

# Сульфидная пассивация подложек InAs(100) в растворах Na<sub>2</sub>S

© Т.В. Львова, И.В. Седова, М.С. Дунаевский, А.Н. Карпенко,  
В.П. Улин, С.В. Иванов, В.Л. Берковиц

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

E-mail: tatiana.lvova@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 29 июля 2008 г.)

В окончательной редакции 19 ноября 2008 г.)

Установлено, что в результате обработки водным 1М-раствором сульфида натрия (Na<sub>2</sub>S) с поверхности InAs(100) удаляется слой естественного окисла, вместо которого формируется сплошной хемосорбционный пассивирующий слой из атомов серы, когерентно связанных с атомами индия поверхности кристалла. Травления поверхности InAs в сульфидном растворе не происходит. Пассивированные образцы InAs демонстрируют многократное увеличение интенсивности фотолуминесценции. Сульфидный слой десорбируется с поверхности InAs при температурах ~ 400°C, в результате чего открывается чистая In-стабилизированная поверхность (100) с реконструкцией (4 × 2). С использованием сульфидной пассивации разработан простой способ подготовки атомно-гладких ростовых поверхностей (2 × 4) подложек InAs(100), пригодных для молекулярно-пучковой эпитаксии высокосовершенных слоев соединений на основе CdSe.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта № 2.10-б Программы Президиума РАН П-03 и Лазерной программы ОФН РАН.

PACS: 68.37.Ps, 68.47.Fg, 81.15.Gh

## 1. Введение

Арсенид индия и многокомпонентные твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных приборов, работающих в средней инфракрасной области спектра (3–5 μm) [1,2]. Создание таких приборов (светодиодов, лазеров, фотоприемников) необходимо для решения глобальных экологических задач, связанных с мониторингом состояния окружающей среды и контролем процессов промышленного производства, а также для медицинских и других целей. Кроме того, в последнее время проявляется повышенный интерес к гибридным InAs/A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>-эпитаксиальным гетероструктурам, которые находят применение как при создании лазеров ИК-диапазона, так и в приборах спинтроники [3,4].

Как известно, рабочие характеристики оптоэлектронных полупроводниковых приборов определяющим образом зависят от кристаллического совершенства гетероэпитаксиальных слоев, образующих приборную гетероструктуру. При формировании слоев A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> на подложках A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> одной из причин возникновения ростовых дефектов является взаимодействие материала подложки с химически активными компонентами ростовой среды. Такое взаимодействие может приводить к появлению преципитатов промежуточных фаз, препятствующих формированию когерентной гетерограницы и совершенного эпитаксиального слоя. Кроме того, нарушения планарности поверхности подложки, возникающие при удалении естественных окислов в ходе предэпитаксиального отжига, также приводят к существенному возрастанию плотности дефектов в выращиваемом эпитаксиальном слое [5]. Обе причины формирования

дефектов в значительной мере могут быть устранены с помощью предростовой химической пассивации поверхности подложки A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>. При химической пассивации с поверхности полупроводника удаляется слой окисла, вместо которого формируется тонкая кристаллическая пленка химически инертного материала. Такая пленка могла бы выполнять функции сверхтонового буферного слоя и защитить поверхность подложки от контакта с агрессивными компонентами ростовой среды.

Весьма перспективным представляется использование сульфидных пленок, которые формируются на поверхности соединений A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> в результате так называемой сульфидной пассивации. Наиболее распространенные и простые методики сульфидной пассивации заключаются в обработке поверхности растворами сульфида натрия (Na<sub>2</sub>S) или сульфида аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (см. обзор [6] и ссылки в нем). Работы по исследованию сульфидной пассивации в последние годы наиболее интенсивно велись применительно к арсениду галлия. Установлено, что при сульфидной пассивации с поверхности GaAs удаляется слой естественного окисла, вместо которого формируется хемосорбционный пассивирующий слой из атомов серы, когерентно связанных с атомами поверхности кристалла [7–9]. Как показали исследования, предэпитаксиальная обработка подложек GaAs в водных растворах сульфида натрия позволяет подавить образование дефектов упаковки на гетерогранице GaAs/ZnSe и уменьшить их плотность на два порядка в гетероструктурах на основе ZnSe, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [5,10].

Для подложек InAs подобные исследования практически отсутствуют, хотя сульфидной пассивации этого

соединения посвящено несколько работ [11–13]. Согласно этим исследованиям, обработка в слабощелочных ( $\text{pH} \sim 9$ ) водных растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  позволяет удалить с поверхности InAs слой естественного окисла и заменить его пассивирующим хемосорбционным слоем из атомов серы. При этом было установлено также, что процесс пассивации сопровождается травлением материала самого кристалла, что приводит к изменению первоначального рельефа поверхности [13].

