

Уровень локальной электронейтральности и электронные свойства GaSe под давлением

© В.Н. Брудный[†], А.В. Кособуцкий*, С.Ю. Саркисов

Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

* Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

(Получена 15 февраля 2010 г. Принята к печати 3 марта 2010 г.)

Из первых принципов выполнены расчеты структурных параметров решетки и электронных зонных спектров GaSe. Рассмотрена их зависимость от гидростатического сжатия до 5 ГПа и однородного двухосного напряжения растяжения и сжатия (от -3 до 3 ГПа) в базальной плоскости элементарной ячейки. Расчеты хорошо воспроизводят известные из эксперимента особенности поведения важнейших межзонных переходов в GaSe под гидростатическим давлением и в отсутствие экспериментальных данных дают прогноз зависимости структурных и электронных свойств GaSe при приложении двухосного напряжения. На основе вычисленных зонных спектров определено энергетическое положение уровня локальной зарядовой нейтральности CNL $E_v + 0.8$ эВ, проанализированы электронные свойства ростового материала и энергетические диаграммы межфазных границ в GaSe.

1. Введение

Соединение GaSe с шириной запрещенной зоны около 2 эВ для прямых ($\Gamma-\Gamma$) и непрямых ($\Gamma-M$) переходов привлекает значительное внимание как материал нелинейной оптики, имеющий высокую оптическую прозрачность в области 0.65–18 мкм. Сильная ковалентная связь в слоях Se–Ga–Ga–Se и слабая межслоевая связь Ван-дер-Ваальса с малым ионно-ковалентным вкладом приводит к слоистости GaSe и сильной анизотропии его свойств — оптических характеристик, электропроводности, теплопроводности и т.п. Высокое двулучепреломление делает перспективным использование GaSe в производстве поляризационно-чувствительных фотоприемников и излучателей, а также источников терагерцового лазерного излучения, детекторов ядерного излучения и т.п. С другой стороны, вследствие слоистой структуры GaSe обладает низкой твердостью и склонностью к микрорасслоению, что затрудняет механическую резку и полировку рабочих поверхностей образцов под углами к оптической оси кристалла. Отмечается устойчивый p -тип проводимости объемных нелегированных образцов GaSe, выращенных методом Бриджмена, что предположительно связывается с ростовыми дефектами структуры. При этом имеются только единичные экспериментальные и теоретические работы по исследованию собственных дефектов в GaSe. Ряд работ посвящен исследованию межфазных границ в GaSe, гетеропереходов прежде всего с „родственными“ материалами — GaSe/InSe, GaSe/GaS, а также барьеров GaSe/металл. Однако и здесь имеются противоречивые данные по значениям разрывов зон в гетеропарах и высоте барьеров Шоттки на основе данного соединения.

Между тем ответ на указанные проблемы может быть получен из исследования локальной электронейтраль-

ности GaSe, в частности из исследований собственного значения уровня локальной зарядовой электронейтральности (CNL). Представление об уровне CNL широко используется для анализа свойств дефектных кристаллов, построения энергетических диаграмм границ раздела [1–3], а также при оценке предельных уровней легирования полупроводников химическими примесями [4]. Все это позволяет в рамках единой концепции оценить энергетическое положение предельного уровня Ферми в дефектном полупроводнике и, следовательно, электронные свойства такого материала, электронное состояние поверхности, а также разрывы зон на межфазных границах.

Как известно, соединение GaSe обладает политипизмом, два его основных политипа β -GaSe и ϵ -GaSe относятся к кристаллам гексагональной сингонии с 4 формульными единицами в элементарной ячейке, тогда как γ -GaSe имеет ромбоэдрическую решетку с 6 формульными единицами на элементарную ячейку. В настоящей работе выполнены расчеты структурных параметров решетки, электронных спектров и энергетического положения уровня локальной электронейтральности CNL для ϵ -GaSe в зависимости от гидростатического сжатия и однородного двухосного растяжения/сжатия перпендикулярно оси c . На основе полученных результатов проанализированы экспериментальные данные об электронных свойствах ростового материала, а также энергетических диаграммах межфазных границ в GaSe.

2. Теоретические результаты

2.1. Метод расчета электронной структуры и свойства GaSe в основном состоянии

Расчеты зонной структуры GaSe были выполнены в рамках теории функционала плотности в приближении

[†] E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные структурные параметры ϵ -GaSe в основном состоянии: a_0 , c_0 — длины постоянных решеток, V_0 — объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу (f.u.), $d_{\text{Ga-Ga}}$ и $d_{\text{Se-Se}}$ — межатомные расстояния в пределах одного слоя GaSe в величинах c_0

Параметр	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V_0, \text{Å}^3/\text{f.u.}$	$d_{\text{Ga-Ga}}/c_0$	$d_{\text{Se-Se}}/c_0$
Наш расчет	3.738	15.657	47.376	0.154	0.303
Расчет [9]	3.720	15.620	46.810	0.154	0.302
Эксперимент	3.73 [7],	15.9 [7],	47.894 [7],	0.200 [7],	0.340 [7],
	3.743 [8]	15.919 [8]	48.287 [8]	0.150 [8]	0.300 [8]

локальной электронной плотности для описания обменно-корреляционного взаимодействия (DFT-LDA). Взаимодействие валентных электронов с атомными остовами учитывалось по методу псевдопотенциала. Для решения одноэлектронной задачи использовалось разложение электронных волновых функций в ряд по плоским волнам. При проведении расчетов применялся пакет Abinit [5].

