

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04861

研究課題名（和文）相変化メモリ・セレクト材料の欠陥準位評価に適した赤外光熱偏向分光法の開発

研究課題名（英文）Development of infrared photothermal deflection spectroscopy suitable for defect level evaluation of phase-change memory and selector materials

研究代表者

後藤 民浩（Gotoh, Tamihiro）

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：10311523

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：カルコゲナイド半導体は、不揮発性メモリやへの応用が期待されている。デバイスの高性能化・信頼性向上を実現するには、キャリア特性に関する局在準位情報が必要不可欠である。そこで、相変化メモリ・セレクト材料に適した赤外光熱偏向分光法を開発し、これらの材料の局在準位評価を行った。赤外線領域である波長5000 nm(光エネルギー0.25 eV)までの励起光を用いた光熱偏向分光システムを開発した。そして、赤外線を含む幅広い波長領域で透明なサファイアを基板として用いることで、アモルファスカルコゲナイド薄膜の低密度欠陥や不純物の定量が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

赤外線領域まで拡張し、高感度化した光熱偏向分光システムは世界的に報告例が無く、新規性が高い。一方、相変化メモリ・セレクトにおいて、デバイス動作時の抵抗遷移過程を理解し、高性能化・信頼性向上を実現するには、キャリア特性に関する局在準位情報が必要不可欠である。独自に開発した赤外光熱偏向分光法を用い、カルコゲナイド半導体薄膜の欠陥吸収を測定し、局在準位を含む状態密度を求める学術的意義は大きい。また、相変化メモリ・セレクト等のデバイス開発を基礎科学から支える社会的意義を有している。

研究成果の概要（英文）： Chalcogenide semiconductors are expected to be applied to nonvolatile memories. In order to improve the performance and reliability of devices, localized level information related to carrier characteristics is essential. Therefore, an infrared photothermal deflection spectroscopy method suitable for phase change memory selector materials was developed, and the localized levels of these materials were evaluated.

A photothermal deflection spectroscopy system using excitation light with a wavelength of up to 5000 nm (light energy 0.25 eV) in the infrared region has been developed. By using sapphire as a substrate, which is transparent in a wide wavelength range including infrared, it became possible to quantify low-density defects and impurities in amorphous chalcogenide films.

研究分野：半導体物性

キーワード：光熱偏向分光法 アモルファス半導体 局在準位 相変化メモリ 電気スイッチ カルコゲナイド 赤外線 状態密度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代の高密度メモリとして、2端子セクタと相変化メモリを組み合わせた3次元メモリが注目されている。相変化メモリ・セクタには、カルコゲナイド系材料の相変化現象、しきい電圧以上で低抵抗化するスイッチ現象が用いられる。カルコゲナイド系材料に特徴的なこれらの現象のメカニズムを解明し、性能向上を目指すには、欠陥を含む状態密度の理解が必要である。そこで本研究は、赤外線領域の弱光吸収を高感度に測定可能な赤外光熱偏向分光法(Infrared Photothermal Deflection Spectroscopy, IR-PDS)を開発し、この課題に取り組む。

2. 研究の目的

本研究の目的は、相変化メモリ・セクタ材料の欠陥準位評価に適した IR-PDS を開発し、それらの材料の評価を行うことである。アモルファス半導体の電気スイッチ現象は学術的にユニークであり、主原因である局在準位の実験的な解明が課題となっている。カルコゲナイド半導体の多くはバンドギャップが1 eV程度であり、赤外線の波長領域に欠陥が関連する光吸収や光電流、フォトルミネッセンスの存在が予想される。しかし、薄膜という制限や物性に依存するため、これらの評価例は少ない。そこで IR-PDS により、カルコゲナイド半導体薄膜の局在準位の解明に取り組む。

3. 研究の方法

本研究では IR-PDS システムの赤外線領域への拡張と高度化を行う。まず、波長 5000 nm (光エネルギー0.25 eV)の赤外線領域まで拡張する。赤外線領域におけるバックグラウンド信号を低減するため、可視光から赤外線領域において透明な基板を探索する。システムの高度化とともに、ナローバンドギャップ半導体であるカルコゲナイド系薄膜を作製し、赤外線領域の微弱な欠陥吸収を評価する。得られた結果をもとに、欠陥準位を含む状態密度モデルを検討する。

