

C₁₆TAB を用いたヘテロ・ホモ接合素子の特性評価

出口 陽子, 大塚百合香, 吉田 愛, 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

(2013年10月 8 日受理)

要 旨 我々は有機材料を用いた同一材料による p-n ホモ接合を実現することを目的に、有機材料として界面活性剤である 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。これまでに、C₁₆TAB 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。さらに、CTAB/Si ヘテロ接合試料、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料からダイオード特性を得たため、C₁₆TAB 試料が p 型・n 型に作り分けられていることを確認した。本稿では、CTAB/Si, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料について空乏層幅を求めた。また、周波数測定を行い試料の整流特性を確認し、カットオフ周波数の推定を行った。さらに、CTAB/Si, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料のエネルギーバンド図を用いて、C₁₆TAB 試料による p-n ホモ接合試料のバンド構造や、立ち上がり電圧の検討を行った。

キーワード：有機材料, 有機/無機ヘテロ接合

1. はじめに

現在有機半導体は、有機 EL¹⁻⁴⁾ や有機トランジスタ⁵⁾ といった応用で注目されている材料である。有機半導体は、軽量であること、フレキシブル性に優れていること、印刷法やスピコート法などによって大面積化が可能といった利点を持ち、これらの利点を活かした応用が今後発展されていくと考えられる。有機材料には、界面活性剤である Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB を用いている。CTAB 試料は単斜晶であるため⁶⁾、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。不純物には、水溶性のあるヨウ化カリウム: KI を用いた。

本研究室では同一材料での p-n ホモ接合の実現を目的とし、水溶液の電圧印加による試料作製を行っている。この方法により、常温・常圧で試料作製が可能であり、またイオン化した不純物が電極に集まる性質を利用して、p 型と n 型試料を作製している。

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^{7, 8)}。また、CTAB/Si ヘテロ接合試料、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料からダイオード

特性を得たため、C₁₆TAB 試料が p 型・n 型に作り分けられていることを確認した⁹⁾。

本稿では、CTAB/Si, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料を作製して空乏層幅を求めた。また、周波数測定を行い試料の整流特性を確認し、カットオフ周波数の推定を行った。さらに、CTAB/Si, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料のエネルギーバンド図を用いて、C₁₆TAB 試料による p-n ホモ接合試料のバンド構造や、立ち上がり電圧の検討を行った。

2. 試料作製

CTAB の分子構造を図 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。有機半導体では高分子で多くの導電性が確認されていることから、今回は CTAB の中でも疎水基長が一番長い C₁₆TAB を用いた。また、CTAB 試料は白色で、X 線回折により結晶性

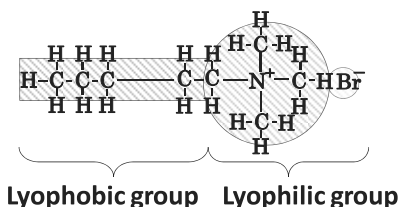


Fig. 1. Molecular structure of CTAB

があり単斜晶であることが確認されている。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。C₁₆TABとKIの水溶液を混合し、電圧10Vを印加した。電圧印加を行うことで、イオン化した不純物物質はそれぞれ極性の異なる電極に収集される。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⁺が多く含まれており、正電荷が多数存在しているため、p型とした。数分経過後、両電極付近の溶液を各々採取し、溶液を基板に滴下した。スピナーを用いて膜厚を薄くかつ均一化させた後に、80℃のオープンで約10分間乾燥させることで試料作製を行った。

ヘテロ接合試料の断面模式図と試料写真を図2に載せる。ヘテロ接合試料は、採取した溶液をSi、GaAs基板上に滴下することで作製した。n型Si、GaAs基板上にp型C₁₆TAB溶液、p型Si、GaAs基板上にn型C₁₆TAB溶液を滴下することでpn接合を作製した。ホモ接合試料の断面模式図と試料写真を図3に載せる。ホモ接合試料は、基板に透明電極であるITO基板を用いた。ITO基板上にn型C₁₆TAB試料、p型C₁₆TAB試料を順に滴下することで作製した。電極として金を蒸着している。

