

Уровень зарядовой нейтральности и электронные свойства межфазных границ в слоистом полупроводнике ε -GaSe

© В.Н. Брудный^{*†}, С.Ю. Саркисов^{*}, А.В. Кособуцкий^{*+}

^{*} Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

⁺ Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, Россия

(Получена 3 марта 2015 г. Принята к печати 9 марта 2015 г.)

Высота барьера Шоттки (Au, Pd, Pt, Cu, Ag, Sn, In, Al, Mg, Ca, Li, Cs)/GaSe(0001) как функция работы выхода металла, а также разрывы энергетических зон гетеропар InSe(0001)/GaSe(0001) и GaSe(0001)/Si(111) проанализированы в рамках концепции уровня зарядовой нейтральности, $CNL(\text{GaSe}) = E_{vb} + 0.83 \text{ эВ}$, с учетом частичного экранирования интерфейсного электростатического диполя индуцированными металлом (полупроводником) состояниями туннельного типа на поверхности GaSe(0001).

1. Введение

Соединение ε -GaSe (далее GaSe) относится к группе слоистых халькогенидных полупроводников III–VI с ионно-ковалентной связью в слоях атомов групп VI–III–III–VI и слабой ван-дер-ваальсовой межслоевой связью. Такие материалы обладают сильной анизотропией свойств — оптических, механических, электронных и т.п., что находит практическое применение прежде всего в нелинейной оптике и фотовольтаике. Кроме того, полупроводники группы III–VI привлекают внимание как материалы для проверки модели Шоттки („модели плоских зон“), поскольку для квазидвумерной структуры III–VI на свободной ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) предполагается отсутствие оборванных химических связей. С этим связывают отсутствие поверхностного заряда и соответственно эффекта закрепления уровня Ферми на внешней поверхности (0001) слоистого полупроводника.

В данной работе проведен анализ энергетических диаграмм барьеров металл/GaSe(0001) и полупроводниковых гетеропар с участием GaSe на основе концепции уровня зарядовой нейтральности (CNL) селенида галлия.

2. Интерфейс металл/GaSe

Барьеры металл/полупроводник (барьеры Шоттки) исследуются в течение нескольких десятилетий. При описании таких барьеров используются модель Шоттки ($S = 1$) [1], известная как „правило работы выхода металла“, а также модель Бардина ($S = 0$) [2] — модель закрепления (пиннинга) уровня Ферми на поверхности полупроводника дефектными состояниями. Развитием модели Бардина является модель Терзоффа [3], в которой уровень Ферми на интерфейсе металл/полупроводник закрепляется вблизи уровня CNL полупроводника металлизированными состояниями туннельного типа. Здесь

параметр $S = \partial\Phi_{bs}/\partial\Phi_m$, Φ_{bs} — высота барьера Шоттки, Φ_m — работа выхода металла. Однако эти модели в большинстве случаев не позволяют получить расчетные данные по высоте энергетических барьеров металл/полупроводник, соответствующие эксперименту. В настоящее время наилучшие численные результаты по оценке высоты барьера металл/полупроводник получены в предположении $0 < S < 1$, т.е. при учете как эффекта закрепления уровня Ферми вблизи уровня CNL полупроводника, так и создаваемого свободными носителями заряда интерфейсного электростатического диполя.

В случае $0 < S < 1$ соответствующие энергетические барьеры для электронов Φ_{bs}^n и дырок Φ_{bs}^p на интерфейсе металл/полупроводник оцениваются из выражений [4]

$$\Phi_{bs}^n = (CNL - EA) + S(\Phi_m - CNL),$$

$$\Phi_{bs}^p = (E_g - \Phi_{bs}^n) = (E_g + EA - CNL) - S(\Phi_m - CNL). \quad (1)$$

