

# Методика определения стехиометрического состава твердого раствора кадмий–ртуть–теллур из вольт-фарадных характеристик

© И.М. Иванкив, А.М. Яфясов<sup>1</sup>, В.Б. Божевольнов, А.Д. Перепелкин

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 июля 2000 г. Принята к печати 19 сентября 2000 г.)

Предложена методика определения стехиометрического состава собственного полупроводника  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с использованием эффекта поля в электролите. Оригинальный сравнительный анализ вольт-фарадных характеристик, полученных экспериментально и рассчитанных в рамках квантового описания области пространственного заряда, позволяет найти значение  $x$  в приповерхностном слое полупроводника на глубине, соизмеримой с дебаевским радиусом экранирования. Представлены результаты определения стехиометрического состава четырех образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.205, 0.245, 0.290, 0.330$ ).

## 1. Введение

Электрофизические методы исследования полупроводников, основанные на измерении вольт-фарадных характеристик (ВФХ), широко используются для определения типа и концентрации легирующей примеси, спектра быстрых и медленных поверхностных состояний [1]. Дополнительные возможности исследования полупроводников открываются при использовании вместо традиционной системы металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) системы электролит–диэлектрик–полупроводник (ЭДП). Главным преимуществом метода эффекта поля в системе ЭДП является возможность формирования практически безокистой поверхности,<sup>1</sup> в результате чего измеряемая емкость есть фактически емкость области пространственного заряда полупроводника ( $C_{sc}$ ). Использование специально подобранных электролитов и режимов травления позволяет реализовать поверхность с низкой плотностью поверхностных состояний (ПС) для разных составов твердого раствора кадмий–ртуть–теллур (КРТ) в широком диапазоне поверхностных потенциалов.

При использовании метода эффекта поля в электролитах прямое сравнение теоретических и экспериментальных вольт-фарадных характеристик КРТ затруднено из-за неизбежно возникающей погрешности в определении площади и коэффициента шероховатости поверхности после химического и электрохимического травления образца, а также из-за наличия дополнительной емкости поверхностных состояний ( $C_{ss}$ ).

В данной работе предлагается метод определения стехиометрического состава собственного КРТ, который свободен от вышеуказанных экспериментальных погрешностей. Его основная идея заключается в последовательном логарифмировании и дифференцировании экспериментальных ВФХ в широком диапазоне поверхностных потенциалов, в результате чего устраняется ошибка определения площади и коэффициента шероховатости и

возможно провести более точное сопоставление с теоретическим расчетом. Емкость поверхностных состояний может повлиять на результат только в случае невыполнения неравенства  $C_{ss}(V_s) \ll C_{sc}(V_s)$ , где  $V_s$  — величина поверхностного потенциала внешнего электрического поля.

## 2. Теоретическая модель области пространственного заряда

Для корректного описания области пространственного заряда (ОПЗ) узкощелевых кейновских полупроводников при комнатных температурах необходимо учитывать волновую природу электронов и дырок, находящихся как в связанных состояниях, так и в непрерывном спектре. В рамках одночастичного приближения Хартри распределение концентрации электронов  $\rho_e$  и тяжелых дырок  $\rho_{hh}$ <sup>2</sup> находится из самосогласованного решения уравнения Пуассона и уравнений Шредингера для электронов и дырок [3]:

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = q \frac{\rho_e(z) - \rho_{hh}(z) + N_a - N_d}{\varepsilon_0 \varepsilon_{sc}}, \quad (1)$$

$$-\frac{d^2\varphi_i(z, k_{\parallel})}{dz^2} = [k^2(E_i(k_{\parallel}), V(z)) - k_{\parallel}^2] \varphi_i(z, k_{\parallel}), \quad (2)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_{hh}} \frac{d^2}{dz^2} - qV(z) \right] \varphi_j(z) = (-E_j - E_g) \varphi_j(z), \quad (3)$$

