

令和五年度 修士論文

Sn-Se 蒸着膜の光学的・電気的性質

指導教員 後藤 民浩 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻

電子情報・数理教育プログラム

飯田 碧

目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景.....	1
1.2	研究の目的.....	3
第2章	原理	4
2.1	X線回折 (X-ray diffraction : XRD)	4
2.2	蛍光 X線分析 (X-ray Fluorescence : XRF)	5
2.3	光反射 透過.....	6
2.4	光吸収特性.....	9
2.5	光熱偏向分光法 (Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS)	11
2.6	電気抵抗率測定.....	12
2.7	熱起電力測定.....	13
第3章	試料作製	15
3.1	蒸着源作製.....	15
3.2	基板洗浄.....	15
3.3	真空蒸着.....	17
3.4	薄膜の熱処理.....	18
第4章	測定結果	19
4.1	XRD 測定結果.....	19
4.2	XRF 測定結果.....	22
4.3	反射率測定結果.....	25
4.4	透過率測定結果.....	26
4.5	光吸収係数、光学バンドギャップ.....	27
4.6	PDS 測定結果.....	31
4.7	電気抵抗率測定結果.....	38
4.8	活性化エネルギー.....	39
4.9	熱起電力測定結果.....	41
第5章	考察	43

第 6 章 結論.....	45
引用文献.....	46
謝辞.....	48
付録.....	49

第1章 序論

1.1 研究の背景

ビッグデータへの取り組み、人工知能やIoTなどの技術の発展や在宅勤務の増加などにより、われわれが取り扱うべき情報は飛躍的に増大しつつある。一方、現在コンピュータに用いられているメモリは、図 1-1 の階層構造に示すようにメインメモリとして使われ、高速だが揮発性の SRAM、DRAM と、ストレージとして使われ、低速だが不揮発性のフラッシュメモリに大分される。両者で大容量のデータを頻繁に転送する必要があるため、そのため、ストレージの遅さがボトルネックとなりコンピュータ全体の処理速度

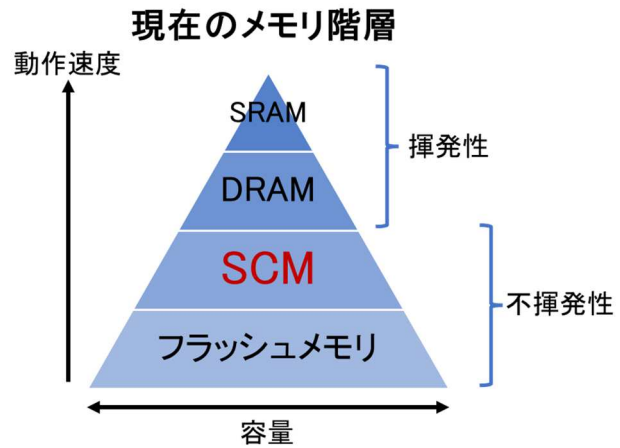


図 1-1 メモリの階層構造

の低下を招いている。そこで、近年 DRAM とフラッシュメモリとの性能ギャップを埋めるメモリとしてストレージクラスメモリ (Storage Class Memory : SCM) の研究、開発が進展しており、SCM の候補である不揮発性メモリとして、磁気抵抗型メモリ (Magnetoresistive RAM : MRAM)、抵抗変化型メモリ (Resistive RAM : ReRAM)、相変化メモリ (Phase Change RAM : PCRAM) などがあげられる [1]。このうち PCRAM は最も有望な次世代不揮発性メモリ技術の 1 つと考えられており、実際に 2017 年に Intel 社、Micron 社によってカルコゲナイド材料を用いた Optane メモリが製品化されている [2]。Optane には PCRAM の従来技術とは異なる 3DXpoint 技術が使用されており、高速、不揮発性、大容量を兼ね備えることができる。図 1-2 に 3DXpoint の概略図を示す。縦横に交差するワイヤが電気信号の入力に使用され、緑色の部分がメモリ層、黄色の部分がセル選択スイッチ (セレクトア) 層である。メモリには三元系の Ge-Sb-Te (GST) が用いられており、このような一部のカルコゲナイド材料は、高抵抗なアモルファス状態で電圧を印加し、閾値電圧 V_{th} に達すると急に低抵抗状態になり、大電流によるジュール熱によって、アモルファス状態から結晶状態への熱的な転移が起こる。いったん結晶状態になれば、印加電圧を下げただけではアモルファス状態に戻らずに、抵抗は低いままとなる。図 1-3 (a) にメモリの電流電圧特性を示す。高抵抗状態に戻すためには、大電流パルスで短時間印加し、相変化材料を熔融させ、急冷によってアモルファス状態に戻す必要がある。このように、アモルファス状態、結晶状態の可逆的な相変化が可能であり、大きな抵抗率のコントラストを利用して情報を記憶することができる。セレクトアには四元系のアモルファスカルコゲナイド Se-As-Ge-Si が用いられており、オボニック閾値スイッチ (Ovonic Threshold Switch : OTS) と呼ばれる。OTS の研究開発の歴史は長く、1968 年に Ovshinsky がアモルファスカルコゲナイドの $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ において相変化を伴わずに、電圧が閾値電圧 V_{th} に達すると急に低抵抗状態に転移し、電圧を下げるとある保持電圧 V_h 未満で高抵抗状態に戻る OTS 効果を報告した [3]。図 1-3 (b) に OTS の電流電圧特性を示す。OTS はアモルファス状態の

まま抵抗の制御が可能である点に特徴があり、相変化メモリと異なる特性を持つ。3DXpoint のメモリ、セクタはどちらも 2 端子素子であり、図 1-2 のように両者を垂直に結合させることで高密度化、隣接セル間のクロストークの最小化が可能である。

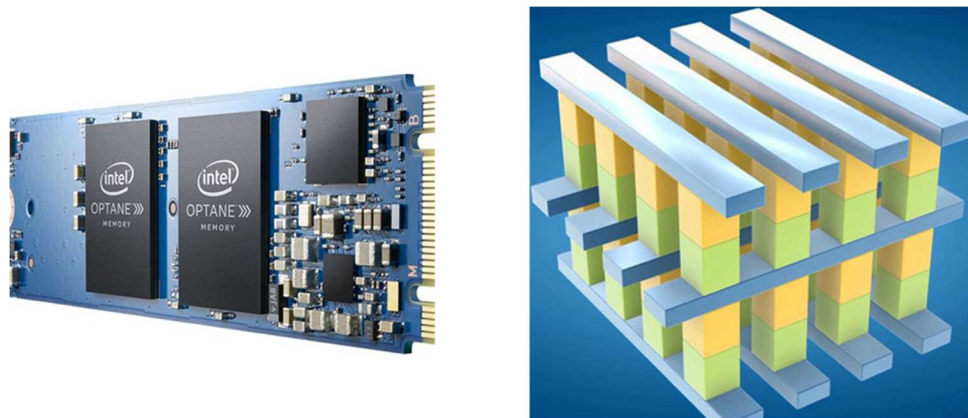


図 1-2 Optane メモリ [2] (左) と 3DXpoint 技術 (右)

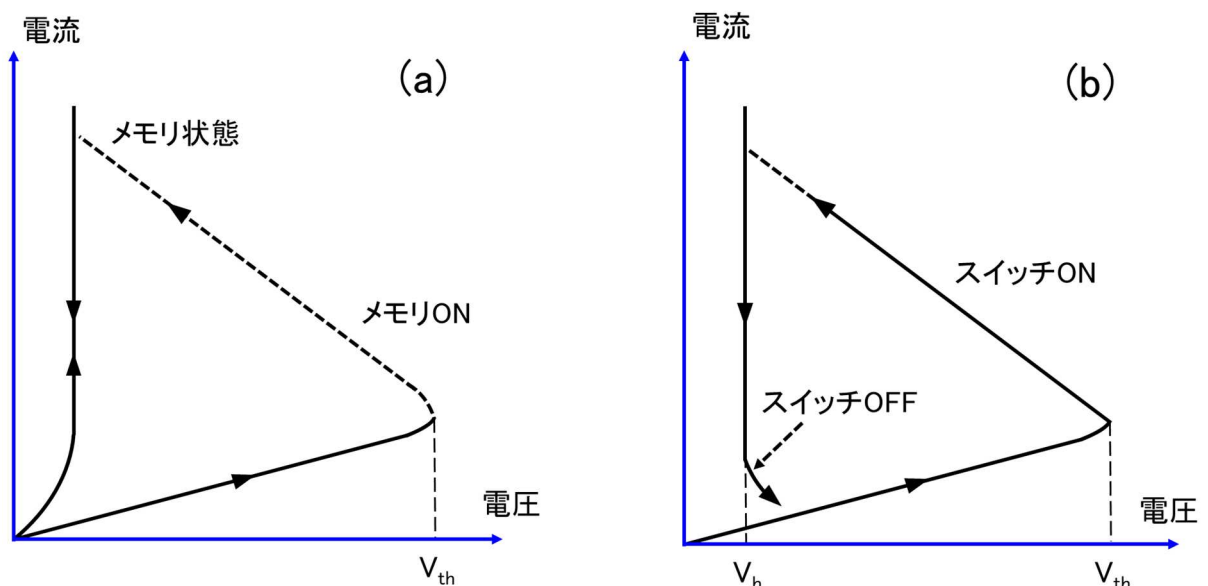


図 1-3 電流電圧特性 (a) メモリ (b) スイッチ

一方、このようなメモリやセクタにはそれぞれ材料に起因する課題が指摘されている。メモリに使用される GST は数十 ns の結晶化速度を持つため高速相変化が可能だが、結晶化温度が約 150 °C と低く耐熱性に劣り、GST の融点は Te ベースの化合物であるため 640 °C と高く、結晶状態の抵抗率も低いためアモルファス化のために大きな消費電力が必要である。また、アモルファス状態の熱安定性が低く、それ故、10 年データ保障温度は 86 °C とデータ保持性能に乏しい。セクタに使用される Se-As-Ge-Si は As を含む環境負荷の高い化合物であり、多くの元素を含むため組成制御が難しい。また、OTS 材料には結晶化による予期せぬメモリ動作を防ぐために、高い結晶化温度や熱安定性が求められる [4]。このような問題から、組成制御の容易な二元系であり、希

少な Te、毒性の強い As フリーかつ結晶化温度が高いメモリ、セレクト材料として、Sb-Se [5]、In-Se [6]、Zn-Se [7]、Ge-Se [8]、GeS [4]などのカルコゲナイド材料が研究されている。

1.2 研究の目的

以上の背景から、本研究ではカルコゲナイド半導体を用いた新しい相変化メモリ、セレクト材料として、地球上に豊富に存在する元素からなる、単純な二元系カルコゲナイド材料の Sn-Se 系化合物に着目した。Sn と Se の融点はそれぞれ 232 °C、217 °Cと比較的低く、化合物を作製しやすい利点がある。また、Sn-Se は高性能な熱電変換材料として期待されているが [9]、相変化メモリ、セレクト材料としての検討はあまりされていない。

本研究では、Sn と Se の粉末から任意の組成を有する Sn-Se 化合物を作製し、これを蒸着源として真空蒸着法により薄膜化する。作製した Sn-Se 薄膜について熱処理を行い、組成や構造評価とともに光学的・電氣的性質の変化を調べる。そして、メモリやスイッチ素子としての応用可能性を検討する。

第2章 原理

2.1 X線回折 (X-ray diffraction : XRD)

結晶中では各原子が規則正しく配列し空間格子をつくっている。このとき、図 2-1 のように互いに面間隔 d を保って並ぶ、複数の原子が作る面を考える。結晶に原子の間隔と同程度の波長 λ をもつ X 線を入射させると、この格子面によって X 線が散乱される。第 1 格子面で散乱される X 線と第 2 格子面で散乱される X 線の行路差が波長の整数倍になるときに位相が一致し、強い回折 X 線になる。式で表せば、

$$2d \sin \theta = n\lambda$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$
(2.1)

となり、これをブラッグの法則という。

試料に対し回折角 2θ を走査しながら X 線を入射することで、ブラッグの法則を満たす角度で回折が発生し、ピークが確認される。こうして得た回折スペクトルより、試料の結晶構造を評価する方法を X 線回折法 (X-ray diffraction : XRD) という。

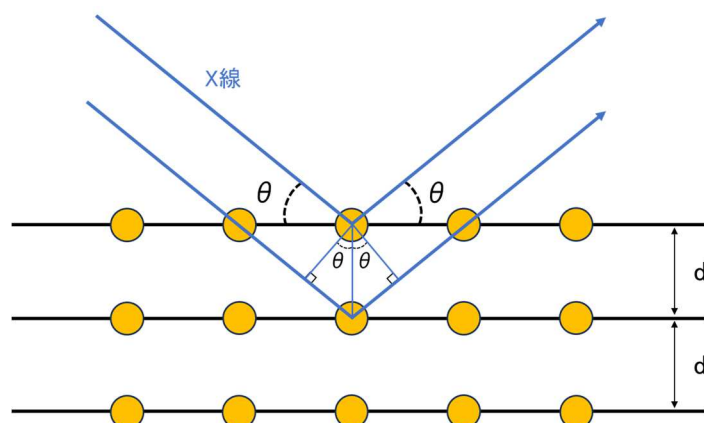


図 2-1 X線回折原理図

本研究では、機器分析センターの X 線回折装置 (RINT-2000 リガク) を使い、熱処理前後の Sn-Se 薄膜の構造を評価した。用いた X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線で、波長は 1.5418 \AA であり、 $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ 、 $30^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ の範囲で測定を行った。