Настоящая работа посвящена изучению пассивации поверхности InAs(100) в сильнощелочных ( $\text{pH} \sim 13.4$ ) водных растворах сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ . Исследования проводились в двух направлениях. Во-первых, изучались процессы, приводящие к формированию сульфидного покрытия, его химический состав, морфология и электрофизические свойства пассивированной поверхности InAs(100). Во вторых, исследовалось влияние предэпитаксиальной сульфидной обработки поверхности подложки InAs на плотность кристаллических дефектов в области гетероэпитаксиального интерфейса на примере гетероструктур CdMgAsSe/InAs, выращиваемых методом МПЭ.

## 2. Эксперимент

Эксперименты выполнялись на объемных образцах  $n^+$ -InAs(100), которые обычно используются в качестве подложек. Поверхность образцов сначала обезжиривалась в ацетоне и затем обрабатывалась в 1M-водном растворе сульфида натрия ( $\text{pH} \sim 13.4$ ) без предварительного травления. Для сравнения в качестве эталонов использовались образцы, поверхности которых после обезжиривания обрабатывались по стандартной методике подготовки подложек InAs для МПЭ, включающей травление поверхности в  $1 \text{CrO}_3 : 4\text{CH}_3\text{I} : 3\text{H}_2\text{O}$  и последующую промывку в деионизованной воде.

Для характеристики электронных свойств поверхностей InAs мы использовали метод фотолюминесценции (ФЛ). Этот же метод использован и для определения оптимальной длительности обработки поверхности кристаллов сульфидным раствором. Обычно в экспериментах по сульфидной пассивации длительность обработки выбирается произвольно и меняется у разных авторов в достаточно широких пределах [6]. Такой подход вполне допустим при исследовании на качественном уровне формирующихся поверхностных связей. Однако в случае использования сульфидной пассивации для предэпитаксиальной подготовки подложек вопрос об оптимальной длительности обработки становится важным. Очевидно, что время обработки должно быть достаточным для формирования на поверхности полного хемосорбционного сульфидного монослоя. С другой стороны, оно не должно быть слишком велико, поскольку на поверхности вследствие физисорбции может сформироваться толстый слой, состоящий из элементарной серы, которая неизбежно появляется в растворах сульфидов при

контакте с воздухом. Для возбуждения ФЛ использовался He–Cd-лазер ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ), плотность возбуждения поддерживалась на уровне  $5 \text{ W/cm}^2$ . Измерения проводились при  $T = 80 \text{ K}$ . Отметим, что время пребывания пассивированных образцов InAs на воздухе перед загрузкой их в установку для измерения ФЛ обычно составляло порядка 1 h.

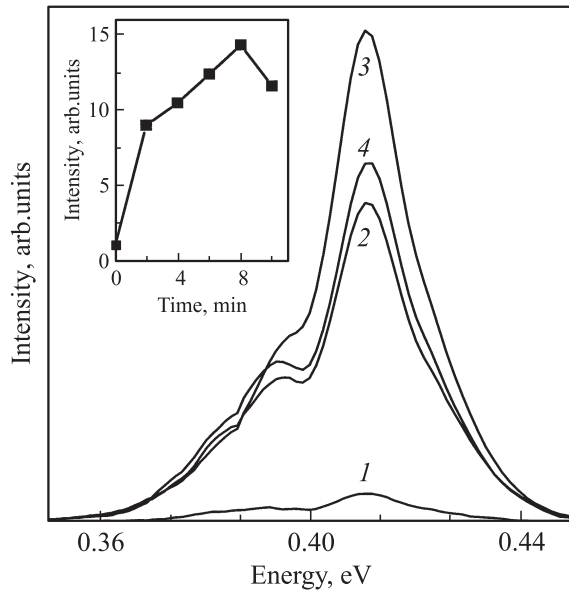
Рельеф поверхности образцов контролировался с помощью отечественного атомно-силового микроскопа (АСМ) компании НТ-МДТ в атмосферных условиях. Измерения осуществлялись в контактном режиме с использованием в качестве зонда  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -микроконсоль с коэффициентом жесткости 0.16 и 0.68 N/m и радиусом кривизны кончика иглы зонда менее 20 nm. Статистическая обработка АСМ-топографии проводилась с помощью программы SPM Image Magic.

При исследованиях, проводимых в камере МПЭ, пассивированные и эталонные подложки наклеивались на молибденовый держатель индиевым припоем в атмосфере азота и отжигались в условиях сверхвысокого вакуума. Реконструкция поверхности (100) подложек InAs в процессе отжига контролировалась методом дифракции быстрых отраженных электронов (ДБОЭ), а химический состав — методом электронной Оже-спектроскопии.

