

GaSe層間化合物の光吸収とXPSスペクトル

富山大・工. 龍山智榮, 市村昭二

§1. 序

GaSeはⅡ-Ⅵ族層状半導体の1つであり、電子帯構造の異方性、¹⁻³⁾励起状態の緩和過程⁴⁻⁶⁾、等について広く研究されて来た。層状物質は一般に層間の弱い結合力(van der Waals力)により特徴づけられる。この層間の弱い結合を利用して、層間に他物質を挿入した、いわゆる層間化合物に関する研究が最近非常に盛んである。しかし、グラファイト⁷⁾や遷移金属カルボゲナイド⁸⁾を母体とした層間化合物については多くの発表がみられるが、Ⅱ-Ⅵ族についてはほとんど尙無といつてよい。

我々はこれまで、陽極化成法によりGaSeに次素をインターカレーションし、インターカレーションによるGaSeの電気的、光学的特性の変化について報告して来た⁹⁾。その中で、光反射の測定ではGaSeの吸収端がインターカレーションによる $\sim 10\text{meV}$ 高エネルギー側にシフトすることを見出し、それがGaSeから次素への電荷移動によるものであると推測した。本報告では、室温で光吸収を測定し、次素のインターカレーションによるGaSeの吸収端がシフトすることを確認し、XPSの測定から、電荷移動の根拠となると思われるGa 3d, Se 3d内殻準位の結合エネルギーの変化を観測したので、その結果について報告する。

§2. 試料の作製

GaSe単結晶はブリッジマン法で作製した。結晶はP型であり、室温での移動度、キャリア濃度はそれぞれ $\sim 20\text{cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$, $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ である。GaSeの結晶構造はFig. 1に示すようにSe-Ga-Ga-Seの4層を基本層とし、これがc軸方向に積み重なっており、基本層間は容易に挿入出来る。

インターカレーションの方法はこれまでと同じである。(Fig. 2)。まずGaSe単結晶をc面内で $\sim 7 \times 8\text{mm}^2$ の大きさに切り、厚さ $\sim 0.2\text{mm}$ に加工する。1面南面の片面にシルバーペーストをつけ陽極とする。陰極はPtを用い、 HgI_2 を $\sim 0.5\text{g}$ 含んだ電解液(p-ブロアアニリン 1.0g, エチレングリコール 40cc)の中で、電流 $\sim 300\mu\text{A}$ 一定の下でGaSeを陽極化成する。

Fig. 3は試料とPt電極間の電圧 V_a と試料の厚さを陽極化成処理時間の関数として示したものである。最初の10時間程の間、電圧 V_a は急激に減少し、その

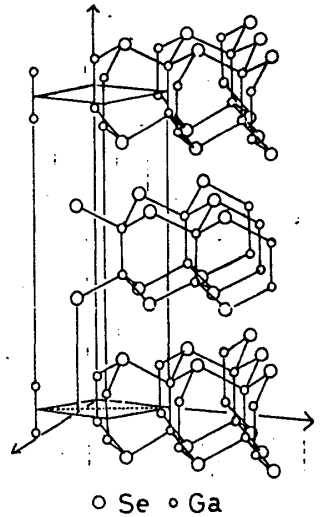


Fig. 1 GaSeの結晶構造

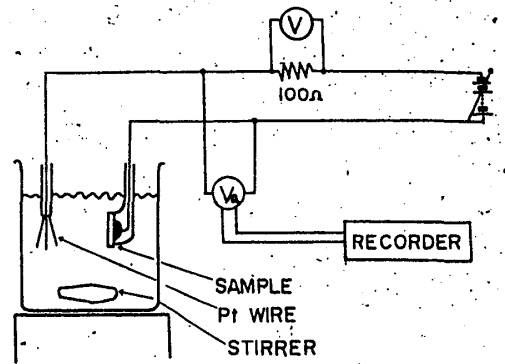


Fig. 2 陽極化成法によるGaSeへの次素のインターカレーション

後ほぼ一定値を保つ。この急激な減少はp-ブロマ
アニリンとHgI₂の電気分解による。液の抵抗が
下がることに対応している。電圧が一定になっ
た後に試料の厚さは徐々に増加し、~100時間後
には最初の厚さの4~5倍程にもなる。

3.3. 実験結果と検討

Fig. 4は pure GaSeと97時間化成処理後の試
料の、室温における吸収端近傍での吸収係数を示
したものである。試料はハゲれも厚さ~90μmに
なるとし、反射率を30%と仮定して透過率から吸
収係数を計算した。pure GaSeの2.002 eVに見られ
る吸収のピークは直接励起子の基底状態に対応して
いる。このエキシトンピークは、インターカレーション
により、2~8 meV高エネルギー側にシフトして
いることがわかる。

