УДК 621.315.592 DOI: 10587/nmst.19.3-20

А. В. Войцеховский[1], д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: vav43@mail.tsu.ru,
Н. А. Кульчицкий[2,3], д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com,
С. Н. Несмелов[1], канд. физ.-мат. наук., ст. науч. сотр.,
С. М. Дзядух[1], канд. физ.-мат. наук., ст. науч. сотр.,
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, (г. Томск)
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
[3]Московский технологический университет (г. Москва)

ВЛИЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ВАРИЗОННЫХ СЛОЕВ НА АДМИТТАНС МДП-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ *n(p)*-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 9...77 К

Поступила в редакцию 20.07.2016

Рассмотрены возможности исследования электрофизических свойств МДП-структур на основе n(p)-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23), выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в широком диапазоне температур и частот. Установлено, что создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса электрических характеристик, изменению вида вольт-фарадных характеристик, увеличению времени перезарядки поверхностных состояний.

Ключевые слова: *МДП-структуры, HgCdTe, молекулярно-лучевая эпитаксия, адмиттанс, варизонный слой*

Введение

Фундаментальные свойства узкозонного полупроводникового твердого раствора теллурида кадмия и ртути ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, HgCdTe) давно используются при создании высокочувствительных инфракрасных детекторов [1, 2]. Несмотря на появление новых типов детекторов этот материал является основным кандидатом для создания инфракрасных сенсоров нового поколения [3, 4]. Ширина запрещенной зоны $Hg_{1-x}Cd_xTe$ зависит от содержания CdTe, что позволяет создать на основе данного материала детекторы для различных спектральных областей, в том числе для спектральных диапазонов окон прозрачности атмосферы 3...5 и 8...14 мкм. Перспективным методом выращивания HgCdTe является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), которая позволяет выращивать пленки с заданным распределением состава по толщине эпитаксиальной пленки. Эта возможность используется для оптимизации характеристик инфракрасных детекторов, например, путем создания приповерхностных варизонных слоев с повышенным содержанием CdTe. Создание таких слоев позволяет улучшить пороговые характеристики инфракрасных детекторов на основе HgCdTe за счет снижения влияния поверхностной рекомбинации на время жизни фотоносителей в объеме эпитаксиальной пленки [5, 6].

Важной технологической операцией при создании приборов оптоэлектроники на основе HgCdTe является нанесение на поверхность пассивирующих слоев. Требования к пассивирующим покрытиям для различных типов инфракрасных детекторов сформулированы, например, в работе [1]. Структура металл—диэлектрик—полупроводник является удобным инструментом для исследования свойств диэлектрика, границы раздела и приповерхностного слоя полупроводника. К настоящему времени исследованы комбинации HgCdTe, выращенного объемными методами или жидкофазной эпитаксией, с различными диэлектрическими покрытиями [1, 2]. Для пассивации HgCdTe хорошо подходит теллурид кадмия, но поиски новых пассивирующих покрытий продолжаются и сегодня [7, 8]. Например, на основе CdTe нельзя создать антиотражающее покрытие при фронтальной засветке инфракрасного детектора ввиду большого показа-

теля преломления материала, поэтому для решения данной проблемы используют двухслойный диэлектрик CdTe/ZnS [2]. Кроме того, CdTe обычно имеет невысокую электрическую прочность, что затрудняет характеризацию свойств пассивирующего покрытия путем электрофизических измерений.

Возможности применения традиционных методов характеризации пассивирующих покрытий путем исследования электрофизических характеристик МДП-структур [9, 10] ограничены такими особенностями МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, как большое значение сопротивления объема эпитаксиальной пленки, а также возможное наличие приповерхностного варизонного слоя. Первые исследования электрофизических характеристик МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, выращенных на подложках из CdZnTe, были проведены в Texas Instruments Ins., Dallas, USA [11—13], причем МДП-структуры формировали на основе материала, содержащего сверхрешетку [11] и *n*-изотипный гетеропереход [13] в активной области. Позже начались исследования свойств МДП-структур на основе варизонного МЛЭ HgCdTe, выращенного на альтернативных подложках в Институте физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН, Россия [11—15]. Известны теоретические исследования механизмов формирования электрофизических характеристик МДП-структур на основе варизонного полупроводника [19—23], но обычно сравнения результатов теоретического исследования с экспериментальными результатами не проводили. С развитием эпитаксиальных технологий формирования HgCdTe стали появляться работы, в которых предлагались методики обработки экспериментальных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) МДП-структур на основе HgCdTe с неоднородным распределением состава [24, 25]. Так, в работе [24] реальный профиль состава в варизонном слое MOVPE HgCdTe, который возникал в результате отжига в атмосфере Cd/Hg, был заменен ступенчатым приближением. В работе [25] предложено оценивать концентрацию основных носителей в варизонном LPE HgCdTe по наклону вольт-фарадной характеристики в режиме обеднения, что дает завышенные значения концентрации вследствие экранирующего действия поверхностных состояний, а исследовать состав по значению емкости в минимуме низкочастотной вольт-фарадной характеристики.

Отметим, что большинство исследований электрофизических характеристик МДП-структур на основе варизонного МЛЭ HgCdTe проводили при температуре 77 K. Дополнительную информацию о процессах в МДП-структурах на основе МЛЭ HgCdTe могут дать исследования электрофизических характеристик в более широком диапазоне температур. Так, в работах [12, 26—28] исследования проводили при температурах, меньших чем 77 K, а в работе [29] адмиттанс МДП-структур на основе объемного p-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ исследовали в диапазоне температур 75...120 K. Также информативно исследование адмиттанса в широком диапазоне частот, например, в работе [30] адмиттанс МДП-структур на основе объемного n-$Hg_{0,7}Cd_{0,3}Te$ исследовали в диапазоне частот от 1 мГц до 4 МГц.

Таким образом, систематических исследований адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe с приповерхностными варизонными слоями пока не проведено, а методики характеризации диэлектрика, границы раздела и приповерхностного слоя полупроводника путем измерений адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe в широком диапазоне температур пока не разработаны.

Цель данной статьи — обобщение и анализ результатов исследований адмиттанса МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe, в том числе с приповерхностными варизонными слоями, для разработки методик оценки качества пассивирующих покрытий приборов оптоэлектроники на основе МЛЭ HgCdTe.

Образцы и методики эксперимента

Исследуемые МДП-структуры изготавливали на основе $n(p)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии на альтернативных подложках GaAs(013) или Si(013). Состав в рабочем слое изменялся от $x = 0,19$ до $x = 0,40$. При выращивании гетероструктур с обеих сторон рабочего слоя создавались варизонные слои с повышенным компонентным составом CdTe. До нанесения диэлектрических покрытий для исследуемых гетероструктур с помощью метода Холла при температуре 78 K были определены концентрации основных носителей, подвижности электронов и проводимости. Некоторые структуры создавали в двух вариантах: для части гетероструктуры диэлектрик наносили поверх варизонного слоя, а для другой части проводили предварительное удаление приповерхностного варизонного слоя путем травления поверхности в растворе Br_2-HBr, а затем наносили диэлектрик (обычно SiO_2/Si_3N_4 или Al_2O_3). Далее наносили индиевые полевые электроды, причем площадь электрода определяли для каждой исследованной структуры. Распределение состава по толщине эпитаксиальной пленки для типичной структуры с $x = 0,22$, измеренное автоматическим эллипсометром в процессе роста, показано на рис. 1. На рис. 2 дано схематическое изображение исследуемых МДП-структур. При расчетах для аппроксимации распределения содержания CdTe(x)

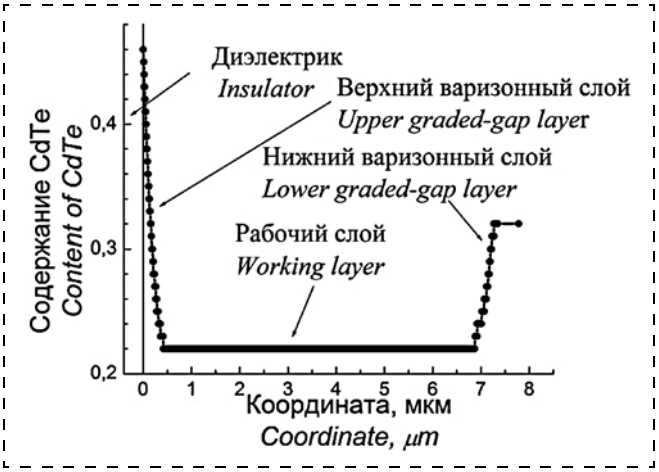

Рис. 1. Типичное распределение состава по толщине гетероэпитаксиальной пленки МЛЭ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ при $x = 0,22$

Fig. 1. Typical distribution of the composition by thickness of MBE heteroepitaxial film of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ at $x = 0,22$

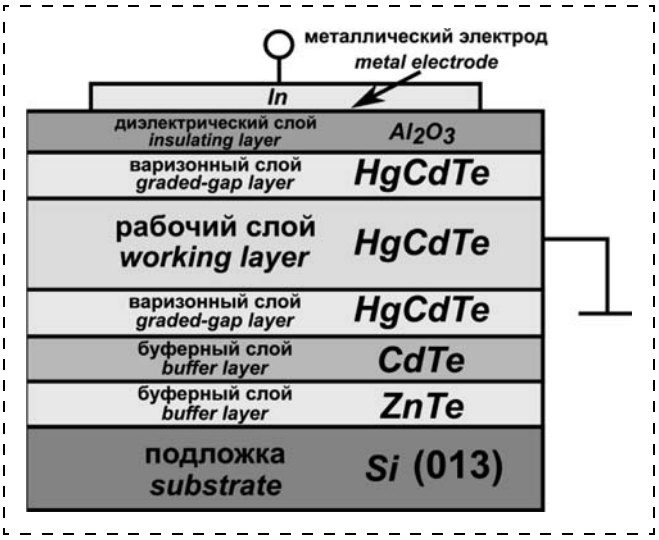

Рис. 2. Схематическое представление исследуемой МДП-структуры с варизонным слоем, подложкой из Si(013) и с Al_2O_3 в качестве диэлектрика

Fig. 2. Schematic presentation of a MIS structure with graded-gap layer grown on Si(013) substrate with Al_2O_3 insulator

от координаты z в приповерхностном слое использовали следующую формулу:

$$x(z) = x_0 + A_1 \exp\left(-\frac{z}{B_1}\right),$$

где x_0 — состав в рабочем слое; A_1 и B_1 — коэффициенты, которые определяют распределение состава. Сумма $A_1 + x_0$ определяет состав на поверхности полупроводника и B_1 характеризует скорость уменьшения содержания CdTe к значению состава в рабочем слое x_0. Использование этой формулы позволяет достаточно точно описывать результаты эллипсометрических измерений. Для типичных варизонных слоев характерны следующие диапазоны изменения параметров: $A_1 + x_0$ — от 0,43 до 0,48; B_1 — от 0,10 до 0,18 мкм.

Измерения проводили на автоматизированной установке спектроскопии адмиттанса наногетероструктур на базе неоптического криостата Janis и измерителя иммитанса Agilent E4980A. Установка позволяла проводить измерения емкости и проводимости МДП-структур на основе HgCdTe в зависимости от напряжения смещения, частоты тестового сигнала и температуры. При измерении полевых зависимостей емкости и проводимости за прямое направление развертки принимается изменение напряжения от отрицательных значений к положительным, а за обратное направление развертки — от положительных к отрицательным.

Сопротивление объема эпитаксиальной пленки и емкость диэлектрика определяли по результатам измерения адмиттанса МДП-структуры в обогащении. Влияние сопротивления объема на измеряемые емкость и проводимость исключалось для всех измерений. Эквивалентные схемы МДП-структуры в различных режимах и формулы для обработки экспериментальных данных приведены в работах [31, 32].