Гетероструктуры на основе CdSe выращивались методом МПЭ при температуре 280–300°C без использования эпитаксиального буферного слоя InAs на установке ЭП 1203 отечественного производства (подробности см. в [14]). Для анализа структурного совершенства гетеровалентного интерфейса InAs/ $A^2B^6$  использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Измерения выполнены на микроскопе JEM-100C в геометрии поперечного сечения. Образцы приготовлены путем утонения рабочей области методом ионного травления  $\text{Ag}^+$ .

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние сульфидной пассивации на интенсивность фотолюминесценции InAs. Хорошо известно, что сульфидная пассивация поверхности GaAs приводит, как правило, к снижению поверхностной рекомбинации и увеличению интенсивности ФЛ (см., например, [15]). Аналогичные эффекты наблюдались нами и при сульфидной пассивации поверхности InAs. Спектры ФЛ образцов InAs, прошедших обработку в 1M-водном растворе сульфида натрия в течение различных промежутков времени, представлены на рис. 1. В спектрах доминирует линия с максимумом на 0.41 eV, связанная при имеющихся уровне легирования InAs и температуре измерения с прямыми переходами зона–зона [16]. Видно, что обработка в сульфидном растворе вызывает заметное увеличение интенсивности ФЛ, которое немонотонно зависит от длительности обработки. Эта зависимость представлена на вставке к рис. 1, где по оси ординат отложены значения интенсивности ФЛ

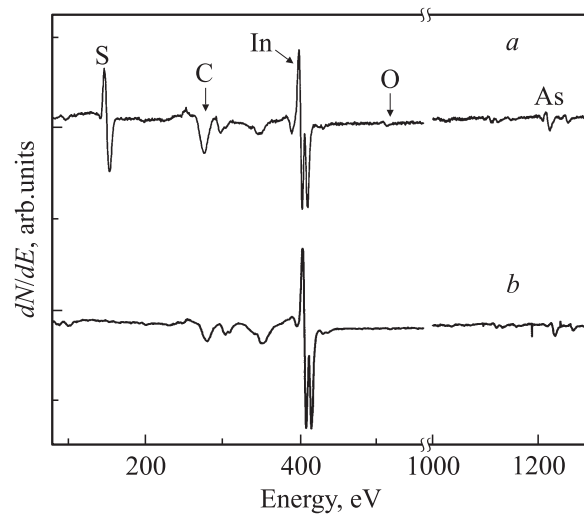


**Рис. 1.** Спектры ФЛ InAs(100), измеренные при 80 К. 1 — исходный образец, 2–4 — образцы, обработанные в водном растворе Na<sub>2</sub>S в течение 2, 8 и 10 min соответственно. На вставке — зависимость интенсивности ФЛ сульфидированных образцов InAs от длительности обработки в водном растворе Na<sub>2</sub>S. За единицу принято значение максимума интенсивности линии люминесценции исходного образца.

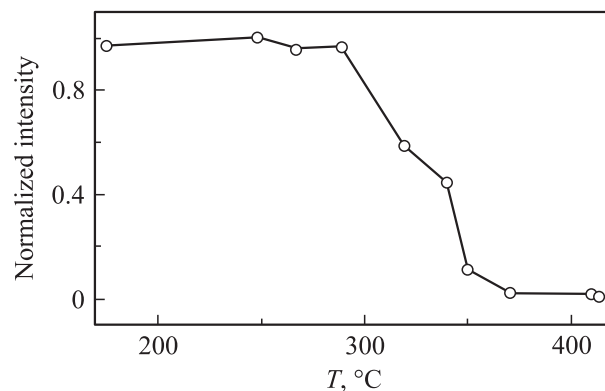
сульфидированных образцов InAs, нормированные на интенсивность ФЛ образца InAs с окисленной поверхностью. Максимальное четырнадцатикратное усиление интенсивности ФЛ достигается при сульфидной обработке поверхности в течение 8 min. При больших временах обработки интенсивность ФЛ начинает спадать.

Полученные результаты дают определенное представление о времени формирования на поверхности InAs сплошного тонкого пассивирующего покрытия. Так, время обработки меньше 2 min не является, по-видимому, достаточным для образования такого покрытия, а возрастание интенсивности ФЛ на этом отрезке времени частично связано с удалением естественного оксида в щелочной среде. С другой стороны, при длительности обработки в растворе более 8 min наблюдается спад интенсивности ФЛ. Этот спад, скорее всего, связан с появлением новых каналов поверхностной рекомбинации, связанных с состояниями в сформировавшемся толстом неупорядоченном слое элементарной серы [17]. Разумно предположить, что максимальное увеличение интенсивности ФЛ достигается за время, в течение которого на поверхности формируется сплошной хемосорбционный пассивирующий монослой. Поэтому можно считать время 5–8 min оптимальным временем обработки поверхности (100)InAs в 1M-водном растворе Na<sub>2</sub>S (см. вставку к рис. 1). Во всех последующих экспериментах длительность обработки фиксировалась в этих пределах.

