

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14156

研究課題名（和文）相変化材料によるテラヘルツ波変調デバイス開発

研究課題名（英文）Terahertz modulation devices based on phase change materials

研究代表者

牧野 孝太郎（Kotaro, Makino）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：30727764

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまずGe₂Sb₂Te₅相変化材料のテラヘルツ波特性を解明するため、テラヘルツ波時間領域分光測定をアニール温度の異なる相変化薄膜に対して実施し、光学定数や誘電率がアニール温度によって大きく変化することを明らかにした。この結果により、相変化材料が様々なテラヘルツ波デバイスへ応用可能であることが確かめられた。次に、実際のデバイス応用を踏まえ、相変化材料を相変化させる手法の開発を行った。光学的手法及び電気的な手法の開発を行った。レーザーを任意の位置に高速で照射するシステムや、透明電極によるヒーターの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに報告されているテラヘルツ波デバイスは一度作製すると後から特性を変化させることは困難であるが、相変化材料を用いることで目的に応じて繰り返し特性を変化させることが可能となる。制御手法が確立できれば実用上の大きなメリットとなる。また、不揮発メモリの効果や書き換え可能性を用いることでこれまでに提案されていない新たな応用が可能になる可能性を秘めており、意義のある研究である。また、本研究によりこれまであまり明らかとなっていなかった相変化材料とテラヘルツ波の相互作用を解明することができ、相変化材料研究の立場からも意義のある結果を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We carried out terahertz time domain spectroscopy Ge₂Sb₂Te₅ phase change films. In the sample preparation, the sample was annealed at different temperature. It was found that both index of reflection and dielectric function enhance with increasing annealing temperature. Based on the results, we proposed terahertz modulation and terahertz plasmonic device applications. For practical applications, we studied optical and electrical phase change schemes.

研究分野：テラヘルツ波工学

キーワード：相変化材料 カルコゲナイド テラヘルツ波デバイス プラズモニックデバイス

1. 研究開始当初の背景

Ge-Sb-Te (GST) 合金に代表される相変化材料はアモルファス相と結晶相との間生じる構造相転移を熱により制御することが可能であり、相変化に伴いその物性が大きく変化することを利用して、市販の書き換え可能型の光ディスクや相変化メモリに用いられている。アモルファス相は光の吸収が少なく、抵抗値が高い半導体的な性質を持つのにに対し、結晶相は光吸収を示し、電気抵抗値が比較的小さく、金属的な性質を持つ。相変化は加熱により繰り返しの制御が可能であり、また一度相変化が誘起されると、室温ではその状態が保持される。こうした性質を生かして不揮発性のメモリに用いることができる。

最近では優れた相変化特性が赤外光領域や、高周波 (RF) に対しても有効であることが報告されており、より幅広い応用に向け、大きな注目を集めている。しかし、その中間とも言えるテラヘルツ波領域ではその特性はほとんど明らかとなっておらず、特にテラヘルツ波光学応用に関する十分な知見はなかった。GeTe や VO₂ など関連する相変化材料ではすでにテラヘルツ波光学応用に関する報告があり、GST も有用であると見込まれた。GST は GeTe と比較して相変化特性が安定しており、より実用化に適した材料である。また、VO₂ は温度によって相変化を示すが、ある状態を維持するためには温度を保つ必要がある。一方、GST は一度相変化が誘起されると室温に戻してもその状態が維持される不揮発性を有するため、VO₂ よりも省エネルギーで簡便な構造のデバイスが実現できると見込まれ、テラヘルツ波デバイスに向けて非常に有用であると予想された。

テラヘルツ波工学応用を実現するためには、相変化材料を制御する手法も開発しなければならない。テラヘルツ波は波長が比較的に長いため、波長に応じた面積を相変化させなければならない。現在まで、微小な領域をスイッチする手法はいくつか提案されているが、大きな面積に対してスイッチングする手法は確立されていない。

