

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ (CdHg)Te В СИСТЕМЕ ПОЛУПРОВОДНИК—ЭЛЕКТРОЛИТ

Яфясов А. М., Божевольнов В. Б., Перепелкин А. Д.

Представлены экспериментальные исследования межфазовой границы (МФГ) (CdHg)Te ( $x=0.245$ )—водный электролит (KCl) в зависимости от молярности раствора, его pH и скорости изменения электродного потенциала в эффекте поля в электролитах. Показано, что МФГ (CdHg)Te—KCl представляет собой многослойную структуру типа полупроводник—переходный слой—электролит. При этом на МФГ полупроводник—переходный слой реализуются условия идеальной поляризуемости исследуемого полупроводника (CdHg)Te в широком диапазоне поверхностных потенциалов, вплоть до вырождения электронного газа, в то время как на МФГ переходный слой—электролит реализуются условия идеальной неполяризуемости переходного слоя. Обсуждается природа переходного слоя.

Интерес к исследованию процессов, происходящих в областях пространственного заряда (ОПЗ) полупроводников, связан в основном с тем, что именно они являются основной рабочей зоной большинства современных микроэлектронных приборов. В последнее время в микроэлектронике все большее применение находят узкощелевые полупроводниковые твердые растворы  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ) [1]. Однако ОПЗ КРТ сложнее, чем у традиционных широкозонных полупроводников (Si, Ge и т. д.), что объясняется малостью их ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и эффективных масс электронов ( $m_e^*$ ) и легких дырок ( $m_{hl}^*$ ) (вплоть до  $E_g \rightarrow 0$ ,  $m_e^* \rightarrow 0$  и  $m_{hl}^* \rightarrow 0$  при определенных стехиометрических составах, соответствующих так называемому бесщелевому состоянию), а также непараболическим характером законов дисперсии зоны проводимости и валентной зоны легких дырок [1].

Однако при исследовании ОПЗ узкощелевых КРТ с  $0 < E_g < 0.3$  эВ с помощью традиционной системы диэлектрик—полупроводник приходится сталкиваться с трудностями при формировании диэлектрических слоев на поверхности КРТ разных стехиометрических составов [1]. Поэтому актуальным является поиск новых экспериментальных методик, позволяющих корректно выделять процессы, связанные с явлениями в ОПЗ узкощелевых КРТ. Одной из перспективных методик исследования электрофизических свойств приповерхностных слоев (соизмеримых с размерами ОПЗ) узкощелевых полупроводников КРТ является экспериментальный метод эффекта поля в электролитах (ЭПЭ) [2–5]. Параметры ОПЗ КРТ в работах [2–5] определялись из измеренных в эффекте поля вольт-фарадных характеристик (ВФХ) межфазовой границы (МФГ) КРТ—электролит по методике, предложенной в работе [6]. При этом предполагалось [2–5], что измеренные в эффекте поля ВФХ МФГ КРТ—электролит определялись преимущественно дифференциальной емкостью ОПЗ КРТ ( $C_{sc}$ ), и все изменение электродного потенциала  $\varphi$ , приложенного к МФГ, происходило в ОПЗ КРТ, т. е. считалось, что в процессе измерений КРТ электроды были идеально поляризуемы. В то же время доказательство идеальной поляризуемости КРТ электродов в исследованном диапазоне  $\varphi$  в работах [2–5] проводилось путем сопоставления экспериментальных ВФХ с теоретическими  $C_{sc}(v_s)$ -зависимостями ( $v_s$  — поверхностный потенциал), рассчитанными в рам-

нах классической модели ОПЗ [7] и в предположении неизменности зонной структуры КРТ при переходе от объема к поверхности, которое, вообще говоря, требует независимого доказательства.

Целью настоящей работы и являлось экспериментальное обоснование возможности выбора в эксперименте условий проведения эффекта поля в системе узкощелевой полупроводник КРТ—электролит, при которых КРТ электроды идеально поляризуемы. В работе методом ЭПЭ исследовались электрофизические свойства межфазовой границы КРТ ( $x=0.245$ )—водный раствор КСl. В эффекте поля одновременно измерялись дифференциальная емкость (ВФХ) и вольт-амперная характеристика (ВАХ) МФГ при потенциостатическом задании электродного потенциала в диапазоне скоростей изменения потенциала  $v=10\div 100$  мВ/с. Измерения дифференциальной емкости проводились в диапа-

