

β -Ga₂O₃ 単結晶における自己束縛励起子の安定性の評価

山岡優、中山正昭

大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻

Characterization of stability of self-trapped excitons in a β -Ga₂O₃ single crystal

Suguru Yamaoka and Masaaki Nakayama

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka City University

We have investigated photoluminescence (PL) and absorption properties of a β -Ga₂O₃ single crystal from the viewpoint of the stability of self-trapped excitons (STEs). A broad PL band with a large Stokes shift, which is conventionally assigned to the STE, was observed. To reveal the stability of the STE, we precisely measured the temperature dependence of the Urbach tails in absorption spectra. It was confirmed that Urbach tails at all temperatures converge into a given point, which verifies the validity of the treatment of the Urbach tail. We analysed the temperature dependence of the exponential slope, the so-called steepness constant, of the Urbach tail and evaluated the exciton-phonon coupling constant g , which defines the stability of the STE, to be $g=5.4$. Based on a previously reported theory for exciton-phonon interactions, $g>1$ generally results in that the STE is a stable state relative to a free exciton. Consequently, the above large g factor demonstrates that the STE formation is stable in β -Ga₂O₃.

1. はじめに

酸化物半導体である β -Ga₂O₃は、従来のパワーデバイスに用いられているワイドギャップ半導体である GaN や SiC に比べて、大きなバンドギャップエネルギー(4.7 eV)をもつことから[1]、より一層の低損失、高耐圧のデバイス特性を持つことが期待されており、近年、 β -Ga₂O₃を用いた FET が開発され[2]、大きな注目が集まっている。さらに、 β -Ga₂O₃は透明導電膜、深紫外光検出器等にも応用されている[3-6]。

β -Ga₂O₃は単斜晶構造をとる[7]。吸収スペクトルは、 b 軸、及び、 c 軸に対して偏光特性を示す[8-11]。 β -Ga₂O₃からの発光は、非常にブロードであり、大きなストークスシフトを伴うことが報告されている[10, 11]。このブロードな発光帯は、現象論的に、自己束縛正孔とその正孔にとらえられた電子から構成される自己束縛励起子からのものであると考えられている[10, 11]。自己束縛

励起子はおもに、アルカリハライドで観測される[12]。 β -Ga₂O₃において、Varleyらの理論計算に基づく[13]、重い有効質量をもつ正孔は、格子歪みを伴って局在化する。そして、小さなポーラロン(自己束縛正孔)が形成され、自己束縛正孔は、酸素原子の $2p$ 軌道に局在化すると報告されている。しかしながら、 β -Ga₂O₃において、自己束縛励起子形成の安定性に関する明確な実験的証拠は、これまで報告されていない。

Schreiber と豊沢による励起子-格子相互作用に関する理論によると[14]、自由励起子と比較した自己束縛励起子の安定性は、吸収スペクトルに現れる指数関数的なふるまいを示す低エネルギー側の裾(アーバックテイル)の解析から求まる励起子-格子相互作用定数 g から明らかとなる。 g が 1 より大きい場合、一般的に自己束縛励起子は、自由励起子に比べて安定となる。本研究では、 β -Ga₂O₃単結晶において、アーバックテ

イルの温度依存性を系統的に測定し、その結果を参考文献[14, 15]に基づいて解析した。その結果、自己束縛励起子の安定性が明らかとなった。

2. 試料と実験方法

本研究で用いた試料は、融液成長法により(010)面方位に成長されたアンドープ β -Ga₂O₃単結晶である(タムラ製作所作製)。試料の厚さは0.60 mmである。光学測定は吸収、発光、及び、発光励起スペクトルの測定を行った。吸収スペクトルの測定には、ダブルビーム型分光光度計(分解能 0.1 nm)を用い、10 K から 280 K までの温度依存性を系統的に測定した。また、発光スペクトルは、励起光源に YAG レーザーの第 5 高調波を用い、マルチチャンネル分光器で検出した(分解能 1.5 nm)。発光励起スペクトルの励起光源には、プリズム分光器によって単色化された重水素ランプを用い、フォトンカウンティングシステムで検出した(分解能 1.4 nm)。なお、発光、発光励起スペクトルは、10 K で測定を行った。

