

# Эффект поля в системе электролит–твердый раствор $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$

© О.Ю. Шевченко, А.М. Яфясов<sup>†</sup>, В.Б. Божевольнов, И.М. Иванкив, А.Д. Перепелкин

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

(Получена 12 сентября 2001 г. Принята к печати 13 сентября 2001 г.)

Для определения электрофизических свойств поверхности и зонных параметров в приповерхностных слоях полупроводниковых твердых растворов  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$  при комнатной температуре использован метод эффекта поля в электролитах. Определены закон дисперсии и эффективная масса электронов зоны проводимости, концентрация ионизированной донорной примеси и положение уровня Ферми. Проведено сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных вольт-фарядных характеристик.

Твердые растворы  $\text{TlBiSe}_2$  и  $\text{TlBiS}_2$  принадлежат к группе полупроводников  $\text{TlB}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{V}}: \text{Bi, Sb}; \text{C}^{\text{VI}}: \text{S, Se, Te}$ ) со слоистой структурой, представляющих собой структурные аналоги  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbS}$  [1–4]. Исследование этих материалов представляет интерес в связи с возможностью создания на их основе опто-акустических детекторов, инфракрасных детекторов, термоэлектрических генераторов и др. [1–4].

Имеющиеся в литературе данные по ширине запрещенной зоны  $E_g$ , эффективной массе электрона  $m_e^*$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{sc}$  представлены в таблице.

Кристаллы  $\text{TlBiS}_2$ , выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера, могут иметь упорядоченную структуру, например  $\text{S-Tl-S-Bi-S}$  [2], получаемую при очень медленном охлаждении кристалла, и разупорядоченную, например  $\text{S-Tl, Bi-S-Tl, Bi-S}$  [2]. Для тонких пленок  $\text{TlBiSe}_2$  электрофизические и зонные параметры двух типов структур (упорядоченных и разупорядоченных), по данным работы [3], обнаруживают некоторое различие (см. в таблице две верхние строки).

В настоящей работе проводились исследования упорядоченных структур  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ), выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера [1].

Для определения электрофизических свойств поверхности и зонных параметров в приповерхностных слоях полупроводникового твердого раствора  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$  был использован метод эффекта поля в электролитах [8–12]. Этот метод основан на измерениях вольт-фарядных,  $C(\varphi)$ , и вольт-амперных,  $I(\varphi)$ , характеристик границы раздела полупроводник–электролит [8]. В качестве электролита использовался водный раствор  $\text{KCl}$ , близкий к насыщенному. Измерения вольт-фарядных и вольт-амперных характеристик проводились в потенциостатическом режиме при циклическом изменении электродного потенциала  $\varphi$  со скоростями изменения  $10\text{--}100\text{ мВ/с}$  при комнатных температурах.

Экспериментальные зависимости  $C(\varphi)$  для всех исследованных составов  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$  имеют вид,

характерный для полупроводников  $n$ -типа проводимости [13] (рис. 1–5), имеют гистерезис, а в катодной области электродных потенциалов выходят на "полку". Разброс величины емкости в "полке" ( $C_p$ ) для разных составов твердого раствора показан в таблице. Наличие "полки" на зависимостях  $C(\varphi)$  может свидетельствовать о присутствии на поверхности переходного слоя с диэлектрическими свойствами, который характеризуется величиной

$$\frac{d_i}{\epsilon_i} = \frac{\epsilon_0}{C_p}, \quad (1)$$

где  $d_i$  — толщина слоя,  $\epsilon_i$  — диэлектрическая проницаемость слоя,  $\epsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$  — электрическая постоянная (см. таблицу).

