相変化材料の特性コントラストの起源

群馬大学理工学研究院

後藤 民浩

The origin of characteristic contrast in phase-change materials

Tamihiro Gotoh

Faculty of Science and Technology, Gunma University

1. はじめに

相変化記録は書き換え可能な光ディスクとし て実用化されている。ディスクの可換性に優 れ、長期保管が可能な利点があり、パソコンや デジタル放送の記録用途として書き換え可能な DVD やブルーレイディスク(Blu-ray Disc, BD)が広く利用されている。研究の歴史は古 く、1967年のOvshinskyの報告¹¹(カルコゲナ イド材料による相変化記録)にさかのぼる。当 時は光メモリーではなく、電気メモリーとして 研究されていたが、書き換え速度が遅いため広 く普及することはなかった。その後、光メモ リーの研究から高速相変化材料が見出され²¹、 再び電気メモリーの研究が盛んになってきてい る。抵抗率の変化が大きく、熱的安定性に優 れ、従来のメモリー素子の代替や新しい応用を 目指した研究が行なわれている。

レーザーの小型化や高速相変化材料の開発な ど様々な要素技術の進展により、相変化記録の 実用化が可能となった。アモルファス相と結晶 相の物性の差(特性コントラスト)を持つ材料 の開発も重要な要素である。例えば相変化材料 として広く用いられている Ge₂Sb₂Te₅ はアモル ファス相と結晶相の電気抵抗率の比が3~5桁 と大きい材料である。図1にアモルファス Ge2 Sb₂Te₅薄膜のナノスケール結晶化の様子(a)形 状像,(b)電流像を示す³⁾。アモルファス-結 晶の抵抗率の変化が、電流像の明瞭なコントラ ストとして現れる。特性コントラストはアモル ファス相と結晶相の構造の違いを反映してい る。ランダムな原子配置であるアモルファス相 は長距離秩序が欠如しており、このことが結晶 相とのコントラストを生み出すと考えられてい る。しかしながら、最大で5桁にもおよぶ大き な電気抵抗率のコントラストの起源は未だはっ きりしていない。一方、応用の視点からは、信 頼性の向上や多値記録(ひとつの場所に多くの

^{〒371-8510} 群馬県前橋市荒牧町 4-2 TEL 027-220-7550 FAX 027-220-7551 E-mail:tgotoh@gunma-u.ac.jp



図1 原子間力顕微鏡によるナノスケール相変化記録 (a)形状像,(b)電流像,3点書き込みし,中央の1点のみ 消去した。

情報記録すること)の実現のため、アモルファ ス相と結晶相のコントラストの起源の理解が欠 かせない。そこで、Ge₂Sb₂Te₅相変化材料の特 性コントラストの起源を明らかにすることを目 的に研究を行なった。

2. 実験

直流スパッタ法によりアモルファス Ge₂Sb₂ Te₅薄膜を作製した。アモルファス Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜を80℃から260℃の温度領域で熱処理温 度を変えることで、結晶性の異なる試料を作製 した。これらの試料に対して光透過率、電気伝 導、X線回折(XRD)の測定を行なった。半 導体薄膜のギャップ内準位を

高感度に計測でき る光熱偏向分光法 (Photothermal deflection spectroscopy: PDS) を赤外領域まで拡張し⁴, ナローギャップ材料である Ge2Sb2Te5 薄膜のギ ャップ内準位を評価した。サファイアの集光レ ンズを用いることで励起光の波長領域を赤外領 域(波長4µm, E=0.31 eV) まで拡張し, 各 種試料のサブギャップ光吸収を測定した。キャ リアの特性を調べるため、熱起電力の測定を行 なった。室温において電極間に温度差を設け, エレクトロメーター (アドバンテスト, R 8252)を用いて各試料の熱起電力を測定した。

3. 熱処理による諸特性の変化4.5)

図2(a)は各試料の室温における抵抗率をま とめたものである。横軸は熱処理条件を示して いる。150℃付近で抵抗率の急激な減少が観測 された。XRDの実験により、180℃以上の熱 処理を施した試料から面心立方晶(fcc)に由 来する回折ピークが観測されることから、結晶 化にともなう抵抗率の減少と理解できる。この 結果はこれまでに報告されている Ge₂Sb₂Te₅ 薄 膜の実験結果と良く一致する^{6.7}。

