

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БЕСЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (CdHg)Te И HgTe МЕТОДОМ ЭФФЕКТА ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

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

Представлены результаты исследования методом эффекта поля в электролитах приповерхностных слоев бесщелевых полупроводников (CdHg)Te и HgTe. Показано, что положение уровня Ферми в бесщелевых (CdHg)Te и HgTe при комнатных температурах удовлетворительно описывается в модели бесщелевого полупроводника с флуктуационным потенциалом. В приповерхностных слоях бесщелевых (CdHg)Te и HgTe определены закон дисперсии и эффективные массы плотности состояний зоны проводимости, а также высказано предположение о структуре валентных зон в приповерхностных слоях этих материалов. Впервые экспериментально обнаружена «ступенчатая» структура на зависимости дифференциальной емкости области пространственного заряда бесщелевых полупроводников от температуры.

Исследование поверхностных свойств материалов, являющихся по своей объемной структуре бесщелевыми полупроводниками (БП), представляет значительный интерес. Однако использование традиционных методов [1] для изучения электрофизических свойств поверхности и приповерхностных слоев бесщелевых полупроводников $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) ($x < 0.07$) встречает определенные трудности из-за несовершенства межфазовых границ (МФГ) диэлектрик—БП и металл—БП. Перспективным для этих целей является метод эффекта поля в электролитах (ЭПЭ), что показано в работах [2–4].

В настоящей работе представлены результаты исследования методом ЭПЭ электрофизических свойств приповерхностных слоев БП КРТ ($x = 0.03–0.05$) с ориентацией поверхности (111) (далее кратко БП КРТ) и HgTe (110). Электрофизические свойства приповерхностных слоев БП КРТ и HgTe определялись из одновременно измеренных в эффекте поля вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик (ВАХ и ВФХ) МФГ БП—1.5–2.0 N KCl. Измерения проводились в термостатированной с точностью не хуже 0.5 К электрохимической ячейке. Монокристаллы БП перед приготовлением электродов подвергались химико-динамической полировке. Поверхность исследуемых электродов непосредственно перед измерениями травилась в 2–8%-м растворе брома в метаноле. Измерения дифференциальной емкости (ВФХ) МФГ БП—1.5–2.0 N KCl проводились на синусоидальном гармоническом сигнале в интервале частот 5–100 кГц при циклическом изменении электродного потенциала φ со скоростями развертки $v_p = 10–100$ мВ/с. Электродный потенциал измерялся относительно нормального водородного электрода.

Измерения ВФХ и ВАХ проводились в диапазоне электродных потенциалов $-0.3 < \varphi - \varphi_{\min} < +0.3$ В (где φ_{\min} — электродный потенциал, соответствующий минимуму емкости), в которых выполнялись условия идеальной поляризуемости исследуемых БП электродов, т. е. измеряемая емкость МФГ БП—электролит определялась практически емкостью области пространственного заряда (ОПЗ) БП (C_{sc}). На выполнение условий идеальной поляризуемости исследуемых БП электродов в эффекте поля в

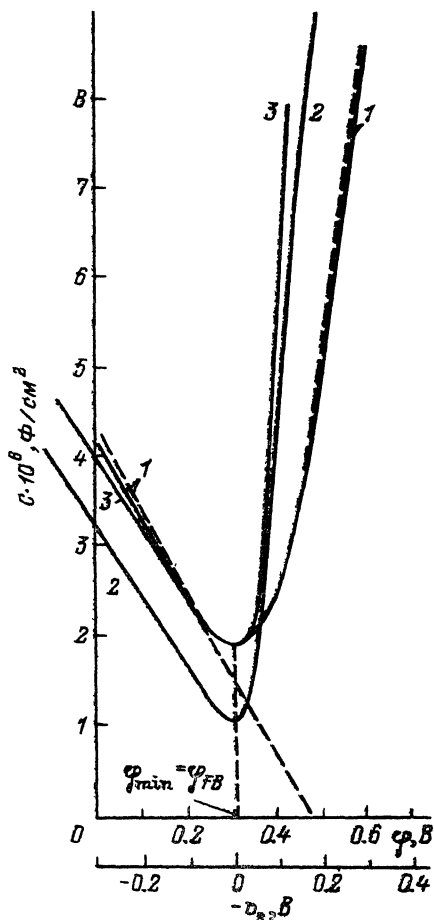


Рис. 1. Дифференциальная емкость ОПЗ БП КРТ ($x = 0.03-0.05$) (111) в зависимости от поверхностного (электродного) потенциала при $T = 295$ К.