3.2. Химический состав и структура пассивированной поверхности InAs(100). На рис. 2 показаны электронные Оже-спектры образца InAs(100), обработанного в сульфидном растворе в течение 5 min. Спектр (рис. 2, *a*) измерялся после низкотемпературного отжига при 150°C, который позволяет убрать с поверхности следы воды и не влияет в то же время на химическое состояние пассивирующего слоя. В этом спектре присутствуют Оже-сигналы, соответствующие элементам кристалла — In, As и, кроме того, S, C. Сигнал кислорода имеет очень маленькую интенсивность. Это обстоятельство показывает, что водный раствор Na<sub>2</sub>S убирает окисел с поверхности InAs, так же как и раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> [11–13]. Нормированная зависимость интенсивности Оже-сигнала серы от температуры отжига приведена на рис. 3. Как видно, в результате отжига при температурах ~ 330–350°C интенсивность сигнала серы падает примерно вдвое, при этом исходная картина ДБОЭ (1 × 1), наблюдавшаяся до отжига, трансформируется в (2 × 1). Аналогичные эффекты наблюдались для образцов InAs, пассивированных растворами



**Рис. 2.** Электронные Оже-спектры сульфидированной поверхности InAs, измеренные после отжига при 150 (*a*) и 400°C (*b*).

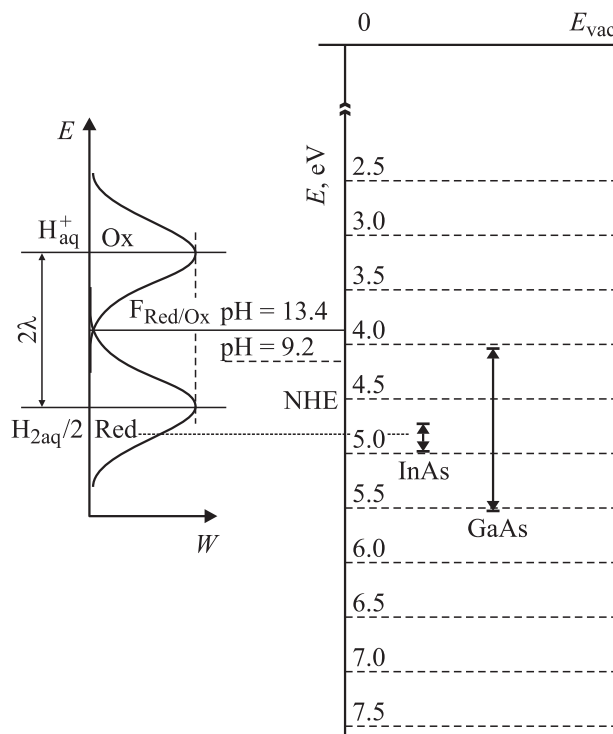


**Рис. 3.** Нормированная на единицу интенсивность Оже-сигнала серы в зависимости от температуры отжига.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , в работе [12], в которой было установлено, что дифракционная картина  $(2 \times 1)$  обусловлена формированием димеров из атомов серы, связанных с атомами In-подлежащего слоя. При этом связи S-As отсутствуют. Можно думать, что и в нашем случае, как и в [12], поверхность InAs(100)  $(2 \times 1)$  обусловлена формированием димеров серы, связанных с атомами In и ориентированных вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ . Дальнейшее повышение температуры отжига до  $370\text{--}400^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению сигнала серы (см. спектр рис. 2, б). Очевидно, что при таких температурах отжига имеют место разрыв связей In-S и десорбция серы с поверхности. После десорбции серы наблюдается картина ДБОЭ  $(4 \times 2)$ , соответствующая In-стабилизированной поверхности InAs(100). Полученные результаты указывают на то, что химические связи на поверхности InAs(100), пассивированной в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ , аналогичны тем, которые формируются при использовании растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , т.е. на поверхности InAs образуется хемосорбционный слой, состоящий из атомов серы, связанных с атомами индия. Поверх этого слоя присутствует тонкий физисорбированный слой, содержащий соединения серы с мышьяком и элементарную серу. Физисорбированный слой десорбируется при температурах  $\sim 350^\circ\text{C}$ .

Мы обнаружили, что поверхности InAs(100), прошедшие сульфидную обработку в течение длительного времени (10 min и более), не показывают четкой картины ДБОЭ при отжиге. Это, возможно, связано с формированием объемного слоя  $\text{In}_2\text{S}_3$ , некогерентного поверхности подложки. Такой слой может образовываться при повышенных температурах в результате взаимодействия InAs с элементарной серой, накопившейся на поверхности при длительной обработке.