Здесь CNL — уровень зарядовой нейтральности полупроводника, рассчитанный относительно уровня вакуума; EA — электронное сродство и E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника. Параметр закрепления S может быть оценен из эмпирического соотношения $S = 1/[1 + 0.1(\epsilon_{\infty}^{\text{eff}} - 1)^2]$ [5] либо получен непосредственно из экспериментальных измерений. Выражение (1) при $S = 1$ переходит в „правило работы выхода металла“:

$$\Phi_{bs}^n = (\Phi_m - EA),$$

$$\Phi_{bs}^p = (E_g - \Phi_{bs}^n) = (E_g + EA - \Phi_m), \quad (2)$$

а при $S = 0$ — в модель жесткого закрепления уровня Ферми вблизи уровня зарядовой нейтральности:

$$\Phi_{bs}^n = (CNL - EA),$$

$$\Phi_{bs}^p = (E_g - \Phi_{bs}^n) = E_g + EA - CNL. \quad (3)$$

Использованные при оценке высоты барьера металл/GaSe(0001) параметры для селенида галлия составляют

[†] E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

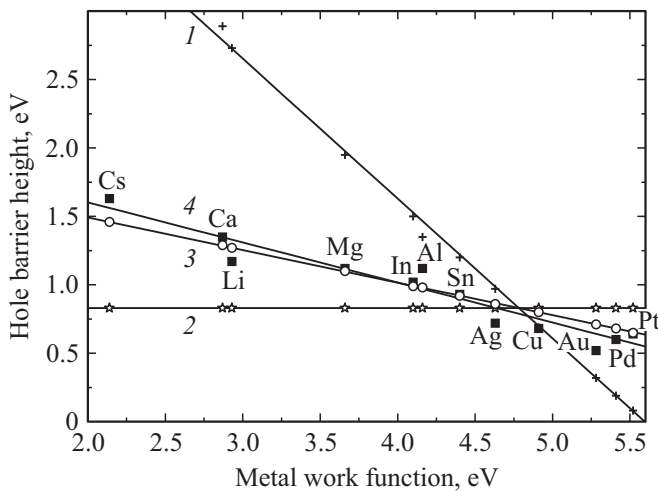


Рис. 1. Зависимости высоты барьера для дырок Φ_{bs}^p от работы выхода металлов Φ_m для ϵ -GaSe(0001). Прямая 1 соответствует условию $S = 1$ (модель Шоттки [1]), 2 — условию $S = 0$ (модель Терзоффа [3]), 3 — условию $S = 0.25$ (комбинированная модель [4]), 4 — условию $S^* = 0.30$. Экспериментальные значения Φ_{bs}^p взяты из [7–13], значения работ выхода металлов из [14], при этом для Ag, Cu, Al, Pd, Au и Pt использованы средние значения Φ_m из приведенных в [14].

$\epsilon_{\infty}^{\text{eff}} = (\epsilon_{\infty \perp} \epsilon_{\infty \parallel})^{1/2} = 6.55$, что дает $S = 0.25$, $E_g = 2.0$ эВ для 300 К, $EA = 3.6$ эВ, и $CNL = (E_g + EA - CNL_{vb}) = 4.77$ эВ. Здесь $CNL_{vb} = E_v + 0.83$ эВ — уровень зарядовой нейтральности, отсчитанный относительно потолка валентной зоны GaSe [6].

На рис. 1 представлены экспериментальные значения высот энергетических барьеров для дырок Φ_{bs}^p в структурах (Au, Pd, Pt, Cu, Ag, Sn, In, Al, Mg, Ca, Li, Cs)/p-GaSe [7–13] и их оценочные значения, полученные в соответствии с выражениями (1)–(3). Как следует из представленных данных, хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями высот барьеров для дырок в исследованных структурах имеет место при использовании соотношения (1) и расчетной величины $S = 0.25$. При этом экспериментальная зависимость высоты барьера Шоттки для дырок в GaSe от работы выхода металлов наилучшим образом описывается соотношением (1) при эмпирической величине $S^* \approx 0.30$ (прямая 4).

Как следует из рис. 1, все выражения (1)–(3) дают одинаковые расчетные значения $\Phi_{bs}^p \approx CNL_{vb}(\text{GaSe}) = 0.83$ эВ только для случая, когда $\Phi_m \approx CNL(\text{GaSe}) = 4.77$ эВ, т.е. когда интерфейсный электростатический диполь, создаваемый свободными носителями заряда, равен нулю, что соответствует одинаковой работе выхода металла и полупроводника. Следует отметить, что расчетная величина $CNL(\text{GaSe}) = 4.77$ эВ близка значению фотоэлектронной работы выхода GaSe около 4.6 ± 0.2 эВ из измерений внешнего фотоэффекта [15]. При этом для значений $\Phi_m > CNL(\text{GaSe})$ экспериментальная высота барьера для дырок Φ_{bs}^p становится

меньше величины CNL_{vb} , а при значениях $\Phi_m < CNL$ величина Φ_{bs}^p растет и становится больше CNL_{vb} .

