

CTAB/GaAs ヘテロ接合試料の特性

田口 真理, 桑鶴絵里子, 鈴木 千晴, 小澤あつみ, 今井 元
 日本女子大学理学研究科 数理・物性構造科学専攻

(2011年10月11日受理)

要 旨 我々は有機材料による p-n ホモ接合を実現することを目的とし, 界面活性剤である Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB と, 不純物にヨウ化カリウム: KI を用いて試料を作製した。これまで, 抵抗率, 温度依存性, 光導電性などの測定を行い, 半導体的性質の有無を検討してきた。また, CTAB 試料でホモ p-n 接合試料を作製し, ダイオード特性が得られた。

今回, CTAB 試料が p 型, n 型に作り分けられているかを確認するために, p-C₁₆TAB/n-GaAs と n-C₁₆TAB/p-GaAs の 2 種類のヘテロ接合試料を作製した。作製した試料の I-V 特性と整流特性を測定し, 特性評価を行い, p 型と n 型に作り分けられていることを推定した。また, ヘテロ接合試料のバンド構造の検討を行い, 電子親和力が約 2.6eV と推定した。

キーワード: 有機材料, 有機/無機ヘテロ接合

1. はじめに

我々は有機材料による p-n ホモ接合を実現することを目的としている。有機材料として界面活性剤である Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB, 不純物として水溶性のあるヨウ化カリウム: KI を用いた。

CTAB と KI の水溶液を作製し, 水溶液に電圧を印加することによって, イオン化した不純物が電極に集まる性質を利用し, p 型と n 型試料を作製する。この方法により, 常温, 常圧で試料を作製することができる。また, 溶液を乾燥させることで有機材料を作製できるため, 電子デバイスを作製する際に, 印刷やスピコート法を用いることができる。そのため, 簡易な方法で大面積素子を作製できる利点がある。さらに, CTAB 試料は単斜晶であるため¹⁾, 他のアモルファスな有機材料に比べて, 高い移動度を期待できる。

これまで, 作製した CTAB 試料の構造解析や抵抗率, 温度依存性, 光導電性などの測定を行い, 半導体的性質の有無を検討してきた^{2, 3)}。また, 作製した 2 種類の有機試料の接合試料から, ダイオード特性と光起電力効果も得ている^{3, 4)}。

今回は, 作製した 2 種類の有機試料が p 型・n 型に作

り分けられたかを確認するために, 伝導型が判明している無機半導体 GaAs との p-n, n-p ヘテロ接合試料を作製し, 有機試料の伝導型の評価を行った。方法として, I-V 特性と整流特性を測定した。さらに, ヘテロ接合のバンド構造の検討と, C₁₆TAB 試料の電子親和力の算出, n-n 接合試料を作製して考察を行った。

2. 試料作製

有機試料の CTAB を図 1 に示す。CTAB には疎水基内の炭素の数が異なるものが存在する。今回は炭素の数が 16 個ある, C₁₆TAB を用いた。また, 不純物として水溶性のある KI を用いた。

有機試料は次の手順で作製した²⁾。C₁₆TAB と KI の水溶液を作製し, 電圧 10V を印加した。電圧印加によ

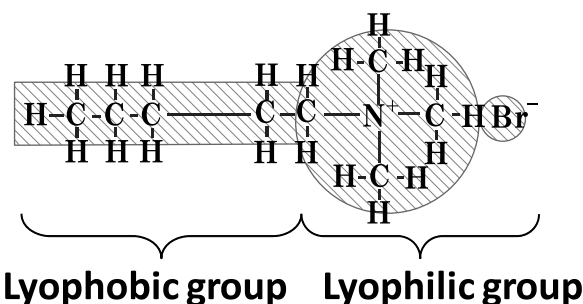


Fig. 1. Molecular structure of CTAB

て、イオン化した不純物物質は各々の極性の異なる電極に収集される。両電極付近の溶液を各々採取した。採取した溶液を滴下、乾燥させた。

$C_{16}TAB$ 試料は白色で厚みが約 $50\mu m$ である。また、X線回折により、結晶性があることがわかっている⁵⁾。さらに、 $C_{16}TAB$ 試料を走査型顕微鏡：SEMで観察した。図2(a)はSEMで撮影した試料表面写真である。いくつかの平らな結晶面が集まっていることがわかる。これより、作製した $C_{16}TAB$ 試料は多結晶だと考えられる。

