

Пассивация GaAs в спиртовых растворах сульфида аммония

© В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев, D.R.T. Zahn*

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

194021 Санкт-Петербург, Россия

*Institute für Physik, TU Chemnitz

D-09107 Chemnitz, Germany

(Получена 28 апреля 1997 г. Принята к печати 29 апреля 1997 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии изучались химический состав и положение поверхностного уровня Ферми в *n*- и *p*-GaAs(100) при пассивации в спиртовых растворах сульфида аммония. Показано, что сульфидирование GaAs приводит к снижению как количества оксидов на поверхности и к формированию на ней сульфидного покрытия, так и к уменьшению приповерхностного барьера; при этом в *n*-GaAs поверхностный уровень Ферми смещается в направлении зоны проводимости, а в *p*-GaAs — в направлении валентной зоны. Установлено, что по мере уменьшения диэлектрической проницаемости сульфидного раствора возрастают как константа скорости реакции формирования сульфидов на поверхности, так и величина смещения поверхностного уровня Ферми; при этом смещение в *n*-GaAs составляет 0.53 эВ, а в *p*-GaAs 0.27 эВ при пассивации в растворе сульфида аммония в трет-бутаноле. Предложена модель, объясняющая эти экспериментальные результаты на основе учета реакционной способности сульфид-иона в растворе.

1. Введение

Одной из основных проблем, сдерживающих развитие полупроводниковой электроники на основе GaAs и других соединений $A^{III}B^V$, является наличие слоя естественного окисла, приводящего к высокой плотности поверхностных состояний и пиннингу уровня Ферми вблизи середины запретной зоны. В связи с этим в последние годы возникло направление исследования, связанное с пассивацией поверхности, целью которой является снижение плотности поверхностных состояний в запретной зоне, а в идеале — их полное удаление.

Начиная с работы Сандроффа и др. [1], где было показано улучшение характеристик GaAs/AlGaAs биполярного транзистора после обработки его в водном растворе сульфида натрия, сульфидная пассивация стала интенсивно развиваться и, более того, инициировала работы по исследованию взаимодействия серы в растворах и в газовой фазе с поверхностью GaAs и других полупроводников $A^{III}B^V$. Сульфидирование поверхности GaAs приводит к удалению с поверхности слоя естественного окисла и к формированию на поверхности тонкого сульфидного покрытия; эти химические процессы сопровождаются заметным снижением скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации, что проявляется в виде сильного возрастания краевой фотолюминесценции сульфидированного GaAs.

Исследования электронных свойств поверхности GaAs показали, что поверхностный уровень Ферми (E_{Fs}) может смещаться как в направлении зоны проводимости [2–5], так и в направлении валентной зоны [6] при сульфидировании в водных растворах [2,3,6] или из газовой фазы [4,5]. Более поздние исследования поверхности GaAs, сульфидированной в водных растворах, показали, что при сульфидировании положение уровня Ферми на поверхности остается практически неизменным [7,8].

Пассивация поверхности GaAs в спиртовых сульфидных растворах является многообещающей технологией модификации свойств поверхности. Было показано, что интенсивность краевой фотолюминесценции как *n*-GaAs, так и *p*-GaAs может быть существенно повышена при использовании в качестве растворителей спиртов с более низкой, чем у воды, диэлектрической проницаемостью (например, изопропанола, трет-бутанола и т.д.) [9–12].

В данной работе исследуется атомная структура (химический состав) и электронные свойства поверхности (положение поверхностного уровня Ферми) GaAs (100), сульфидированной в различных спиртовых растворах сульфида аммония.

2. Методика эксперимента

Химический состав поверхности GaAs изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры снимались на спектрометре Perkin–Elmer РН1 5400 с использованием рентгеновского излучения Mg– K_{α} (энергия $h\nu = 1253.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Структуры помещались в вакуумную камеру не позже, чем через 10 мин после окончания процесса сульфидирования. Разложение спектров проводилось с помощью стандартного программного обеспечения фирмы Perkin–Elmer.

Для определения положения поверхностного уровня Ферми исследовался методом рамановской спектроскопии приповерхностный барьер полупроводника. Рамановские спектры регистрировались при комнатной температуре в диапазоне от 200 до 400 см^{-1} на спектрометре Dilor XY, оборудованном CCD-камерой для многоканального детектирования и оптическим микроскопом, обеспечивающим фокусировку лазерного луча в пятно диаметром 1 мкм [1,3]. Возбуждение осуществлялось излучением Ar^+ -лазера, линия $\lambda = 457.9$ нм (глубина про-

никновения излучения в GaAs 50.3 нм [14]); мощность лазера составляла 2.5 мВт. В соответствии с правилами отбора [15] в спектрах должны были наблюдаться только оптические ЛО-фононы. Спектры снимались на воздухе.