3.3. Влияние сульфидной пассивации на рельеф поверхности InAs(100). Как известно, на начальной стадии процесс формирования сульфидного хемосорбционного покрытия на поверхностях кристаллов GaAs, GaSb *n*-типа проводимости в сильнощелочных растворах  $\text{Na}_2\text{S}$  сопровождается травлением [18,19]. Такое травление может нарушить исходный микрорельеф поверхности. Слабое травление обнаруживалось и в случае InAs(100) при обработке в растворе полисульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  с  $\text{pH} \sim 9$  [13]. Чтобы выяснить, происходит ли травление InAs при обработке в сильнощелочном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ , были приготовлены образцы, часть поверхности которых для защиты от контакта с раствором закрывалась слоем  $\text{SiO}_2$ . Образцы выдерживались в 1M-растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  от 5 до 20 min, после чего их промывали в деионизованной воде и затем удаляли пленку  $\text{SiO}_2$  в растворе HF (5 mol.%). После этого образцы прогревались в сверхвысоковакуумной камере до температур  $\sim 400^\circ\text{C}$ , чтобы полностью удалить слой атомов серы. Последующие АСМ-измерения на уровне погрешности эксперимента (порядка 1 nm) не обнаружили характерных ступеней по высоте между обработанными и необработанными частями образцов.

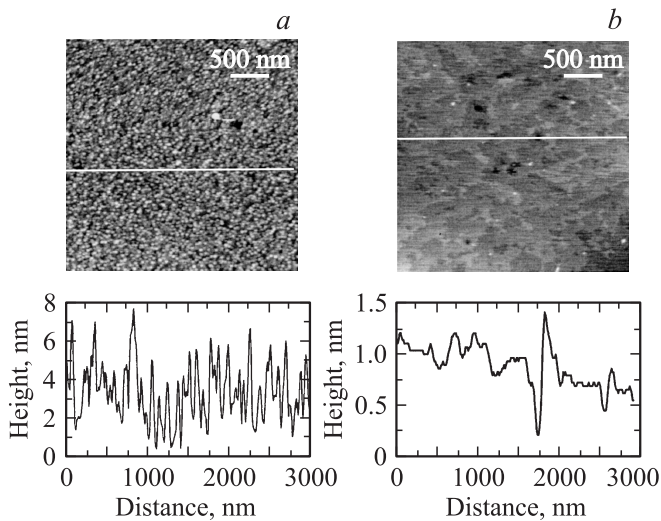


**Рис. 4.** Взаимное положение уровней потенциала водородного электрода и полос энергетических состояний для вакантных и заполненных уровней, связанных с окисленной (Ox- $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$ ) и восстановленной (Red- $\text{H}_{2\text{aq}}$ ) формами водорода в щелочных растворах с  $\text{pH} = 13.4$ , по отношению к положению границ энергетических зон InAs и GaAs. Показано положение потенциала нормального водородного электрода — NHE.

Таким образом, можно считать, что травление поверхностей InAs в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  практически отсутствует в отличие от упоминавшихся выше кристаллов GaAs и GaSb.

Обнаруженное различие в поведении близких в химическом отношении соединений заслуживает отдельного обсуждения. При контакте поверхности GaAs(100) с сульфидным раствором на ней развиваются конкурирующие процессы адсорбции анионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  на поверхностных акцепторных (электрофильных) центрах, связанных с атомами мышьяка и галлия [8]. Образование таких центров является результатом захвата дырок из объема полупроводника орбиталями атомов внешнего слоя решетки кристалла. Возникающий в таком процессе избыточный электронный заряд будет переноситься в раствор, если в последнем существует окислитель с соответствующими по энергии акцепторными состояниями. В растворе моносulfида в качестве окислителя могут выступать только катионы гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

На рис. 4 показаны положения краев зон InAs и GaAs относительно уровня вакуума, а также положение уровня водородного потенциала Red-Ox 1M-раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  с  $\text{pH} \sim 13.4$  и связанных с ним полос состояний, соответствующих окисленной ( $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$ ) и восстановленной ( $\text{H}_{2\text{aq}}$ ) формам водорода. Из рисунка видно, что



**Рис. 5.** АСМ-изображения и профили сечения поверхностей InAs(100). *a* — после термической очистки от окисла, *b* — после десорбции хемосорбционного сульфидного слоя.

в случае контакта InAs и *p*-GaAs с таким раствором окисление полупроводника (т.е. транспорт электронов с уровня Ферми в раствор на катионы водорода) в стационарных условиях оказывается невозможным. В этом случае накопление отрицательного заряда на полупроводнике приводит к остановке адсорбции анионов OH<sup>-</sup> и SH<sup>-</sup>, обуславливающей травление [8]. Поэтому химическое взаимодействие InAs и *p*-GaAs с растворами Na<sub>2</sub>S ограничивается лишь переходными процессами, затрагивающими внешние слои атомов решетки. Такое взаимодействие неспособно приводить к макроскопическому травлению, что и было установлено в ходе эксперимента. В то же время в случае *n*-GaAs транспорт электронов из зоны проводимости на хвосты плотности состояний катиона гидроксония оказывается возможен (рис. 4), что позволяет развиваться процессам травления этого материала в сульфидном растворе.