Электрофизические характеристики МДП-структур на основе МЛЭ HgCdTe

На рис. 3 показаны зависимости емкости и приведенной проводимости от напряжения для МДП-структур на основе МЛЭ n-$Hg_{0,77}Cd_{0,23}Te$ с диэлектриком Al_2O_3 и подложкой из Si(013), изме-

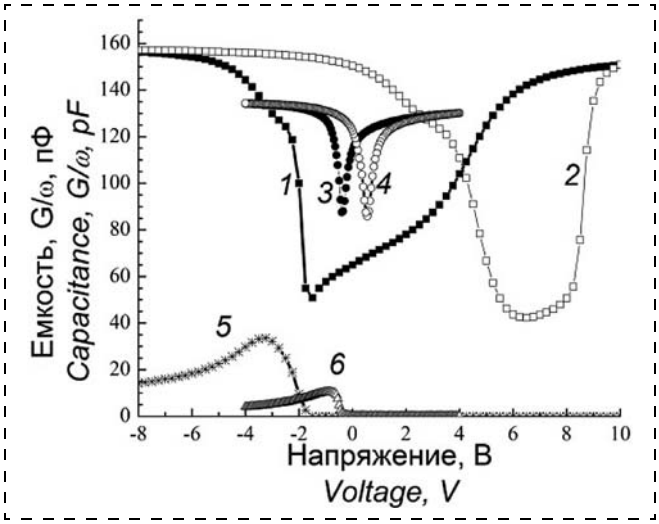

Рис. 3. ВФХ (*1—4*) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (*5*, *6*) МДП-структур на основе n-$Hg_{0,77}Cd_{0,23}Te$ с варизонным слоем (*1*, *2*, *5*) и без варизонного слоя (*3*, *4*, *6*) с диэлектриком Al_2O_3, измеренные при 77 К при прямой (*1*, *3*, *5*, *6*) и обратной (*2*, *4*) развертке напряжения на частоте 10 кГц

Fig. 3. CV characteristics (1—4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ with a graded-gap layer (1, 2, 5) and without a graded-gap layer (3, 4, 6) with Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 10 kHz

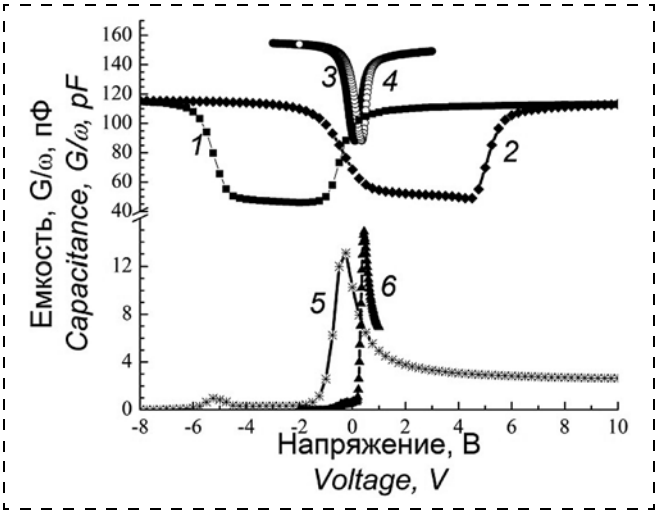

Рис. 4. ВФХ (*1—4*) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (*5*, *6*) МДП-структур на основе *p*-$Hg_{0,77}Cd_{0,23}Te$ с варизонным слоем (*1*, *2*, *5*) и без варизонного слоя (*3*, *4*, *6*) с диэлектриком Al_2O_3, измеренные при 77 К при прямой (*1*, *3*, *5*, *6*) и обратной (*2*, *4*) развертке напряжения на частоте 10 кГц (*1—4*) и 50 кГц (*5*, *6*)

Fig. 4. CV characteristics (1—4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of p-$Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ with a graded-gap layer (1, 2, 5) and without a graded-gap layer (3, 4, 6) with Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 10 kHz (1—4) and 50 kHz (5, 6)

ренные при 77 К на частоте 10 кГц при различных развертках напряжения. Из рис. 3 видно, что создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса емкостных характеристик, а также ширины и глубины провала ВФХ, которые имеют при данных условиях вид, близкий к низкочастотному. Для структур с варизонным слоем характерен гистерезис, обусловленный захватом носителей заряда на медленные состояния, которые расположены в переходном слое или в диэлектрике, вблизи границы раздела. Основные особенности гистерезиса для МДП-структур с диэлектриками SiO_2/Si_3N_4 и Al_2O_3 близки и подробно рассмотрены в работе [33]. Увеличение гистерезиса при создании широкозонного слоя в приповерхностной области может быть связано с большим диапазоном изменения поверхностного потенциала в варизонных структурах. Приведенная проводимость возрастает в инверсии, что может использоваться для определения типа проводимости полупроводника в случае полностью низкочастотного вида ВФХ. Другим способом определения типа проводимости является измерение зависимости фотоЭДС от напряжения [34, 35]. Для МДП-структур на основе МЛЭ *n*-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) типичен спад фотоЭДС в режиме сильной инверсии, который связан с увеличением роли процессов туннелирования через глубокие уровни.

На рис. 4 показаны ВФХ и зависимости приведенной проводимости от напряжения для МДП-структур на основе МЛЭ *p*-$Hg_{0,77}Cd_{0,23}Te$ с диэлектриком Al_2O_3 и подложкой из Si(013), измеренные при 77 К на частотах 10 и 50 кГц при различных развертках напряжения. Из рис. 4 видно, что для ВФХ на частоте 10 кГц при 77 К также типичен практически низкочастотный вид, создание варизонного слоя приводит к увеличению гистерезиса и ширины провала низкочастотной ВФХ. Приведенная проводимость возрастает в инверсии, что может использоваться для определения типа проводимости полупроводника (закономерность, связанная с видом полевой зависимости фотоЭДС для МДП-структур на основе МЛЭ *p*-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) не выполняется). Следует отметить, что обычно для МДП-структур на основе МЛЭ *p*-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ меньше проводимость эпитаксиальной пленки и больше сопротивление объема эпитаксиальной пленки, что связано с малой подвижностью дырок.

На рис. 5 показаны ВФХ и зависимости приведенной проводимости от напряжения МДП-структур на основе *n*(*p*)-$Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ с варизонным слоем и диэлектриком Al_2O_3, измеренные при 77 К при различных направлениях развертки напряжения и частоте 50 кГц. При увеличении состава рабочего слоя роль варизонных слоев с типичными параметрами уменьшается. Из рис. 5 видно, что на частоте 50 кГц для МДП-структур на основе *n*-$Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ наблюдается вид ВФХ, близкий к высокочастотному, а для МДП-структур на основе

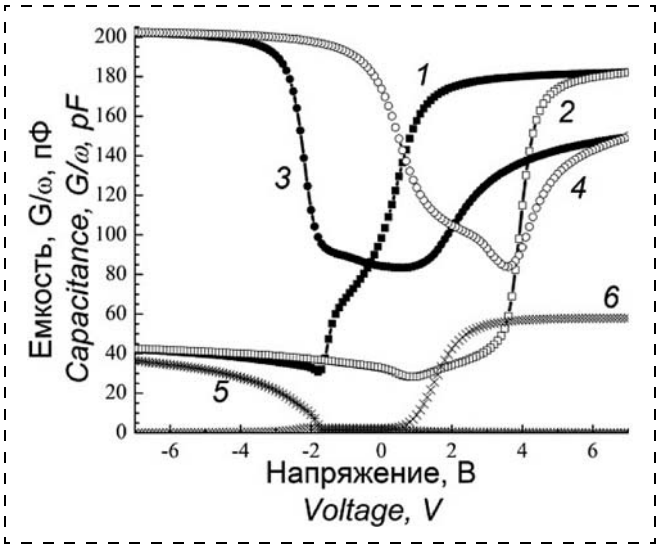

Рис. 5. ВФХ (*1—4*) и зависимости приведенной проводимости от напряжения (*5*, *6*) МДП-структур на основе *n*-$Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ (*1*, *2*, *5*) и *p*-$Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ (*3*, *4*, *6*) с варизонным слоем с диэлектриком Al_2O_3, измеренные при 77 К при прямой (*1*, *3*, *5*, *6*) и обратной (*2*, *4*) развертке напряжения и частоте 50 кГц

Fig. 5. CV characteristics (1—4) and dependences of the normalized conductance on voltage (5, 6) of MIS structures on the basis of p-$Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ (1, 2, 5) and p-$Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ (3, 4, 6) with a graded-gap layer and Al_2O_3 insulator at 77 K at a forward (1, 3, 5, 6) and reverse (2, 4) voltage scans at frequency of 50 kHz

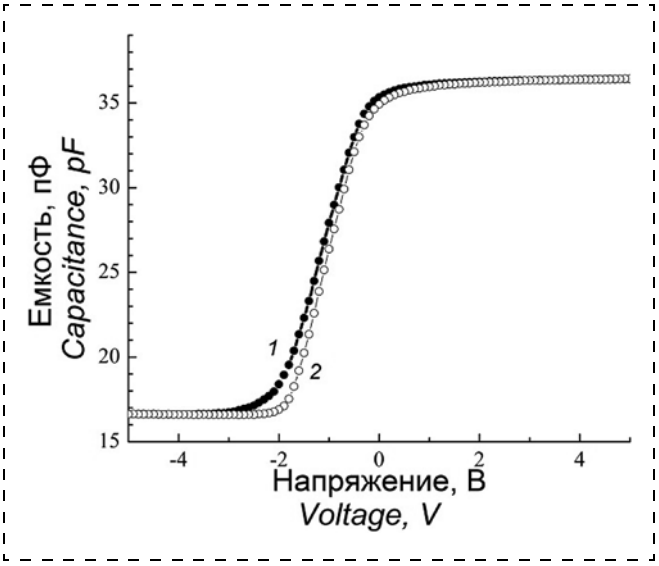

Рис. 6. ВФХ МДП-структуры на основе МЛЭ n-$Hg_{0,61}Cd_{0,39}Te$ с варизонным слоем и двухслойным диэлектриком $CdTe/Al_2O_3$, измеренные при температуре 77 К на частоте 100 кГц при прямой (*1*) и обратной (*2*) развертке напряжения

Fig. 6. CV characteristics of MIS structures on the basis of MBE n-$Hg_{0.61}Cd_{0.39}Te$ with a graded-gap layer and two-layer insulator of $CdTe/Al_2O_3$ at 77 K on frequency of 100 kHz at a forward (1) and reverse (2) voltage scans

p-$Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ характерен промежуточный вид ВФХ. В работе [10], посвященной исследованию электрофизических характеристик МДП-структур на основе объемного HgCdTe с анодным оксидом, отмечено, что для состава 0,3 высокочастотный вид ВФХ наблюдается уже на частоте 10 Гц. ВФХ МДП-структур на основе МЛЭ $Hg_{0,70}Cd_{0,30}Te$ принимают высокочастотный вид при значительно более высоких частотах, хотя использование неоптического криостата позволяет исключить влияние фоновой засветки. Из рис. 5 видно, что при $x = 0,30$ приведенная проводимость не уменьшается в сильной инверсии. Гистерезис емкостных характеристик достаточно велик. Значительно уменьшить гистерезис (рис. 6) можно созданием *in situ* в процессе эпитаксиального роста сверху варизонного слоя защитного подслоя CdTe толщиной около 0,25 мкм. Следует отметить, что увеличение диапазона изменения напряжения приводит к появлению заметного гистерезиса и для образцов с подслоем CdTe. Теллурид кадмия образует достаточно качественную границу раздела с HgCdTe, причем минимальная плотность быстрых поверхностных состояний на границе раздела не превышает 2×10^{10} эВ$^{-1}$см$^{-2}$.