大きな抵抗率のコントラストの起源を探るた め、キャリアの特性について調べた。アモルフ アス Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の抵抗率は~10⁴Ωcm⁵⁻⁷⁾と 比較的大きく、ホール効果を用いることが難し い⁸⁾。そこで高抵抗な試料のキャリア特性を評 価可能な熱起電力を用いた。熱起電力の測定は 室温付近で行なった。アモルファス Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜のゼーベック係数は+0.89 mV/Kと求め られ、熱処理により結晶化温度付近(~150℃) で急激に減少し, 210℃ の熱処理後の fcc-Ge₂ Sb₂Te₅ 薄膜では + 0.028 mV/K であった。ゼー ベック係数の値は初期に比べ1/30程度まで減 少したことになる。また、熱処理前後のすべて の試料でゼーベック係数 S の符号は正であり、 p 型伝導と判別できる。多数キャリアである正 孔のみが電気伝導を担っていると仮定するとキ



図2 (a)抵抗率, (b)キャリア濃度の熱処理温度依存性 青色の□はホール効果から見積もられた値¹⁰

 $n=N\exp\left(-\frac{eS}{k}\right)$

ここでNは有効状態密度, e は素電荷, S は ゼーベック係数, k はボルツマン定数である。 図 2(b) にゼーベック係数のデータから算出し たキャリア濃度の熱処理温度依存性を示す。熱 起電力測定からはNの値が決定できないた め,ホール効果により求められた fcc-Ge₂Sb₂ Te₅ 薄膜のキャリア濃度の値を用いた¹⁰⁾。アモ ルファスおよび fcc-Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜のキャリア 濃度はそれぞれ~10¹⁶cm⁻³ と~10²⁰cm⁻³ と見積 もられ,結晶化に伴いキャリア濃度が4桁程度 増大した。図2(a)の抵抗率の減少は図2(b)の キャリア濃度の増加と対応し,結晶化による変 化を定量的に説明できる。

次に熱処理によるバンド状態の変化を光学測 定より評価した。図3(a)に光透過率およびPDS から求めたサブギャップ光吸収スペクトルの熱 処理温度依存性を示す。熱処理前の試料に比



図3 (a)サブギャップ光吸収スペクトルおよび(b)バンドギャップ,(c)アーバックエネルギー, (d)0.41 eV の吸収の熱処理温度依存性

ャリア濃度 n は次式で表わされる⁹。



図4 アモルファス相(a),結晶相(b)のバンドモデルおよび(c)結晶構造モデル

べ.90℃の熱処理を施した試料の吸収端が高 エネルギー側へシフトしている。そして熱処理 温度の上昇に伴い.吸収端が低エネルギー側に シフトしていることがわかる。また、吸収裾 (アーバックテイル)および 0.41 eV 付近の吸 収に変化が確認できる。この吸収ピークは熱処 理により顕著に増加した。図3は(b)バンドギ ャップ, (c)アーバックエネルギー, (d)0.41 eV の吸収ピークについて熱処理温度を横軸と してまとめたものである。熱処理温度の上昇に ともない, バンドギャップは減少し. アーバッ クエネルギーおよび 0.41 eV の吸収強度が増加 する傾向がわかる。図4(a)(b)にアモルファス と結晶のバンドモデルを示す。0.41 eV の吸収 は伝導帯と局在準位間の光学遷移に基づくもの と仮定した。結晶の局在準位は価電子帯から浅 く、高濃度のアクセプタ準位として働く可能性 がある。

なぜ fcc 結晶相は高いキャリア濃度を持つの だろうか。Ge₂Sb₂Te₅ と類似の構造をもつ GeTe のキャリア生成モデル¹¹⁾を参考に考察を行なっ た。多元系の化合物の欠陥構造として原子空孔 が挙げられる。fcc-Ge₂Sb₂Te₅ は, Te が 4(a)