このとき、陽極側から採取した溶液にはヨウ素イオン： I^- が多く含まれ、負電荷が多数存在している。そのため、陽極側から採取した溶液で作製した試料をn型とした。陰極側にはカリウムイオン： K^+ が多く含まれるため、p型とした³⁾。

ヘテロ接合試料は、採取した溶液を GaAs 基板上に滴

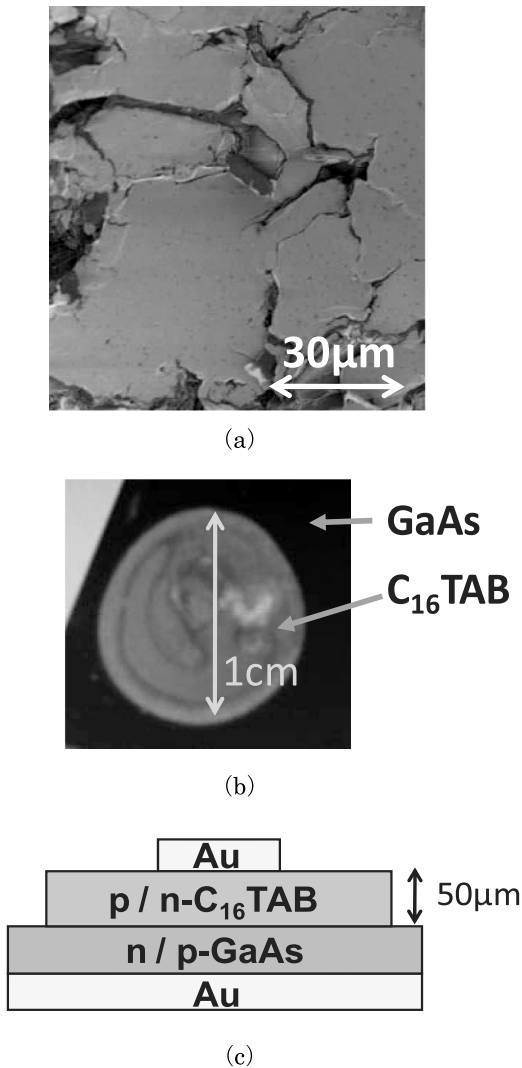


Fig. 2. Sample structure

(a) SEM photograph, (b) Surface photograph, (c) Schematic structure

下し、 $80^\circ C$ 、15分で乾燥させて作製した。作製した試料を図2(b),(c)に示す。n型 GaAs 基板上に p型 $C_{16}TAB$ 、p型 GaAs 基板上に n型 $C_{16}TAB$ をそれぞれ接合した。電極には金を用いた。

3. 電気的特性

3.1 I-V 特性

作製した2種類の試料のI-V測定を行った。

図3(a)はp- $C_{16}TAB/n$ -GaAs試料の測定結果を示している。電圧を0Vから2V、2Vから-3V、-3Vから0Vまで0.25V刻みで変化させた。図3(a)より、ダイオード特性を得られた。また、シリーズ抵抗は $2.9 \times 10^2 \Omega$ であり、立ち上がり電圧は約0.98Vである。

図3(b)はn- $C_{16}TAB/p$ -GaAs試料の測定結果を示している。この測定では電圧を0Vから5V、5Vから-5V、-5Vから0Vまで0.2V刻みで変化させた。図3(b)より、ヒステリシスが生じているが、こちらの試料もダイオード特性を得られた。また、シリーズ抵抗は $1.8 \times 10^3 \Omega$ である。