где  $V(z)$  — ход электростатического потенциала в ОПЗ полупроводника;  $q$  — заряд электрона;  $\varepsilon_{sc}$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $N_d, N_a$  — концентрации ионизированных донорных и акцепторных центров соответственно;  $m_{hh}$  — масса тяжелой дырки. Здесь  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  — волновой вектор,  $k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2$ ; за начало отсчета энергии выберем дно зоны проводимости в объеме полупроводника;  $\varphi_i(z, k_{\parallel})$ ,  $E_i(k_{\parallel})$  и  $\varphi_j(z)$ ,  $E_j$  — огибающие волновых

<sup>1</sup> E-mail: yafyasov@desse.phys.spbu.ru

<sup>1</sup> В системе полупроводник–электролит в качестве сверхтонкого диэлектрического слоя выступает слой Гельмгольца толщиной 2–4 Å [2].

<sup>2</sup> Концентрацией легких дырок в первом приближении можно пренебречь.

функций и собственные значения энергии электронов и дырок соответственно.

Предполагаем, что закон дисперсии тяжелых дырок — параболический, а закон дисперсии электронов описывается формулой [4]

$$k^2[E, V(z)] = \frac{1}{P^2} \times \frac{[E - qV(z)][E - qV(z) + E_g][E - qV(z) + E_g + \Delta]}{[E - qV(z) + E_g + (2/3)\Delta]}, \quad (4)$$

где  $P$  — матричный элемент оператора импульса;  $E_g$  — величина запрещенной зоны полупроводника,  $\Delta$  — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны.

Концентрации электронов и дырок можно найти из выражений

$$\rho_e(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk_{\parallel} \sum_i \frac{k_{\parallel} |\varphi_i(z, k_{\parallel})|^2}{1 + \exp\{[E_i(k_{\parallel}) - E_F]/k_0 T\}}, \quad (5)$$

$$\rho_{hh}(z) = \sum_{j=1}^{+\infty} \Gamma_j(E_j) |\varphi_j(z)|^2, \quad (6)$$

где

$$\Gamma_j(E_j) = \frac{m_{hh} k_0 T}{\pi \hbar^2} \ln \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{E_j - E_F}{k_0 T} \right] \right\},$$

$E_F$  — уровень Ферми,  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Дифференциальная емкость  $C_{sc}(V_s)$  ОПЗ полупроводника находится как

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dV_s}, \quad (7)$$

где  $Q_{sc}(V_s) = q \int_0^\infty [\rho_e(z) - \rho_{hh}(z) + N_a - N_d] dz$  (в нашем случае  $N_d = N_a = 0$ ). Для примера на рис. 1 приведены теоретические ВФХ для  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,  $x = 0.245$ . Для расчетов были взяты следующие параметры КРТ [5]:

$$\varepsilon_{sc} = 20.5 - 15.5x + 5.72x^2, \quad m_{hh}/m_0 = 0.5, \quad \Delta = 0.96 \text{ эВ},$$

$$P [\text{эВ} \cdot \text{см}] = [(18 - 3x)\hbar^2/2m_0]^{1/2},$$

$$E_g [\text{эВ}] = -0.302 + 1.93x + 5.35 \cdot 10^{-4}(1 - 2x)T - 0.81x^2 + 0.832x^3,$$

$m_0$  — масса свободного электрона.

### 3. Методика эксперимента

Методика эксперимента основана на измерении импеданса границы раздела полупроводник–электролит при ее тестировании импульсным сигналом с длительностью 1 мкс. Одновременно измерялись вольт-амперные характеристики системы. Поляризация полупроводникового электрода проводилась в потенциостатическом режиме при непрерывном циклическом

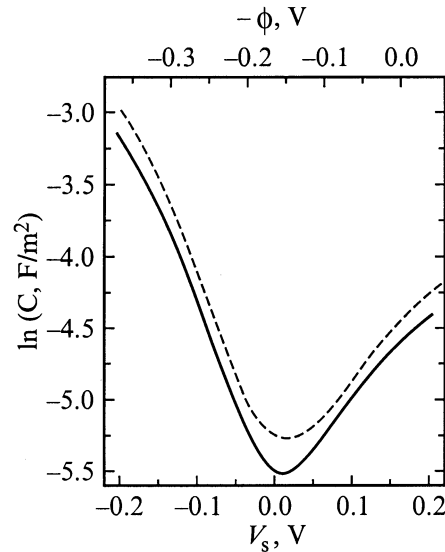


Рис. 1. Экспериментальная (штриховая линия) и теоретическая (сплошная) вольт-фарадные характеристики КРТ с  $x = 0.245$ .

