

研究報告書

「有機・無機半導体ヘテロ構造を用いた新規デバイスの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 西永 慈郎

1. 研究のねらい

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 π 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。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。

そこで、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基板上の 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、欠陥のない C_{60} 添加GaAs薄膜作製に成功した。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GaAs結晶からの自由電子をトラップし、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している。



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。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究はMBE 法により高品質なC₆₀/GaAsヘテロ構造を作製し、C₆₀/GaAsヘテロ構造の光学的・電氣的物性を明らかにすることを目的としている。C₆₀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、低温結晶成長法を利用することによって、結晶欠陥のない理想的なC₆₀/GaAsヘテロ構造の作製に成功した。GaAs結晶中のC₆₀は電子エネルギー損失分光法(EELS)により、C₆₀分子由来の空軌道が活性であることが確認され、C₆₀/GaAsヘテロ界面に化学結合は形成されないことを示している。また、X線回折(XRD)と結晶モデルからGaとAsの不對電子は同数存在し、再構成することによって安定化することが示唆された。

C₆₀ doped GaAs結晶は高抵抗を示し、C₆₀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C₆₀分子のLUMO由来であると考えられ、C₆₀/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C₆₀を添加したところ、C₆₀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。これは電氣的に中性なC₆₀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、C₆₀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たり、高感度の光検出器としても応用が可能であると考えている。

以上より、炭素 π 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) 詳細

「フラーレン/GaAs ヘテロ構造の結晶成長」

MBE法によりGaAs(001)基板上にGaAs バッファ層を堆積後、Migration Enhanced Epitaxy(MEE)法により基板温度 300 °CにてC₆₀ doped GaAs層を成長させた。透過電子顕微鏡(TEM)により結晶性評価を行い、EELSによりGaAs格子中のC₆₀の電子構造を解析した。また、XRD逆格子マップより、C₆₀ doped GaAs薄膜の結晶性を評価した。

図2にC₆₀ doped GaAs薄膜の断面TEM像を示す。C₆₀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

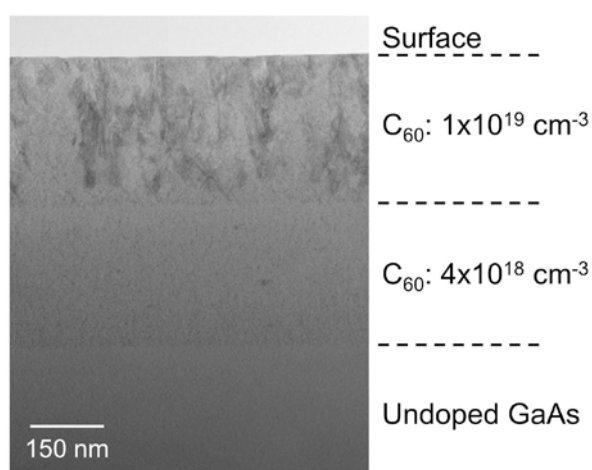


図2. C₆₀ doped GaAs 薄膜の断面 TEM 像

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 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(π^*)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} /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。

