

# Поверхностные состояния на границе раздела $n$ -InN–электролит

© А.А. Гуткин<sup>\*†</sup>, М.Э. Рудинский<sup>\*</sup>, П.Н. Брунков<sup>\*</sup>, А.А. Клочихин<sup>\*,+</sup>,  
В.Ю. Давыдов<sup>\*</sup>, Н.-У. Chen<sup>×</sup>, S. Gwo<sup>×</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188350 Санкт-Петербург, Россия

<sup>×</sup> Department of Physics, National Tsing-Hua University,  
Hsinchu 300, Taiwan, Republic of China

(Получена 20 мая 2008 г. Принята к печати 30 мая 2008 г.)

Исследованы зависимости дифференциальной емкости контакта электролит– $n$ -InN (0001) от напряжения смещения. Их анализ на основе модели, аналогичной модели МДП структуры, показывает, что энергетический спектр поверхностных состояний InN выше дна зоны проводимости может быть представлен в виде двух относительно узких полос глубоких уровней, которые могут быть описаны распределением Гаусса. Параметры этих полос: средняя энергия, отсчитываемая от дна зоны проводимости,  $E_1 \approx 0.15$  эВ и  $E_2 \approx 0.9$  эВ, среднее квадратическое отклонение  $\Delta E_1 \approx 0.15$ – $0.25$  эВ и  $\Delta E_2 \approx 0.05$ – $0.1$  эВ. Полная плотность состояний в полосах соответственно составляет  $(1$ – $2.5) \cdot 10^{12}$  и  $(0.2$ – $4) \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

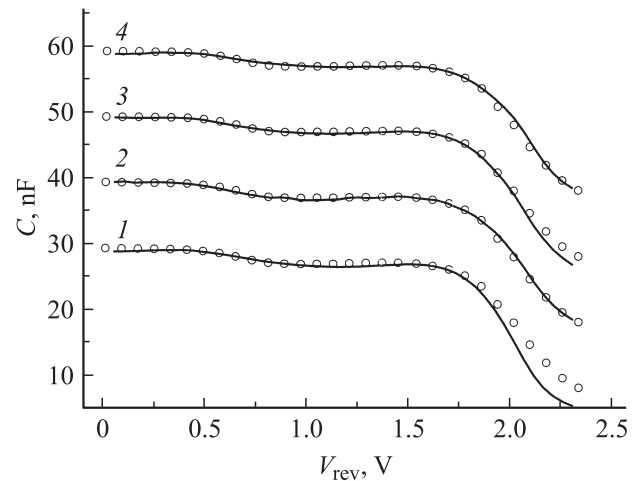
PACS: 73.40.Mt, 73.20.At

Известно, что у свободной поверхности  $n$ -InN (0001) существует слой, аккумулирующий электроны, который возникает из-за положительного заряда поверхностных состояний донорного типа, фиксирующих уровень Ферми на поверхности InN на  $0.89 \pm 0.10$  эВ выше дна зоны проводимости [1,2]. Образование аккумулирующего слоя с приблизительно таким же поверхностным изгибом зон наблюдалось и в контакте  $n$ -InN с электролитом [3]. Однако электроны, компенсирующие положительный поверхностный заряд, могут находиться не только в аккумулирующем слое, но и на поверхностных состояниях. В данной работе с целью определения спектра и плотности таких поверхностных состояний проведено исследование вольт-фарадных характеристик системы  $n$ -InN–электролит.

В электролите у поверхности полупроводника образуется слой Гельмгольца [4], который ведет себя как очень тонкий слой изолятора [5]. Поэтому путем приложения разности потенциалов между электролитом и полупроводником можно значительно изменять напряженность электрического поля в приповерхностном слое полупроводника подобно тому, как это делается в структурах металл–диэлектрик–полупроводник [6]. Дифференциальная емкость такой структуры будет определяться изменением полного заряда, находящегося в объеме аккумулирующего слоя и на поверхностных состояниях. Зависимость этой емкости от напряжения смещения, т.е. от положения квазиуровня Ферми на поверхности полупроводника и в аккумулирующем слое, может быть использована для детектирования поверхностных состояний и определения их энергетического спектра.

