

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04568

研究課題名（和文）遷移金属元素ドーピングによる相変化材料GeTeの結晶歪を制御した結晶化温度の改善

研究課題名（英文）Improvement of crystallization temperature by controlling crystal distortion of phase change material GeTe by doping transition metal elements

研究代表者

仙波 伸也（Senba, Shinya）

宇部工業高等専門学校・電気工学科・教授

研究者番号：40342555

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：低抵抗の結晶相と高抵抗のアモルファス相をスイッチングする相変化メモリ（PCRAM）は、次世代の不揮発性メモリである。PCRAMの熱耐性向上には結晶化温度を高温化する課題がある。そこで本研究では、相変化材料であるGeTeにMnをドーピングすることで結晶化温度を改善することにした。Ge_{1-x}MnxTe薄膜の試料を真空蒸着法により作製し、試料の結晶化温度を明らかにするために、作製したサンプルを300℃に加熱しながら抵抗値を測定した。X線回折を用いて試料の結晶状態を評価した後に、エネルギー分散型X線分析でMn濃度を決定した。その結果、Mn濃度の上昇に伴い、結晶化温度も上昇することが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

未だ実用化されていない相変化メモリ（PCRAM）は、不揮発かつ高速なメモリとして期待されているが、熱耐性が低いという課題が残されている。熱耐性を向上するためには材料固有の結晶化温度を高める必要がある。本研究はその結晶化温度の高い相変化材料を開発するものであり、その成果はPCRAMの実用化を進展させるうえで社会的意義がある。

相変化メモリとは結晶相とアモルファス相をデータに対応付けたメモリで、電源を切ってもデータが残る不揮発性を特徴とした次世代メモリとして注目されている。

研究成果の概要（英文）：Phase-change random access memory (PCRAM) is a next-generation nonvolatile memory that distinguishes between a low-resistance crystalline phase and a high-resistance amorphous phase and controls their states by pulse switching. To improve the thermal endurance of PCRAM, there is a challenge to increase the crystallization temperature. In this study, we decided to improve the crystallization temperature by doping Mn into GeTe, a phase-change material. First, samples of GeTe and Ge_{1-x}MnxTe thin films were prepared by vacuum evaporation. Then, to clarify the crystallization temperature of the samples, the resistance values were measured while the fabricated samples were heated to 300 deg. The crystalline state of the samples was evaluated using X-ray diffraction. The elemental content of the samples was determined using energy dispersive X-ray analysis to determine the Mn concentration. The results showed that the crystallization temperature increased with increasing Mn concentration.

研究分野：物性科学、電子材料、薄膜

キーワード：相変化メモリ 相変化材料 結晶化温度

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代不揮発性メモリとして、PCRAM (Phase Change random Access Memory) が注目されている。PCRAM は相変化材料の高抵抗なアモルファス化と低抵抗な結晶化の切り換えを電氣的に可能にしたメモリである。相変化材料としては $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ が注目されているが、結晶化温度が高いが故に、アモルファスの熱的安定性が低いこととデータ保持性が劣ることが課題である (F. Rao *et al.*, *Nanotechnology* 22,145702 (2011))。最近、Cu や Cr 等の遷移金属元素を添加することにより結晶化温度が上昇することが報告されている (Zhonghua Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.* 114, 244311(2013), S. Hatayama *et al.*, 76th JSAP Autumn Meeting 2015 14a-PB7-3)。Cr 添加では Cr 濃度の増加とともに結晶化温度は増加するが、同時にアモルファス相の抵抗は低下している。抵抗の低下は結晶性の乱れによるものであり、メモリ動作電力の低電力化を妨げる。これらの背景の下、学術的な「問い」を次に挙げる。

適切なドーピングを施すことによって、結晶性の乱れを低減すると同時に、結晶構造由来の歪を緩和し原子間結合を強固化することで結晶化温度を高温化して熱安定性を改善できるのではないかと。また、同時に高抵抗化を実現して消費電力の低減に貢献できるのではないかと。