В качестве объектов исследования использовались пластины GaAs:Te(100) с концентрацией электронов $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и GaAs:Zn с концентрацией дырок $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Перед сульфидированием пластины обрабатывались в HCl при комнатной температуре в течение 100 с. Сульфидирование проводилось в течение 15 мин при комнатной температуре. Использовались растворы сульфида аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$ в различных спиртах с диэлектрической проницаемостью ϵ [16]: в метаноле (CH_3OH), $\epsilon = 33.0$; в этаноле ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\epsilon = 25.3$; в изопропанолe ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$), $\epsilon = 20.18$; в трет-бутаноле ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), $\epsilon = 12.47$. Объемное содержание сульфида аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$ в спиртовых растворах составляло 10%, поэтому эффективная диэлектрическая проницаемость раствора ϵ^* определялась как $\epsilon^* = 0.1\epsilon_{\text{aqe}} + 0.9\epsilon_{\text{alc}}$. Для сравнения сульфидирование проводилось и в чистом $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$, который представлял собой раствор сульфида аммония в воде (H_2O , $\epsilon = 80.1$). Для удаления сульфидного раствора образец помещался в центрифугу и раскручивался на воздухе со скоростью 1000 об/мин.

3. Результаты

3.1. Химический состав сульфидированной поверхности

Методом РФЭС исследовался химический состав поверхности, сульфидированной как в чистом сульфиде аммония (т.е. в водном растворе), так и в спиртовых растворах сульфида аммония (в изопропанолe и трет-бутаноле).

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры всех поверхностей содержат пики Ga, As, S и O, а спектры сульфидированных поверхностей содержат еще пик S. Интенсивность пиков C и O существенно уменьшается при сульфидировании. Несульфидированная и сульфидированная в водном растворе поверхности были обогащены по галлию, в то время как поверхности, сульфидированные в спиртовых растворах, были практически стехиометричными.

Из разложения пиков As3d исследованных поверхностей видно, что в спектре несульфидированной поверхности наряду с составляющей, обусловленной химическими связями As-Ga (с энергией связи электронов 40.8 эВ), присутствует пик, связанный с элементарным мышьяком As⁰ (энергия связи около 41.55 эВ), и пик, связанный с окислами мышьяка (энергия связи электронов 43.6 эВ) (рис. 1, a). После сульфидирования в спектрах появляется дополнительный пик с энергией связи электронов ~ 42.6 эВ, обусловленный, по-видимому, образованием сульфидов мышьяка (рис. 1, b-d).

Количество окислов мышьяка и элементарного мышьяка существенно уменьшается при сульфидировании