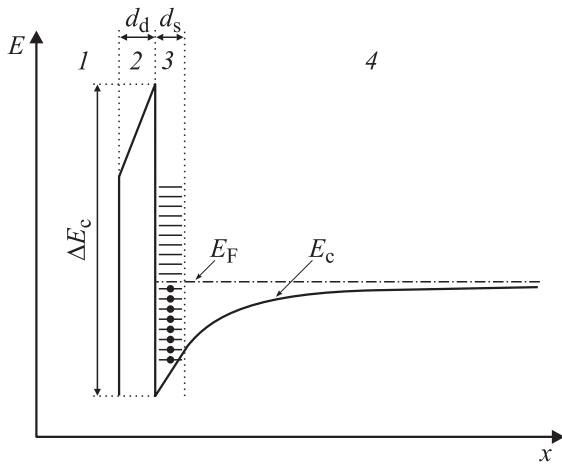
Эпитаксиальные слои  $n$ -InN, ориентированные на плоскости (0001), были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке Si (111) с использованием двойного буферного слоя AlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [7].

Концентрация электронов в слоях  $n$ -InN была на уровне  $2.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, подобно образцам, исследовавшимся в работе [8]. Для проведения измерений емкости контакта электролит–полупроводник использовалась электролитическая ячейка установки электро-химического профилирования PN4200 (Polaron Equipment Ltd). Площадь контакта электролит–полупроводник определялась внутренним диаметром уплотнительного кольца ячейки и составляла  $7.85 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>. В качестве электролита в данной работе был выбран 0.01-мольный раствор NaOH в деионизованной воде. Емкость измерялась при комнатной температуре на частоте 100 кГц с помощью измерителя полной проводимости LCR-819 (Good Will Instrument Co., Ltd). Амплитуда переменного напряжения составляла 10 мВ.



**Рис. 1.** Вольт-фарадные характеристики структуры электролит– $n$ -InN. Точки — эксперимент, линии — расчет. Кривые 2, 3, и 4 сдвинуты относительно 1 на 10, 20 и 30 нФ соответственно. Параметры расчетных характеристик в таблице.

<sup>†</sup> E-mail: agut@defect.ioffe.ru



**Рис. 2.** Модель для расчета вольт-фарадных характеристик структуры электролит- $n$ -InN: 1 — нейтральный электролит (проводящий контакт), 2 — слой Гельмгольца (диэлектрик), 3 — слой поверхностных состояний, 4 — слой вырожденного  $n$ -InN.

Экспериментальные зависимости дифференциальной емкости ( $C$ ) структуры электролит- $n$ -InN от напряжения обратного смещения ( $V_{\text{rev}}$ ) показаны на рис. 1. Они характеризуются существованием двух участков, на которых емкость практически не зависит от напряжения. Такое поведение может быть связано с тем, что при вариации напряжения в пределах этих участков основное изменение заряда в исследуемой структуре происходит не за счет изменения объемного заряда аккумулирующего слоя, которое сопровождается изменением его ширины, а за счет изменения заряда поверхностных состояний, энергетические уровни которых находятся вблизи или ниже уровня Ферми при нулевом напряжении смещения [6]. Два участка квазипостоянства емкости в этом случае обусловлены существованием двух различных по энергии массивов поверхностных состояний с высокой поверхностной плотностью и относительно узким распределением по энергии в каждом массиве [9,10].

Для определения энергетического спектра и плотности заполненных поверхностных состояний был проведен анализ экспериментальной зависимости  $C(V_{\text{rev}})$  на основе численного решения уравнения Пуассона [10] с использованием одномерной модели, представленной на рис. 2. Разность потенциалов задавалась между электролитом (область 1 на рис. 2) и правой границей полупроводникового слоя (область 4). Слой Гельмгольца (область 2) рассматривался как изолятор с толщиной  $d_d$ . Толщина приповерхностного слоя полупроводника ( $d_s$ ) (область 3), в котором сосредоточен заряд поверхностных состояний, варьировалась от 0.1 до 1 нм, и распределение заряда по толщине этого слоя предполагалось равномерным. Диэлектрическая постоянная этого слоя принималась равной диэлектрической постоянной InN. Распределение отдельного массива поверхностных состояний по энергиям предполагалось Гауссовым и

его параметры (среднее энергетическое расстояние  $E_i$  состояний от края зоны проводимости  $E_c$  и среднее квадратическое отклонение  $\Delta E_i$ ), а также полная плотность состояний в массиве ( $N_{s,i}$ ) подбирались в процессе оптимизации параметров расчета.