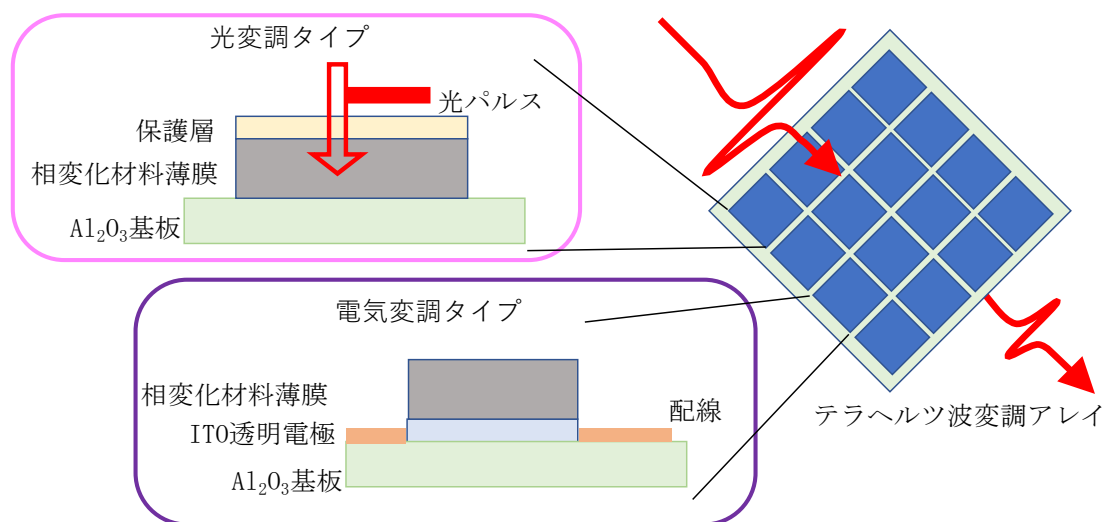


図1：本研究が目標とするテラヘルツ波デバイス（変調タイプ）と制御手法の概要。

2. 研究の目的

本研究では、まずテラヘルツ波帯での GST 相変化材料の振る舞いを明らかにし、その結果に基づき光学的手法、及び電氣的な手法による制御手法を開発し、テラヘルツ波工学への応用を目指した。テラヘルツ波分光により GST 材料の光学特性・誘電特性を明らかにし、その結果に基づいたテラヘルツ波デバイスの設計と、制御手法の開発を目指した。

3. 研究の方法

テラヘルツ波分光には時間領域分光法 (THz-TDS) 装置を使用して透過測定を実施した。100 nm の Ge₂SbTe₅ 膜をスパッタリングによりサファイア基板に成膜した薄膜をサンプルとして使用した。異なる温度でアニール処理したサンプルを測定し、結晶性と光学定数や誘電特性の変化を明らかにしようと試みた。また、相変化の制御方法として、主に光学的手法の開発を試みた。ガルバノミラーを採用した光学系を構築し、任意の位置を高速で相変化でいるシステムの構築を行った。当初の計画では電氣的な相変化制御手法の開発も行う予定であったが、2020 年度には十分な実験などを行うことができなかったため、第一原理計算による新しい相変化材料の設計を行った。Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を利用し、GST をベースとして光学特性

を変化させられるように原子の種類を置き換えるなどし、バンド構造や光学定数に及ぼされる影響を評価した。

4. 研究成果

THz-TDS 測定において、成膜した基板を複数個に切り分け、それぞれを 150 度から 400 度の範囲の温度で 30 分以上アニールし、結晶状態が異なる GST 薄膜を得た。X 線回折測定により、アニールを行っていないサンプルはアモルファス構造、150 度から 250 度でアニールしたサンプルは fcc 構造、350 度及び 400 度でアニールしたサンプルは hcp 構造であることが確かめられた。また、300 度でアニールしたサンプルは fcc と hcp の 2 つの結晶構造が混じったものであることが確認できた。

