

III-V族層状半導体のXPS

富山大学工学部電子工学科
丹保豊和, 龍山智栄

§1. はじめに

近年, 多くの研究者によりクワサイトを中心に層状化合物の研究が盛んに進められている。ここでとりあげたGaSe, GaS, InSeはIII-V族層状化合物として知られているが, これまでにインタカレートしたという報告はない。我々はこれらの物質にインタカレートを進める一方で, インタカレーションによる電荷の移動量を評価すべく基礎データとして, これらの母体材料についてX線光電子分光法を用い, 内殻準位の束縛エネルギーの変化について研究している。ここではIII族の原子に注目し, 金属状態とカルコゲンと結合した状態での内殻準位の束縛エネルギーを測定した。理論的には Nigel J. Sherchikら¹⁾がIII-VやII-VIでとり扱った electrostatic な立場をIII-Vにも適用し, 化学シフトの大きさを求め実験結果と比較検討する。

§2. 実験

GaSe, GaS, InSeはBridgman法で作成した。図-1で示すように, それらは六方最密構造をもち各格子点にカルコゲン-メタル-メタル-カルコゲンを配位し, その台形の向きの構成の仕方によりεタイプとβタイプに分けることのできる。それらC軸方向のユニット間は, カルコゲンが向いっており, その間はVan der Waals力によって結ばれている²⁾。

X線光電子分光(XPS)はX線源としてMgKα線(1253.6eV)を備えたPHI-548SHを用い, 5×10^{-9} Torrの真空中で測定した。分析器はDouble pass CMAである。一般にXPSで測定される束縛エネルギーはフェルミ準位からの値である。しかしながら, GaSのような高抵抗な物質にX線を照射すると正に帯電するので, 正確な束縛エネルギーを求めることのできない。又帯電量も見積ることのできないので, 我々は測定法として真空準位からの束縛エネルギーを求める方法をとった。これは二次電子放出スパクトルを測定し, その立ち上がり(真空準位)を真空準位からの束縛エネルギー-1253.6eVとするものである。本実験での束縛エネルギーの精度は±0.1eVである。

§3. 化学シフト

Nigel J. Sherchikらの方法に従い, 化学シフト(ΔE)は次の式から見積ることのできる。

$$\Delta E_c = \Delta q \left(\frac{3A(r)}{r} - \frac{\alpha}{R} \right), \quad \Delta q = 3 - \frac{q}{2}(1-f), \quad A(r) = \frac{1-r^2}{1-r^3}.$$

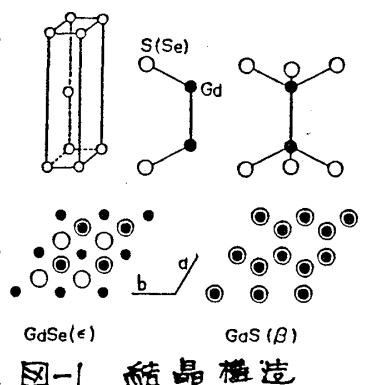


図-1 結晶構造

Δq は電荷量であり、 $A(r)$ は注目している原子の電荷分布を示す幾何学的パラメータである。 $r=0$ は電荷が原子内で一様に分布している場合、 $r=1$ で shell 状に分布している場合である。 r_0 は原子半径であり、 α はマ-テリング定数で、 R は陽イオンと陰イオン間の距離である。又 f はイオン性を示す値であり、我々は J.C. Phillips のイオン性を V.P. GUPTA³⁾ と同様の方法で求めた。

$$E_h = 40.458 \times \frac{1}{4} \left(\frac{1}{r_{MH}^{2.5}} + \frac{3}{r_{MY}^{2.5}} \right),$$

$$E_c = b e^2 \left(\frac{3}{r_h} - \frac{6}{r_f} \right) e^{-k_s r_{MY}/2},$$

$$E_p^2 = E_c^2 + E_h^2, \quad f = E_c^2 / E_p^2.$$

ここで E_h は homopolar gap, E_c は heteropolar gap, E_p は penn gap である。層状物質としての特徴は b の値にあり、1.125 を用いた³⁾。 r_h, r_f は原子半径であり J.A. Van Vechten⁴⁾ の方法で求めた。 k_s はスクリーニ-