2.2 蛍光 X 線分析 (X-ray Fluorescence : XRF)

試料に X 線を照射すると、含有元素の原子の内殻電子を原子外に励起し、内殻上に空孔が生じる。これはエネルギー的に不安定な状態であるため、安定状態に戻るために外殻電子が内殻に遷移する。その際、遷移前の状態と遷移後の状態のエネルギー準位の差に相当する特性 X 線が発生し、これを蛍光 X 線と呼ぶ。また、電子は原子核から離れた軌道にあるほどエネルギーが高く、K 殻>L 殻>K 殻となる。電子が L 殻から K 殻へ遷移する時に放出される蛍光 X 線を K_{α} 線、M 殻から K 殻へ遷移する時に放出される蛍光 X 線を K_{β} 線という。 K_{α} と K_{β} では K_{α} の方が発生する確率が高く、 $K_{\alpha} : K_{\beta} = 10 : 1 \sim 2$ といわれている [10]。図 2-2 に蛍光 X 線発生原理図を示す。

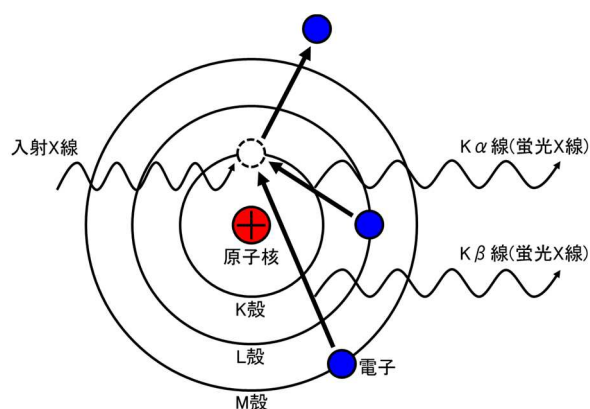


図 2-2 蛍光 X 線発生原理図

それぞれの元素に固有のエネルギーを持った蛍光 X 線を観測することによって、試料中に存在する元素を定性又は定量分析することを蛍光 X 線分析 (X-ray Fluorescence : XRF) という。蛍光 X 線分析装置は、波長分散型 (Wave Dispersive X-ray Spectroscopy : WDX) とエネルギー分散型 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) に分けられ、蛍光 X 線の検出・分析方法が異なる。

本研究では、EDX (EDX1800B、Skyray Instruments 社) を用いて Sn-Se 薄膜の組成分析をおこなった。EDX1800B の外観を図 2-3 に示す。



図 2-3 EDX1800B の外観

2.3 光反射 透過

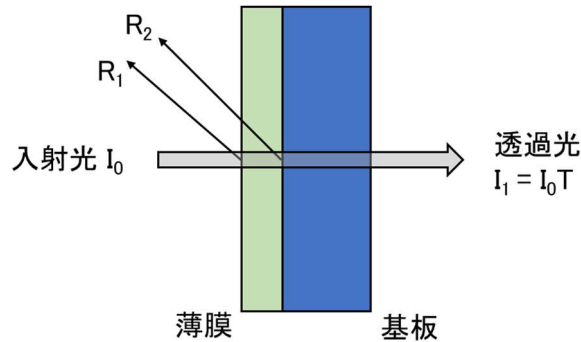


図 2-4 薄膜試料の反射と透過

図 2-4 のように、試料に空气中から入射光強度 I_0 で光が垂直入射する事を考える。また、光散乱や光吸収はないものとする。このとき、空気-薄膜、薄膜-基板の界面の通過前後で媒質の屈折率が変化し、界面での反射が発生する。空気の屈折率を 1、基板の屈折率を n_s 、薄膜の屈折率を n とすれば、フレネルの公式より反射率 R_1 は式 (2.2) で、 R_2 は式 (2.3) で表される。

$$R_1 = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad (2.2)$$

$$R_2 = \frac{(n_s - n)^2}{(n_s + n)^2} \quad (2.3)$$

これらの反射光はお互いに干渉し、膜厚 d 、光の波長 λ 、 n に依存して強め合ったり弱め合ったりしている。その関係式は式 (2.4) で表される。

$$\begin{cases} 2nd = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda_1 & \text{強めあう干渉} \\ 2nd = m\lambda_2 & \text{弱めあう干渉} \end{cases} \quad (2.4)$$

$$m = 0, 1, 2, 3 \dots$$

次数 m を消去すれば、

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (\lambda_2 > \lambda_1) \quad (2.5)$$

となり、屈折率と分光反射率 R の極大値、極小値をとる波長より膜厚が得られる。また、解析する波長範囲に複数の極値がある場合は、そのすべての波長を使い、

$$d = \frac{k - 1}{4n \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_k}\right)} \quad a = \frac{1}{4nd} \quad (2.6)$$

$$k = 2, 3, 4 \dots$$

となる。極値の最短波長 λ_1 を基準として、縦軸に $\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_k}$ 、横軸に $k-1$ をプロットし、最小二乗法で回帰直線を求める。すると、傾き a の逆数から膜厚が求められる。また、これらの膜厚算出方法は、解析する波長範囲内で屈折率が一定という仮定のもとで成り立つ。

本研究では InGaAs センサー近赤外分光器 (BTC261、BMTEK 社) を使用し、Sn-Se 薄膜の反射率を 900 - 1700 nm の波長範囲で測定した。図 2-5 に測定系の概略図を示す。

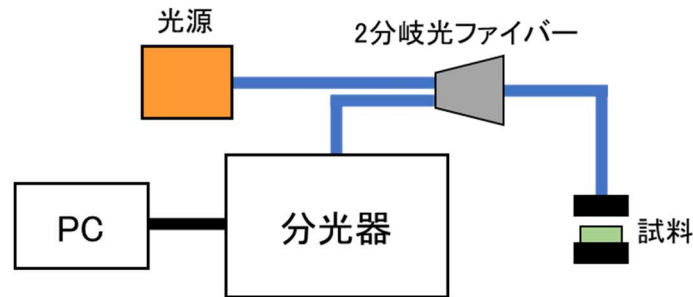


図 2-5 反射率測定系の概略図

透過率 T は入射光強度 I_0 と試料から透過した光強度 I_1 の比で表される。

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (2.7)$$

ここで薄膜の光吸収を考慮し、干渉の影響を無視すれば、透過光 I_1 は

$$I_1 = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - A)I_0 \quad (2.8)$$

となる。 A は吸収率であり、基板の吸収を無視すれば、吸収係数 α との関係は式 (2.8) で表される。

$$1 - A = e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

式 (2.7)、(2.8)、(2.9) より、吸収係数 α は

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{T} \quad (2.10)$$

となる。本研究では、薄膜表面の1回の反射のみを考慮し、

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1 - R_1}{T} \quad (2.11)$$

により吸収係数を算出した。

透過率測定にはダブルビーム紫外可視分光光度計 (UV-1800、島津製作所) を使用し、Sn-Se 薄膜の透過率を 200 - 1200 nm の波長範囲で測定した。UV-1800 の外観を図 2-6 に、光学系図を図 2-7 に示す。



図 2-6 UV-1800 の外観

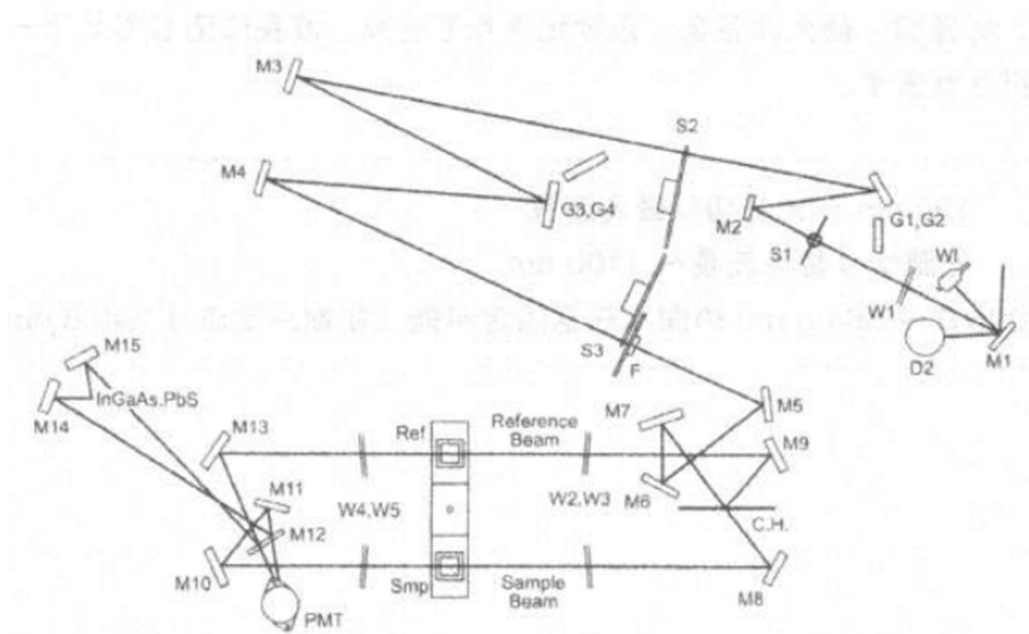


図 2-7 UV1800 の光学系図

図内の文字はそれぞれ D2 : 重水素ランプ、S1 : 入口スリット、S2 : 中間スリット、S3 : 出口スリット、F : フィルタ、G1, G2 : 回折格子(第一分光器)、G3, G4 : 回折格子(第二分光器)、C.H. : チョッパーミラー、W1 : ハロゲンランプ、M1~M15 : ミラー、PbS : PbS セル、InGaAs : InGaAs セル、PM : ホトマルチプライヤ、Reference : 対照側光束、Sample : 試料側光束、W1~W3 : 窓板 (φ 30 nm)、W4~W5 : 窓板(φ 40 nm)

2.4 光吸収特性

結晶半導体では、価電子帯から伝導帯の光学遷移に伴って、光吸収スペクトルが観測される。このスペクトルの立ち上がり位置が光吸収端と呼ばれ、バンドギャップに対応している。半導体によっては、吸収端の立ち上がりが急峻であるものや、ゆるやかに立ち上がるものもある。このような違いは、波数ベクトル \mathbf{k} に関する選択則で説明できる。価電子帯の極大点と伝導帯の極小点がほぼ等しい \mathbf{k} を持てば、垂直に上る遷移が可能であり、直接遷移型半導体と呼ばれる。両者の \mathbf{k} が一致しない場合、遷移に \mathbf{k} の変化を伴うので、フォノンの吸収、放出が必要であり、間接遷移型半導体と呼ばれる。

アモルファス半導体の光吸収スペクトルの模式図を図 2-8 に示す [11]。バンド端吸収は結晶と同じくバンドギャップを挟んでのバンド間遷移にもとづいている。バンド端吸収のスペクトルはいくつかの方法で求められるが、ここでは Tauc の方法 [12] を説明する。また、アモルファス半導体は原子の周期的な配列がないため、 \mathbf{k} 空間が定義されず、 \mathbf{k} 選択則が緩和されることや、バンド間遷移確率のエネルギー依存性を無視する仮定を用いている [13]。

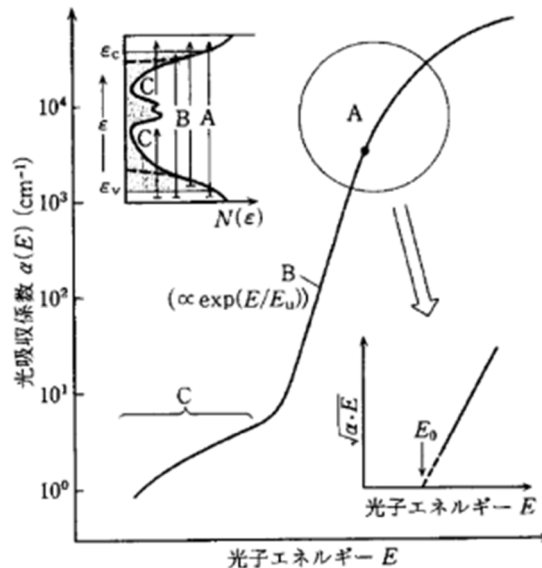


図 2-8 光吸収スペクトルの模式図

A: Tauc 領域、B: Urbach 領域、C: ギャップ内準位による吸収 [11]

一般に振動数 ω での伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 V}{m^2} \int \frac{N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) |D|^2}{\hbar\omega} dE \quad (2.12)$$

で表される。 V は試料の体積、 $N_v(E)$ 、 $N_c(E)$ は価電子帯、伝導帯の状態密度、 D は遷移行行列要素を示す。吸収係数 α との関係は

$$\alpha = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma \quad (2.13)$$

で表される。 n_0 は屈折率、 c は光速度である。 $N_v(E)$ 、 $N_c(E)$ は放物線型のバンドであると仮定し、 $|D|^2$ は一定であるとする、式 (2.13) から、

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega} \quad (2.14)$$

が得られる。 B は定数、 E_g は光学バンドギャップである。つまり、実験で得られる光吸収スペクトルを $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \propto \hbar\omega - E_g$ に基づきプロットするとほぼ直線になり、この直線が横軸を横切るエネルギーからおよその E_g を求められる。このようなプロットを **Tauc** プロットと呼ぶ。

アモルファス半導体の吸収端は E_g から急峻に立ち上がらずに、図 2-8 のような低エネルギー側に裾を引いたものとなる。このような裾吸収は、エネルギーに対して指数関数的な形状を持つことが知られており、**Urbach tail** と呼ばれる。図 2-8 の **Urbach** 領域の吸収係数 α は、