Для описания элементов Ga и Se были выбраны псевдопотенциалы Труллера–Мартинса [6]. Помимо внешних $4s$ -, $4p$ -электронов атомов Ga и Se, в наших расчетах рассматривались как валентные электроны, так и $3d$ -электроны Ga. Явное включение $3d$ -состояний Ga в число валентных имеет значение для более точного теоретического описания структурных параметров GaSe, поскольку предварительно выполненные расчеты структурных параметров GaSe показали отклонение от эксперимента на величину до 3%, если $3d$ -состояния Ga „заморожены“ в остане. В силу локализованного характера $3d$ -состояний Ga их явный учет накладывает повышенные требования на параметры расчета. Для более точного вычисления полной энергии и связанных с ней величин энергия обрезки плоских волн E_{cut} была поднята до 140 Ry. При данном значении E_{cut} полная энергия кристалла сходится в пределах 3 мэВ/атом. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на k -сетке $12 \times 12 \times 2$, смещенной вдоль оси k_z в обратном пространстве, что дает 19 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для оптимизации кристаллической структуры использовался алгоритм минимизации BFGS. Теоретические структурные параметры решетки, полученные при нулевом внешнем давлении, приведены в табл. 1.

Вычисленные нами структурные параметры GaSe близки экспериментальным данным [7,8]. При этом отклонение теоретической постоянной решетки c_0 от опытного значения [8] составляет 1.65%, тогда как постоянной a_0 всего лишь 0.13%. Результаты полнопотенциальных расчетов в рамках метода FP-LAPW [9] также демонстрируют согласие с экспериментом в пределах 2%. Таким образом, различие теории и эксперимента в случае GaSe не превышает характерных для метода DFT-LDA величин 1–2%, обычно получаемых для соединений с ионно-ковалентной связью. Поскольку DFT-LDA плохо описывает силы Ван-дер-Ваальса „в чистом виде“,

полученные вполне хорошие результаты могут служить подтверждением наличия определенной доли ионно-ковалентной компоненты в межатомных взаимодействиях между различными слоями этого полупроводника.

Результаты расчетов зонных спектров GaSe при теоретических значениях структурных параметров, соответствующих давлению $p = 0$, представлены на рис. 1, a и c , а при давлении $p = 5$ ГПа на рис. 1, d . Начало отсчета энергии связано с вершиной валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна. Сравнение с опытными данными [10] для энергий валентной зоны, полученными методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, показывает хорошее согласие. Наши результаты при нулевом давлении близки данным расчетов [9], также выполненных при оптимизированных структурных параметрах решетки. Наиболее заметно отклонение между двумя спектрами в области точки K в интервале от -5 до -4 эВ, где вычисления [9] дают немного более низко расположенные ветви спектра, что находится в большей согласии с экспериментом. Однако наши данные несколько ближе к эксперименту для более высоких ветвей валентной зоны.

Как известно, теория функционала плотности занижает положение уровней зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны E_g , определенная в нашей работе, составляет 0.67 эВ и отвечает прямому минимальному переходу в центре зоны Бриллюэна. Заметим, что такой результат дают расчеты с учетом $3d$ -состояний Ga как валентных, если же их отнести к остовным, то величина E_g возрастает до 0.89 эВ. Оба значения ниже результатов измерений, согласно которым $E_g^{\text{dir}} = 2.12$ эВ при $T = 77$ К и около 2 эВ при $T = 300$ К [11,12]. Кроме того, эксперимент предсказывает непрямозонный характер запрещенной щели GaSe [12,13]. Однако величина непрямого перехода E_g^{indir} очень мало отличается от прямого перехода E_g^{dir} . Разница находится на уровне нескольких десятков мэВ, что затрудняет определение ее точного значения. По экспериментальным данным [13], дно зоны проводимости находится в точке M или вблизи точки K . Теория предсказывает, что минимальный непрямой переход реализуется между вершиной валентной зоны в точке Γ и уровнем нижней зоны проводимости в одной из точек линии L – M , ближе к точке L (рис. 1, c).

Для дальнейших вычислений заниженное положение вычисленных зон проводимости было скорректировано

