

# Уровень зарядовой нейтральности и электронные свойства межфазных границ в слоистом полупроводнике $\varepsilon$ -GaSe

© В.Н. Брудный\*<sup>¶</sup>, С.Ю. Саркисов\*, А.В. Кособуцкий\*<sup>+</sup>

\* Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>+</sup> 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  $\varepsilon$ -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 металлнаведенными состояниями туннельного типа. Здесь

параметр  $S = \partial\Phi_{bS}/\partial\Phi_m$ ,  $\Phi_{bS}$  — высота барьера Шоттки,  $\Phi_m$  — 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  $\Phi_{bS}^n$  и дырок  $\Phi_{bS}^p$  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  $S = 1/[1 + 0.1(\varepsilon_{\infty}^{\text{eff}} - 1)^2]$  [5] либо получен непосредственно из экспериментальных измерений. Выражение (1) при  $S = 1$  переходит в „правило работы выхода металла“:

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

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

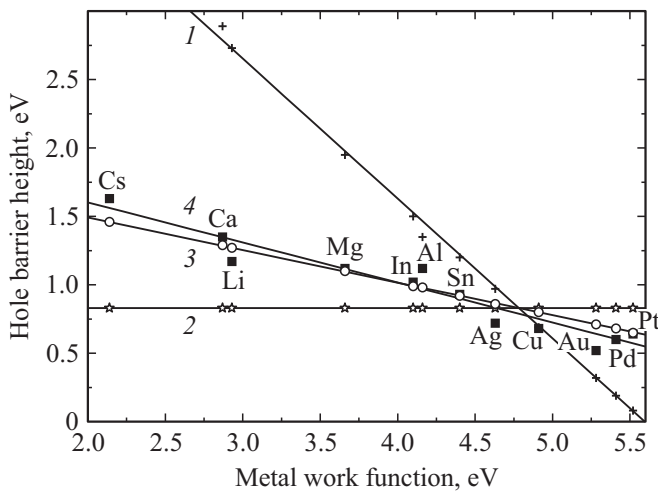
а при  $S = 0$  — в модель жесткого закрепления уровня Ферми вблизи уровня зарядовой нейтральности:

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

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

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

<sup>¶</sup> E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru



**Рис. 1.** Зависимости высоты барьера для дырок  $\Phi_{bs}^p$  от работы выхода металлов  $\Phi_m$  для  $\epsilon$ -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  $\Phi_{bs}^p$  взяты из [7–13], значения работ выхода металлов из [14], при этом для Ag, Cu, Al, Pd, Au и Pt использованы средние значения  $\Phi_m$  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  $\Phi_{bs}^p$  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  $4.6 \pm 0.2$  эВ из измерений внешнего фотоэффекта [15]. При этом для значений  $\Phi_m > CNL(\text{GaSe})$  экспериментальная высота барьера для дырок  $\Phi_{bs}^p$  становится

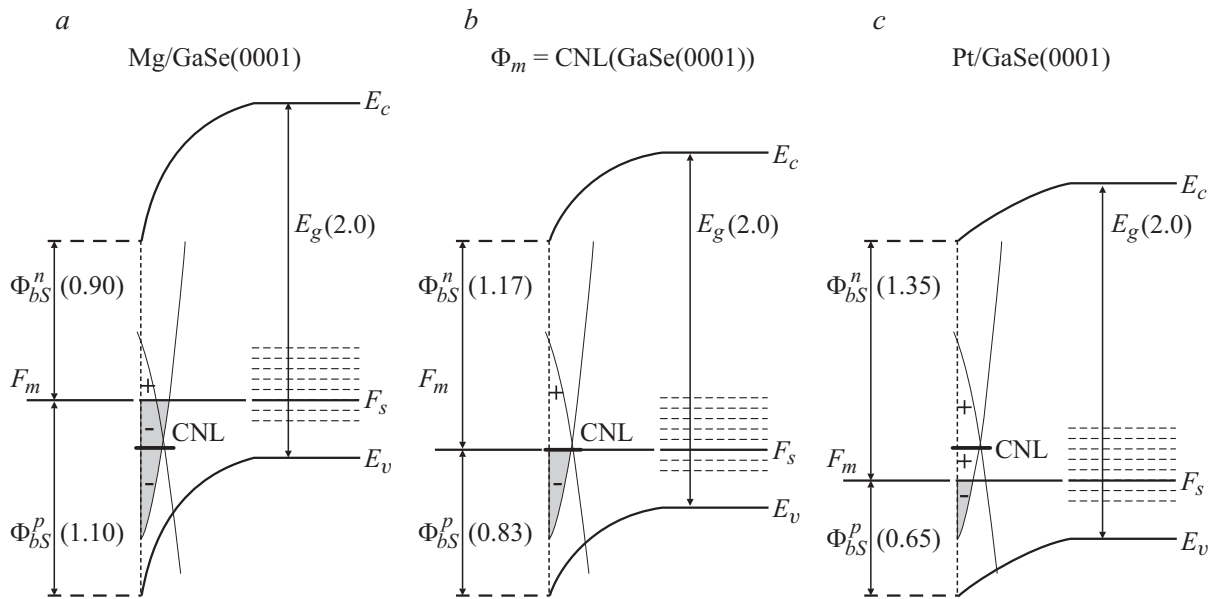
меньше величины  $CNL_{vb}$ , а при значениях  $\Phi_m < CNL$  величина  $\Phi_{bs}^p$  растет и становится больше  $CNL_{vb}$ .

На рис. 2, *a–c* 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, *a–c* 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, *a–c* также схематически показан заряд туннельных состояний, наведенных металлом в GaSe, в зависимости от соотношения между  $\Phi_m$  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  $\Phi_m$  дают малые величины  $\Phi_{bs}^p$  и большие значения  $\Phi_{bs}^n$ , и наоборот, с ростом  $\Phi_m$  уменьшается барьер для дырок  $\Phi_{bs}^p$  и растет барьер для электронов  $\Phi_{bs}^n$  для интерфейса металл/GaSe(0001). Поэтому для снижения высоты энергетического барьера для дырок необходимо использовать металлы с большим значением  $\Phi_m$ . 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  $10^{15}$ )  $\text{см}^{-3}$ . 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 tunnelных состояний, индуцированных металлом в GaSe, и их зарядовое состояние в зависимости от соотношения между  $\Phi_m$  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  $\Phi_{bs}^n$  и дырок  $\Phi_{bs}^p$  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  $\text{CNL}_{vb}$  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  $\varepsilon$ -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**, 014 111 (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 $\varepsilon$ -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.