これらのサンプルに対して THz-TDS 測定を行い、薄膜の解析モデルにより得られた結果を解析した。この結果、アモルファス相のサンプルはテラヘルツ波に対してほぼ透明であり、屈折率も小さいことが分かった。さらに、アニール温度が上がるに連れ、屈折率、消衰係数が高くなり、誘電特性として評価した場合は複素誘電率の実部・虚部ともにアニール温度の上昇に伴って値が大きくなることが確かめられた。図 2 にそれぞれの相で測定された光学定数と誘電率のスペクトルを示す。また、テラヘルツ波帯の電気伝導度を評価した。その結果、当初の予想通り、アニール温度を上昇させ直流電圧に対する抵抗値が下がるに連れ、テラヘルツ波帯の伝導度も向上することが確かめられた。ドルーデ・ローレンツモデルに基づいて解析を行い DC の抵抗率を推測した結果、抵抗値のアニール温度依存性は DC で測定され結果を訂正的に再現することが明らかとなった。なお、テラヘルツ波は AC 電場であるため、結晶粒界の影響などを小さく見積もってしまうことに注意する必要がある。この測定結果はテラヘルツ波分光によって電気的性質や結晶相の非破壊・非接触の評価が行えることを意味している。電気測定では測定用のプローブを接触させる必要があり、また X 線回折は微妙なアニール温度の違いを検出することは難しい。こうした測定に加えて、THz-TDS 測定が GST 相変化材料の有用な評価手法になりうる。

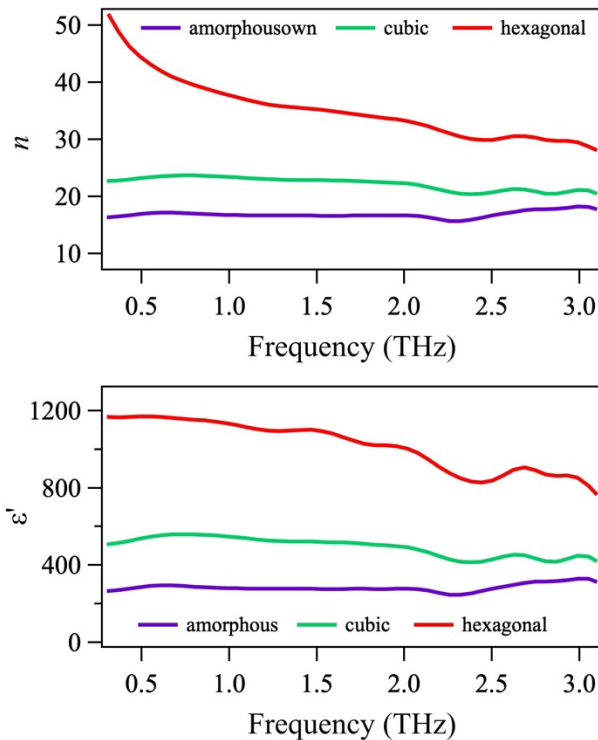


図 2：異なる結晶相の GST の屈折率及び誘電率のスペクトル。

こうしたことから、以下の 2 点に関しての知見を得ることができた。①相変化の度合いにより連続的にテラヘルツ波帯の光学定数及び誘電率を増加させられる。②GST のテラヘルツ波特性は主に自由電子により支配されており、テラヘルツ波帯の特性は電気的性質と深く関連しており、可視・近赤外域の特性とはことなる。①の特性より、テラヘルツ波デバイス応用の可能性が確かめられた。例えば、テラヘルツ波の強度を変調する可変デバイスや、プラズモニック構造との組み合わせによる動作周波数のスイッチなどの応用の可能性が確かめられた。また②はテラヘルツ波特性に直接作用する物理的な原因の解明という意味を持ち、今後の新材料設計の指針として重要な結果である。

こうした性質を応用に活かすために、相変化制御手法の開発に取り掛かった。まず光学的な手法による相変化制御に関してはガルバノミラーを用いたシステムを構築した。ガルバノミラーを採用することでサンプルステージや光学系そのものを移動させる場合と比較して大幅に描画速度を向上させられる。画像データを位置と 2 値及び多値のレーザー強度に変換し、そのデータを基に描画でき



図 3：GST サンプルの描画の例。

るプログラムを作製した（図3）。パターンを描画した GST 薄膜を顕微鏡やスタイラスプロファイラによる観察、また X 線回折測定を行い、サンプルの任意の位置を相変化させられることを確かめた。なるべく大きなエリアを一度に相変化させるためにレーザーのスポット系を大きく設計するなどし、一般的な電動ステージよりも大幅な高速化を測ることに成功した。