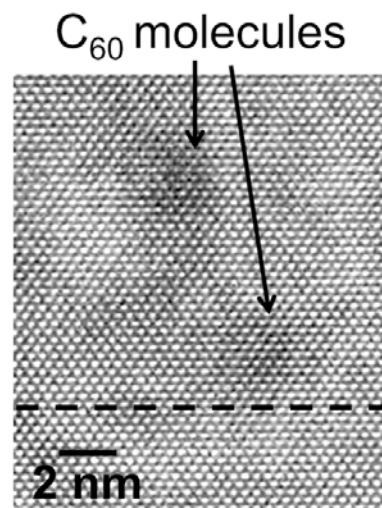


図 3. C_{60} doped GaAs 薄膜の HRTEM 像

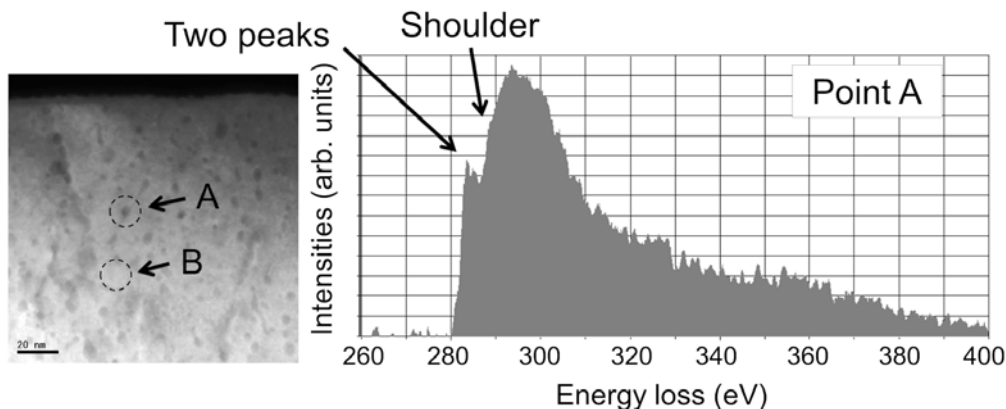


図 4. C_{60} doped GaAs 薄膜の HAADF-STEM 像と A 点における EELS スペクトル

図 5 に C_{60} doped GaAs 薄膜の(224)点におけるXRD逆格子マップと、GaAs格子中における C_{60} の結晶モデル図を示す。 π 電子を含めた C_{60} の直径は 10 \AA であり、結晶モデル図のような空間に収まるとするとGaAs

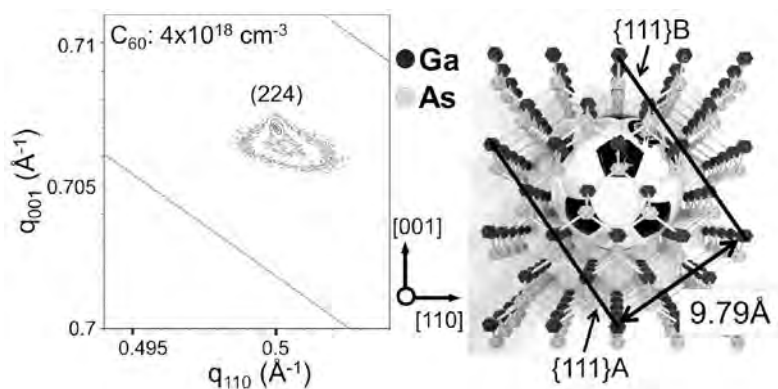


図 5. C_{60} doped GaAs 薄膜の XRD 逆格子マップと結晶モデル図

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、C₆₀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、C₆₀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。

「C₆₀ doped GaAs結晶のバンド構造と電気的特性」

C₆₀ doped GaAs結晶は高抵抗を示し、C₆₀は分解されず電子トラップを形成する。図 6 にC₆₀ 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。C₆₀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。C₆₀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C₆₀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。

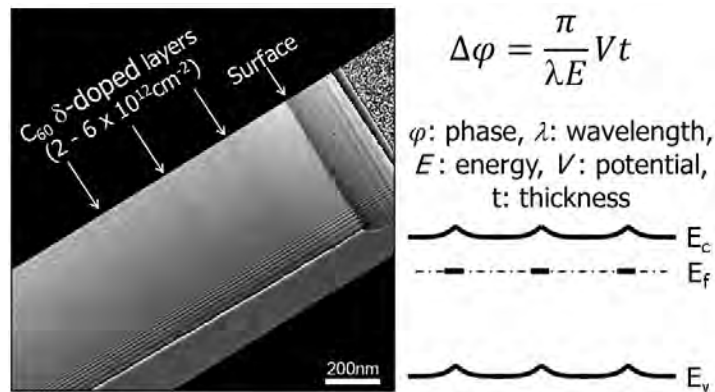


図 6. C₆₀ δ-doped GaAs 薄膜の電子線ホログラフィー像

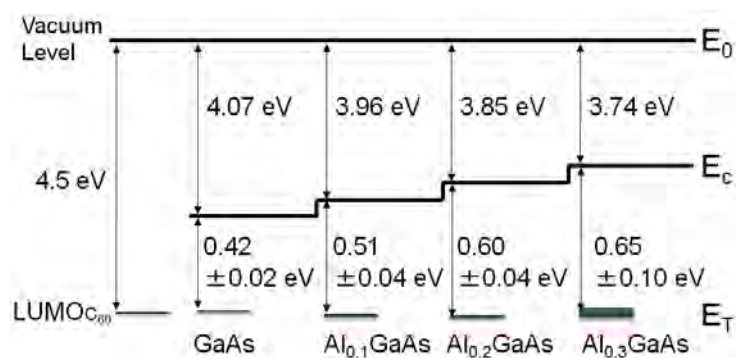


図 7. C₆₀ LUMO と C₆₀ 電子トラップのエネルギー構造

図 7 に CV 測定から求めた GaAs, AlGaAs 中に

おける C₆₀ 電子トラップの活性化エネルギーと C₆₀ 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、C₆₀ の LUMO とよく一致することがわかった。EELS スペクトルより、C₆₀ 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、C₆₀ の LUMO であることが示され、C₆₀ 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。