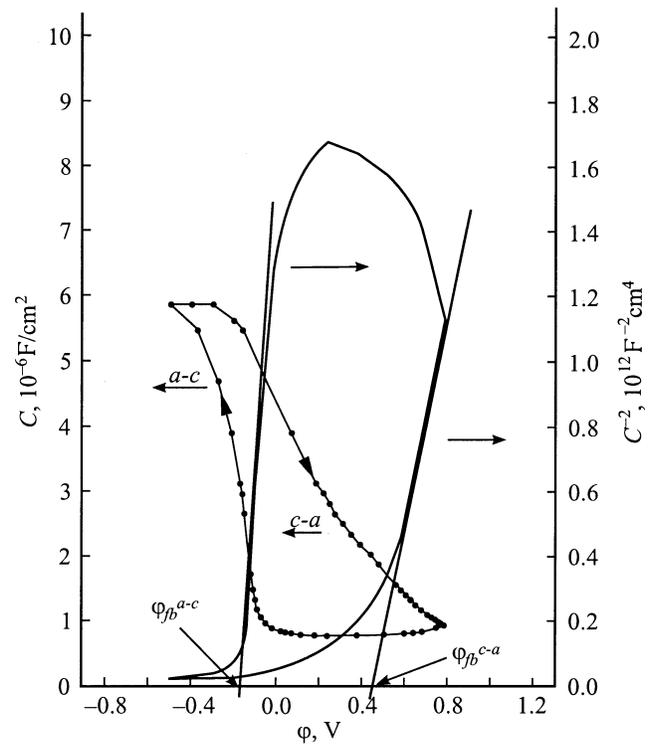


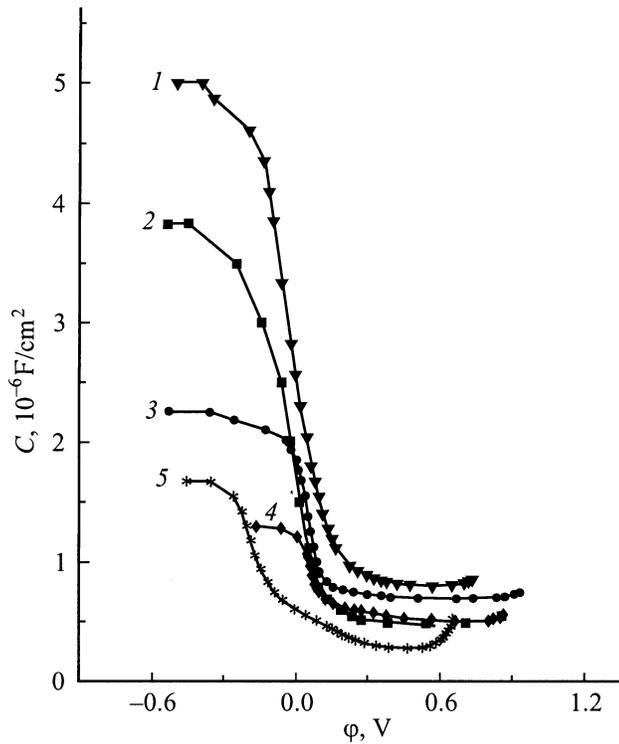
Рис. 1. Экспериментальная зависимость  $C(\varphi)$  для  $\text{TlBiSe}_2$ , измеренная при непрерывном изменении электродного потенциала в цикле "анод–катод–анод", в координатах  $C(\varphi)$  и  $C^{-2}(\varphi)$ .

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

Литературные и экспериментальные параметры  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$ 

$x$	$E_g, \text{эВ}$	$\varepsilon_{sc}$	$m_e^*/m_0$	$C_p, 10^{-6} \text{Ф/см}^2$	$d_i/\varepsilon_i, 10^{-8} \text{см}$	$N_b, 10^{13} \text{см}^{-2}$	$N_d, 10^{18} \text{см}^{-3}$	$E_f - E_c, \text{эВ}$	$m_e^*/m_0$ (эксперимент)
0	0.45 [3] 0.47 [3] 0.30 [4]	21.50 [3] 20.50 [3] 20.04 [1]	0.085 [3] 0.088 [3] 0.110 [5]	5.0–7.2	1.2–1.8	1.5–3.2	0.70–2.30	(–0.050)–0.030	0.085–0.150
0.25		18.78 [1]		3.8–8.0	1.1–2.3	1.2–2.9	0.50–8.00	0.025–0.070	0.050–0.100
0.50		21.71 [1]		2.2–5.2	1.7–4.0	0.8–1.8	0.17–0.83	(–0.020)–(–0.080)	0.035–0.125
0.75		21.71 [1]		1.4–3.0	3.0–6.3	0.4–0.9	0.27–5.50	0.050–0.200	0.021–0.045
1	0.42 [6]	16.40 [6]	0.250 [7]	1.0–2.1	4.2–8.9	0.06–0.39	0.26–0.35	(–0.150)–(–0.160)	0.015–0.045