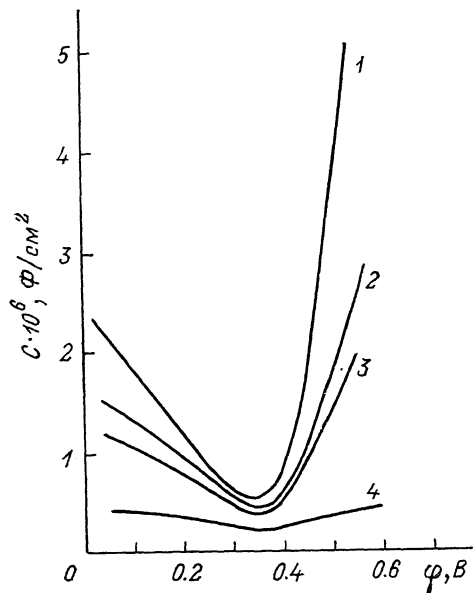


Рис. 1. Экспериментальная  $C(\varphi)$ -зависимость для КРТ ( $x=0.245$ ) при  $T=295$  К и  $v=10\div 100$  мВ/с, измеренная на частоте 100 кГц, в зависимости от молярности раствора КСl: 1 — 3 м. и 2 м. КСl, 2 — 0.5 м. КСl, 3 — 0.1 м. КСl, 4 — 0.05 м. КСl.

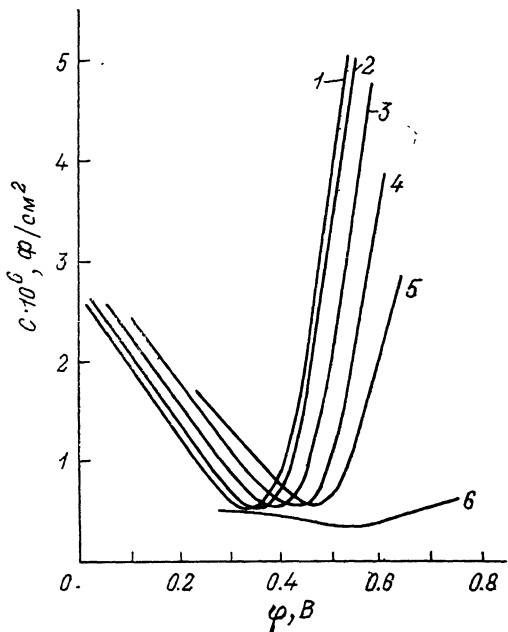


Рис. 2. Экспериментальная  $C(\varphi)$ -зависимость для КРТ ( $x=0.245$ ) при  $T=295$  К и  $v=10\div 100$  мВ/с, измеренная на частоте 5 кГц, в зависимости от молярности раствора КСl: 1 — 3 м. и 2 м. КСl, 2 — 0.5 м. КСl, 3 — 0.1 м. КСl, 4 — 0.05 м. КСl, 5 — 0.01 м. КСl, 6 — 0.001 м. КСl.

зоне частот 5—100 кГц в термостатированной при  $T=295$  К герметичной электрохимической ячейке. Поверхность образцов КРТ подвергалась химико-динамической полировке и непосредственно перед экспериментом обрабатывалась в 2—8%-ом растворе брома в метаноле.

После бром-метанольной обработки поверхности исследуемого электрода и промывки измерялся стационарный потенциал, вблизи него (по потенциалам) проводилось анодное растворение оставшихся на поверхности после травления соединений, а уже после этого расширением области изменения электродных потенциалов в анодном и катодном направлениях находилась максимально широкий интервал электродных потенциалов, в котором емкостные кривые не зависели от направления и скорости изменения (в диапазоне  $v=10\div 100$  мВ/с) электродного потенциала  $\varphi$  при его циклическом изменении в эффекте поля, а токи на ВАХ не превышали 10 мкА/см<sup>2</sup> (малые токи указывали на отсутствие на МФГ электрохимических реакций). Проведенные исследования показали, что для нейтрального (рН=6.0) водного раствора КСl таким интервалом электродных потенциалов является интервал  $-0.4 \leq \varphi - \varphi_{\min} \leq +0.2$  В, где  $\varphi_{\min}$  — электродный потенциал, соответствующий минимуму емкости.

Результаты исследования зависимости дифференциальной емкости от электродного потенциала в эффекте поля для двух предельных значений частоты измерительного сигнала в зависимости от молярности и pH раствора приведены на рис. 1—3. На рис. 1 приведены кривые дисперсии величины емкости от молярности раствора, измеренные на частоте 100 кГц, на рис. 2 — аналогичные кривые, измеренные на 5 кГц, а на рис. 3 приведена зависимость минимума емкости от pH раствора для указанных частот. Из сопоставления рис. 1 и 2, а также из рис. 3 видно, что в указанном диапазоне электродных потенциалов

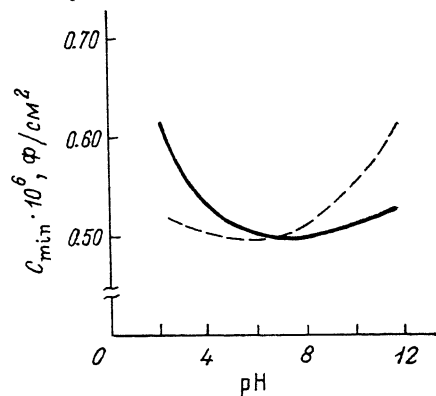


Рис. 3. Изменение минимума  $C(\varphi)$ -зависимостей МФГ 1 м. KCl—KRT ( $x=0.245$ ) от величины pH раствора ( $T=295$  К,  $\nu=10\div 100$  мВ/с).