1 — измеренная методом ЭПЭ в растворе $2.0 N KCl$ (сплошная линия — измеренная на частоте 100, штриховая — 5 кГц); 2 — расчет в модели идеального БП; 3 — расчет в модели БП с флуктуационным потенциалом.

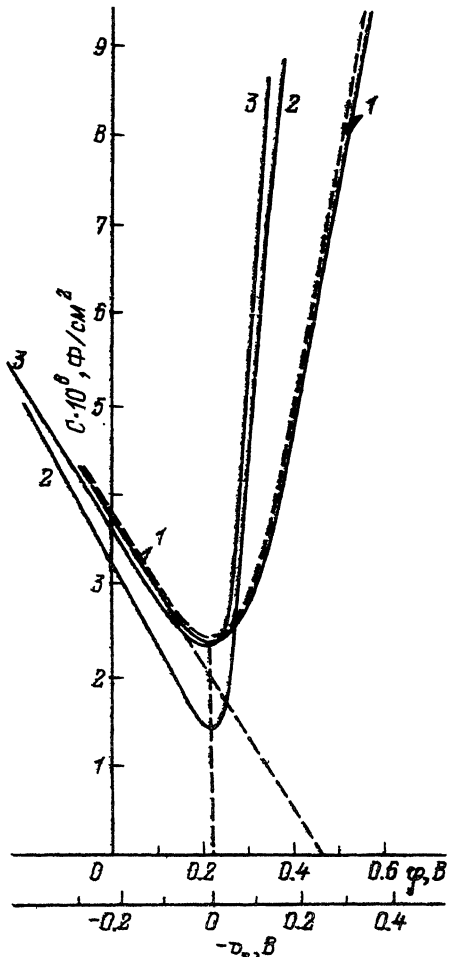


Рис. 2. Дифференциальная емкость ОПЗ БП HgTe (110) в зависимости от поверхностного (электродного) потенциала при $T = 295$ К.

1 — измеренная методом ЭПЭ в $2.0 N KCl$ (сплошная линия — измеренная на частоте 100, штриховая — 5 кГц); 2 — расчет в модели идеального БП; 3 — расчет в модели БП с флуктуационным потенциалом.

указанном диапазоне изменения электродных потенциалов φ указывали следующие факты. Во-первых, отсутствовала зависимость измеряемой емкости МФГ БП—электролит от направления и скорости изменения φ . Во-вторых, ВАХ МФГ соответствовала кривым заряжения емкости двойного электрического слоя. В-третьих, измеряемые токи через МФГ БП—электролит были меньше обменных токов для данной системы полупроводник—электролит и меньше генерационных токов неосновных носителей. В-четвертых, практически отсутствовала частотная дисперсия емкости в диапазоне частот измерительного сигнала $5-100$ кГц.

Экспериментальные зависимости $C_{sc}(\varphi)$ для БП КРТ ($x = 0.03-0.05$) и HgTe для двух крайних значений частот тестирующего сигнала (5 и 100 кГц) приведены соответственно на рис. 1 и 2. Анализ ВФХ указывает на низкую плотность

поверхностных состояний (ПС) (менее 10^{11} см $^{-2}$) в диапазоне времен релаксации $10^{-5} < \tau_p < 10^{-3}$ с в рассматриваемом интервале изменения электродных потенциалов. Определенная по минимуму емкости [по формуле (2) из [4]] собственная концентрация носителей заряда составила $n_i = 1.8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ для БП КРТ и $n_i = 2.7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ для БП HgTe, что близко к известным из литературы [5] величинам $n_i = 1.3 \cdot 10^{17}$ и $n_i = 2.0 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ соответственно.