Fig. 5は吸収ピークのシフトの化成処理時間
依存性を示している。ピークは時間と共に徐々に
シフトし、97時間の処理で~8 meVシフトする。
このような吸収端のシフトについて我々は光反
射の測定で既に報告⁹⁾しているが、光吸収の測
定でインターカレーションによるシフトが確認
されたと言える。このシフトはGaSeから次
素への電荷移動が原因と考えられる。

Fig. 6は pure GaSeと97時間化成処理後の試
料のワイドスキャンXPSスペクトルを示す。励起
源はMg-Kα X線であり、結合エネルギーの補正
は試料に薄く蒸着したAu 4f_{7/2} (81.8 eV)によ
り行った。インターカレーションした試料の側
面はシルバーペーストを塗布し、高真空内で挿
入物質が層間から流出するのを防いだ。図に示
すように619.7と631.7 eVに見られる化成試料
のピークはI 3d_{5/2}とI 3d_{3/2}の内殻準位からの
光電子放出によるものであり、この結果は次
素がインターカレーションしたことを明瞭に示
している。762, 748 eVに見られるピークは
I(MNN) Auger遷移によるものである。又、
電解液に含まれる他の元素、Hg, Br, N, Cは検
出されなかった。

Fig. 7はFig. 6と同じ試料のGa 3d, Se 3d
内殻準位のXPSスペクトルである。インターカ
レーションにより、Se 3dでは0.6 eV, Ga 3d
では0.3 eVのシフトが認められる。

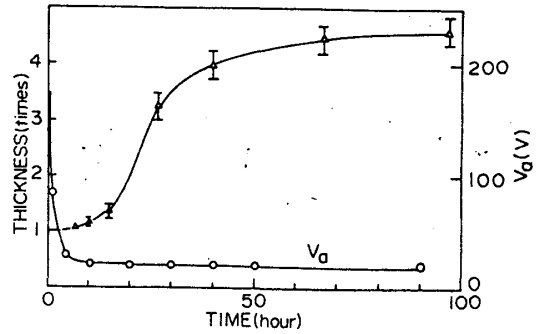


Fig. 3. 極高電圧(V₀)と試料の厚さの化成処理時間依存性。

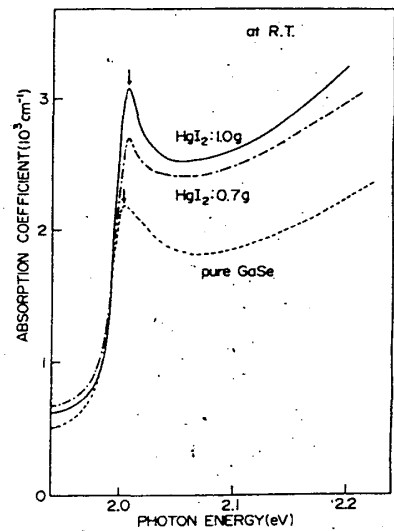


Fig. 4 pure GaSeと化成処理GaSeの吸収係数。

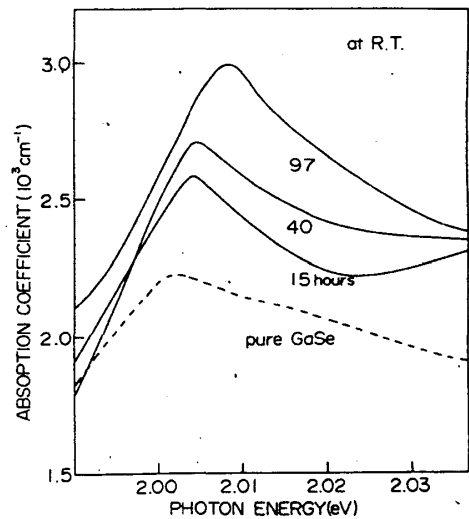


Fig. 5 エキシトン吸収ピークの化成処理時間依存性

高エネルギー側にシフトしている。結合エネルギーの増加は一般にその原子に局在する電荷の減少に対応し、Fig. 7の結果はGaSeから次層へ電荷が移ったことを示している。GaSeから次層への電荷移動は次層の電気陰性度(2.5)がGa(1.6), Se(2.4)よりも大きい¹⁰⁾ことからも reasonable な結果である。