Сплошная линия — 100 кГц, штриховая — 5 кГц.

для сильно молярных ( $M > 1$ ) и нейтральных ( $\text{pH}=6.0$ ) водных растворов KCl исчезает дисперсия величины емкости как по молярности и pH раствора, так и по частоте измерительного сигнала.

На рис. 4 представлены одновременно измеренные при скорости изменения электродного потенциала  $\nu=10$  мВ/с дифференциальная емкость и ВАХ МФГ

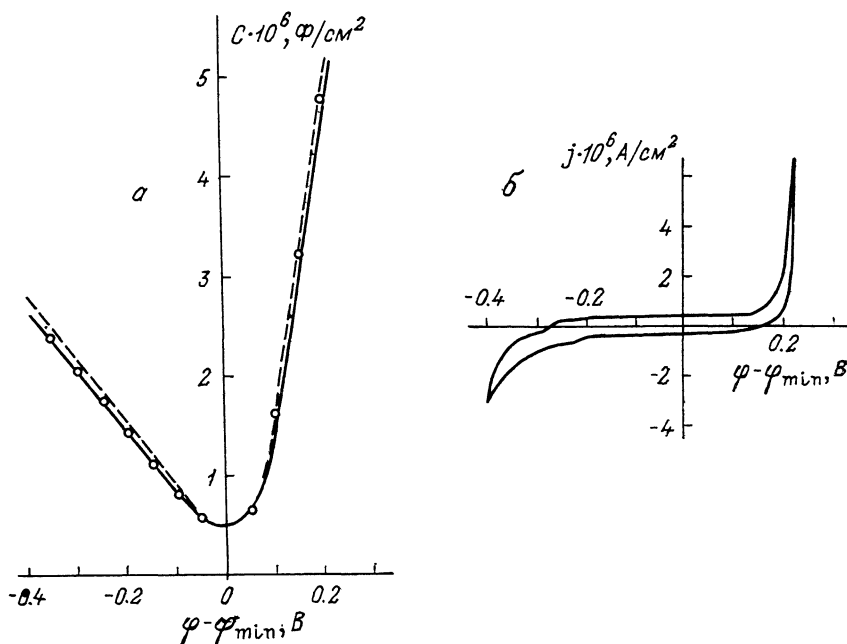


Рис. 4. Экспериментальные  $C(\varphi)$ -зависимости (а) и ВАХ (б) для KRT ( $x=0.245$ ), измеренные в 1 м. KCl ( $T=295$  К,  $\nu=10\div 100$  мВ/с).

Сплошная линия — измеренная на частоте 100 кГц, штриховая — 5 кГц. Точками обозначены результаты теоретического расчета емкости ОПЗ KRT ( $x=0.245$ ) в приближении непараболического закона дисперсии зоны проводимости.

KRT ( $x=0.245$ ) — 1.5 М KCl. По величине тока при потенциалах, соответствующих области минимума емкостной зависимости, можно определить емкость внешней обкладки двойного электрического слоя (ДЭС):  $C_d = j/2\nu$ . Рассчитанная из представленной на рис. 4, б ВАХ емкость внешней обкладки ДЭС  $C_d$  оказывается не менее  $50 \text{ мкФ/см}^2$ , что более чем в 2 раза выше емкости слоя Гельмгольца  $C_H = 20 \text{ мкФ/см}^2$  [8, 9] на границе полупроводник—электролит. Теоре-

