GaAs 基板上フラレン C₆₀ の結晶成長と C₆₀ doped GaAs の電気的特性

西永 慈郎^{1,2}・堀越 佳治³

¹早稲田大学高等研究所 ☎ 169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

²JST さきがけ ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

³早稲田大学理工学術院 ☎ 169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

(2010 年 8 月 18 日受理)

Growth and Characterization of C₆₀/GaAs Interfaces and C₆₀ doped GaAs

Jiro NISHINAGA^{1,2} and Yoshiji HORIKOSHI³

¹Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

²PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho Kawaguchi, Saitama 332-0012

³School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

(Received August 18, 2010)

Intensity oscillations of reflection high-energy electron diffraction 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.

KEYWORDS : fullerene, GaAs, molecular beam epitaxy, RHEED, deep traps

1. はじめに

フラレン C₆₀ は 1985 年の発見以降¹⁾, ナノ材料として多くの期待を集め, 超伝導²⁾や太陽電池³⁾などの特異な物性が報告されてきた。この C₆₀ 分子はサッカーボール構造の対称性の高い分子であり, C₆₀ 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, 極めて安定な分子である。そのため, C₆₀ 結晶薄膜は気相成長によって得ることができる。そこで, 我々はこの C₆₀ 分子を無機材料と同様に扱うことにより, 無機半導体で培われた半導体結晶成長・評価技術を応用し, 有機半導体製膜技術の新たな結晶成長・評価法を構築できると考えた。例えば分子線エピタキシー (MBE) 法は, その場観察

法として反射高速電子線回折 (Reflection high-energy electron diffraction : RHEED) 法が一般的であるが, この RHEED 法を有機半導体結晶成長に応用した例は少なく, 特にエピタキシャル成長に伴って登場する RHEED 強度振動⁴⁾の観察などはほとんどない⁵⁾。RHEED 強度振動の観察が可能であれば, 結晶成長モードの制御や有機・無機ヘテロ界面の解明がその場観察によって可能となり, 高品質な有機結晶成長が実現できると考えられる。

そこで, 本研究は MBE 法を用いて C₆₀ 結晶薄膜を GaAs 基板上に堆積し, RHEED 強度振動観察によって C₆₀/GaAs ヘテロ界面の構造解析を行った。また, GaAs 結晶成長中に C₆₀ 分子をドーピングすることで, GaAs 格子中に C₆₀ 分子を分解せずに添加し, この C₆₀ 分子が深い電子トラップとして機能することを明らかにした。この電子トラップは電界によって電子の放出が可能であ

り, GaAs 結晶中で C_{60} 分子が量子ドットとして機能していることを示唆している。

2. フラーレン C_{60} のエピタキシャル成長

C_{60} 結晶薄膜の MBE 成長に用いる基板として, Si や GaAs があげられる。これらの基板は C_{60} 結晶と格子不整合が大きい (C_{60} 結晶の格子定数は $14.15 \text{ \AA}$) にもかかわらず, 得られる C_{60} 結晶薄膜の結晶性は非常に良い⁶⁻⁹⁾。このような格子不整合の大きいエピタキシャル成長がどのようなメカニズムによって起こるのか, 大変興味深い。そこで, MBE 法を用いて GaAs 基板上に C_{60} 結晶薄膜を堆積させ, RHEED 強度振動の観察を行った^{10,11)}。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 C_{60} 薄膜を堆積させた。高純度 (99.5%) の C_{60} 粉末を一般的な K セルに入れ, 400°C 以上に加熱することによって安定な C_{60} 分子線が得られる。RHEED 強度振動の観察は C_{60} 分子線強度 (BEP) を $4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 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 C_{60} 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^{8,9)}。成長後, XRD $2\theta/\omega$ scan を行ったところ, (hhh) 回折のみが確認でき, C_{60} 結晶薄膜が $[111]$ 配向していることを確認した。

Fig. 1. RHEED intensity oscillations during C_{60} growth at different temperatures with C_{60} BEP at $4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ on a GaAs(111)B with (2×2) structure.

Fig. 2. C_{60} BEP dependence of the RHEED intensity oscillation frequencies.