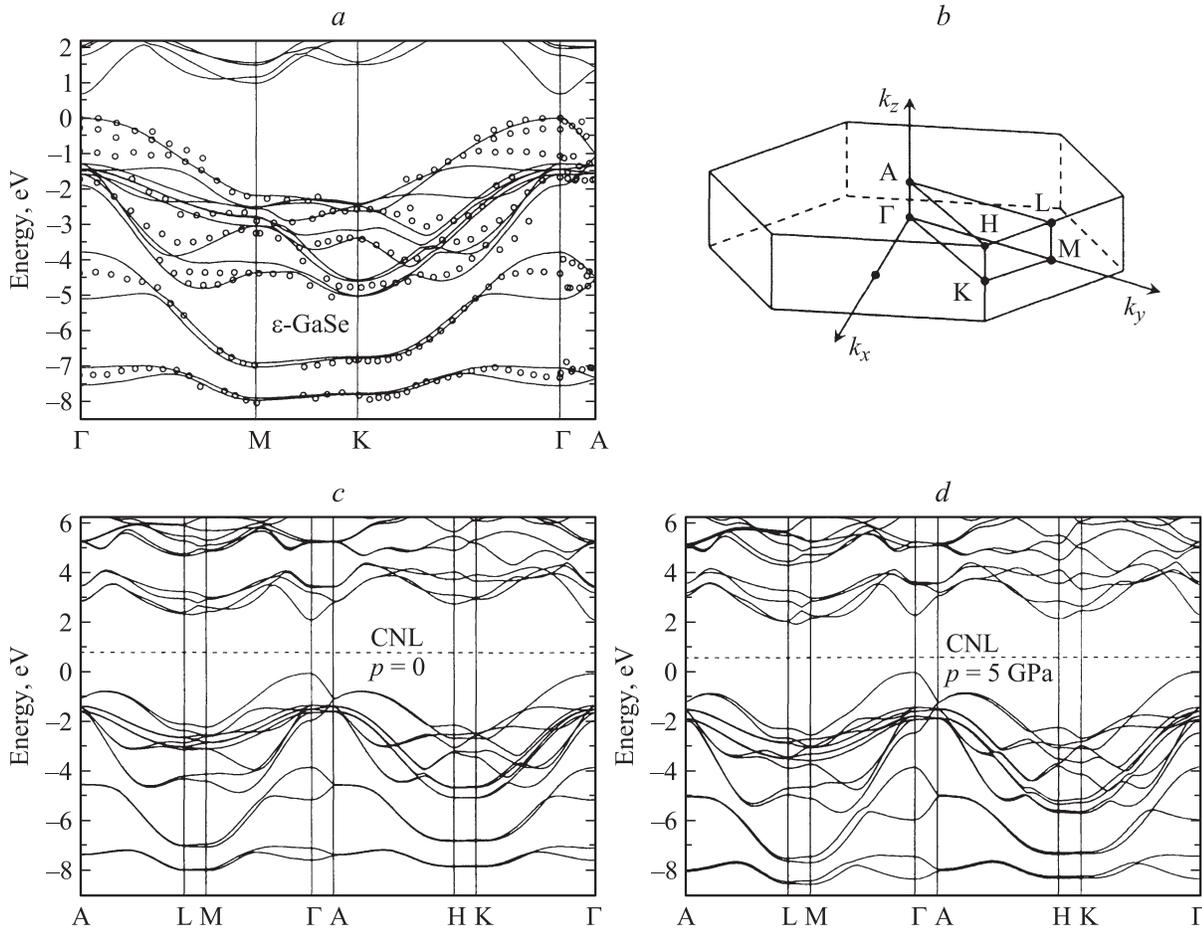


Рис. 1. *a* — рассчитанный зонный спектр ε -GaSe (сплошные линии) в сравнении с экспериментальными данными [10] (кружки), измеренными при обычных условиях вдоль линии Γ -M-K- Γ -A; *b* — зона Бриллюэна гексагональной решетки; *c* — зонный спектр ε -GaSe при $p = 0$. *d* — зонный спектр ε -GaSe при гидростатическом давлении $p = 5$ ГПа. Положение зон проводимости на рис. 1, *c* и *d* относительно вершины валентной зоны было скорректировано (см. описание в тексте). Пунктирной линией указано положение уровня CNL, усредненного по результатам расчетов в моделях (1)–(3) (см. табл. 2).

путем их жесткого сдвига вверх на величину разности экспериментального и теоретического значений E_g^{dir} . Данная коррекция положения зон проводимости применялась как при нулевом внешнем давлении, так и при дальнейших расчетах зонных энергий GaSe в напряженном состоянии. Спектры на рис. 1, *c* и *d* изображены с учетом описанной коррекции зон проводимости.

2.2. Расчет уровня локальной зарядовой нейтральности

Для расчета уровня CNL в полупроводниках используются модели, в которых для одномерного случая CNL отождествляется с точкой ветвления (ТВ) комплексной зонной структуры кристалла [1], а в трехмерном случае используется как критерий для определения энергии, вблизи которой происходит смена донорно-акцепторного характера щелевых состояний кристалла [2,3].

Наибольшее распространение при оценках CNL в настоящее время получила модель изотропной энерге-

тической щели $\langle E_g \rangle$ кристалла, в которой

$$\text{CNL} \equiv \langle E_g \rangle / 2. \quad (1)$$

Здесь $\langle E_g \rangle$ — усредненная по приведенной зоне Бриллюэна (ЗБ) энергетическая щель, близкая по величине диэлектрической щели кристалла [2].

В работе [2] выражение для расчета CNL было сформулировано как условие нейтральности на локальном щелевом центре, выполняемое для положительных, связанных с валентной зоной, и отрицательных, связанных с зоной проводимости, зарядов:

$$\frac{\partial G_0(E, \text{CNL})}{\partial E} = 0. \quad (2)$$

Здесь G_0 — усредненная по объему элементарной ячейки кристалла функция Грина.

Известно также, что при оценке разрывов зон в гетеропарах используются энергетические уровни остовных состояний атомов полупроводника или глубокие уровни переходных металлов. При этом результаты оценок

Таблица 2. Расчетные значения положения уровня CNL в ε -GaSe при нулевом давлении, полученные на основе выражений (1)–(3), и его среднее значение $\langle \text{CNL} \rangle$. (Отсчет величин относительно потолка валентной зоны ε -GaSe)

CNL (1), эВ	CNL (2), эВ	CNL (3), эВ	$\langle \text{CNL} \rangle$, эВ
0.84	0.75	0.89	0.83

практически не зависят от природы глубоких состояний, что позволяет отыскивать уровень CNL как наиболее глубокое (наиболее локализованное) щелевое состояние в энергетическом интервале вблизи минимальной запрещенной зоны кристалла [3]:

$$\frac{\partial^2 G_0(E, \text{CNL})}{\partial E^2} = 0. \quad (3)$$

Сходимость расчетов уровня CNL в большей степени зависит от числа используемых в таких расчетах энергетических зон и в меньшей степени — от числа специальных точек или густоты k -сетки. Для получения достаточно качественных результатов определения положения CNL в GaSe были вычислены энергии 200 зон (38 валентных зон и 162 зоны проводимости) на k -сетке $12 \times 12 \times 2$, которые использовались как входные данные в выражениях (1)–(3). Результаты выполненных расчетов приведены в табл. 2. Как следует из представленных данных, расчет указывает на положение уровня CNL в нижней половине запрещенной зоны GaSe вблизи $E_v + 0.8$ эВ для различных моделей. Положение CNL в энергетическом спектре GaSe отмечено горизонтальной пунктирной линией на рис. 1, c , d . Как известно, зонные структуры β - и ε -политипов GaSe очень близки друг другу, поэтому полученные результаты по собственному значению CNL в кристалле ε -GaSe можно считать в большой степени справедливыми и для β -политипа.

