

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760293

研究課題名（和文） 有機・無機半導体ヘテロ接合の結晶成長と電子構造モデル化

研究課題名（英文） Crystal growth and electronic structures of fullerene / GaAs heterostructures

## 研究代表者

西永 慈郎（NISHINAGA JIRO）

早稲田大学・高等研究所・准教授

研究者番号：90454058

## 研究成果の概要（和文）：

フラーレン $C_{60}$ はサッカーボール型の対称性の優れた分子であり、他の材料と組み合わせることで、サイズが均一な量子ドットを作製できる可能性がある。本研究は $C_{60}$ と発光素子や高速トランジスタとして利用されるGaAsを組み合わせ、新しい電子デバイスの開発を目標に研究を行った。 $C_{60}$ とGaAsは結晶構造が大きく異なるため、ヘテロ構造の結晶成長は難しいものと考えられていたが、低温結晶成長法によって理想的なヘテロ界面の作製に成功した。GaAs結晶中の $C_{60}$ は本来の電子構造をそのまま残し、GaAs結晶から電子をもらって、その電子を電界や光によって放出することが明らかになった。この現象は今後、高速トランジスタにメモリの機能を加えることや、高感度の光検出器への応用が期待できる。

## 研究成果の概要（英文）：

Fullerene  $C_{60}$  molecules crystallize into a fcc structure on crystalline substrates. However,  $C_{60}$  crystals are very fragile and chemically unstable due to the weak binding energy, and it is very difficult to apply  $C_{60}$  crystals to practical devices. The motivation of this research is to fabricate  $C_{60}$  / III-V compound semiconductors heterostructures by using molecular beam epitaxy (MBE) which is the most used technique for the analysis of epitaxial growth process. We have concentrated on the study of characteristics of  $C_{60}$  epitaxial growth on GaAs substrates and the development of new devices using  $C_{60}$  molecules in GaAs lattices such as infrared detectors and memory devices.

## 交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 交付決定額 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

## 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：有機・無機半導体ヘテロ界面、フラーレン、GaAs、MBE

## 1. 研究開始当初の背景

フラーレン $C_{60}$ は1985年の発見以降、ナノ材料として多くの期待を集め、超伝導や薄膜トランジスタなどへの応用が報告されてきた。 $C_{60}$ は他のナノカーボンと違い、構造対称性の優れた分子であり、 $C_{60}$ の表面は多くの $\pi$ 電子に囲まれた、極めて安定な分子である。そのため $C_{60}$ 結晶は気相成長によって得ることができ、半導体結晶基板上にエピタキシャル

成長することが知られている。そこで、この $C_{60}$ に無機半導体で培われた半導体結晶成長・評価技術を応用することで、新しい有機・無機半導体ヘテロ界面の作製および物性評価が可能であると考えた。図1に代表的な無機半導体の伝導帯(CB)と価電子帯(VB)、 $C_{60}$ の最低空軌道(LUMO)と最高被占軌道(HOMO)を示す。これらの無機半導体と有機半導体は同じ半導体でありながらも、両者を組み合わせ

せたヘテロ界面についての基礎的理解やデバイス応用に関する報告は少なく、厳密な制御技術の確立とその電子構造の理解を深めることは、新たな研究分野の開拓に大いに寄与するものと考えられる。また、有機分子が無機半導体中にて量子ドットとして機能すれば、サイズ均一性の優れた低コストの量子ドット作製法の構築となる。