Линейный характер зависимости емкости от потенциала для электронных ветвей экспериментальных зависимостей $C_{sc}(\varphi)$ (рис. 1 и 2) в соответствии с формулой (11) из [6], справедливой в случае кейновского закона дисперсии разрешенной зоны, указывает на непараболический (кейновский) характер закона дисперсии зоны проводимости в приповерхностных слоях БП КРТ ($x = 0.03-0.05$) и HgTe, что позволило по формуле (11) из [6] определить значения эффективных масс плотностей состояний зоны проводимости (m_d^e) в приповерхностных слоях этих соединений, при этом в формуле (11) из [6] под величиной E_g понимается энергетическое расстояние между зоной проводимости и валентной зоной легких дырок в точке $k=0$. Используя литературные [5] значения $E_g = -0.050$ эВ для БП КРТ и $E_g = 0.110$ эВ для БП HgTe, а также значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{sc} = 21.0$ для обоих БП, по формуле (11) из [6] определили величины эффективных масс плотностей состояний для БП КРТ и HgTe: $m_d^e = 0.004m_0$ и $m_d^e = 0.011m_0$ соответственно (m_0 — масса свободного электрона). Найденные значения эффективных масс плотностей состояний зоны проводимости в приповерхностных слоях БП КРТ ($x = 0.03-0.05$) и HgTe близки к значениям эффективных масс электронов в объеме этих материалов, известным из литературы [5].

В работе [7] указывается на то, что для узкощелевых полупроводников, близких к бесщелевым, закон дисперсии зоны проводимости может быть ультрарелятивистским: $E = sp$ [где $s = (E_g/2m_d^e)^{1/2}$, p — импульс]. Можно показать, что в ультрарелятивистском приближении при сильном вырождении носителей заряда дифференциальная емкость ОПЗ полупроводника будет зависеть от поверхностного потенциала φ_s линейно:

$$C_{cs} = 4q^2 \left(\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_{sc}}{3\hbar^3} \right)^{1/2} \left| \frac{E_g}{2m_d^e} \right| \varphi_s, \quad (1)$$

где q — элементарный заряд, ϵ_0 — электрическая постоянная, \hbar — постоянная Планка. Определенные из экспериментальных ВФХ в предположении ультрарелятивистского закона дисперсии по формуле (1) (для расчета брались величины E_g и ϵ_{sc} , указанные выше) эффективные массы плотности состояний зоны проводимости в приповерхностных слоях БП КРТ ($x = 0.03-0.05$) и HgTe близки к рассчитанным в кейновском приближении [по формуле (11) из [6]] и к литературным [5] значениям эффективных масс электронов в объеме этих материалов. Такое согласие говорит о том, что для этих материалов кейновский закон дисперсии зоны проводимости в приповерхностных слоях, как и в объеме [7], близок к ультрарелятивистскому.

Положив в уравнении (11) из [6] $C_{sc} = 0$, можно получить соотношение для определения положения уровня Ферми в бесщелевом полупроводнике:

$$\varphi|_{C=0} - \varphi_{FB} = \frac{E_F - E_i}{q}, \quad (2)$$

где $\varphi_{FB} = \varphi_{FB}$ — потенциал плоских зон, в случае БП соответствующий минимуму ВФХ, а E_i — середина между энергетическими положениями зоны проводимости и валентной зоны легких дырок. Формула (2) позволяет из экспериментальных ВФХ определить положения уровня Ферми $E_F - E_i$, значения которых для БП КРТ ($x = 0.03 - 0.05$) и HgTe составили 0.150 и 0.230 эВ соответственно.

Теоретически положение уровня Ферми для бесщелевых полупроводников со структурой цинковой обманки можно определить, используя уравнение электронейтральности

$$A_n F_n \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) - B_n F_n \left(\frac{-E_g - E_F}{k_B T} \right) - N_v \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{-E_g - E_F}{k_B T} \right) - N_D + N_A = 0, \quad (3)$$

где $A_n = (m_e^* E_g / 2)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$; $B_n = (m_{hl}^* k_B T / 2)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$; $N_v = 2(m_{hh}^* k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; N_D и N_A — соответственно концентрация ионизованных донорных и акцепторных примесей; m_{hl}^* — эффективная масса легкой дырки; m_{hh}^* — эффективная масса тяжелой дырки;

$$\mathcal{F}_{1/2}(y) = \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp(E - y)}$$