電氣的な手法による粗変化制御については、GST の下部にヒータを設けることで相変化を誘起する方式を採用した。透明電極材料を使用することで光学特性への影響をできる限り減らし、また一般的な GST メモリセルとは異なり GST 自体に電流を流すための構造が必要ないことなどが、この方式の特徴である。また、図4に示すように、センシング応用を念頭においたデバイス構造の模索を行った。プラズモニック構造と組み合わせ、その構造の共鳴周波数が変調できれば観測対象に合わせてセンシングデバイスを制御できる。こうした観点からデバイスの設計を実施した。残念ながら最終年度はコロナウイルス感染症の流行により研究計画を変更する必要に迫られ、デバイスの試作に遅れが生じてしまった。遅れをフォローするため、第一原理計算による材料の改良を試みた。GST は可視光のメモリ応用のために開発された材料であり、テラヘルツ波帯でも最適なものであるかは不明である。シミュレーションでは、Te 原子を別のカルコゲナイドに置き換えて電子状態の計算を行った。その結果、原子の置き換えによりバンドギャップが大きくなり、それに応じてフェルミ準位付近の状態が変化することが明らかとなった。

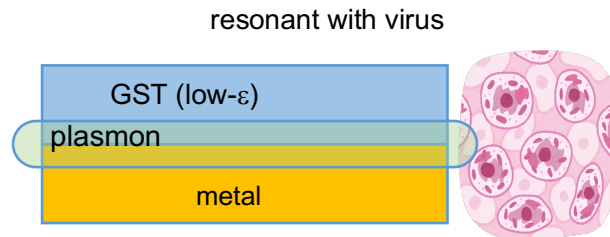


図4: プラズモニックセンシングデバイス例。

本成果を基に、今後はデバイス応用に向けた研究を加速させテラヘルツ波センシングや変調の応用を確立していく計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Makino, K. Kato, Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Nakano and M. Nakajima	4. 巻 7
2. 論文標題 Terahertz spectroscopic characterization of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ phase change materials for photonics applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8209 - 8215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9tc01456j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kotaro Makino, Kosaku Kato, Yuta Saito, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga, Takashi Nakano, and Makoto Nakajima	4. 巻 44
2. 論文標題 Terahertz generation measurements of multilayered GeTe/Sb ₂ Te ₃ phase change materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 1355-1358
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OL.44.001355	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Makino, K. Kato, K. Takano, Y Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Nakano, and M. Nakajima
2. 発表標題 Terahertz spectroscopic characterization of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ phase change materials
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Makino, K. Kato, K. Takano, Y Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Nakano, M. Nakajima
2. 発表標題 Switching of the Optical Properties of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ Phase Change Material in the Terahertz Frequency Region
3. 学会等名 IRMMW-THz 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Makino, K. Kato, K. Takano, Y Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Nakano, M. Nakajima
2. 発表標題 Optical and dielectric properties of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ phase change material in terahertz frequency region
3. 学会等名 European Phase Change and Ovonic Symposium 2019 (E Ψ PCOS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野 孝太郎, 加藤 康作, 齊藤 雄太, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, 富永 淳二, 中野 隆志, 中嶋 誠
2. 発表標題 テラヘルツ波デバイスに向けた Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 相変化材料の評価
3. 学会等名 第79回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Makino, K. Kato, Y. Saito, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, J. Tominaga, M. Nakajima, and T. Nakano
2. 発表標題 Terahertz spectroscopic characterization of Ge-Sb-Te phase change memory materials toward photonic applications
3. 学会等名 第 30 回 相変化研究会シンポジウム (PCOS 2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牧野 孝太郎, 加藤 康作, 齊藤 雄太, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, 富永 淳二, 中嶋 誠, 中野 隆志
2. 発表標題 相変化材料を用いたテラヘルツ波デバイス開発
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第 39 回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Makino
2. 発表標題 Terahertz studies in phase change materials : Toward ultrafast phase change operation and photonics
3. 学会等名 9th International Workshop on Characterization and Modeling of Memory devices (IWMC2 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kotaro Makino
2. 発表標題 Ge-Sb-Te Phase Change Materials Toward Terahertz Optoelectronics
3. 学会等名 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関