## 2. 研究の目的

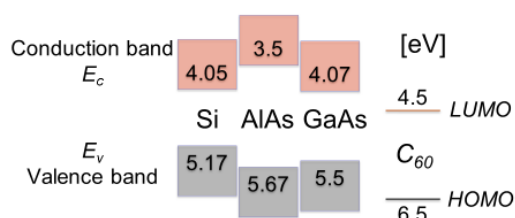


図 1. 無機半導体バンド構造と  $C_{60}$  の分子軌道。数値は真空準位からのエネルギー深さであり、単位は eV である。

本研究の目的は分子線エピタキシー (MBE) 法により、 $C_{60}/GaAs$  ヘテロ構造を作製し、その結晶学的評価と物性評価、デバイス応用を行うことである。GaAs 基板中の  $C_{60}$  結晶は良好なエピタキシャル成長をすることが知られており、GaAs 表面再構成上にて、 $C_{60}$  が周期的に配列する。つまり、1 分子層膜厚以下の  $C_{60}$  を GaAs 結晶表面に供給し、その後、GaAs 結晶を再成長させることで、結晶欠陥なく  $C_{60}$  を添加できると考えられる。実際に、MBE 法により作製したところ、結晶欠陥のない  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の作製に成功した。GaAs 格子中の  $C_{60}$  は本来の電子構造をそのまま残し、 $C_{60}$  の空軌道に電子をトラップさせ、GaAs 結晶を高抵抗化させることがわかった。また、この電子トラップに電界を印加したところ、トラップされていた電子が放出され、 $C_{60}$  が無機半導体中にて電荷を蓄積・放出できることが明らかとなった。この電子トラップは赤外光を吸収し、中間準位としても機能することから、 $C_{60}$  が無機半導体中にてサイズが均一な量子ドットとして機能していることを示唆している。

## 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、フラレン  $C_{60}$  を III-V 族化合物半導体中に添加し、特異な特性を発現させ、新規電子デバイスへと応用することを目的としている。結晶成長法として MBE 法を用い、低温成長の際には Migration Enhanced Epitaxy (MEE) 法を使用する。結晶学的評価として、透過電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD)

を用い、電子エネルギー損失分光法 (EELS) 法により、GaAs 格子中の  $C_{60}$  分子の分子軌道を計測した。また、電気的特性として、ホール効果測定、Capacitance-Voltage (CV) 測定を行い、バンド構造に関する考察を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 要約

フラレン  $C_{60}$  結晶と GaAs 結晶は結晶構造も結合力も異なるため、高品質なヘテロ界面を得ることが難しいと考えられていたが、低温結晶成長法 (MEE 法) を利用することによって、結晶欠陥のない理想的な  $C_{60}/GaAs$  ヘテロ構造の作製に成功した。GaAs 結晶中の  $C_{60}$  は EELS 測定により、 $C_{60}$  分子由来の空軌道が活性であることが確認され、 $C_{60}/GaAs$  ヘテロ界面に化学結合は形成されないことが示された。また、XRD と結晶モデルから Ga と As の不対電子は同数存在し、再構成することによって安定化することが示唆された。

$C_{60}$  doped GaAs 結晶は高抵抗を示し、 $C_{60}$  が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  $C_{60}$  分子の LUMO 由来であると考えられ、 $C_{60}/GaAs$  ヘテロ界面のエネルギー構造は真空準位を基準としている。この電子トラップは電界や光によって電子を放出することが明らかとなり、電荷を蓄積・放出できる中間準位として機能する。GaAs pin 接合の i 層内に  $C_{60}$  を添加したところ、 $C_{60}$  添加層と n 型層の間に空乏層が形成されることがわかった。これは電気的に中性な  $C_{60}$  が GaAs 結晶内で電子をトラップし、負の空間電荷として機能することで、GaAs デバイスのバンド構造を変調することを示している。つまり、 $C_{60}$  電子トラップを利用することで高速トランジスタにメモリの機能を付加させ、また、高感度の光検出器としても応用が可能であると考えられる。

以上より、炭素  $\pi$  電子と III-V 族化合物半導体の界面において、化学結合は形成されないが電子遷移は起こり、界面エネルギー構造は真空準位を基準とすることがわかった。これらの研究成果は、無機半導体のバンド構造を有機半導体の分子軌道によって変調できることを、世界で初めて示したものである。

### (2) $C_{60}/GaAs$ ヘテロ構造の結晶成長

MBE 法により GaAs (001) 基板の上に GaAs バッファ層を堆積後、MEE 法により基板温度 300 °C にて  $C_{60}$  doped GaAs 層を成長させた。TEM により結晶性評価を行い、EELS により GaAs 格子中の  $C_{60}$  の電子構造を解析した。また、XRD 逆格子マップより、 $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の結晶性を評価した。