Положительный заряд, локализованный на поверхностных состояниях, находящихся выше уровня Ферми, и, следовательно, потенциал поверхности полупроводника при нулевом напряжении смещения в рассматриваемой модели заранее не известны, но могут легко изменяться путем приложения напряжения смещения к структуре. Поэтому в процессе аппроксимации экспериментальных данных вычисленная зависимость емкости от напряжения могла сдвигаться вдоль оси напряжений на любую величину до достижения согласия расчета с экспериментом. Величина этого сдвига равна напряжению на модели, соответствующему нулевому смещению реальной структуры, а вычисляемый при этом изгиб зон на поверхности равен изгибу зон реальной структуры для  $V_{\text{rev}} = 0$ .

Неизвестными в модели, представленной на рис. 2, являются также разрыв зон ( $\Delta E_c$ ) на границе полупроводник-изолятор, толщина слоя Гельмгольца ( $d_d$ ) и его диэлектрическая постоянная. Обычно [4] величина  $d_d$  составляет несколько  $\text{\AA}$ , а диэлектрическая постоянная не превышает нескольких единиц. Величина емкости конденсатора, образуемого плоскостями, ограничивающими слой Гельмгольца, должна быть больше, чем емкость образца, наблюдаемая экспериментально при нулевом смещении, поскольку она включена последовательно с емкостью аккумулирующего слоя. Это позволяет существенно сузить возможный диапазон величин толщины и диэлектрической постоянной этого слоя. Наилучшее согласие расчета с экспериментом достигалось при величинах  $d_d$  в диапазоне 0.6–0.9 нм, при этом диэлектрическая постоянная слоя лежала в пределах  $\epsilon_d = 4.5$ –7.5 (см. таблицу).

Относительно величины разрыва зон  $\Delta E_c$  необходимо отметить, что ее изменение при сохранении других параметров модели просто сдвигает расчетную вольт-фарадную характеристику структуры вдоль оси напряжений, и, следовательно, последняя может быть совмещена с экспериментальной выбором напряжения, соответствующего нулевому напряжению смещения реальной структуры. В наших расчетах величина разрыва зон  $\Delta E_c$  на границе диэлектрик-полупроводник принималась равной 3 эВ.

Квантово-размерные эффекты в аккумулирующем слое полупроводника не учитывались, и предполагалось, что зависимость положения уровня Ферми ( $E_F$ ) в аккумулирующем слое от концентрации электронов описывается в модели параболической зоны с эффективной массой  $m_e^* = 0.25m_0$ , или  $m_e^* = 0.15m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Использование значений эффективной массы именно в таком диапазоне дает результаты, близкие к точным расчетам, учитывающим непараболическость зоны проводимости и квантово-размерные эффекты [8,11].

Параметры расчетных характеристик  $C(V)$ , представленных на рис. 1

Номер кривой	$d_d$ , нм	$\varepsilon_d$	$m_e^*/m_0$	$d_s$ , нм	Параметры поверхностных состояний					
					$E_1$ , эВ	$\Delta E_1$ , эВ	$N_{s1}$ , см $^{-2}$	$E_2$ , эВ	$\Delta E_2$ , эВ	$N_{s2}$ , см $^{-2}$
1	0.85	7.18	0.25	0.20	0.15	0.14	$1.6 \cdot 10^{12}$	0.80	0.08	$4.0 \cdot 10^{12}$
2	0.90	4.60	0.25	0.70	0.15	0.15	$1.4 \cdot 10^{12}$	0.77	0.10	$1.3 \cdot 10^{12}$
3	0.65	7.18	0.15	0.10	0.15	0.23	$2.3 \cdot 10^{12}$	1.00	0.09	$2.0 \cdot 10^{11}$
4	0.85	4.75	0.15	0.30	0.15	0.15	$1.1 \cdot 10^{12}$	0.80	0.05	$2.0 \cdot 10^{11}$

Расчеты емкости структуры электролит–полупроводник проводились в квазистатическом приближении [9,10] на основании того, что измеряемая емкость является квазистационарной, так как темпы захвата и эмиссии электронов на поверхностные состояния, находящиеся выше дна зоны проводимости  $E_c$  (рис. 2), значительно выше частоты сигнала, используемого для измерения емкости.

