

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420299

研究課題名(和文)有機・無機半導体ヘテロ界面を利用した高密度メモリの実現

研究課題名(英文)Memory devices using heterointerfaces of fullerene and GaAs

研究代表者

西永 慈郎(Nishinaga, Jiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・研究員

研究者番号：90454058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：C60分子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、有機・無機半導体ヘテロ構造の作製および新規電子デバイスの提案を行った。MBE法によりC60-doped GaAs薄膜を作製したところ、GaAs結晶に欠陥なくC60分子の添加に成功した。電気的特性より添加されたC60分子はGaAs結晶中にて電子トラップとして機能し、電界もしくは赤外線により、トラップされていた電子が放出されることがわかった。これはC60分子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。

研究成果の概要(英文)：C60 uniformly doped GaAs and C60 doped AlGaAs / GaAs layers are grown on GaAs substrates by a migration enhanced epitaxy method. In high resolution transmission electron microscopy images, no dislocation is confirmed in the C60 doped GaAs layers. The electrical properties of C60 doped GaAs p-i-n diodes are measured by capacitance-voltage methods, and the depletion layers are found to be formed between C60 doped GaAs and Si doped GaAs layers. This result suggests that the electron traps induced by C60 incorporation can capture electrons and act as negative space-charge (acceptor ions). For C60 doped AlGaAs / GaAs structures, the two dimensional electron gas is trapped by C60 electron traps even at low temperatures. The trapped electrons can be released by light irradiation, and high-mobility electrons appear at the AlGaAs / GaAs interface only under illumination.

研究分野：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 HEMT

1. 研究開始当初の背景

フラーレン C<sub>60</sub> は 1985 年の発見以降、ナノ材料として多くの期待を集め、超伝導や太陽電池などの特異な物性が報告されてきた。C<sub>60</sub> 分子はサッカーボール構造の極めて対称性の高い分子であり、C<sub>60</sub> 分子内の炭素間結合は共有性の強い結合によって形成され、安定な分子といえる。このため C<sub>60</sub> 結晶薄膜は気相成長によって得ることができ、結晶基板上にエピタキシャル成長することが既に報告されている。

そこでこの C<sub>60</sub> 分子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、有機・無機半導体ヘテロ構造の作製および物性評価が可能と考えた。図 1 に代表的な無機半導体の伝導帯(CB)と価電子帯(VB)、C<sub>60</sub> 分子および他の有機分子の最低空軌道(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、両者を組み合わせたヘテロ界面についての基礎的物性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。

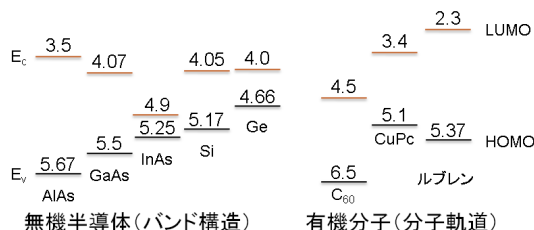


図 1. 無機半導体バンド構造と有機半導体分子軌道 (真空準位を基準としている)

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子線エピタキシー (MBE) 法により、C<sub>60</sub> doped GaAs 薄膜を作製し、その結晶学的評価と物性評価を行い、C<sub>60</sub> 分子を量子ドットとして応用する新規デバイスの提案を行うことである。GaAs 基板上の C<sub>60</sub> 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<sub>60</sub> 分子が周期的に配列することが走査トンネル顕微鏡などから確認されている。そこで GaAs 結晶成長中に C<sub>60</sub> 分子を供給することで GaAs 結晶に転位を発生することなく均一に添加できると考え、MBE 法により C<sub>60</sub> doped GaAs 薄膜を作製したところ、GaAs 結晶に欠陥なく C<sub>60</sub> 分子の添加に成功した (図 2)。電気的評価により添加された C<sub>60</sub> 分子は GaAs 結晶中にて電子トラップとして機能し、GaAs 結晶を高抵抗化させることがわかった。次に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伝導帯に放出されることがわかった。これは C<sub>60</sub> 分子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している。そこで本研究では、C<sub>60</sub> 電子トラ