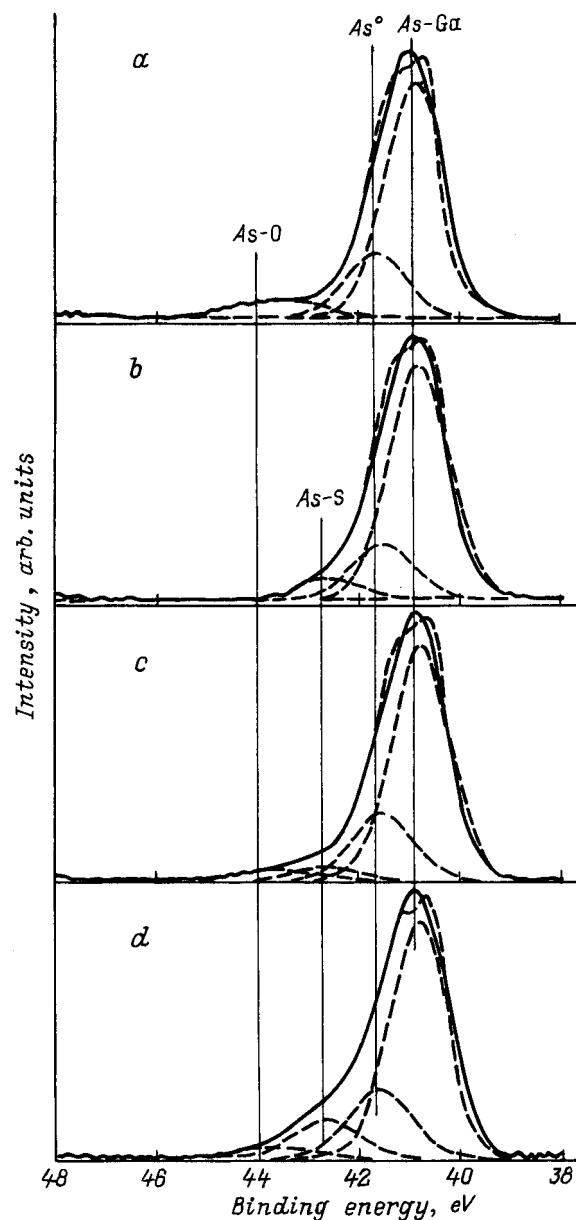


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры As3d четырех различных поверхностей GaAs(100), предварительно травленных в HCl и промытых в деионизованной воде: a — несульфидированная поверхность; b — сульфидированная в водном растворе сульфида аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$; c — сульфидированная в растворе $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$ в изопропанолe ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); d — сульфидированная в растворе $[(\text{NH}_4)_2\text{S} (20\%)]$ в трет-бутаноле ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

во всех растворах. Интенсивность пика, связанного с сульфидами, различна при использовании различных растворителей: она максимальна при сульфидировании в трет-бутаноловом растворе. Толщина сульфидного покрытия на различных поверхностях изменяется от 0.47 монослоя (ML) (при сульфидировании в сульфиде аммония) до 0.7 ML (при сульфидировании в растворе на основе трет-бутанола).

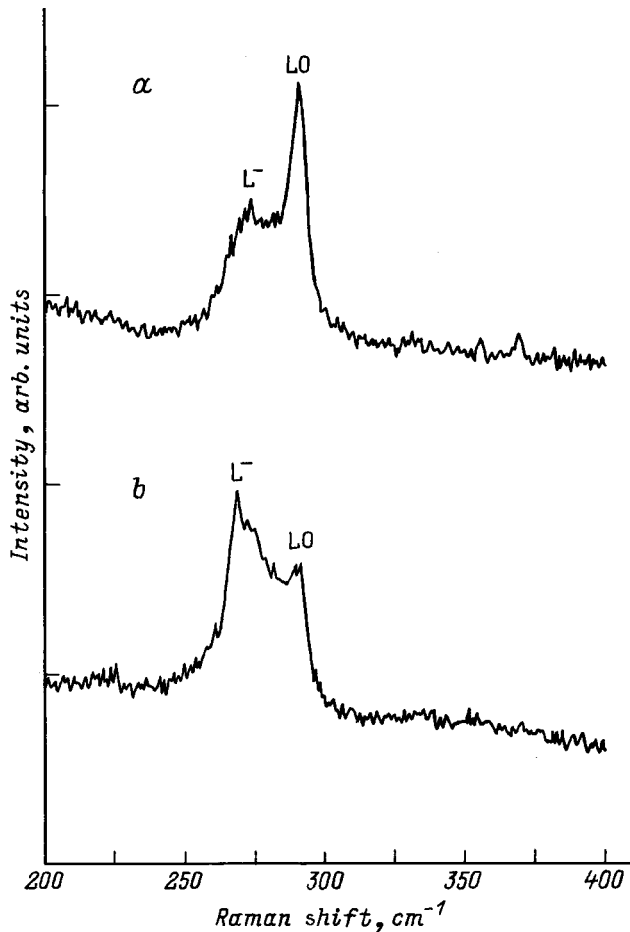


Рис. 2. Рамановские спектры несulfидированного (а) и sulfидированного в растворе $[(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20%)] в трет-бутаноле (b) $n\text{-GaAs}$ с $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Константа скорости реакции sulfидирования, т.е. толщина образовавшегося в единицу времени sulfидного покрытия, деленная на концентрацию серы в растворе, возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости раствора.

3.2. Электронные свойства sulfидированной поверхности

Глубина проникновения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 457.9 \text{ нм}$ в полупроводник (D) значительно превышает глубину обедненной области (δ) как в $n\text{-GaAs}$ ($\delta_n = 33.6 \text{ нм}$), так и в $p\text{-GaAs}$ ($\delta_p = 19.0 \text{ нм}$). Поэтому в рамановских спектрах хорошо видны два пика (рис. 2, 3). Пик L^- (268.6 см^{-1}) обусловлен рассеянием на спаренной фонон-плазмонной моде в объеме полупроводника на свободных носителях. Пик LO (291.3 см^{-1}) связан с обедненным слоем на поверхности полупроводника. В несulfидированном $n\text{-GaAs}$ интенсивность пика LO в 2 раза превышает интенсивность пика L^- (рис. 2, а), в то время как в несulfидированном $p\text{-GaAs}$ пики L^- и LO имеют практически равную интенсивность (рис. 3, а).

