

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Ⅲ-V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のに対し、Ⅲ-V族についてはほとんど空白といつてよい。

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ろうと推測した。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って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1層用出来る。

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1層用する。1層用面の片面にシルバーペーストをつけ陽極とする。陰極には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 1.0 g , エチレングリコール 40 cc)の中で、電流 $\sim 300\text{ }\mu\text{A}$ 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時間程度の間、電圧 V_a は急激に減少し、その

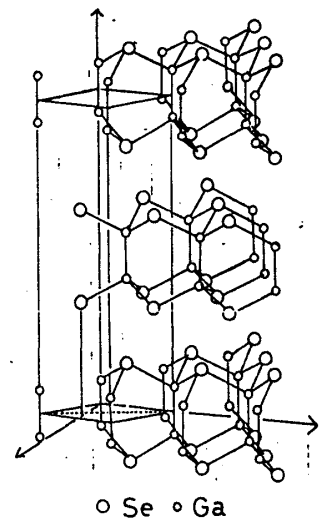


Fig. 1 GaSeの結晶構造

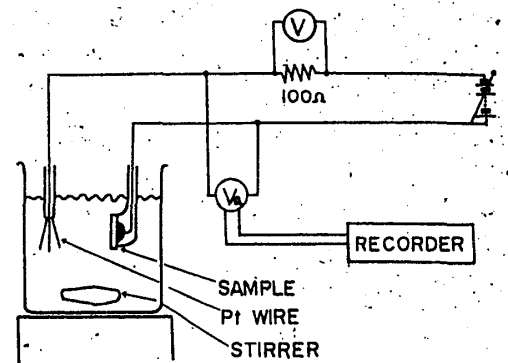


Fig. 2 陽極化成法によるGaSeへの次素のインターカレーション

後はほぼ一定値を保つ。この急激な減少はp-ブロムアニリンと HgI_2 の電気分解によって、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~90 μm くらいを用い、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って~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から次第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-K α 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} (89.8 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クロストを塗布し、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 $\text{I } 3d_{5/2}$ と $\text{I } 3d_{3/2}$ の内殻準位からの光電子放出によるものであり、この結果は次第がインターカレーションされたことを明確に示している。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って、Se 3dでは0.6 eV, Ga 3dでは0.3 eVずれがわ

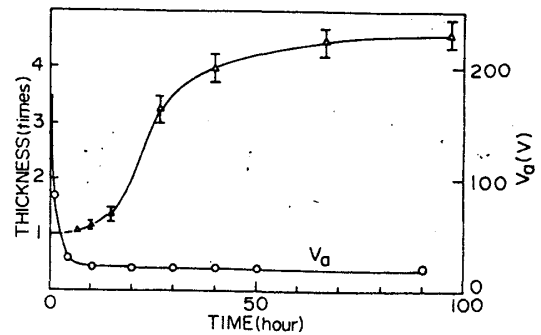


Fig. 3. 極高電圧(V_d)と試料の厚さの化成処理時間依存性。

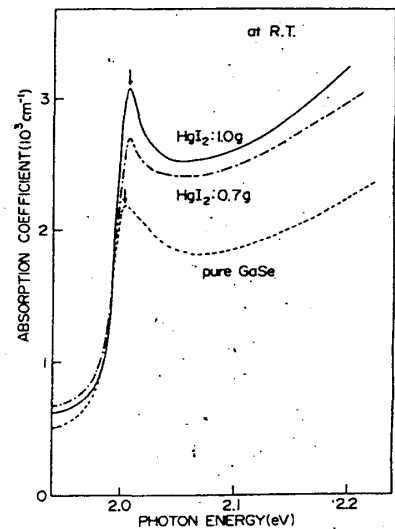


Fig. 4 pure GaSeと化成処理GaSeの吸収係数。

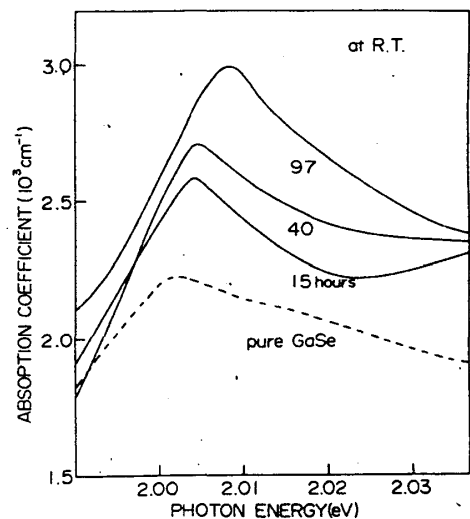


Fig. 5 エキシトン吸収ピークの化成処理時間依存性

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から次素へ電荷が移ったことを示している。GaSeから次素への電荷移動は次素の電気陰性度(2.5)がGa(1.6), Se(2.4)よりも大きい¹⁰⁾にともなうreasonableな結果である。

GaSeから次素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すことである。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、インターカレーションによってSe-Se, あるいはGa-Ga bondの長さが $0.0071 \text{ \AA}$, あるいは $0.0025 \text{ \AA}$ ~~増加~~ ^{減少}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。

現在のところこのいづれがシフトの原因が不明であるが、今後より均一にインターカレーションされた試料を合成し、挿入された次素の量や、電荷移動量を定量的に求めることが重要である。

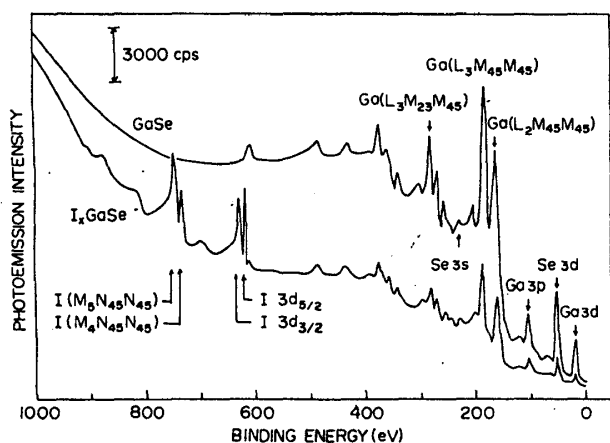


Fig. 6 pure GaSeと化成処理試料のXPS.

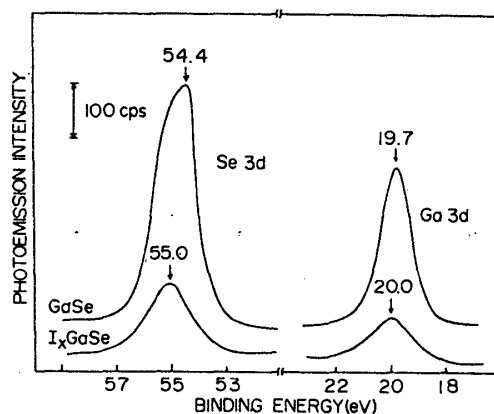


Fig. 7 内殻準位 Se 3d, Ga 3d のXPS.

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 洸, 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) 896.
- 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.