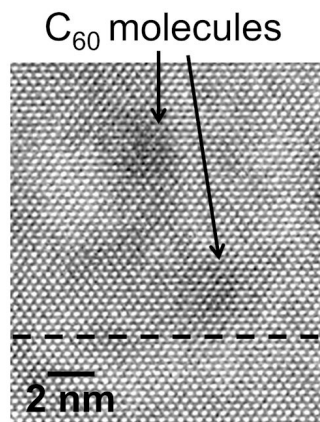


図 2. C<sub>60</sub> doped GaAs の HRTEM 像

ップを利用したメモリデバイス作製のための基礎的物性について調査を行った。

3. 研究の方法

本研究は - 族化合物半導体で培われた高度な結晶成長・デバイス作製技術をフラーレン C<sub>60</sub> に用いることで、結晶品質の高い有機・無機半導体ヘテロ界面を作製し、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標としている。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) 法を使用した。GaAs pin 構造の i 層に C<sub>60</sub> 分子を添加し、電気的特性および太陽電池特性を評価した。また、AlGaAs/GaAs ヘテロ界面に発生する 2 次元電子ガス (2DEG) 近傍に C<sub>60</sub> を添加し、極低温のホール効果測定により、C<sub>60</sub> 分子添加の効果を検証した。

4. 研究成果

(1) C<sub>60</sub> doped GaAs ダイオードの物性

GaAs 結晶中の C<sub>60</sub> 量子ドットの基礎的物性を評価するため、GaAs ダイオードの空乏層中に C<sub>60</sub> 分子を添加し、電気的特性を評価した。図 3 に C<sub>60</sub> doped GaAs pin ダイオードの試料構造を示す。GaAs i 層の中心に C<sub>60</sub> 分子を添

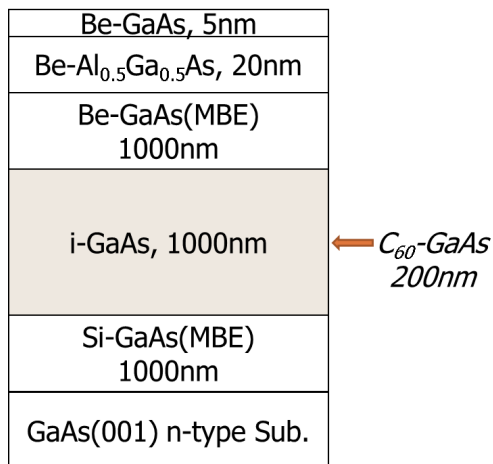


図 3. C<sub>60</sub> doped GaAs ダイオードの試料構造 (AlGaAs 窓層付き)

加し、表面には AlGaAs 窓層形成した。この試料により、空乏層中の  $C_{60}$  分子の物性、および太陽電池としての機能を調査した。

図 4 に  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの電流電圧特性を示す。比較用に  $C_{60}$  添加を行っていない GaAs pin ダイオードの結果も示す。 $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの理想因子は、1.11 であり、GaAs pin ダイオードの理想因子よりも小さいことがわかった。この電流電圧特性を、CV 測定の結果を含め考察すると、 $C_{60}$  を添加することにより  $C_{60}$  が負の空間電荷（アクセプタイオン）として機能し、空乏層幅を狭くすることで、再結合電流の割合を減少させると結論づけた。 $C_{60}$  電子トラップが深いアクセプタとして機能する場合のバンド構造を図 5 に示す。このバンド図のように、 $C_{60}$  電子トラップによって、フェルミレベルがピンニングされ、拡散電流密度が上昇すると考えると、電流電圧特性の結果を説明できる。