Рост  $d_i/\varepsilon_i$  (см. таблицу) и уменьшение  $C_p$  с увеличением  $x$  твердого раствора (см. таблицу и рис. 2) могут быть связаны либо с увеличением толщины диэлектрического слоя  $d_i$ , либо с уменьшением диэлектрической проницаемости слоя  $\varepsilon_i$ .



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости  $C(\varphi)$  для  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$ , измеренные при непрерывном изменении электродного потенциала в цикле "анод–катод" для составов: 1 —  $x = 0$ , 2 —  $x = 0.25$ , 3 —  $x = 0.50$ , 4 —  $x = 0.75$ , 5 —  $x = 1$ .

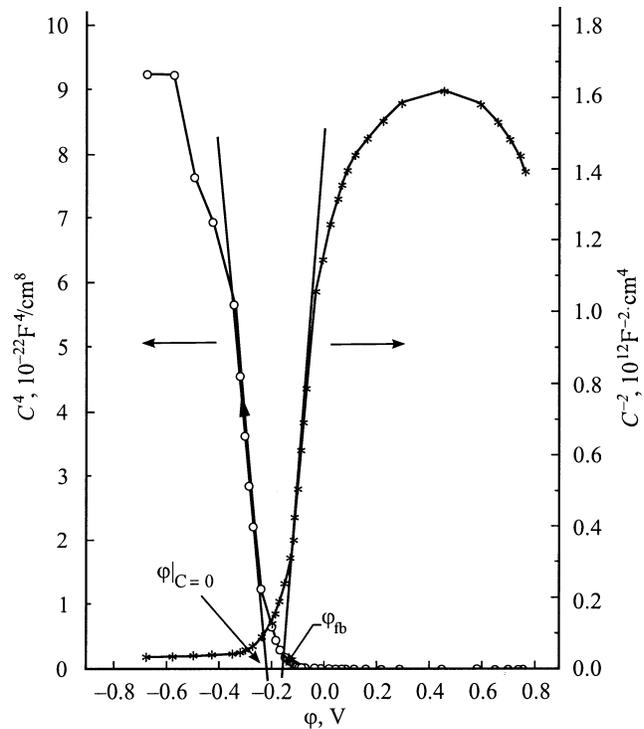
Участки зависимостей  $C(\varphi)$ , соответствующие обеднению, спрямляются в координатах Шоттки–Мотта  $C^{-2}(\varphi)$  (рис. 1 и 3). Это позволило определить значения потенциалов плоских зон  $\varphi_{fb}$ , плотность встроенного в

диэлектрический слой заряда  $N_b$  и концентрацию ионизованной донорной примеси  $N_d$  [13].

Приведенная к единице поверхности плотность встроенного в диэлектрический слой заряда рассчитывалась по формуле

$$N_b = \frac{\Delta\varphi_{fb}C_p}{q}, \quad (2)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\Delta\varphi_{fb} = \varphi_{fb}^{a-c} - \varphi_{fb}^{c-a}$ ,  $\varphi_{fb}^{a-c}$  и  $\varphi_{fb}^{c-a}$  — потенциалы плоских зон для "анод–катодных" ( $a-c$ ) и "катод–анодных" ( $c-a$ ) направлений изменения электродного потенциала соответственно (см. рис. 1). Определенные из эксперимента величины  $N_b$  для разных составов твердого раствора приведены в таблице.