4. 研究成果

- (1) IR-PDSシステムの測定領域を波長5000 nmまで拡大した。光源にはタングステンハロゲンランプ用い、赤外線に対応した凹面鏡、サファイアレンズ、光学フィルターを組み合わせることで可視光から赤外線領域にわたる励起光を実現した。高感度システムを構築するため、出力およびビーム位置安定性に優れた近赤外半導体レーザーと半導体位置検出器を利用した。
- (2) 試料作製: 直流スパッタ法により $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜、真空蒸着法により Sn-Se, In-Se 薄膜を作

製した。IR-PDS に適した赤外線領域で高い透明性を持つ基板として、OH 濃度を極限まで低減した無水合成石英ガラスの有効性を確認した。図 1 に IR-PDS により求めた石英ガラス板の光吸収係数スペクトルを示す。図中の数字は試料の OH 濃度の違い(1:低濃度 5:高濃度)を表している。各吸収ピークは、(Si)O-H に関する伸縮振動($\sim 3640\text{ cm}^{-1}$)、伸縮と変角振動の結合音($\sim 4450\text{ cm}^{-1}$)、伸縮振動の倍音($\sim 7210\text{ cm}^{-1}$)に分類される。これらの吸収強度は OH 濃度に強く依存した。特に試料 1 の OH 濃度は 1 ppmw 程度であり、従来の FT-IR では評価が難しい。一方、IR-PDS は石英ガラス板中の 1 ppmw 以下の OH 濃度を定量できる可能性がある。さらにスペクトルの詳細な解析により、水分子に起因する吸収の存在も明らかになった。これらの結果から、石英ガラスを赤外線領域の基板として用いる場合、OH 濃度に注意する必要がある。

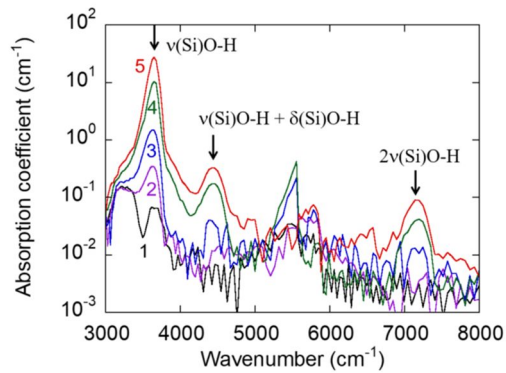


図 1 IR-PDS により求めた OH 濃度の異なる石英ガラスの光吸収係数スペクトル

(3) 基礎物性評価: 分光透過率、分光反射率より膜厚、屈折率、光吸収係数、バンドギャップを求めた。熱起電力よりキャリアの正負を判定し、電気抵抗率の温度依存性より活性化エネルギーを算出した。

(4) IR-PDS 測定と解析: 作製したカルコゲナイド薄膜の IR-PDS 測定をおこない、バンドギャップよりも低エネルギー領域の光吸収係数を求めた。代表的な結果として、Sn-Se 薄膜の光吸収スペクトルを図 2 に示す。実験結果を点線で、計算結果を実線で示す。ここで、吸収ピークはガウス型関数で曲線近似した。赤色の実線は計算値の合計であり、実験結果をよく再現している。欠陥密度の範囲は $7.8 \times 10^{15} - 1.2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。PDS とキャリア特性の結果に基づく Sn-Se 薄膜の状態密度モデルを図 3 に示す。電気抵抗率の活性化エネルギーと熱起電力の結果から、フェルミ準位を価電子帯上端から約 0.27 eV と推定した。欠陥 D1-D4 について、価電子帯からの光学遷移を仮定することで、実験結果を良く説明できる。これらの欠陥準位がキャリアトラップとして電気スイッチングに影響する可能性がある。