2.3. Исследование влияния давления на структурные и электронные свойства GaSe

Развитие технологии выращивания тонких пленок полупроводников группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ на подложках различных материалов, а также использование GaSe в качестве буферного материала при выращивании полупроводников на подложках с несоответствием постоянных решеток ставит вопросы об изменении структурных и электронных параметров GaSe под действием растягивающего или сжимающего напряжения в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси c . Очевидно, что деформация слоев GaSe под влиянием приложенного механического напряжения будет приводить к модификации его электронных свойств. С целью изучения влияния этих эффектов на структурные параметры, электронное строение и положение уровня CNL в GaSe было теоретически исследовано воздействие гидростатического давления и двухосного напряжения, перпендикулярного

оси c . На первом этапе была выполнена оптимизация постоянных кристаллической решетки и атомных позиций при заданных значениях компонент тензора напряжений σ_{ij} . В выбранной нами системе координат ось z направлена вдоль оси c элементарной ячейки, тогда как ось x перпендикулярна одной из ее граней. Гидростатическое давление задавалось следующим образом: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$. Для моделирования действия однородного напряжения в базальной плоскости элементарной ячейки диагональные компоненты тензора напряжения задавались в виде $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = p$, $\sigma_{zz} = 0$. Недиагональные компоненты σ_{xy} , σ_{xz} , σ_{yz} , отвечающие напряжению сдвига, во всех случаях были положены равными нулю. При рассмотрении изотропного давления мы ограничились предельным значением $p = 5$ ГПа и $p = \pm 3$ ГПа в случае двухосного напряжения.

На рис. 2 приведены графики зависимостей структурных параметров от соответствующих давлений. Из полученных результатов видно, что под действием гидростатического давления деформация кристалла происходит очень неравномерно: при $p = 1$ ГПа изменение относительного значения постоянной решетки c в 4 раза больше, чем относительного значения постоянной a . В то же время растяжение или сжатие в базальной плоскости при малом напряжении приводит к почти одинаковому по модулю изменению a/a_0 и c/c_0 . Соответственно при гидростатическом сжатии объем элементарной ячейки уменьшается с давлением гораздо быстрее, чем при двухосном сжатии. Полученные зависимости обусловлены высокой сжимаемостью селенида галлия вдоль гексагональной оси из-за сравнительно слабого взаимодействия между отдельными слоями GaSe, что приводит к быстрому уменьшению расстояния между ними под нагрузкой. Из нелинейного вида зависимости $c/c_0 = f(p)$ следует, что по мере сближения слоев с ростом давления происходит уменьшение сжимаемости материала. Рост сопротивления сжатию вдоль оси c можно связать с увеличением роли межатомных взаимо-

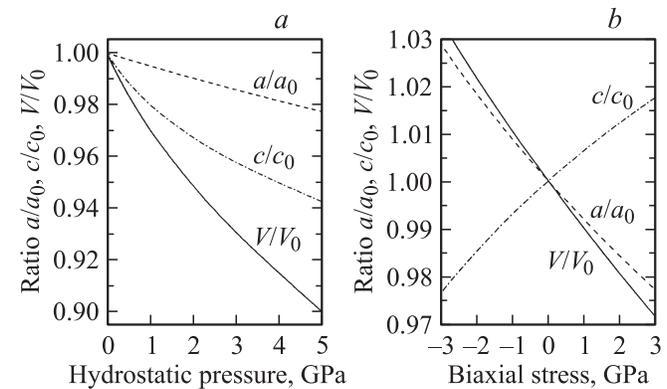


Рис. 2. Изменение структурных параметров a , c и объема элементарной ячейки V кристалла ε -GaSe под действием гидростатического давления (а) и двухосного напряжения растяжения и сжатия (б).

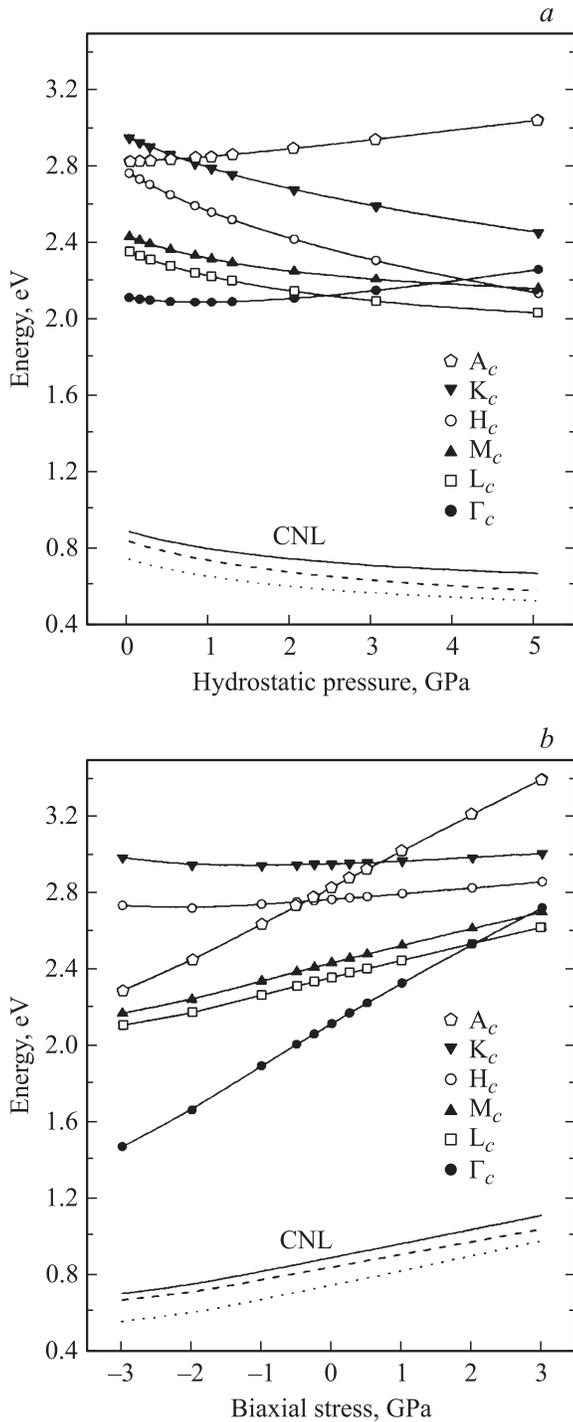


Рис. 3. Положение нижнего уровня зоны проводимости ϵ -GaSe в точках высокой симметрии в зависимости от давления (а) и двухосного напряжения растяжения и сжатия (б). Штриховой, пунктирной и сплошной линиями изображены результаты расчета CNL в моделях (1), (2), (3) соответственно. Отсчет относительно потолка валентной зоны ϵ -GaSe.