На рис. 7 приведены зависимости частоты перехода ВФХ от низкочастотного к высокочастотному виду от содержания CdTe в рабочем слое для МДП-структур на основе МЛЭ $p(n)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ с варизонными слоями. Значения частот перехода определяли по положению максимума частотной зависимости приведенной проводимости полупроводника [36] ($2\pi f_1 = 1/R_{опз}C_{инв}$, где $R_{опз}$ — дифференциальное сопротивление области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника, а $C_{инв}$ — емкость инверсионного слоя). Из рис. 7 видно, что частота перехода уменьшается при увеличении состава в рабочем слое, а также несколько больше для p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$. Следует отметить, что это возможно связано с меньшими значениями емкости инверсионного слоя для p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ вследствие эффектов вырождения и непараболичности зоны проводимости [37—40]. Для МДП-структур на основе HgCdTe без варизонного слоя частоты перехода несколько больше вследствие увеличения генерационного потока неосновных носителей заряда.

Для расчета идеальных ВФХ необходимо численно решать уравнение Пуассона с учетом реального распределения состава в приповерхностном слое полупроводника. Уравнение Пуассона для варизонного полупроводника может быть записано в следующем виде [40, 41]:

$$\frac{d(\varepsilon_s(z)d\varphi/dz)}{dz} = -q\rho(z, \varphi),$$

где $\rho(z, \varphi)$ — плотность индуцированного заряда в ОПЗ; $\varepsilon_s(z)$ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, которая зависит от координаты в варизонном слое; q — заряд электрона; φ — потен-

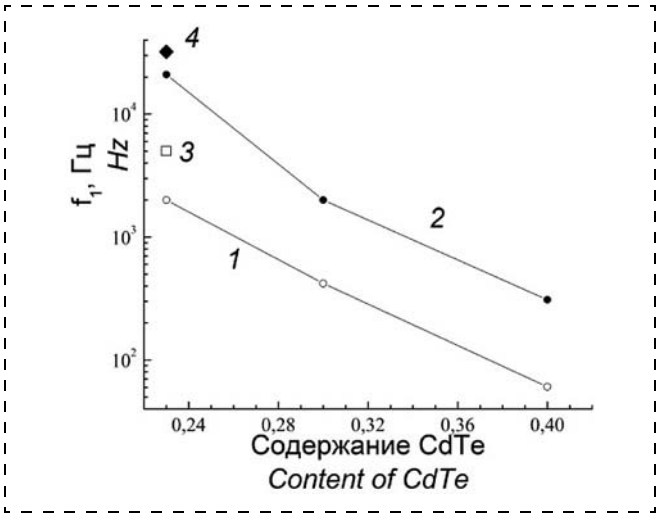

Рис. 7. Зависимости частоты перехода ВФХ к высокочастотному виду (f_1) от содержания CdTe в рабочем слое при температуре 77 К для МДП-структур на основе МЛЭ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ n-типа (*1*) и p-типа (*2*) проводимости с варизонным слоем. Точками показаны частоты f_1 для МДП-структур на основе МЛЭ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ n- (*3*) и p-типа (*4*) проводимости без варизонного слоя

Fig. 7. Dependences of the frequency of transition of a CV characteristics to a high-frequency behavior (f_1) on the content of CdTe in the working layer at 77 K for MIS structures on the basis of MBE $Hg_{1-x}Cd_xTe$ with n-type (1) and p-type (2) of conductivity with a graded-gap layer. The points designate the frequencies f_1 for MIS structures on the basis of MBE $Hg_{1-x}Cd_xTe$ with n- (3) and p-type (4) of conductivity without a graded-gap layer

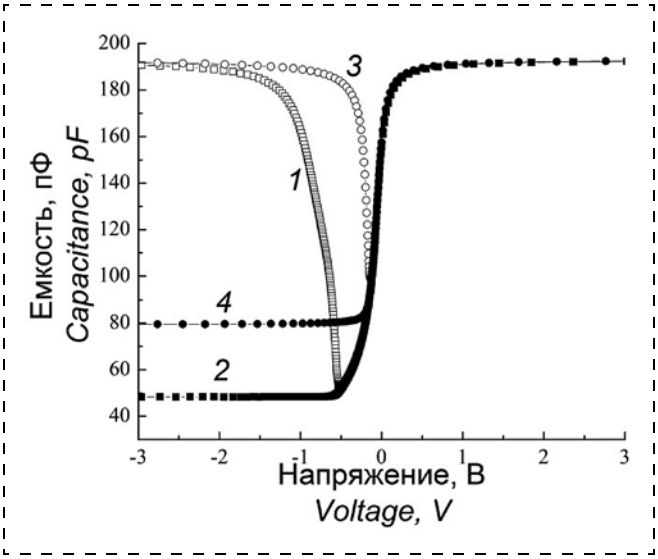

Рис. 8. Расчетные низкочастотные (*1*, *3*) и высокочастотные (*2*, *4*) ВФХ МДП-структур на основе *n*-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te/Al_2O_3$ ($n = 1,5 \times 10^{15}$ см$^{-3}$) с варизонным слоем (*1*, *2*) и без варизонного слоя (*3*, *4*) при температуре 77 К

Fig. 8. Calculated low-frequency (1, 3) and high-frequency (2, 4) CV characteristics of MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te/Al_2O_3$ ($n = 1,5 \times 10^{15}$ cm^{-3}) with a graded-gap layer (1, 2) and without a graded-gap layer (3, 4) at 77 K

циал; z — расстояние от границы раздела. При расчетах предполагалась локальная электронейтральность, уравнение решали с учетом изменения диэлектрической проницаемости, ширины запрещенной зоны и собственной концентрации носителей в приповерхностном варизонном слое. Граничные условия могут быть записаны в следующем виде:

$$\varphi(0) = \varphi_s,$$

$$\varphi(\infty) = d\varphi/dz|_{z\to\infty} = 0,$$

где φ_s — поверхностный потенциал.

На рис. 8 приведены низкочастотные и высокочастотные ВФХ МДП-структур на основе *n*-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ с варизонным слоем и без такого слоя, рассчитанные при 77 К и концентрации электронов, равной $1,5 \times 10^{15}$ см$^{-3}$. В режиме обогащения ВФХ не зависят от наличия варизонного слоя. Зависимость вида ВФХ от наличия варизонного слоя связана с уменьшением собственной концентрации (и концентрации неосновных носителей заряда) при заданном поверхностном потенциале, что связано с увеличением состава в приповерхностном слое HgCdTe. При этом для варизонных структур увеличивается диапазон изменения поверхностного потенциала. Для анализа ВФХ в обеднении—инверсии (вблизи минимума низкочастотной ВФХ) учет эффектов вырождения и непараболичности зоны проводимости не обязателен, поскольку эти эффекты проявляются для МДП-структур на основе *n*-HgCdTe в режиме обогащения и приводят к отсутствию насыщения поверхностного потенциала при увеличении положительного напряжения и к меньшему значению емкости основных носителей в обогащении [37, 40]. Соответственно, для МДП-структур на основе *p*-HgCdTe данные эффекты проявляются в режиме сильной инверсии и приводят к отсутствию насыщения поверхностного потенциала при увеличении отрицательного напряжения и к меньшему значению емкости неосновных носителей в режиме сильной инверсии.

Определение концентрации основных носителей в приповерхностном слое HgCdTe и плотности поверхностных состояний

Для корректного определения большинства параметров МДП-структур необходимо знать концентрацию основных носителей заряда в приповерхностном слое эпитаксиальной пленки HgCdTe, которая может существенно отличаться от усредненной концентрации, определенной, например, методом Холла. Для традиционных полупроводников концентрацию основных носителей заряда часто определяют из высокочастотного значения емкости МДП-структуры в режиме сильной инверсии [9]. Проблемой является то, что высокочастотная относительно времени перезарядки инверсионного слоя ВФХ для МДП-структур на основе МЛЭ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x < 0,23$) при 77 К наблюдается при частотах порядка нескольких мегагерц, при которых очень велико влияние на измеряемый адмиттанс сопротивления объема эпитаксиальной пленки. Этот метод можно использовать для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x > 0,3$), для которых высокочастотный вид ВФХ наблюдается при значительно меньших частотах. При этом в случае наличия приповерхностного варизонного слоя необходим численный расчет идеальной ВФХ с учетом реального профиля распределения состава по толщине пленки. Другой метод определения концентрации основных носителей и зависимости концентрации основных носителей от координаты в приповерхностном слое полупроводника требует построения зависимости от напряжения смещения величины, обратной квадрату емкости МДП-структуры в режиме обеднения [42]. Этот метод, первоначально разработанный для неравновесно-обедненных структур, можно применять и для равновесной ВФХ в рамках приближения истощенного слоя, хотя поверхностные состояния (ПС) обычно приводят к завышенным значениям концентрации [9, 43]. Если ПС не успевают перезаряжаться при изменении тестового напряжения, то концентрацию основных носителей заряда можно найти по значению емкости МДП-структуры в минимуме низкочастотной ВФХ [44].

Отметим, что следует различать высокочастотность ВФХ относительно времени формирования инверсионного слоя и относительно времени перезарядки ПС. Например, в работе [9] рассмотрена МДП-структура на основе кремния, ВФХ которой в широком диапазоне частот (100 Гц...10 МГц) является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя, но не является высокочастотной относительно времени перезарядки ПС.

Создание приповерхностного варизонного слоя с повышенным содержанием CdTe приводит к значительному увеличению времени перезарядки ПС, но не вызывает существенного увеличения времени формирования инверсионного слоя, поскольку ширина области пространственного заряда (ОПЗ) обычно больше толщины верхнего варизонного слоя с типичными параметрами. ВФХ МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) на частотах 10...50 кГц является высокочастотной относительно времени перезарядки ПС [45, 46], но не является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя. Для структур с варизонным слоем зависимости емкости при 77 К в минимуме низкочастотной ВФХ от частоты (частотной дисперсии) не наблюдается, поскольку ПС, расположенные вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника, не успевают перезаряжаться вслед за тестовым сигналом и не дают вклада в емкость МДП-структуры. Частотной дисперсии емкости в минимуме ВФХ не наблюдается при 77 К и для структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя, поскольку в диапазоне частот 10 кГц...1 МГц все поверхностные состояния успевают перезаряжаться при изменении тестового напряжения и вклад емкости поверхностных состояний в полную емкость МДП-структуры максимален и постоянен. С помощью формулы из работы [10] можно оценить время перезарядки поверхностных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника, которое для $Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ без варизонного слоя при 77 К имеет порядок единиц микросекунд, а для структур с варизонным слоем принимает гигантские значения (10^6 с и более) [45]. Таким образом, для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем можно найти концентрацию основных носителей заряда путем численного расчета ВФХ с учетом варизонного слоя при различных концентрациях основных носителей заряда. При совпадении экспериментального значения емкости в минимуме ВФХ с расчетным значением использованная при расчете концентрация основных носителей заряда соответствует концентрации в приповерхностном слое HgCdTe.

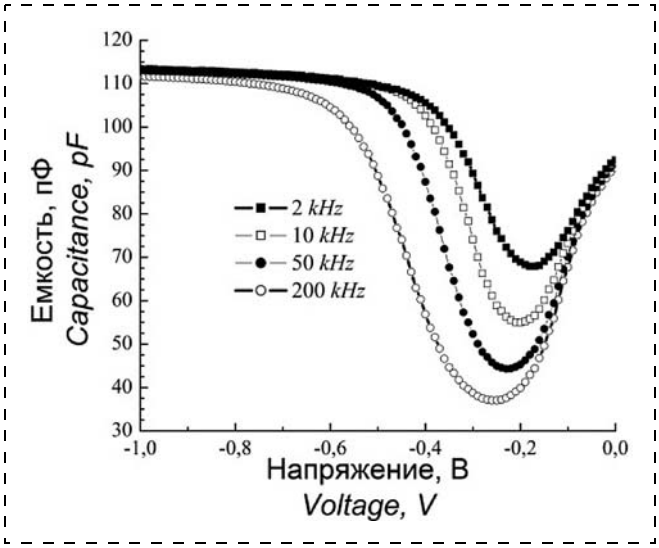

Рис. 9. Фрагменты ВФХ для МДП-структуры на основе МЛЭ n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ без варизонного слоя, измеренные при 9 К при прямой развертке напряжения на различных частотах

Fig. 9. Fragments of CV characteristics for MIS structures on the basis of MBE of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ without a graded-gap layer measured at 9 K at a forward voltage scan on various frequencies

Для определения концентрации основных носителей заряда в МДП-структурах на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя необходимо исследовать адмиттанс при низких температурах. При пониженных температурах наблюдается частотная дисперсия емкости в минимуме ВФХ для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя (рис. 9). На рис. 10 показаны частотные зависимости емкости в минимуме ВФХ при различных температурах.

