поверхность, обработанная в водном растворе, — наименьшим. Таким образом, адсорбция серы из различных растворителей приводит к формированию на поверхности различной атомной структуры.

Несколько причин могут привести к такому влиянию растворителя. Во-первых, возможно, что сера в различных растворах находится в разных химических состояниях. Наиболее вероятные серосодержащие ионы, которые могут существовать в таких растворах, — это гидросульфид-ионы  $\text{HS}^-$  и сульфид-ионы  $\text{S}^{2-}$ . Вероятность наличия полисульфидов  $\text{HS}_n^-$  и  $\text{S}_n^{2-}$  пренебрежимо мала, поскольку для образования полисульфидов необходимо добавление чистой серы в раствор [26]. Наличием сульфид-ионов  $\text{S}^{2-}$  в диапазоне pH, характерном для водного раствора сульфида аммония (около 8), можно также пренебречь [27]. Существование же этих сильно заряженных ионов в спиртах совсем невероятно, поскольку дальнейшая диссоциация иона  $\text{HS}^-$  практически невозможна в среде с низкой диэлектрической проницаемостью. Таким образом, основными серосодержащими ионами, взаимодействующими с поверхностью GaAs, во всех рассмотренных растворах являются гидросульфид-ионы  $\text{HS}^-$ .

С другой стороны, химические свойства ионов в растворе могут быть модифицированы из-за сольватации. В то же время нельзя исключить и модификацию полупроводниковой поверхности сольватацией [28]. В первом приближении изменение растворителя приводит к изменению диэлектрической проницаемости среды, окру-

жающей ион, что приводит к изменению реакционного потенциала, воздействующего на электронное облако иона [2]. Это изменение способно оказывать влияние на перенос заряда между реагирующими атомами и может привести к изменению длины и характера химической связи, формирующейся в растворе [10]. Кроме того, смена растворителя приводит к изменению состава и структуры сольватной оболочки. Более того, как при гидратации, так и при сольватации спиртами гидросульфид-ионов между атомами серы и молекулами растворителя будут формироваться водородные связи, наличие которых приводит к частичному обобществлению ионного заряда между ионом и окружающими молекулами растворителя, что приводит к дальнейшему изменению химических свойств и реакционной способности иона.

Реакционная способность гидросульфид-иона  $\text{HS}^-$ , сольватированного различными растворителями, рассматривалась посредством *ab initio* квантово-химических расчетов индексов реакционной способности [29,30]. Согласно расчетам, атом серы в гидратированном ионе (сольватированном молекулами воды) способен как отдавать, так и принимать электроны в ходе химической реакции. Напротив, атом серы в ионе, сольватированном молекулами спиртов, является существенно нуклеофильным: он способен отдавать электроны, но ему трудно их принимать. При этом степень нуклеофильности атома серы (характеризующая, насколько трудно атому принимать электроны) увеличивается по мере увеличения поляризуемости молекулы растворителя. Увеличение же поляризуемости молекулы растворителя соответствует уменьшению его статической диэлектрической проницаемости [31].

Различие в реакционной способности гидросульфид-ионов, сольватированных различными растворителями, приводит к различию в механизме взаимодействия таких ионов с поверхностью полупроводника. На поверхности GaAs(100) вакантные оборванные связи локализованы на атомах галлия, а заполненные — на атомах мышьяка. Атом серы в гидратированном ионе  $\text{HS}^-$  способен быть как донором, так и акцептором электронов при адсорбции, и формирующиеся связи с галлием и мышьяком будут иметь преимущественно ковалентный характер (обобществление электронной оболочки).

Атом серы в ионе, сольватированном молекулами спиртов, может также легко отдавать электроны. Поэтому при реакции таких ионов с галлием будут также формироваться ковалентные Ga-S-связи. Однако при реакции с мышьяком атом серы не может принять электрон с заполненных орбиталей, и формирующиеся связи будут иметь ионный характер (без обобществления электронной оболочки). А именно, при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя и сопутствующем увеличении степени нуклеофильности атома серы в сольватированном ионе  $\text{HS}^-$  должна повышаться степень ионности поверхностных связей As-S, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 8). Отметим, что

реакция сульфидирования серы в растворах является окислительно-восстановительной [32], и избыточные валентные электроны будут захватываться протонами раствора.

