

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МОНО- И СУБСЕЛЕНИДОВ ИНДИЯ

Оныськин А. Б., Орищин Ю. М., Савчин В. П., Стахира И. М., Фецюх И. М.

Исследованы электрические, оптические и фотоэлектрические свойства пленок составов InSe , In_4Se_3 и In_2Se . Электропроводность аморфных пленок при комнатной температуре изменяется в пределах от 10^{-4} до $1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при изменении состава от InSe до In_2Se . Из сопоставления температурных зависимостей электропроводности и фотопроводности аморфных пленок InSe и In_4Se_3 определены энергия активации прыжков по локализованным состояниям у края зоны (соответственно 0.09 и 0.05 эВ) и протяженность локализованных состояний (0.18—0.2 эВ). Кристаллизация пленок InSe и In_4Se_3 сопровождается значительным увеличением электропроводности при сохранении ее активационного характера. Для пленок состава In_2Se характерен переход Андерсона.

Электронные свойства пленок системы In—Se в значительной мере зависят от характера и условий приготовления [1-9]. Наиболее изученными к настоящему времени являются пленки состава InSe [2, 6-9], для которых в зависимости от их толщины обнаружена неоднородная кристаллизация [2, 8]. Однако невыясненными остаются вопросы зависимости электронных свойств от состава аморфных пленок моно- и субселенидов индия и характера фазовых преобразований.

В настоящей работе исследованы электрические, оптические и фотоэлектрические свойства пленок составов InSe , In_4Se_3 и In_2Se толщиной порядка 1 мкм и проведено сопоставление ряда их электрофизических параметров.

Аморфные пленки осаждались дискретным испарением соответствующих порошков на стеклянные подложки, температура которых поддерживалась не выше 300 К. Исходным сырьем для нанесения пленок служили монокристаллы InSe , выращенные по методу Бриджмена—Стокбаргера, и In_4Se_3 , выращенные по методу Чохральского [10], а также сплав состава In_2Se . Состав пленок, контролируемый методом микрорентгеноспектрального анализа с точностью 1 мас.%, соответствовал исходному сырью. Проведен комплекс измерений электрических, оптических и фотоэлектрических свойств исследуемых пленок. Для измерений электро- и фотопроводности использовались образцы в планарном исполнении с никелевыми контактами. Анализ экспериментальных результатов проводился в рамках модели Мотта—Девиса [11].

Аморфные пленки селенидов индия обладали электронным типом проводимости, определенным по знаку термоэдс, величина электропроводности при комнатной температуре изменялась в пределах от 10^{-4} до $1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при изменении состава от InSe до In_2Se . На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности σ свежеприготовленных (кривые 1—3) пленок. $\sigma(T)$ пленок InSe и In_4Se_3 имеет активационный характер с энергиями активации E_1 и E_2 соответственно выше и ниже некоторой температуры T_c (значения E_1 , E_2 и T_c приведены в таблице).

При температурах $T > T_c$ проводимость пленок InSe и In_4Se_3 обусловлена переносом носителей заряда, возбужденных за край подвижности E_c в нелокализованные состояния [11]. Значения энергии активации проводимости $E_c - E_F$ при комнатной температуре (E_F — энергия уровня Ферми) и минимальной

металлической проводимости σ_{\min} , определенные по зависимостям $\ln \sigma(1/T)$ с учетом температурного коэффициента сдвига зон, приведены в таблице. Значения $E_c - E_F$ хорошо коррелируют с оптической шириной запрещенной зоны E_0 исследуемых пленок (см. таблицу), определяемой по интерференцион-