действий в пределах кристаллических слоев GaSe при дальнейшем увеличении механической нагрузки.

На рис. 3 приведены полученные в наших расчетах зависимости от давления и двухосного напряжения меж-

зонных переходов из вершины валентной зоны GaSe в нижний уровень зоны проводимости в точках высокой симметрии. Как видно из представленных данных (рис. 2 и 3), с ростом давления кристалл GaSe становится непрямозонным, что согласуется с опытными результатами. Хорошо согласуется с экспериментом и характер изменения величины минимального энергетического зазора E_g^{dir} при гидростатическом давлении: при малых значениях давления происходит уменьшение E_g^{dir} , которое затем сменяется его ростом. Наилучший результат по аналитическому представлению этой зависимости дает аппроксимация по методу наименьших квадратов полиномом 6-й степени, которая позволила определить следующее значение коэффициента давления прямой запрещенной зоны: $dE_g^{\text{dir}}/dp = -64.3$ мэВ/ГПа при $p = 0$. Коэффициент давления $d(\Gamma_v - L_c)/dp$ непрямого перехода $\Gamma_v - L_c$, близкого к минимальному непрямому переходу, равен -179.1 мэВ/ГПа при $p = 0$. Эти результаты близки опытным данным -45 мэВ/ГПа [12] и -62 мэВ/ГПа [14] для dE_g^{dir}/dp и -155 мэВ/ГПа [12] для dE_g^{indir}/dp соответственно. Коэффициенты давления уровня CNL при $p = 0$, по результатам наших расчетов, оказались почти в 2 раза выше по модулю значения dE_g^{dir}/dp :

$$d\text{CNL}(1)/dp = -140.8 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d\text{CNL}(2)/dp = -126.7 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d\text{CNL}(3)/dp = -127.3 \text{ мэВ/ГПа}.$$

Таким образом, среднее значение $\langle d\text{CNL}/dp \rangle$ при гидростатическом давлении по результатам вычислений в различных моделях составляет -131.6 мэВ/ГПа.

Какие-либо сведения по действию двухосного напряжения на электронное строение GaSe в литературе отсутствует. Приведенные в нашей работе данные получены впервые. Надежность общей методики расчета подтверждает согласие с экспериментом в случае гидростатического давления. Из рис. 3 следует, что действие изотропного давления и двухосного напряжения на зонный спектр совершенно различно. Действительно, в последнем случае сжатие кристалла сопровождается равномерным ростом энергий всех рассмотренных межзонных переходов. Такой эффект обусловлен релаксацией решетки GaSe вдоль оси c . Для определения коэффициентов давления межзонных переходов и уровня CNL в данном случае использовалась линейная аппроксимация, которая дала следующие результаты при $p = 0$:

$$dE_g^{\text{dir}}/dp = 217.8 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d(\Gamma_v - L_c)/dp = 90.5 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d\text{CNL}(1)/dp = 66.3 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d\text{CNL}(2)/dp = 75.0 \text{ мэВ/ГПа},$$

$$d\text{CNL}(3)/dp = 72.4 \text{ мэВ/ГПа},$$

Таким образом, среднее значение коэффициента давления уровня CNL при двухосном напряжении составляет 71.2 мэВ/ГПа.

3. Анализ экспериментальных данных

Далее с использованием данных об энергетическом положении уровня CNL проведен анализ электронных свойств и особенностей межфазных границ в GaSe.

3.1. Тип проводимости ростового GaSe

Известно, что объемные нелегированные кристаллы GaSe имеют преимущественно дырочную проводимость с удельным сопротивлением материала в пределах (10^2 – 10^9) Ом·см вблизи 300 К. В настоящее время не ясно, чем определяется p -тип проводимости ростового материала. Связано ли это с загрязнением GaSe неконтролируемыми химическими примесями, либо это определяется нарушением стехиометрического состава материала при выращивании, либо тип проводимости данного соединения зависит от его дефектности. Известно, что GaSe имеет достаточно узкую область гомогенности ~ 0.2 ат% [15] и наиболее стабильной является ϵ -GaSe — фаза, характеризующая наибольшим упорядочением решетки, т.е. наименьшей плотностью дефектов. Чаще всего кристаллы GaSe выращиваются при избытке Ga и предположительно основными дефектами такого материала являются прежде всего V_{Se} , а также межузельные атомы Ga. Относительно электронной структуры дефектов и их влияния на электронные свойства GaSe известно немного. Так, с вакансией Ga связывают глубокую ловушку дырок $E_v + 0.2$ эВ, а с вакансией Se — глубокую ловушку электронов вблизи $E_c - 0.52$ эВ. Дефекты с уровнем вблизи $E_c - 0.175$ эВ связывают с присутствием в решетке GaSe межузельных атомов Ga. Кроме того, в GaSe обнаружены кластерные (extended) дефекты с уровнем вблизи $E_v + 0.8$ эВ [16,17].

Материал n -типа проводимости удается получить преимущественно в виде эпитаксиальных пленок с концентрацией свободных электронов $\sim 10^9$ см $^{-3}$, в частности в образцах GaSe, выращенных иодидным способом [18]. Сообщается также об объемных кристаллах высокоомного n -GaSe, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера и легированных Cl (0.3 и 1 ат%), [19]. В последнем случае n -тип проводимости GaSe связывают с замещением хлором части атомов Se. Следует, однако, принять во внимание особенность галогенов, а именно их высокую электроотрицательность — Cl (3.16), I (2.66) в единицах Полинга — и способность пассивации химических примесей и дефектов структуры в полупроводниках. Поэтому легирование галогенами может приводить к „очистке“ запрещенной зоны GaSe от щелевых состояний ростовых дефектов и вследствие этого к смещению уровня Ферми в направлении зоны проводимости данного материала, что и может обеспечить n -тип проводимости такого материала.