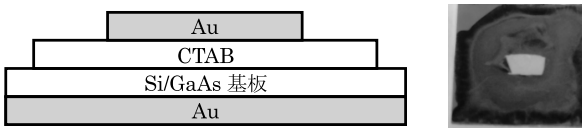


Fig. 2. Pattern diagrams of sample and picture of hetero-structure

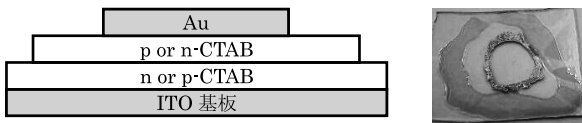


Fig. 3. Pattern diagrams of sample and picture of homo-structure

3. 結果・解析

3.1 空乏層幅の算出

CTAB/Siヘテロ接合試料、CTAB/GaAsヘテロ接合試料の空乏層幅の算出を以下の式を用いて行った。

$$W_n = \left\{ \frac{2 \varepsilon^* \varepsilon_0}{e N_D} \cdot \frac{N_A}{N_D + N_A} (V_D - V) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$W_p = \left\{ \frac{2 \varepsilon^* \varepsilon_0}{e N_A} \cdot \frac{N_D}{N_A + N_D} (V_D - V) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

n型の空乏層幅をW_n、p型の空乏層幅をW_pとする。

その際、n型Siの不純物濃度N_D: 7.7×10¹⁶cm⁻³、n型GaAsの不純物濃度N_D: 1.7×10¹⁸cm⁻³、p型C₁₆TABの不純物濃度N_A: 3.4×10¹⁷cm⁻³を用いた。ここで、ε*：比誘電率、ε₀：真空の誘電率、e：素電荷、(V_D-V)：空乏層内でのポテンシャル変化である。

以上から、計算結果はCTAB/Siヘテロ接合試料の全空乏層幅W_{C,S}は0.103 μm、CTAB/GaAsヘテロ接合試料の全空乏層幅W_{C,G}は0.069 μmとなった。

3.2 周波数特性

周波数特性の測定回路を図4に示す。試料に、周波数を10Hz～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ており、この直流電圧値で評価を行った。