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_u}\right) \quad (2.15)$$

で表される。 E_u は **Urbach energy** とよばれテールの幅を表し、温度と構造の乱れの大きさに依存することが知られている [14]。

図 2-8 の **C** の領域では、不純物や構造欠陥に由来する、バンドギャップ内の局在準位に基づく光吸収が観測される。アモルファスカルコゲナイドにおいて、このようなギャップ内局在準位を形成しうる欠陥として、化学結合長や結合角の揺らぎ、ダングリングボンドが推定されている。

2.5 光熱偏向分光法 (Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS)

光熱偏向分光法 (Photothermal Deflection Spectroscopy : PDS) は、光吸収により励起された状態が、非発光遷移により基底状態にもどる時の発熱を、励起光の波長の関数として検出して吸収スペクトルを得る分光法である。発光遷移に基づくフォトルミネッセンス法とは相補的な関係にある。PDS は一般的な透過分光測定では検出が出来ない微弱な半導体薄膜の欠陥光吸収を測定できるため、ギャップ内準位の評価に有効である。

本研究で使用した PDS 装置の構成図を図 2-9 に示す [15]。液体中にある試料の表面に垂直な方向から励起光を照射したとき、価電子帯から伝導帯、価電子帯から局在準位などの光学遷移が起きる。このとき、励起した電子が非発光遷移により緩和するときの発熱によって、試料周囲の液体の温度が上昇し、屈折率分布が生じる。そのため、試料近傍にプローブ光を通すと、屈折率分布 (いわゆる蜃気楼効果) によって偏向し、位置検出素子によって物質の光吸収スペクトルを精密に測定することができる。

PDS 信号 S は $1 \ll \alpha d$ で飽和し、その時の飽和値を S_{sat} とすると、吸収係数 α は

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(1 - \frac{S}{S_{sat}} \right) \quad (2.16)$$

となる。試料表面の反射や膜内の多重反射の影響を無視すれば、この式を用いて PDS の測定結果と膜厚 d より吸収スペクトルを求めることができる。

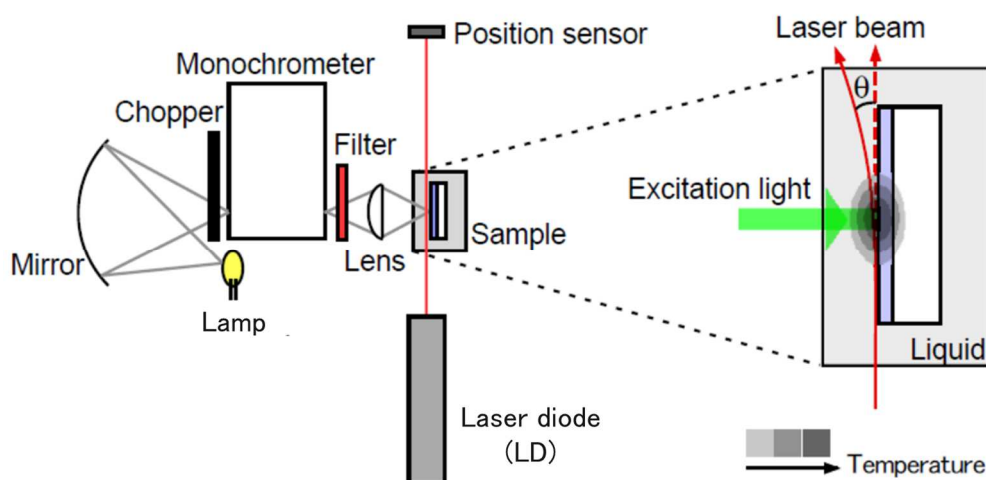


図 2-9 PDS 装置の構成図 [15]

PDS 信号は光励起後の電子と正孔の再結合過程で発生する発熱を検出するので、試料のギャップ内局在準位を反映している。本研究では、測定波長領域を 5000 nm の赤外線領域まで拡張した PDS 装置を用い、Sn-Se 薄膜の Urbach tail の傾きである Urbach energy およびギャップ内準位の評価をおこなった。また、偏向媒質の液体には 400~2300 nm の波長領域で吸収が少ない CCl_4 を用いた。

2.6 電気抵抗率測定

試料の室温での抵抗率は直流二端子法で測定した。図 2-10 に電気抵抗率測定の概略図を示す。

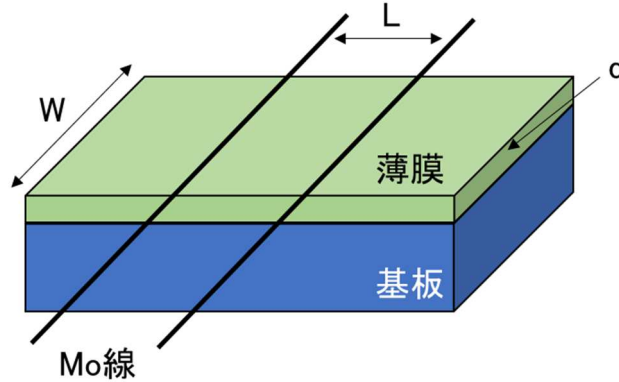


図 2-10 二端子法による抵抗測定

試料の I-V 特性を測定し、式 (2.17) より電気抵抗率が得られる。

$$\rho = \frac{V W d}{I L} \quad (2.17)$$

ここで、 W は試料の幅、 d は膜厚、 L は端子間の長さである。また、リード線にはモリブデン線を用いた。

一般に、バンド伝導にもとづく電気抵抗率の温度依存性は、

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.18)$$

で表される。ここで、 ρ_0 は ρ の次元を持つ定数、 E_a は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。この式より $\ln\rho$ を縦軸に、横軸に逆温度 $\frac{1}{T}$ をプロットするとその傾きから E_a が得られる。このようなプロットをアレニウスプロットという。また、 E_a は

$$\begin{aligned} \text{n 型半導体では } E_a &= E_C - E_F \\ \text{p 型半導体では } E_a &= E_F - E_V \end{aligned} \quad (2.19)$$

である。 E_F はフェルミエネルギー、 E_C 、 E_V はそれぞれ伝導帯、価電子帯の移動度端のエネルギーである [13]。

本研究では、試料をガラス管に入れ真空引きしながら、一定電圧を印加することで抵抗率の温度変化を測定した。抵抗率のアレニウスプロットから E_a を算出した。

2.7 熱起電力測定

試料の両端に温度差を与えると、高温側のキャリア濃度が高くなり、高温側から低温側に向けてキャリアの拡散が起こる。このとき図 2-11 のように p 型半導体を例に考えると、高温側が低電位に、低温側が高電位となり、低温側から高温側に向く電界が生じる。このため、正孔は拡散した方向とは逆向きの力を受けるようになり、熱拡散による力と電界による力が釣り合い、平衡状態となる。結果的に低温側に多数キャリアが偏在し、熱拡散方向と逆向きに熱起電力 ΔV が生じる。温度差 ΔT との比例係数 S は

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.20)$$

で表され、 S をゼーベック係数という [16]。p 型半導体の熱起電力は高温側が負符号となるので、ゼーベック係数は正符号である。逆に、n 型半導体のゼーベック係数は負符号である。

このように、ゼーベック係数を測定することで半導体試料の多数キャリアを決定することができる。特に、アモルファス半導体や一部の酸化物半導体のように移動度が小さい半導体では、ホール効果測定で多数キャリアを決定するのは難しく、熱起電力測定が有効である [17]。

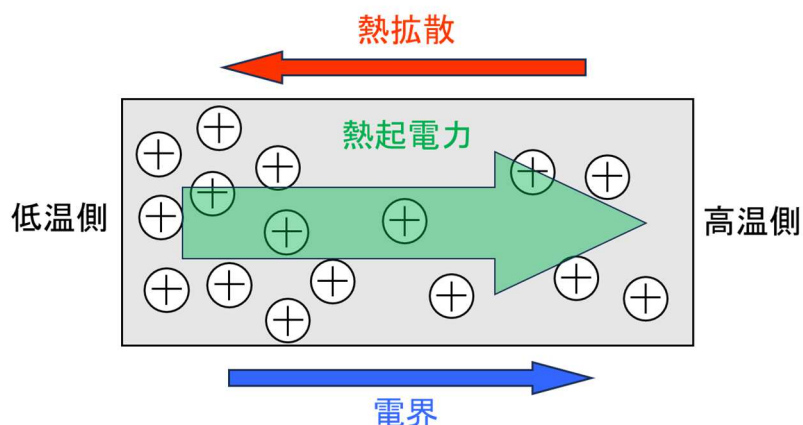


図 2-11 p 型半導体の熱起電力の発生

図 2-12 に熱起電力測定の概略図を示す。ヒーターには熱伝導性の良いアルミブロックを用い、片方の測定端子 (Mo 線) に接触させ、ブロック内の抵抗に電流を流し、ジュール熱によって温度差 ΔT を設けた。 ΔT は熱電対で測定した。本研究では、温度差 ΔT を設けてから 5 分程度待機し、電圧値が安定していることを確認してから測定をおこなった。

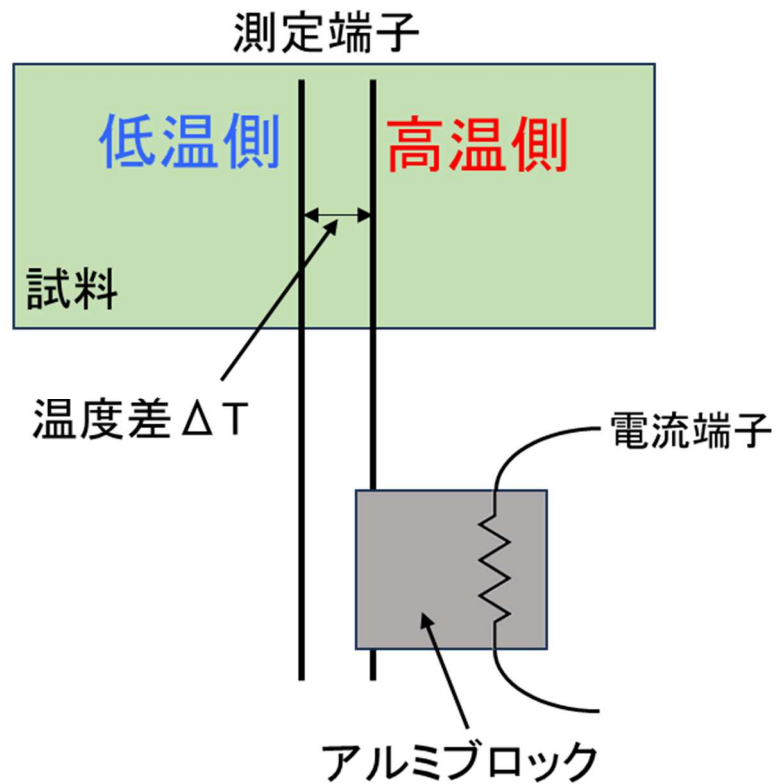


図 2-12 熱起電力測定の概略図

ゼーベック係数 S はキャリア濃度 n に反比例することが知られており、

$$n = N \exp\left(-\frac{eS}{k}\right) \quad (2.21)$$

と表すことができる [16]。ここで、 N は価電子帯又は伝導帯の有効状態密度、 e は素電荷、 k はボルツマン定数である。熱起電力測定では N の値は決定できないが、おおよそのキャリア濃度の見積もりは可能である。

第3章 試料作製

3.1 蒸着源作製

本研究では、純度 99.5 % の Sn 粉末、純度 99.9 % の Se 粉末を混合したのち、熱処理することで Sn-Se 粉末試料を作製し、これを蒸着源とした。作製条件を表 3-1 に示す。

表 3-1 蒸着源の作製条件

Sn (mg)	Se (mg)	Sn : Se (組成比)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (min)
28.61	17.87	1 : 1	300	60

3.2 基板洗浄

実験に用いた基板には、セミコクリーン 56、精製水、イソプロピルアルコール (IPA) の順に各 5 分間超音波洗浄をおこなったスライドガラス、サファイア基板を用いた。超音波洗浄機の外観を図 3-1 に示す。

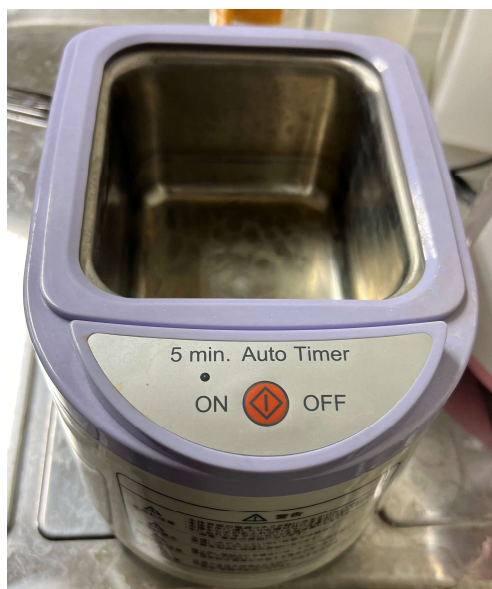


図 3-1 超音波洗浄機の外観

基板はスライドガラス、サファイア共に 2.8~3.2 mm×10 mm にカットしたものを使用し、基板ホルダーに 10 枚程度配置し、製膜を行った。その後、基板ごとに各温度で熱処理を施し、試料の評価を行った。この方法により、同条件で製膜した試料の評価が可能である。図 3-2 に試料作製の概略図を示す。