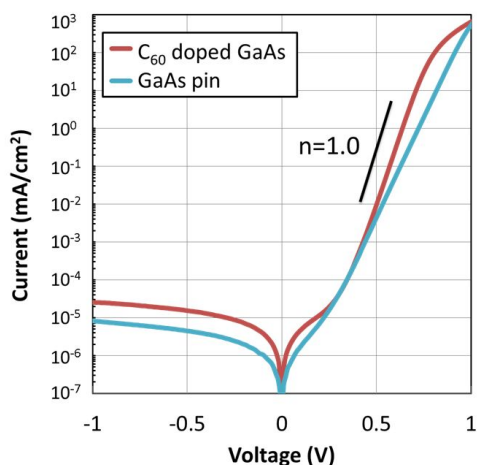


図 4.  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの IV 特性

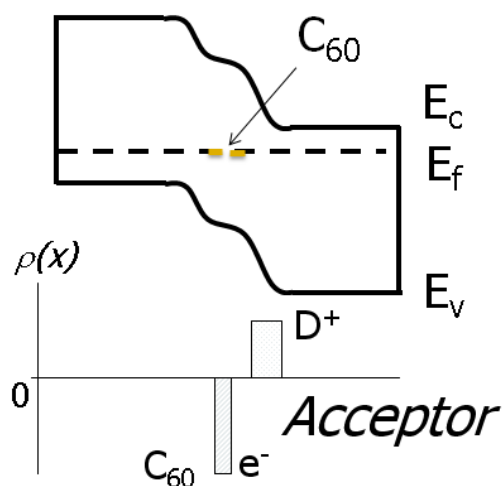


図 5.  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードのバンド構造とイオン濃度分布

次に、 $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの太陽電池特性について議論する。図 6 に  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの太陽電池特性を示す。比較用の GaAs ダイオードは、変換効率 22% であり、

AlGaAs 窓層によって、表面再結合を有効的に抑制し、高変換効率の太陽電池として機能している。一方、 $C_{60}$  doped GaAs ダイオードは短絡電流および開放電圧も減少し、変換効率は 11% となった。この要因として、 $C_{60}$  量子ドットが再結合中心として機能し、光電流を減少させ、かつ、暗電流密度を増大させ、出力電圧の減少を招いたためと考えている。つまり、太陽電池の空乏層内に量子ドットを形成することは、電流電圧共に減少させ、変換効率の大幅な減少を発生させるといえる。

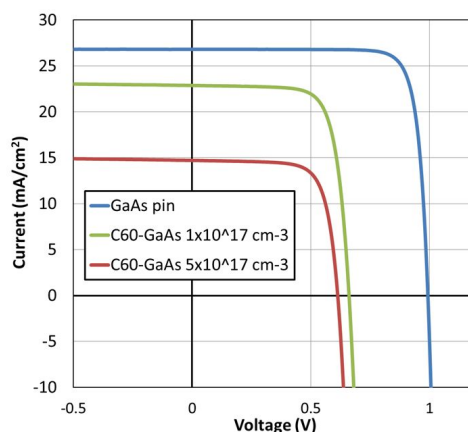


図 6.  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの太陽電池特性

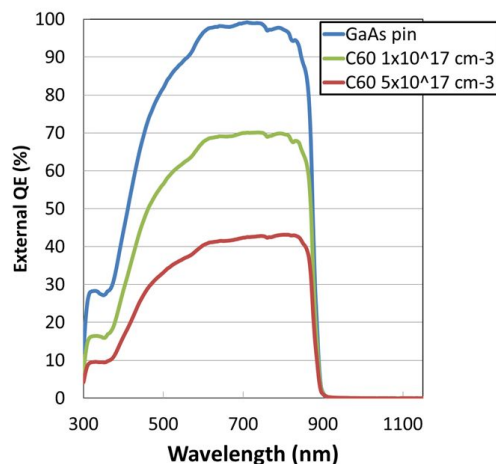


図 7.  $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの外部量子効率

図 7 に、 $C_{60}$  doped GaAs ダイオードの外部量子効率測定の結果を示す。 $C_{60}$  添加濃度が上昇するにつれ、外部量子効率が減少している。波長 900nm (GaAs の  $E_g$ ) から 600nm (AlGaAs 窓層の  $E_g$ ) の範囲に着目すると、量子効率に波長依存性はない。この結果は、表面の Be doped GaAs (1000nm 厚) に吸収された光によって形成された電子は、空乏層を拡散する際に、 $C_{60}$  電子トラップに一樣に捕獲され、正孔も電子トラップに捕獲されることで、再結合中心として機能することを示している。

