

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760203

研究課題名(和文) フラーレン・GaAsヘテロ構造の結晶成長とその応用

研究課題名(英文) Development of new devices using fullerene and GaAs heterostructures.

研究代表者

西永 慈郎(NISHINAGA JIRO)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：90454058

研究成果の概要(和文)：

フルラーレン C₆₀ の MBE 法によるエピタキシャル成長および C₆₀ を添加した GaAs、AlGaAs の物性について研究を進めた。C₆₀ と基板結晶の格子不整合は大きいですが、得られた結晶は極めて良く、C₆₀/GaAs ヘテロ界面の RHEED 振動観察によって、C₆₀ 成長初期層が基板表面再構成と C₆₀ 分子の立体構造で決まることを発見した。低温 MEE 法を用いて C₆₀-doped GaAs を作製した。C₆₀ 分子は分解されずに添加され、深い電子トラップとして機能することがわかった。この電子トラップは電界を印加すると電子を放出し、AlGaAs 中でも同様に機能することがわかった。

研究成果の概要(英文)：

Intensity oscillations of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) are observed during epitaxial growth of a C₆₀ layer on GaAs substrates. The frequencies of the oscillations coincide well with the growth rates of C₆₀ layers, suggesting that C₆₀ layers grow by layer-by-layer growth mode. C₆₀ uniformly doped and delta-doped GaAs layers are grown by migration enhanced epitaxy method. C₆₀ uniformly doped GaAs layers show highly resistive characteristics, suggesting that C₆₀ molecules cannot be decomposed into isolated C atoms. Electrochemical capacitance-voltage profiles of C₆₀ delta-doped GaAs layers suggest that C₆₀ molecules in GaAs lattice produce deep electron traps which can be charged or discharged by applied electrical fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,200,000	660,000	2,860,000
21年度	600,000	180,000	780,000
22年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：フルラーレン、GaAs、MBE、MEE、RHEED、量子ドット

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜、有機・無機界面を用いた光電子

機能材料が、電界発光(EL)素子、薄膜トランジスタ(TFT)、薄膜太陽電池などとして、世

界的に研究開発されている。有機薄膜は軽量、フレキシブル、ローコストなどの多くの利点があり、これらのデバイスの特性向上を図るために、結晶品質のよい有機薄膜、有機・無機界面を得ることは極めて重要である。様々な有機薄膜成長について、電子線回折や X 線回折による構造解析や走査型トンネル顕微鏡 (STM) などによるエピタキシャル成長の極初期構造についての報告がなされているが、有機半導体の結晶成長の動的過程についての報告は少なく、有機結晶成長の成長形式に関する報告はほとんどない。

無機半導体、特に GaAs について、分子線エピタキシー (MBE) 法による反射高速電子線回折 (RHEED) の強度振動が報告されて以来、そのエピタキシャル成長過程についての研究が盛んに行われてきた。それは、RHEED 強度の周期振動が、核形成と二次元島の発達融合に対応しており、成長温度やオフ基板を用いたステップ間隔の変化に敏感であったためである。そこで、この RHEED 強度振動の観察が有機薄膜、有機・無機界面にも可能であれば、有機結晶成長の動的過程観察が可能となり、有機結晶のカイネティクスモデル化、有機・無機界面の制御に強力なツールとなると考えた。そこで対称的な構造を有するフラレン C₆₀ を用いて、良好なエピタキシャル成長する GaAs 基板上に成長し RHEED 強度観察を試み、振動観察に成功した。次に C₆₀/GaAs ヘテロ構造の電子構造を調べるために、GaAs 薄膜中に C₆₀ 分子を δ ドーピングし、電気的特性を調べたところ、C₆₀ 分子が電子トラップとして機能し、GaAs 結晶を半絶縁化させることがわかった。また、この電子トラップは外部電界によって電子を放出することがわかり、新規メモリへの応用を考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、RHEED 強度振動解析を GaAs 基板上 C₆₀ 薄膜の結晶成長に適用し、有機・無機半導体界面の成長初期層核形成とその後の結晶成長の動的過程を観察すること、GaAs 中に添加された C₆₀ 分子が形成する電子トラップの物性を評価し、新規デバイスへの応用を図ることである。具体的には、以下の 2 点を行う。

