

Электронные состояния n -GaN на границах раздела электролит/ n -GaN и электролит/ n -InGaN

© М.Э. Рудинский[¶], А.А. Гуткин, П.Н. Брунков

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

(Получена 22 ноября 2011 г. Принята к печати 28 ноября 2011 г.)

Исследованы дифференциальная емкость и активная проводимость выпрямляющих контактов n -GaN и n -In _{x} Ga_{1- x} N ($x \approx 0.15$) с электролитом (0.2 М водные растворы NaOH, NaCl или HCl). Обнаружено, что на границе раздела указанных полупроводников с раствором NaOH существуют электронные состояния с энергиями, соответствующими верхней половине запрещенной зоны полупроводника. Плотность и характеристическое время перезарядки состояний, дающих заметный вклад в дифференциальную емкость и активную проводимость при частотах зондирующего напряжения 0.3–1 кГц, увеличиваются при увеличении их энергии связи и в случае n -GaN для состояний с энергией на 0.15–0.3 эВ ниже дна зоны проводимости лежат соответственно в диапазонах 10^{12} – $2 \cdot 10^{13}$ см⁻²эВ⁻¹ и 10^{-4} – 10^{-2} с. Для контактов с растворами NaCl и HCl подобные состояния отсутствуют. Предполагается, что обнаруженные состояния связаны с адсорбцией гидроксильной группы.

Исследования вольт-фарадных характеристик выпрямляющего контакта, возникающего в системе электролит–полупроводник, используются для определения профиля распределения концентрации свободных носителей тока в слоях гомогенных полупроводников и гетероструктурах [1–4]. Вместе с тем существование на границе раздела в системе электролит–полупроводник слоя Гельмгольца [5], который при измерениях дифференциальной емкости можно рассматривать как тонкий слой изолятора [6], делает эту систему подобной структуре металл–диэлектрик–полупроводник (МДП структуре). Дифференциальная емкость такой структуры определяется изменением заряда, находящегося как в слое объемного заряда полупроводника, так и в состояниях на границе раздела и в изоляторе. Это обстоятельство, если его не учитывать, может привести к ошибкам при определении профиля распределения концентрации свободных носителей. С другой стороны, измерения вольт-фарадных характеристик и активной проводимости такой системы могут быть использованы для обнаружения и исследования состояний на границе раздела электролит–полупроводник подобно тому, как это делается в МДП структурах [7].

Такое исследование систем электролит/ n -GaN и электролит/ n -In _{x} Ga_{1- x} N ($x \approx 0.15$) и являлись целью данной работы.

Образцы n -GaN были выращены на сапфировых подложках методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений [8], толщина эпитаксиального слоя ~ 1 мкм. Концентрация электронов составляла $\sim 10^{18}$ см⁻³.

Образцы n -In _{x} Ga_{1- x} N с поверхностью (0001) были выращены молекулярно-пучковой эпитаксией с плазменной активацией на подложке из Al₂O₃, покрытой буферным слоем GaN [9]. Толщина эпитаксиального

слоя составляла ~ 1 мкм, а концентрация электронов в них была $\sim 10^{18}$ см⁻³.

Измерения зависимостей дифференциальной активной проводимости G и емкости C системы электролит–полупроводник от приложенного напряжения U проводились при комнатной температуре на емкостном профилемере PN4200 фирмы „Polaron Equipment Ltd“. Переменное зондирующее напряжение имело амплитуду ~ 30 мВ. В качестве электролитов использовались 0.2 М водный раствор NaOH, часто применяемый при электрохимическом вольт-емкостном профилировании полупроводников [4,10,11], 0.2 М водный раствор NaCl или 0.2 М водный раствор HCl.

На рис. 1 представлены зависимости квадрата обратной дифференциальной емкости контакта полупроводник–раствор NaOH от приложенного напряжения (U). Частота зондирующего напряжения 300 Гц. Напряжение смещения, подаваемое на полупроводник, отсчитывается относительно потенциала каломельного электрода сравнения. Для идеального барьера Шоттки на однородно легированном полупроводнике зависимость $C^{-2}(U)$ в области сильного обеднения представляет собой прямую линию, пересекающую ось абсцисс при напряжении плоских зон. Эта же зависимость сохраняется и для МДП структуры без поверхностных состояний в той области напряжений, смещения, где емкость слоя диэлектрика намного превышает емкость области объемного заряда полупроводника. Как видно из рис. 1, напряжение плоских зон (U_{FZ}) для GaN в используемом нами электролите с pH ≈ 14 составляет ~ 1.5 В, что согласуется с результатами работы [12]. Вместе с тем в области напряжений смещения, близких к напряжению плоских зон, и для GaN и для InGaN наблюдается заметное отклонение от идеальной зависимости, говорящее о значительном увеличении емкости по сравнению с величиной для идеального случая. В принципе