図5 (a) にCTAB/Siヘテロ接合試料の周波数測定結果、図5 (b) にCTAB/GaAsヘテロ接合試料の周波数測定結果を示す。

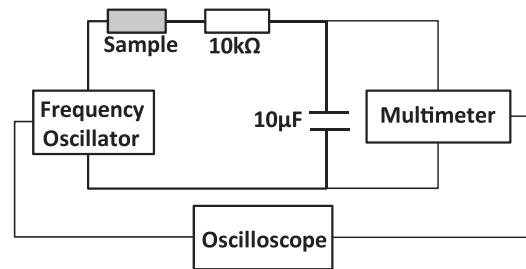


Fig. 4. Frequency measurement circuit diagram with smoothing circuit

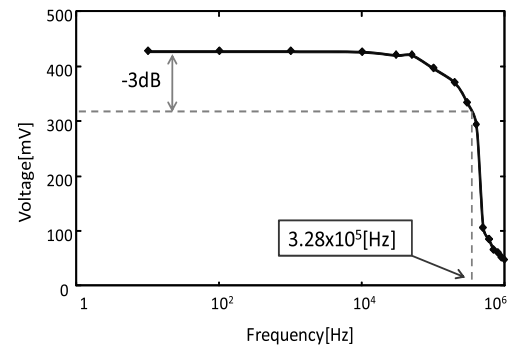


Fig. 5 (a). Frequency response of CTAB/Si hetero-structure

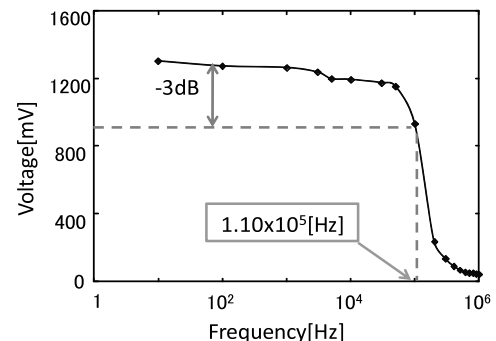


Fig. 5 (b). Frequency response of CTAB/GaAs hetero-structure

CTAB/Si ヘテロ接合試料の空乏層幅より、容量Cは2.242 nFとなりCR時定数は 2.242×10^{-6} sと推定でき、したがって、カットオフ周波数は 7.099×10^5 Hzと求めることができる。図5 (a) より電圧が3dB下がった点(=303mV)での周波数は、 3.28×10^5 Hzであることが確認できた。これより、計算値とほぼ近い値が得られた。

また、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料の空乏層幅より、容量Cは6.050 nFとなったことから、CR時定数は 6.050×10^{-6} s 推定した。したがって、カットオフ周波数は 2.630×10^5 Hzと求めることができた。図5 (b) より電圧が3dB下がった点(=901mV)での周波数は、 1.10×10^5 Hzであることが確認できたことから、先と同様に計算値と近い値が得られた。

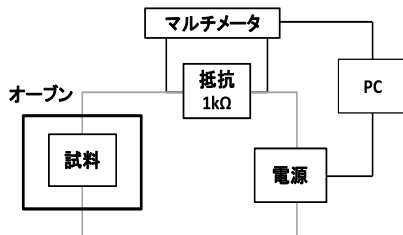


Fig. 6. I-V measurement circuit diagram

3.3 I-V 特性 測定系

CTAB/Si ヘテロ接合試料, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料, CTAB/CTAB ホモ接合試料を作製し I-V 測定を行った。測定系を図6に示す。試料は室温25°C一定に保って測定を行っている。

4. エネルギーバンド構造の検討

4.1 CTAB/Siヘテロ接合試料のバンド構造

I-V 測定の結果を用いてCTAB/Siヘテロ接合試料のエネルギーバンド図の検討を行う。以下、カリウムの仕事関数を2.26eV, ヨウ素の仕事関数を3.06eV, Siの電子親和力を4.10eVとして用いている。

p-CTAB/n-Siヘテロ接合試料のI-V測定結果を図7(a), エネルギーバンド図を図7(b)に示す。

I-V 測定結果から立ち上がり電圧 V_{bi} を求めたところ、p-CTAB/n-Siヘテロ接合試料の V_{bi} は約0.7eVであった。この結果より、n-Siの伝導帯が0.7eV持ち上がると考える。エネルギーバンド図より、CTAB中のカリウムの仕事関数とn-Siの伝導帯が一致するときに電流が流れ出すと考えると、カリウムの仕事関数が1.14eV下がる。つまり、カリウム:Kがカリウムイオン:K⁺にイオン化されることで仕事関数が1.14eV下がると考える。

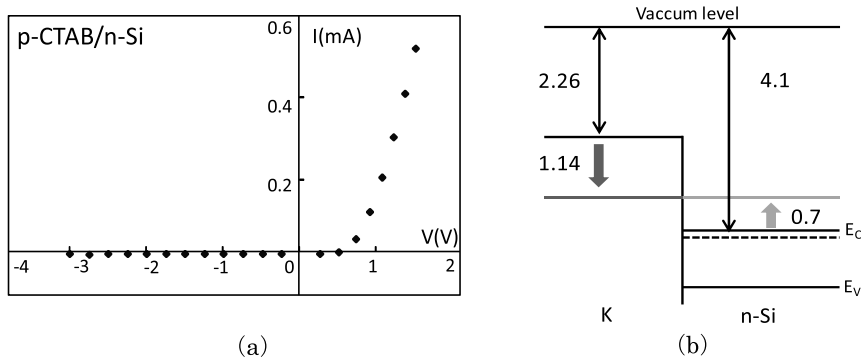


Fig. 7. p-CTAB/n-Si hetero-structure
(a) I-V characteristics, (b) Energy Band diagram