GaSeから次層への電荷移動によってエキシトンピークが高エネルギー側にシフトする原因は2つ考えられる。1つはGaSeのhole濃度が増加し、見かけ上GaSeの吸収端がシフトすることである。GaSeはP型であり、holeの有効質量は $0.5m^*$ である。従って $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のhole濃度は $\sim 10 \text{ meV}$ の見かけ上のギャップの増加に相当する。他の1つは電荷移動によって基本層内におけるGa-GaあるいはSe-Seのbond lengthが変化し、ギャップの増加をもたらし得ることである。GaSeの価電子帯の頂上は強いSe- p_z likeな特性を有し、部分的に層内のGa-Ga bondの特性も反映している¹²⁾。そしてc軸方向にその2の層内でのSe-SeあるいはGa-Ga bond lengthが短くなると直接バンドギャップの増加を引き起こす¹³⁾。増加率は非常に大きく、Se-Se bondに対しては $\sim 1.4 \text{ eV/\AA}$ 、Ga-Ga bondに対しては $\sim 3.9 \text{ eV/\AA}$ ¹³⁾である。従ってもし、インターレイジョンによってSe-Se、あるいはGa-Ga bondの長さが 0.0071 \AA 、あるいは 0.0025 \AA 増加すればこれは $\sim 10 \text{ meV}$ のギャップの増加を引き起こすことになる。

現在のところこのシフトの原因が不明であるが、今後より均一にインターレイジョンされた試料を合成し、挿入された次層の量や、電荷移動量を定量的に求めることが重要である。

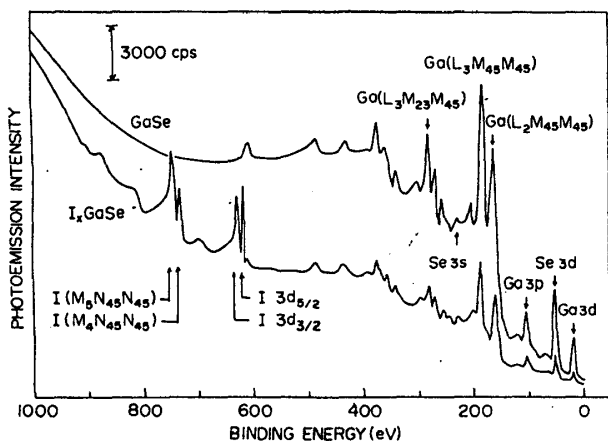


Fig. 6 pure GaSeと化成処理試料のXPS.

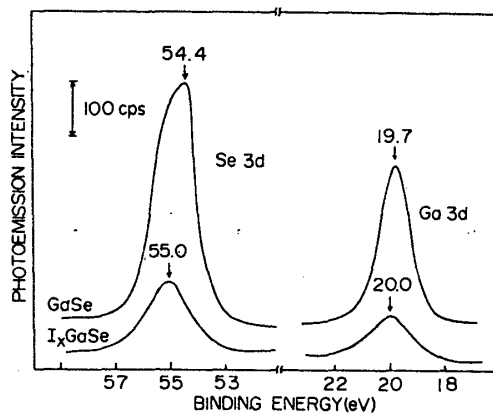


Fig. 7 内殻準位 Se 3d, Ga 3d のXPS.

参考文献

- 1) H. Kamimura and K. Nakao : J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 1313. 2) M. Schlüter : Nuovo Cimento **13B** (1973) 313.
- 3) N. V. Smith, P. K. Larsen and S. Chiang : Phys. Rev. B **16** (1977) 2699. 4) J. P. Voitchovsky and A. Mercier : Nuovo Cimento **22B** (1974) 273. 5) N. Kuroda and Y. Nishina : Phys. Stat. Solidi (b) **72** (1975) 81
- 6) T. Matsumura, M. Sudo, C. Tatsuyama and S. Ichimura : Phys. Stat. Solidi (a) **43** (1977) 685.
- 7) 井上猛, 上村洗, 寿榮松宏仁, 田沼静一, 中尾寛司 : 日本物理学会誌 **25** (1970) 116. 8) 田中昭二 : 応用物理 **48** (1977) 806.
- 9) S. Ichimura, C. Tatsuyama and O. Ueno : Physica **105B** (1981) 238 10) J. C. Phillips : "Bonds and Bands in Semiconductors" p. 54. 11) C. Manfredotti et al. : Nuovo Cimento **22B** (1977) 257. 12) M. Schlüter et al. : Phys. Rev. B **13** (1976) 7534. 13) Y. Depeursinge : Nuovo Cimento **22B** (1977) 153.