— интеграл Ферми—Дирака и

$$F_n(y) = \int_0^{\infty} \left(\left(\frac{2E}{E_g} + 1 \right)^2 - 1 \right)^{3/2} \exp(E - y) (1 + \exp(E - y))^{-2} dE.$$

Уравнение (3) следует из уравнения Пуассона

$$\frac{d^2 v(z)}{dz^2} = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_{sc}} \left(A_n F_n \left(\frac{E_F + qv(z)}{k_B T} \right) - B_n F_n \left(\frac{-E_g - E_F - qv(z)}{k_B T} \right) - N_v \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{-E_g - E_F - qv(z)}{k_B T} \right) - N_D + N_A \right), \quad (4)$$

записанного для классической трехзонной модели идеального БП [в этой модели учтены зона проводимости с непараболическим (кейновским) законом дисперсии, валентная зона тяжелых дырок с параболическим законом дисперсии и зона легких дырок с непараболическим (кейновским) законом дисперсии]. В уравнении (4) $v(z)$ — ход потенциала в ОПЗ БП. Отсчет энергии в (3) и (4) ведется относительно дна зоны проводимости в объеме БП: $E_c = 0$. Экспериментально определенные значения $E_F - E_i$ как для БП КРТ ($x = 0.03 - 0.05$), так и для БП HgTe оказались несколько выше, чем теоретически рассчитанные из уравнения электронейтральности (3) (соответственно на 0.070 и 0.110 эВ). При этом для расчетов брались литературные [5] параметры: $E_g = 0.050$ эВ, $m_e^* = 0.004m_0$ для БП КРТ ($x = 0.03 - 0.05$) и $E_g = 0.110$ эВ, $m_e^* = 0.010m_0$ для БП HgTe; а также $m_{hh}^* = 0.45m_0$, $m_{hl}^* = 1.5m_e^*$ и $\varepsilon_{sc} = 21.0$ для обоих материалов.

Первое интегрирование уравнения Пуассона (4) позволяет записать выражения для электрического поля F_s на поверхности БП, а также заряда Q_{sc} и дифференциальной емкости C_{sc} ОПЗ БП:

$$F_s = - \left. \frac{dv(z)}{dz} \right|_{z=0} = - \operatorname{sign}(v_s) \left(\frac{2N_v K_B T \Phi(v_s)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{sc}} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$Q_{sc} = \varepsilon_0 \varepsilon_{sc} F_s = - \operatorname{sign}(v_s) (2N_v k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_{sc} \Phi(v_s))^{1/2}, \quad (6)$$

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dv_s} = \left(\frac{q^2 N_v \varepsilon_0 \varepsilon_{sc}}{2k_B T \Phi(v_s)} \right)^{1/2} H(v_s), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(v_s) = & \frac{A_n}{N_v} \left(F_n^* \left(\frac{E_F + qv_s}{k_B T} \right) - F_n^* \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) \right) + \\ & + \frac{B_n}{N_v} \left(F_n^* \left(\frac{-E_g - E_F - qv_s}{k_B T} \right) - F_n^* \left(\frac{-E_g - E_F}{k_B T} \right) \right) + \\ & + \mathcal{F}_{3/2} \left(\frac{-E_g - E_F - qv_s}{k_B T} \right) - \mathcal{F}_{3/2} \left(\frac{-E_g - E_F}{k_B T} \right) - \frac{qv_s}{k_B T} \frac{N_A - N_D}{N_v}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H(v_s) = & \frac{A_n}{N_v} F_n \left(\frac{E_F + qv_s}{k_B T} \right) - \frac{B_n}{N_v} F_n \left(\frac{-E_g - E_F - qv_s}{k_B T} \right) - \\ & - \mathcal{F}_{1/2} \left(\frac{-E_g - E_F - qv_s}{k_B T} \right) - \frac{N_D - N_A}{N_v}, \end{aligned}$$

$$F_n^*(y) = \int_0^\infty \left(\left(\frac{2E}{E_g} + 1 \right)^2 - 1 \right)^{3/2} (1 + \exp(E - y))^{-1} dE,$$

$$\mathcal{F}_{3/2}(y) = \frac{4}{3\pi} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{1 + \exp(E - y)}.$$