これらの結果より、n- $C_{16}TAB/p$ -GaAs試料に比べて、

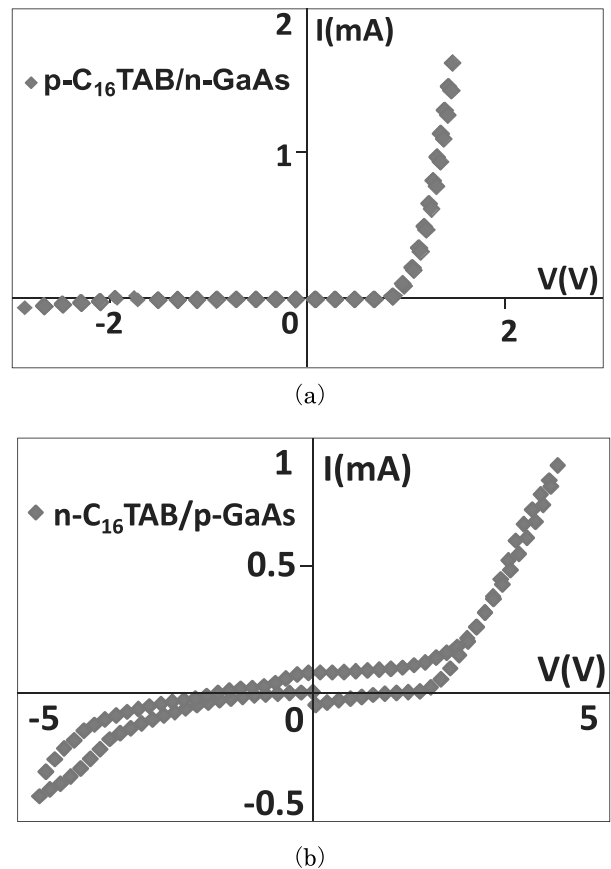


Fig. 3. I-V characteristics

(a) p- $C_{16}TAB/n$ -GaAs, (b) n- $C_{16}TAB/p$ -GaAs

p-C₁₆TAB/n-GaAs 試料の方が、ヒステリシスもなく良好な特性を得られた。

3.2 整流特性

整流特性の測定系を図4に示す。試料に、周波数を10 Hz~1MHz まで変化させた交流電圧 (p-p : 5V) を加えた。出力は、平滑回路により直流電圧として得られ、この直流電圧値で評価を行った。

整流測定結果を図5に示す。比較のために、GaAsP/GaAs のヘテロ接合である赤色 LED の測定結果も示した。図5より、p-C₁₆TAB/n-GaAs 試料は赤色 LED と同様の特性が得られた。また、周波数を100kHz 以上加えると、試料の整流性が崩れ、出力電圧が低下することがわかった。一方、n-C₁₆TAB/p-GaAs 試料では、周波数100Hz 以上で整流性が崩れることがわかった。

これまでの測定で、p-C₁₆TAB と n-C₁₆TAB は同様な周波数特性を示している³⁾。しかし、この結果より、p-C₁₆TAB/n-GaAs 試料の方が、n-C₁₆TAB/p-GaAs 試料と比べて、高い周波数を加えた際の整流特性がより安定していることがわかった。