## (2) $C_{60}$ doped AlGaAs/GaAs 構造の物性

次に、AlGaAs/GaAs ヘテロ界面に発生する 2DEG に  $C_{60}$  電子トラップによって、変調をか

ける。図 8 に試料構造を示す。Al 濃度を 33% とし、 $C_{60}$  分子が AlGaAs 中にて電子トラップとして機能することは既に確認している。図 9 にバンド構造を示す。図 8,9 のように、 $C_{60}$  添加位置を変化させ、発生する電子濃度、移動度をホール効果測定によって計測した。表 1 に、室温における  $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs の電子密度、移動度、シート抵抗を示す。この電子は AlGaAs/GaAs 界面に発生する 2DEG であり、Si ドナー ( $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) により供給されている。試料の場合、 $C_{60}$  電子トラップとしての機能は弱く、2DEG が形成されていることがわかる。一方、Si  $\delta$ -doping 層に  $C_{60}$  分子を添加した場合、 $C_{60}$  分子一つ当たり電子が 6 つトラップされることがわかった。この結果は、 $C_{60}$  doped GaAs の結果と一致している。

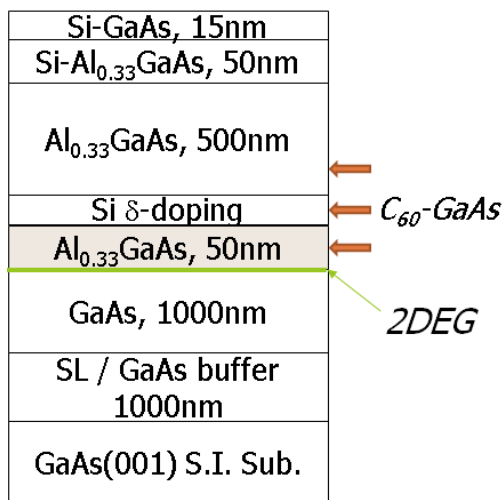


図 8.  $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs の試料構造

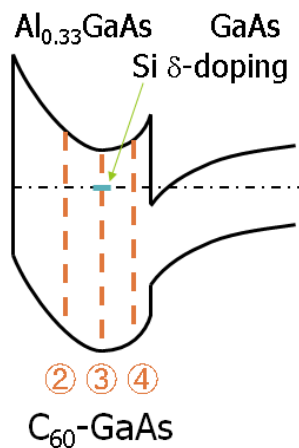


図 9.  $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs のバンド図

表 1.  $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs の電気特性

	$N_{C60} [\text{cm}^{-2}]$	$n [\text{cm}^{-2}]$	$\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$R_s [\Omega/\text{sq}]$
①	No	$2.0 \times 10^{11}$	5760	5420
②	$1 \times 10^{12}$	$1.8 \times 10^{11}$	5570	6300
③	$2 \times 10^{11}$	$2.0 \times 10^{11}$	5540	5568
③	$1 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{11}$	4320	14000
③	$2 \times 10^{12}$	$3.6 \times 10^{10}$	560	314000
④	$1 \times 10^{12}$	$1.8 \times 10^{11}$	910	38800