① GaAs 結晶上フラレン C₆₀ 結晶成長のモデル化

C₆₀ 結晶成長時における RHEED 強度振動は、GaAs 基板表面再構成の違いによって変調されることがわかった。この変調が意味することを調査し、格子不整合が大きいにも関わらず、成長極初期から平坦に成長する C₆₀/GaAs 界面のメカニズムを探る。

② C₆₀ δ ドーピング GaAs を用いた新規のデバイス作製

C₆₀ を δ ドーピングすることで、GaAs 中で C₆₀ 分子が電荷を蓄積、解放することがわかった。この電子トラップの結晶学的特性と電気的特性を評価し、基礎的物性を探る。その後、この電子トラップを利用して新規メモリの提案を行う。

3. 研究の方法

この研究は III-V 族化合物半導体で培われた高度な結晶成長技術、デバイス作製技術を用いることで、有機半導体の結晶成長その場観察技術を構築させることと、特異な特性を有しつつもほとんどデバイス応用されていないフラレン C₆₀ を、新たな電子材料へと発展させることを目的としている。有機デバイスの特性改善のために、有機・無機界面、有機・有機界面のヘテロ構造の形成過程をモデル化することは重要であり、RHEED 強度振動により、フラレン C₆₀ 結晶の GaAs 基板上の初期核形成と、その後の C₆₀ 結晶の成長過程を調査する。また、RHEED 強度振動解析で得られた知見をもとに、GaAs 結晶中の C₆₀ 分子を δ ドーピングし、C₆₀ 分子の電荷の蓄積、放出を利用したメモリ開発を行う。

4. 研究成果

MBE 法を用いて GaAs 基板上に C₆₀ 結晶薄膜を堆積させ、RHEED 強度振動の観察を行った。GaAs 基板の自然酸化膜を熱処理により除去後、GaAs buffer 層を堆積し、基板温度 70°C から 100°C にて C₆₀ 薄膜を堆積させた。高純度 C₆₀ 粉末を K セルに入れ、400°C 以上に加熱することによって安定な C₆₀ 分子線が得られる。RHEED 強度振動の観察は C₆₀ 分子線強度 (BEP) を 4.0×10^{-7} Torr に固定して行った。これは成長速度 300 nm/h であり、セル温度 500°C 以上で実現できる。GaAs (001), (111)A, (111)B 基板上に成長した C₆₀ 結晶薄膜は、成長開始後すぐに明瞭な 6 回対称のストリーク像を示す。成長後、XRD 2θ/ω scan を行ったところ、(hhh) 回折のみが確認でき、C₆₀ 結晶薄膜が [111] 配向していることを確認した。

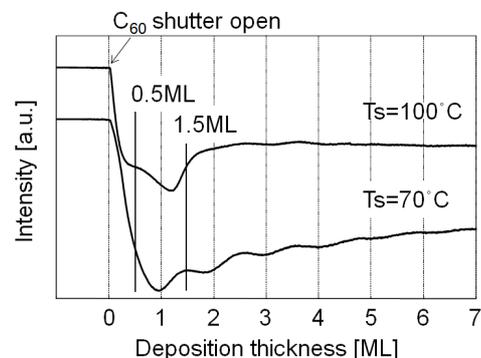


Fig. 1 C₆₀ 薄膜成長中の RHEED 強度

Fig. 1 に GaAs (111)B (2 x 2) 構造上の C₆₀

結晶成長における RHEED 強度振動の結果を示す。横軸は堆積した分子層 (ML) 厚に換算したものである。基板温度 70°Cにて RHEED 強度が一定の周期の振動を示すことがわかる。この振動周期は膜厚より求めた分子層成長速度と一致することを確認した。つまり、C₆₀ 結晶薄膜は基板との格子不整合が大きいにもかかわらず、成長初期から layer-by-layer 成長していることを示している。