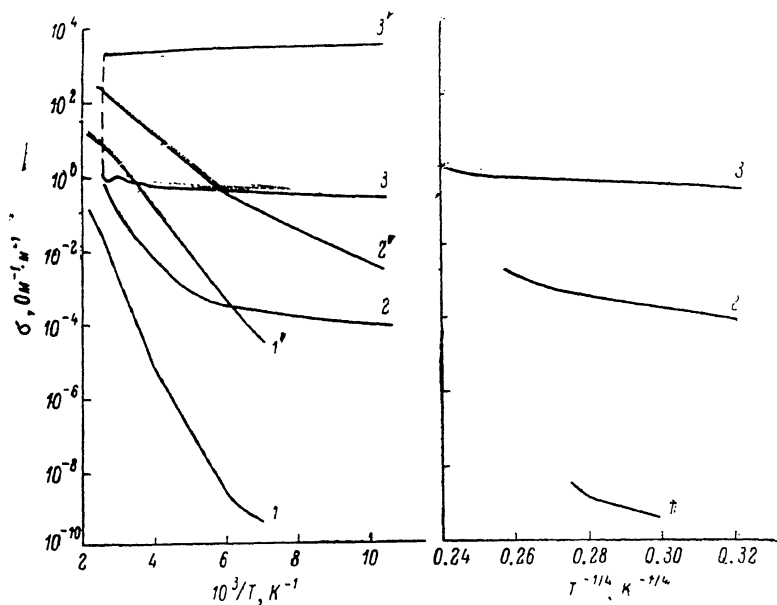


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности пленок составов InSe ($1, 1'$), In_4Se_3 ($2, 2'$) и In_2Se_3 ($3, 3'$) до ($1-3$) и после ($1'-3'$) термической кристаллизации.

ным спектрам оптического пропускания пленок по методике [12]. Сопоставление величин $E_c - E_F$ и E_0 свидетельствует о том, что уровень Ферми сдвинут от середины запрещенной зоны к E_c больше для пленок InSe , чем для In_4Se_3 . Ниже T_c проводимость обусловлена прыжковым переносом носителей, воз-

Параметр	Состав пленки		
	InSe	In_4Se_3	In_2Se_3
$\sigma_{300}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	0.73
$E_1, \text{эВ}$	0.48	0.36	
$E_2, \text{эВ}$	0.39	0.21	
$E_0, \text{эВ}$	0.98	0.68	
$\sigma_0, 10^4 \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	3.5	3.2—3.7	
$\sigma_{\min}, 10^3 \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	3.0	2.8—3.2	2.0—3.3
$E_c - E_F, \text{эВ}$	0.41	0.3	
$\omega, \text{эВ}$	0.09	0.05	
$\Delta E, \text{эВ}$	0.18—0.2	0.19—0.20	
$\Delta E_f, \text{эВ}$	0.21	0.20	
T_c, K	260	290	
$\sigma_{300}^{\text{кр}}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	1.2	4.5	$3.3 \cdot 10^2$
$T_{\text{кр}}, \text{K}$	535—540	403—410	360—385

бужденных в локализованные состояния вблизи края зоны проводимости E_d . Энергия активации E_2 на этом участке с учетом температурного сдвига зон определяется соотношением $E_d - E_F - \omega$, где ω — энергия активации прыжка [11].

Все исследованные пленки фоточувствительны; область фоточувствительности соответствует области собственного поглощения (рис. 2). На спектральных зависимостях фототока аморфных пленок InSe наблюдается два максимума, один из которых лежит в области края поглощения и обусловлен межзонными переходами, а второй при энергии 1.6 эВ может быть связан с вклю-

чениями областей селена вследствие пространственного разупорядочения гомо- и гетерополярных связей в аморфных пленках.

Для спектрального распределения фототока аморфных пленок составов In_4Se_3 и In_2Se характерно наличие низкоэнергетического максимума в области 0.72—0.8 эВ, который, видимо, обусловлен межзонными переходами в In_4Se_3 . Однако фоточувствительность пленок In_4Se_3 в области низкоэнергетического механизма не превышает половины максимальной чувствительности в области 2.0—2.2 эВ, в то время как для пленок состава In_2Se чувствительность (начиная с низкоэнергетического максимума) практически слабо меняется вплоть до 2.4 эВ.