[¶] E-mail: rudinskym@mail.ru

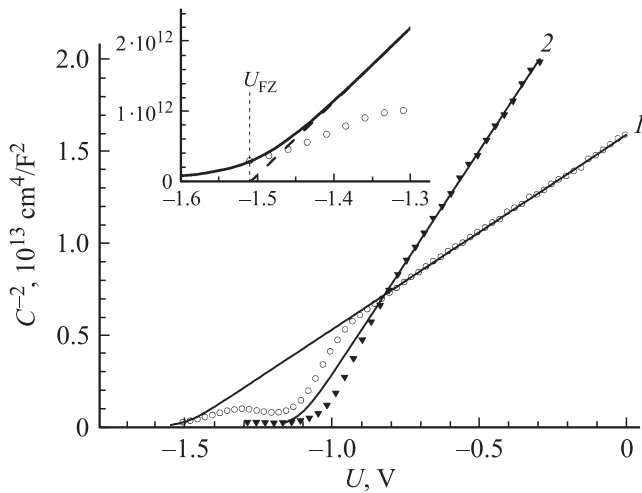


Рис. 1. Зависимости $C^{-2}(U)$ для контакта n -GaN (1) и n - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x \approx 0.15$ (2) с 0.2 М водным раствором NaOH. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет для идеального барьера Шоттки на полупроводнике с соответствующей концентрацией свободных электронов с учетом хвоста фермиевского распределения носителей. На вставке показано определение напряжения плоских зон U_{FZ} .

такое отклонение может быть вызвано тремя причинами:

- 1) достаточно глубокими (относительно дна зоны проводимости полупроводника) состояниями на границе раздела и в изолирующем слое,
- 2) увеличением концентрации основной мелкой донорной примеси в приповерхностных слоях полупроводника,
- 3) появлением в приповерхностных слоях полупроводника дефектов с глубокими уровнями.

Однако указанные отклонения были зафиксированы и после травления поверхности полупроводника в том же электролите, что позволяет связать наблюдаемое увеличение дифференциальной емкости с перезарядкой глубоких состояний на границе раздела и в изолирующем слое.

В этом случае, если период переменного зондирующего напряжения оказывается сравнимым с характеристическим временем перезарядки таких состояний (τ), в области напряжений, соответствующей появлению их вклада в дифференциальную емкость, должно наблюдаться возникновение активной дифференциальной проводимости системы (G_{ss}), которая связана с запаздыванием перезарядки относительно изменения напряжения смещения [7]. При этом дальнейшее увеличение отрицательного напряжения на полупроводнике (уменьшение изгиба зон в приповерхностном слое полупроводника) приводит к зондированию менее глубоких поверхностных состояний с меньшим временем перезарядки, и величина G_{ss} может падать, как вследствие этого эффекта, так и из-за уменьшения плотности этих состояний [7]. Как видно из рис. 2, подобное поведение зависимости

дифференциальной активной проводимости G от напряжения смещения действительно наблюдалось как для n -GaN, так и для n - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Величины связанных с перезарядкой поверхностных состояний емкости (C_{ss}) и активной проводимости (G_{ss}), если их выделить из измеряемых полных дифференциальных емкости и активной проводимости, могут быть использованы для приближенной оценки параметров состояний на границе раздела.

Емкость C_{ss} в эквивалентной схеме рассматриваемой системы включена параллельно емкости слоя объемного заряда в полупроводнике и может быть выделена из полной дифференциальной емкости C на основании следующих соображений. Поскольку минимальные измеренные значения обратной величины квадрата полной дифференциальной емкости системы C^{-2} достаточно малы (рис. 1), емкость изолирующего слоя заметно превышает емкость приповерхностного слоя полупроводника и границы раздела, по крайней мере при прямых смещениях более чем на 0.15 В (для GaN) и 0.1 В (для InGaN) ниже напряжения плоских зон (рис. 1). В этой