Сопоставление экспериментальных зависимостей $C_{sc}(\varphi)$ для КРТ ($x = 0.03-0.05$) и HgTe с теоретическими, рассчитанными в модели идеального БП по формуле (7), показывает (рис. 1 и 2) их сильное различие. Различие экспериментальных и рассчитанных емкостных зависимостей, а также полученные из эксперимента более высокие значения положений

уровня Ферми по сравнению с теоретически рассчитанными из уравнения электронейтральности (3), по-видимому, могут быть объяснены в рамках флуктуационной модели бесщелевого полупроводника, предложенной в работе [8]. В этой модели БП учитывается случайно зависящий от координат потенциал, возмущающий дно зоны проводимости и вершину валентной зоны тяжелых дырок и вызывающий их перекрытие. Физическая природа такого потенциала гауссовского типа может быть различной, например, электрически неактивные дефекты или нерегулярное поле внутренних напряжений [8]. Положение уровня Ферми в модели флуктуационного потенциала определяется по формуле [8]

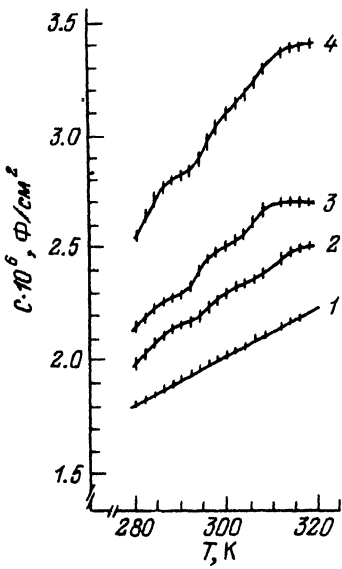
$$E_F = E_0 \ln^2 \left(15\pi \left(\frac{m_{hh}^*}{m_c^*} \right)^{3/2} \right), \quad (8)$$

где E_0 — энергия размытия края зоны проводимости. Используя полученные из экспериментальных емкостных зависимостей положения уровня Ферми для БП КРТ ($x = 0.03—0.05$) и HgTe, по формуле (8) оценили энергии размытия края зоны проводимости: 0.0010 и 0.0013 эВ соответственно. На рис. 1 и 2 также приведены теоретически рассчитанные в трехзонной классической модели [по (5)] зависимости $C_{sc}(v_s)$ для БП КРТ ($x = 0.03—0.05$) и HgTe, когда для расчетов брались экспериментально определенные значения положения уровня Ферми (т. е. с учетом флуктуационного потенциала), а не рассчитанные из уравнения электронейтральности (3), записанного в классической трехзонной модели идеального БП. Из рисунков видно хорошее согласие рассчитанных с учетом флуктуационного потенциала и экспериментальных емкостных зависимостей на электронных ветвях и в минимумах. Расхождение дырочных ветвей теоретических и экспериментальных емкостных зависимостей предположительно можно связать с изменением структуры валентных зон в приповерхностных слоях бесщелевых полупроводников КРТ ($x = 0.03—0.05$) и HgTe по сравнению с объемной структурой либо с несоответствием объемной структуры валентных зон общепринятой модели (в которой валентная зона тяжелых дырок описывается параболическим законом дисперсии с не зависящей от стехиометрического состава твердых растворов КРТ эффективной массой тяжелой дырки $m_{hh}^* = 0.45m_0$). Действительно, в работе [9] показано, что при малой ширине запрещенной зоны нелокальность обменного взаимодействия даже в одночастичном приближении приводит к перенормировке спектра тяжелых дырок в узкощелевых и бесщелевых полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки: с уменьшением ширины запрещенной зоны (а в случае бесщелевых полупроводников — энергетического расстояния между зоной проводимости и зоной легких дырок) все более существенной становится непараболичность закона дисперсии и масса тяжелой дырки на дне зоны уменьшается. В бесщелевом полупроводнике, содержащем примеси донорного типа, масса тяжелой дырки зависит и от концентрации электронов [9]. Уменьшение эффективной массы тяжелой дырки и будет приводить к уменьшению величины дифференциальной емкости ОПЗ при поверхностных потенциалах, соответствующих обогащению ОПЗ дырками.