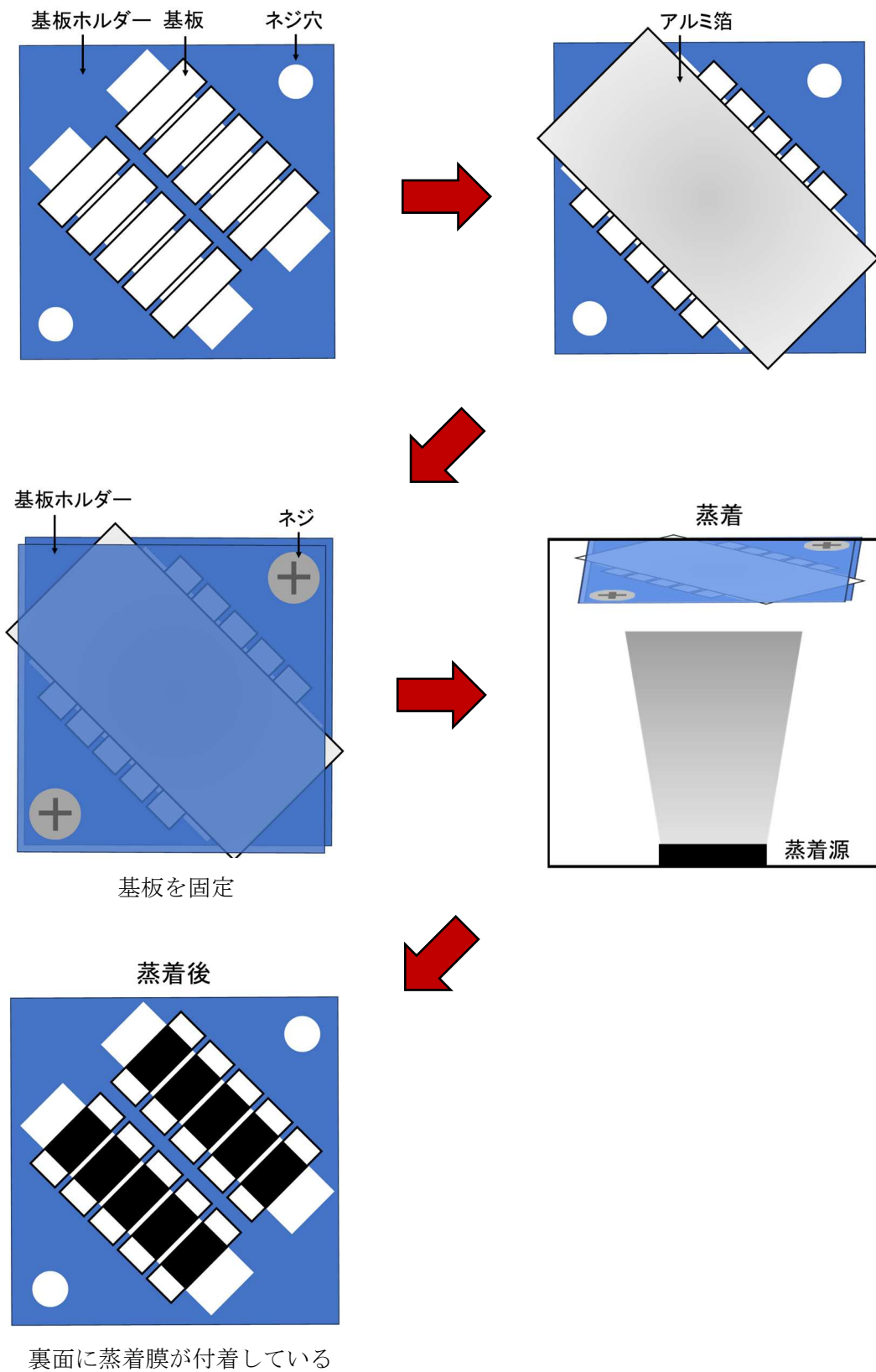


図 3-2 試料作製の概略図

3.3 真空蒸着

真空蒸着法とは、真空中で物質を蒸発または昇華させ、基板表面上に堆積させて薄膜を作製するものである。試料を加熱する方法には、抵抗加熱式、電子ビーム式、高周波誘導式、レーザー式などがあるが、本研究では抵抗加熱式の真空蒸着装置を使用した。

抵抗加熱式の真空蒸着は、ボート型やルツボ型の発熱体に材料を置き、発熱体の両端に電圧をかけ、流れる電流によるジュール熱で試料を加熱する。発熱体の温度が十分に上昇すると、容器内の試料が蒸発または昇華し始める。

使用した真空蒸着装置の構成図を図 3-3 に示す。また、蒸着源として Sn-Se 粉末試料を用い、蒸着をおこなった製膜条件を表 3-2 に示す。蒸着源をボート上になるべく均一になるように乗せ、基板を蒸着源の真上に来るように配置した。ロータリーポンプで真空槽を粗引きし、ディフュージョンポンプで 10^{-2} Pa 程度まで真空引きをおこなった。また、基板の加熱は行わなかった。ボートの加熱状態、蒸着源の変化を目視しながら、スライダックを用いて電極間に電圧を少しずつ印加し、蒸着源がすべて飛び切るまでボートを加熱した。

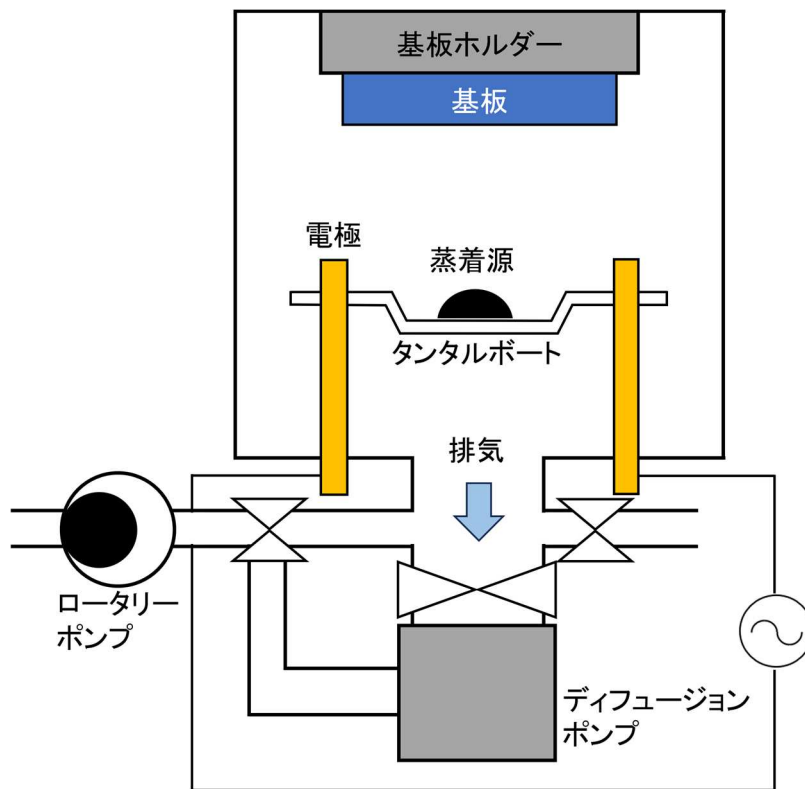


図 3-3 真空蒸着装置の構成図

表 3-2 製膜条件

蒸着源	Sn-Se 粉末試料
蒸着源量	5.28 mg
基板	ガラス、サファイア
ボート	タンタル
真空度	5.0×10^{-2} Pa

3.4 薄膜の熱処理

本研究で使用した熱処理装置の構成図を図 3-4 に示す。加熱装置には半田ごてのヒーターを使用している。加熱装置にガラス管をセットし、ガラス管内には熱電対を固定したアルミ板を入れ、試料を乗せられるようになっている。なお、熱処理中はロータリーポンプによりガラス管内を真空にする。

熱処理温度は 100 °C から 300 °C を任意に選択し、温度保持時間は 10 分でおこなった。

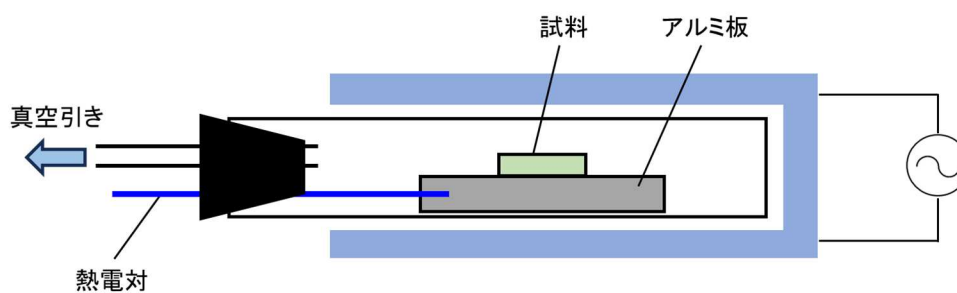


図 3-4 熱処理装置の構成図

第4章 測定結果

4.1 XRD 測定結果

本研究では XRD 測定用試料として、サファイア基板 (Labo-Sapphire 面方位 : C 面) 上に Sn-Se を蒸着し、熱処理前、300 °C 熱処理後薄膜に対し XRD 測定をおこなった。試料の作製条件を示す。

表 4-1 XRD 測定用薄膜の作製条件

蒸着源作製条件			薄膜作製条件			
Sn (mg)	Se (mg)	Sn : Se (組成比)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (min)	蒸着源量 (mg)	基板
14.11	9.67	1 : 1	280	60	6.15	サファイア

2 種類の 2θ 範囲 (20-70°/1 時間, 30-50°/2 時間) で測定をおこなった。本研究では 300 °C 熱処理後試料において、41.82° 付近に C 面サファイア基板による (006) 面の回折ピークが観測された。しかし、文献値 [18] の 41.683° とずれていたため、測定データ全体を文献値の角度と一致するように -20 方向にシフトさせた。このピークシフトは試料を粘土で固定する際、試料ホルダーと平行にならなかったためと考えられる。このようにして角度を調整した結果を図 4-1、図 4-2 に示す。

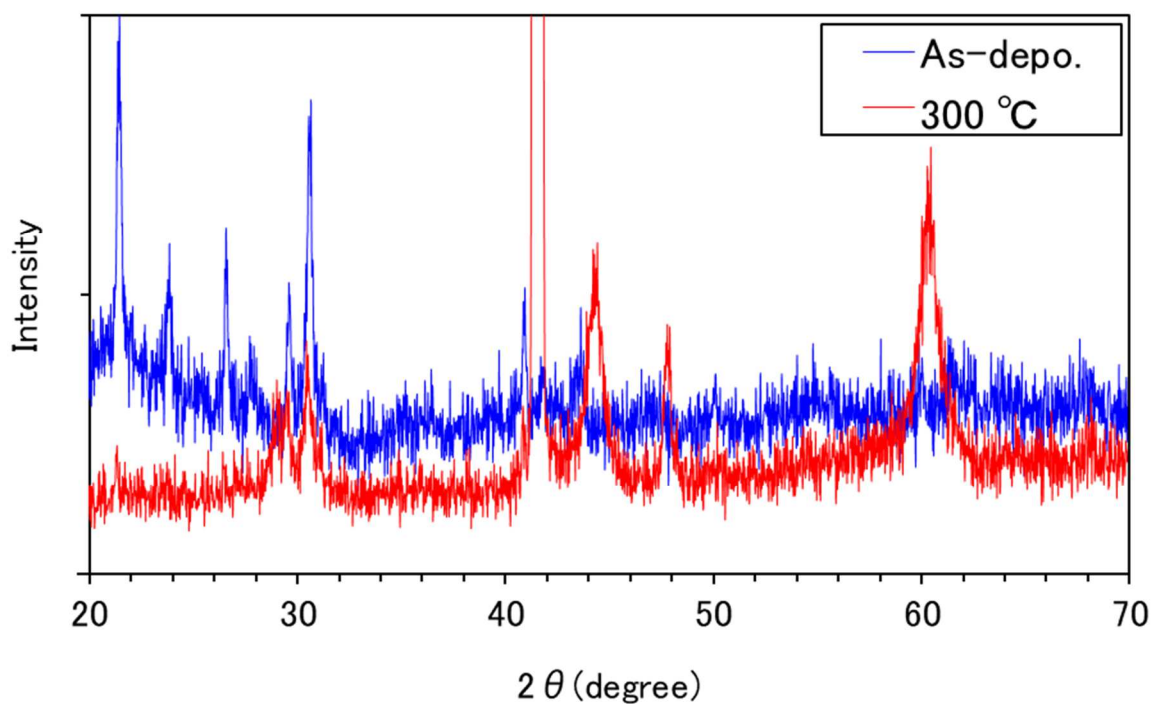


図 4-1 20-70°での XRD 測定結果

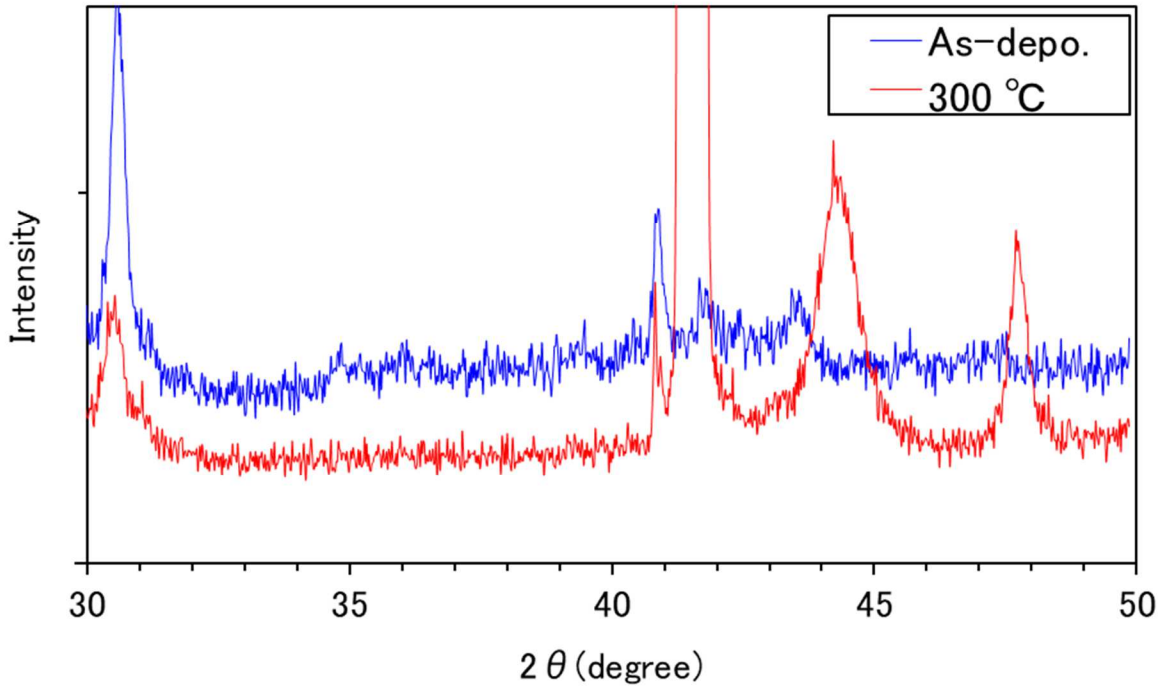


図 4-2 30-50°での XRD 測定結果

300 °Cの熱処理をすることによってバックグラウンド信号が弱くなり、全体としては結晶性が増すことがわかる。As-depo 膜でサファイアの回折ピークが観測されない理由は、集中法の XRD で配向性が強い単結晶を測定する場合、正確に θ - 2θ の関係が満たされていない限り検出器が回折 X 線を検出できないためだと考えられる。