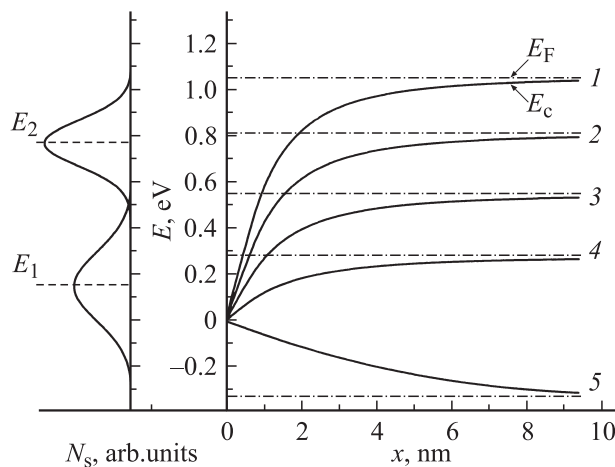
Аппроксимации экспериментальной характеристики  $C(V_{rev})$  вычисленными вольт-фарадными зависимостями показана на рис. 1, а принятые при расчетах параметры, характеризующие поверхность полупроводника, приведены в таблице. Полученная в этих расчетах величина энергетического расстояния уровня Ферми от дна зоны проводимости на поверхности  $n$ -InN составляет примерно 0.9 эВ и близка к величинам, установленным в ряде работ [1–3,11,12]. При этом энергетический спектр поверхностных состояний в области энергий шириной около 1 эВ, простирающийся выше дна зоны проводимости  $E_c$ , содержит две полосы, распределение состояний в которых может быть описано распределением Гаусса. Для первой полосы  $E_1 = 0.15$  эВ (энергия отсчитывается от дна зоны проводимости),  $\Delta E_1 \approx 0.15–0.25$  эВ, для второй  $E_2 \approx 0.77–1$  эВ,  $\Delta E_2 \approx 0.05–0.1$  эВ. Полная

плотность состояний в каждой полосе лежит в пределах  $(1–2.5) \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  и  $(0.2–4) \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  соответственно.

Изменения потенциала и квазиуровня Ферми  $E_F$  вблизи поверхности при различных напряжениях смещения  $V_{rev}$ , полученные из расчетов, представлены на рис. 3. При нулевом напряжении смещения поверхностные состояния из обоих массивов находятся ниже квазиуровня Ферми и заполнены электронами (кривая 1 на рис. 3). С увеличением величины обратного смещения от 0 до 2.4 В происходит последовательное опустошение этих состояний. При напряжении смещения  $V_{rev} \geq 2$  В практически все поверхностные состояния оказываются незаполненными, а приповерхностный слой полупроводника переходит из режима аккумуляции электронов в режим истощения (кривая 5 на рис. 3). Это сопровождается достаточно резким падением емкости структуры (рис. 1).

Таким образом, на основе анализа вольт-фарадных характеристик контакта электролит– $n$ -InN (0001) установлено, что энергетический спектр поверхностных состояний InN выше дна зоны проводимости может быть представлен в виде относительно узких полос, которые могут быть описаны распределением Гаусса со следующими параметрами: средняя энергия, отсчитываемая от дна зоны проводимости,  $E_1 \approx 0.15$  эВ и  $E_2 \approx 0.9$  эВ, среднее квадратическое отклонение  $\Delta E_1 \approx 0.15–0.25$  эВ и  $\Delta E_2 \approx 0.05–0.1$  эВ. Полная плотность состояний в полосах соответственно составляет  $(1–2.5) \cdot 10^{12}$  и  $(0.2–4) \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ . Обнаружение в указанном выше диапазоне энергий двух полос поверхностных состояний качественно согласуется с результатами теоретических расчетов спектров таких состояний для плоскости InN (0001) [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 06-02-17240 и 05-02-90569-НСС\_a) с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.