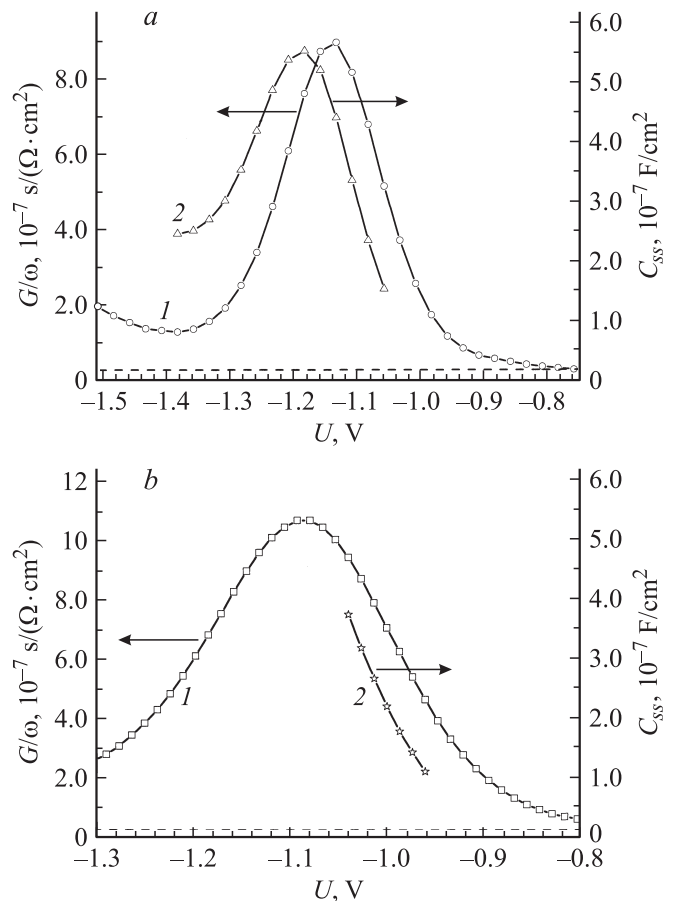


Рис. 2. Зависимости активной проводимости G и связанной с состояниями на границе раздела емкости C_{ss} от напряжения смещения. Частота измерения 300 Гц, a — контакт n -GaN—0.2 М раствор NaOH; b — контакт n - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \approx 0.15$)—0.2 М раствор NaOH. Штриховой прямой показана величина G_L .

области напряжений величину C_{ss} можно приближенно определить, вычитая из измеренной дифференциальной емкости C вычисленную емкость идеального барьера Шоттки при одном и том же напряжении смещения. Полученные таким образом зависимости величины C_{ss} от напряжения смещения представлены на рис. 2.

В полную активную проводимость, кроме G_{ss} , входит еще и проводимость, обусловленная токами утечки (G_L), зависимость которой от напряжения смещения неизвестна. Мы считали, что в области основного изменения активной проводимости из-за перезарядки поверхностных состояний (колоколообразная часть зависимости $G(U)$) G_L обусловлена омическими токами и равна величине полной активной проводимости, наблюдаемой при небольших напряжениях смещения, когда ее значение практически не меняется. Эта величина G_L вычиталась из полной активной проводимости для получения G_{ss} .

Предполагая, что электронные состояния на границе раздела, имеющие одну энергию, характеризуются одним временем перезарядки τ и их плотность и величина τ изменяются не сильно при изменении их энергии на величину порядка kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), можно получить в системе СИ следующие выражения для активной и емкостной проводимостей, связанных с перезарядкой этих состояний в идеальной МДП структуре [7]:

$$G_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{2\tau} \ln(1 + \omega^2 \tau^2), \quad (1)$$

$$\omega C_{ss} = \frac{q^2 N_{ss}}{\tau} \operatorname{arctg}(\omega \tau). \quad (2)$$

Здесь q — заряд электрона, ω — угловая частота переменного зондирующего напряжения, N_{ss} — энергетическая плотность состояний на границе раздела.

Численное решение уравнений (1) и (2) при экспериментальных значениях G_{ss} , C_{ss} и ω позволяет оценить параметры N_{ss} и τ для состояний, которые вносят заметный вклад в величины G_{ss} , C_{ss} при заданной частоте зондирующего напряжения. Энергия зондируемых состояний определяется постоянным напряжением смещения. Поскольку в рассматриваемом диапазоне напряжений, как уже говорилось, емкость изолирующего слоя заметно превышает емкость объемного и поверхностного зарядов, основная часть прикладываемого напряжения смещения падает на слое объемного заряда полупроводника и энергетическое положение зондируемых состояний (E_{ss}) относительно дна зоны проводимости на поверхности может быть приближенно определено из соотношения

$$E_{ss} = qU_{FZ} - qU. \quad (3)$$

Полученные таким образом зависимости N_{ss} и τ от E_{ss} для контакта n-GaN с раствором NaOH при двух частотах зондирующего напряжения представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, значения N_{ss} и τ при различных частотах несколько различаются. Это