Между тем известно, что электронные свойства нелегированного полупроводника часто связаны с положением уровня CNL в энергетическом спектре кристалла. Если уровень CNL расположен несимметрично

относительно краев запрещенной зоны полупроводника, то нелегированный ростовой материал может иметь устойчивый n - или p -тип проводимости в зависимости от расположения уровня CNL в энергетическом спектре кристалла. Так, например, p -тип проводимости нелегированного GaSb определяется положением уровня CNL вблизи потолка валентной зоны [2,3], и наоборот, n^+ -тип проводимости ростового ZnO [20] или InN [21] обусловлен тем, что в этих материалах уровень CNL расположен в области разрешенных энергий зоны проводимости. В условиях высокой дефективности ростового GaSe при недостаточно отработанной технологии его кристаллизации энергетически выгоден сдвиг уровня Ферми в направлении уровня CNL. Это явление хорошо изучено для многих полупроводниковых материалов, насыщенных собственными дефектами решетки за счет воздействия жесткой радиации, когда уровень Ферми удается совместить с уровнем CNL при высокой плотности радиационных дефектов в кристалле [2,3]. К сожалению, в экспериментальных исследованиях облученного GaSe использованы малые интегральные потоки жесткого облучения (γ -лучи, электроны, и нейтроны), при которых изменения электрических свойств материала незначительны, что не позволяет оценить положение CNL в GaSe из экспериментальных данных.

По аналогии с GaSb, ZnO, InN и другими полупроводниками устойчивый p -тип проводимости GaSe позволяет нам сделать заключение о том, что это обусловлено положением уровня CNL в нижней половине запрещенной зоны данного соединения, что вызывает сдвиг уровня Ферми в направлении CNL при наличии в ростовом материале структурных дефектов. Исходя из этого следует ожидать также более высокого уровня легирования GaSe примесями акцепторного типа в соответствии с [4]. С этим, по-видимому, связана сложность получения кристаллов GaSe n -типа проводимости за счет легирования материала химическими примесями.

3.2. Межфазные границы в GaSe

Структуры металл/GaSe и гетеропереходы на основе данного соединения находят применение в производстве фотоприемников и фотопреобразователей инфракрасного (ИК) излучения [22,23]. Между тем имеется значительное число не согласующихся между собой экспериментальных данных по оценкам высоты барьера металл/GaSe и разрывов зон в гетеропарах с участием соединения GaSe.

3.2.1. Барьеры металл/GaSe. При описании границ металл/полупроводник в зависимости от преобладающего типа химической связи в полупроводнике используется модель Шоттки (правило работы выхода металла) для ионных (сильно ионных) материалов либо модель закрепления уровня Ферми вблизи уровня CNL для ковалентных (сильно ковалентных) полупроводников [1–3]. Для квазидвумерной структуры GaSe

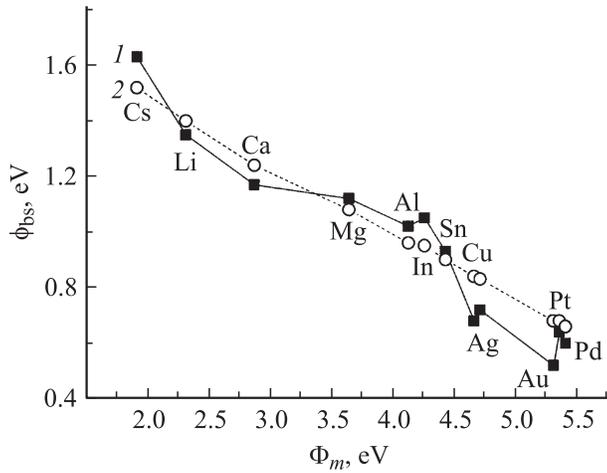


Рис. 4. Экспериментальные [26-31] (кривая 1) и оценочные (кривая 2) значения высоты барьера металл/GaSe ϕ_{bs}^p , рассчитанные согласно выражению (4). Отсчет относительно потолка валентной зоны GaSe.

предполагается, что на свободной ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) практически отсутствуют оборванные связи. Это предполагает возможность использования модели плоских зон при описании межфазных границ [24]. В пользу такого предположения приводят экспериментальные данные для так называемых оптических контактов GaSe/GaSe, где наблюдаются линейные вольт-амперные характеристики [25], что связывается с отсутствием области объемного заряда на таком интерфейсе. Поэтому слоистые полупроводники, в том числе и GaSe, часто рассматриваются как идеальные объекты для проверки модели Шоттки при оценке высоты барьера металл/GaSe и модели Андерсона для оценки разрывов зон в гетеропарах. Между тем в реальных условиях, как следует из анализа экспериментальных данных [26–31], GaSe ведет себя подобно „обычным“ трехмерным полупроводникам, т.е. энергетические диаграммы межфазных границ в этом материале определяются эффектом закрепления уровня Ферми вблизи CNL.

На рис. 4 представлены экспериментальные значения высоты барьера металл/GaSe для ряда металлов [26–31] и соответствующие ожидаемые значения, оцененные в модели закрепления уровня Ферми вблизи $CNL = E_v + 0.8$ эВ с учетом интерфейсного диполя, создаваемого металлом в соответствии с эмпирическим соотношением [32]:

$$\phi_{bs}^p = E_g - \left[S(\Phi_m - CNL^{abs}) + (CNL^{abs} - A) \right]. \quad (4)$$

Здесь Φ_m — работа выхода металла, $A = 3.6$ эВ — электронное сродство GaSe, $\langle CNL^{abs} \rangle = 4.8$ эВ. Для $S = 1$ (предел Шоттки) изменение высоты барьера должно совпадать с изменением работы выхода металла, а для $S = 0$ (модель закрепления) высота барьера не должна зависеть от работы выхода металла и соответствует положению уровня CNL. В реальных структурах $0 < S < 1$

и для численной оценки параметра S используется эмпирическое соотношение

$$S = \frac{1}{1 + 0.1(\epsilon_{\infty}^{eff} - 1)^2}, \quad (5)$$

которое учитывает экранирование полупроводником интерфейсного диполя, создаваемого металлом. Здесь $\epsilon_{\infty}^{eff} = (\epsilon_{\infty \perp} \epsilon_{\infty \parallel})^{1/2} = 6.55$ — эффективное значение высокочастотной диэлектрической проницаемости GaSe, что соответствует $S \approx 0.24$. Вычисленные на основе выражения (4) высоты барьеров ϕ_{bs}^p металл/GaSe представлены на рис. 4.