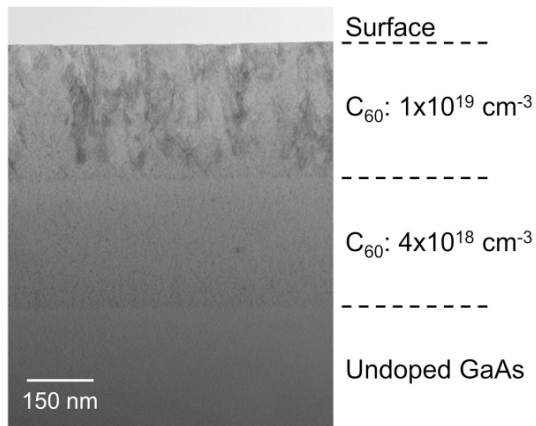


図 2.  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の断面 TEM 像

図 2 に  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の断面 TEM 像を示す。 $C_{60}$  濃度  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の場合、結晶欠陥が多く発生するが、 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合、転位等の発生は確認されない。 $C_{60}$  添加層には、黒点が存在し、その黒点の濃度は  $C_{60}$  濃度とよく一致した。図 3 に  $C_{60}$  濃度  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の薄膜の高分解能 TEM (HRTEM) 像を示す。HRTEM 像より GaAs 結晶に結晶欠陥は一切発生せず、高品質な結晶であることがわかった。

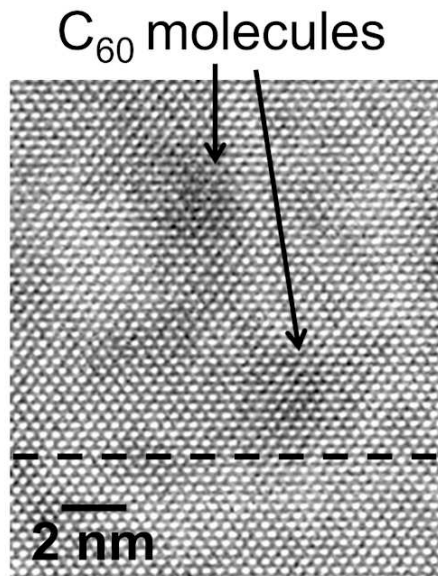


図 3.  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の HRTEM 像

図 4 に  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の高角度散乱暗視野走査 TEM (HAADF-STEM) 像と、A 点における EELS スペクトルを示す。HAADF-STEM 像において、 $C_{60}$  が多く存在する領域は黒点として観察される。黒点である A 点における EELS 測定は、炭素原子によるエネルギー損失が確認され、Carbon 1s のエネルギー損失スペクトルが  $C_{60}$  単結晶のエネルギー損失スペクトルとよく一致することがわかった。これは  $C_{60}$

の空軌道 ( $\pi^*$ ) が GaAs 結晶中においても活性であることを示しており、 $C_{60}/\text{GaAs}$  ヘテロ界面には化学結合が形成されず、添加された  $C_{60}$  は本来の分子軌道 (占有軌道と空軌道) を有していることがわかった。

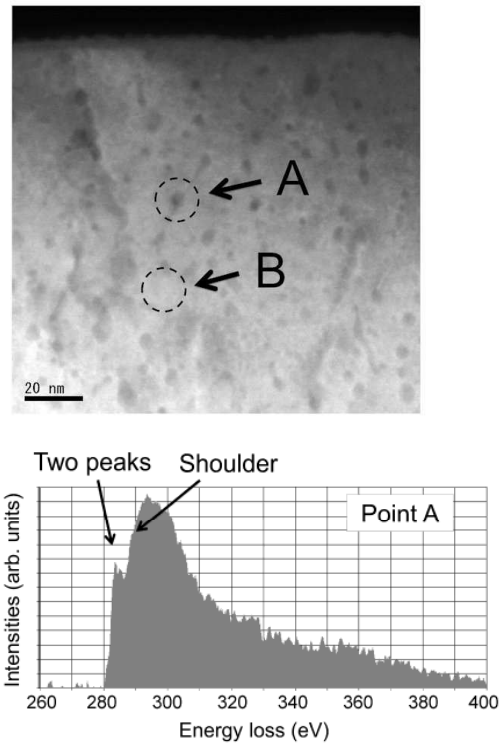


図 4.  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の HAADF-STEM 像と A 点における EELS スペクトル