изменению электродного потенциала со скоростями  $d\phi/dt = 10\text{--}100$  мВ/с при температуре  $T = 295$  К. Электродный потенциал ( $\phi$ ) измерялся относительно нормального водородного электрода. При поляризации полупроводникового электрода выбирался такой диапазон изменений электродных потенциалов, когда токи через межфазную границу, обусловленные электрохимическими реакциями, практически отсутствуют и эффект поля носит равновесный характер.

Поверхность монокристаллов КРТ перед измерениями подвергалась химико-динамической полировке в бром-метаноловом растворе. Непосредственно перед экспериментом поверхность образцов дополнительно травилась электрохимически. Такая подготовка образцов обеспечивает удаление окислов с поверхности и экстремально низкую плотность поверхностных состояний. В результате измеряемая емкость границы КРТ–электролит определяется фактически емкостью ОПЗ полупроводника, т.е.  $C = C_{sc}$ . При этом во всем диапазоне электродных потенциалов выполняется соотношение  $V_s = -(\phi - \phi_{FB})$  и  $-\Delta\phi = \Delta V_s$ , где  $\phi_{FB}$  — потенциал плоских зон.

В настоящей работе методика определения состава КРТ была опробована на четырех тестовых монокристаллических образцах со случайной кристаллографической ориентацией ( $x = 0.205, 245, 290, 330$ ).<sup>3</sup> В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальная и теоретическая ВФХ для состава с  $x = 0.245$ . Из рисунка видно, что экспериментальная кривая оказалась несколько выше теоретической. Наилучшее согласие теоретической и экспериментальной кривых получается при введении поправки к величине площади образца на 10%. При

<sup>3</sup> Исходно образцы КРТ паспортновались по составу с использованием независимых холловских и оптических измерений.

этом плотность ПС в диапазоне  $-0.1 < V_s < 0.1$  В оценивается величиной не более  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Тем не менее, несмотря на ошибку в площади, предлагаемый метод позволяет определить стехиометрический состав кристалла с достаточно хорошей точностью.

#### 4. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кривые, которые получают после логарифмирования и последующего дифференцирования теоретической и экспериментальной ВФХ ( $x = 0.245$ ). Из рисунка видно, что теоретическая зависимость  $d[\ln(C = C_{sc})]/dV_s$  от  $V_s$  (как и экспериментальная зависимость) имеет минимум на дырочной

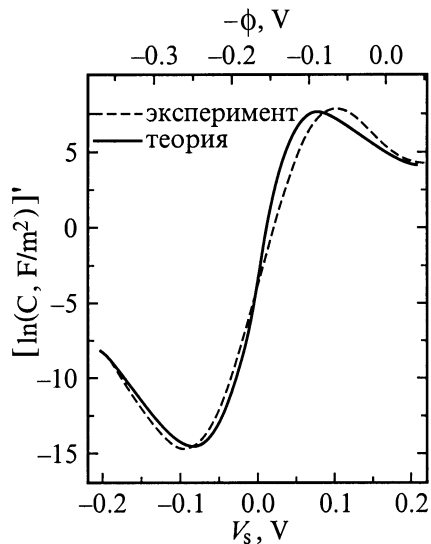


Рис. 2. Производная логарифма экспериментальной (штриховая линия) и теоретической (сплошная) емкости в зависимости от напряжения для КРТ с  $x = 0.245$ .