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость  $C(\varphi)$  для  $\text{TlBiSe}_2$ , измеренная при непрерывном изменении электродного потенциала в цикле "анод–катод", в координатах  $C^4(\varphi)$  и  $C^{-2}(\varphi)$ .

Видно, что при увеличении содержания серы в твердом растворе плотность встроенного в диэлектрический слой заряда  $N_b$  монотонно уменьшается более чем на порядок.

Определив потенциалы плоских зон  $\varphi_{fb}$  (см. рис. 1 и 3), можно перейти от электродных потенциалов  $\varphi$  к поверхностным потенциалам

$$V_s = -(\varphi - \varphi_{fb}), \quad (3)$$

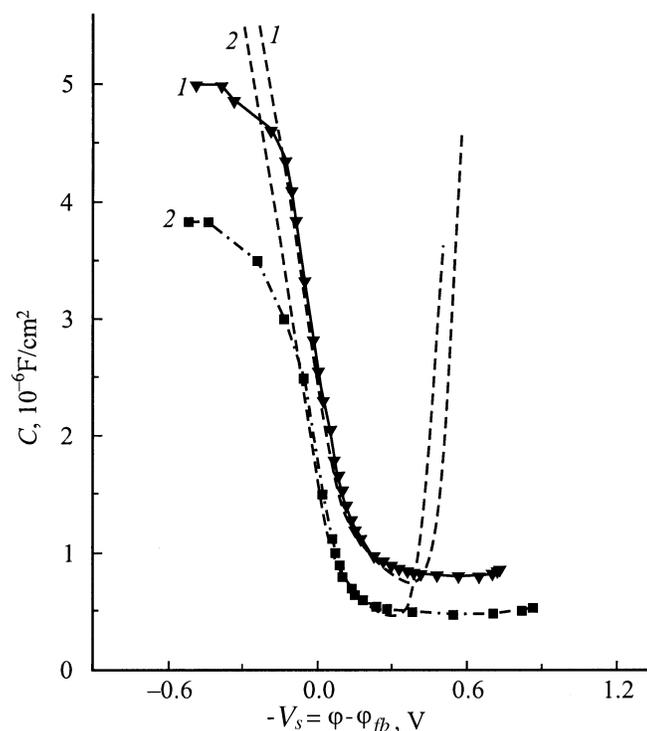
от измеряемой емкости  $C$  к емкости области пространственного заряда

$$C_{sc}(V_s) = C[-(\varphi - \varphi_{fb})] \quad (4)$$

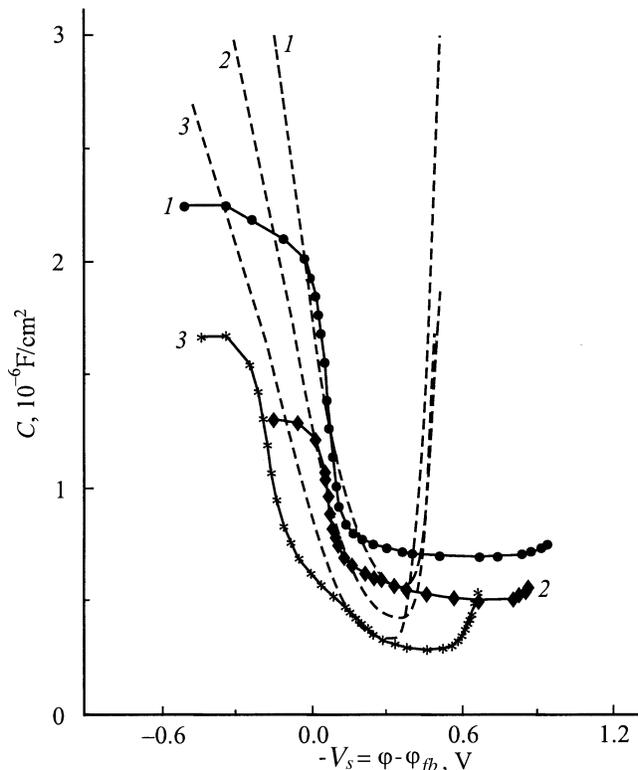
и оценить концентрацию ионизованной донорной примеси по формуле

$$N_d = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_{sc}} \left[ \frac{d(C_{sc}^{-2})}{dV_s} \right]^{-1}. \quad (5)$$