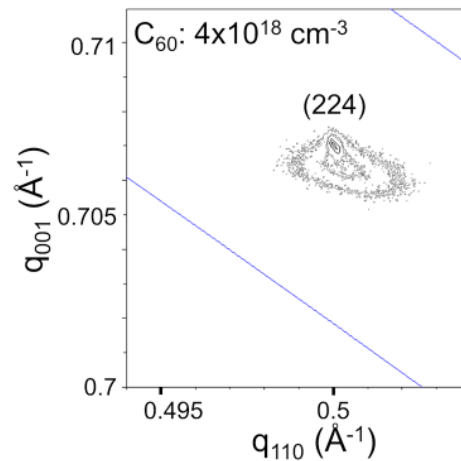


図 5.  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の XRD 逆格子 map

図 5 に  $C_{60}$  doped GaAs 薄膜の (224) 点における XRD 逆格子マップと、図 6 に GaAs 格子中における  $C_{60}$  の結晶モデル図を示す。 $\pi$  電子を含めた  $C_{60}$  の直径は  $10 \text{ \AA}$  であり、結晶モデル図のように考えると、GaAs 結晶は膨張する。逆格子マップより、成長層の格子定数は、



[001]方向に膨張しており、結晶モデル図を支持している。また、[110]方向の逆格子点のブロードニングは、C<sub>60</sub>添加による歪が局所的であるためのモザイク性を反映していると考えられる。結晶モデル図より、C<sub>60</sub>はGaボンド14個、Asボンド14個によって囲まれ、不對電子が同数存在し、これらが再構成することによって安定化していることが示唆された。

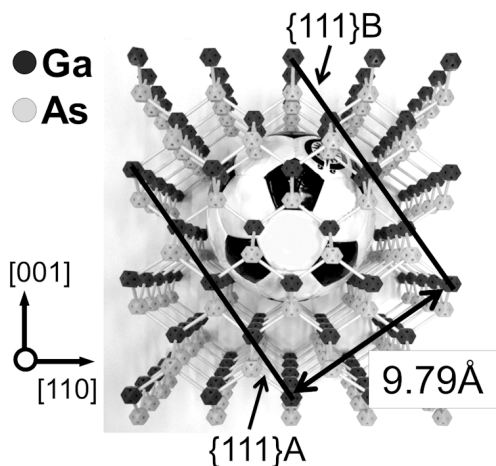


図 6. GaAs 格子中 C<sub>60</sub> 分子の結晶モデル図

### (3) C<sub>60</sub> doped GaAs 薄膜の電気的特性

C<sub>60</sub> doped GaAs 結晶は高抵抗を示し、C<sub>60</sub>は分解されず電子トラップを形成する。図 7 に C<sub>60</sub> δ-doped GaAs 薄膜の電子線ホログラフィー像とエネルギーバンド構造を示す。C<sub>60</sub>に電子がトラップされることでポテンシャルが変調され、エネルギーバンド構造が変化する。C<sub>60</sub>と共にGaAs結晶中にSiドナーも添加すると、フェルミレベルはC<sub>60</sub>電子トラップに一致する。図に示すようなエネルギーバンド構造を考えると、電子線ホログラフィー像をうまく説明できる。

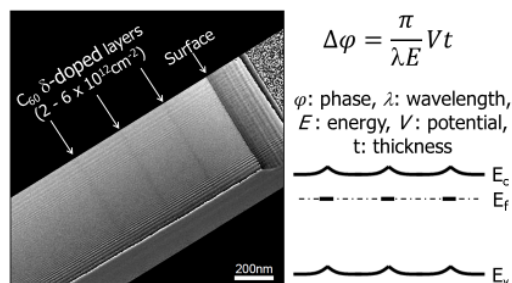


図 7. C<sub>60</sub> δ-doped GaAs 薄膜の電子線ホログラフィー像

図 8 に CV 測定から求めた GaAs, AlGaAs 中における C<sub>60</sub> 電子トラップの活性化エネルギーと C<sub>60</sub> LUMO のエネルギー構造を示す。Al

濃度を増やすと電子トラップの活性化エネルギーは増大するが、真空準位からの電子トラップのエネルギーは変化せず、C<sub>60</sub>のLUMOとよく一致することがわかった。EELS測定より、C<sub>60</sub>の空軌道がGaAs結晶中にて活性であることから、電子トラップの起源は、C<sub>60</sub>のLUMOであることが示され、C<sub>60</sub>は量子ドットとして無機半導体中にて活性であることを示している。