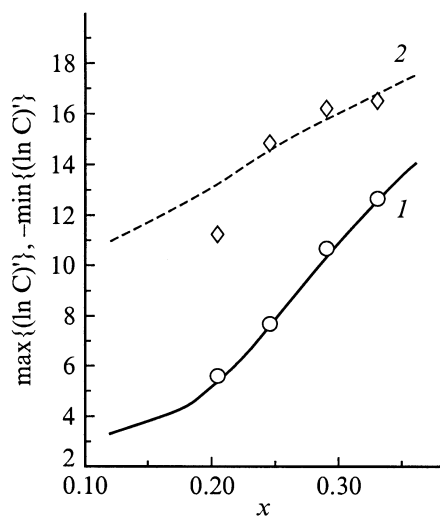


Рис. 3. Теоретические зависимости (линии) максимумов (1) и минимумов (2)  $d(\ln C)/dV_s$  от состава КРТ (от  $x$ ) и значения экстремумов, полученные в эксперименте (точки).

Результаты определения состава ( $x$ ) твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

Способ определения	$x$			
	0.205	0.245	0.290	0.330
Паспортные данные	0.205	0.245	0.290	0.330
Электронная ветвь	0.209	0.245	0.295	0.330
Дырочная ветвь	0.150	0.255	0.305	0.320

ветви ( $V_s < 0$ ) и максимум на электронной ветви ( $V_s > 0$ ). Если значения производной в этих экстремумах отложить как функцию состава ( $x$ ), то получаются зависимости, приведенные на рис. 3. Видно хорошее совпадение теории и эксперимента на электронной ветви и несколько худшее на дырочной, что связано, по-видимому, с неконтролируемым ростом окисла при анодной поляризации.

Таким образом, теоретические кривые рис. 3 можно использовать как номограммы для определения состава образцов собственного КРТ. Для этого экспериментальную ВФХ границы КТР–электролит необходимо прологарифмировать, затем продифференцировать и отложить полученные значения минимума и максимума на оси ординат; пересечение горизонтальных прямых, проведенных из этих точек, с соответствующей расчетной кривой даст искомое значение состава  $x$ . Состав тестовых образцов, определенных по этому алгоритму, представлен в таблице.

#### 5. Заключение

Предлагаемый метод определения стехиометрического состава КРТ путем измерения ВФХ в системе электролит–полупроводник показал хорошие результаты. Его отличительной чертой является локальность определения состава (на глубине ОПЗ). Метод также может быть обобщен на случай легированного КРТ и ему подобных полупроводников ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и т. д.) при соответствующем выборе рабочих растворов электролитов и режимов поляризации в эффекте поля в электролитах.

Данная работа была поддержана в рамках программы "Университеты России" (грант № 99-27-32).

#### Список литературы

- [1] P. Blood. *Semicond. Sci. Technol.*, **1**, 7 (1986).
- [2] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. *Электрохимия полупроводников* (М., Наука, 1965).
- [3] А.М. Yafyasov, I.M. Ivankiv, V.B. Bogevolnov. *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 629 (1999).
- [4] O.E. Kane. *J. Phys. Chem. Sol.*, **1**, 249 (1957).
- [5] И.М. Несмелова. *Оптические свойства узкощелевых полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1992).

Редактор Л.В. Шаронова

## **A method for determination of mercury–cadmium telluride stoichiometric composition from capacitance–voltage characteristics**

I.M. Ivankiv, A.M. Yafyasov, V.B. Bogevolnov,  
A.D. Perepelkin

Institute of Physics,  
St.Petersburg State University,  
198504 St.Petersburg, Russia

**Abstract** A method for determination of the mercury–cadmium telluride  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  stoichiometric composition using the electrolyte field effect has been suggested. An original comparative analysis of experimentally and theoretically obtained capacitance–voltage characteristics allows to determine the value  $x$  at a subsurface depth that is commensurate with the Debye screening length. Presented are results of finding stoichiometric composition of four samples  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.205, 0.245, 0.290, 0.330$ ).