Sulfидирование полупроводника в различных растворах приводит к изменению соотношения между объемным L^- и поверхностным LO пиками как в $n\text{-GaAs}$ (рис. 4, а), так и в $p\text{-GaAs}$ (рис. 4, б), что свидетельствует об изменении приповерхностного барьера. При sulfидировании в водном растворе этот эффект мал. По мере уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя отношение интенсивностей пиков LO и L^- все более и более уменьшается. При sulfидировании в растворе на основе трет-бутанола (имеющего наименьшую ϵ среди используемых в этой работе растворов) как в $n\text{-GaAs}$ (рис. 2, б), так и в $p\text{-GaAs}$ (рис. 3, б), пик LO становится существенно меньше, чем пик L^- .

Из отношения интенсивностей пиков $I(LO)/I(L^-)$ в соответствии с [17] вычислялась глубина обедненной области δ в sulfидированных образцах по формуле

$$\frac{I(LO)}{I(L^-)} = \frac{I_0(LO)}{I_0(L^-)} \cdot \frac{(1 - e^{-2\delta/D})}{e^{-2\delta/D}}, \quad (1)$$

где D — глубина проникновения лазерного излучения в GaAs ; $I_0(LO)$ — интенсивность пика LO -фона в не sulfидированном полупроводнике, а $I_0(L^-)$ — интенсивность пика L^- при отсутствии обедненной области. Отношение

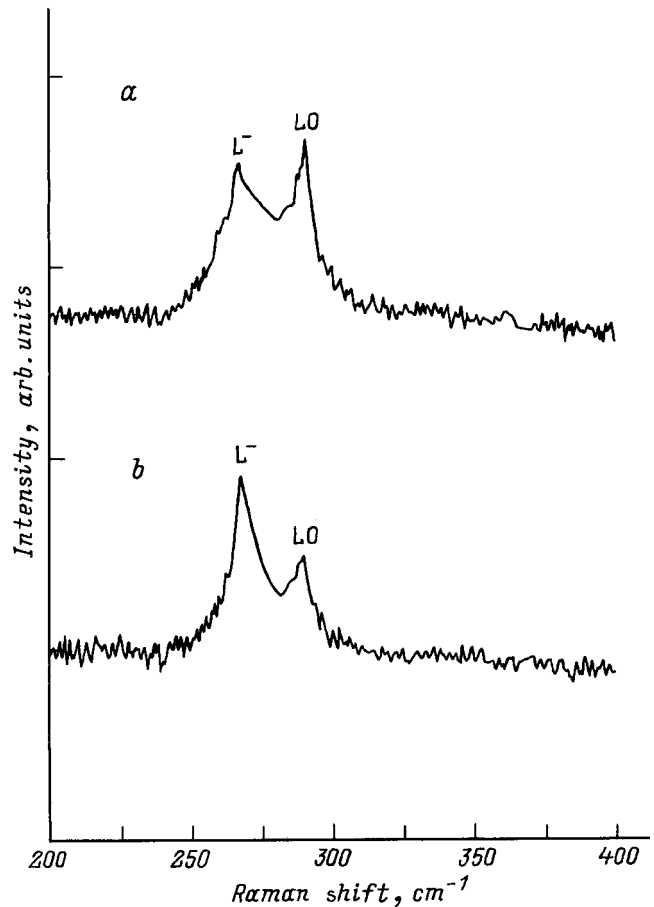


Рис. 3. Рамановские спектры несulfидированного (а) и sulfидированного в растворе $[(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (20%)] в трет-бутаноле (b) $p\text{-GaAs}$ с $N_A = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

$I_0(LO)/I_0(L^-)$ определялось из рамановского спектра несурфидированного полупроводника аналогично [2].

Высота приповерхностного барьера V_s вычислялась по формуле

$$V_s = eN_{D(A)}\delta^2/2\epsilon_0\epsilon_s, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; $N_{D(A)}$ — концентрация доноров (акцепторов) в GaAs; ϵ_0 — электрическая постоянная, а $\epsilon_s = 13.1$ — статическая диэлектрическая проницаемость GaAs.