3. 実験結果と考察

図 1 は、 β -Ga₂O₃ 単結晶の 10 K における発光スペクトル、及び、矢印のエネルギーで受光した発光励起スペクトルを表している。

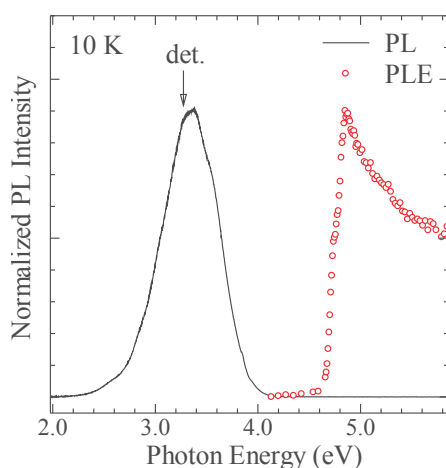


図 1. 10 K における β -Ga₂O₃の発光(実線)と発光励起スペクトル(黒丸)。矢印は発光励起スペクトルの受光エネルギーを示している。

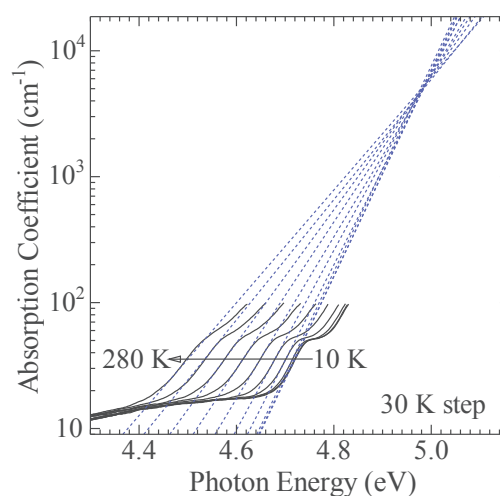


図 2. β -Ga₂O₃ 単結晶における吸収スペクトルの温度依存性。実線は実験結果、破線は式(1)に基づいたフィッティング結果を示している。

る。図 1 において、発光励起スペクトルのピークを基準に 1.5 eV のストークスシフトを伴ったブロードな発光バンドが、観測された。一般的に、自己束縛励起子からの発光は、強い格子緩和によって、大きなストークスシフトを伴ったブロードな発光が観測される。ゆえに、図 1 の発光は、現象論的に自己束縛励起子からのものであると考えられている[10, 11]。

図 2 は吸収スペクトルに現れるアーバックテイルの温度依存性の結果を 10 K から 280 K まで、30 K ごとに実線で表示している。図 2 において、アーバックテイルに対応する指数関数的な裾を明確に観測した。また、全ての温度でステップ構造が観測された。これは、光学異方性に起因すると考えられる[8-11]。この解析では、簡単のため、低エネルギー側のアーバックテイルだけを取り扱う。アーバックテイルは以下の式で表される[14]。

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[-\sigma(T) \frac{E_0 - E}{k_B T} \right] \quad (1)$$