熱処理による回折パターン変化に着目するために、強度をずらして描画し、文献値を参照し指数付けをおこなったグラフを図 4-3, 4-4 に示す。As-depo 膜では20°付近でアモルファス相に由来するハローピークを確認した。アモルファス Se、SnSe₄ で同じようなピークが報告されており [19] [20]、これらに由来する可能性がある。また、21.4°、23.8°、26.5°、29.6°、30.6°、40.9°、43.6° にシャープな回折ピークが観測された。このうち、21.4° は単斜晶 Se の (112) 面 [21] [22]、23.8° は六方晶 Se の (100) 面 [23] [24]、26.5°、29.6°、30.6°、40.9°、43.6° はそれぞれ斜方晶 SnSe の (210)、(011)、(111)、(102)、(020) 面に対応すると考えられる [25] [26] [27]。300 °C 熱処理後では、29.5°、30.5°、40.9°、44.4°、47.9°、60.4° に、As-depo 膜と比べてブロードな回折ピークが観測された。このうち、29.5°、30.5°、40.9° は As-depo 膜と同じく斜方晶 SnSe の (011)、(111)、(102) 面に対応し、44.4°、47.9°、60.4° はそれぞれ六方晶 SnSe₂ の (003)、(110)、(004) 面に対応すると考えられる [28] [29]。これらの結果から、As-depo 膜は単斜晶と六方晶の混合相 Se と斜方晶 SnSe、および Se、SnSe のアモルファス相で構成されていると考えることができる。300 °C で熱処理をすることによって結晶 Se、アモルファス Se、Sn-Se はほぼ消失し、斜方晶 SnSe に由来するピークがブロードになることから、斜方晶 SnSe の結晶性が悪くなるが、構造安定性が良い六方晶 SnSe₂ が

優先的に成長し、支配的になることがわかる。六方晶 SnSe₂ のピークはブロードであるため、結晶子サイズが小さく、粒界での欠陥形成が生じる可能性がある。

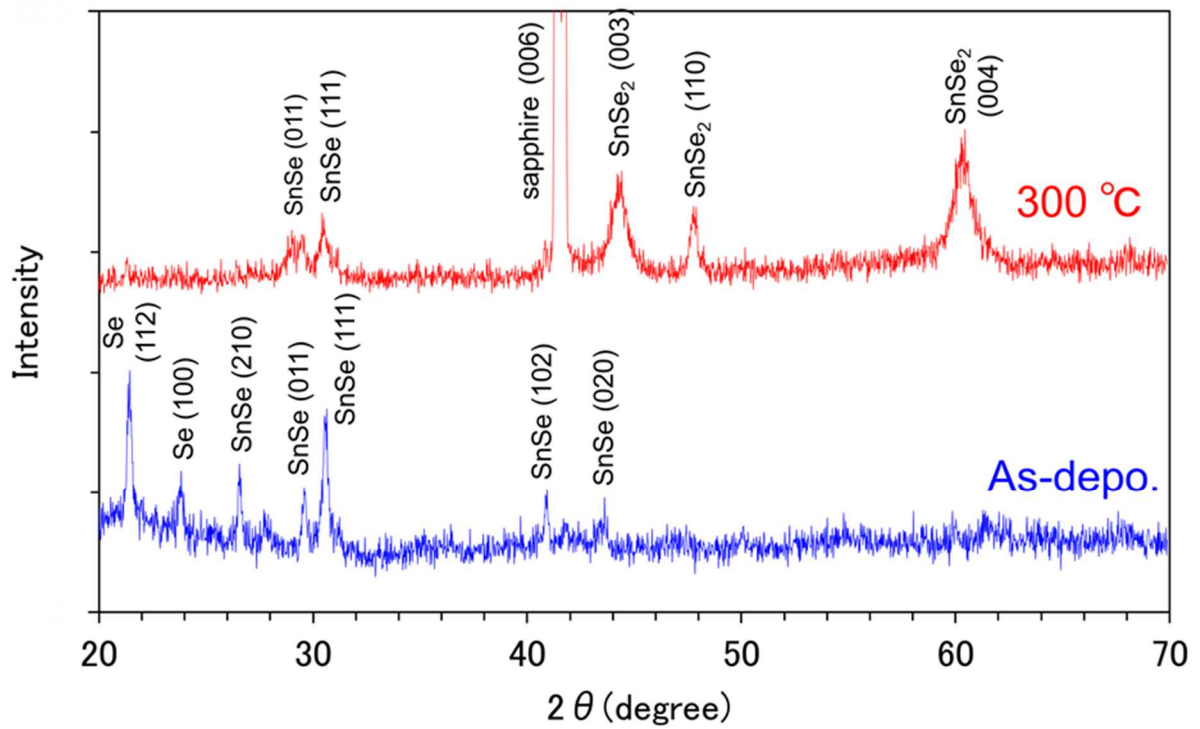


図 4-3 20-70°での XRD 測定結果 (文献値との照合)

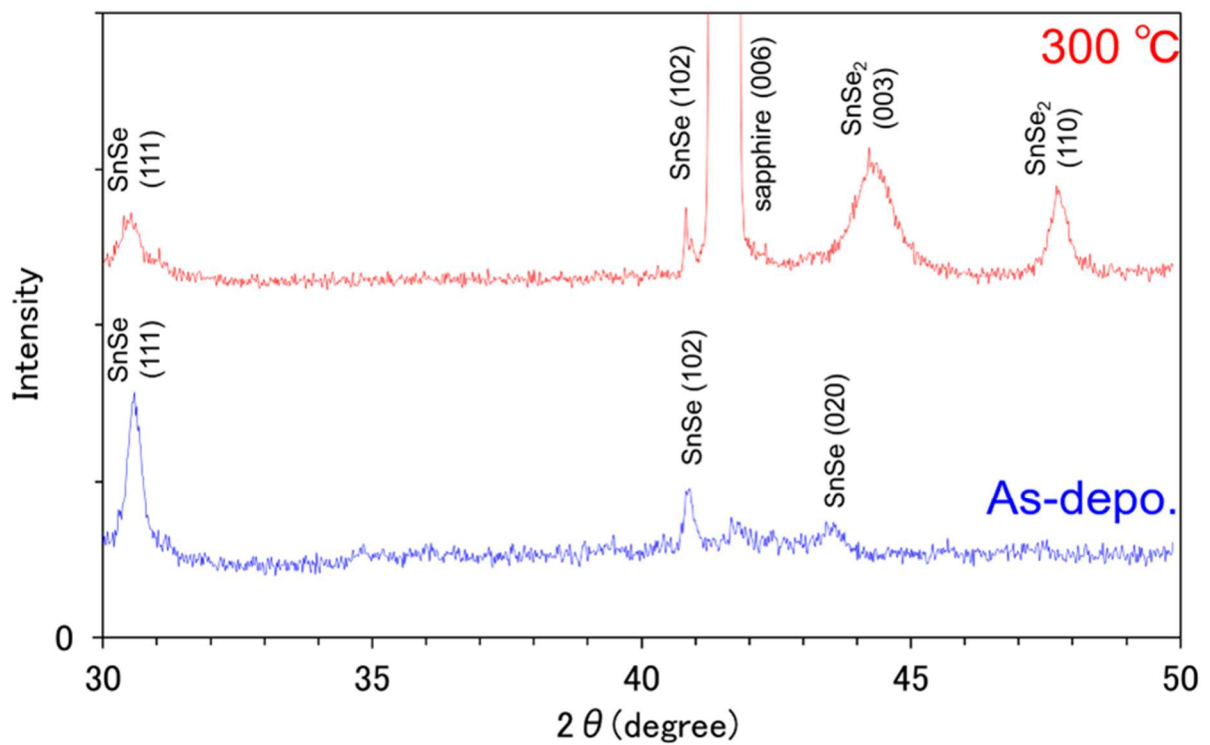


図 4-4 30-50°での XRD 測定結果 (文献値との照合)

4.2 XRF 測定結果

蒸着源に用いた Sn-Se 粉末試料の測定結果を図 4-5 に、サファイア基板に蒸着した Sn-Se 薄膜の測定結果を図 4-6 にそれぞれ示す。また、生データの横軸は多重波高分析器のチャンネルであり、この数値に 0.02 をかけることでエネルギー値（単位：keV）に変換した。