Вычисления проводились для концентрации носителей в полупроводнике $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_A = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при этом для высоты барьера несурфидированного GaAs использовались значения $V_0 = 0.78 \text{ эВ}$ [18] для n -GaAs и $V_0 = 0.5 \text{ эВ}$ [19] для p -GaAs. И в n -GaAs, и в p -GaAs высота приповерхностного барьера V_s и глубина обедненной области δ уменьшаются при пассивации (см. таблицу): при этом наименьшие значения были получены для поверхностей, сульфидированных в растворе на основе трет-бутанола: в n -GaAs $V_s = 0.25 \text{ эВ}$, $\delta = 19.9 \text{ нм}$, а в p -GaAs $V_s = 0.23 \text{ эВ}$, $\delta = 13.3 \text{ нм}$.

Сульфидирование GaAs в спиртовых растворах приводит к смещению поверхностного уровня Ферми от-

Глубина обедненной области (δ) и высота приповерхностного барьера (V_s) GaAs, сульфидированного в различных условиях

Раствор	n -GaAs		p -GaAs	
	δ , нм	V_s , эВ	δ , нм	V_s , эВ
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	33.1	0.76	18.6	0.48
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{OH}$	30.2	0.63	16.6	0.38
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25.8	0.46	15.3	0.32
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	23.5	0.38	13.4	0.25
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	19.9	0.25	13.3	0.23

носительно своего исходного положения (рис. 5). В n -GaAs уровень Ферми смещается в направлении зоны проводимости, а в p -GaAs — в направлении валентной зоны полупроводника. Величина этого смещения как в n -GaAs, так и в p -GaAs возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости пассивирующего раствора.

4. Модельные представления

Экспериментально наблюдаемую зависимость положения поверхностного уровня Ферми E_{Fs} от диэлектрической проницаемости раствора можно объяснить следующим образом. Как известно [19], на окисленной поверхности GaAs в запрещенной зоне присутствуют как донорные, так и акцепторные состояния, причем в n -GaAs уровень Ферми закреплен на акцепторном состоянии, а в p -GaAs — на донорном. Соответственно, при формировании ковалентной связи адатома с поверхностью в случае n -GaAs поверхность будет стремиться принимать электроны, а в случае p -GaAs их отдавать.

Если представить поверхностные состояния в виде молекулярных орбиталей (аналогично молекулярным орбиталям сульфид-иона), то при сульфидировании n -GaAs в растворе (рис. 6, а) будет происходить взаимодействие между наименьшей (по энергии) вакантной орбиталью (LUMO) поверхности GaAs и наивысшей заполненной молекулярной орбиталью (НОМО) сульфид-иона. В результате этого взаимодействия возникает комплекс GaAs-S, энергия НОМО которого будет меньше НОМО несурфидированного полупроводника на величину ΔE , которая в свою очередь согласно [20] определяется как

$$\Delta E = -\frac{Q_s Q_i}{\epsilon R} + \frac{\mu Q_i}{\epsilon R R^*} + \frac{2(c_s c_i \beta)^2}{E_{\text{НОМО}(i)} - E_{\text{LUMO}(s)}}, \quad (3)$$

где Q_s и Q_i — заряды поверхностного атома полупроводника и сульфид-иона соответственно; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; R — расстояние между реагирующими атомами; μ — дипольный момент поверхности полупроводника; R^* — эффективная длина диполя; c_s и c_i — орбитальные коэффициенты; β — интеграл взаимодействия; $E_{\text{НОМО}(i)}$ и $E_{\text{LUMO}(s)}$ — энергии НОМО и LUMO (индексы i и s относятся к иону и поверхности).