サイトを100% 占有し、Ge、Sb はランダムに 4(b)サイトを占有する NaCl 型構造を持つ。そ して、4(b)サイトは原子ですべて満たされて おらず. 18% 程度の原子空孔の存在が報告さ れている¹²⁾。一般的に原子空孔はキャリアの生 成に重要な役割を果たすと考えられる。陽イオ ン空孔がアクセプタとして働くならば、その濃 度の増大により高い導電性をもたらす。fcc-Ge2 Sb₂Te₅においても結晶化率の向上により、そ の効果が顕著に表れたと考えられる。サブギャ ップ光吸収スペクトルにおいて結晶化に伴うギ ャップ内準位の増加(図3(d))が観測され、 アクセプタ準位に関係する光吸収の可能性があ る。次に抵抗率 ρ とキャリア濃度nの関係式 ρ =enµ からキャリア移動度µの算出を行なっ た。アモルファス相, fcc 結晶相ともに 0.02-0.6 cm²/Vsの範囲と見積もられ.結晶とアモ ルファスで大きな変化は無い。結晶の低移動度 の原因として fcc-Ge₂Sb₂Te₅の構造無秩序性が 考えられる。図4(c)にこれまでに調べられて いる fcc-Ge₂Sb₂Te₅の構造解析¹³⁾から無秩序構 造を強調した結晶構造のモデルを示す。4(a)サ イトを Te, 4(b) サイトを Ge, Sb および原子

空孔がランダムに占有し、格子ひずみが発生し ている様子がわかる。この構造無秩序性はバン ドテイルにも影響し、アーバックエネルギーの 増大(図3(c))とよく対応する。バンド端近 傍の準位はキャリアのトラップ準位として働 き、fcc-Ge₂Sb₂Te₅の低いキャリア移動度をう まく説明できる。このように本研究で得られた 実験結果は、Ge₂Sb₂Te₅相変化薄膜の抵抗率の 大きなコントラストがアモルファス相と結晶相 のキャリア濃度の違いに基づくことを示してい る。キャリア濃度の変化は4桁におよぶ大きな ものであり、光学的なコントラストもキャリア 濃度で説明できるかもしれない。

4. まとめ

抵抗率および熱起電力測定により Ge₂Sb₂Te₅ 相変化薄膜のキャリア特性を評価した。ゼーベ ック係数の値は熱処理により+0.89 mV/K か ら+0.028 mV/K へと急激に低下した。報告さ れているホール効果の実験結果をもとに,アモ ルファス相と fcc 結晶のキャリア濃度はそれぞ れ~10¹⁶cm⁻³ と~10³⁰cm⁻³ と見積もられ,結晶 化に伴いキャリア濃度が4桁程度増大した。抵 抗率とキャリア濃度の関係からキャリア移動度 を算出したところ,アモルファス相,fcc 結晶 相ともに0.02-0.6 cm²/Vsの範囲であった。 Ge₂Sb₂Te₅ 相変化薄膜の抵抗率の大きなコント ラストは,アモルファス相に比べ fcc 結晶相の キャリア濃度が4桁以上大きいことと対応す る。キャリアの生成メカニズムとして fcc 結晶 に多量に存在する陽イオン空孔がアクセプタと して働く可能性がある。

参考文献

- 1) S. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21, 1453 (1968).
- N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, J. Appl. Phys. 69, 2849 (1991).
- 3) T. Gotoh, K. Sugawara, K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 43, L 818 (2004).
- 4) T. Gotoh, J. Non-Cryst. Solids 358, 2366 (2012).
- 5) T. Gotoh, Canadian J. Phys. , accepted.
- 6) I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Frantz, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 87, 4130 (2000).
- 7) T. Kato and K. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 7340 (2005).
- ただし膜厚を増やして抵抗を下げることでホール 効果を測定した報告がある。S. A. Baily, D. Emin, H. Li, Solid State Commun. 139, 161 (2006).
- 9) D. Braga, M. Curzi, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, L. Maini, A. Pettersen, and M. Polito, in : Organic Nanostructures, edited by J. L. Atwood, J. W. Steed (WILEY-VCH, Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 2008), p. 271.
- B. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop, D. Kang, B. Cheong, K. Kim, J. Appl. Phys. 97, 093509 (2005).
- A. H. Edwards, A. C. Pineda, P. A. Schultz, M. G. Martin, A. P. Thompson, H. P. Hjalmarson, C. J. Umrigar, Phys. Rev. B 73, 045210 (2006).
- N. Yamada, T. Matsunaga, J. Appl. Phys. 88, 7020 (2000).
- 13) S. Shamoto, N. Yamada, T. Matsunaga, Th. Proffen, J. W. Richardson, J. H. Chung, T. Egami, Appl. Phys. Lett. 86, 081904 (2005).