Следует подчеркнуть, что влияние растворителя, из которого производилась адсорбция, на энергию ионизации сульфидированного GaAs(100) сохраняется и после отжига поверхности (рис. 6). На рис. 9, *b* представлена зависимость энергии ионизации поверхностей от диэлектрической проницаемости растворителя, в котором проводилась адсорбция, после отжига при температуре 500°C, т.е. после заведомого исчезновения с поверхности всех следов физсорбированных молекул растворителя (пиков углерода и кислорода) и всех связей As-S, химический сдвиг и характер которых зависят от растворителя. При этом разница между наибольшей и наименьшей энергиями ионизации (для поверхностей сульфидированных соответственно в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ) составляет около 1.0 эВ, как и в случае поверхностей сразу после сульфидирования (рис. 9, *a*). Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что сольватация адсорбирующихся ионов влияет не только на характер формирующихся связей As-S, но и способствует более глубокой модификации атомной структуры поверхности.

## 5. Заключение

Для выяснения роли, которую играет растворитель при взаимодействии адсорбата с поверхностными атомами полупроводника на границе полупроводник/электролит, методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии изучалась адсорбция серы в форме гидросульфид-ионов  $\text{HS}^-$ , сольватированных различными амфипротонными растворителями (вода, метанол, изопропанол, трет-бутанол) на свободную от окислов поверхность GaAs(100). Адсорбция проводилась из растворов сульфида аммония в инертной атмосфере, не содержащей кислорода.

Установлено, что в результате адсорбции в рентгеновских спектрах As 2*p* и As 3*d* уровней появляется компонента, обусловленная связями As-S. Химический сдвиг этой компоненты относительно объемной As-Ga составляющей зависит от растворителя, в котором проводилась адсорбция. Наблюдаемое увеличение химического сдвига при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя сопровождается увеличением энергии ионизации полупроводника.

Отжиг поверхности приводит к исчезновению связей As-S и возникновению связей Ga-S. Энергия ионизации при этом увеличивается, однако зависимость ее от растворителя, в котором проводилась адсорбция, сохраняется. Положение поверхностного уровня Ферми относительно краев зон полупроводника и его эволюция при отжиге сульфидированных поверхностей также различны на поверхностях, сульфидированных из различных растворов.

Предполагается, что влияние растворителя, в котором происходит адсорбция гидросульфид-ионов, на атомную структуру и свойства поверхности обусловлено модификацией химических свойств и реакционной способности ионов перед адсорбцией посредством сольватации. Сольватация различными растворителями ведет к различному механизму взаимодействия гидросульфид-иона с поверхностными атомами полупроводника и, как следствие, к различной атомной структуре поверхности, которая „помнит“ растворитель, из которого проводилась адсорбция даже после отжига и исчезновения связей As-S.

Один из авторов (М.В. Лебедев) считает своим приятным долгом поблагодарить коллектив Лаборатории исследования свойств поверхности из Технического университета Дармштадта (Германия) за гостеприимство, дружеское участие и творческую атмосферу, способствовавшие выполнению данного исследования, а также фонд Александра фон Гумбольдта за предоставленную исследовательскую стипендию.