Появление частотной дисперсии емкости в минимуме ВФХ для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя связано с увеличением при охлаждении времени перезарядки ПС, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника. Увеличение времени перезарядки при охлаждении связано с уменьшением собственной концентрации при уменьшении температуры. Для структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя можно определить концентрацию основных носителей заряда из измерений адмиттанса при низких температурах и достаточно высоких частотах. При этом можно воспользоваться численным или аналитическим расчетом ВФХ при низких температурах для однородного полупроводника, а можно решить уравнения из работы [47] относительно значений емкости в минимуме низкочастотной ВФХ и соответствующего поверхностного потенциала. Использование приближенных выражений [48] возможно только при достаточно высоких температурах, когда $u_B \le 30$ ($u_B = \ln(n_0/n_i)$, где n_0 — концентрация основных носителей заряда, а

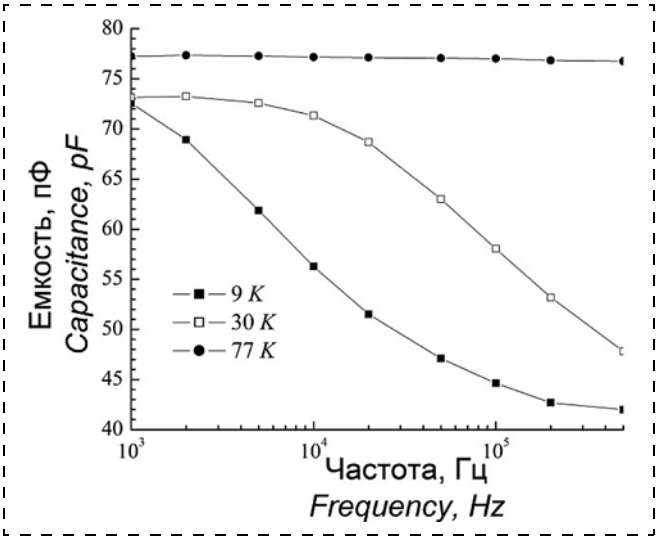

Рис. 10. Частотные зависимости емкости в минимуме низкочастотной ВФХ для МДП-структуры на основе n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ без варизонного слоя, измеренные при прямой развертке напряжения при различных температурах

Fig. 10. Frequency dependences of the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristics for MIS structure on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ without a graded-gap layer measured at a forward voltage scan at various temperatures

n_i — собственная концентрация). Определенные при низких температурах для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя значения концентрации основных носителей заряда оказались достаточно близки к концентрации, определенной методом Холла при 78 К. Например, определены значения $4{,}2 \times 10^{14}$, $5{,}2 \times 10^{14}$ и $3{,}7 \times 10^{14}$ см$^{-3}$ при интегральных холловских концентрациях $5{,}4 \times 10^{14}$, $3{,}4 \times 10^{14}$ и $4{,}7 \times 10^{14}$ см$^{-3}$, соответственно). Следует отметить, что применение данного метода определения концентрации для МДП-структур на основе вакансионно-легированного p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя сопряжено со значительными трудностями, поскольку для вакансионно-легированного материала типично значительное увеличение последовательного сопротивления эпитаксиальной пленки при низких температурах вследствие неполной ионизации вакансионных дефектов акцепторного типа (рис. 11). Поскольку, для n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23), легированного собственными дефектами донорного типа, в диапазоне температур 9...77 К концентрация электронов не зависит от температуры, то можно оценить плотность поверхностных состояний в структурах без варизонного слоя при 77 К по низкочастотной методике [49].

Следует отметить, что для структур с варизонным слоем времена перезарядки поверхностных состояний очень велики и можно использовать высокочастотный метод для определения спектра поверхностных состояний. При этом необходимо учитывать, что, например, для МДП-структур на основе n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем наклон емкостной характеристики в обеднении более крутой при обратной развертке напряжения (см. рис. 3), поскольку при прямой развертке напряжения в обеднении частично происходит перезарядка медленных поверхностных состояний. Поэтому для расчета спектра ПС для МДП-структур на основе n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем надо использовать ВФХ, измеренную при обратной развертке напряжения, а для МДП-структур на основе p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем следует использовать ВФХ, измеренную при прямой развертке напряжения (хотя для дырочного материала этот эффект выражен слабее [33]). На рис. 12 приведен типичный спектр ПС для МДП-структуры на основе n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ с варизонным слоем и уровень плотности быстрых поверхностных состояний для структуры на основе n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ без варизонного слоя, найденные по предложенным методикам.

Поскольку ВФХ для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем имеют высокочастотный вид относительно времени перезарядки поверхностных состояний, то определив концентрацию электронов можно легко найти емкость и напряжение плоских зон, которые будут различными при прямой и обратной развертке напряжения вследствие значительного гистерезиса инжекционного типа. Для МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя определить напряжение плоских зон из

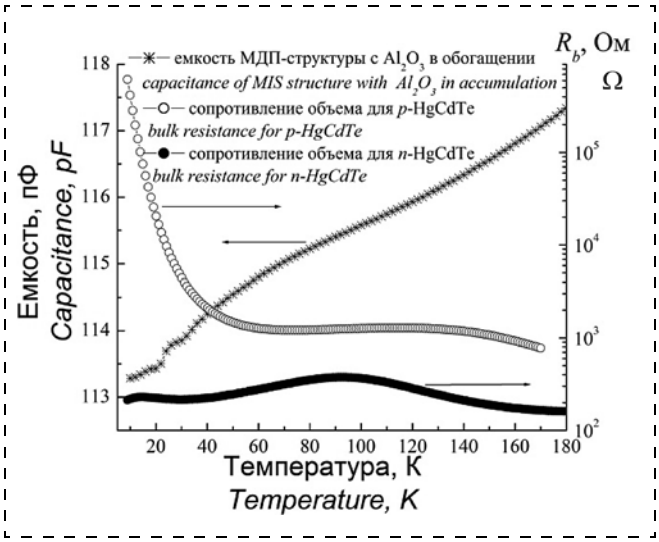

Рис. 11. Зависимости емкости в режиме обогащения, а также сопротивления объема эпитаксиальной пленки (R_b) для n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ и p-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ от температуры, измеренные на частоте 200 кГц

Fig. 11. Dependences of the capacitance in the accumulation mode, and also resistance of the epitaxial film bulk (R_b) for n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ and p-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ on temperature measured on frequency of 200 kHz

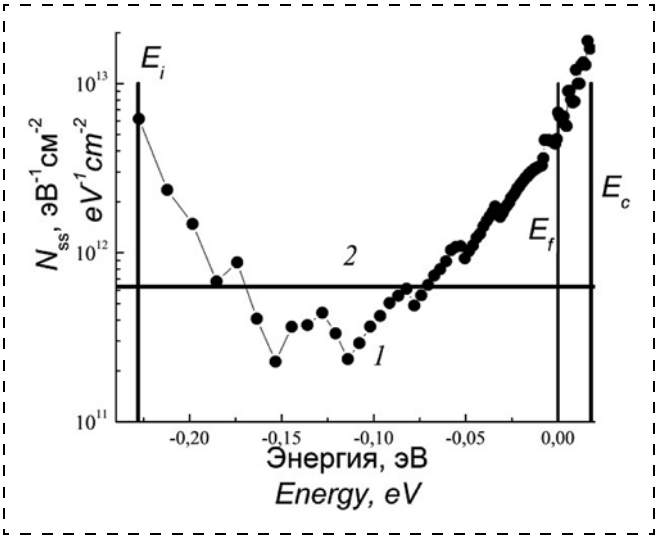

Рис. 12. Спектр быстрых поверхностных состояний $N_{ss}(E)$ для МДП-структуры на основе n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ с варизонным слоем (*1*) и уровень плотности быстрых поверхностных состояний для структуры на основе n-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ без варизонного слоя (*2*)

Fig. 12. Spectrum of fast surface states $N_{ss}(E)$ for MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ with a graded-gap layer (1) and level of density of the fast surface states for a structure on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ without a graded-gap layer (2)

измерений адмиттанса проблематично, поскольку емкость МДП-структуры увеличивается вследствие вклада емкости ПС.

Заключение

Таким образом, экспериментально исследованы вольт-фарадные характеристики и зависимости приведенной проводимости от напряжения для МДП-структур на основе МЛЭ $n(p)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) с варизонным слоем и без варизонного слоя. Наличие варизонного слоя приводит к значительному увеличению гистерезиса электрофизических характеристик для МДП-структур с диэлектриками SiO_2/Si_3N_4 и Al_2O_3, который связан с перезарядкой медленных состояний в диэлектрике вблизи границы раздела и в переходном слое между диэлектриком и полупроводником. Нанесение *in situ* в процессе эпитаксиального выращивания слоя CdTe сверху варизонного слоя позволяет устранить гистерезис при небольших диапазонах изменения напряжения смещения. Создание варизонного слоя также приводит к уменьшению собственной концентрации в приповерхностном слое полупроводника, а также к увеличению диапазона изменения поверхностного потенциала при изменении напряжения смещении, что проявляется в изменении вида вольт-фарадных характеристик (более глубокому и широкому провалу емкости для низкочастотной ВФХ, меньшему значению высокочастотной емкости в сильной инверсии).

Показано, что создание приповерхностного варизонного слоя с повышенным содержанием CdTe приводит к значительному увеличению времени перезарядки поверхностных состояний. ВФХ МДП-структур на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) на частотах 10...50 кГц является высокочастотной относительно времени перезарядки поверхностных состояний, но не является высокочастотной относительно времени формирования инверсионного слоя. Для структур с варизонным слоем при 77 К из измерений значения емкости в минимуме низкочастотной ВФХ можно определить концентрацию основных носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника, а затем емкость и напряжение плоских зон, а также спектр поверхностных состояний. Для структур на основе n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя для определения концентрации электронов необходимо измерение адмиттанса при низких температурах (10...15 К), когда ВФХ на достаточно высоких частотах принимают высокочастотный вид относительно времени перезарядки поверхностных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми для собственного полупроводника. Для структур на основе n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя можно оценить плотность поверхностных состояний при 77 К. МДП-структуры на основе p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) без варизонного слоя при 10...15 К сложны для исследования вследствие больших значений сопротивления объема эпитаксиальной пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 16-42-700759. Авторы благодарны сотрудникам Института физики полупроводников имени А. В. Ржанова СО РАН Варавину В. С., Васильеву В. В., Дворецкому С. А., Михайлову Н. Н., Якушеву М. В., Сидорову Г. Ю., Парму И. О. за предоставленные эпитаксиальные структуры.