Исследования, выполненные АСМ, показали, что обработка подложек в сульфидном растворе не меняет исходную величину среднеквадратичной шероховатости (~ 0.2 nm), в то время как стандартная обработка в травящем растворе 1CrO<sub>3</sub>:4HCl:3H<sub>2</sub>O вызывает возрастание этой величины до 0.5 nm. Термическая очистка от окисла травленных (эталонных) поверхностей InAs в сверхвысоком вакууме при ~ 500°C вызывает возрастание величины среднеквадратичной шероховатости поверхности до 1.7 nm. На рис. 5, *a*, показаны АСМ-изображение и профиль сечения для эталонной поверхности InAs(100) после отжига в вакууме до появления картины ДБОЭ (4 × 2) и последующего извлечения на воздух. Рельеф такой поверхности имеет выраженную шероховатость, которая не позволяет выделить планарные участки. В то же время освобождаемая после десорбции атомов серы при 400°C чистая In-стабилизированная поверхность имеет гладкий рельеф,

на котором можно наблюдать ступени мономолекулярной высоты (рис. 5, *b*). Этот результат ясно показывает, что как термодесорбция, так и сам процесс сульфидной пассивации InAs не вызывают явных искажений исходного рельефа поверхности кристаллов на наноразмерном уровне. Заметим, что второе обстоятельство, очевидно, является следствием отсутствия выраженного травления InAs в сульфидном растворе.

Причина же появления грубых нарушений рельефа эталонной поверхности, получаемой после термического удаления окисла, состоит, на наш взгляд, в следующем. После обработки InAs в полирующем водном травителе, содержащем сильный окислитель (CrO<sub>3</sub>), его поверхность остается покрытой окисным слоем толщиной в несколько десятков ангстрем. Такой слой представляет собой смешанный оксид As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>, который при нагревании в вакууме до ~ 300°C распадается на летучие (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O) и нелетучую (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) компоненты. При температурах ~ 500°C образовавшиеся преципитаты In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реагируют с InAs по реакции In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4InAs → 3In<sub>2</sub>O ↑ + As<sub>4</sub> ↑, оставляя после себя многочисленные ямки травления, что резко увеличивает шероховатость поверхности подложки. Аналогичным образом реактивное травление имеет место и при отжиге окисленных поверхностей GaAs [5].

#### 4. Использование сульфидной пассивации подложек InAs(100) при МПЭ широкозонных соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>

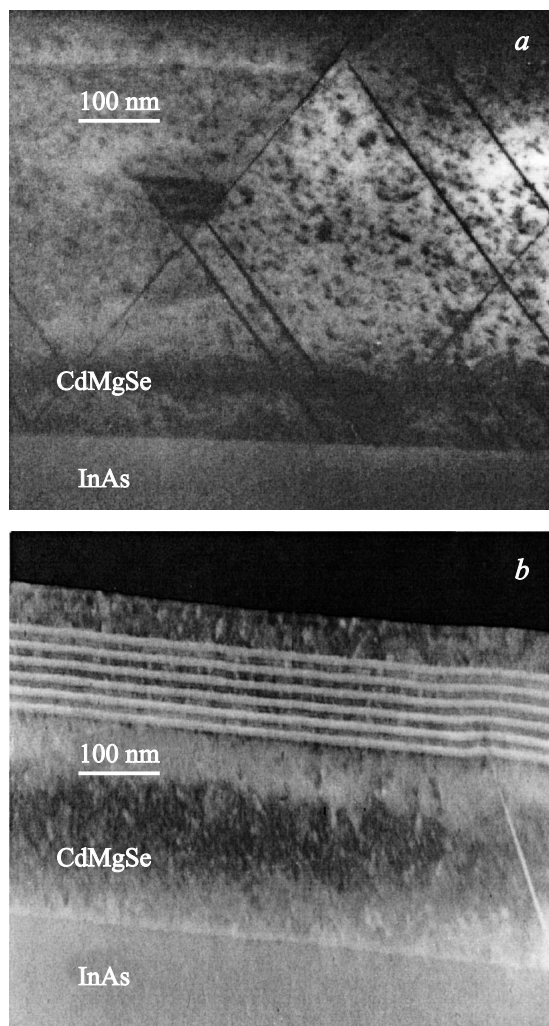
Приведенные выше результаты исследований могут быть суммированы в следующем виде.

1) Обработка поверхности InAs(100) в сильнощелочном водном растворе Na<sub>2</sub>S в течение 5–8 min приводит к удалению окисла с поверхности InAs(100) и последующему формированию сплошного хемосорбционного сульфидного слоя.