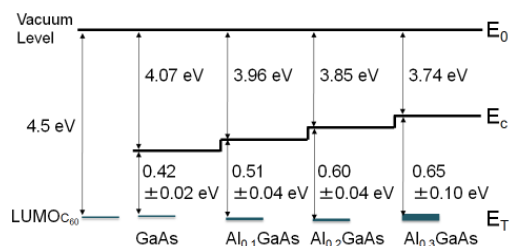


図 8. C<sub>60</sub> LUMO と C<sub>60</sub> 電子トラップのエネルギー構造

次にGaAs pinダイオードのi層にC<sub>60</sub>を一樣に添加し、電気的特性を調査した。図 9 に C<sub>60</sub> doped GaAs pin ダイオードのバンド構造と電荷分布を示す。CV測定より、ダイオードの空乏層はC<sub>60</sub>添加層とn型層との間に形成されることがわかった。これは、電荷中性であったC<sub>60</sub>分子に電子がトラップされることで、負の空間電荷として機能することを示している。このC<sub>60</sub> doped GaAs pin ダイオードは高周波数のCV測定にて空乏層が大きくなることが確認され、deep acceptorとして機能していることがわかった。

今後は、C<sub>60</sub>電子トラップを利用した高密度メモリの実現や、中間準位として利用する高感度光検出器の実現へ向けて研究を進める。

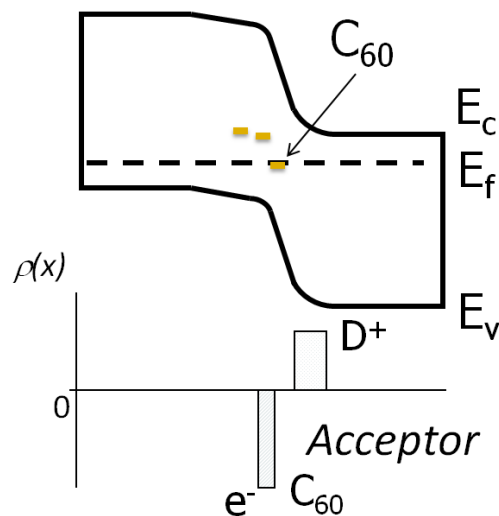


図 9. C<sub>60</sub> doped GaAs pin ダイオードの電荷分布とバンド構造

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Crystalline and electrical characteristics of  $C_{60}$  uniformly doped GaAs layers, *J. Cryst. Growth*, 2013. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.044. (査読有り)
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Electrical properties of  $C_{60}$  and Si codoped GaAs layers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 30, 02B116, 2012. DOI: 10.1116/1.3678205. (査読有り)
3. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Growth and characterization of  $C_{60}$ /GaAs interfaces and  $C_{60}$  doped GaAs, *J. Cryst. Growth*, 323, 135-139, 2011. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.068. (査読有り)

〔学会発表〕(計 26 件、内招待講演 6 件)

1. J. Nishinaga, Crystal growth and structural characteristics of fullerene / GaAs interfaces, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), Orlando, USA, Dec. 11-14, 2012.
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Electrical characteristics of  $C_{60}$  doped GaAs layers grown by MEE, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Japan, Sep. 23 - 28, 2012.
3. 西永慈郎、堀越佳治, フラーレン添加 GaAs 薄膜の電気的特性, 第 5 9 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、3 月 15 日-18 日、2012.

〔図書〕(計 2 件)

1. J. Nishinaga, Growth and characterization of fullerene/GaAs interfaces and  $C_{60}$  doped GaAs and AlGaAs layers, *Molecular Beam Epitaxy: From Quantum Wells to Quantum Dots, From Research to Mass Production* (Editor: M. Henini) pp. 559-578, Elsevier, Dec. 2012 (分担執筆).
2. 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), pp. 235-261, Nova Science Publishers, Mar. 2012 (分担執筆).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 太陽電池  
発明者: 小野満恒二、山口浩司、河原塚篤、藤田実樹、西永慈郎、堀越佳治  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 2013-054639  
出願年月日: 2013 年 3 月 18 日  
国内外の別: 国内

名称: 太陽電池  
発明者: 小野満恒二、山口浩司、河原塚篤、藤田実樹、西永慈郎、堀越佳治  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 2013-061464  
出願年月日: 2013 年 3 月 25 日  
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等  
早稲田大学研究者データベース  
[https://www.wnp7.waseda.jp/Rdb/app/ip/ip/pi0211.html?lang\\_kbn=0&kensaku\\_no=4835](https://www.wnp7.waseda.jp/Rdb/app/ip/ip/pi0211.html?lang_kbn=0&kensaku_no=4835)

## 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・准教授  
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