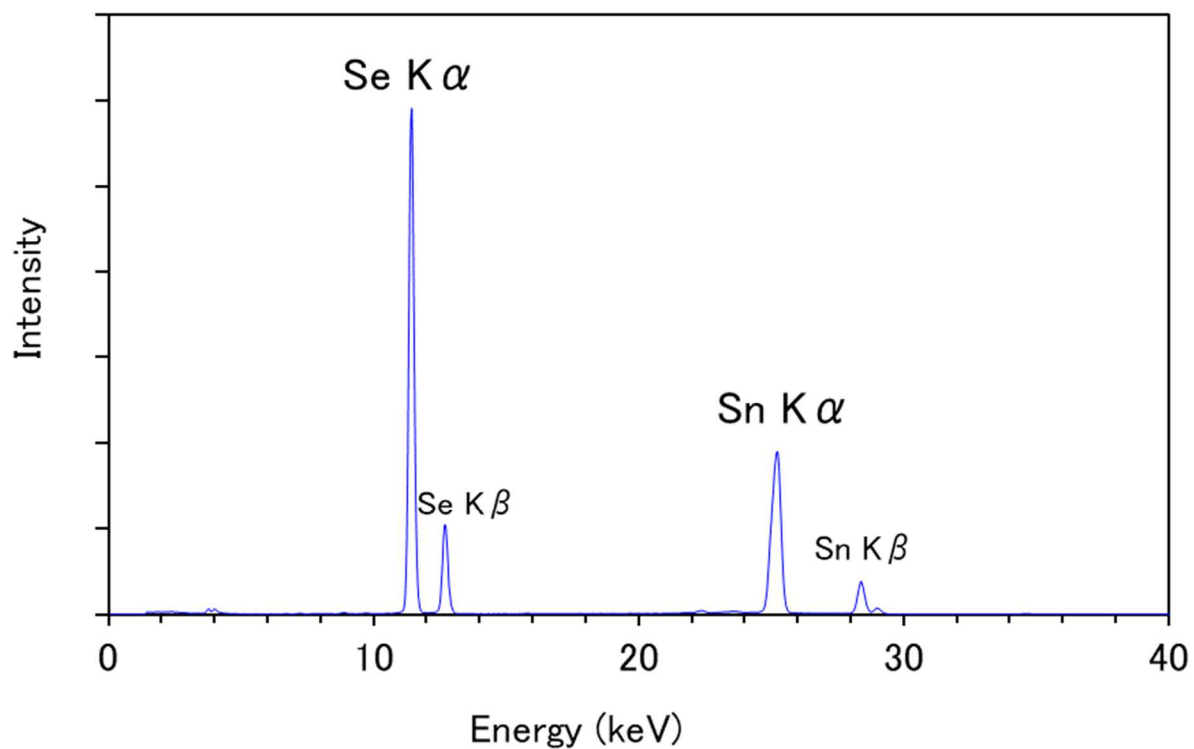


図 4-5 Sn-Se 粉末試料の XRF 測定結果

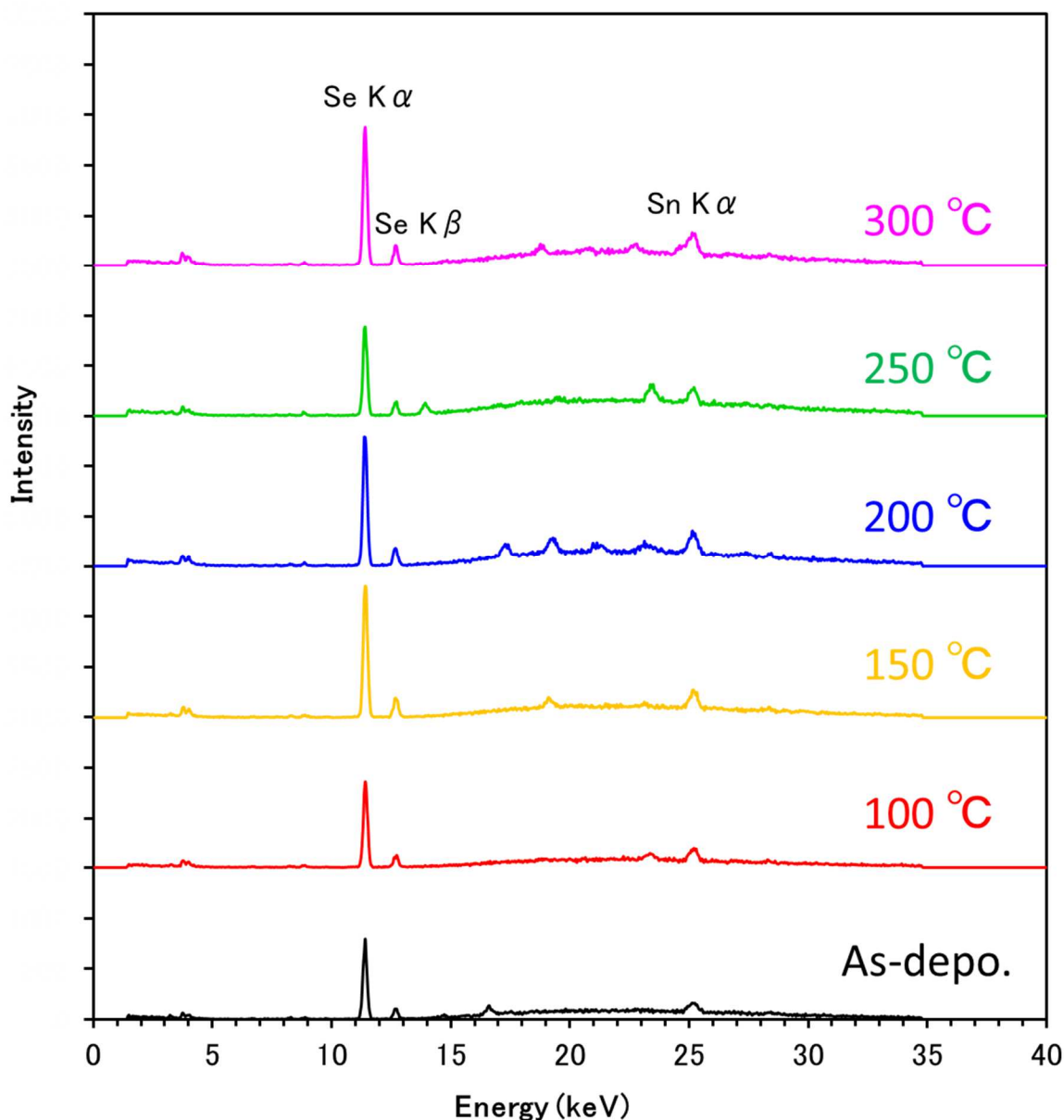


図 4-6 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜の XRF 測定結果

元素間の含有量の比較は元素の種類により感度が異なるためピークの大きさからは単純には比較できない。そこで、本研究では図 4-5、4-6 のスペクトルから面積強度を計算し、組成が既知である粉末試料のスペクトルと比較して薄膜試料の組成を見積もった。図 4-6 ではサファイア基板のバックグラウンド信号が含まれるため、バックグラウンド信号を差し引いた面積強度を用いた。また、Sn の K β 線の観測ができなかったため、K α 線スペクトルのみで組成を見積もった。結果を表 4-2、図 4-7 に示す。また、図 4-6 で Sn、Se のピーク以外にも帰属できないピークが観測されているが、これはサファイア基板が単結晶であるため、1 次 X 線を回折し、妨害ピークとなって表れている可能性がある [30]。

表 4-2 K α 線スペクトルの面積比と Sn-Se の組成比

試料の種類	Sn : Se K α 面積強度比	Sn : Se 組成比
粉末試料	0.37 : 0.63	0.50 : 0.50
As-depo.	0.23 : 0.77	0.34 : 0.66
100 °C	0.23 : 0.77	0.34 : 0.66
150 °C	0.18 : 0.82	0.27 : 0.73
200 °C	0.23 : 0.77	0.35 : 0.65
250 °C	0.22 : 0.78	0.33 : 0.67
300 °C	0.22 : 0.78	0.33 : 0.67

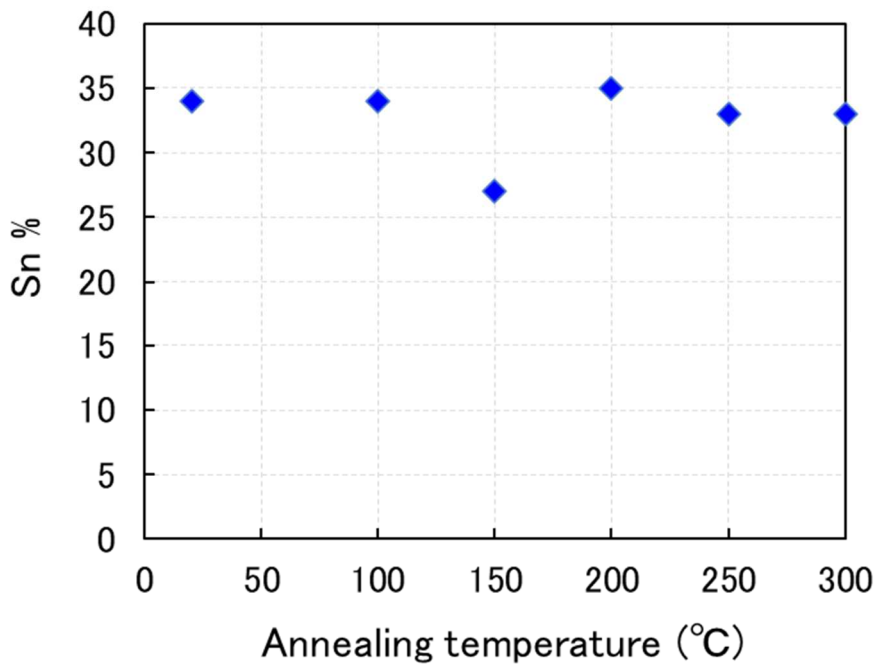


図 4-7 Sn 量の熱処理温度依存性

表 4-1 より Sn-Se 薄膜の組成比はおよそ Sn_{0.3}Se_{0.7}と求められ、粉末試料と比べて Sn 量が減少していることがわかった。この原因は、真空蒸着の際に Sn [31]よりも蒸気圧が高い Se [32]が先に蒸発し、ボート-基板間の Se の残留ガスによって基板表面に到着する Sn 量が減少したと考えられる。図 4-7 より熱処理による組成変化は 150 °C以外であまり見られなかった。150 °C熱処理膜の組成変化の原因はよくわかっていない。

4.3 反射率測定結果

各温度で熱処理を施した、ガラス基板上に蒸着した Sn-Se 薄膜の反射率測定を 900 - 1700 nm の波長範囲でおこなった。測定結果を図 4-8 に示す。

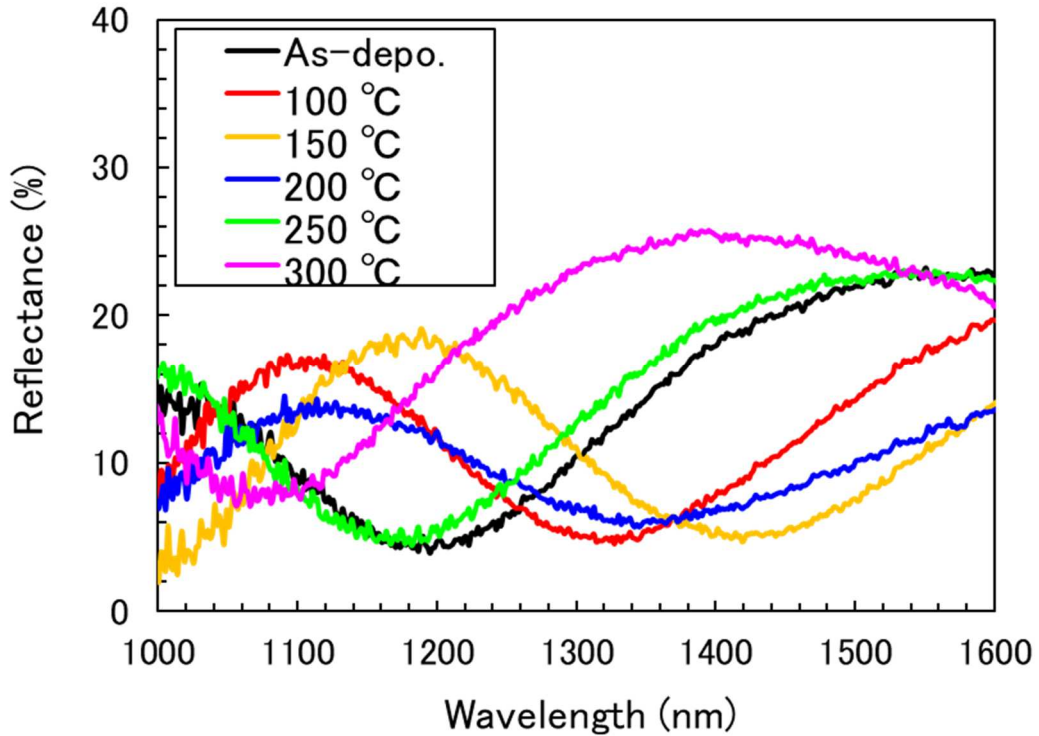


図 4-8 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜の反射率測定結果

図 4-8 より、どの熱処理温度でも測定波長範囲で干渉縞の極大、極小が観測された。本研究では極大、極小の相加平均 \bar{R} と式 (2.2) より、

$$n = \frac{1 + \sqrt{\bar{R}}}{1 - \sqrt{\bar{R}}} \quad (4.1)$$

の式から屈折率 n を決定した。さらに、式 (2.5) に極値をとる波長 λ_1 、 λ_2 と n を代入し、膜厚 d を求めた。結果を図 4-9 に示す。

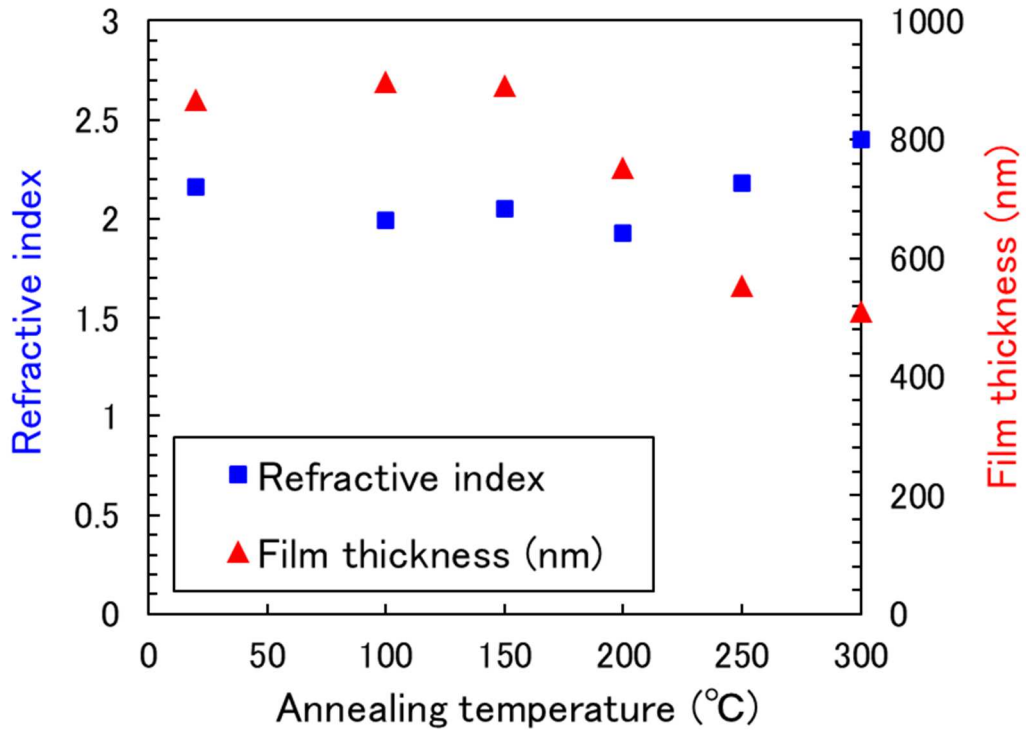


図 4-9 屈折率、膜厚の熱処理温度依存性

図 4-9 より 200 °C までの熱処理では屈折率、膜厚の変化は小さいが、250 °C 以上の熱処理で屈折率が大きく、膜厚が薄くなる傾向が見られた。250 °C 以上の熱処理によって、Se や SnSe のアモルファス相が減少し、一方、SnSe₂ が成長し、高密度化することで、膜厚が減少している可能性が考えられる。屈折率の増加は、SnSe₂ 結晶の物性を反映している可能性がある。

4.4 透過率測定結果

各温度で熱処理を施した、ガラス基板上に蒸着した Sn-Se 薄膜の透過率測定を 110 - 1200 nm の波長範囲でおこなった。測定結果を図 4-10 に示す。