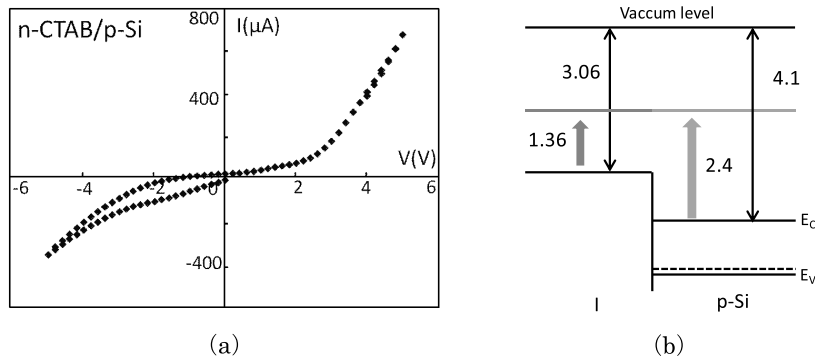


Fig. 8. n-CTAB/p-Si hetero-structure
(a) I-V characteristics, (b) Energy Band diagram

次に、n-CTAB/p-Si ヘテロ接合試料の I-V 測定結果を図 8 (a)、エネルギーバンド図を図 8 (b) に示す。

先と同様に I-V 測定結果から立ち上がり電圧 V_{bi} を求めたところ、n-CTAB/p-Si ヘテロ接合試料の V_{bi} は約 2.4eV であった。p-Si の伝導帯が 2.4eV 持ち上がると考えると、CTAB 中のヨウ素の仕事関数と Si の伝導帯が一致するときに電流が流れ出すので、そのためにはヨウ素 : I の仕事関数が 1.36eV 持ち上がる。つまり、ヨウ素 : I がヨウ素イオン : I⁻ にイオン化されることで仕事関数が 1.36eV 持ち上がると考える。

4.2 CTAB/GaAs ヘテロ接合試料のバンド構造

また、I-V 測定の結果を用いて CTAB/GaAs ヘテロ接合試料についても検討を行う。ここで、カリウムの仕事関数 2.26eV、ヨウ素の仕事関数 3.06eV、GaAs の電子親和力には 4.07eV を用いている。p-CTAB/n-GaAs ヘテロ接合試料の I-V 測定結果を図 9 (a)、エネルギーバンド図を図 9 (b) に示す。

I-V 測定結果から立ち上がり電圧 V_{bi} は約 0.8eV であった。エネルギーバンド図より、CTAB 中のカリウムの仕事関数と GaAs の伝導帯が一致するときに電流が流れ出

すと考えると、K が K⁺ にイオン化されることでエネルギー準位が 1.01eV 下がると考えた。

n-CTAB/p-GaAs ヘテロ接合試料の I-V 測定結果を図 10 (a)、エネルギーバンド図を図 10 (b) に示す。

I-V 測定結果から立ち上がり電圧 V_{bi} は約 2.4eV であった。エネルギーバンド図より、CTAB 中のヨウ素の仕事関数と GaAs の伝導帯が一致するときに電流が流れ出すと考えると、I が I⁻ にイオン化されることでエネルギー準位が 1.39eV 持ち上がると考える。

以上の 2 種類のヘテロ接合試料のエネルギーバンド構造の結果から、CTAB/CTAB ホモ接合試料のバンド構造についても考察を行う。

4.3 CTAB/CTAB ホモ接合試料のバンド構造

CTAB/Si ヘテロ接合試料、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料から、カリウムやヨウ素がイオン化されることでエネルギー準位が変化すると考えた。p-CTAB/n-CTAB ホモ接合試料の I-V 測定結果を図 11 (a)、CTAB/Si ヘテロ接合試料により考察したバンド図を図 11 (b.1)、CTAB/GaAs ヘテロ接合試料により考察したバンド図を図 11 (b.2) に示す。