Список литературы

1. **Rogalski A.** Infrared detectors, 2nd ed. New York: CRC Press, 2011. 876 p.
2. **Capper P., Garland J.** Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications. Chichester: Wiley, 2010. 590 p.
3. **Lei W., Antoszewski J., Faraone L.** Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2, N. 4. P. 041303.
4. **Kinch M. A.** The future of infrared; III—Vs or HgCdTe? // Journal of Electronic Materials. 2015. Vol. 44, N. 9. P. 2969—2976.
5. **Овсюк В. Н., Курышев Г. Л., Сидоров Ю. Г.** и др. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона. Новосибирск: Наука, 2001. 376 с.
6. **Сидоров Ю. Г., Дворецкий С. А., Варавин В. С.** и др. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий—ртуть—теллур на "альтернативных" подложках // ФТП. 2001. Т. 35, № 9. С. 1092—1101.

7. **Zhang J., Umana-Membreno G. A., Gu R.** et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for HgCdTe Surface Passivation // Journal of Electronic Materials. 2015. Vol. 44, N. 9. P. 2990—3001.

8. **Fu R., Pattison J.** Advanced thin conformal Al_2O_3 films for high aspect ratio mercury cadmium telluride sensors // Optical Engineering. 2012. Vol. 51, N. 10. P. 104003-1—104003-4.

9. **Nicollian E. H., Brews J. R.** MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology. New York: Wiley, 1982. 906 p.

10. **Kinch M. A.** Metal-Insulator-Semiconductor Infrared Detectors // Semiconductors and Semimetals. 1981. Vol. 18. P. 313—378.

11. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Metal—insulator—semiconductor properties of HgTe—CdTe superlattices // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1988. Vol. 6, N. 4. P. 2685—2692.

12. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Effects of defects on metal-insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1989. Vol. 7, N. 2. P. 523—527.

13. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Metal—insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe heterostructures // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1990. Vol. 8, N. 2. P. 1226—1232.

14. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Кульчицкий Н. А.** Емкостные свойства МДП-структур $HgCdTe/SiO_2/Si_3N_4$ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2005. № 4. С. 35—38.

15. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядух С. М.** и др. Свойства МДП-структур на основе варизонного HgCdTe, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // ФТП. 2008. Т. 42, № 11. С. 1327—1332.

16. **Овсюк В. Н., Ярцев А. В.** Исследование вольт-фарадных характеристик МДП-структур на основе МЛЭ CdHgTe *n*- и *p*-типа // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 80—83.

17. **Васильев В. В., Машуков Ю. П.** Вольт-фарадные характеристики структур на основе p-$Cd_{0,27}Hg_{0,73}Te$ с широкозонным варизонным слоем на поверхности // ФТП. 2007. Т. 41, № 1. С. 38—44.

18. **Васильев В. В., Машуков Ю. П.** Исследование МДП-структур на основе МЛЭ $Cd_xHg_{1-x}Te$ с анодным окислом // Прикладная физика. 2010. № 4. С. 106—110.

19. **Варламов И. В., Вьюков Л. А.** Особенности вольт-фарадных характеристик варизонных МДП-структур // ФТП. 1987. Т. 21, № 6. С. 1064—1067.

20. **Бузанева Е. В.** Микроструктуры интегральной электроники. М.: Радио и связь, 1990. 304 с.

21. **Зон Б. А., Клейменов С. Э., Лихолет А. Н., Фетисова С. В.** Модель полупроводника с переходной областью переменного состава // Микроэлектроника. 1992. Т. 21, № 4. С. 18—22.

22. **Ковалевская Т. Е., Овсюк В. Н.** О распределении потенциала в тонких слоях HgCdTe с варизонными слоями // Автометрия. 2004. Т. 40, № 4. С. 57—69.

23. **Предеин А. В., Васильев В. В.** Особенности изгиба зон на поверхности варизонного $Hg_{1-x}Cd_xTe$ // Прикладная физика. 2011. № 5. С. 41—48.

24. **An S. Y., Kim J. S., Seo D. W.** et al. Passivation of HgCdTe pn diode junction by compositionally graded HgCdTe formed by annealing in a Cd/Hg atmosphere // Journal of Electronic Materials. 2002. Vol. 31, N. 7. P. 683—687.

25. **Rosbeck J. P., Harper M. E.** Doping and composition profiling in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ by the graded capacitance-voltage method // Journal of Applied Physics. 1987. Vol. 62, N. 5. P. 1717—1722.

26. **Yang M. J., Yang C. H., Kinch M. A.** et al. Interface properties of HgCdTe metal-insulator-semiconductor capacitors // Applied Physics Letters. 1989. Vol. 54, N. 3. P. 265—267.

27. **Zvara M., Grill R., Hlidek P.** et al. Interface trap conductance spectroscopy of a narrow-gap $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x approximately = 0,2) MIS device // Semiconductor science and technology. 1995. Vol. 10, N. 8. P. 1145.

28. **He W., Celik-Butler Z.** 1/f noise and dark current components in HgCdTe MIS infrared detectors // Solid-State Electronics. 1996. Vol. 39, N. 1. P. 127—132.

29. **Nemirovsky Y., Bloom I.** Admittance measurements of metal—insulator—semiconductor devices in p-type HgCdTe // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1988. Vol. 6, N. 4. P. 2710—2715.

30. **Tsau G. H., Sher A., Madou M.** et al. Low-frequency admittance measurements on the HgCdTe/Photox SiO_2 interface // Journal of Applied Physics. 1986. Vol. 59, N. 4. P. 1238—1244.

31. **Voitsekhovskii A., Nesmelov S., Dzyadukh S.** Influence of composition of the near-surface graded-gap layer on the admittance of metal-insulator-semiconductor structures based on graded-gap MBE n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ in wide temperature range // Opto-Electronics Review. 2014. Vol. 22, N. 4. P. 236—244.

32. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядух С. М.** и др. Исследование методами проводимости и фотоэдс МДП-структур на основе варизонного гетероэпитаксиального HgCdTe, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52, № 10. С. 3—18.

33. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядух С. М.** Гистерезисные явления в МДП-структурах на основе варизонного МЛЭ HgCdTe с двухслойным плазмохимическим диэлектриком SiO_2/Si_3N_4 // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58, № 4. С. 97—106.

34. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Коханенко А. П.** и др. Фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе гетероэпитаксиального HgCdTe // Известия вузов. Физика. 2005. Т. 48, № 2. С. 35—39.

35. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Photoelectrical characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy // Thin Solid Films. 2014. Vol. 551. P. 92—97.

36. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядух С. М.** Адмиттанс МДП-структур на основе варизонного МЛЭ p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,22...0,23) в режиме сильной инверсии //Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 8. С. 59—69.

37. **Bloom I., Nemirovsky Y.** Bulk levels and interface calculations for narrow band-gap semiconductors // Solid-state electronics. 1988. Vol. 31, N. 1. P. 17—25.

38. **Michael M., Leonard W. F.** MIS capacitance and derivative of capacitance, with application to nonparabolic band semiconductors // Solid-State Electronics. 1974. Vol. 17, N. 1. P. 71—85.

39. **Bhan R. K., Dhar V.** Carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors // Semiconductor science and technology. 2003. Vol. 19, N. 3. P. 413.

40. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Дзядух С. М.** и др. Расчет вольт-фарадных характеристик МДП-структур на основе ГЭС HgCdTe МЛЭ с приповерхностными варизонными слоями с повышенным составом // Прикладная физика. 2011. № 5. С. 80—86.

41. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Capacitance—voltage characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe with various insulators // Thin Solid Films. 2012. Vol. 522. P. 261—266.

42. **Van Gelder W., Nicollian E. H.** Silicon Impurity Distribution as Revealed by Pulsed MOS C-V Measurements // Journal of The Electrochemical Society. 1971. Vol. 118, N. 1. P. 138—141.

43. **Brews J. R.** Correcting interface-state errors in MOS doping profile determinations // Journal of Applied Physics. 1973. Vol. 44, N. 7. P. 3228—3231.

44. **Sze S. M., Ng Kwok K.** Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed. New York: Wiley, 2007. 832 p.

45. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Dopant in Near-Surface Semiconductor Layers of Metal-Insulator-Semiconductor Structures Based on Graded-Gap p-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ Grown by Molecular-Beam Epitaxy // Journal of Electronic Materials. 2016. Vol. 45, N. 2. P. 881—891.

46. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Peculiarities of Determining the Dopant Concentration in the Near-Surface Layer of a Semiconductor by Measuring the Admittance of MIS Structures Based on p-$Hg_{0,78}Cd_{0,22}Te$ Grown by Molecular Beam Epitaxy // Russian Physics Journal. 2016. Vol. 59, N. 2. P. 284—294.

47. **Frankl D. R.** Some effects of material parameters on the design of surface space-charge varactors // Solid-State Electronics. 1961. Vol. 2, N. 1. P. 71—76.

48. **Kokkas A. G.** Minimum value of the low-frequency space-charge capacitance of MOS structures // Solid-State Electronics. 1982. Vol. 25, N. 3. P. 249—251.

49. **Van Overstraeten R., Declerck G., Broux G.** Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the Si—SiO_2 Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C—V Method // Journal of The Electrochemical Society. 1973. Vol. 120, N. 12. P. 1785—1787.

A. V. Voitsekhovsky[1], D. Sc., Professor, Head of Department, vav43@mail.tsu.ru,
N. A. Kulchitsky[2,3], D. Sc., Professor, n.kulchitsky@gmail.com, **S. N. Nesmelov[1],** Ph.D., Senior Researcher,
S. M. Dzyadukh[1], Ph. D., Senior Researcher
[1] Tomsk National Research State University, Tomsk, Russia
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia
[3] Moscow Technological University, Moscow, 119454, Russia

Corresponding autor:
Kulchitsky Nikolay, Professor, D. Sc., n.kulchitsky@gmail.com, Lomonosov Moscow State Univercity, Moscow, 119991, Russian Federation

Impact of the Near-surface Graded-gap Layers on the Admittance of MIS Structures Based on MBE $n(p)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0,21...0,23) within the Temperature Range of 9...77 K

Received on 20.07.2016
Accepted on 12.08.2016

The authors considered the opportunities for studying of the electrical properties of MIS structures based on n(p)-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) grown by the molecular beam epitaxy in a wide range of temperatures and frequencies. It was established that creation of a graded-gap layer increases the hysteresis of the electrical characteristics and the recharge time of the surface states, and causes changes in the form of the capacitance-voltage characteristics. It was demonstrated that the capacitance-voltage characteristics of MIS structures based on n(p)-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) with the near-surface graded-gap layers at 77 K have a high-frequency behavior with respect to the recharge time of the surface states. This makes it possible to determine for the graded-gap structures the concentration of most charge carriers in the near-surface semiconductor layer and the spectrum of the surface states at 77 K. In order to determine the concentration of most charge carriers in the near-surface semiconductor layer and the density of the surface states in MIS structures based on n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) it is necessary to measure the admittance at 9...15 K.

Keywords: *MIS structures, HgCdTe, molecular beam epitaxy, admittance, graded-gap layer*

For citation:
Voitsekovsky A. V., Kulchitsky N. A., Nesmelov S. N., Dryadukh S. M. Impact of the Near-Surface Graded-Gap Layers on the Admittance of MIS Structures Based on MBE $n(p)$-$Hg_{1-x}Te$ (x = 0,21...0,23) within the Temperature Range of 9...77 K, *Nano- i Mikrosistemnaya Tehnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 3—20.

DOI: 10.17587/nmst.19.3-20.

Introduction

The fundamental properties of a narrow band semiconductor solid solution of cadmium mercury telluride ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, HgCdTe) are used for creation of high-sensitivity infrared (IR) detectors [1, 2]. Notwithstanding appearance of new detectors, the material makes the basis for creation of IR sensors of a new generation [3, 4]. The width energy gap of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ depends on the content of CdTe, which makes it possible on the basis of the given material to create detectors for various spectral ranges, including for the bands of the atmospheric transparency windows of 3...5 and 8...14 μm. Promising for growing of HgCdTe is molecular beam epitaxy (MBE), allowing to grow films with a set distribution of the composition by thickness. This opportunity is used for optimization of characteristics of IR detectors, for example, for creation of the near-surface graded-gap layers with a high content of CdTe. Their creation allows us to improve the threshold characteristics of the IR detectors based on HgCdTe due to a decrease of the influence of the surface recombination for the lifetime of the photocarriers in the bulk of the epitaxial film [5, 6].