Для кинетики фотопроводимости исследованных пленок характерно наличие медленной компоненты релаксации фототока, составляющей несколько десятков секунд [8]. В связи с этим исследования температурных зависимостей фотопроводимости $\Delta\sigma$ нами проведены как для стационарного режима фото-

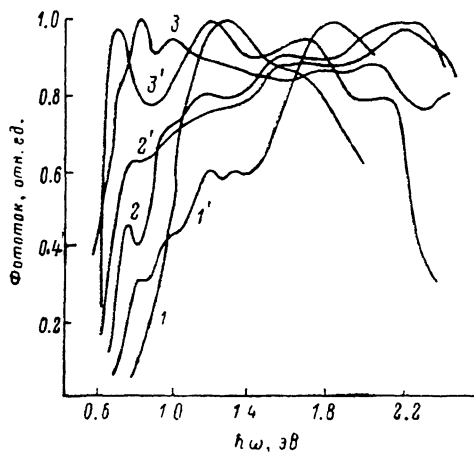


Рис. 2. Спектры фотопроводимости пленок составов InSe (1, 1'), In_4Se_3 (2, 2') и In_2Se (3, 3') до (1—3) и после (1'—3') термической кристаллизации.

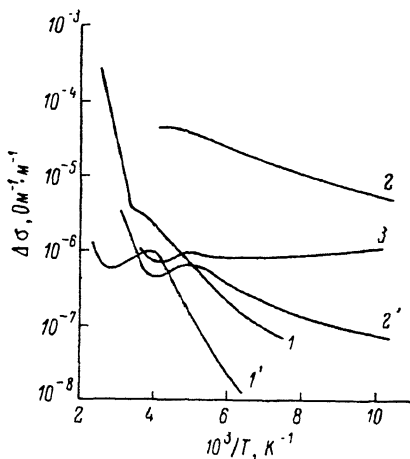


Рис. 3. Температурная зависимость стационарной (1, 2) и динамической (1'—3) фотопроводимости пленок составов InSe (1, 1'), In_4Se_3 (2, 2') и In_2Se (3).

проводимости, так и для динамического при частоте модуляции светового потока 300 Гц (рис. 3). Зависимость $\Delta\sigma(T)$ пленок InSe и In_4Se_3 носит активационный характер в области температур 175—230 и 145—190 К соответственно. Энергия активации стационарной фотопроводимости пленок InSe составляет примерно 0.09 эВ, а для динамической фотопроводимости — 0.17 эВ. Для пленок In_4Se_3 энергия активации в этой температурной области примерно 0.05 эВ. При более низких температурах $\Delta\sigma$ спадает медленнее с понижением температуры, приближаясь к некоторому значению, не зависящему от температуры. В случае пленок состава In_2Se $\Delta\sigma$ с понижением температуры (начиная примерно со 140 К) незначительно увеличивается.

Учитывая, что фототок в определенных случаях пропорционален дрейфовой подвижности [11], энергию активации стационарной фотопроводимости можно интерпретировать как энергию активации прыжка ω по локализованным состояниям у края зоны. Увеличение энергии активации динамической фотопроводимости для пленок InSe может быть связано с тем, что в этом температурном интервале $\Delta\sigma \geq \sigma$, а вклад в динамическую фотопроводимость вносят только часть фотогенерированных носителей, что в свою очередь приводит к увеличению ω для них.

Из сопоставления значений энергий активации электропроводности пленок InSe и In_4Se_3 ниже и выше T_c и энергии активации прыжков ω следует, что значения интервала ΔE локализованных состояний у края зоны проводимости практически совпадают (см. таблицу). Различия в энергии активации прыжков ω свидетельствуют о том, что плотность состояний у края зоны проводимости выше для пленок In_4Se_3 , чем для InSe . Следует отметить хорошее совпадение

значений ΔE с энергией активации динамической фотопроводимости ΔE_i пленок InSe и In_4Se_3 в области высоких температур (рис. 3). Энергия активации стационарной фотопроводимости пленок InSe при $T > T_c$, равная 0.41 эВ, определяет, по-видимому, энергию залегающих глубоких ловушек, находящихся вблизи уровня Ферми и ответственных за медленную релаксацию фототока.