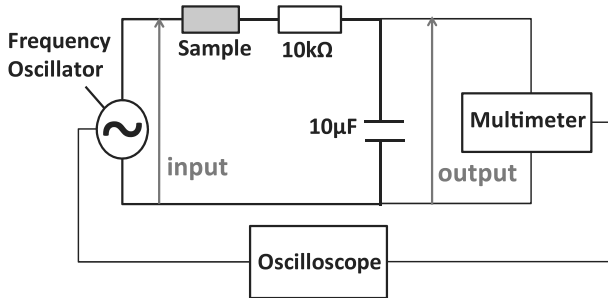


Fig. 4. Frequency measurement circuit diagram with smoothing circuit

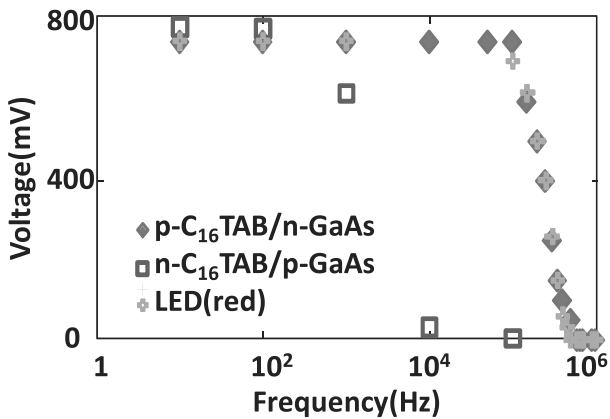


Fig. 5. Frequency response

4. 考 察

4.1 バンド構造の検討

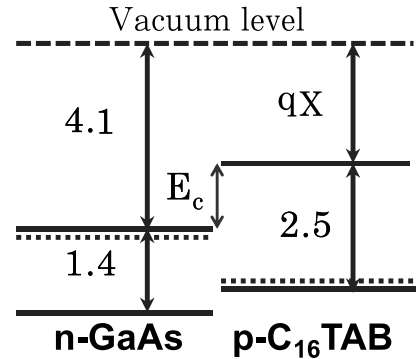
2種類のヘテロ接合試料のI-V特性と整流特性を比べると、p-C₁₆TAB/n-GaAs 試料の方が、良好な特性を示した。

その原因を検討するために、ヘテロ接合試料のバンド構造の検討を行った。図6はp-C₁₆TAB/n-GaAs 試料のバンド模式図である⁶⁾。光吸収スペクトルの測定により、すでにC₁₆TABのバンドギャップは2.5eVと推定した³⁾。このときE_cはn型、p型材料の伝導帯下端の差であり、qXはC₁₆TABの電子親和力、V_{bi}は接合試料の内蔵電位である。バンド構造での検討を行うために、未知の値であるC₁₆TABの電子親和力を算出する。

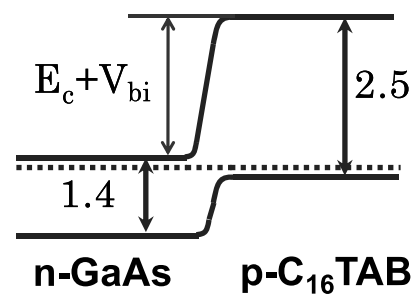
ここで、C₁₆TAB 試料、GaAs 試料ともにキャリア密度が非常に高いと仮定する。この仮定より、n型試料の伝導帯下端とフェルミエネルギーが非常に近く、p型試料の価電子帯上端とフェルミエネルギーが非常に近い状態となる。よって、次の(1)式が成り立つとした。

$$V_{bi} + E_c \approx E_g \quad (1)$$

ただし、E_gは図6(b)よりC₁₆TABのバンドギャップ



(a)



(b)

Fig. 6. Energy Band diagram

- (a) p-C₁₆TAB and n-GaAs,
- (b) p-C₁₆TAB/n-GaAs at thermal equilibrium

プを表す。さらに、I-V 特性より、立ち上がり電圧が約 0.98V であることから、内蔵電位 V_{bi} を 0.98eV とした。
 (1) 式より、 E_c は 1.5eV となり、 $C_{16}TAB$ の電子親和力は 2.6eV と推定できた。

推定した $C_{16}TAB$ の電子親和力を用いた 2 種類のヘテロ接合試料のバンド図を、図 7 に示す。特性がより良好な $p-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料では、ヘテロ接合部がなだらかな状態であることがわかる。一方、 $n-C_{16}TAB/p-GaAs$ 試料は接合部にスパイクが発生している。このスパイクによって、キャリアの輸送が妨害されたため、 $p-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料よりも $n-C_{16}TAB/p-GaAs$ 試料の方が特性が悪くなったと考えられる。

I-V 特性で、ヒステリシスが生じた原因は、このスパイクによって、電圧を 0V から 5V まで上げた際に電荷が蓄積され、5V から -5V まで電圧を下げた際に放電したためと考えられる。

これらの結果より、 $C_{16}TAB$ の電子親和力が 2.6eV となり、バンド構造を検討することで、 $C_{16}TAB$ の伝導型が予想通り、p 型、n 型に作り分けられていることが推定できた。