Рассчитанные из экспериментальных зависимостей  $C(\varphi)$  величины концентрации ионизованной донорной примеси  $N_d$  представлены в таблице. Видно, что зависимость  $N_d(x)$  имеет некую особенность при  $x = 0.50$ . Аналогичная особенность для концентрации электронов при  $x = 0.50$  отмечалась ранее в работе [1].



**Рис. 4.** Экспериментальные зависимости  $C(\varphi)$  (сплошные линии), измеренные при непрерывном изменении электродного потенциала в цикле "анод–катод", и теоретически рассчитанные зависимости  $C_{sc}(V_s)$  (штриховые линии) для  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$ : 1 —  $x = 0$  ( $m_e^* = 0.100m_0$ ,  $N_d = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ); 2 —  $x = 0.25$  ( $m_e^* = 0.100m_0$ ,  $N_d = 4.35 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).



**Рис. 5.** Экспериментальные зависимости  $C(\varphi)$  (сплошные линии), измеренные при непрерывном изменении электродного потенциала в цикле "анод–катод", и теоретически рассчитанные зависимости  $C_{sc}(V_s)$  (штриховые линии) для  $(\text{TlBiSe}_2)_{1-x}-(\text{TlBiS}_2)_x$ : 1 —  $x = 0.50$  ( $m_e^* = 0.050m_0$ ,  $N_d = 6.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); 2 —  $x = 0.75$  ( $m_e^* = 0.030m_0$ ,  $N_d = 3.35 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); 3 —  $x = 1$  ( $m_e^* = 0.025m_0$ ,  $N_d = 2.15 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Все экспериментальные зависимости  $C(\varphi)$  в области сильного вырождения электронов оказались линейными в координатах  $C^4(\varphi)$  (см. рис. 3), что в соответствии с формулой [14]

$$C_{sc} = G(\epsilon_{sc})^{1/2} \left[ \frac{m_e^*}{m_0} \right]^{3/4} |V_s - V_z|^{1/4}, \quad (6)$$

где  $G = 8.9738 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2 \cdot \text{В}^{1/4}$ , а  $qV_z = E_{c,v} - E_f$  — расстояние от дна зоны проводимости или валентной зоны до уровня Ферми в объеме, указывает на параболический характер закона дисперсии зоны проводимости.

Для исследованных образцов положения уровня Ферми относительно края зоны проводимости  $E_f - E_c$  определялись (см. рис. 3) из соотношения

$$\varphi|_{C=0} - \varphi_{fb} = -V_s|_{C=0} = \frac{E_f - E_{c,v}}{q}, \quad (7)$$

которое непосредственно следует из (3), (4), (6) при подстановке  $C = 0$ , и эти данные приведены в таблице.

Эффективная масса электронов зоны проводимости  $m_e^*/m_0$  определялась из зависимостей  $C^4(\varphi)$  в обла-

сти сильного вырождения электронов на поверхности (см. рис. 2) по формуле

$$\frac{m_e^*}{m_0} = \frac{G^{-4/3}}{\varepsilon_{sc}^{2/3}} \left( \frac{dC_{sc}^4}{dV_s} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

которая получается при дифференцировании (6) с учетом (3) и (4).

Соответствующие значения  $m_e^*/m_0$  приведены в таблице. Видно, что для  $x = 0$  они близки к известным из литературы [3,5], а для  $x = 1$  найденная величина  $m_e^*/m_0$  значительно меньше приведенной в литературе [1]. Следует отметить, что данных о величинах  $m_e^*/m_0$  для  $0 < x < 1$  в литературе нет.