тические расчеты в рамках классической модели ОПЗ [7] (с учетом вырождения носителей заряда и непараболического характера закона дисперсии зоны проводимости) показывают, что в интервале поверхностных потенциалов  $-0.2 \leq \leq v_s \leq +0.4$  В [ $v_s = -(\varphi - \varphi_{\text{min}})$ ] дифференциальная емкость ОПЗ КРТ не должна превышать величины  $4-5$  мкФ/см<sup>2</sup> (см. точки на рис. 4, а). Высокое значение емкости внешней обкладки ДЭС (по сравнению с максимально возможной величиной емкости ОПЗ КРТ), независимость измеряемой в эффекте поля емкости от направления и скорости (в интервале  $10 \div 100$  мВ/с) изменения электродного потенциала, практически отсутствие частотной дисперсии емкости (в диапазоне частот  $5-100$  кГц, рис. 4, а) и малые токи через МФГ (не более  $10$  мкА/см<sup>2</sup>, см. ВАХ на рис. 4, б), все это позволяет утверждать, что в указанном диапазоне изменения электродного потенциала в нейтральных водных растворах КСl с молярностью  $M > 1$  исследуемое КРТ ( $x=0.245$ ) электроды идеально поляризуемы, т. е. все изменение приложенного к МФГ электродного потенциала происходит в ОПЗ КРТ ( $\Delta\varphi = -\Delta v_s$ ), а измеряемая в эффекте поля емкость МФГ полностью определяется емкостью ОПЗ полупроводника КРТ.

Интересной особенностью рассматриваемой МФГ является anomalно высокое значение емкости внешней обкладки ДЭС, включенной последовательно емкости ОПЗ полупроводника КРТ, поскольку, согласно модели ДЭС, на МФГ электрод—электролит ее величина должна составлять  $C_H = 20$  мкФ/см<sup>2</sup> [8, 9]. Указанное несоответствие заставляет предположить, что рассматриваемая МФГ представляет собой многослойную структуру вида КРТ—переходный слой—электролит и что свойство идеальной поляризуемости исследованных электродов обусловлено ДЭС на МФГ КРТ—переходный слой, а на МФГ переходный слой—электролит реализуются условия идеальной неполяризуемости электрода, что соответствует бесконечно большому значению емкости этой границы. При этом на идеально поляризуемой границе (КРТ—переходный слой) достигается низкая плотность поверхностных состояний (об этом говорит практически отсутствие частотной дисперсии емкости, рис. 4, а), и электрофизические свойства МФГ определяются только ОПЗ КРТ, в то время как на неполяризуемой границе (переходный слой—электролит) они обусловлены процессами, связанными с протеканием совокупности гетерогенных электрохимических реакций. Последним может быть объяснена частотная дисперсия положения минимума емкости на оси электродных потенциалов при низкой молярности раствора (рис. 1 и 2). Действительно, если при высоких концентрациях раствора диффузионное ограничение на протекание электрохимических реакций в приэлектродном пространстве снято, то при низких молярностях раствора эти ограничения могут быть ослаблены за счет дополнительного переменного электрического поля, приложенного к МФГ. В пользу химической природы положения минимума емкости по шкале электродных потенциалов свидетельствует и зависимость минимума емкости от химической координаты реакции, например рН (рис. 3).

В рамках предложенной модели МФГ переходный слой на поверхности КРТ может быть идентифицирован с соединением  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Об этом свидетельствуют величины анодных и катодных потенциалов границы области идеальной поляризуемости на ВФХ и ВАХ (рис. 4), совпадающие с потенциалами, соответствующими началу формирования и разрушения соединения  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  на поверхности КРТ [10].

Таким образом, можно утверждать, что использование системы узкощелевой КРТ—водный раствор КСl позволяет выбрать условия проведения эксперимента, при которых в эффекте поля электрофизические свойства МФГ КРТ—КСl определяются только процессами в ОПЗ узкощелевых полупроводников КРТ. В частности, измеряемая в этих условиях емкость МФГ КРТ—КСl является дифференциальной емкостью ОПЗ КРТ, что позволяет применять предложенную в работе [6] методику ее обработки для нахождения параметров зонной структуры приповерхностных слоев КРТ, соизмеримых с ОПЗ.

#### Список литературы

- [1] Любченко А. В., Сальков Е. А., Сизов В. Ф. Физические основы полупроводниковой инфракрасной электроники. Киев, 1984. 256 с.

- [2] Романов О. В., Божевольнов В. Б., Мясоедов Ю. Н. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. В. 5. С. 667—674.
- [3] Яфясов А. М., Божевольнов В. Б., Перепелкин А. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 633—637.
- [4] Белых А. М., Краснов Е. Л., Романов О. В. и др. // Тез. докл. всесоюзн. конфер. «Поверхность-89». Черногловка, 1989. С. 8.
- [5] Белых А. М., Краснов Е. Л., Романов О. В. и др. // Тез. докл. II Всес. сем. «Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках». Павлодар, 1989. Ч. 1. С. 16—19.
- [6] Яфясов А. М., Монахов В. В., Романов О. В. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1986. В. 1. С. 104—107.
- [7] Капитонов М. В., Романов О. В., Яфясов А. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 5. С. 818—823.
- [8] Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М., 1965. 338 с.
- [9] Boddy P. J. // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. N 1. P. 199—244.
- [10] Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л., 1981. 488 с.

Ленинградский государственный университет

Получена 6.06.1990  
Принята к печати 2.04.1991