2) Формирование пассивирующего слоя не сопровождается травлением кристалла, что обеспечивает сохранение исходного рельефа поверхности InAs(100).

3) Отжиг при ~ 400°C приводит к разрыву связей In–S и десорбции серы с поверхности InAs. Такая процедура позволяет воспроизводимо получать в сверхвысоком вакууме атомарно-чистые In-стабилизированные поверхности с реконструкцией (4 × 2). При этом также не происходит заметного искажения рельефа поверхности.

Основываясь на установленных фактах, мы разработали методику использования сульфидной пассивации в цикле предэпитаксиальной подготовки подложек InAs для последующего МПЭ-роста соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>. Экспериментально мы сопоставили плотности дефектов упаковки в области гетероэпитаксиальных интерфейсов у гетероструктур Cd(Mg)Se/InAs, выращенных на подложках, приготовленных стандартным способом, и на



**Рис. 6.** ПЭМ-изображение скола структуры CdMgSe/InAs, выращенной методом МПЭ на подложке InAs(100), приготовленной по стандартной методике (а), и с использованием сульфидной пассивации (б). В верхней части рисунка видны слои сверхрешетки ZnTe/CdTe, полученной на буферном слое CdMgSe.

подложках, подготовленных с использованием сульфидной пассивации. Эксперимент выполняли следующим образом. В обоих случаях рост эпитаксиальных слоев начинался на чистых, стабилизированных мышьяком поверхностях (100), которые демонстрировали картину ДБОЭ ( $2 \times 4$ ). Начальные процедуры роста соединений  $A^2B^6$  были идентичны в обоих случаях [14]. Травленные подложки для получения ростовой поверхности отжигались в камере роста  $A^3B^5$  в потоке мышьяка до появления четкой картины ДБОЭ ( $2 \times 4$ ). Удаление оксидной пленки происходило при температуре  $T = 490\text{--}510^\circ\text{C}$ . Подложки, обработанные в 1М-растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  в течение 5 min без предварительного травления, отжигались в камере в отсутствие потока мышьяка до температур  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ , при которых происходила десорбция серы и наблюдалось появление реконструкции ( $4 \times 2$ ), соответ-

ствующей In-стабилизированной поверхности InAs(100). Для получения ростовой поверхности ( $2 \times 4$ ) дальнейший отжиг осуществлялся в потоке мышьяка при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$ . После отжига подложки по высоковакуумному трубопроводу передавались в камеру МПЭ соединений  $A^2B^6$ .

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения поперечного скола интерфейсов CdMgSe/InAs-структур, выращенных на подложке (100)InAs, подготовленной стандартным образом (рис. 6, а), и на подложке, которая подвергалась предростовой обработке в сульфидном растворе (рис. 6, б). Структуры, выращенные на подложках InAs(100), подготовленных по стандартной методике, демонстрируют высокую ( $10^7\text{--}10^8\text{ cm}^{-2}$ ) плотность дефектов упаковки, образующихся на интерфейсе InAs/ $A^2B^6$ . Основной причиной появления ростовых дефектов является, по-видимому, развитый рельеф поверхности подложки InAs(100), сформировавшийся в результате ее термической очистки от окисла. В то же время на ПЭМ-изображении структуры, выращенной на подложке, подготовленной с использованием сульфидной обработки (рис. 6, б), наблюдается планарный интерфейс с плотностью ростовых дефектов как минимум на порядок ниже, чем в первом случае. Более детальные исследования структурных свойств гетероэпитаксиальных структур  $A^2B^6$ /InAs позволили оценить максимальную плотность дефектов упаковки в структурах, выращенных на S-пассивированных подложках, как  $10^6\text{ cm}^{-2}$  [14,20]. Таким образом, использование сульфидной пассивации в качестве преэпитаксиальной обработки подложек InAs(100) позволяет существенно улучшить кристаллическое совершенство выращиваемых на них гетероструктур соединений  $A^2B^6$  с параметром кристаллической решетки вблизи  $6\text{ \AA}$ .

## 5. Заключение

Проведено исследование морфологии и физико-химических свойств поверхностей InAs(100), обработанных в водных растворах сульфида натрия. Установлено, что в результате обработки с поверхности InAs(100) удаляется слой естественного окисла, вместо которого формируется сплошной хемосорбционный пассивирующий слой из атомов серы, когерентно связанных с атомами индия поверхности кристалла. Травление поверхности InAs(100) в сульфидном растворе не происходит. Пассивированные образцы демонстрируют многократное увеличение интенсивности рекомбинационной фотолюминесценции, что свидетельствует об электронной пассивации поверхности InAs.

