

# 層状結晶GaSeのフォトルミネッセンススペクトル

## The layered semiconductor GaSe of photoluminescence spectra

岡山理科大学<sup>1</sup>, 石川工業高等専門学校<sup>2</sup>, 宮崎大学<sup>3</sup>

<sup>o</sup>大杉信斗<sup>1</sup>, 米田 稔<sup>1</sup>, 瀬戸 悟<sup>2</sup>, 神谷なお美<sup>3</sup>, 吉野賢二<sup>3</sup>

Okayama Univ.of Science<sup>1</sup>, Isikawa National College of Technology<sup>2</sup>, Miyazaki Univ<sup>3</sup>

<sup>o</sup>N.Ohsugi<sup>1</sup>, M.Yoneta<sup>1</sup>, S.Seto<sup>2</sup>, N.Kamiya<sup>3</sup>, K.Yosino<sup>3</sup>

**Abstract** We have studied the optical properties of the layered semiconductor GaSe grown by the Bridgman method. Photoluminescence spectra were observed at the range from 1.6eV to 2.2eV, and two dominant PL peaks were detected at 4.2K. The PL peak intensity decreased with increasing the temperature. The PL shape wasn't be changed by varying the excitation laser power. This behavior indicated that the PL peaks were created by the exciton.

### 1. はじめに

GaSe化合物はGa原子とSe原子から構成されるIII-VI族化合物半導体で、構成元素比の異なるGaSe、 $\delta$ -GaSe、 $\alpha$ -GaSe<sub>1.08</sub>、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>が知られている。その中でもGaSeは共有結合したGa原子とSe原子の層構造を基本として、隣接する各層はファンデルワールス力で結合している。こうした特異な層状構造によって、GaSe結晶は各層に平行な方向へ容易に劈開することができる。また、GaSeは室温で2.0eV付近にバンドギャップをもつ化合物半導体であることから、層状構造に起因する結晶異方性と相まって、近年、太陽電池活性層およびバッファ層をはじめとする各種デバイス、赤外線検出器などの光電変換素子材料として期待されている[1-8]。しかしながら、IV族、III-V族、I-III-VI<sub>2</sub>族など各種の半導体における勢力的な開発応用研究に比較して、III-VI属化合物半導体に関する関心は不十分とはいえない。

我々の研究グループでは、III-VI属化合物半導体GaSeのデバイス材料としての新たな知見を見出すために、温度勾配凝固法にてGaSe結晶を作製し、各種物性研究に取り組んでいる。これまでに、温度勾配凝固法にて成長したGaSe結晶は層状構造を有し、その表面は非常に高い平坦性をなし、[004]方向へ配向性を持つ六方結晶構造を持っていることを報告した[9]。透過率測定より、室温のGaSeのバンドギャップは2.01eV付近にあることを観察し、吸光度測定にて観察される吸収ピークは励起子吸収に由来することを確認した。なお、数値計算より、0KにおけるGaSeの励起子吸収エネルギーは2.11eVであると見積もった。本研究では、温度勾配凝固法にて成長したGaSe結晶の発光特性を明らかにするために、フォトルミネッセンス測定の研究結果について報告する。

## 2. 実験方法

GaSe結晶はGa金属およびSe金属からGaSe化合物を合成した後、温度勾配凝固法で成長された。計測用試料はGaSe結晶の高い劈開性を利用して、as-grownのGaSe結晶を空気中で劈開して作製した。

本研究では、温度勾配凝固法にて成長したGaSe層状結晶の発光特性を明らかにするためにフォトルミネセンス (Photoluminescence : PL) 測定を行った。励起光源にHe-Cdレーザー (波長 : 441.6nm) を使用し、測定温度4.2Kにて実施した。フォトルミネセンスは集光レンズで分光器(JOBIN YVON HR-1000)へ導かれ、ライトチョッパーに同期したロックインアンプで検出された。フォトルミネセンス測定条件は波長範囲580nm~630nmで波長間隔0.2nmである。また、GaSe結晶のPLスペクトルの励起強度依存性を調べた。励起強度は合成石英製NDフィルターを用いて、励起強度を100%、50%、32%、10%、1%、0.1%と変化させた。さらに、PLスペクトルの測定温度依存性を温度可変型クライオスタットを用いて、試料温度13.5Kから273Kまでの温度範囲で調べた。

## 3. 測定結果と考察

温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶の PL スペクトルと反射スペクトルを Fig.1 に示す。PL スペクトルより、2.07eV および 2.03eV に明瞭な 2 つの発光ピークを観察した。反射スペクトルより 2.10eV 付近に吸収が見られた。これは GaSe のバンドギャップが 4.2K で 2.10eV 付近に位置することを示している。また、1.6eV まで PL スペクトル測定をしたが、深い準位からの PL 発光は観察されなかった。即ち、温度勾配凝固法に成長した GaSe 結晶はバンド端付近のみに発光を有する光学的に高品位な結晶であることを示している。

PL スペクトルの拡大図 (Fig.1 の挿入図) は、GaSe 結晶の PL スペクトルは先の発光ピーク以外に、少なくとも 2 つの発光ピークを含んでいることを示して