На рис. 4 и 5 проводится сопоставление экспериментальных зависимостей  $C(\varphi)$  с теоретически рассчитанными зависимостями  $C_{sc}(V_s)$ . Теоретический расчет зависимостей  $C_{sc}(V_s)$  проводился путем самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона по методике, описанной в работе [15]. В качестве параметров расчета были взяты значения  $m_e^*$  и  $N_d$ , полученные из эксперимента (приведены в подписях к рис. 4 и 5),  $E_g$  и  $\varepsilon_{sc}$  из литературы (см. таблицу), и предполагалось, что эффективная масса дырки  $m_h^* = 0.40m_0$ , энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны  $\Delta = 1.0$  эВ.

Из сравнения экспериментальных зависимостей  $C(\varphi)$  и теоретически рассчитанных зависимостей  $C_{sc}(V_s)$  видно, что в области аккумуляции электронов на поверхности теория и эксперимент хорошо согласуются для составов с  $x = 0$  и  $x = 0.25$  (рис. 4) и не согласуются для  $x = 0.50, 0.75, 1$ .

## Список литературы

- [1] M. Ozer, K.M. Paraskevopoulos, A.N. Anagnostopoulos, S. Kokkou, E.K. Polychroniadis. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 86 (1998).
- [2] M. Ozer, K.M. Paraskevopoulos, A.N. Anagnostopoulos, S. Kokkou, E.K. Polychroniadis. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1405 (1996).
- [3] C.L. Mitsas, D.I. Siapkis. *Sol. St. Commun.*, **83**, 857 (1992).
- [4] S.A. Dembrovskii, L.G. Lisovskii, V.M. Bunin, A.S. Kanischecheva. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **5**, 2023 (1969).
- [5] C.L. Mitsas, E.K. Polychroniadis, D.I. Siapkis. *Thin Sol. Films*, **353**, 85 (1999).
- [6] A.N. Veis, D.D. Koditsa, N.S. Popovich. *Phys. St. Sol. (a)*, **107**, K169 (1988).
- [7] L.I. Vinokurova, Y.Yu. Ivanov, L.S. Klimova, D.D. Koditsa, N.S. Popovich. *Sov. Phys. — Lebedev Inst. Rep.*, N **7**, 49 (1988).
- [8] А.М. Яфясов, В.Б. Божевольнов, А.Д. Перепелкин. *ФТП*, **21**, 1144 (1987).
- [9] А.М. Яфясов, А.Д. Перепелкин, Ю.Н. Мясоедов, М.В. Матвиив. *ФТП*, **24**, 875 (1990).
- [10] А.Д. Перепелкин, А.М. Яфясов, В.Б. Божевольнов. *ФТП*, **25**, 156 (1991).
- [11] А.М. Яфясов, В.Г. Савицкий, Р.Н. Ковтун, А.Д. Перепелкин, В.Б. Божевольнов. *ФТП*, **24**, 875 (1990).

- [12] A. Yafyasov, V. Bogevolnov, A. Perepelkin. *Phys. St. Sol. (b)*, **183**, 419 (1994).
- [13] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (1981).
- [14] А.М. Яфясов, В.Б. Моныхов, О.В. Романов. *Вестн. ЛГУ*, N **4**, 103 (1986).
- [15] A. Yafyasov, I.M. Ivankiv. *Phys. St. Sol. (b)*, **208**, 41 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Field effect in the system electrolyte–solid solution (TlBiSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>–(TlBiS<sub>2</sub>)<sub>x</sub>

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

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

**Abstract** The method of field effect in electrolytes is used for finding electrophysical characteristics of surface and band parameters in surface layers of the (TlBiSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>–(TlBiS<sub>2</sub>)<sub>x</sub> semiconductor solid solutions at the room temperature. The dispersion law has been formulated; the electron effective mass in the conduction band, the ionized donor impurity density and the Fermi level location have been found. A comparison is made between experimental and theoretically calculated capacitance–voltage characteristics.