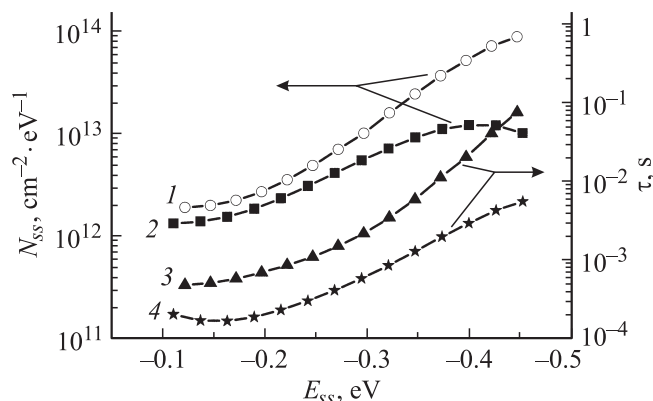


Рис. 3. Зависимости от энергии плотностей и характеристического времени перезарядки состояний на границе раздела n-GaN–0.2 М раствор NaOH. Частоты зондирующего напряжения, Гц: 1, 3 — 300, 2, 4 — 1000.

главным образом связано с нестрогим выполнением условий, при которых справедливы соотношения (1) и (2), и, по-видимому, определяется большой величиной дисперсии характеристического времени перезарядки τ для зондируемых состояний.

Хотя для исходных образцов в обычной комнатной атмосфере средняя квадратичная флуктуация поверхностного потенциала, измеренная нами методом сканирующей кельвин-зонд-микроскопии, не превышала 6 мэВ, эти флуктуации могли увеличиться при контакте с электролитом из-за неоднородности в распределении адсорбированных атомов. Такие флуктуации увеличивают дисперсию τ . Другими причинами повышенной дисперсии могут быть различные расстояния центров на границе раздела от поверхности полупроводника и различие в природе этих центров.

Вместе с тем для состояний с $E_{ss} = -0.3 \div -0.15$ эВ величины параметров, полученные при сильно различающихся частотах, разнятся не слишком сильно (рис. 3), что позволяет использовать их для приближенной оценки полной плотности состояний в этой области энергий.

Для контакта n-InGaN с раствором NaOH вычисленные значения N_{ss} и τ при частоте 0.3 кГц с изменением энергии вели себя так же, как и для GaN. При $E_{ss} = -0.18 \div -0.08$ эВ $N_{ss} \approx 10^{14}$ см⁻²эВ⁻¹ и $\tau \approx 0.1$ с. Однако частотная зависимость этих величин была более сильной.

С целью выяснения природы обнаруженных состояний были проведены измерения вольт-фарядных характеристик контактов исследованных образцов с другими электролитами (0.2 М водный раствор NaCl или 0.2 М водный раствор HCl). Результаты этих измерений представлены на рис. 4 и свидетельствуют об отсутствии значительной плотности состояний в области энергий ниже дна зоны проводимости. Это обстоятельство позволяет предположить, что состояния на границе раздела с раствором NaOH связаны с адсорбцией на поверхности полупроводника гидроксильной группы.

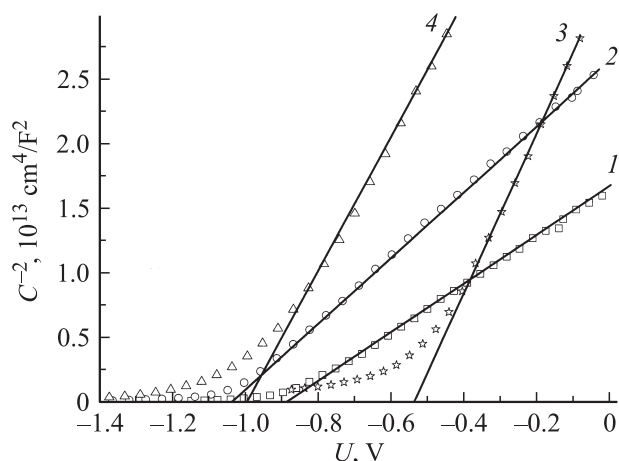


Рис. 4. Зависимости $C^{-2}(U)$ для контактов n -GaN и n -In_xGa_{1-x}N ($x \approx 0.15$) с разными электролитами: 1 — контакт n -GaN–0.2 М водный раствор HCl; 2 — контакт n -GaN–0.2 М водный раствор NaCl; 3 — контакт n -In_xGa_{1-x}N–0.2 М водный раствор HCl; 4 — контакт n -In_xGa_{1-x}N–0.2 М водный раствор NaCl.