An important operation during creation of the optoelectronic devices on the basis of HgCdTe is deposition of the passivation layers. The requirements to the passivation coatings for various IR detectors are formulated, for example, in [1]. A metal- insulator-semiconductor structure is a convenient tool for research of the properties of insulator, interface and the near-surface layer of a semiconductor. The combinations of HgCdTe, grown by the bulk methods or liquid-phase epitaxy, with different dielectric coatings, were investigated [1, 2]. Cadmium telluride suits the passivation of HgCdTe well, but the search for new passivation coatings is still going on [7, 8]. For example, on the basis of CdTe it is impossible to create an antireflecting coating at a frontal illumination of IR detector in view of a high refractive index of the material, therefore, for solving of the problem a two-layer dielectric of CdTe/ZnS is used [2]. Besides, CdTe usually has a low dielectric strength, which complicates characterization of the properties of the passivation coatings during the electrophysical measurements.

Opportunities for application of the traditional methods of characterization of the passivation coatings by research of the electrophysical characteristics of MIS structures [9, 10] are limited by such features of MIS structures based on MBE of HgCdTe as high resistance of the bulk of the epitaxial films, and also a possible presence of a near-surface graded-gap layer. The first researches of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of MBE of HgCdTe, grown on substrates from CdZnTe, were done in Texas Instruments Inc., Dallas [11—13], at that the MIS structures were formed on the basis of a material containing a superlattice [11] and *n*-isotype heterojunction [13] in the active region. Later the properties of the MIS structures on the basis of graded-gap MBE of HgCdTe, grown on alternative substrates, were investigated in the A. V. Rzanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [11—15]. Theoretical researches of the mechanisms of formation of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of a graded-gap semiconductor are known [19—23], but usually the results of the theoretical research were not compared with the experiments. With development of the epitaxial technologies for formation of HgCdTe the works began to appear, in which techniques were proposed for processing of the experimental capacitance-voltage characteristics (CV characteristics) of MIS structures based on HgCdTe with a non-uniform distribution of the composition. Thus, in [24] the real profile of composition in the graded-gap layer of MOVPE HgCdTe, which appeared as a result of annealing in Cd/Hg atmosphere, was replaced with a step-by-step approach. In [25] it was offered to estimate the concentration of the majority carriers in the graded-gap LPE HgCdTe by inclination of CV characteristic in the depletion mode, which gave the overestimated values of the concentration owing to the screening action of the surface states, and to investigate the composition by the value of the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristics.

We should point out that most of the researches of the electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of graded-gap MBE HgCdTe were done at 77 K. Additional information on the processes in MIS structures on the basis of MBE HgCdTe can be provided by the research of the characteristics in a wider range of temperatures. Thus, in [12, 26—28] the research works were done at temperatures lower than 77 K, and in [29] the admittance of MIS structures on the basis of bulk p-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ was investigated in the range of 75...120 K. Also informative was the research of the admittance in a wide range of frequencies, for example, in [30] the admittance of MIS structures on the basis of bulk n-$Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$ was investigated in the range of frequencies from 1 MHz up to 4 MHz.

Thus, there was no systematic researches of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe with near-surface graded-gap layers, while the techniques for characterization of the insulator, interface and near-surface layer of the semiconductor by measurement of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe in a wide range of temperatures were not developed.

The aim of the article is generalization and analysis of the researches of the admittance of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe, including with the near-surface graded-gap layers, for estimation of the quality of the passivation coatings of the optoelectronic devices on the basis of MBE HgCdTe.

Samples and experiment techniques

MIS structures were made on the basis of $n(p)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ grown by MBE on the alternative substrates of GaAs (013) or Si(013). The composition in the working layer varied from 0,19 up to 0,40. During the growth of the heterostructures on both sides of the working layer the graded-gap layers were created with a high component composition of CdTe. Before deposition of the dielectric coatings for the investigated heterostructures by means of Hall method at 78 K the concentrations of the majority carriers, mobility of electrons and conductivity were determined. Certain structures were created in two versions: for a part of the heterostructure a insulator was deposited atop the graded-gap layer, and for another part a preliminary removal of the near-surface graded-gap layer was done by etching of the surface in Br_2-HBr solution, and then the insulator was deposited (usually, it was SiO_2/Si_3N_4 or Al_2O_3). Then indium field electrodes were deposited, at that, the electrode area was determined for each investigated structure. Distribution of the composition by

thickness of the epitaxial film for a typical structure with $x = 0.22$ was measured by an automatic ellipsometer during growth (fig. 1). Fig. 2 presents a schematic image of the investigated MIS structures. During calculations for approximation of distribution of content of CdTe(x) from coordinate z in the near-surface layer the following formula was used:

$$x(z) = x_0 + A_1 \exp\left(-\frac{z}{B_1}\right),$$

where x_0 — the composition in the working layer; A_1 and B_1 — the coefficients, which define the composition's distribution. Sum $A_1 + x_0$ determines the composition on the surface of the semiconductor and B_1 characterizes the speed of reduction of the content of CdTe to the value of the composition in the working layer x_0. This formula allows us to describe precisely enough the results of the ellipsometric measurements. For typical graded-gap layers the following ranges of change of parameters are characteristic: $A_1 + x_0$ — from 0.43 up to 0.48, B_1 — from 0.10 up to 0.18 μm.

The measurements were done on an automated setup of spectroscopy admittance of heterostructures on the basis of Janis non-optical cryostat and Agilent E4980A immittance measuring instrument. The setup allowed us to measure the capacitance and conductance of MIS structures on the basis of HgCdTe depending on the bias voltage, frequency of a test signal and temperature. During measurement of the voltage dependences of the capacitance and conductance, as a forward voltage scan we accepted the change of voltage from the negative to the positive values, and as a reverse direction of scanning — from the positive to the negative ones. Resistance of the bulk of the epitaxial films and insulator capacitance were determined by the results of measurement of admittance of MIS structures in accumulation mode. The influence of the resistance of the bulk on the measured capacitance and conductance was excluded for all the measurements. Equivalent schemes of a MIS structure in various modes and formulas for processing of the experimental data are presented in [31, 32].

Electrophysical characteristics of MIS structures on the basis of MBE HgCdTe

Fig. 3 presents the dependences of the capacitance and the reduced normalized conductance on voltage for MIS structures based on MBE n-$Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ with Al_2O_3 insulator and substrate from Si(013) measured at 77 K on frequency of 10 kHz at various voltage scans. It is visible, that creation of a graded-gap layer leads to an increase of the hysteresis of the capacitive characteristics, and also of the width and depth of CV curve dip, which under the given conditions have a behavior close to the low-frequency one. The structures with a graded-gap layer are characterized by the hysteresis caused by capture of the charge carriers on slow states, which are located in the transition layer or in the dielectric, near to the interface. The basic features of the hysteresis for MIS structures with dielectrics of SiO_2/Si_3N_4 and Al_2O_3 are close and were considered in detail in [33]. Increase of the hysteresis during creation a wide-band layer in the near-surface regions can be connected with the big range of changes of the surface potential in the graded-gap structures. The normalized conductance increases in inversion, which can be used for determination of the type of conductivity of a semiconductor in case of a completely low-frequency behavior of CV characteristic. Another way to determine the type of conductivity is measurement of the dependence of photo-EMF on voltage [34, 35]. For MIS structures on the basis of MBE n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) typical is abatement of photo-EMF in the strong inversion mode, which is connected with an increase of the role of tunneling via deep levels.

Fig. 4 presents CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage for MIS structures on the basis of MBE p-$Hg_{0.77}Cd_{0.23}Te$ with dielectric of Al_2O_3 and a substrate from Si(013) at 77 K on frequencies of 10 and 50 kHz at various voltage scans. It is visible, that for CV characteristic on frequency of 10 kHz at 77 K a low-frequency behavior is practically also typical, creation of a graded-gap layer leads to an increase of the hysteresis and the width of the dip of the low-frequency CV characteristic. The normalized conductance increases in inversion, which can be used for determination of the type of conductivity of the semiconductor (the regularity connected with a kind of voltage dependence of photo-EMF for MIS structures on the basis of MBE p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) does not work). Usually for MIS structures on the basis of MBE p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ the lower conductivity of the epitaxial film and higher resistance of the (bulk of the epitaxial film are typical, which is connected with a low mobility of holes.

Fig. 5 presents CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage of MIS structures on the basis of $n(p)$-$Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ with a graded-gap layer and Al_2O_3 dielectric at 77 K at various directions of voltage scans and frequency of 50 kHz. With an increase of the composition of the working layer the role of the graded-gap layers with typical parameters decreases. It is visible, that on frequency of 50 kHz for MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ a behavior of CV characteristic is observed, which is close to high-frequency, and for MIS structures on the basis of p-$Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ an intermediate behavior of CV characteristic is typical. In [10] it is pointed out, that for the composition of 0.3 a high-frequency behavior of CV characteristic is observed already on frequency of 10 Hz. CV characteristis of MIS structures on the basis of MBE $Hg_{0.70}Cd_{0.30}Te$ acquire a high-frequency behavior at much higher frequencies, although the use of the

non-optical cryostat allows to exclude the influence of a background illumination. From the figure it is visible, that at $x = 0.30$ the normalized conductance does not decrease in strong inversion. The hysteresis of the capacitive characteristics is great enough. It is possible to reduce the hysteresis (fig. 6) considerably by in situ creation during the epitaxial growth from above of the graded-gap layer of a protective intermediate layer of CdTe with thickness of about 0.25 μm. It is necessary to point out, that an increase of the range of change of the voltage leads to occurrence of an appreciable hysteresis also for the samples with the intermediate layer of CdTe. Cadmium telluride forms a qualitative interface with HgCdTe, at that, the minimal density of the fast surface states on the interface does not exceed 2×10^{10} eV^{-1}cm^{-2}. Fig. 7 presents the dependences of the frequency of transition of CV characteristics from a low-frequency to a high-frequency behavior on the content of CdTe in the working layer for MIS structures on the basis of MBE $p(n)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ with the graded-gap layers. The values of the transition frequencies were determined by the position of the maximum of frequency dependence of the normalized conductance of the semiconductor [36] ($2\pi f_1 = 1/R_{SCR}C_{INV}$, where R_{SCR} — is differential resistance of the space charge region (SCR) of the semiconductor, and C_{INV} — is capacitance of the inversion layer). It is visible, that the frequency of transition decreases, if the composition is increased in the working layer, and for p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ it is also a little bit more. It is necessary to point out, that, probably, this is connected with smaller values of the capacitance of the inversion layer for p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ owing to the effects of degeneracy and non-parabolicity of the conduction band [37—40]. For MIS structures on the basis of HgCdTe without a graded-gap layer the frequencies of transition are a little bit more because of an increase of the generation flow of the minority charge carriers.

For calculation of ideal CV characteristics it is necessary to solve numerically Poisson equation with account of the real distribution of the composition in the near-surface semiconductor layer. This equation for the graded-gap of the semiconductor can be written down in the following form [40, 41]:

$$\frac{d(\varepsilon_s(z)d\varphi/dz)}{dz} = -q\rho(z, \varphi),$$

where $\rho(z, \varphi)$ — density of the induced charge in SCR; $\varepsilon_s(z)$ — relative dielectric constant of a semiconductor, which depends on the coordinate in the graded-gap layer, q — electron charge; φ — potential; z — distance from the interface. During calculations a local electroneutrality was assumed. The equation was solved with account of the change of dielectric constant, the width of the forbidden gap and intrinsic carrier concentration in the near-surface graded-gap layer. The boundary conditions can be written down in the following form:

$$\varphi(0) = \varphi_s,$$

$$\varphi(\infty) = d\varphi/dz|_{z\to\infty} = 0,$$

where φ_s — surface potential.