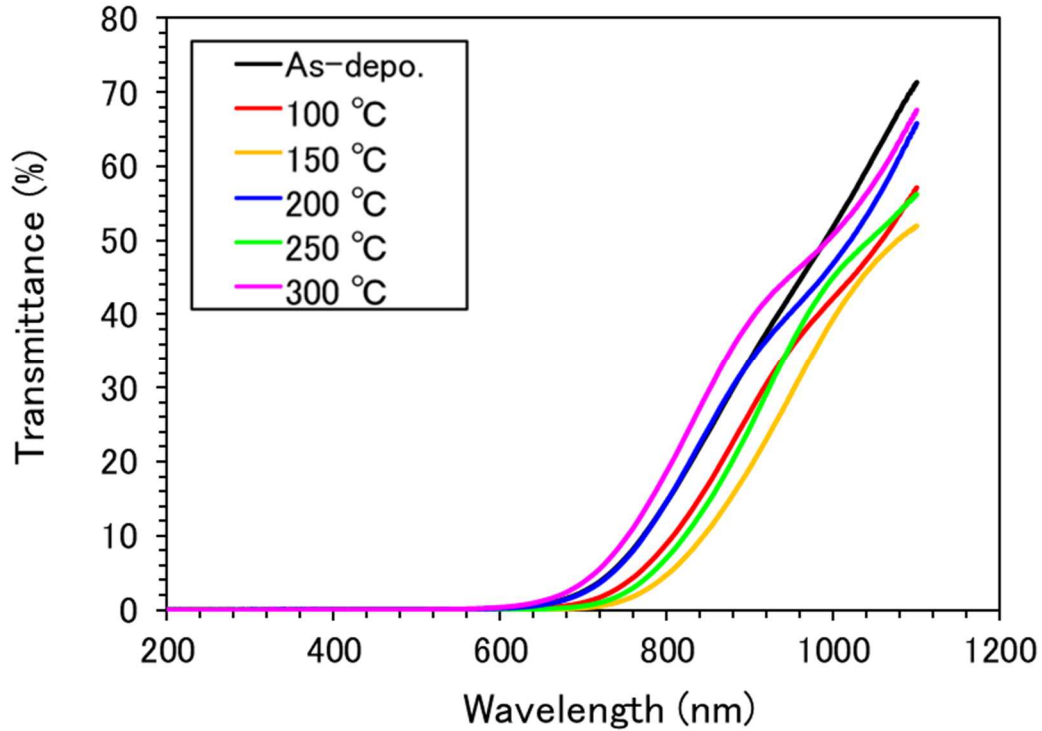


図 4-10 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜の透過率測定結果

図 4-10 より可視域の透過率は 10 % 程度であり、150 °C までの熱処理で吸収端が長波長側にシフトし、200–300 °C の熱処理で短波長側にシフトする傾向がみられた。この原因は、本研究で使用した蒸着装置は基板-ボート間距離が 10 cm 未満と近いこと、試料に膜厚分布が生じたことや、150 °C 熱処理膜でアモルファスと微結晶の混合相を仮定すると、アモルファスの構造変化が起こり、透過率が変化した可能性がある。150 °C 熱処理での試料の構造変化については今後詳しく調べる必要がある。

4.5 光吸収係数、光学バンドギャップ

反射率の極大、極小の相加平均 \bar{R} 、透過率 T 、膜厚 d の結果より式 (2.11) からガラス基板上に蒸着した Sn-Se 薄膜の吸収係数 α を算出した。図 4-11 に光吸収スペクトルの結果を示す。また、波長 λ - 光子エネルギー E の変換は

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

の式を利用した。ここで、 h はプランク定数、 c は光速度である。

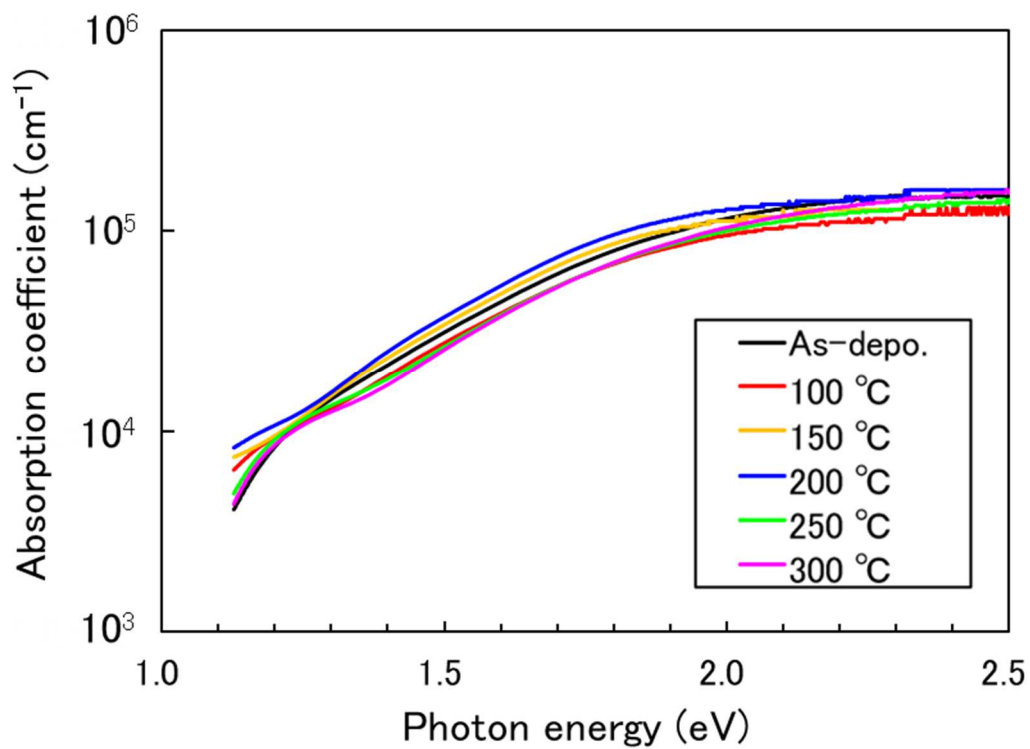


図 4-11 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜の光吸収スペクトル

図 4-11 より、 T_{auc} 領域ではすべての試料で光子エネルギーの増加に伴い、吸収係数が増加することがわかる。

吸収係数 α の結果より、式 (2.14) から T_{auc} プロットを作成した。 T_{auc} プロットを図 4-12 に、光学バンドギャップ E_g の熱処理温度依存性を図 4-13 に示す。

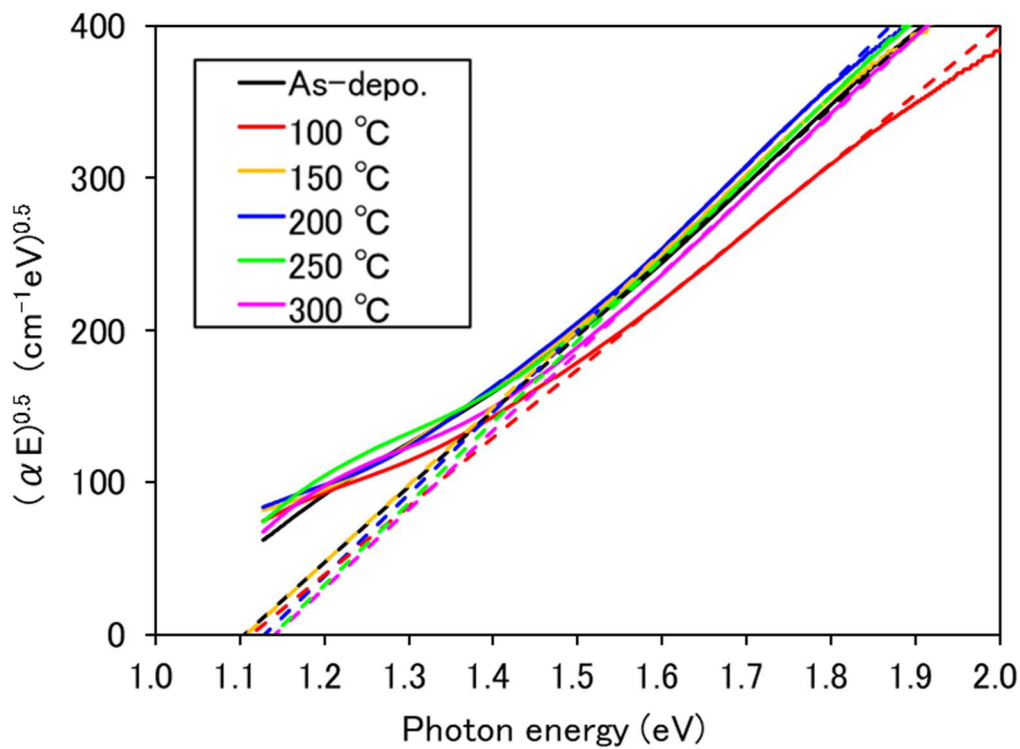


図 4-12 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜の Tauc プロット

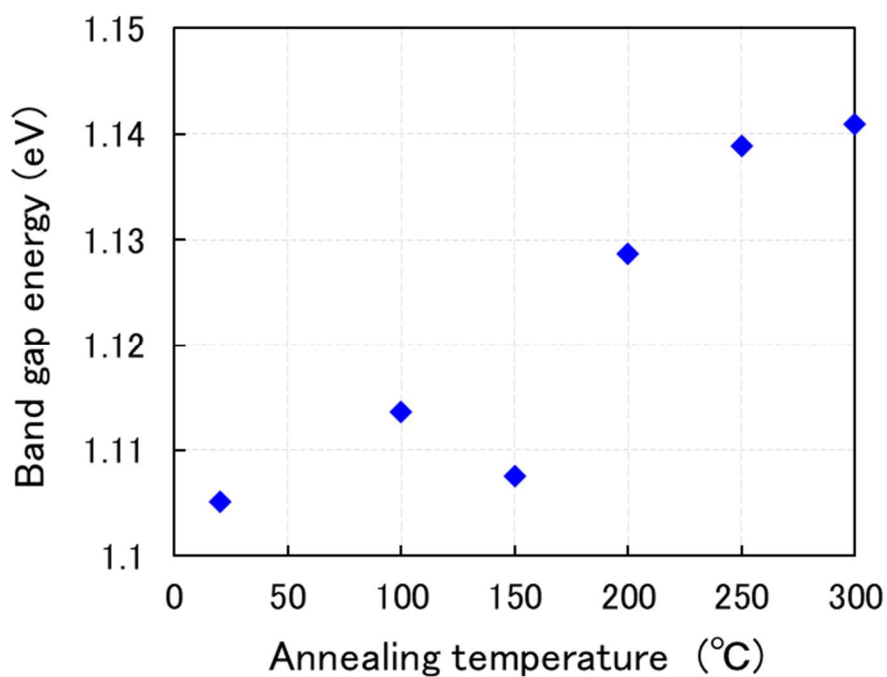


図 4-13 光学バンドギャップの熱処理温度依存性

図 4-12 より、Sn-Se 薄膜の光学バンドギャップは 1.10-1.14 eV と求めることができた。この値は、真空蒸着法で作製したアモルファス SnSe₂ 膜と結晶 SnSe₂ 膜でそれぞれ 1.10 eV と 1.07 eV の

間接バンドギャップを報告している値に近い [33]。図 4-13 より、熱処理によって光学バンドギャップがわずかに広がっていることが確認できる。一方、SnSe/SnSe₂ 複合試料において、SnSe₂ 量の増加に伴いバンドギャップが広がる報告がされており [34]、本研究の XRD 測定結果から、300 °C 熱処理でのバンドギャップの増大は SnSe₂ に由来する可能性が高い。真空蒸着法で作製された Sn-Se 薄膜について、300 °C の熱処理によって間接バンドギャップが 0.95 eV から 1.30 eV になる報告もあり [35]、真空度の低い熱処理によって酸化が起こり、それによってバンドギャップが 3.6 eV の SnO₂ や、1.6 eV の Sn₅Se₄O₆ などの化合物 [36] が熱処理後の膜に存在することを示唆している。本研究においても、熱処理中で試料に酸素が取り込まれた結果、バンドギャップが広がった可能性は十分に考えられる。また、真空蒸着法で作製された Sn-Se 薄膜の光学バンドギャップの膜厚依存性についての報告もあり [37] [38]、いずれも膜厚の増大に伴いバンドギャップは狭くなっている。図 4-14 に本研究の光学バンドギャップの膜厚依存性を示す。