В работе [4] на ВФХ МФГ БР—электролит при $T = \text{const}$ наблюдалась «ступенчатая» структура, которая предположительно [4] связана с проявлением эффектов размерного квантования ОПЗ БП. В связи с этим интерес представляют измерения дифференциальной емкости ОПЗ БП в зависимости от температуры при $v_s = \text{const}$. На рис. 3 приведены полученные в эксперименте зависимости дифференциальной емкости ОПЗ HgTe от температуры в интервале $275 < T < 320$ К для двух значений электродного (поверхностного) потенциала, соответствующих обогащению ОПЗ HgTe дырками, и одного, соответствующего обогащению электронами, а

Рис. 3. Экспериментальные зависимости дифференциальной емкости ОПЗ HgTe (110) от температуры для четырех значений поверхностного потенциала.

a_s , В: 1 — 0 (C_{\min}); 2 — +0.10, 3 — -0.10, 4 — -0.15.



также зависимость минимума емкости ($v_c = 0$) от температуры. Видно, что зависимость емкости ОПЗ HgTe от температуры при электродных (поверхностных) потенциалах, соответствующих обогащению приповерхностного слоя как электронами, так и дырками, обнаруживает немонотонный (ступенчатый) характер, в то время как зависимость $C_{\min}(T)$ в пределах погрешности экспериментальных измерений монотонна (практически линейна). Обнаруженный в эксперименте ступенчатый характер зависимости дифференциальной емкости ОПЗ HgTe от температуры при фиксированных как положительных, так и отрицательных поверхностных потенциалах с учетом результатов

работы [4] предположительно можно объяснить проявлением в эксперименте эффектов размерного квантования ОПЗ: при положительных поверхностных потенциалах квантуется электронный спектр, при отрицательных — дырочный. Предположение о возможном квантовании дырочного спектра учитывает результаты работы [9], предсказывающие уменьшение эффективной массы тяжелых дырок для бесщелевых полупроводников.

Этот достаточно интересный и нетривиальный экспериментальный результат [ступенчатый характер $C_{sc}(T)$ — зависимости для БП при $v_s = \text{const}$] требует дополнительных исследований, выходящих за рамки настоящей работы.

Таким образом, проведенные исследования приповерхностных слоев бесщелевых полупроводников КРТ ($x = 0.03—0.05$) и HgTe показали, что:

- полученные для них в ЭП ВФХ могут быть интерпретированы в рамках теории ОПЗ, используемой для случая узкощелевых полупроводников с неквадратичным законом дисперсии;

- зона проводимости в их приповерхностных слоях описывается кейновским, близким к ультрарелятивистскому, законом дисперсии с эффективными массами плотности состояний, близкими к их объемным значениям;

- положение уровня Ферми удовлетворительно описывается в модели БП с флуктуационным потенциалом;

- структура валентной зоны тяжелых дырок бесщелевых КРТ и HgTe, по-видимому, соответствует не общепринятой модели [5] (параболический закон дисперсии с эффективной массой $m_{hh}^* = 0.5m_0$ для всех стехиометрических составов), а модели, предложенной в работе [9] (непараболический закон дисперсии с эффективной массой, изменяющейся в зависимости от стехиометрического состава и меньшей, чем $0.5 m_0$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ботавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерения параметров полупроводниковых материалов и структур. М., 1985. 264 с.
- [2] Романов О. В., Божевольнов В. Б., Мясоедов Ю. Н. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 6. С. 1064—1068.
- [3] Романов О. В., Божевольнов В. Б., Мясоедов Ю. Н. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 21. В. 5. С. 667—674.
- [4] Яфясов А. М., Божевольнов В. Б., Перепелкин А. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1144—1147:

- [5] Dornhaus R., Nimitz G. // Springer Tracts in Mod. Phys. 1983. V. 98. N 1. P. 309.
- [6] Яфясов А. М., Монахов В. В., Романов О. В. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1986. № 1. С. 104—107.
- [7] Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников. М., 1978. 328 с.
- [8] Аблязов Н. Н., Райх М. Э. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 5. С. 883—891.
- [9] Гельмонт Б. Л. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 10. С. 1912—1914.

С.-Петербургский государственный университет

Получена 16.08.1991
Принята к печати 31.10.1991