На рис. 2, а–с изображены равновесные энергетические диаграммы барьеров металл/p-GaSe(0001), рассчитанные в соответствии с выражением (1) для случаев, когда работа выхода металла меньше (барьер Mg/p-GaSe), равна (металл удовлетворяет условию $\Phi_m = CNL(\text{GaSe}) \approx 4.77$ эВ) или больше (барьер Pt/p-GaSe) величины $CNL(\text{GaSe}) \approx 4.77$ эВ. Поскольку в настоящее время кристаллы GaSe получены в виде материала p-типа проводимости с удельным сопротивлением около $(10^2 - 10^9)$ Ом·см при 300 К, что соответствует концентрации свободных дырок $(3 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^8)$ см $^{-3}$, также показано возможное энергетическое положение уровня Ферми в объеме ростового селенида галлия для данного интервала концентраций свободных дырок. На рис. 2, а–с представлен случай, когда ростовой p-GaSe имеет концентрацию свободных дырок около $3 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, что соответствует положению уровня Ферми около $E_v + 0.32$ эВ. Как следует из представленных данных, для $\Phi_m \approx CNL(\text{GaSe}) \approx 4.77$ эВ уровень Ферми полупроводника F_s совпадает с уровнем CNL и энергией Ферми металла. Наиболее близко этому случаю соответствуют барьеры на основе Ag и Cu. В случае $\Phi_m(\text{Mg}) < CNL$ уровень Ферми в приповерхностной области GaSe расположен выше уровня CNL , а при $\Phi_m(\text{Pt}) > CNL$ уровень Ферми полупроводника оказывается ниже уровня CNL .

На рис. 2, а–с также схематически показан заряд туннельных состояний, наведенных металлом в GaSe, в зависимости от соотношения между Φ_m и величиной $CNL(\text{GaSe}) \approx 4.77$ эВ. Видно, что для барьера Mg/p-GaSe туннельные состояния акцепторного типа зоны проводимости, расположенные ниже уровня Ферми полупроводника F_s и выше уровня CNL , заполняются электронами, что определяет отрицательный заряд приповерхностной области полупроводника. Для случая $\Phi_m = CNL(\text{GaSe})$ поверхность полупроводника нейтральна. В случае барьера Pt/p-GaSe хвосты плотности состояний донорного типа валентной зоны, расположенные между CNL и F_s , заполняются дырками, что определяет положительный заряд приповерхностной области GaSe. Здесь вклад ростовых акцепторов полупроводника не учитывался вследствие низкой концентрации дырок в представленном материале.

Таким образом, металлы с малым значением Φ_m дают малые величины Φ_{bs}^p и большие значения Φ_{bs}^n , и наоборот, с ростом Φ_m уменьшается барьер для дырок Φ_{bs}^p и растет барьер для электронов Φ_{bs}^n для интерфейса металл/GaSe(0001). Поэтому для снижения высоты энергетического барьера для дырок необходимо использовать металлы с большим значением Φ_m . Например, для осмия ($\Phi_m = 5.93$ эВ) высота энергетического барьера Os/GaSe для дырок оценивается на уровне около 0.55 эВ в соответствии с выражением (1).

Можно также отметить, что из представленных оценок следует, что вследствие значительной ширины запре-