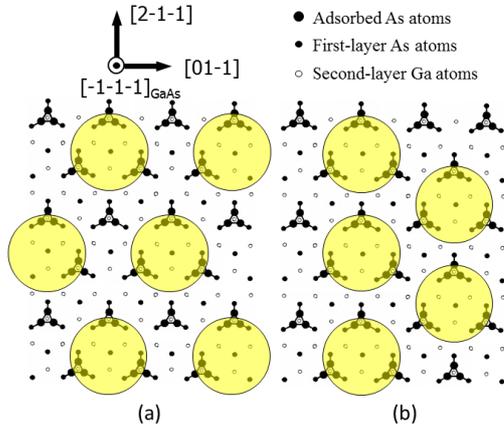


Fig. 2 C₆₀ 初期層配列モデル

次に成長初期過程に注目すると、成長開始後、約 0.5 ML 堆積したところに RHEED 強度の肩が現れ、1.5 ML 堆積したところにピークが確認できる。このような現象は他のヘテロ構造では見られないものであり、基板表面再構成上における C₆₀ 結晶核形成過程を反映していると考えられる。Fig. 2 に GaAs (111)B (2 x 2) 構造上の C₆₀ 初期層の配列モデルを示す。C₆₀ 分子の直径は 10 Å であり、黄色の円が C₆₀ 分子である。GaAs (111)B (2 x 2) 構造上には砒素三量体が周期的に配列しており、C₆₀ 分子との相関を検討した結果、砒素三量体に囲まれたサイトのみで C₆₀ 分子が吸着すると考えると、RHEED 強度振動の結果をうまく説明できる。つまり、C₆₀ 成長初期層は最密充填構造の 40% (a) もしくは 50% (b) で完成され、その後、第 2 層目を面心立方格子の C₆₀ 結晶が成長するというモデルである。このモデルを検証するため、GaAs (111)B ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造上における C₆₀ 結晶薄膜成長中の RHEED 強度振動観察を行った。

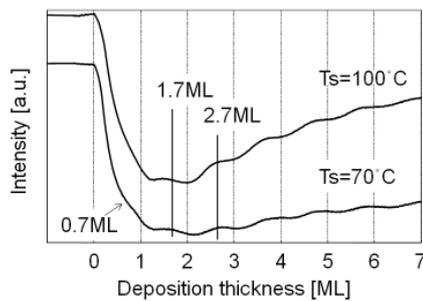


Fig. 3 C₆₀ 薄膜成長中の RHEED 強度

GaAs (111)B 基板は Ga rich 条件の場合、六員環が周期的に配列する ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造となる。Fig. 3 に ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造上の C₆₀ 結晶成長における RHEED 強度振動の結果を示す。(2 x 2) 構造上 C₆₀ 結晶成長と同様に、数分子層成長後 RHEED 強度が一定の周期を持って振動している。成長初期に注目すると、約 0.7 ML 堆積したところで肩が現れ、その後、1.7 ML, 2.7 ML にピークが確認できる。これは C₆₀ 成長初期層が GaAs (111)B (2 x 2) 構造上とは異なる配列をしていることを示している。Fig. 4 に GaAs (111)B ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造上 C₆₀ 成長初期層の配列モデルを示す。($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造は [2-1-1]_{GaAs} 方向に対して ±6.6° 回転した六員環が周期的に配列した構造であり、Fig. 4 のように C₆₀ 初期層が最密充填構造の 66% で完成し、その後面心立方格子の C₆₀ 結晶が成長すると考えると、RHEED 強度振動の結果をうまく説明できる。この場合、Fig. 4 のように 2 つのドメインが存在し、ドメイン間の回転角度は 13° となる。Fig. 5 に ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) 構造上 C₆₀ 結晶薄膜の XRD ϕ scan の結果を示す。この結果は C₆₀ 結晶薄膜に 13° 回転した 2 つのドメインが存在することを示しており、Fig. 4 に示した配列モデルは正しいと考えられる。以上より、C₆₀ 成長初期層の配列は C₆₀ 分子と基板表面再構成との立体構造によって決まり、この成長初期層の柔軟さによって格子不整合による歪みを緩和し、成長初期から結晶性の高い結晶が成長すると言える。