Fig. 8 presents the results of the low-frequency and high-frequency CV characteristics of MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ with a graded-gap layer and without of such a layer at 77 K and the concentration of electrons equal to 1.5×10^{15} cm^{-3}. In the accumulation mode CV characteristics do not depend on the graded-gap layer. The dependence of CV characteristics on the graded-gap layer is connected with reduction of the intrinsic concentration (and the concentration of the minority charge carriers) at a set surface potential, which is connected with an increase of the composition in the near-surface layer of HgCdTe. At that, for the graded-gap structures the range of change of the surface potential increases. For analysis of CV characteristics in depletion-inversion (near the minima of low-frequency CV characteristic) the account of the degeneracy and non-parabolicity of the conduction band is not obligatory, because the effects are revealed for MIS structures on the basis of n-HgCdTe in the accumulation mode and lead to absence of saturation of the surface potential during increase of the positive voltage and to a smaller value of the capacitance of the majority carriers in accumulation [37, 40]. Accordingly, for MIS structures on the basis of p-HgCdTe the given effects are revealed in the strong inversion mode and lead to absence of saturation of the surface potential during an increase of the negative voltage and to a smaller value of the capacitance of the minority carriers in the strong inversion mode.

Determination of the concentration of the majority carriers in the near-surface layer of HgCdTe and density of the surface states

For a correct determination of most parameters of MIS structures it is necessary to know the concentration of the majority charge carriers in the near-surface layer of HgCdTe film, which can essentially differ from the average concentration determined, for example, by the Hall method. For the traditional semiconductors the concentration of the majority charge carriers is often determined from the high-frequency value of the capacitance of MIS structure in the strong inversion mode [9]. The problem is that high-frequency in relation to the recharge time of the inversion layer CV characteristic for MIS structures on the basis of MBE $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x < 0{,}23$) at 77 K is observed at frequencies of several megahertz, at which the influence on the measured admittance of resistance of the bulk of the epitaxial films is very great. This method can be used for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x > 0{,}3$),

for which a high-frequency behavior of CV characteristic is observed at considerably lower frequencies. At that, if a near-surface graded-gap layer is available, a numerical calculation of the ideal CV characteristic taking into account the real profile of distribution of the composition by film thickness is necessary. Another method for determination of the concentration of the majority carriers and dependence of the concentration of the majority carriers on the coordinate in the near-surface layer of a semiconductor demands construction of a dependence on the bias voltage value, inverse to the square of capacity of MIS structure in the depletion mode [42]. The method developed for the structures in non-equilibrium depletion mode, can also be applied for equilibrium CV characteristic within the limits of depletion approximation, although the surface states (SS) usually lead to the overestimated values of the concentration [9, 43]. If there is no enough time for SS recharging during a change of the test voltage, the concentration of the majority charge carriers can be found by the capacitance of MIS structures in the minimum of the low-frequency CV characteristic [44].

Let us point out, that it is necessary to distinguish a high frequency of CV characteristic in relation to formation of the inversion layer and the time of recharge of SS. For example, in the work [9] the MIS structures on the basis of silicon are considered, CV characteristic of which in a wide range of frequencies (100 Hz—10 MHz) is a high-frequency in relation to the formation time of the inversion layer, but is not a high-frequency in relation to the recharge time of SS.

Creation of a near-surface graded-gap layer with a high content of CdTe leads to an increase of the time of recharge of SS, but does not cause an essential increase of the time for formation of the inversion layer, because the width of the SCR is usually more than the thickness of the upper graded-gap layer with typical parameters. For CV characteristics of MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) on frequencies of 10...50 kHz is a high-frequency in relation to the recharge time of SS [45, 46], but is not high-frequency in relation to the formation time of the inversion layer. For the structures with a graded-gap layer the dependence of capacitance at 77 K in the minimum of low-frequency CV characteristics on frequency (frequency dispersion) is not observed, because SS located near Fermi level for the intrinsic semiconductor have not enough time for recharging after a test signal and do not contribute to the capacitance of MIS structures. Frequency dispersion of the capacitance in minimum of CV characteristic is not observed at 77 K also for the structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer, because in the range of frequencies of 10 kHz...1 MHz all the surface states have enough time to be recharged at the change of the test voltage, and the contribution of the capacitance of the surface states to total capacitance of MIS structures is maximal and constant. By means of the formula from [10] it is possible to estimate the time of a recharge of the surface states located near the Fermi level for intrinsic semiconductor, which for $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ without a graded-gap layer at 77 K has roughly units of microseconds, while for the structures with a graded-gap layer it has huge values (10^6 seconds and more) [45]. Thus, for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) with a graded-gap layer it is possible to find a concentration of the majority charge carriers by a numerical calculation of CV characteristics with account of the graded-gap layer at various concentrations of the majority charge carriers. At a coincidence of the experimental capacitance in the minimum of CV characteristic with the calculated value, the concentration of the majority charge carriers used for the calculation corresponds to the concentration in the near-surface layer of HgCdTe.

For determination of the concentration of majority charge carriers in MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is necessary to investigate admittance at low temperatures. At lower temperatures the frequency dispersion of the capacitance in the minimum of CV characteristics for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer (fig. 9) is observed. Fig. 10 presents the frequency dependences of the capacitance in the minimum of CV characteristics at various temperatures.

Appearance of a frequency dispersion of the capacitance in the minimum of CV characteristics for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer is connected with an increase during cooling of the recharge time of SS, located near Fermi level for the intrinsic semiconductor. An increase of the recharge time during cooling is connected with the reduction of the intrinsic concentration during lowering of temperature. For the structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer it is possible to determine the concentration of the majority charge carriers from the measurements of admittance at low temperatures and rather high frequencies. At that, it is possible to take advantage of the numerical or analytical calculation of CV characteristic at low temperatures for the homogeneous semiconductor, or it is possible to solve the equations from [47] in relation to the capacitance in the minimum of low-frequency CV characteristic and the corresponding surface potential. Use of the approximated expressions [48] is possible only at rather high temperatures, when $u_B \leq 30$ ($u_B = \ln(n_0/n_i)$, where n_0 — concentration of the majority charge carriers, and n_i — the intrinsic concentration). The values of concentration of the majority charge carriers defined at low temperatures for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.21...0.23$) without a graded-gap layer appeared close enough to the concentration, defined by the

method of Hall at 78 K. For example, the values of 4.2×10^{14}, 5.2×10^{14} and 3.7×10^{14} cm^{-3} were determined at the integral Hall concentrations of 5.4×10^{14}, 3.4×10^{14} and 4.7×10^{14} cm^{-3}, respectively. It is necessary to point out that application of the method for determination of the concentration for MIS structures on the basis of the vacancy-doped p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) without a graded-gap layer is problematic, because for the vacancy-doped material typical is a substantial growth of the consecutive resistance of the epitaxial films at low temperatures owing to incomplete ionization of the vacancy defects of the acceptor type (fig. 11). Since for n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23), doped by the native defects of the donor type, in the range of 9...77 K the concentration of electrons does not depend on temperature, it is possible to estimate the density of the surface states in the structures without a graded-gap layer at 77 K by a low-frequency method [49].

For the structures with a graded-gap layer the recharge times of the surface states are very great and it is possible to use a high-frequency method for definition of the spectrum of the surface states. At that, it is necessary to take into account, that, for example, for MIS structures on the basis of n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) with a graded-gap layer the inclination of the capacitive characteristic in depletion is more sharp at a reverse voltage scan (see fig. 3), because at a forward voltage scan in depletion there is a partial recharge of the slow surface states. Therefore, for calculation of the spectrum of SS for MIS structures on the basis of n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) with a graded-gap layer it is necessary to use CV characteristic, measured at a reverse voltage scan, and for MIS structures on the basis of p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) with a graded-gap layer it is necessary to use CV characteristic, measured at a forward voltage scan (although for a hole material this effect is less pronounced [33]). Fig. 12 presents a typical spectrum of SS for MIS structures on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ with a graded-gap layer and the level of density of the fast surface states for the structure on the basis of n-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ without a graded-gap layer, found by the offered methods. Since CV characteristics for MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) with a graded-gap layer have a high-frequency behavior in relation to the time of recharge of the surface states, when the concentration of electrons is determined, it is possible to find easily the capacitance and voltage of the flat band, which are different at forward and reverse voltage scans, because of a considerable hysteresis of the injection type. For MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) without a graded-gap layer it is problematic to define the voltage of the flat band from the measurements of the admittance, because the capacitance of MIS structures increases owing to the contribution of the capacitance of SS.

Conclusion

Thus, CV characteristics and the dependences of the normalized conductance on voltage for MIS structures on the basis of MBE $n(p)$-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23), with a graded-gap layer and without it, were experimentally investigated. Presence of the graded-gap layer leads to a substantial growth of the hysteresis of the electrophysical characteristics for MIS structures with dielectric of SiO_2/Si_3N_4 and Al_2O_3, which is connected with a recharge of the slow states in the dielectric near the interface and in the transition layer between the insulator and the semiconductor. Deposition *in situ* in the process of the epitaxial growth of CdTe layer atop of the graded-gap layer allows us to eliminate a hysteresis at small ranges of change of the bias voltage. Creation of a graded-gap layer also leads to a reduction of the intrinsic concentration in the near-surface semiconductor layer, an increase of the range of change of the surface potential at a change of the bias voltage, which is revealed in the change of the kind of CV characteristic (a deeper and wider dip of capacitance for the low-frequency CV characteristic, a smaller value of high-frequency capacitance in a strong inversion).

It was demonstrated, that creation of a near-surface graded-gap layer with a high content of CdTe leads to a substantial growth of the recharge time of the surface states. For CV characteristic of MIS structures on the basis of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) on frequencies of 10...50 kHz is high-frequency in relation to the recharge time of the surface states, but not a high-frequency in relation to the time of formation of the inversion layer. For the structures with a graded-gap layer at 77 K from the capacitance measurements in the minimum of low-frequency CV characteristic it is possible to define the concentration of the majority charge carriers in the near-surface semiconductor layer, and then the capacitance and voltage of the flat bands, and also the spectrum of the surface states. For the structures on the basis of n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) without a graded-gap layer for determination of the concentration of electrons, the measurement of admittance is necessary at 10...15 K, when CV characteristic on high enough frequencies acquire a high-frequency behavior in relation to the time of recharge of the surface states located near the Fermi level for the intrinsic semiconductor. For the structures on the basis of n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) without a graded-gap layer it is possible to estimate the density of the surface states at 77 K. MIS structures on the basis of p-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x = 0.21...0.23) without a graded-gap layer at 10...15 K are problematic for research owing to the big resistance of the bulk of the epitaxial film.

The work was financially supported by RFBR and the Administration of Tomsk region as a part of the research project No. 16-42-700759. The authors are grateful to the

staff of A. V. Rzanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS Varavin V. S., Vasil'ev V. V., Dvoretsky S. A., Mikhailov N. N., Yakushev M. V., Sidorov G. Y., and Parm I. O. for providing the MBE HgCdTe samples.

References

1. **Rogalski A.** *Infrared detectors, 2nd ed.*, New York: CRC Press, 2011, 876 p.

2. **Capper P., Garland J.** *Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications.* Chichester, Wiley, 2010, 590 p.

3. **Lei W., Antoszewski J., Faraone L.** Progress, challenges, and opportunities for HgCdTe infrared materials and detectors, *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, no. 4, p. 041303.

4. **Kinch M. A.** The future of infrared; III—Vs or HgCdTe? *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 44, no. 9, pp. 2969—2976.

5. **Ovsyuk V. N., Kuryushev G. L., Sidorov Yu. G. et al.** *Matrichnye fotopriemnye ustrojstva infrakrasnogo diapazona,* Novosibirsk, Nauka, 2001, 376 p. (in Russian).