2. 研究の目的

我々が得意とする Mn 添加によって、原子間結合を強固化すると同時に結晶性の乱れ及び歪を低減することにより、結晶化温度の高温化、並びに高抵抗化を同時に実現できることを実証することを目的とする。

- 族化合物 GeTe には、高濃度の遷移金属元素 Mn を添加できることは実証済である。Mn 添加に伴う原子間の対称性の制御及び歪操作を行うことによって、結晶化温度を上昇させる技術は試されたことがなく創造的である。また、Mn 添加によって結晶の乱れを低減し、同時に高抵抗化を実現することによって省電力化に貢献できることは独自性が高い。更に、この構造相変化の Mn 添加効果を電子状態の観点から解明することは、相変化材料の設計指針に対する新たな知見をもたらすことに意義がある。

3. 研究の方法

(1) 薄膜作製

本研究では、超高真空蒸着装置を用いて、 $10 \times 10 [\text{mm}^2]$ の基板(Eagle-XG)の上に GeTe と MnTe の2つの蒸着源を用いたアモルファス相の GeTe/MnTe を成膜した。成膜前には不純物の混ざりを防ぐためエタノールによる基板に超音波洗浄を施しており、成膜条件である蒸着時間や照射蒸気圧の比率などに関しては膜厚や Mn 濃度の設定値から調整を行った。

(2) 温度-抵抗値測定 (R-T 測定)

成長した薄膜の特性評価として、作製したアモルファス相の試料を加熱しながら温度変化に伴う抵抗特性を測定することで、作製した試料の結晶化温度を分析した。測定には測定用プログラムとして LabVIEW、温度調節にデジタル調節計(OMRON:SGFR-702C-1)と電力調節器(OMRON:SGTD-742E)、抵抗値の測定用にデジタルマルチメータ (AGILENT 34401A) の二端子法、四端子法を用いて測定を行った。なお、測定環境は酸化と放熱を防ぐためロータリーポンプによる真空下で行っており、成膜条件としては 3 /min で $300 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、10分間維持した後に 10 /min で降温する設定で行った。

(3) XRD での結晶構造の評価

リガク株式会社の X 線回折装置 (Ultima IV) を用いて、加熱前と加熱後のタイミングで測定することで、作製した各試料の結晶状態を測定した。測定にはアモルファス相と結晶相の分析を目的に、回折角 2θ と X 線強度を測定することのできる XRD (X-ray diffraction) 法を用いており、材料固有の回折ピークと照らし合わせることで評価した。なお、測定の際には試料の固定に AI で出来たホルダーを使用した。

(4) EDX での含有元素量の評価

NIX 社の電子放射型走査顕微鏡である SEM (Scanning Electron Microscope) 装置 (ERA-9000) を使用し、電子線照射で発生する特性 X 線から元素分析や組成分析を行える EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 法を用いて、試料表面上の任意の場所に存在している元素の定性・定量分析を行った。測定した濃度は重量濃度と原子数濃度の2つあり、本研究では $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を目的に GeTe と MnTe を同時に蒸着した GeTe/MnTe 試料に対して測定を行った。そして、全ての測定結果から Mn 濃度と結晶化温度の関係性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 本研究では、Mn ドープによる結晶化温度への影響を評価するため、薄膜試料を作製した。使用材料としては、GeTe と MnTe を使用しており、結晶化温度の比較のため GeTe 試料と、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

$x\text{Mn}_x\text{Te}$ を目的に GeTe と MnTe を同時蒸着した GeTe/MnTe 試料を作製した。Mn 濃度の異なる薄膜を作製するには、成膜条件として GeTe の照射蒸気圧を 6.5×10^{-5} Pa, 4.0×10^{-5} Pa, 1.0×10^{-4} Pa に変更し、MnTe の加熱温度を 710 , 715 , 740 , 760 に変更することで、Mn 濃度の異なる薄膜を作製した。なお、薄膜条件として蒸着時間を 15 min , 43 min 36 sec, 60 min, 90 min とすることで膜厚の変更を行った。