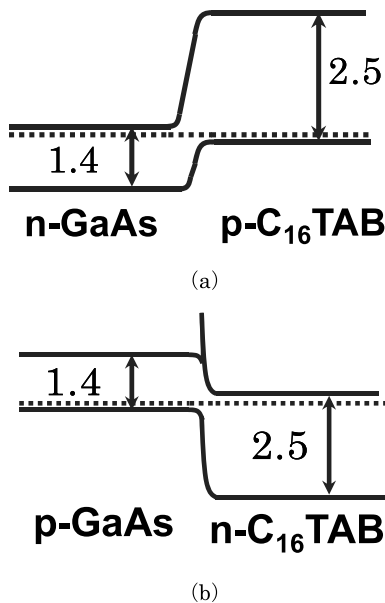


Fig. 7. Band diagram of hetero-structure
 (a) $p-C_{16}TAB/n-GaAs$, (b) $n-C_{16}TAB/p-GaAs$

4.2 $n-C_{16}TAB/n-GaAs$ の検討

$n-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料を作製し、I-V 測定を行った。結果は図 8 に示す。第一象限が $C_{16}TAB$ 側に + 電位を加えた状態であり、第三象限が GaAs 側から + 電位を加えた状態である。第一象限の抵抗値は $3 \times 10^7 \Omega$ である。また、第三象限では電圧値が 2V 未満での抵抗値は $3 \times$

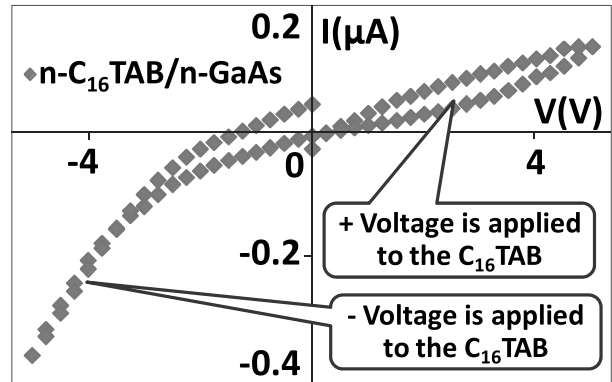


Fig. 8. I-V characteristics of $n-C_{16}TAB/n-GaAs$

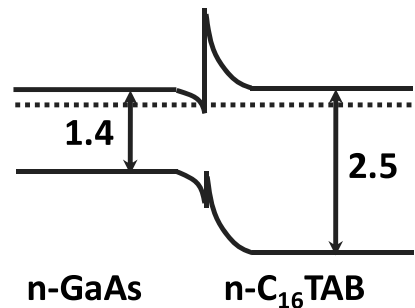


Fig. 9. Band diagram of $n-C_{16}TAB/n-GaAs$

$10^7 \Omega$ であり、電圧値が 2V 以上での抵抗値は $9 \times 10^6 \Omega$ である。これより、ダイオード特性に似た特性が得られた。

この測定結果を、バンド図を用いて検討する。先ほど算出した $C_{16}TAB$ の電子親和力を用いて、 $n-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料のバンド図を図 9 に示す。図 9 より、接合部にスパイクが発生していることがわかる。どちらの試料も伝導型が n 型であり、主要なキャリアは電子である。そのため、伝導帯のスパイクが電子伝導に大きく影響していると考えた。

ここで電圧を印加した際のバンドの挙動から、電子の伝導を考える。図 10 (a) は + 電圧を $C_{16}TAB$ 側から印加した際のバンドの挙動を模式的に表した図である。電圧を加えても、スパイクが障壁となって電子の伝導が妨げられることがわかる。そのため、図 8 の第一象限では、第三象限ほど電流が流れなかったと考えられる。

図 10 (b) は電圧を GaAs 側から印加した際のバンドの挙動を模式的に表した図である。図より、電圧を加えることによってスパイクが浅くなることがわかる。そのため、 $C_{16}TAB$ 側から電子がスパイクを超えて GaAs 側へ伝導し易くなる。よって、図 8 の第三象限では、約 2V 以上の電圧を印加した際に、より電流が流れるようになっ