Кристаллизация пленок, начинающаяся при температурах T_{cr} (см. таблицу), сопровождается значительными изменениями как оптических, так и электрических свойств. Для пленок InSe и In_4Se_3 активационный характер $\sigma(T)$ сохраняется в широком температурном интервале (рис. 1), однако значения энергии активации существенно меньше, чем для этих пленок в аморфном состоянии. Так, при температурах выше 150 К они составляют примерно 0.24 и 0.1 эВ соответственно для InSe и In_4Se_3 , а следовательно, собственная проводимость в исследуемом температурном диапазоне не достигается. Проводимость пленок состава In_2Se после кристаллизации носит металлический характер, а величина ее достигает значений, практически соответствующих σ_{min} аморфных пленок (см. таблицу).

Кристаллизация пленок состава InSe толщиной порядка 1 мкм происходит не однофазно [*]: наряду с кристаллической фазой InSe образуется In_4Se_3 , что проявляется в длинноволновом сдвиге края поглощения и появлении низкоэнергетического крыла в спектре фотопроводимости (рис. 2). Пленки состава In_4Se_3 толщиной порядка 1 мкм, как показали результаты рентгеноструктурного анализа, кристаллизуются преимущественно в фазе In_4Se_3 . При изменении состава пленок от In_4Se_3 до In_2Se уровень Ферми в них сдвигается к порогу подвижности зоны проводимости. Это, по-видимому, обусловлено тем, что с увеличением концентрации индия в пленках могут образовываться области металлического типа, приводящие к возрастанию плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. Кристаллизация пленок состава In_2Se сопровождается переходом Андерсона, что обусловлено слиянием примесной зоны с зоной проводимости. На рентгенограммах таких пленок наблюдаются отражения металлического индия наряду с присутствием кристаллической фазы In_4Se_3 . Эти результаты вполне согласуются с работой [13], в которой ромбическая фаза в системе $\text{In}-\text{Se}$ расшифрована как In_4Se_3 , и ставят под сомнение выводы работы [14] о кристаллизации пленок в фазе In_2Se .

Список литературы

- [1] Naito H., Okuda M., Matsusita T., Nakau T. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 9. P. 1513—1516.
- [2] Ando K., Katsui A. // Thin Sol. Films. 1981. V. 76. N 2. P. 141—147.
- [3] Захаров В. П., Полтавцев Ю. Г., Шеремет Г. П. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18. В. 7. С. 1100—1103.
- [4] Watanabe I., Yamamoto T. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 10. P. 1282—1287.
- [5] Krishna Sastry D. V., Jayarama Reddy P. J. // Thin Sol. Films. 1985. V. 105. N 2. P. 139—147.
- [6] Yudasaka M., Nakanishi K. // Thin Sol. Films. 1988. V. 156. N 2. P. 145—152.
- [7] Biswas S. R., Chaudhuri S., Choudhury A. // Phys. St. Sol. A. 1988. V. 105. N 2. P. 467—475.
- [8] Стахира И. М., Савчин В. П., Балицкий А. И., Фецюх И. М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. В. 1. С. 28—32.
- [9] Стахира И. М., Савчин В. П., Фецюх И. М., Кемпник В. И. // УФЖ. 1988. Т. 36. В. 7. С. 1050—1055.
- [10] Стахира И. М. // Рост кристаллов. Т. 6. М., 1965. С. 284—287.
- [11] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М., 1982. 368 с.
- [12] Swanepoel R. // J. Phys. E. 1983. V. 16. N 12. P. 1214—1222.
- [13] Hodg J. H. C., Sutherland H. H., Williams D. J. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. N 8. P. 1590—1593.
- [14] Шеремет Г. П. // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы. 1980. Т. 139. В. 2. С. 89—98.