3. 今後の展開

ナノカーボン・Ⅲ-V 族化合物半導体ヘテロ界面の基礎的特性を評価した。C₆₀ の空軌道に電子を与えることによって、半導体デバイスのバンド構造を変調することが可能であり、中間準位としての応用や、新規メモリとしての応用ができる。また、散乱断面積が大きいことによる効率的なキラースセンターとして応用も期待できる。今後は、これらの機能を利用した電子デバイスへの応用展開を図る。具体的には、HEMT 構造の 2 次元電子ガスを C₆₀ 電子トラップによって変調し、on/off 比の高い HEMT デバイスを実現させる。また、中間準位を利用したフォトトランジス

タを作製し、常温にて動作する赤外線検出器や、大きな散乱断面積による高効率アバランシェフォトダイオードへの応用を行う。

C₆₀は構造が対称的であるため、GaAs結晶とのヘテロ界面は理想的であった。無機半導体中に添加可能な有機分子は数多く存在するため、今後は無機半導体のみならず有機半導体を含めた半導体バンドエンジニアリングとして発展していくものと期待している。

4. 自己評価

当初の研究計画では電子デバイス応用の実証まで提案していたが、結晶成長と基礎的物性の評価が中心となった。しかし、C₆₀/GaAsヘテロ界面における化学結合を測定によって解析できたことは重要であったと考えている。この結果はナノカーボンの π 電子が半導体結晶中においても活性であることを示しており、有機・無機半導体ヘテロ界面の基礎的な理解を深めることができた。ナノカーボン・無機半導体ヘテロ界面の研究は、世界的に見ても大変少ないが、今後は重要な研究領域となると期待している。

5. 研究総括の見解

西永研究者は、分子線エピタキシー（MBE）法により、C₆₀ doped GaAs薄膜を作製し、その結晶学的評価と物性評価、デバイス応用を行いました。

C₆₀結晶はGaAs基板上に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、C₆₀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ました。西永研究者は、GaAs結晶のMBE成長中にC₆₀分子を供給することによってGaAs結晶に転位を発生することなく均一にC₆₀分子を添加することに成功しました。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、GaAs結晶を高抵抗化させることがわかりました。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ることから、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と考えられ、電荷の蓄積・放出を利用した新規デバイス作製の可能性があることを明らかにしました。

西永研究者は研究総括との話し合いの中で、デバイスに挑む前にC₆₀-doped GaAsの結晶学的諸物性や化学結合・電子的な諸物性を明らかにする必要性を認識しました。そこで、TEM、EELS、XRD逆格子マッピング、STEMなどの基礎データを調べC₆₀分子の導入は母体結晶に局所的なひずみを与えるだけで、転位などの欠陥を生じないこと、C₆₀/GaAsヘテロ界面には化学結合が形成されず、添加されたC₆₀分子は本来の分子軌道（占有軌道と空軌道）を有していること、C₆₀分子はGaボンド 14 個、Asボンド 14 個によって囲まれ不対電子が同数存在し、これらが再構成して安定化することなどを明らかにしました。また、C₆₀-doped GaAs薄膜の電子線ホログラフィー像は、C₆₀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というモデルで説明することができました。

このような基礎データが蓄積されたので、今後は、HEMT構造の 2 次元電子ガスをC₆₀電子トラップによって変調し、on/off比の高いHEMTデバイスを実現させるなどこれらの機能を利用した電子デバイスへの応用展開につながるものと期待しています。

西永研究者の研究は、有機・無機ヘテロ構造というユニークな研究に取り組み、その物性を基礎的に明らかにし、今後のデバイス設計のための指針を提供したという点で、大いに評価出来ます。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Crystalline and electrical characteristics of C_{60} uniformly doped GaAs layers” J. Cryst. Growth, 2013, in press.
2. J. Nishinaga and Y. Horikoshi, “Electrical properties of C_{60} and Si codoped GaAs layers” J. Vac. Sci. Technol. B, **30**, 02B116, Mar. 2012.
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, May 2011.
4. 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、**31**、632–636、2010.
5. 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, **7**, 2486–2489, Oct. 2010.

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

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. (著作物、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. (著作物、分担執筆)
3. 国際学会招待講演 5 件
4. 応用物理学会結晶工学分科会主催第1回結晶工学未来塾、分科会発表奨励賞、“フラーレン・GaAs ヘテロ構造の結晶成長と物性評価”、2012 年 11 月
5. The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Young Investigator MBE Award, “For pioneering contribution to MBE with opening a new field of inorganic and organic semiconductor complex systems: Demonstration of high quality C_{60} /GaAs heterostructures and C_{60} -doped GaAs”, Sep. 2012.
6. 第 31 回(2011 年秋季)応用物理学会、講演奨励賞受賞、“ C_{60} , Si codoped GaAs 薄膜の結晶学的・電気的特性”、2011 年 11 月