Отжиг сульфидированных поверхностей InAs(100) при температурах  $\sim 350^\circ\text{C}$  вызывает термическую диссоциацию связей In-S и десорбцию атомов серы, в результате чего открывается чистая In-стабилизированная поверхность (100) с реконструкцией ( $4 \times 2$ ). При этом

не происходит заметного огрубления рельефа поверхности. Последующий отжиг поверхности ( $4 \times 2$ ) в потоке мышьяка при температурах  $\sim 450^\circ\text{C}$  позволяет получить чистую As-стабилизированную поверхность со структурой ( $2 \times 4$ ), на которой могут выращиваться совершенные гетероэпитаксиальные слои  $A^2B^6$  методом МПЭ. При этом на примере CdMgSe/InAs(100) установлено, что плотность дефектов на гетерофазной границе оказывается на два порядка меньше, чем в случае эпитаксии на подложках, подготовленных по стандартной методике.

Отметим в заключение, что отсутствие травления InAs в растворе Na<sub>2</sub>S позволяет использовать сульфидную обработку для пассивации слоев InAs толщиной 5–10 nm, являющихся частью гибридных AlGaAsSb/InAs/MgCdSe-гетероструктур для лазеров, излучающих в среднем диапазоне ИК-спектра, а также для пассивации других наноразмерных объектов на основе InAs.

Авторы благодарят А.Н. Титкова за содействие в проведении АСМ-экспериментов, А.А. Ситникову и Р.В. Золотареву за ПЭМ-измерения, О.Г. Люблинскую за измерения фотолуминесценции, А.Г. Копьеву за помощь в химической подготовке подложек.

## Список литературы

- [1] W.W. Bewley, H. Lee, I. Vurgaftman, R.J. Menna, C.L. Felix, R.U. Martinelly, D.W. Stokes, D.Z. Garbuzov, J.R. Meyer, M. Maiorov, J.C. Connolly, A.R. Sugg, G.H. Olsen. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 256 (2000).
- [2] H.Q. Lee, C.H. Lin, S.S. Pei. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3434 (1998).
- [3] S.V. Ivanov, V.A. Kaygorodov, S.V. Sorokin, B.Ya. Meltser, V.A. Solov'ev, Ya.V. Terent'ev, O.G. Lyublinskaya, K.D. Moiseev, E.A. Grebenshchikova, M.P. Mikhailova, A.A. Toropov, Yu.P. Yakovlev, P.S. Kop'ev, Zh. I. Alferov. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 21, 3782 (2003).
- [4] A.A. Toropov, Ya.V. Terent'ev, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, V.A. Kaygorodov, V.A. Solov'ev, B.Ya. Mel'tser, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, I.A. Buyanova, W.M. Chen. *Phys. Status Solidi B* **241**, 3, 704 (2004).
- [5] И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, А.В. Анкудинов, В.Л. Бурковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев. *ФТП* **36**, 1, 59 (2002).
- [6] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. *ФТП* **32**, 1281 (1998).
- [7] D. Paget, J.E. Bonnet, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, J. Avila. *Phys. Rev. B* **53**, 4604 (1996).
- [8] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, D. Paget, J.E. Bonnet, T.V. L'vova, P. Chiaradia, V.M. Lantratov. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 4, 2528 (1998).
- [9] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekava, Y. Nannichi. *J. Appl. Phys.* **69**, 4349 (1991).
- [10] T.V. L'vova, I.V. Sedova, V.P. Ulin, S.V. Sorokin, V.A. Solov'ev, V.L. Berkovits, S.V. Ivanov. *Vacuum* **57**, 2, 163 (2000).
- [11] H. Oigawa, J.F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 322 (1991).
- [12] Y. Fukida, Y. Suzuki, N. Sanada, M. Shimomura, S. Nasuda. *Phys. Rev. B* **56**, 1084 (1997).
- [13] D.Y. Petrovykh, M.J. Yang, L.J. Whitman. *Surf. Sci.* **523**, 231 (2003).

- [14] V.A. Kaygorodov, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, O.V. Nekrutkina, T.V. Shubina, A.A. Toropov, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B* **229**, 1, 19 (2002).
- [15] D. Paget, A.O. Gusev, V.L. Berkovits. *Phys. Rev. B* **53**, 8, 4615 (1996).
- [16] О.А. Аллабернов, Н.В. Зотова, Д.Н. Наследов, Л.Д. Неуймина. *ФТП* **4**, 10, 1939 (1970).
- [17] V.A. Kiselev. *Rev. Phys. Appl.* **25**, 277 (1990).
- [18] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 970 (1993).
- [19] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *ФТП* **31**, 653 (1997).
- [20] S.V. Ivanov, O.G. Lyublinskaya, Yu.B. Vasilyev, V.A. Kaygorodov, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, V.A. Solov'ev, B.Ya. Meltser, A.A. Sitnikova, T.V. L'vova, V.L. Berkovits, A.A. Toropov, P.S. Kop'ev. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 23, 4777 (2004).