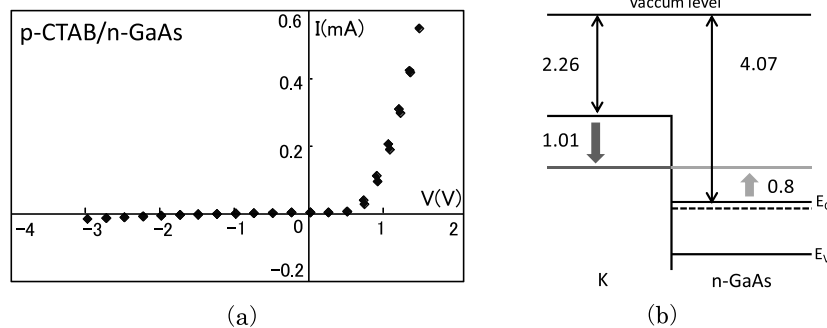


Fig. 9. p-CTAB/n-GaAs hetero-structure
(a) I-V characteristics, (b) Energy Band diagram

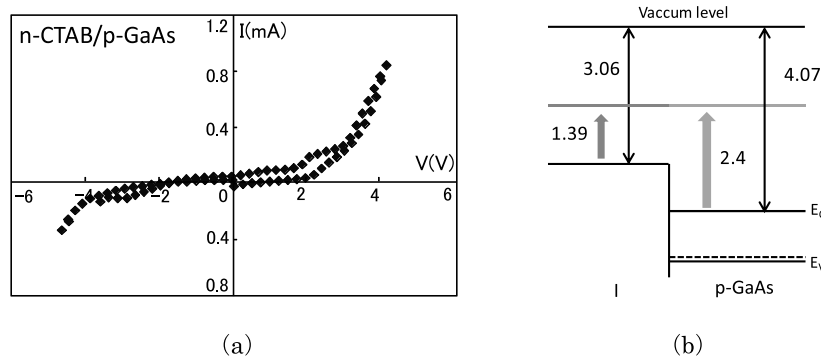


Fig. 10. n-CTAB/p-GaAs hetero-structure
(a) I-V characteristics, (b) Energy Band diagram

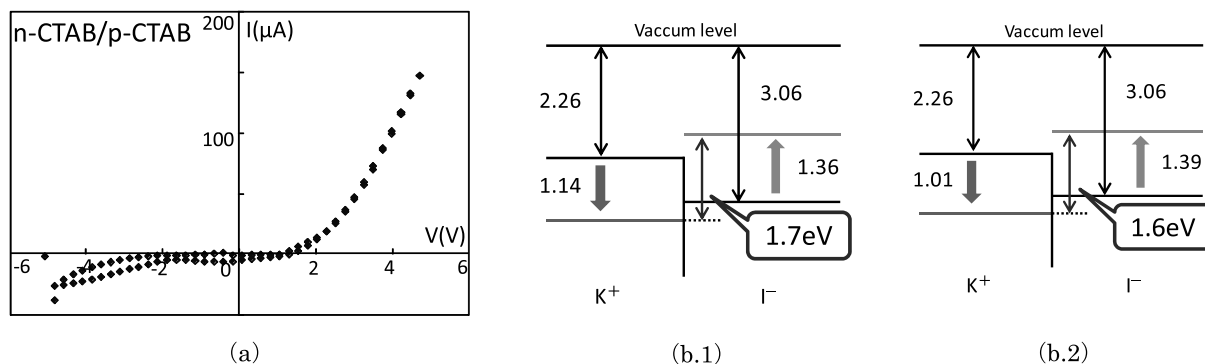


Fig. 11. n-CTAB/p-CTAB homo-structure
 (a) I-V characteristics, (b.1) Energy Band diagram using of CTAB/Si, (b.2) Energy Band diagram using of CTAB/GaAs

CTAB/Si ヘテロ接合試料から, K^+ のエネルギー準位は 3.40eV , I^- のエネルギー準位は 1.7eV であった。これより, 両者のエネルギー準位が一致するとき電流が流れ始めると考えると, その差が 1.7eV となった。また, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料から, K^+ のエネルギー準位は 3.27eV , I^- のエネルギー準位は 1.67eV であったことから, 両者のエネルギー準位が一致するとき電流が流れ始めると考えると, その差は 1.6eV となった。これらの差が, 立ち上がり電圧に相当すると考える。