## Список литературы

- [1] F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis. Chem. Rev., **100**, 2505 (2000).
- [2] J. Tomasi, M. Persico. Chem. Rev., **94**, 2027 (1994).
- [3] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, D.R.T. Zahn. J. Appl. Phys., **82**, 2640 (1997).
- [4] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, I.-H. Lee, S.-J. Park. J. Appl. Phys., **87**, 4591 (2000).
- [5] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, D.R.T. Zahn. ФТП, **33**, 429 (1999).
- [6] M. Kemerink, J.V. Gerritsen, P.M. Koenrad, H. Van Kempen, J.H. Wolter. Appl. Phys. Lett., **75**, 3656 (1999).
- [7] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, Yu.M. Shernyakov, B.V. Tsarenkov. Mater. Sci. Engin. B, **44**, 380 (1997).
- [8] R. Hakimi, M.-C. Amann. Semicond. Sci. Technol., **12**, 778 (1997).
- [9] K. Akita, M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka. J. Electrochem. Soc., **137**, 2081 (1990).
- [10] J. Cioslowski, M. Martinov. J. Chem. Phys., **103**, 4967 (1995).
- [11] M. Beerbom, O. Henrion, A. Klein, Th. Mayer, W. Jaegermann. Electrochim. Acta, **45**, 4663 (2000).
- [12] I.M. Vitomirov, A.D. Raisanen, A.E. Finnefrock, R.E. Viturro, L.E. Brillson, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1898 (1992).
- [13] T. Ishikawa, H. Ikoma. Jap. J. Appl. Phys., **31**, 3981 (1992).
- [14] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry. Phys. Rev. B, **49**, 11 159 (1994).
- [15] C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan. Appl. Surf. Sci., **183**, 126 (2001).
- [16] M.-G. Kang, H.-H. Park. J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 88 (1999).
- [17] P.K. Larsen, J.F. van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J.H. Neave, B.A. Joyce. Phys. Rev. B, **26**, 3222 (1982).
- [18] T.-C. Chiang, J.A. Knapp, M. Aono, D.E. Eastman. Phys. Rev. B, **21**, 3513 (1980).
- [19] M.V. Lebedev, M. Aono. J. Appl. Phys., **87**, 289 (2000).

- [20] C.J. Spindt, M. Yamada, P.L. Meissner, K.E. Miyano, T. Kendelewicz, A. Herrera-Gomez, W.E. Spicer, A.J. Arko. *Phys. Rev. B*, **45**, 11 108 (1992).
- [21] Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca, P. Pianetta, W.E. Spicer, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 212 (2003).
- [22] J.J. Yeh, I. Lindau. *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985).
- [23] X.-A. Cao, H.-T. Hu, X.-M. Ding, Z.-L. Yuan, Y. Dong, X.-Y. Chen, B. Lai, X.-Y. Hou. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 2656 (1998).
- [24] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, A.F. Ivankov, W. Bauhofer, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 17 (1998).
- [25] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1995).
- [26] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, L1331 (1988).
- [27] S. Licht, F. Forouzan, K. Longo. *Anal. Chem.*, **62**, 1356 (1990).
- [28] N. Gayathri, S. Izvekov, G.A. Voth. *J. Chem. Phys.*, **117**, 872 (2002).
- [29] M.V. Lebedev. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5427 (2001).
- [30] M.B. Лебедев. *ФТП*, **35**, 1347 (2001).
- [31] V.I. Minkin, O.A. Osipov, Yu.A. Zhdanov. *Dipole Moments in Organic Chemistry* (N.Y., Plenum Press, 1970).
- [32] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, E.B. Novikov, B.V. Tsarenkov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 10 (1993).

Редактор Л.В. Беляков

## Adsorption of Solvated Hydrosulfide Ions at GaAs(100) Surface: Role of Solvent in the Surface Structure Modification

M.V. Lebedev, Th. Mayer\*, W. Jaegermann\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* TU-Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften,  
FG Oberflächenforschung,  
64287 Darmstadt, Germany

**Abstract** Adsorption of hydrosulfide ions  $\text{HS}^-$  solvated by different amphiprotic solvents (water, alcohols) at the oxide-free GaAs(100) surface was studied by the photoemission spectroscopy. The adsorption was carried out from the sulfide ammonia solutions in the inert oxygen-free ambient. It was found that the chemical shift of the forming As-S bonds component relative to the bulk As-Ga emission in the core level spectra increases with the decrease in dielectric constant of the solvent used indicating the increase in the ionic character of As-S bonds. The ionisation energy of the semiconductor after adsorption also depends on solvent from which the adsorption was proceeded and such dependence retained after annealing of the surface and disappearance of As-S bonds pointing to the solvent effect on the surface atomic structure. It was shown that the solvent solvating ion modifies its chemical properties and reactivity, which results in the change of the interaction mechanism of the ions with the semiconductor surface atoms.