6. **Sidorov Yu.G., Dvoretsky S. A., Varavin V. S.** et al. Molekuljarno-luchevaja jepitaksija tverdyh rastvorov kadmij-rtut'-tellur na "al'ternativnyh" podlozhkah, *FTP,* 2001, vol. 35, no. 9, pp. 1092—1101 (in Russian).

7. **Zhang J., Umana-Membreno G. A., Gu R.** et al. Investigation of ICPECVD Silicon Nitride Films for HgCdTe Surface Passivation, *Journal of Electronic Materials,* 2015, vol. 44, no. 9, pp. 2990—3001.

8. **Fu R., Pattison J.** Advanced thin conformal Al_2O_3 films for high aspect ratio mercury cadmium telluride sensors, *Optical Engineering,* 2012, vol. 51, no. 10, pp. 104003-1—104003-4.

9. **Nicollian E. H., Brews J. R.** *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*, New York, Wiley, 1982, 906 p.

10. **Kinch M. A.** Metal-Insulator-Semiconductor Infrared Detectors, *Semiconductors and Semimetals,* 1981, vol. 18, pp. 313—378.

11. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Metal—insulator—semiconductor properties of HgTe—CdTe superlattices, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, vol. 6, no. 4, pp. 2685—2692.

12. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Effects of defects on metal-insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe, J*ournal of Vacuum Science & Technology A*, 1989, vol. 7, no. 2, pp. 523—527.

13. **Goodwin M. W., Kinch M. A., Koestner R. J.** Metal—insulator semiconductor properties of molecular-beam epitaxy grown HgCdTe heterostructures, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1990, vol. 8, no. 2, pp. 1226—1232.

14. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Kulchitsky N. A.** Emkostnye svojstva MDP-struktur $HgCdTe/SiO_2/Si_3N_4$, *Tehnologija i konstruirovanie v jelektronnoj apparature*, 2005, no. 4, pp. 35—38 (in Russian).

15. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** et al. Svojstva MDP struktur na osnove varizonnogo HgCdTe, vyrashhennogo metodom molekuljarno-luchevoj jepitaksii, *FTP*, 2008, vol. 42, no. 11, pp. 1327—1332 (in Russian).

16. **Ovsyuk V. N., Yartsev V. N.** Issledovanie vol't-faradnyh harakteristik MDP-struktur na osnove MLJe CdHgTe *n*- i *p*-tipa, *Prikladnaja fizika,* 2007, no. 5, pp. 80—83 (in Russian).

17. **Vasil'ev V. V., Mashukov Yu. P.** Vol't-faradnye harakteristiki struktur na osnove p-$Cd_{0.27}Hg_{0.73}Te$ s shirokozonnym varizonnym sloem na poverhnosti, *FTP*, 2007, vol. 41, no. 1, pp. 38—44 (in Russian).

18. **Vasil'ev V. V., Mashukov Yu. P.** Issledovanie MDP-struktur na osnove MLJe $Cd_xHg_{1-x}Te$ s anodnym okislom, *Prikladnaja fizika*, 2010, no. 4, pp. 106—110 (in Russian).

19. **Varlamov I. V., V'jukov L. A.** Osobennosti vol't-faradnyh harakteristik varizonnyh MDP-struktur, *FTP*, 1987, vol. 21, no. 6, pp. 1064—1067 (in Russian).

20. **Buzaneva E. V.** *Mikrostruktury integral'noj jelektroniki,* Moscow, Radio i svjaz', 1990, 304 p. (in Russian).

21. **Zon B. A., Klejmenov S. Je., Liholet A. N., Fetisova S. V.** Model' poluprovodnika s perehodnoj oblast'ju peremennogo sostava, *Mikrojelektronika,* 1992, vol. 21, no. 4, pp. 18—22 (in Russian).

22. **Kovalevskaja T. E., Ovsyuk V. N.** O raspredelenii potenciala v tonkih slojah HgCdTe s varizonnymi slojami, *Avtometrija,* 2004, vol. 40, no. 4, pp. 57—69 (in Russian).

23. **Predein A. V., Vasil'ev V. V.** Osobennosti izgiba zon na poverhnosti varizonnogo $Hg_{1-x}Cd_xTe$, *Prikladnaja fizika*, 2011, no. 5, pp. 41—48 (in Russian).

24. **An S. Y., Kim J. S., Seo D. W.** et al. Passivation of HgCdTe pn diode junction by compositionally graded HgCdTe formed by annealing in a Cd/Hg atmosphere, *Journal of Electronic Materials*, 2002, vol. 31, no. 7, pp. 683—687.

25. **Rosbeck J. P., Harper M. E.** Doping and composition profiling in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ by the graded capacitance-voltage method, *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 5, pp. 1717—1722.

26. **Yang M. J., Yang C. H., Kinch M. A.** et al. Interface properties of HgCdTe metal-insulator-semiconductor capacitors, *Applied Physics Letters*, 1989, vol. 54, no. 3, pp. 265—267.

27. **Zvara M., Grill R., Hlidek P.** et al. Interface trap conductance spectroscopy of a narrow-gap $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (x approximately = 0,2) MIS device, *Semiconductor science and technology*, 1995, vol. 10, no. 8, pp. 1145.

28. **He W., Celik-Butler Z.** 1/f noise and dark current components in HgCdTe MIS infrared detectors, *Solid-State Electronics*, 1996, vol. 39, no. 1, pp. 127—132.

29. **Nemirovsky Y., Bloom I.** Admittance measurements of metal—insulator—semiconductor devices in p-type HgCdTe, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1988, vol. 6, no. 4, pp. 2710—2715.

30. **Tsau G. H., Sher A., Madou M.** et al. Low-frequency admittance measurements on the HgCdTe/Photox SiO_2 interface, *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 59, no. 4, pp. 1238—1244.

31. **Voitsekhovskii A., Nesmelov S., Dzyadukh S.** Influence of composition of the near-surface graded-gap layer on the admittance of metal-insulator-semiconductor structures based on graded-gap MBE n-$Hg_{1-x}Cd_xTe$ in wide temperature range, *Opto-Electronics Review*, 2014, vol. 22, no. 4, pp. 236—244.

32. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** et al. Issledovanie metodami provodimosti i fotojeds MDP-struktur na osnove varizonnogo geterojepitaksial'nogo HgCdTe, vyrashhennogo metodom molekuljarno-luchevoj jepitaksii, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2009, vol. 52, no. 10, pp. 3—18 (in Russian).

33. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Gisterezisnye javlenija v MDP-strukturah na osnove varizonnogo MLJe HgCdTe s dvuhslojnym plazmohimicheskim dijelektrikom SiO_2/Si_3N_4, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2015, vol. 58, no. 4, pp. 97—106 (in Russian).

34. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Kokhanenko A. P.** et al. Fotojelektricheskie harakteristiki MDP-struktur na osnove geterojepitaksial'nogo HgCdTe, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2005, vol. 48, no. 2, pp. 35—39 (in Russian).

35. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Photoelectrical characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe grown by molecular-beam epitaxy, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 551, pp. 92—97.

36. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Admittans MDP-struktur na osnove varizonnogo MLJe p-Hg1—hCdhTe (x = 0,22...0,23) v rezhime sil'noj inversii, *Izvestija vuzov. Fizika*, 2014, vol. 57, no. 8, pp. 59—69.

37. **Bloom I., Nemirovsky Y.** Bulk levels and interface calculations for narrow band-gap semiconductors, *Solid-state electronics*, 1988, vol. 31, no. 1, pp. 17—25.

38. **Michael M., Leonard W. F.** MIS capacitance and derivative of capacitance, with application to nonparabolic band semiconductors, *Solid-State Electronics*, 1974, vol. 17, no. 1, pp. 71—85.

39. **Bhan R. K., Dhar V.** Carrier density approximation for non-parabolic and highly degenerate HgCdTe semiconductors, *Semiconductor science and technology,* 2003, vol. 19, no. 3, pp. 413.

40. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** et al. Raschet vol't-faradnyh harakteristik MDP-struktur na osnove GJeS HgCdTe MLJe s pripoverhnostnymi varizonnymi slojami s povyshennym sostavom, *Prikladnaja fizika*, 2011, no. 5, pp. 80—86 (in Russian).

41. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Capacitance—voltage characteristics of metal—insulator—semiconductor structures based on graded-gap HgCdTe with various insulators, *Thin Solid Films*, 2012, vol. 522, pp. 261—266.

42. **Van Gelder W., Nicollian E. H.** Silicon Impurity Distribution as Revealed by Pulsed MOS C—V Measurements, *Journal of The Electrochemical Society*, 1971, vol. 118, no. 1, pp. 138—141.

43. **Brews J. R.** Correcting interface-state errors in MOS doping profile determinations, *Journal of Applied Physics*, 1973, vol. 44, no. 7, pp. 3228—3231.

44. **Sze S. M., Ng Kwok K.** *Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.,* New York, Wiley, 2007, 832 p.

45. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Dopant in Near-Surface Semiconductor Layers of Metal-Insulator-Semiconductor Structures Based on Graded-Gap *p*-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ Grown by Molecular-Beam Epitaxy, *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 881—891.

46. **Voitsekhovskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadukh S. M.** Peculiarities of Determining the Dopant Concentration in the Near-Surface Layer of a Semiconductor by Measuring the Admittance of MIS Structures Based on p-$Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ Grown by Molecular Beam Epitaxy, *Russian Physics Journal*, 2016, vol. 59, no. 2, pp. 284—294.

47. **Frankl D. R.** Some effects of material parameters on the design of surface space-charge varactors, *Solid-State Electronics*, 1961, vol. 2, no. 1, pp. 71—76.

48. **Kokkas A. G.** Minimum value of the low-frequency space-charge capacitance of MOS structures, *Solid-State Electronics*, 1982, vol. 25, no. 3, pp. 249—251.

49. **Van Overstraeten R., Declerck G., Broux G.** Graphical Technique to Determine the Density of Surface States at the Si—SiO_2 Interface of MOS Devices Using the Quasistatic C-V Method, *Journal of The Electrochemical Society*, 1973, vol. 120, no. 12, pp. 1785—1787.

УДК 546.562 DOI: 17587/nmst.19.20-29

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru;
О. М. Комар, мл. науч. сотр.
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ТЕТРАОКСИСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ДИСИЛИЦИДЕ ТИТАНА

Поступила в редакцию 01.06.2016

Установлены закономерности самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана как катализатора при взаимодействии полупроводникового дисилицида титана с водой в видимой области света. Показано, что фотокаталитическая реакция на поверхности дисилицида титана является инициатором самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана как основного катализатора реакции разложения воды.

Ключевые слова: *тетраоксисилицид титана, нанокластер, катализатор, дисилицид титана, самоорганизация*

Введение

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем фотокатализа является проблема поиска фотокаталитических систем на основе широкозонных полупроводников, активных под действием видимого света. Такие системы привлекают внимание благодаря возможности их широкого практического применения, в частности, к проблемам защиты окружающей среды, преобразования световой солнечной энергии в химическую и электрическую, а также для создания сенсоров и устройств нанофотоники. Одним из перспективных направлений является использование дисилицида титана ($TiSi_2$) как недорогого химически стойкого материала [1—3].

Однако до сих пор остается неясным механизм разложения воды на дисилициде титана как фотокатализаторе при солнечной радиации. Нами предпринята попытка устранить этот пробел. Процесс фотокатализа сложен и многоаспектен и зависит от очень большого числа факторов, вклад которых меняется в зависимости от условий протекания процесса, особенно, с появлением такого направления как нанокатализ. Его основная задача — управление химическими реакциями путем изменения размера, размерности, химического состава и морфологии (формы) реакционного центра. Нанокатализ, как и катализ, есть ни что иное как избирательное ускорение одного из возможных термодинамически разрешенных направлений