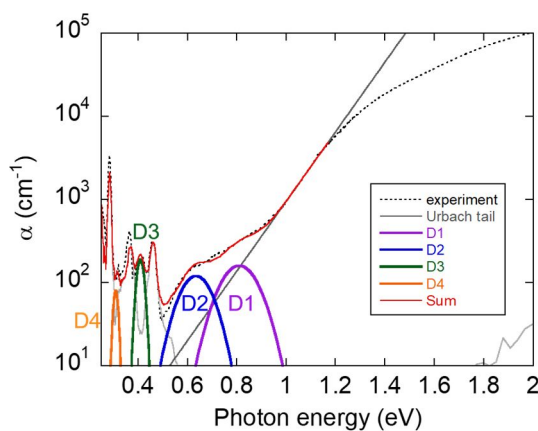


図 2 Sn-Se 薄膜の光吸収スペクトルとピーク分離

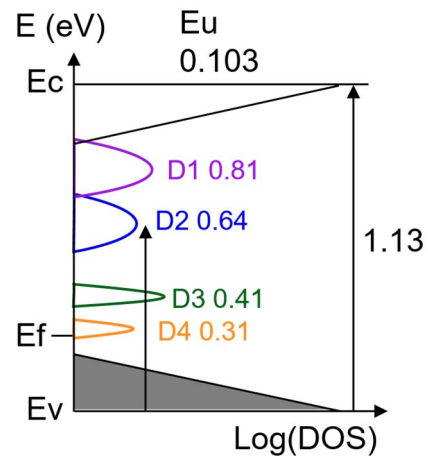


図 3 Sn-Se 薄膜の状態密度モデル

以上のように、これまで困難であった赤外線領域である 0.25 eV(波長 5000 nm)までの微弱光吸収の観測に成功した。スペクトルから分離した微弱光吸収のピークエネルギーと半値幅から欠陥密度が求められる。さらに、バンドギャップやキャリア特性の実験結果と組み合わせることで、欠陥準位を含むバンドモデルの構築が可能となった。未だ不明な点が多いアモルファスカルコゲナイド半導体の欠陥準位や微量不純物の評価法として、IR-PDS の活用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wu Renjie, Jia Shujing, Gotoh Tamihiro, Luo Qing, Song Zhitang, Zhu Min	4. 巻 8
2. 論文標題 Screening Switching Materials with Low Leakage Current and High Thermal Stability for Neuromorphic Computing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2200150 ~ 2200150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.202200150	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 Shen Jiabin, Jia Shujing, Shi Nannan, Ge Qingqin, Gotoh Tamihiro, Lv Shilong, Liu Qi, Dronskowski Richard, Elliott Stephen R., Song Zhitang, Zhu Min	4. 巻 374
2. 論文標題 Elemental electrical switch enabling phase segregation?free operation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 1390 ~ 1394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abi6332	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 後藤民浩	4. 巻 57
2. 論文標題 赤外光熱偏向分光法による相変化メモリ材料の局在準位評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 23 ~ 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 Gotoh Tamihiro, Zhu Min	4. 巻 62
2. 論文標題 Quantitative evaluation of low-concentration OH impurities in quartz glass by infrared photothermal deflection spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 071004 ~ 071004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ace399	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 Wu Renjie, Gu Rongchuan, Gotoh Tamihiro, Zhao Zihao, Sun Yuting, Jia Shujing, Miao Xiangshui, Elliott Stephen R., Zhu Min, Xu Ming, Song Zhitang	4. 巻 14
2. 論文標題 The role of arsenic in the operation of sulfur-based electrical threshold switches	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6095
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-41643-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Sun Yuting, Gotoh Tamihiro, Li Bowen, Li Huanglong, Zhu Min	4. 巻 -
2. 論文標題 Thickness Dependent Bandgap and Atomic Structure in Elemental Tellurium Films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.202300414	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 後藤民浩
2. 発表標題 透過・反射分光法によるGe ₂ Sb ₂ Te ₅ 薄膜の屈折率評価
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤民浩
2. 発表標題 赤外光熱偏向分光法によるGe ₂ Sb ₂ Te ₅ 薄膜のギャップ内準位評価
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tamihiro Gotoh
2. 発表標題 Localized states of Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ films evaluated by infrared photothermal deflection spectroscopy
3. 学会等名 33rd Symposium on Phase Change Oriented Science (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤民浩
2. 発表標題 光熱偏向分光法による熱処理セレン薄膜の評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤民浩
2. 発表標題 反射分光法によるアモルファスセレン薄膜の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤 民浩
2. 発表標題 赤外光熱偏向分光法による低OH濃度石英ガラスの定量評価
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 飯田 碧, 多胡秀斗, 後藤 民浩
2. 発表標題 光熱偏向分光法によるSn-Se蒸着膜の局在準位評価
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 新保 貴大, 平井 太洋, 後藤 民浩
2. 発表標題 真空蒸着法によるIn-Se膜の作製と基礎物性評価
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tamihiro Gotoh
2. 発表標題 Localized levels of amorphous chalcogenide films evaluated by infrared photothermal deflection spectroscopy
3. 学会等名 第35回相変化研究会シンポジウムPCOS2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯田 碧, 多胡秀斗, 後藤 民浩
2. 発表標題 Sn-Se蒸着膜の光学的・電氣的性質
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 後藤 民浩, 澤田 航, 飯田 碧
2. 発表標題 光熱偏向分光法によるSb-Te薄膜のギャップ内準位評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
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

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		
中国	SIMIT-CAS		