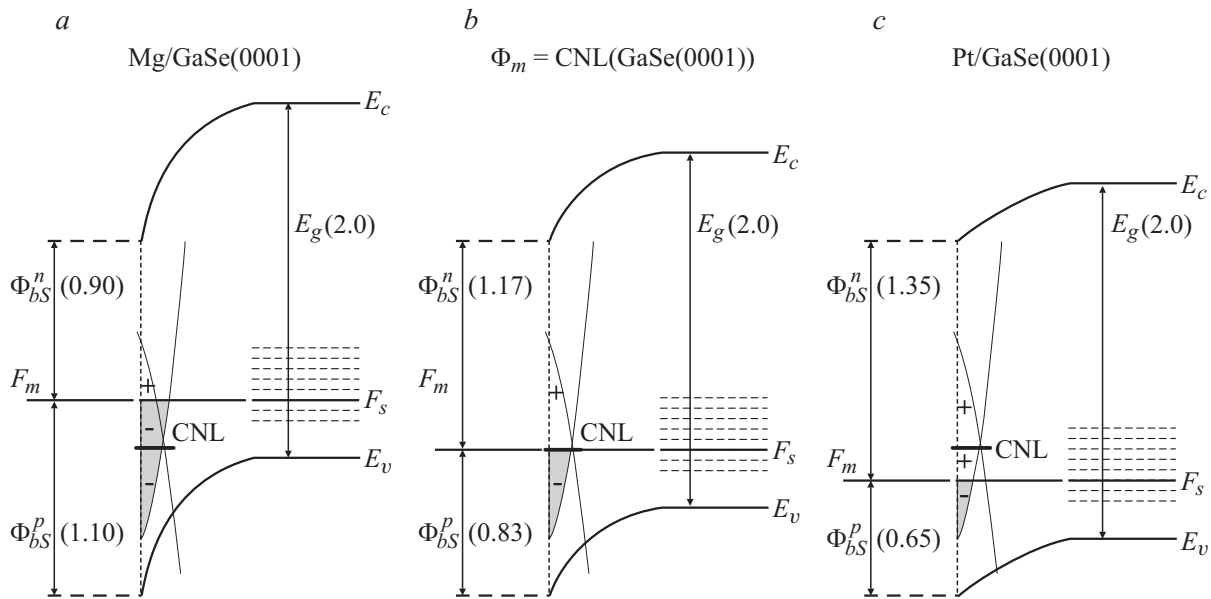


Рис. 2. Энергетические диаграммы границ раздела: *a* — Mg/*p*-GaSe(0001), *b* — $\Phi_m = \text{CNL}(\text{GaSe}) = 4.77$ эВ и *c* — Pt/*p*-GaSe при равновесных условиях. Горизонтальные линии показывают положение уровня Ферми в объеме ростового *p*-GaSe с плотностью свободных дырок в интервале (10^8 до 10^{15}) см^{-3} . Уровень Ферми F_s в объеме *p*-GaSe соответствует положению около $E_v + 0.32$ эВ ($p = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) при 300 К. Схематически показаны хвосты плотности туннельных состояний, индуцированных металлом в GaSe, и их зарядовое состояние в зависимости от соотношения между Φ_m и $\text{CNL}(\text{GaSe})$.

щенной зоны GaSe, около 2.0 эВ, и глубокого положения уровня $\text{CNL}_{vb} = E_v + 0.83$ эВ, энергетические барьеры для электронов Φ_{bs}^n и дырок Φ_{bs}^p для исследованных металлов достаточно высоки, что затрудняет получение омических контактов в селениде галлия.

3. Полупроводниковые гетеропары на основе GaSe(0001)

Гетеропары на основе GaSe(0001) вызывают интерес тем, что упругие напряжения в селениде галлия присутствуют только в первых атомных слоях, лежащих на поверхности другого полупроводника, а в последующих слоях напряжения релаксированы за счет слабого межслоевого взаимодействия. Поэтому такие поверхности обеспечивают эпитаксиальный рост слоев высокого кристаллического совершенства, так называемая ван-дер-ваальсовая эпитаксия, даже в случае значительной разницы постоянной решеток соответствующих компонент, например при $\Delta a \approx 6.5\%$ для гетеропары GaSe(0001)/InSe(0001) [16].

Известно, что при анализе энергетических диаграмм полупроводниковых гетеропар используется модель Андерсона („правило электронного сродства“ [17]) либо модель закрепления уровня Ферми вблизи CNL , что в большинстве случаев не позволяет получить расчетные данные, соответствующие эксперименту. Поэтому, как и при исследовании барьеров Шоттки, для полупроводниковых гетеропар учитывается частичное закрепление уровня Ферми на межфазной границе вблизи уровня

CNL , что позволяет оценить разрывы зон проводимости $\Phi_{h/p}^n$ и валентных $\Phi_{h/p}^p$ из выражений [4]

$$\Phi_{h/p}^n = (EA^a - EA^b) - (\text{CNL}^a - \text{CNL}^b) + S(\text{CNL}^a - \text{CNL}^b),$$

$$\Phi_{h/p}^p = (E_g^a - E_g^b) - \Phi_{h/p}^n. \quad (4)$$

Здесь a и b обозначают соответствующие полупроводники, при этом параметр S в выражении (4) рассчитывается для более широкозонного полупроводника a .