Таким образом, в данной работе на границе раздела 0.2 М водного раствора NaOH с n -GaN и n -In_xGa_{1-x}N ($x \approx 0.15$) обнаружены электронные состояния, энергетические уровни которых лежат в верхней половине запрещенной зоны полупроводника. Плотность и характеристическое время перезарядки этих состояний увеличиваются при смещении их энергии в глубь запрещенной зоны. Для границы раздела n -GaN/0.2 М раствор NaOH в диапазоне энергий, лежащих на 0.15–0.3 эВ ниже дна зоны проводимости, плотность и характеристическое время перезарядки состояний, дающих заметный вклад в дифференциальную емкость и проводимость системы электролит/полупроводник при частотах зондирующего напряжения 0.3–1 кГц, находятся соответственно в диапазонах 10^{12} – $2 \cdot 10^{13}$ см⁻²эВ⁻¹ и 10^{-4} – 10^{-2} с. Поскольку подобные состояния отсутствуют в контакте с растворами HCl и NaCl, предполагается, что они связаны с адсорбцией гидроксильной группы.

Авторы выражают благодарность В.Н. Жмерику и В.В. Лундину за предоставление образцов для исследования и В.П. Улину за полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ (проект № 09-02-01254) с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] P. Blood. *Semicond. Sci. Technol.*, **1**, 7 (1986).
- [2] T. Wolff, M. Rapp, T. Rotter. *Phys. Status Solidi A*, **201**, 2967 (2004).

- [3] П.Н. Брунков, С.О. Усов, Ю.Г. Мусихин, А.Е. Жуков, Г.Е. Цырлин, В.М. Устинов, С.Г. Конников, Г.К. Расулова. *ФТП*, **98**, 469 (2004).
- [4] П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, М.Э. Рудинский, О.И. Ронжин, А.А. Ситникова, А.А. Шахмин, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, А.Ю. Егоров, В.Е. Земляков, С.Г. Конников. *ФТП*, **45**, 829 (2011).
- [5] S.R. Morrison. *Electrochemistry of Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes* (Plenum Press, N.Y.–London, 1980).
- [6] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 242 111 (2007).
- [7] E.H. Nicolian, A. Goetzberger. *Bell Syst. Techn. J.*, **46**, 1055 (1967).
- [8] W.V. Lundin et al. *J. Cryst. Growth*, **315**, 267 (2011).
- [9] S.V. Ivanov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **269**, 1 (2004).
- [10] S.Y. Wang, F. Haran, J. Simpson, H. Stewart, J.M. Wallace, K.A. Prior, B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 344 (1992).
- [11] V. Copal, E.-H. Chen, E.P. Kvam, J.J. Woodall. *J. Electron. Mater.*, **29**, 1333 (2000).
- [12] S.S. Kocha, M.W. Peterson, D.J. Arent, J.M. Redwing, M. Tischler, J.A. Turner. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L238 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Electronic states on the interface of electrolyte/ n -GaN and electrolyte/ n -InGaN

M.E. Rudinsky, A.A. Gutkin, P.N. Brunkov

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

Abstract Differential capacitance and conductance of the rectifying contacts of n -GaN and n -In_xGa_{1-x}N ($x \approx 0.15$) with electrolyte (0.2 M aqueous solutions of NaOH, NaCl or HCl) have been investigated. Electronic states with energies corresponding to the upper half of the band gap are found to exist at the interface of these semiconductors with NaOH solution. The density and recharging characteristic time of the states, giving a significant contribution to the differential capacitance and conductance at frequencies of the probe voltage 0.3–1 kHz, increase with increasing of their binding energy. In case of n -GaN for the states with energy of 0.15–0.3 eV below the bottom of the conduction band, density and recharging characteristic time lie in the range 10^{12} – $2 \cdot 10^{13}$ см⁻²эВ⁻¹ and 10^{-4} – 10^{-2} s. Similar states for contacts with solutions of NaCl and HCl are absent. It is assumed that the observed states are related to the adsorption of the hydroxyl group.