(2) $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を目的に GeTe と MnTe を同時蒸着した GeTe/MnTe 試料に対して、X 線回折装置 XRD を使用することで試料の結晶構造を評価した。評価タイミングとしては、結晶化温度を測定するために行ったおよそ 300 加熱の前後で測定しており、作製後のアモルファス相と R-T 測定後の結晶相の判別のためにも結晶構造を評価した。図 1 に GeTe の照射蒸気圧が 6.5×10^{-5} Pa で MnTe の加熱温度が 710 の薄膜試料(M710)の加熱前と加熱後の XRD スペクトルを示す。図の横軸は回折角 2θ 、縦軸は回折強度であり、結果として加熱後のスペクトルには加熱前にはなかった回折ピークが確認できた。これは加熱前が結晶性のないアモルファス相であることを示しており、加熱後に結晶性が高くなり結晶相特有のピークが出現したと考えられる。この結果は(3) に示す薄膜試料の T-R 測定結果と整合がとれている。加熱後のスペクトルにおいて、 26° , 30° , 43° , 53° 付近のピークが GeTe 由来の回折ピークであり、 28° 付近に MnTe に起因した回折ピークが確認できた。なお、加熱前のスペクトルに見られるピークは Al 製ホルダーの回折によるものであった。

(3) 作製した GeTe 試料と GeTe/MnTe 試料に対して、3 /min で 300 まで加熱し、温度変化に伴う抵抗特性(R-T 特性)の測定を行った。図 2 に GeTe を 365 , 6.5×10^{-5} Pa、MnTe を 710 で同時蒸着した M710 薄膜試料の T-R 特性の測定結果を示す。図の縦軸は抵抗値、横軸は試料の加熱温度であり、PCM の性質であるアモルファス相と結晶相の大きな抵抗値の差を示した。結果として、試料全体を加熱した場合には初期に温度上昇に伴うキャリアの増加で抵抗値が低下し、200 辺りで結晶化が進み急激な抵抗減少がみられた。その後、250 付近で試料全体が結晶相へと変化し、安定した低い抵抗値を示したと考えられる。ここで抵抗値が急激に下がり初めた温度を結晶化温度とすると、M710 薄膜試料の結晶化温度は 198 と見積もられる。また、M710 と同様に MnTe の加熱温度を変えた他の 3 つの薄膜試料と GeTe 試料に対して、各結晶化温度を測定し EDX で評価した Mn 濃度と比較することで、Mn ドープによる結晶化温度への影響を評価した。

(4) $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を目的に GeTe と MnTe を同時蒸着した GeTe/MnTe 試料に対して、SEM 装置による EDX 法を用いることで、各試料の Mn 濃度を評価した。測定試料として、GeTe の照射蒸気圧を 4.0×10^{-5} Pa, 1.0×10^{-4} Pa と変更しながら、MnTe の加熱温度を 715 , 740 , 760 と変更した GeTe/MnTe 試料を測定した。それらの試料の R-T 測定結果より、図 3 に結晶化温度と Mn 濃度との関係性を示す。図において縦軸は結晶化温度、横軸は原子数濃度の Mn 濃度を示しており、0 % にはノンドープの GeTe 試料で測定した結晶化温度 188 を示した。この値は Zhang 等が示している 185 とおおよそ一致していると考えられる (Zhonghua Zhang *et al.*, J. Appl. Phys. 114, 244311(2013))。測定結果として Mn 濃度が比較的小さくとも結晶化温度は上昇し、さらに Mn 濃度が増加すれば結晶化温度は上昇する結果が得られた。

また、図 1 の XRD の結果より加熱後のスペクトルに MnTe の相が確認できており、期待していた GeTe と MnTe が混晶した $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ になっているとは断言できないと分かった。そのため Mn をドープすることで起こる結晶化温度の上昇は、結晶化した GeTe のドメインが MnTe の障壁によって凝集しにくくなった可能性が考えられる。