Выражение (4) при $S = 1$ переходит в известное „правило электронного сродства“ [17]:

$$\Phi_{h/p}^n = (EA^a - EA^b),$$

$$\Phi_{h/p}^p = (E_g^a - E_g^b) - (EA^a - EA^b), \quad (5)$$

а при $S = 0$ (модель жесткого закрепления уровня Ферми на интерфейсе вблизи уровня CNL) разрывы энергетических зон полупроводниковой гетеропары оцениваются из выражений

$$\Phi_{h/p}^n = (EA^a - EA^b) - (\text{CNL}^a - \text{CNL}^b),$$

$$\Phi_{h/p}^p = (E_g^a - E_g^b) - \Phi_{h/p}^n. \quad (6)$$

Так, экспериментальный анализ энергетической диаграммы гетеропары InSe(0001)/GaSe(0001) дает величины $\Phi_{h/p}^p \approx 0.1$ эВ и около 1.0 эВ для $\Phi_{h/p}^n$ [16]. Для этой же гетеропары, согласно модели жесткого закрепления уровня Ферми на интерфейсе вблизи CNL , оценено значение $\Phi_{h/p}^p \approx 0.1$ эВ в предположении, что величины CNL_{vb} в InSe и GaSe тождественны высоте барьера

Au/InSe и Au/GaSe, около 0.5 эВ, вследствие близости значений электроотрицательностей Au и исследуемых полупроводников [18]. Соответствующие оценки разрывов зон для этой же гетеропары из выражения (4) с параметрами $EA(\text{InSe}) = 4.55$ эВ, $E_g(\text{InSe}) = 1.25$ эВ, $EA(\text{GaSe}) = 3.6$ эВ и $E_g(\text{GaSe}) \approx 2.0$ эВ, $CNL_{vb}(\text{InSe}) = E_v + 0.95$ эВ и $CNL_{vb}(\text{GaSe}) = E_v + 0.83$ эВ также дают близкие величины $\Phi_{h/p}^n = 0.92$ эВ и $\Phi_{h/p}^p = 0.12$ эВ. Такое совпадение оценочных данных по разрывам энергетических зон на интерфейсе InSe/GaSe в различных моделях не случайно, поскольку в данном случае практически выполняется условие $CNL(\text{InSe}) = 4.85$ эВ $\approx CNL(\text{GaSe}) = 4.77$ эВ, т.е. работы выхода для данных полупроводников практически совпадают.

Для гетеропары GaSe(0001)/Si(111), $\Delta a \approx 2.45\%$, с учетом фотоэлектронной работы выхода GaSe около 4.6 эВ, величины первого потенциала ионизации $I_{ph}^{(1)}$ около 5.8 эВ (как у CdSe) и $E_g(\text{Si}) = 1.12$ эВ, авторы [15] оценили разрывы зон проводимости $\Phi_{h/p}^n = 0.2 \pm 0.2$ эВ и валентных зон $\Phi_{h/p}^p = 0.7 \pm 0.2$ эВ. При этом использование выражения (4) при значениях $CNL_{vb}(\text{Si}) = E_v + 0.39$ эВ [19], $EA(\text{Si}) = 4.05$ эВ и $I_{ph}^{(1)}(\text{GaSe}) = 5.6$ эВ (общепринятое значение) дает разрывы зон проводимости и валентных около 0.44 эВ. Близкие значения разрывов энергетических зон получаются и в модели жесткого закрепления уровня Ферми на интерфейсе GaSe(0001)/Si(111). Как и в случае гетеропары InSe(0001)/GaSe(0001), это также обусловлено близостью значений $CNL(\text{GaSe}) \approx CNL(\text{Si}) = (4.7-4.8)$ эВ и соответствующих фотоэлектронных работ выхода данных полупроводников (для Si работа выхода оценивается на уровне 4.85 эВ).