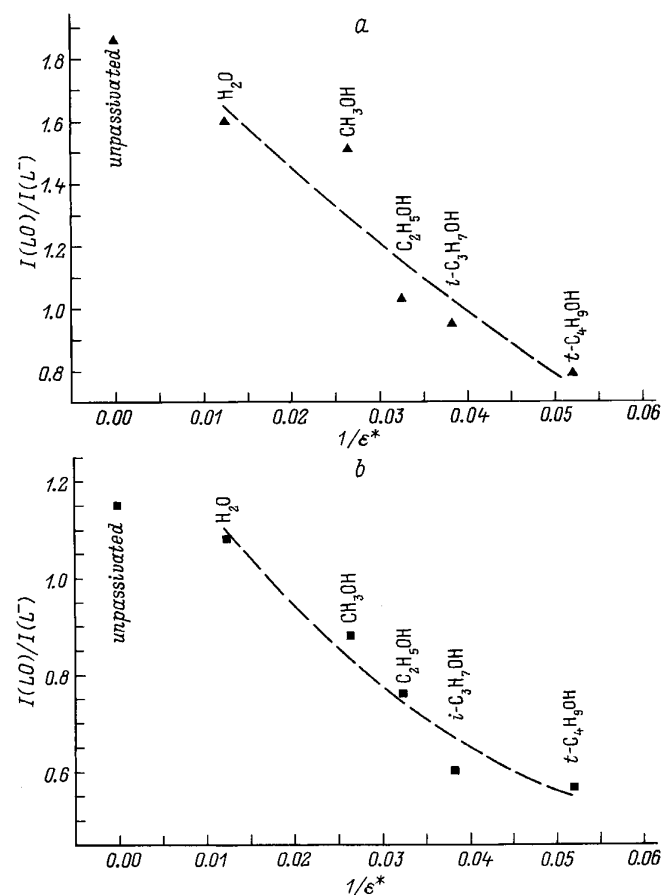


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей пиков LO и L^- для n -GaAs ($N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (а) и p -GaAs ($N_A = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (б), сульфидированных в различных растворах, от эффективной диэлектрической проницаемости используемого раствора.

Первый и второй члены в правой части уравнения (3) обусловлены кулоновским взаимодействием между сульфид-ионами в растворе и поверхностными атомами полупроводника и (или) дипольным слоем на его поверхности. Третий член описывает выигрыш энергии при формировании ковалентной связи атомов (ионов) серы с поверхностными атомами полупроводника.

Понижение энергии НОМО поверхности полупроводника приводит, соответственно, к понижению поверхностного изгиба зон, а следовательно, и к смещению уровня Ферми в направлении зоны проводимости. Из (3) видно, что сдвиг энергии НОМО поверхности n -GaAs, а следовательно, и поверхностного уровня Ферми при адсорбции сульфид-иона должен быть пропорционален $1/\varepsilon$ раствора, что и наблюдается экспериментально (рис. 5).

При сульфидировании p -GaAs (рис. 6, *b*), наоборот, будет происходить взаимодействие между НОМО поверхности полупроводника и ЛУМО сульфид-иона. Такое взаимодействие также приводит к понижению энергии НОМО поверхности полупроводника на величину ΔE и, соответственно, к уменьшению приповерхностного изгиба зон и смещению уровня Ферми, но уже в направлении валентной зоны. Так же как в случае n -GaAs, при сульфидировании p -GaAs смещение поверхностного уровня Ферми должно быть пропорционально $1/\varepsilon$ раствора, что также наблюдается экспериментально (рис. 5).

Из уравнения (3) можно сделать следующее предположение: максимальное смещение уровня Ферми (минимальная скорость поверхностной рекомбинации) может быть достигнуто при использовании для пассивации атомов (и/или ионов) серы, обладающих максимальной реакционной способностью. Действительно, для получения максимального выигрыша энергии ΔE можно не только снижать диэлектрическую проницаемость раствора, но и увеличить третий член уравнения (3) за счет использования в процессе пассивации других сульфидов, для

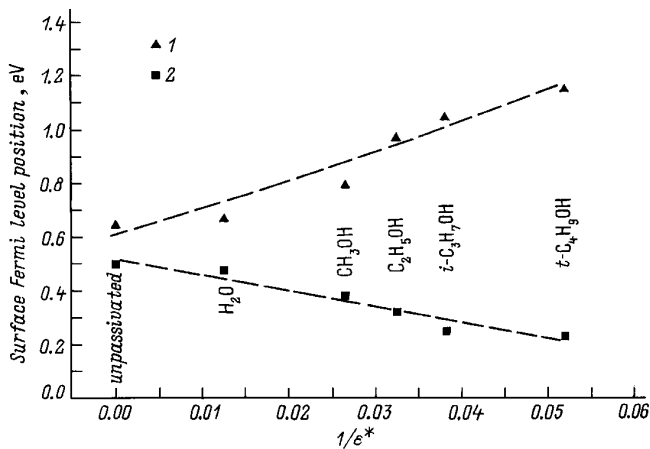


Рис. 5. Зависимость положения поверхностного уровня Ферми относительно краев зон полупроводника для n -GaAs и p -GaAs, пассивированных в растворах сульфида аммония в различных растворителях от эффективной диэлектрической проницаемости используемого раствора.