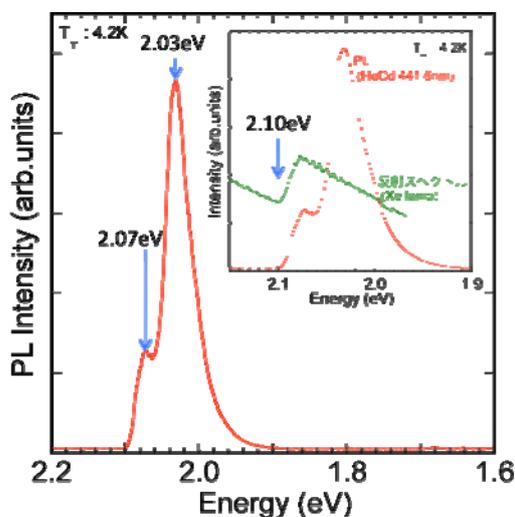


Fig.1 GaSe の PL スペクトルと反射スペクトル

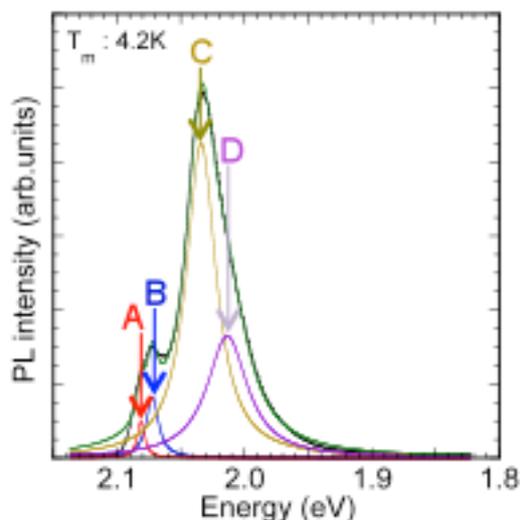


Fig.2 波形分離された PL スペクトル.

いる。そこで、PL スペクトルが 4 つの発光ピークから構成されていると仮定して、Lorentz 関数をフィット関数として波形分離を行った。Fig.2 に波形分離した結果を示す。4 つの発光ピークを Peak-A、Peak-B、Peak-C、Peak-D とする。ここで、Peak-A~D はそれぞれ、2.08eV、2.07eV、2.03eV、2.01eV になった。波形分離にて出現した 2.08eV および 2.03eV の各発光ピーク強度は 2.03eV 発光のものに比較して、それぞれ約 1/10、約 1/2 であった。なお、Peak-A は自由励起子再結合 (the recombination of the direct free exciton : DFE)、Peak-B は束縛励起子再結合 (The recombination of direct bounds exction : DBE)、Peak-C は the radiative decay of the indirect free exciton (IFE) [10-13] と類似した。

PL 発光ピーク発光起源を解明するために、13.5K から 160K までの測定温度範囲にて、発光ピークの振る舞いを調べた。Fig.3 に発光ピークエネルギーの温度依存性を示す。発光 Peak のエネルギーは測定温度の上昇に伴い低エネルギー側へシフト (レッドシフト) した。このレッドシフトは、半導体の温度上昇に伴うバンドギャップの縮小を反映していると考えられる。また、Fig.4 に発光ピーク強度の温度依存性を示す。発光ピーク強度は測定温度の上昇に伴い徐々に減少し、50K 以上で急激に減少した。この発光ピーク強度の変化を、以下の式を用いてフィッティングした。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

ここで、発光ピーク強度 : I、活性化エネルギー : E (eV)、ボルツマン定数(SI 単位系では  $1.3807 \times 10^{-23}$  [J · K]) :  $k_B$ 、絶対温度 : T (K) とする。各発光ピークの活性化エネルギーはそれぞれ、 $E_A = 19\text{meV}$ 、 $E_B = 15\text{meV}$ 、 $E_C = 37\text{meV}$ 、 $E_D = 13\text{meV}$  と見積もられた。測定温度の上昇に伴って、全ての発光ピーク強度が小さくなることより、各発光ピークは励起子に関連したものであると考えられ