Fig. 1 に GaAs(111)B (2×2) 構造上の C_{60} 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。**Fig. 2** に RHEED 強度振動周波数の C_{60} BEP 依存性を示す。RHEED 強度振動の周波数が C_{60} BEP と比例関係にあり, この振動周期が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, C_{60} 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。

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 C_{60} 結晶核形成過程を反映していると考えられる。**Fig. 3** に GaAs(111)B (2×2) 構造上の C_{60} 初期層の配列モデルを示す。 C_{60} 分子の直径は $10 \text{ \AA}$ であ

Fig. 3. (color online). Adsorption models of the C_{60} first layer on a GaAs(111) B with (2×2) structure. The density of C_{60} adsorption sites is 40% (a) and 50% (b) of the full coverage.

Fig. 4. RHEED intensity oscillations during C_{60} growth at different temperatures with C_{60} BEP at $4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ on a GaAs(111)B with $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ structure.

り、灰色の円が C_{60} 分子である。 $GaAs(111)B(2 \times 2)$ 構造上には砒素三量体が周期的に配列しており¹²⁾、 C_{60} 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に C_{60} 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、 C_{60} 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 C_{60} 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 C_{60} 結晶薄膜成長中の RHEED 強度振動観察を行った。

$GaAs(111)B$ 基板は、As rich 条件において砒素三量体が周期的に配列する (2×2) 構造に表面再構成するが、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¹²⁾。**Fig. 4** に $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造上の C_{60} 結晶成長における RHEED 強度振動の結果を示す。 (2×2) 構造上 C_{60} 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, 3.7 ML にピークが確認できる。これは C_{60} 成長初期層が $GaAs(111)B(2 \times 2)$ 構造上とは異なる配列をしていることを示してい

Fig. 5. (color online). Adsorption models of the C_{60} first layer on a $GaAs(111)B$ with $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ structure.

Fig. 6. XRD ϕ scan patterns of a C_{60} film on a $GaAs(111)B$ with $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ structure with $C_{60}(111)$ diffraction ($2\theta = 10.83^\circ$) and $GaAs(111)$ diffraction ($2\theta = 27.31^\circ$).

る。**Fig. 5** に $GaAs(111)B(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造上 C_{60} 成長初期層の配列モデルを示す。 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造は $[2\bar{1}\bar{1}]_{GaAs}$ 方向に対して $\pm 6.6^\circ$ 回転した六員環が周期的に配列した構造であり、**Fig. 5** のように C_{60} 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 C_{60} 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. 5** のように二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. 6** に $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 構造上 C_{60} 結晶薄膜の XRD ϕ scan の結果を示す。この結果は C_{60} 結晶薄膜に 13° 回転した二つのドメインが存在することを示しており、**Fig. 5** に示した配列モデルは正しいと考えられる。以上より、 C_{60} 成長初期層の配列は C_{60} 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。

$GaAs(001)$ 基板上 C_{60} 結晶成長に関して、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観察が行われており、 $GaAs(001)(2 \times 4)\beta$ 構造上の C_{60} 初期層は最密充填構造の 50% で完成されると報告されている^{13, 14)}。そこで RHEED 強度振動を観察したところ、0.5 ML 堆積したところで肩が現れ、その後、1.5 ML, 2.5 ML にてピークを確認し¹⁰⁾、STM の報告と一致することがわかった。つまり、有機半導体も RHEED 強度振動解析による動的過程観察が可能であり、有機・無機半導体界面の構造解析に RHEED 強度振動が有効であることを示している。

3. C_{60} doped GaAs の結晶成長と電気的特性

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)¹⁵⁾ 法を用いて基板温度 $300^\circ C$ 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^{16, 17)}。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 $GaAs(001)$ 基板上に基板温度 $590^\circ C$ にて Si doped GaAs 層を成長後、基板温度 $300^\circ C$ 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. 7 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. 8 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^{16,17)}、 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 原子からのダンダリングボンド 14 個と As 原子からのダンダリングボンド 14 個に囲まれた構造内に存在する。

Fig. 9 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

Fig. 7. HRTEM cross-sectional images of a C_{60} δ -doped GaAs layer with a 80 nm GaAs capping layer. Dark spots are found on the C_{60} δ -doped layer. The inset is a magnification image of the C_{60} δ -doped layer.