(5) 本研究では相変化材料 GeTe の結晶化温度の高温化を実現するために GeTe に Mn をドープすることを提案し、GeTe と MnTe を共蒸着した薄膜試料を作製した。そして、作製した薄膜試料の R-T 特性を調べることで相変化の特性を明らかにした。その結果、結晶化温度の低い上昇割合や作製した薄膜の結晶構造などから、明確には断言できないが Mn ドープによって結晶化温度が上昇したのが確認できた。また、本研究で作製した試料は Mn 濃度が比較的小さい領域に限定されていたので、より高濃度の試料について実験することが今後の課題として挙げられる。また、Mn ドープが実現された試料を作製するにあたり、成膜時の加熱が改善策として挙げられるが得られる薄膜が結晶化される可能性がある。そのため、更なる環境整備や工夫を施して、Mn ドープ化効果の実証を進めたい。

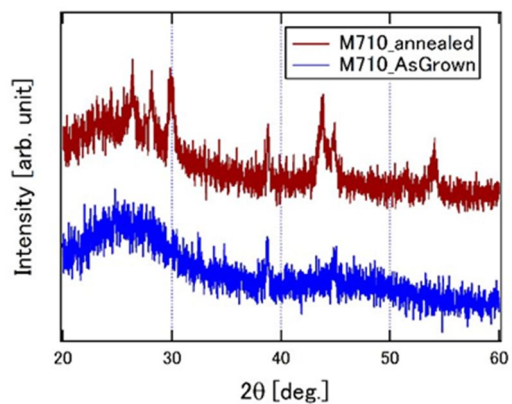


図 1. M710 の加熱前後の XRD スペクトル

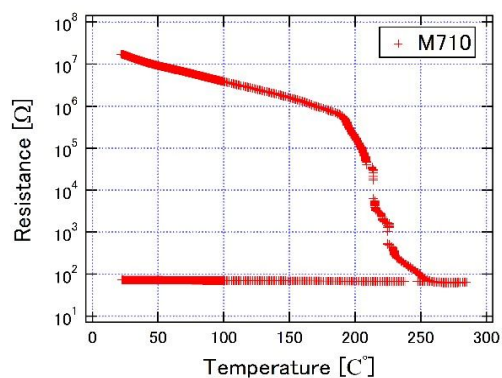


図 2. M710 薄膜試料の抵抗の温度特性

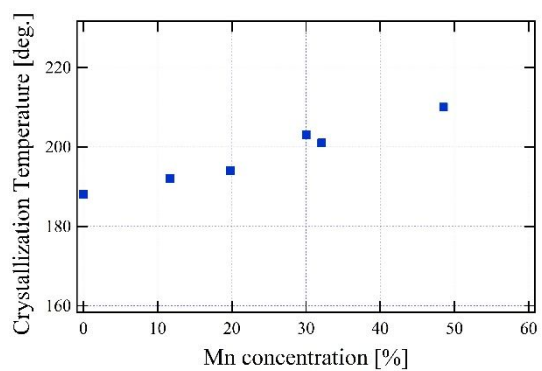


図 3. 結晶化温度の Mn 濃度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小野 雄世, 倉橋 莞朋, 浅田裕法, 仙波 伸也
2. 発表標題 遷移金属ドーブによる相変化材料GeTeの結晶化温度の改良
3. 学会等名 応用物理学会 物理学会 物理教育学会 中国四国支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋本周汰, 佐藤 恭輔, 浅田 裕法, 仙波 伸也
2. 発表標題 相変化材料 GeTe の結晶化温度に対する Mn ドーブ効果
3. 学会等名 電気・情報関連学会中国支部連合大会
4. 発表年 2023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
研究分担者	浅田 裕法 (Asada Hironori) (70201887)	山口大学・大学院創成科学研究科・教授 (15501)	
研究分担者	佐藤 仁 (Sato Hitoshi) (90243550)	広島大学・放射光科学研究センター・准教授 (15401)	

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
---------	---------