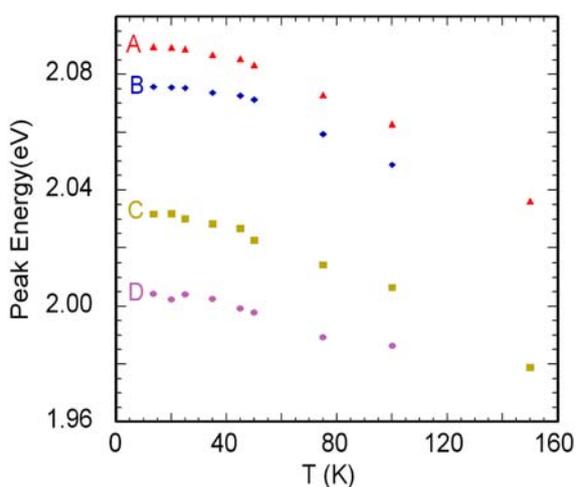


Fig.3 各 Peak のエネルギーの温度依存性

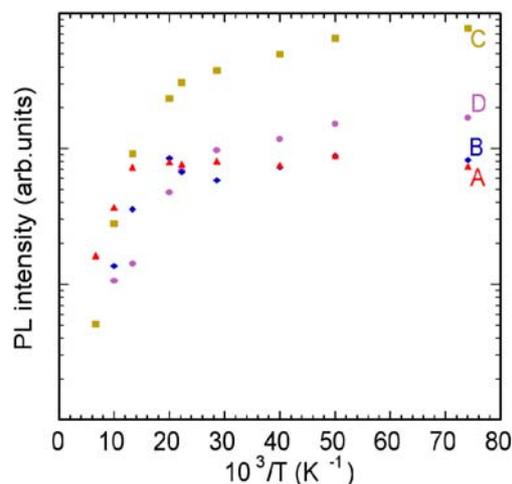


Fig.4 各 Peak の発光強度の温度依存性

る。また、2.03eV 発光の  $E_c$  は 25meV より大きいことから室温でも安定な発光中心として期待される。

Fig.5 に PL スペクトルの励起強度依存性を示す。励起光源に GaSe のバンドギャップエネルギーより大きいエネルギーを有する He-Cd レーザー (波長 441.6nm、定格出力 108mW) を用いて、励起強度を 100% から 0.1% の範囲で変化させた。ドナー・アクセプターペア発光では、励起強度を増加させると、発光ピーク位置が高エネルギー側へシフトする。しかし、GaSe の PL スペクトルは励起強度に伴って発光強度のみ増加するが、発光ピークエネルギーは変化しない。即ち、GaSe の PL スペクトルはドナー・アクセプターペア発光を含まないことを示している。

#### 4. 結論

温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶の発光特性を PL 法にて調べた。2.07eV と 2.03eV に発光ピークを有する PL スペクトルを観察した。これらの発光ピーク強度は測定温度の上昇によって減少した。また PL スペクトルの励起強度依存性を調べたところ、PL 発光強度は増加したが、発光ピークエネルギーは変化しなかった。即ち、温度勾配凝固法にて成長した GaSe 結晶中は光学的に高品質であり、その PL 発光スペクトルは励起子と強く関係することが分かった。

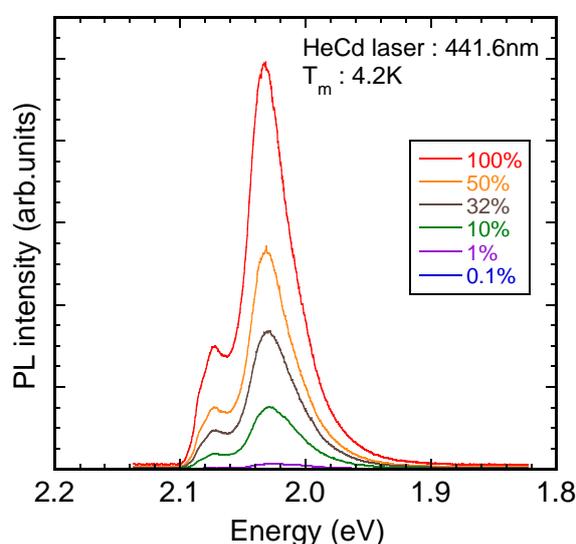


Fig.5 PL スペクトルの励起強度依存性

#### 参考文献

- 1) A. Mercier, E. Mooser, J. P. Voitchovsky, J. Lumin. 7 (1973) 241.
- 2) A. Kuhn, A. Chevy, E. Lendvay, J. Cryst. Growth 13-14 (1972) 380.
- 3) D. Gili-Tos, M. Grandolfo, P. Vecchia, Phys. Rev. B 7 (1973) 2565.
- 4) A. R. Goi, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen, A. Chevy, Phys. Rev. B 45 (1992) 4221.
- 5) N. M. Gasanly, A. Aydinli, H. Ozkan and C. Kocabas, Mater. Res. Bull. 37 (2007) 169.
- 6) 大山昌憲, 伊藤浩, 佐藤有紀, 竹内学, 表面技術 57 (2006) 664.
- 7) M. M. Abdullah, M. Ajmal Khan, G. Bhagavannarayana, M. A. Wahab, Sci. Adv. Mater. 3 (2011) 239.
- 8) Gordillo. G, Cediell. G, Caicedo. L. M, Infante. H, Sandino. J, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2000, pp614, ISBN 0-7803-5772-8, Anchorage, Alaska, USA, September 15-22, 2000.
- 9) 大杉信斗他, 2012 年第 59 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 16a-E2-10.
- 10) V. Capozzi, Phys. Rev. B. 23 (1981) 836.
- 11) Vito Capozzi, Lorenzo Pavesi, Jean Louis Staehli, Phys. Rev. B 47 (1993) 6340.
- 12) S Shigetomi, T Ikari, H Nakashima, J. Lumi. 79 (1998) 79.
- 13) M. Karabulut, G. Bilir, G.M. Mamedov, A. Seyhan, R. Turan, J. Lumi. 128 (2008) 1551.