Fig. 8. (color online). HRTEM image of the C_{60} δ -doped GaAs layer and structure model of C_{60} incorporation into a GaAs lattice.

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^{18,19)}、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 が現れた理由は、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. 10 に表面空乏層端が表面から深さ $0.4 \mu\text{m}$ (a)、深さ $1.25 \mu\text{m}$ (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. 10 (a) のようになる。エ

Fig. 9. Carrier concentration profile of the C_{60} δ -doped GaAs layer measured by ECV method.

Fig. 10. Charge distributions, carrier concentrations, and band structure profiles of the C_{60} δ -doped GaAs layer when the surface depletion edge exists at $0.4 \mu\text{m}$ (a) and $1.25 \mu\text{m}$ (b) from the original sample surface.

Fig. 11. (color online). Energy structures of a C_{60} LUMO level and C_{60} trap levels in GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.1, 0.2$, and 0.3) layers. The energies between the C_{60} trap levels and vacuum level ($E_0 - E_l$) coincide well with the energy of the C_{60} LUMO level.

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. 10 (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²⁰⁾、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)²¹⁾ 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 $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 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 ($E_c - E_l$) を見積もった。Fig. 11 に GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ 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 ($E_c - E_l$) 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 ($E_0 - E_l$) 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^{22, 23)}、本結果は GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ 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。

4. ま と め

$C_{60}/GaAs$ ヘテロ界面の RHEED 強度振動観察を行ったところ、RHEED 強度振動が観察され、その振動周期が C_{60} の分子層成長速度と一致することを確認した。こ

れは成長初期から C_{60} 結晶が layer-by-layer 成長していることを示している。また成長初期に注目すると、 C_{60} 成長初期層の配列は C_{60} 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することが明らかとなった。低温 MEE 法を用いて C_{60} -doped GaAs を作製したところ、 C_{60} 分子が分解されずに添加され、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 中でも同様に電子を蓄積・解放できることが明らかとなった。

文 献

- 1) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley : Nature **318**, 162 (1985).
- 2) A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan : Nature **350**, 600 (1991).
- 3) P. Peumans, A. Yakimov and S.R. Forrest : Appl. Phys. Rev. **93**, 3693 (2003).
- 4) J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton : Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- 5) S. Yaginuma, K. Itaka, M. Haemori, M. Katayama, K. Ueno, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto and H. Koinuma : Appl. Phys. Express **1**, 015005 (2008).
- 6) A. Koma : Thin Solid Films **216**, 72 (1992).
- 7) Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi : J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3560 (1994).
- 8) J. Nishinaga, M. Ogawa and Y. Horikoshi : Thin Solid Films **464/465**, 323 (2004).
- 9) J. Nishinaga, T. Aihara, T. Toda, F. Matsutani and Y. Horikoshi : J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 1587 (2006).
- 10) J. Nishinaga, A. Kawaharazuka and Y. Horikoshi : Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 025502 (2009).
- 11) J. Nishinaga, A. Kawaharazuka and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **311**, 2227 (2009).
- 12) D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and L.E. Swartz : Phys. Rev. Lett. **65**, 452 (1990).
- 13) T. Sakurai, X.D. Wang, Q.K. Xue, Y. Hasegawa, T. Hashizume and H. Shinohara : Prog. Surf. Sci. **51**, 263 (1996).
- 14) T. Sakurai, Q.K. Xue, T. Hashizume and Y. Hasegawa : J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1628 (1997).
- 15) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 169 (1988).
- 16) H.H. Zhan and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **227/228**, 93 (2001).
- 17) J. Nishinaga, T. Takada, T. Hayashi and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **311**, 2232 (2009).
- 18) T. Ambridge and M.M. Faktor : J. Appl. Electrochem. **5**, 319 (1975).
- 19) P. Blood : Semicond. Sci. Technol. **1**, 7 (1986).
- 20) L.C. Kimmerling : J. Appl. Phys. **45**, 1839 (1974).
- 21) S. Shiobara, T. Hashizume and H. Hasegawa : Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1159 (1996).
- 22) J. Nishinaga, T. Aihara, H. Yamagata and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **278**, 633 (2005).
- 23) J. Nishinaga, T. Aihara, A. Kawaharazuka and Y. Horikoshi : J. Cryst. Growth **301/302**, 687 (2007).