ここで、 E_0 は極低温での励起子エネルギーに対応する収束エネルギー、 $\sigma(T)$ は温度に依存するステープネス係数である。図 2

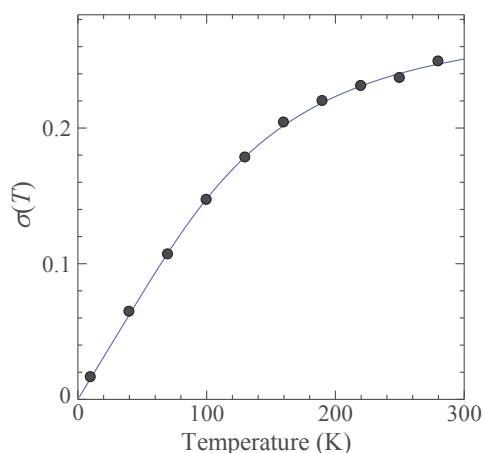


図 3. アーバックテイルの傾きから得られたスティーブネス係数の温度依存性。黒丸は実験結果、実線は式(2)に基づいたフィッティング結果を示している。

の破線は、式(1)に基づいたフィッティング結果を示しており、破線はある一点に収束する結果が得られた。この結果は、アーバックテイルの取り扱いが、妥当であることを示している。この収束点から収束エネルギー $E_0=4.98$ eV, $\alpha_0=5.3 \times 10^3$ cm⁻¹と求まった。収束エネルギー E_0 は、10 Kにおける発光励起スペクトルで得られたピークエネルギー4.9 eVにほぼ一致している。

図 3 の黒丸は、アーバックテイルの傾きから得られたスティーブネス係数 $\alpha(T)$ の温度依存性の結果を表している。文献[15]に基づくと、スティーブネス係数 $\alpha(T)$ の温度依存性は、

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2k_B T}{E_{ph}} \tanh \left[\frac{E_{ph}}{2k_B T} \right] \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 E_{ph} は励起子と相互作用する現象論的なフォノンエネルギー、 σ_0 は高温におけるスティーブネス係数の収束値である。図 3 の実線は、式(2)を用いたフィッティング結果を示している。フィッティングパラメータは、それぞれ、 $\sigma_0=0.28$, $E_{ph}=31$ meV と求まった。

Schreiber と豊沢により報告された理論に基づくと[14]、自己束縛励起子の安定性を示す励起子-格子相互作用定数は以下の式で

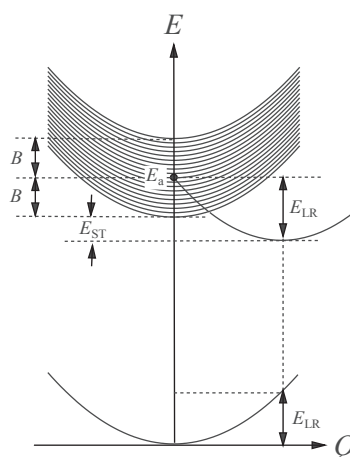


図 4. 自由励起子、及び、自己束縛励起子に対する配位座標モデル。横軸は格子歪み Q を表す。

表される。

$$g = \frac{E_{LR}}{B} \quad (3)$$

ここで、 E_{LR} は格子緩和エネルギー、 B は励起子バンド半幅である。図 4 は、自由励起子、及び、自己束縛励起子に対する配位座標モデルを表している。 g が 1 より大きい場合、自己束縛状態が最低エネルギーとなり、自由励起子に比べて、自己束縛励起子が安定となる。 g はまた、以下の式でも定義される[14]。

$$g = \frac{s}{\sigma_0} \quad (4)$$

ここで、 s は次元に依存するスティーブネス定数である。3次元結晶では、 $s=1.5$ である[14]。ただし、厳密には、 $s=1.5$ は単純な立方晶系における計算値である。しかしながら、 $s=1.5$ の値は、経験的に分子性結晶を含む様々な立方晶系以外の物質でも用いられており、自己束縛励起子の安定性の証明に適用されている[12]。 β -Ga₂O₃において、図 3 で式(2)を用いてスティーブネス係数の温度依存性のフィッティングにより得られた σ_0 は 0.28 であるため、 $g=5.4$ と求まった。これは 1 より十分に大きな値である。すなわち、 β -Ga₂O₃において、自己束縛励起子は、自由励起子に比べて安定であることが、実