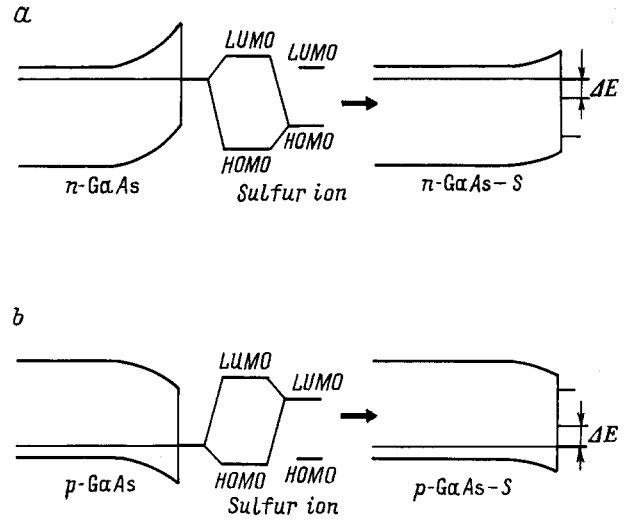


Рис. 6. Схематическая диаграмма процесса взаимодействия между молекулярными орбиталями сульфид-иона и поверхностными состояниями n -GaAs (*a*) и p -GaAs (*b*).

которых характерна более высокая теплота образования связей S-GaAs (а следовательно, и более высокая скорость реакции формирования сульфидов на поверхности полупроводника).

5. Обсуждение результатов

Итак, положение уровня Ферми на поверхности GaAs при сульфидировании в растворах зависит от диэлектрической проницаемости раствора: с уменьшением ε смещение поверхностного уровня Ферми по отношению к исходному положению для несульфидированного полупроводника возрастает. С другой стороны, с уменьшением ε возрастает константа скорости реакции формирования сульфидного покрытия, т.е. реакционная способность сульфид-иона по отношению к поверхности GaAs. Таким образом, максимальное смещение поверхностного уровня Ферми как в n -GaAs, так и в p -GaAs достигается при использовании сульфид-ионов с максимальной реакционной способностью, т.е. с максимальной ΔE реакции формирования ковалентных связей S-GaAs.

Сульфидирование поверхности как n -GaAs, так и p -GaAs в спиртовых растворах приводит к большему снижению приповерхностных барьеров, чем сульфидирование в водных растворах, а следовательно, и к более эффективной пассивации поверхности. Эти результаты находятся в хорошем согласии с возрастанием интенсивности фотолюминесценции GaAs, пассивированного в спиртовых растворах сульфида натрия [9,10] и сульфида аммония [11]. Отсутствие заметного пассивирующего эффекта при сульфидировании поверхности GaAs в водном растворе находится в согласии с результатами синхротронных фотоэмиссионных исследований таких поверхностей [7,8].

Уменьшение энергии НОМО и увеличение энергии LUMO в процессе сульфидирования, следующее из предложенной модели, находится в согласии с результатами расчетов методом молекулярных орбиталей электронных свойств поверхности GaAs (100), покрытой адатомами серы [21]. Это также означает, что сульфидная пассивация приводит к увеличению поверхностной запретной зоны, что согласуется с вычислениями методом псевдопотенциала свойств такой поверхности [22,23]. Отметим, что для понимания эффекта влияние растворителя на положение поверхностного уровня Ферми необходимо принимать во внимание изменение реакционной способности сульфид-иона в различных растворах.

В пользу модельного предположения о связи эффективности сульфидной пассивации поверхности GaAs с реакционной способностью пассивирующего атома (иона) серы свидетельствуют следующие экспериментальные факты: во-первых, это возрастание интенсивности краевой фотолуминесценции сульфидированного GaAs пропорционально логарифму константы скорости реакции формирования сульфидов на поверхности [14] (реакционной способности атома или иона серы по отношению к поверхности GaAs); во-вторых, отжиг сульфидированной поверхности GaAs [5,7,8], приводящий к перестройке связей As-S в более термодинамически устойчивые связи Ga-S, который сопровождается сдвигом уровня Ферми на величину, примерно соответствующую выигрышу в энергии, возникающему из-за этой перестройки.

Отметим, что зависимость положения поверхностного уровня Ферми от диэлектрической проницаемости раствора для *n*-GaAs существенно более сильная, чем для *p*-GaAs. По-видимому, это обусловлено различием в дипольных моментах для *n*- и *p*-GaAs.