	GaSe	GaS	InSe
Madelung constant	Ga -1.60	Ga -1.39	In -1.51

表-1 マ-テリング定数

	Ga3d	ΔE	Ga2p _{3/2}	ΔE	ϕ
Ga	230	(0)	1121.4	(0)	4.6
GaSe	250	20	1123.1	1.7	5.7
GaS	264	34	1124.6	3.2	
	In4d	ΔE	In3d _{5/2}	ΔE	ϕ
In	21.2	(0)	448.0	(0)	4.3
InSe	229	1.7	449.6	1.6	4.5

表-2 内殻準位の束縛エネルギーと化学シフト

ング定数である。マ-テリング定数は (A軸 x B軸 x C軸) 方向に (5 x 5 x 1) の unit cell を考え、その中心の金属での値を求めた。(表-1)

§4. 結果と考察

XPS による測定結果は表-2 に示してある。これらのシフト量と electrostatic model で計算したシフト量を比較すると GaSe, GaS について A(0) の一様分布が当てはまり、InSe については、A(1) の shell 分布が適用できそうである。(表-3)

ionicity	calculated chemical shift				measured shift
	A(0)	A(1/2)	A(1)		
GaSe	0.38	1.6	1.1	0.4	2.0 - 1.7
GaS	0.41	3.4	2.5	1.2	3.4 - 3.2
InSe	0.53	6.7	4.6	1.8	1.7 - 1.6

(eV)

表-3 化学シフトの計算値と実験結果

イオン性については我々の参考とした V.P. GUPTA の他に黒田、仁科⁵⁾、中西、松原^{6,7)} の値があり、彼らのイオン性の値を用いて先述の electrostatic model で化学シフト量を計算した結果を表-4 に示す。中西、松原は Harrison の universal functional forms で計算した⁶⁾。後に再び Harrison の改良型でイオン性を計算している⁷⁾。GaSe, GaS, InSe が同じ電荷分布をもつならば、実験結果で GaS が最も大きな化学シフトを起こすことを考へ合わせると、中西、松原が後に出したイオン性を用いた A(0) の分布が適用できる。

ionicity	calculated chemical shift				measured shift	
	A(0)	A(1/2)	A(1)			
N. KURODA Y. NISHINA (1981)	GaSe	0.56	8.5	5.9	2.4	
	GaS	0.49	6.9	5.0	2.5	
	InSe	0.64	10.2	7.0	2.8	
V.P. GUPTA (1981)	GaSe	0.37	1.3	0.9	0.4	
	GaS	0.43	4.2	3.1	1.5	
	InSe	0.41	2.5	1.8	0.7	
A. NAKANISHI T. MATSUBARA (1982)	GaSe	0.35	0.6	0.4	0.2	
	GaS	0.37	1.6	1.2	0.6	
	InSe	0.41	2.5	1.8	0.7	
	GaSe	0.47	5.1	3.5	1.4	
	GaS	0.49	6.9	5.0	2.5	
	InSe	0.53	6.5	4.5	1.8	
	GaSe	0.38	1.6	1.1	0.4	2.0 - 1.7
	GaS	0.41	3.4	2.5	1.2	3.4 - 3.2
	InSe	0.53	6.7	4.6	1.8	1.7 - 1.6

(eV)

表-4 イオン性と電荷分布による化学シフト

しかしながら我々がここで用いたマ-テリング定数は先述したように 25 のセルを対象にしたものであり、満足できるものではない。今後、より領域を広げ α の取束値を求め、化学シフトを再計算し、実験値と比較検討するつもりである。

References

- 1) Nigel J. Shevchik, Javier Tejeda and Manuel Cardona: Phys. Rev. B 9 (1974) 2627
- 2) R.M.A. Lieth: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, vol. 1 (D Reidel, Dordrecht-Holland, 1977) p225
- 3) V.P. Gupta, A. Gupta and U.K. Srivastava: Phys. stat. sol. (b) 108 (1981) 323

- 4) J.A. Van Vechten: Phys. Rev. 182 (1969) 891
- 5) N. Kuroda and Y. Nishina: J. Phys. Soc. Japan 30 (1981) 2969
- 6) A. Nakanishi and T. Matsubara: J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 1339
- 7) A. Nakanishi and T. Matsubara: J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 3219