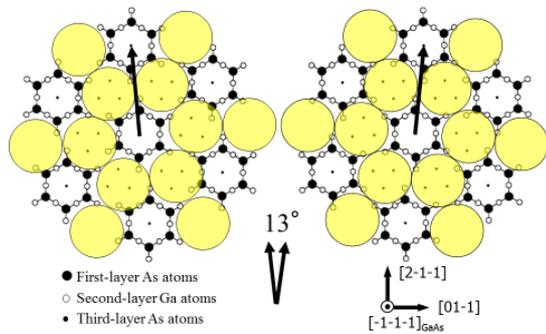


Fig. 4 C₆₀ 初期層配列モデル

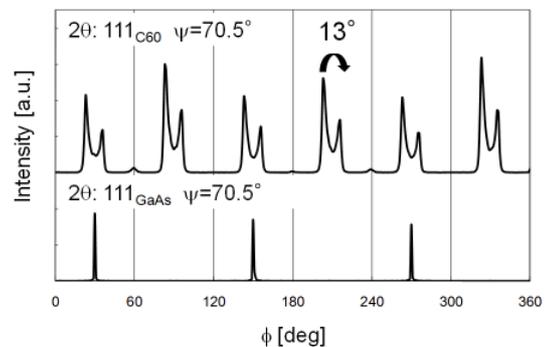


Fig. 5 C₆₀ 薄膜の XRD ϕ scan

C_{60} 分子が GaAs 表面に周期的に配列することが明らかとなったので、GaAs 結晶成長中に C_{60} 分子を供給することで母体結晶の結晶性を保ったまま C_{60} 分子の添加が可能と考え、 C_{60} doped GaAs 薄膜を MBE 法によって製作した。 C_{60} の付着係数は高温成長時に低くなるので、Migration Enhanced Epitaxy (MEE) 法を用いて基板温度 300°C にて C_{60} doped GaAs 薄膜を作製したところ、 C_{60} 濃度 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度ドーピングにおいても、GaAs 結晶に転位が形成されないことがわかった。この得られた結晶は半絶縁性を示し、 C_{60} 分子が GaAs 結晶中で分解されず、電子トラップを形成することがわかった。そこで、この電子トラップの機構を調査するため、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) による結晶学的評価と、GaAs 結晶の単一原子面のみ C_{60} をドーピング (δ ドーピング) し、Electrochemical capacitance-voltage (ECV) 測定を行った。

MBE 法により n 型 GaAs (001) 基板の上に基板温度 590°C にて Si doped GaAs 層を成長後、基板温度 300°C にて C_{60} を δ ドーピングし、MEE 法にて Si-doped GaAs 層を 30 ML 成長させた。その後、基板温度 590°C にて Si doped GaAs 層を MBE 法にて成長させた。Fig. 6 に C_{60} δ -doped GaAs 薄膜の HRTEM 像を示す。この試料は表面から 80 nm に C_{60} δ ドーピング層が存在し、この C_{60} δ ドーピング層上に複数の黒点が並んでいることがわかる。この試料の C_{60} ドーピング量は $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であり、黒点の密度とほぼ一致していることから、 C_{60} 分子の添加により GaAs 結晶に歪みが生じ、歪みコントラストとして現れたと考えられる。図中の拡大図に注目すると、黒点の周囲および C_{60} δ ドーピング層上には明瞭な位相コントラストが形成されており、 C_{60} δ ドーピングされた GaAs 層に結晶欠陥はないといえる。以上より、GaAs 結晶中に C_{60} 分子を結晶欠陥なくドーピングすることが可能であるといえる。