6. Заключение

Методами рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии изучались химический состав поверхности и положение поверхностного уровня Ферми в *n*- и *p*-GaAs (100) при пассивации в спиртовых растворах сульфида аммония. Показано, что сульфидирование приводит к снижению количества оксидов на поверхности и к формированию на ней сульфидного покрытия, состоящего главным образом из сульфидов мышьяка. Константа скорости реакции формирования сульфидов на поверхности возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости используемого сульфидного раствора. Установлено, что сульфидирование поверхности GaAs приводит к уменьшению приповерхностного барьера; при этом в *n*-GaAs поверхностный уровень Ферми смещается в направлении зоны проводимости, а в *p*-GaAs — в направлении валентной зоны. Величина этого смещения как в *n*-, так и в *p*-GaAs тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость используемого сульфидного раствора. При сульфидировании в растворах сульфида аммония в трет-бутаноле наблюдалось

смещение уровня Ферми в *n*-GaAs на 0.53 эВ, а в *p*-GaAs на 0.27 эВ. Предложена модель, объясняющая эти экспериментальные результаты на основе учета реакционной способности сульфид-иона в растворе.

Работа была выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 95-03-09330) и фонда Volkswagen-Stiftung (ФРГ).

Список литературы

- [1] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., **51**, 33 (1987).
- [2] L.A. Farrow, C.J. Sandroff, M.C. Tamargo. Appl. Phys. Lett., **51**, 1931 (1987).
- [3] C.J. Sandroff, M.S. Hegde, L.A. Farrow, C.C. Chang, J.P. Harbinson. Appl. Phys. Lett., **54**, 362 (1989).
- [4] G.J. Hughes, L. Roberts, M.O. Henry, K. McGuigan, G.M. O'Connor, F.G. Anderson, G.P. Morgan, T. Glynn. Mater. Sci. Eng. B, **9**, 37 (1991).
- [5] P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A.A. Cafolla, L. Koenders, P. Bailey. Phys. Rev. B, **51**, 14 237 (1994).
- [6] V.L. Berkovits, V.N. Bessolov, T.V. L'vova, E.B. Novikov, V.I. Safarov, R.V. Khasieva, B.V. Tsarenkov. J. Appl. Phys., **70**, 3707 (1991).
- [7] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, Y. Nannichi. J. Appl. Phys., **69**, 4349 (1991).
- [8] H. Sugahara, M. Oshima, R. Klausner, H. Oigawa, Y. Nannichi. Surf. Sci. **242**, 335 (1991).
- [9] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, Е.К. Коненкова, М.В. Лебедев. Письма ЖТФ, **21**, вып. 1, 46 (1995).
- [10] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 2761 (1996).
- [11] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. ФТТ, **39**, 63 (1997).
- [12] В.Н. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. Письма ЖТФ, **22**, вып. 18, 37 (1996).
- [13] G. Bauer, W. Richter. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers* (Springer, Berlin, 1996).
- [14] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B, **27**, 985 (1983).
- [15] W. Haes, R. London. *Scattering of Light by Crystals* (Wiley, N.Y., 1978).
- [16] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1995).
- [17] J. Geurts. Surf. Sci. Rep., **18**, 1 (1993).
- [18] G.P. Schwartz, G.J. Gualtieri. J. Electrochem. Soc., **133**, 1266 (1986).
- [19] N. Newman, W.E. Spicer, T. Kendelewicz, I. Lindau. J. Vac. Sci. Technol. B, **4**, 931 (1986).
- [20] G. Klopman. J. Amer. Chem. Soc., **90**, 223 (1968).
- [21] J. Guo-Ping, H.E. Ruda. J. Appl. Phys., **79**, 3758 (1996).
- [22] T. Ohno, K. Shiraiishi. Phys. Rev. B, **42**, 11 194 (1990).
- [23] K.N. Ow, X.W. Wang. Phys. Rev. B, **54**, 17 661 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Surface passivation of GaAs in alcoholic solutions of ammonium sulfide

V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev,
D.R.T. Zahn*

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

*Institute für Physik, TU Chemnitz
D-09107 Chemnitz, Germany

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering have been used to study chemical composition and surface Fermi level position for *n*- and *p*-GaAs (100) passivated in alcoholic solutions of ammonium sulfide. It has been shown that the sulfur treatment results not only in the reduction of the surface oxide content and the sulfur coat formation but in the decrease of the surface barrier, as well. In *n*-GaAs, the surface Fermi level shifts, in relation to its initial position for conventional semiconductors, towards the conduction band while in *p*-GaAs it shifts towards the valence band. It has been found that both the rate constant of the sulfide formation on the surface and the surface Fermi level shift value increase as the dielectric constant of the solution lessens. In GaAs treated in the solution of ammonium sulfide in tert-butanol, the surface Fermi level shifts by 0.53 and 0.27 eV for *n*- and *p*-type materials, respectively. A model that explains these results by taking into account a variation of sulfur ion reactivity in different solutions is proposed.