験的に証明された。

豊沢による自己束縛励起子モデル(図 4)に基づくと[16]、図 2 に示したアーバックテイルの収束エネルギーは $E_0=E_a-B$ 、自己束縛励起子からの発光エネルギーは E_a-2E_{LR} で与えられる。なお、 E_a は励起子バンドの中心エネルギーである。ゆえに、ストークスシフト E_s は以下の式で与えられる。

$$E_s = 2E_{LR} - B \quad (5)$$

既に述べたように、図 1 から、ストークスシフトは、 $E_s=1.5$ eV である。 $g=5.4$ 、 $E_s=1.5$ eV、及び、式(3)と(5)から、格子緩和エネルギー $E_{LR}=0.83$ eV、励起子バンド半幅 $B=0.15$ eV と見積もられた。

最後に、自己束縛励起子の安定化エネルギーについて議論する。文献[16]に基づくと、安定化エネルギー E_{ST} は図 4 より、以下の式で与えられる。

$$E_{ST} = E_{LR} - B \quad (6)$$

式(6)を用いて、実験値から $E_{ST}=0.68$ eV と求めた。文献[13]で、 β -Ga₂O₃ における自己束縛正孔形成の安定化エネルギーは第一原理的な理論計算により、 $E_{ST}=0.53$ eV と求められている。自己束縛励起子の局在中心は自己束縛正孔であることから、自己束縛励起子形成の安定性は、主に自己束縛正孔の安定化エネルギーによって決定される。この解析から得られた $E_{ST}=0.68$ eV は、自己束縛正孔の安定化エネルギーの計算値 $E_{ST}=0.53$ eV と良い一致を示している。この結果は、自己束縛励起子形成の安定性に関するこれらの解析は妥当であることを裏付けている。

4. まとめ

β -Ga₂O₃ 単結晶における自己束縛励起子の安定性の解明を目的として研究を行った。Schreiber と豊沢による、励起子-格子相互作用の理論に基づいて[14]、アーバックテイルの温度依存性について解析を行った。その結果、励起子-格子相互作用定数 $g=5.4$ と求めた。一般的に $g>1$ の場合、自由励起子に比べ、自己束縛励起子の方が安定と

なる。従って、 β -Ga₂O₃ では、自己束縛励起子が安定であることが明らかとなった。さらに、自己束縛励起子形成の安定化エネルギーは、0.68 eV と評価され、これは自己束縛正孔形成の安定化エネルギーの計算値 0.53 eV[13]にほぼ一致した。それゆえ、大きなストークスシフトを伴ったブロードな発光帯は、明確に自己束縛励起子からのものであることであると結論づけられる。

参考文献

- [1] H. H. Tippins, Phys. Rev. **140**, A316, (1965).
- [2] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, Appl. Phys. Lett. **100**, 013504 (2012).
- [3] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **70**, 3561 (1997).
- [4] M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Thin Solid Films **411**, 134 (2002).
- [5] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita, Appl. Phys. Express **1**, 011202 (2008).
- [6] D. Guo, Z. Wu, P. Li, Y. An, H. Liu, X. Guo, H. Yan, G. Wang, C. Sun, L. Li, and W. Tang, Opt. Mat. Express **4**, 1067 (2014).
- [7] S. Geller, J. Chem. Phys. **33**, 676 (1960).
- [8] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **71**, 933 (1997).
- [9] T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, and T. Aono, Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1578 (1974).
- [10] M. Yamaga, T. Ishikawa, M. Yoshida, T. Hasegawa, E. G. Villora, and K. Shimamura, Phys. Status Solidi C **8**, 2621 (2011).
- [11] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, Appl. Phys. Lett. **92**, 201914 (2008).
- [12] K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons* (Springer, Berlin, 1993), pp. 1-31 and pp. 123-219.
- [13] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **85**, 081109(R) (2012).
- [14] M. Schreiber and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1544 (1982).
- [15] H. Mahr, Phys. Rev. **125**, 1510 (1962).
- [16] Y. Toyozawa, *Optical Processes in Solids* (Cambridge University Press, United Kingdom, 2003), pp. 149-230.