I-V 測定結果より, p-CTAB/n-CTAB ホモ接合の立ち上がり電圧は約 2.0eV となり, ほぼ同値となることが確認できた。

5. ま と め

$C_{16}TAB$ を用いたヘテロ接合試料を作製し, 接合部分に着目して空乏層幅の算出を行った。その結果, CTAB/Si ヘテロ接合試料の空乏層幅 $0.103\ \mu\text{m}$, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料の空乏層幅 $0.069\ \mu\text{m}$ を得ることができた。さらにこれらの値から計算によるカットオフ周波数を求めたところ, CTAB/Si ヘテロ接合試料では $7.099 \times 10^5\ \text{Hz}$, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料では $2.630 \times 10^5\ \text{Hz}$ の値を得た。

また, 周波数測定を行った結果, カットオフ周波数は CTAB/Si ヘテロ接合試料では $3.28 \times 10^5\ \text{Hz}$, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料では $1.10 \times 10^5\ \text{Hz}$ となり, 共に計算値と近い値となった。

さらに, エネルギーバンド構造の検討を行った。I-V 測定結果から得られる立ち上がり電圧を用いて CTAB/Si ヘテロ接合試料, CTAB/GaAs ヘテロ接合試料のバンド構造を考えると, CTAB 中のカリウムとヨウ素がイオン化されることで, エネルギー準位が変化すると考えた。これより, CTAB/CTAB ホモ接合試料の立ち上がり電圧の値とバンド構造についても検討することができた。

参考文献

- 1) S. Lee, K. Fujita, and T. Tsutsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.6607-6611 (2005)
- 2) K. Fukuno, T. Osasa, Y. Iwasaki, A. Kimura and M. Matsumura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.6245-6248 (2005)
- 3) S.H. Choi, S.M. Jeong, W.H. Koo and H.K. Baik: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, pp.L603-L605 (2005)
- 4) A. Kawakami, K. Katsuki, R.C. Advincula, K. Tanaka, K. Ogino and H. Usui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, pp.3156-3161 (2008)
- 5) T. Sekitani and T. Someya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, pp.4300-4306 (2007)
- 6) A.R. Campanelli and L. Scaramuzza: *Acta. Cryst.*, **C42**, pp.1380-1383 (1986)
- 7) H. Imai, Y. Kawaguchi, Y. Suzuki and A. Ozawa: *IEICE Electronics Express*, **Vol. 7**, no. 2, pp.105-111 (2010)
- 8) 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)
- 9) 田口真理, 桑鶴絵里子, 鈴木千晴, 小澤あつみ, 今井 元: 日本女子大学紀要, 理学部, 第20号, pp.13-18 (2012)

The Characteristics Property of Hetero-Structure or Homo-Structure Using of C₁₆TAB

Yoko Deguchi, Yurika Otsuka, Ai Yoshida, Atsumi Ozawa and Hajime Imai

The Graduate School of Science, Division of Mathematical and Material Structure Science, Japan Women's University

(Received October 8, 2013)

Abstract: The organic semiconductors have the advantage of light-weight and excellent flexibility. We have tried to make the p-n homojunction of organic semiconductors. We have used a surfactant material of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide: CTAB as an organic material. We have adopted potassium-iodide: KI as the doping material. We have evaluated the electrical and optical properties of this material. The X-ray analysis, the resistivity, the temperature dependence of the resistivity, the photoconductivity, the diode characteristics, etc. have been already reported. Furthermore, we evaluated the I-V characteristics of CTAB/GaAs and CTAB/Si hetero-structures. As results, good diode characteristics were obtained from p-CTAB/n-GaAs and p-CTAB/n-Si hetero-structures. From these results, we calculate the depletion layer width and consider the frequency characteristics of them. Further, we consider the energy band diagram of the CTAB/Si hetero-structure, CTAB/GaAs hetero-structure and CTAB/CTAB homo-structure using of these built-in voltage.

Key words: Organic material, Organic/Inorganic hetero-structure