4. Заключение

Выполненные численные оценки показывают, что энергетические диаграммы межфазных границ с участием слоистого полупроводника ϵ -GaSe(0001) могут быть рассчитаны при совместном учете эффекта закрепления уровня Ферми вблизи уровня зарядовой нейтральности $CNL_{vb}(\text{GaSe}) = E_v + 0.83$ эВ туннельными состояниями, наведенными металлом (полупроводником) на интерфейсе металл/GaSe(0001), (полупроводник/GaSe(0001) и наличия интерфейсного электростатического диполя, создаваемого свободными носителями заряда. При этом соответствующие оценки разрывов энергетических зон из выражений (4)–(6) для полупроводниковых гетеропар с участием GaSe дают достаточно близкие значения вследствие близости уровней зарядовой нейтральности исследованных полупроводников.

Работа поддержана научным проектом № 8.2.10.2015 программы „Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета“

Список литературы

- [1] W. Schottky. Phys. Z., **41**, 570 (1940).
- [2] J. Bardin. Phys. Rev., **71**, 717 (1947).
- [3] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett., **53**, 465 (1984).
- [4] J. Robertson, B. Falabretti. J. Appl. Phys., **100**, 014111 (2006).
- [5] W. Monch. Appl. Surf. Sci., **92**, 367 (1996).
- [6] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП, **44**(9), 1194 (2010). (V.N. Brudnyi, A.V. Kosobutsky, S.Yu. Sarkisov. Semiconductors, **44**(9), 1158 (2010)).
- [7] P.C. Leung, G. Andermana, W.G. Spitzer, C.A. Mead. J. Phys. Chem. Sol., **27**, 849 (1966).
- [8] S. Kurtin, T.C. McGill, C.A. Mead. Phys. Rev. B, **3**, 3368 (1971).
- [9] G.J. Hughes, F. MacKinley, R.H. Williams, I.T. Mc Govern. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **15**, L159 (1982).
- [10] А.Г. Кязым-заде, А.О. Губиев, В.И. Тагиров. ФТП, **15**, 173 (1981). (A.G. Kyazym-zade, A.O. Gubiev, V.I. Tagirov. Sov. Phys. Semicond., **15**, 102 (1981)).
- [11] H. Raqqass, J.-P. Lacharme, C.A. Sebenne, M. Eddrief, S. LeThanh. Appl. Surf. Sci., **92**, 357 (1996).
- [12] Wen-Chang Hyang, Chia-Tsung Horng, Tu-Min Chen, Yu-Kuei Hsu, Chen-Shiung Chang. Phys. Status Solidi C, **5**(10), 3405 (2008).
- [13] Wen-Chang Hyang, Shui-Hsiang Su, Yu-Kuei Hsu, Chih-Chia Wang, Chen-Shiung Chang. Superlat. Microstruct., **40**, 644 (2006).
- [14] CRC Handbook of Chemistry and Physics version (2008), p. 12–114.
- [15] H. Reqqass, J.-P. Lachme, C.A. Sebenne, M. Eddrief, V.L. Than. Appl. Phys. Lett., **92**, 357 (1996).
- [16] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. J. Appl. Phys., **80**(7), 3817 (1996).
- [17] R.L. Anderson. Solid State Electron., **5**, 341 (1962).
- [18] W. Monch. Appl. Phys. Lett., **72**(15), 1899 (1998).
- [19] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Charge neutrality level and electron properties of the layered semiconductor ϵ -GaSe interface boundaries

V.N. Brudnyi*, S.Yu. Sarkisov*, A.V. Kosobutsky*+

* National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

+ Kemerovo Stae University, 650043 Kemerovo, Russia

Abstract The energy barrier height at the interfaces (Au, Pd, Pt, Cu, Ag, Sn, In, Al, Mg, Ca, Li, Cs)/GaSe(0001) vs the metals work function, and the band offsets at the heteropairs InSe(0001)/GaSe(0001) and, GaSe(0001)/Si(111) have been analyzed within the framework of the charge neutrality level conception, $CNL_{vb}(\text{GaSe}) = E_v + 0.83$ eV, taking into account the partial screening of the interface electrostatic dipole by the tunnel states are induced by the metal (semiconductor) at the GaSe(0001) surface.