Как следует из данных рис. 4, оценочные значения ϕ_{bs}^p , полученные с использованием эмпирического соотношения (4) в предположении, что $CNL = E_v + 0.8$ эВ, достаточно хорошо, с точностью до ± 0.08 эВ для данной выборки, описывают соответствующие экспериментальные данные. Это подтверждает точность наших расчетов величины CNL и предполагает, что на интерфейсе имеет место реконструкция поверхности GaSe, в результате которой уровень Ферми смещается в положение, близкое уровню CNL.

3.2.2. Гетеропары на основе GaSe. При описании гетеропар на основе GaSe экспериментаторами используются как модель Андерсона (правило электронного сродства), так и модель закрепления уровня Ферми на интерфейсе вблизи CNL. Так, автор [33] строит энергетические диаграммы для гетеропар с участием GaSe в предположении, что положение уровня CNL близко высоте барьера GaSe/Au. В то же время авторы работы [24] для структуры InSe/GaSe используют модель Андерсона. Следует отметить, что в настоящее время экспериментальные данные по измерению разрывов энергетических зон в гетеропарах на основе GaSe практически отсутствуют. Наиболее изучена гетероструктура GaSe/Si. Так, авторы [34] из измерений работы выхода ~ 4.6 эВ и потенциала ионизации ~ 5.8 эВ в GaSe оценили соответствующие разрывы зон $\Delta E_v = (0.7 \pm 0.2)$ эВ и $\Delta E_c = (0.2 \pm 0.2)$ эВ в предположении модели плоских зон для GaSe. Между тем общепринятым значением потенциала ионизации GaSe обычно называется величина 5.6 эВ. Кроме того, для Si использовано положение уровня Ферми на интерфейсе вблизи $E_v + 0.5$ эВ, в то время как эта величина, согласно многочисленным расчетам, порядка или менее $E_v + 0.4$ эВ [2,3]. Поэтому уточненные в соответствии с этим разрывы зон в GaSe/Si должны соответствовать $\Delta E_v = (0.6 \pm 0.2)$ эВ и $\Delta E_c = (0.3 \pm 0.2)$ эВ. В то же время, согласно нашим оценкам, для $CNL(\text{GaSe}) = E_v + 0.8$ эВ эти разрывы должны быть равны $\Delta E_v \approx 0.4$ эВ и $\Delta E_c \approx 0.5$ эВ, что достаточно близко уточненным данным эксперимента. При таких оценках для GaSe предполагается отсутствие механических напряжений на гетерогранице, поскольку межфазная связь между полупроводниками обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Между тем для структуры GaSe(0001)/Si(111), где несоответствие постоянных решеток GaSe и Si $\sim 2.5\%$, экспериментально

показано, что восстановление параметра решетки GaSe протекает всего лишь в пределах около 1.5 слоев GaSe ($d \approx 1.2$ нм) [35], что вызывает большие напряжения в пленке GaSe. Если принять среднее значение растяжения константы a в этом приповерхностном слое GaSe $\sim 1.25\%$ и учесть, что изменение постоянной решетки $\Delta a \approx 1\%$ в GaSe, то это потребует приложения механического напряжения ~ 1.1 ГПа, что, согласно нашим расчетам, будет соответствовать $\Delta E_g^{\text{dir}} \approx -0.30$ эВ и $\Delta CNL \approx -0.10$ эВ. Отсюда, используя предыдущие уточнения данных работы [34], можно оценить разрывы зон на уровне $\Delta E_v \approx (0.5 \pm 0.2)$ эВ и $\Delta E_c \approx (0.1 \pm 0.2)$ эВ для напряженной гетероструктуры GaSe/Si. Согласно нашим теоретическим оценкам, для такой гетероструктуры эти разрывы должны составлять около $\Delta E_v \approx 0.3$ эВ и $\Delta E_c \approx 0.3$ эВ. Таким образом, гетеропара GaSe/Si характеризуется достаточно симметричными разрывами зон.

Можно также отметить гетеропару CdSnP₂/GaSe, где приведены значения $\Delta E_v = 0.16$ эВ и $\Delta E_c = 1$ эВ [36], близкие нашим оценкам $\Delta E_v = 0.1$ эВ и $\Delta E_c = 0.9$ эВ, если учесть, что для CdSnP₂ $E_g \approx 1.2$ эВ и $CNL = E_v + 0.9$ эВ [37]. Таким образом, величина $CNL = E_v + 0.8$ эВ хорошо описывает экспериментальные данные как по высоте барьера Шоттки, так и по разрывам энергетических зон на межфазных границах в GaSe.

4. Заключение

В рамках теории функционала плотности выполнены расчеты энергетического зонного спектра ϵ -GaSe, которые хорошо согласуются с современными данными фотоэлектронной спектроскопии по энергетическому спектру в области валентной зоны данного соединения. Теоретически исследовано влияние гидростатического давления и механического двухосного напряжения в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси кристалла, на структурные параметры и электронное строение ϵ -GaSe. Впервые из результатов расчетов *ab initio* получены данные по зависимости структурных параметров и важнейших межзонных переходов от двухосного напряжения в базальной плоскости ϵ -GaSe.