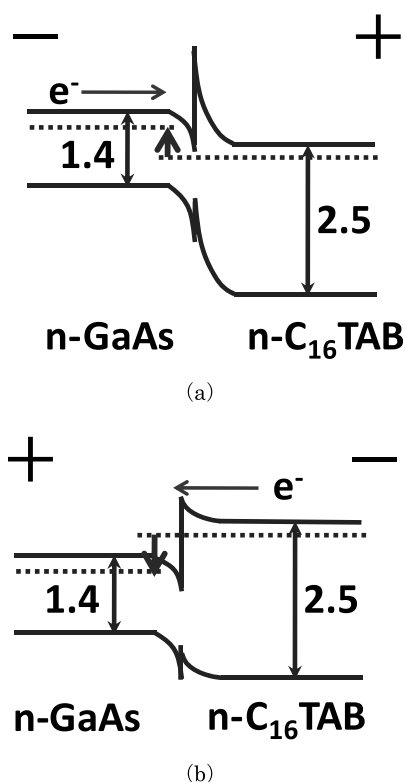


Fig.10. Behavior of the applied voltage band diagram of hetero-structure

- (a) When voltage is applied from the $C_{16}TAB$,
- (b) When voltage is applied from the GaAs

たと考えられる。

以上の検討によって、 $n-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料の I-V 特性を、 $C_{16}TAB$ の電子親和力が約 $2.6eV$ とすることで、バンド図を用いて解釈できることが確認できた。

5. ま と め

$C_{16}TAB$ の伝導型を確認するために、無機半導体 GaAs との 2 種類のヘテロ接合試料を作製した。作製した $p-C_{16}TAB/n-GaAs$, $n-C_{16}TAB/p-GaAs$ 試料の I-V 特性と整流特性を測定した結果、どちらの試料でもダイオード特性と整流性を得られた。

また、特性を評価し、 $p-C_{16}TAB/n-GaAs$ 試料の方が $n-C_{16}TAB/p-GaAs$ 試料と比べて、良好な特性を得られた。その原因を、ヘテロ接合のバンド構造を検討することで考察した。バンド図を用いて、 $C_{16}TAB$ の電子親和力が約 $2.6eV$ であると推定した。さらに、 $C_{16}TAB$ の電子親和力を $2.6eV$ と推定することにより、バンド図から $C_{16}TAB$ の伝導型が p 型・n 型に作り分けられていることが推定できた。

参 考 文 献

- 1) A.R. Campanelli, and L. Scaramuzza: *Acta. Cryst.*, C42, pp.1380-1383 (1986)
- 2) H. Imai, Y. Kawaguchi, Y. Suzuki, and A. Ozawa. *IEICE Electronics Express*, Vol.7, no.2, pp.105-111 (2010)
- 3) 川口 優, 亀海静夏, 田口真理, 小澤あつみ, 今井 元: 信学会論文誌 C, Vol. J94-C, No.2, pp.45-52 (2010)
- 4) 田口真理, 川口 優, 小澤あつみ, 今井 元: “CTAB で形成した有機半導体の光導電特性”, 電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, C-13-2 (2010)
- 5) 鈴木陽子, 池田枝里香, 川口 優, 小澤あつみ, 今井 元: 日本女子大学紀要, 理学部, 第16号, pp.57-62 (2008)
- 6) S.M. Sze: “Semiconductor Devices Physics and Technology 2nd edition” Wiley, New York (2002)

The Property of CTAB/GaAs Hetero-Structures

Mari Taguchi, Eriko Kuwazuru, Chiharu Suzuki, Atsumi Ozawa and Hajime Imai
The Graduate School of Science, Division of Mathematical and
Material Structure Science, Japan Women's University

(Received October 11, 2011)

Abstract: We have used a surfactant material of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB as an organic material. We have already obtained the electrical and optical properties of this material, such as the resistivity, its temperature dependence, and the spectral dependence of the photoconductivity. Furthermore, we made the homo-junction sample using the n-type and p-type CTAB materials. The I-V characteristics were reported to be very similar to the p-n homo-junction diode characteristics. We fabricated two different the hetero-structure diodes of p-C₁₆TAB/n-GaAs and n-C₁₆TAB/p-GaAs. We measured I-V characteristics to evaluate the diode performance of them, and then we examined the rectifying characteristics. Moreover, from the I-V characteristics, we estimated the electron affinity of C₁₆TAB.

Key words: Organic material, The hetero-structure diodes