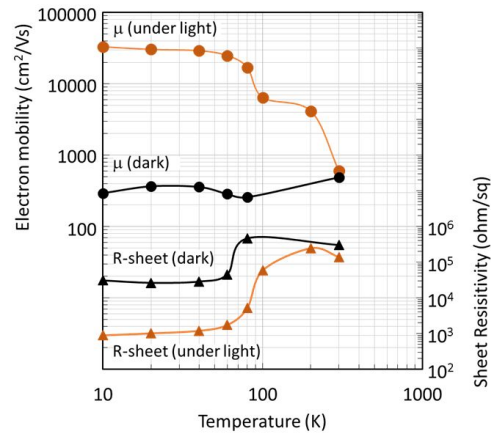


図 10.  $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs の移動度

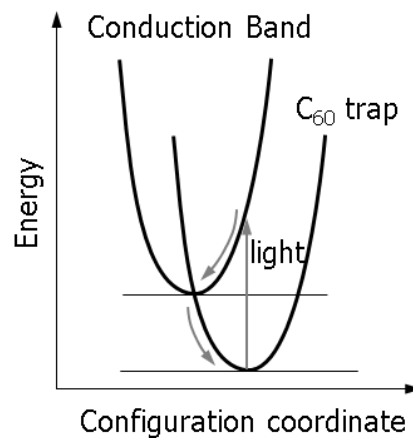


図 11.  $C_{60}$  電子トラップの配位座標モデル

次に、極低温時の電気的特性について議論する。図 10 に試料構造、 $C_{60}$  添加密度  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  のホール効果測定の温度依存性を示す。測定法として、10 K まで冷却後、AlGaAs 層を励起できる光を照射し、ホール効果測定を行った。その後、温度を 300 K まで上昇させ、ホール効果測定を行った。AlGaAs/GaAs の 2DEG は、80K 以下の温度において、persistent photoconductivity が発生し、光照射を止めても 2DEG が存在し続ける。一方、 $C_{60}$  doped AlGaAs/GaAs の場合、光照射を止めると、2DEG が再度、 $C_{60}$  電子トラップに捕獲され、高抵抗となることがわかった。図 11 に  $C_{60}$  電子トラップの配位座標モデルを示す。Persistent photoconductivity の起源である AlGaAs 中の DX センターは伝導帯の底と配位座標曲線がずれており、一度励起状態（伝導帯）に遷移すると電子は DX センターに捕獲されず、光照射を止めても電子が存在する。一方、 $C_{60}$  電子トラップは光により電子が伝導帯に遷移しても、電子は  $C_{60}$  トラップに捕獲可能であり、光照射を止めると絶縁体となる。

以上より、 $C_{60}$  電子トラップは、高速光スイッチとして応用が期待できることがわかった。今後は  $C_{60}$  添加層を用いた 2 次元配列を作製し、 $C_{60}$  電子トラップの励起状態により、スイッチ動作するデバイス作製を目指す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

J. Nishinaga, Y. Kamikawa, T. Koida, H. Shibata, S. Niki, Degradation mechanism of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells induced by exposure to air, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, (in press).

J. Nishinaga, A. Kawaharazuka, Y. Horikoshi, Excitonic absorption of superlattice solar cells at high temperatures, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 54 (2015)052301. DOI:10.7567 / JJAP.54.052301.

J. Nishinaga and Y. Horikoshi, Crystalline and electrical characteristics of C<sub>60</sub> uniformly doped GaAs layers, J. Cryst. Growth, 378 (2013) 81-84. DOI:10.1016 / j.jcrysgro.2012.12.044

〔学会発表〕(計 30 件 内招待講演 4 件)

J. Nishinaga (Invited), Electrical properties of fullerene doped GaAs pin diodes grown by MBE, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), Cancun, Mexico, June 10-13, 2013.

西永慈郎、ナノカーボン・GaAs ヘテロ界面の結晶成長と基礎物性、第 44 回結晶成長国内会議、学習院大学、東京、(2014. 11)

J. Nishinaga, Y. Horikoshi, Electrical characteristics of C<sub>60</sub> doped HEMT structures, 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Flagstaff (USA), (2014. 9).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：太陽電池の製造方法

発明者：西永慈郎、柴田肇、仁木栄

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2015-056603

出願年月日：2015/3/19

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

産総研研究者データベース

[http://rschrdb.db.aist.go.jp/cgi-bin/to\\_p\\_page.cgi](http://rschrdb.db.aist.go.jp/cgi-bin/to_p_page.cgi)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

西永 慈郎 (NISHINAGA, Jiro)

産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・研究員

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