**Рис. 3.** Распределение плотности поверхностных состояний  $N_s$  по энергии, а также изменение поверхностного изгиба зон  $E_c(x)$  и квазиуровня Ферми  $E_F$  при различных напряжениях смещения. Расчет при величинах параметров для кривой 2 из таблицы. Напряжение смещения  $V_{rev}$ , В: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.4.

## Список литературы

- [1] T.D. Veal, I. Mahood, L.F.J. Piper, C.F. McConville, Hai Lu, W.J. Schaff. J. Vac. Sci. Technol. B, **22**, 2175 (2004).
- [2] Leyla Colakerol, T.D. Veal, Hae-Kyung Jeong, Lukasz Plucinski et al. Phys. Rev. Lett., **97**, 237 601 (2006).

- [3] J.W.L. Yim, R.E. Jones, K.M. Yu, J.W. Auger III, W. Walukiewicz, W.J. Schaff, J. Wu. *Phys. Rev. B*, **76**, 041 303(R) (2007).
- [4] S.R. Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (Plenum Press, N.Y.–London, 1980).
- [5] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 242 111 (2007).
- [6] E.H. Nicollian, A. Goetzberger. *Bell Syst. Techn. J.*, **46**, 1055 (1967).
- [7] S. Gwo, C.-L. Wu, C.-H. Shen, W.-H. Chang, T.M. Hsu, J.-S. Wang, J.-T. Hsu. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3765 (2004).
- [8] A.A. Klochikhin, V.Yu. Davydov, I.Yu. Strashkova, P.N. Brunkov, A.A. Gutkin, M.E. Rudinsky, H.-Y. Chen, S. Gwo. *Phys. Status Solidi (RRL)* **1**, 159 (2007).
- [9] P.N. Brunkov, T. Benyattou, G. Guillot. *J. Appl. Phys.*, **80**, 864 (1996).
- [10] П.Н. Брунков, А.А. Суворова, Н.А. Берг, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, А.Ю. Егоров, В.М. Устинов, А.Ф. Цацульников, Н.Н. Леденцов, П.С. Копьев, С.Г. Конников, Л. Ивс, П.С. Майн. *ФТП*, **32**, 1229 (1998).
- [11] A.A. Klochikhin, V.Yu. Davydov, I.Yu. Strashkova, S. Gwo. *Phys. Rev. B*, **76**, 235 325 (2007).
- [12] T.D. Veal, L.F.J. Piper, M.R. Phillips, M.H. Zareic, Hai Lu, W.J. Scaff, C.F. McConville. *Phys. Status Solidi A*, **203**, 85 (2006).
- [13] C.G. Van de Walle, D. Segev. *J. Appl. Phys.*, **101**, 081 704 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Surface states on the $n$ -InN–electrolyte interface

A.A. Gutkin\*, M.E. Rudinsky\*, P.N. Brunkov\*,  
A.A. Klochikhin\*<sup>+</sup>, V.Yu. Davydov\*, H.-Y. Chen<sup>×</sup>,  
S. Gwo<sup>×</sup>

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Peterburg, Russia

+ Nuclear Physics Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
188350 St.Petersburg, Russia

× Department of Physics,  
National Tsing-Hua University,  
Hsinchu 300, Taiwan, Republic of China

**Abstract** The study of capacitance-voltage characteristics of the electrolyte- $n$ -InN (0001) contact was carried out. The analysis on base of model which is similar to the model of the MOS structure shows that energy spectra of the surface states above the bottom of the InN conduction band may be represented as two narrow bands of deep levels described with Gauss distribution. The bands parameters are the following: the average energies with respect to the bottom of the InN conduction band  $E_1 \approx 0.15$  eV and  $E_2 \approx 0.9$  eV, and root mean squares  $\Delta E_1 \approx 0.15-0.25$  eV and  $\Delta E_2 \approx 0.05-0.1$  eV. The total density of states in those bands are  $(1-2.5) \cdot 10^{12}$  and  $(0.2-4) \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ , respectively.