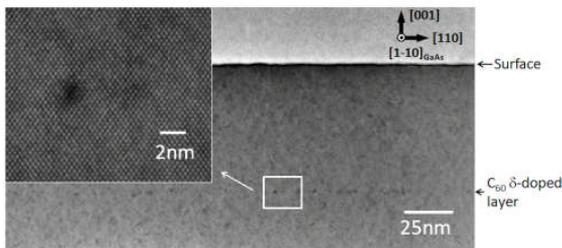


Fig. 6 C_{60} δ -doped GaAs の HRTEM 像

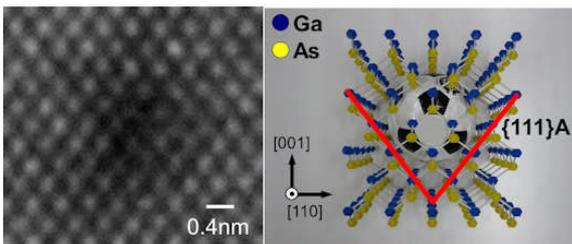


Fig. 7 HRTEM 像と GaAs 中の C_{60} モデル図

Fig. 7 に HRTEM 像の拡大図と GaAs 格子中 C_{60} 分子の構造モデルを示す。 C_{60} 分子は Ga 原子との結合が強いため、Ga 極性面に付着する傾向があり、 C_{60} 分子は $\{111\}A$ 面に囲まれたサイトに収まり、GaAs 結晶に囲まれると考えられる。この場合、 C_{60} 分子は Ga 原子からのダングリングボンド 14 個と As 原子からのダングリングボンド 14 個に囲まれた構造内に存在する。

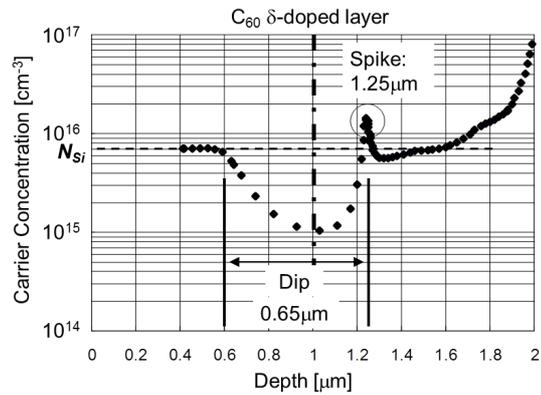


Fig. 8 C_{60} δ -doped GaAs の ECV 測定

(a) Depletion edge: $0.4 \mu\text{m}$ (b) Depletion edge: $1.25 \mu\text{m}$

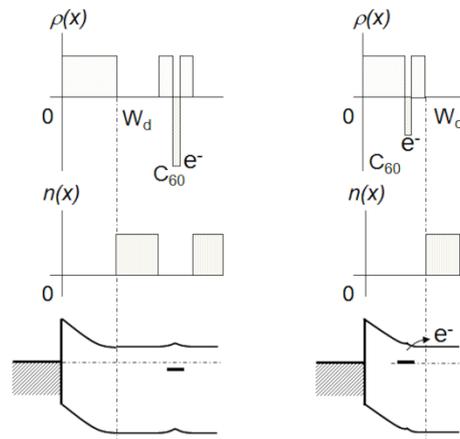


Fig. 9 C_{60} δ -doped GaAs のバンド構造

Fig. 8 に Si 濃度 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、試料表面から深さ $1 \mu\text{m}$ に C_{60} を $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の密度で δ ドーピングした GaAs 薄膜の ECV 測定の結果を示す。ECV 測定は電気化学エッチングを行いながら、CV 測定によってキャリア濃度を測定し、得られた結果を横軸に試料表面からの深さ、縦軸にキャリア濃度として表す。深さ $0.4 \mu\text{m}$ にてキャリア濃度 (電子濃度) と Si 濃度はよく一致するが、深さ $0.6 \mu\text{m}$ からキャリア濃度は減少し、深さ $1.25 \mu\text{m}$ にてキャリア濃度の spike が確認できる。キャリア濃度の dip が現れる理由として、 C_{60} 分子のドーピングにより電子トラップが形成されたためであり、spike が現れる理由は、その電子トラップに電界が印加されて電子が放出されたためと考えられる。Fig. 9 に表面空乏