Вычислено энергетическое положение уровня локальной зарядовой нейтральности $CNL = E_v + 0.8$ эВ в ϵ -GaSe и показано, что преимущественный p -тип проводимости данного соединения может быть обусловлен закреплением уровня Ферми в нижней половине запрещенной зоны, вблизи уровня CNL вследствие дефектности ростового материала. На основе модели закрепления уровня Ферми на межфазной границе вблизи CNL проанализированы энергетические диаграммы барьеров Шоттки и некоторых полупроводниковых гетеропар с участием ϵ -GaSe.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-99036-р_офи и № 10-02-00864-а.

Список литературы

- [1] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett., **53**, 465 (1984).
- [2] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. Physica B, **212**, 429 (1995).
- [3] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin. Physica B, **348**, 213 (2004).
- [4] Н.В. Агринская, Т.В. Машовец. ФТП, **28** (9), 1505 (1994).
- [5] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. Comput. Mater. Sci., **25**, 478 (2002).
- [6] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B, **43**, 1993 (1991).
- [7] S. Nagel, A. Baldereschi, K. Maschke. J. Phys. C.: St. Phys., **12**, 1625 (1979).
- [8] K. Cenozal, L. Louise, M. Gelato, M. Penzo, E. Parthe. Acta Crystallogr. B, **47**, 433 (1991).
- [9] D.-W. Zhang, F.-T. Jin, J.-M. Yuan. Chin. Phys. Lett., **23**, 1876 (2006).
- [10] L. Plucinski, R.L. Johnson, B.J. Kowalski, K. Kopalko, B.A. Orlowski, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev. Phys. Rev. B, **68**, 125 304 (2003).
- [11] E. Aulich, J.L. Brebner, E. Mooser. Phys. Status Solidi B, **31**, 129 (1969).
- [12] M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson, A. Chevy. Phys. Rev. B, **40**, 3837 (1989).
- [13] R. Sporcken, R. Hafsi, F. Coletti, J.M. Debever, P.A. Thiry, A. Chevy. Phys. Rev. B, **49**, 11 093 (1994).
- [14] V.V. Panfilov, S.I. Subbotin, L.F. Vereshchagin, I.I. Ivanov, R.T. Molchanova. Phys. Status Solidi B, **72**, 823 (1975).
- [15] А.Ю. Завражнов, В.И. Сидей, Д.Н. Турчен, В.М. Чукичев. Конденсированные среды и межфазные границы, **9** (4), 322 (2007).
- [16] S. Shigitomi, T. Ikari. J. Appl. Phys., **94** (8), 5399 (2003).
- [17] Zs. Rak, S.D. Mahanti, Krishna C. Mandal, N.C. Fernelius. J. Phys. Chem. Sol., **70**, 344 (2009).
- [18] V.L. Cardetta, A.M. Manchini, C. Manfredoti, A. Rizzo. J. Cryst. Growth, **17**, 155 (1972).
- [19] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore. J. Appl. Phys., **82** (5), 2365 (1997).
- [20] J. Robertson, B. Falabretti. J. Appl. Phys., **100**, 014 111 (2006).
- [21] I. Mahboob, T.D. Veal, L.F.J. Piper, C.F. McConville, Hai Lu, W.J. Schaff, J. Furthmuller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **69**, 201 307 (2004).
- [22] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **23** (11), 1 (1997).
- [23] С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк. ФТП, **38** (5), 566 (2004).
- [24] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. J. Appl. Phys., **80** (7), 3817 (1996).
- [25] В.Л. Бакуленко, З.Д. Ковалюк, Ф.И. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. ФТП, **12**, 374 (1978).
- [26] P.C. Leung, G. Andermana, W.G. Spitzer, C.A. Mead. J. Phys. Chem. Sol., **27**, 849 (1966).
- [27] S. Kurtin, C.A. Mead. J. Chem. Sol., **30**, 2007 (1969).
- [28] S.L. Kurtin, T.C. McGill, C.A. Mead. Phys. Rev. B **3**, 3368 (1971).
- [29] А.Г. Кязым-заде, А.О. Губиев, В.И. Тагиров. ФТП, **15**, 173 (1981).
- [30] Wen-Chang Hyang, Chia-Tsung Horng, Tu-Min Chen, Yu-Kuei Hsu, Chen-Shiung Chang. Phys. Status Solidi C, **5** (10), 3405 (2008).

- [31] Wen-Chang Hyang, Shui-Hsiang Su, Yu-Kuei Hsu, Chih-Chia Wang, Chen-Shiung Chang. *Superlat. Microstruct.*, **40**, 644 (2006).
- [32] W. Monch. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1899 (1987).
- [33] W. Monch. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (15), 1899 (1998).
- [34] H. Raqqass, J.-P. Lachme, C.A. Sebenne, M. Eddrief, V. Le. Than. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 357 (361).
- [35] K. Amimer, M. Eddrief, C.A. Sebenne. *J. Cryst. Growth*, **217**, 371 (2000).
- [36] Н.М. Мехтиеv, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. *Микроэлектроника*, **3**, 271 (1985).
- [37] В.Н. Брудный. *ФТТ*, **43** (9), 1187 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Charge neutrality level and electronic properties of GaSe under pressure

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

Tomsk State University
634050 Tomsk, Russia

* Kemerovo State University,
650043 Kemerovo, Russia

Abstract The lattice parameters and electronic band structure of GaSe are calculated from first principles. Their dependence on the hydrostatic pressure up to 5 GPa and on the homogeneous biaxial tensile and compressive stress (–3 to 3 GPa) in the basal plane of elementary cell are considered. The calculations well reproduce key features of the major interband transitions behavior under hydrostatic pressure, which are known from the experiments and in the absence of experimental data give the prediction of structural and electronic properties dependence upon the biaxial stress in GaSe. On the basis of the calculated band spectra the energy position of the local charge neutrality level (CNL) in GaSe is determined to be near $E_v + 0.8$ eV. The electron properties of as-grown GaSe and energy diagrams of the interface boundaries are analyzed.