層端が表面から深さ 0.4 μm (a), 深さ 1.25 μm (b)の時の電荷分布, キャリア濃度分布, バンド構造をそれぞれ示す。 C_{60} ドーピングにより形成された電子トラップは, C_{60} δ ドーピング層周囲の電子を捕獲するため, 電気化学エッチング前の試料の電荷分布, キャリア濃度分布, バンド構造は Fig. 9(a)のようになる。エッチングを進めると表面空乏層端は C_{60} δ ドーピング層を通過し, 電子トラップに電界が印加され, Fig. 9(b)のようにトラップから電子が放出される。その後, 全電子が放出されるまで空乏層端が同じ位置に留まるため, キャリア濃度が見かけ上高くなり, キャリア濃度の spike として現れる。電子トラップから電子が放出し始める深さとドナー濃度の関係から, 電子トラップの活性化エネルギーを見積もることができ, GaAs 結晶中の C_{60} 電子トラップは伝導帯底から 0.42 ± 0.02 eV と見積もられた。このエネルギーは GaAs 結晶の EL2 (0.75 eV) や低温成長時に形成されるトラップ (0.64 eV) と異なることから, C_{60} ドーピングに起因しているものと考えられる。

同様に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 中へ C_{60} δ ドーピングを行い, 形成される電子トラップの活性化エネルギー ($E_c - E_t$) を見積もった。Fig. 10 に GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に形成される C_{60} 電子トラップの活性化エネルギーと, C_{60} 分子の LUMO level を示す。Al 濃度を増やすと C_{60} 電子トラップの活性化エネルギーが一様に増大するが, 真空準位からの電子トラップのエネルギー ($E_0 - E_t$) はほぼ一定となることがわかる。また, この真空準位からのエネルギーは, C_{60} 分子の LUMO level とほぼ一致している。我々は以前に Al, Ga と C_{60} 分子との複合体薄膜を MBE 法によって形成し, 複合体を形成しても C_{60} 分子由来の LUMO, HOMO が色濃く残っていることを確認しており, 本結果は GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶中でも C_{60} 分子由来の LUMO level が活性であることを示唆している。

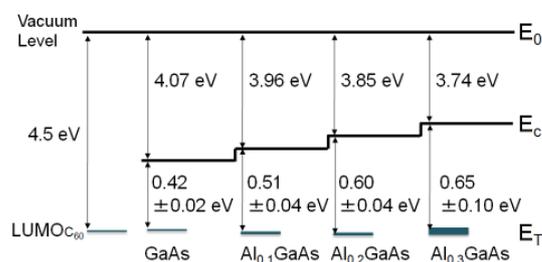


Fig. 10 C_{60} 電子トラップの活性化エネルギー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 1 件)

- ① 西永慈郎, 堀越佳治, GaAs 基板上フラー

レン C_{60} の結晶成長と C_{60} doped GaAs の電気的特性、表面科学、査読有、31, 632-636, Dec. 2010

- ② J. Nishinaga, T. Hayashi, K. Hishida, and Y. Horikoshi, Electrical properties of C_{60} delta-doped GaAs and AlGaAs layers grown by MBE, Physica Status solidi C, 査読有, 7, 2486-2489, Oct. 2010
- ③ J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Structural properties of C_{60} multivalent metal composite layers grown by molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 28, C3E10-C3E13, Apr. 2010

〔学会発表〕 (計 2 6 件)

- ① J. Nishinaga (Invited), Growth and characterization of $\text{C}_{60}/\text{GaAs}$ interfaces and C_{60} doped GaAs, 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, Germany, August 22 - 27, 2010.
- ② J. Nishinaga, T. Hayashi, K. Hishida, and Y. Horikoshi, Electrical properties of C_{60} δ -doped GaAs layers grown by MBE, 36th International Symposium on Compound Semiconductor, Santa Barbara, USA, August 30 - September 2, 2009.
- ③ J. Nishinaga, T. Hayashi, K. Hishida, and Y. Horikoshi, Structural properties of C_{60} -multivalent metal composite layers grown by MBE, 26th North American Molecular Beam Epitaxy, Princeton, USA, August 9-12, 2009.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Growth and characterization of fullerene/GaAs interfaces and C_{60} doped GaAs layers, Crystal Growth: Theory, Mechanism, and Morphology (Editors: N. A. Mancuso and J. P. Isaac) Nova Science Publishers, 2011, (printing) (分担執筆)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西永 慈郎 (NISHINAGA JIRO)
早稲田大学・高等研究所・助教
研究者番号: 90454058

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者

堀越 佳治 (HORIKOSHI YOSHIJI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：60287985