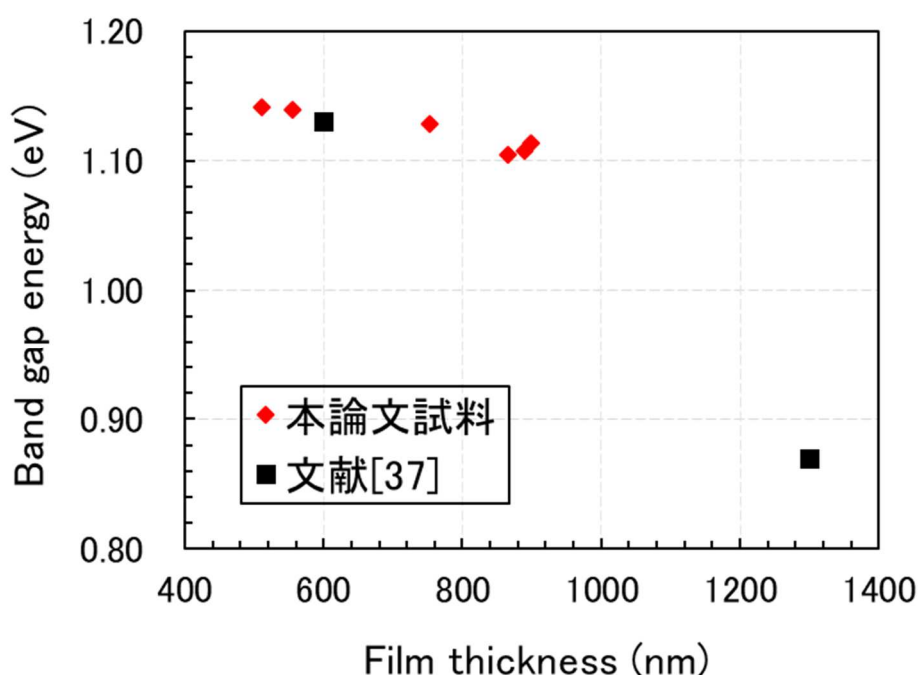


図 4-14 光学バンドギャップの膜厚依存性 (文献値との比較)

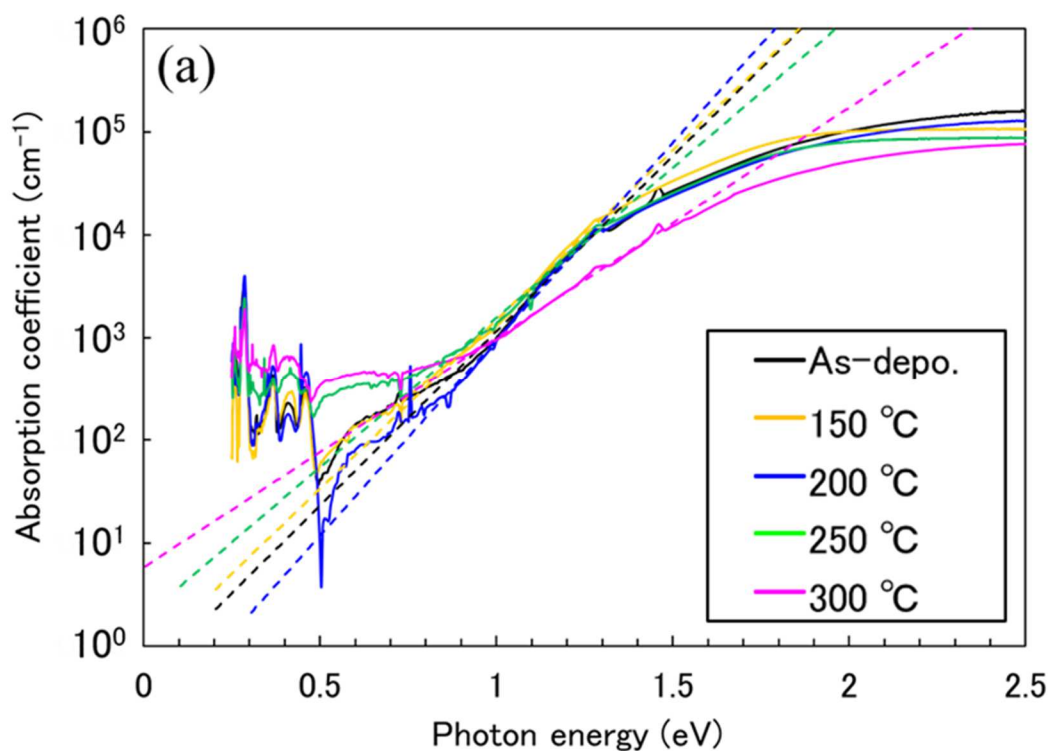
図 4-14 より、本研究においても、熱処理で膜厚が減少するために膜厚-バンドギャップ関係に負の相関がみられる。[37]によれば、斜方晶 SnSe とガラス基板の格子不整合により、ガラス基板に近い SnSe 層に積層欠陥が発生し、この欠陥によって格子に歪が生じる。よって膜厚が増大し、バンドギャップが減少することを報告している。本研究の XRD 測定結果から、基板に近い層にアモルファス Sn-Se が存在し、熱処理によるアモルファス相の減少や、それに伴う結晶子サイズの小さい SnSe₂ 相の生成に起因し、膜厚の減少が起こっている可能性がある。

4.6 PDS 測定結果

各温度で熱処理を施した、サファイア基板の上に蒸着した Sn-Se 薄膜 A の PDS 測定を 200 - 5000 nm の波長範囲でおこなった。また、再現性を確認するため、作製条件の異なる Sn-Se 薄膜 B の PDS 測定もおこなった。比較試料の作製条件を表 4-3 に示す。得られた PDS 信号 S を式 (2.16) に代入し、0.3~4.0 eV のエネルギー領域で光吸収スペクトルを算出した。また、PDS 測定のみでは吸収係数 α の絶対値を決めることは難しいので、紫外可視分光光度計より測定した透過率から求めた光吸収スペクトルと組み合わせることで、絶対値を評価した。つまり、透過率測定から求めた吸収係数を約 1.4 eV への T_{auc} 領域に用い、PDS から求めた吸収係数を 0.3~1.4 eV の Urbach 領域、ギャップ内吸収領域に採用した。得られた光吸収スペクトルを図 4-15 (a)、(b) に示す。また、Urbach 領域での吸収係数を式 (2.15) を用いて指数近似し、アーバックエネルギー E_u を算出した。結果を図 4-16 に示す。

表 4-3 Sn-Se 薄膜の作製条件

試料名	蒸着源作製条件					薄膜作製条件	
	Sn (mg)	Se (mg)	Sn : Se (組成比)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (min)	蒸着源量 (mg)	基板
A	28.61	17.87	1 : 1	300	60	5.28	サファイア
B	7.42	4.66	1 : 1	280	60	2.24	サファイア



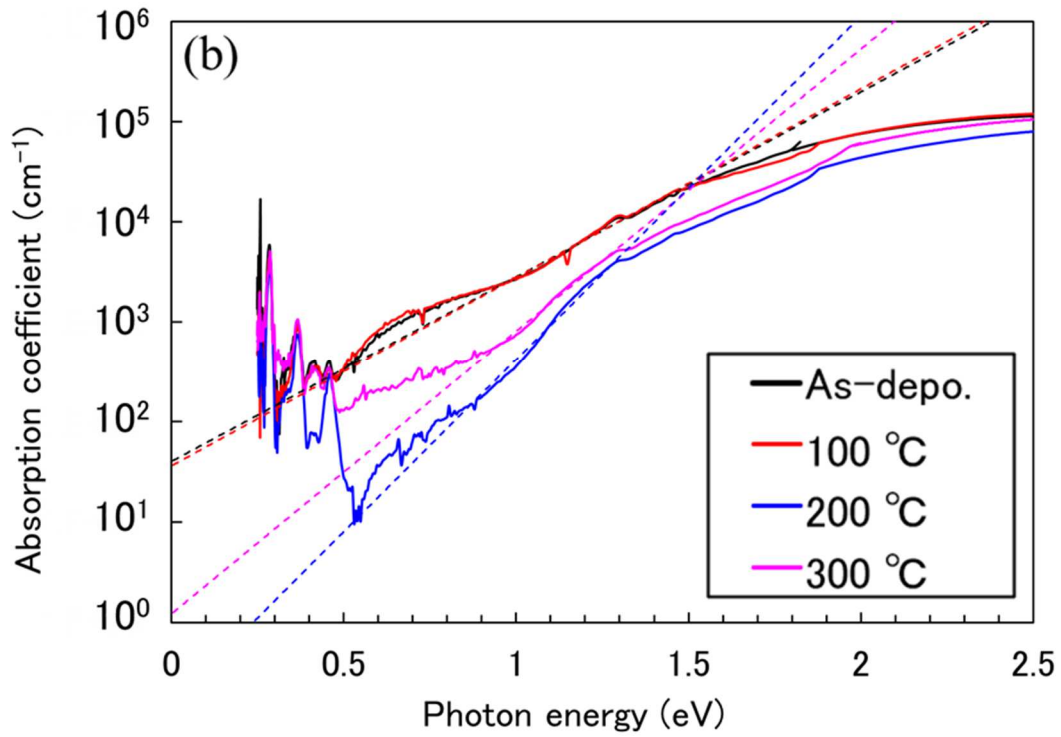


図 4-15 透過率、PDS 測定から算出した光吸収スペクトル
 (a) Sn-Se 薄膜 A (b) Sn-Se 薄膜 B

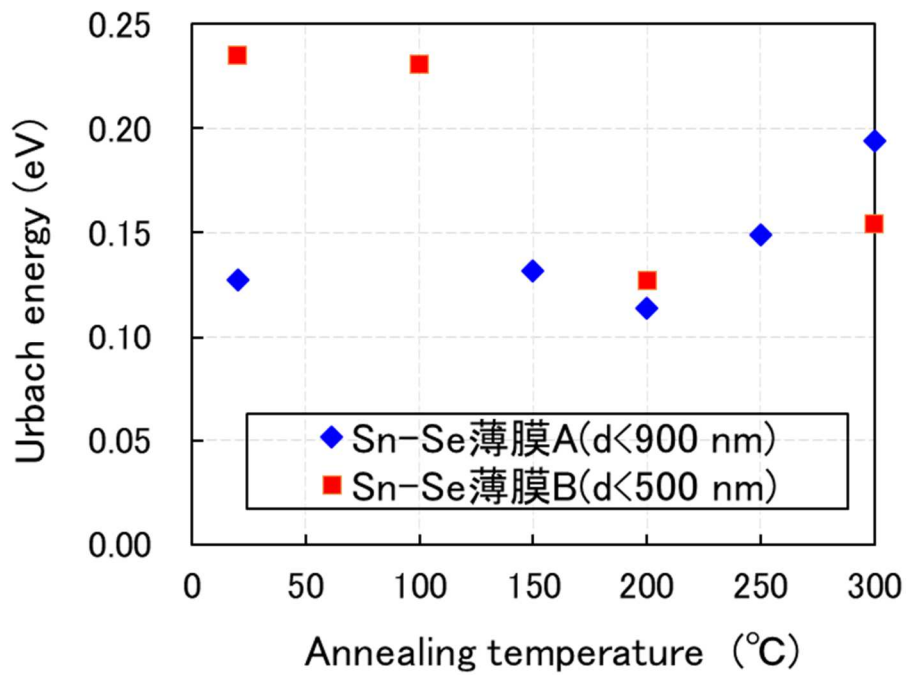
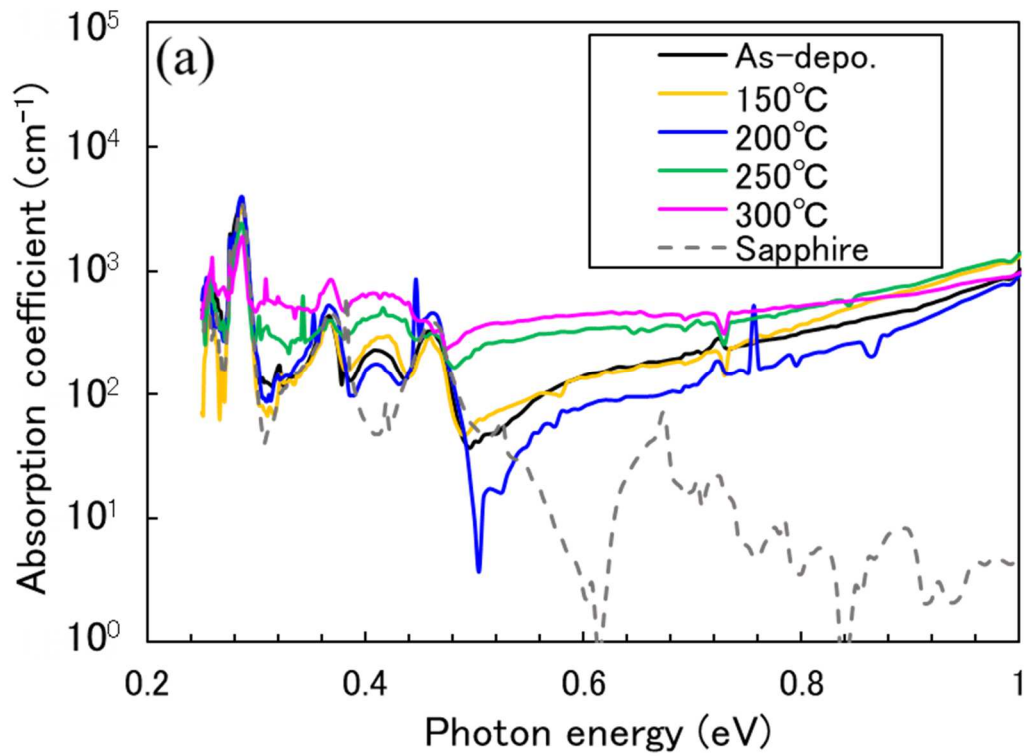


図 4-16 アーバックエネルギーの熱処理温度依存性

図 4-16 より、試料 B では熱処理温度の上昇にともないアーバックエネルギーは小さくなっているが、試料 A では逆に大きくなる傾向が観測された。おそらく As-depo 膜の結晶性の違いに起因すると考えられる。200~300 °Cでのアーバックエネルギーのわずかな上昇は、熱処理による SnSe₂ 微結晶成長に伴う粒界の欠陥形成が原因であると考えられる。

低エネルギー領域のみを表示したスペクトルを図 4-17 (a)、(b) に示す。また、グラフにはサファイア基板のみで測定したバックグラウンド信号 (点線) を表示した。



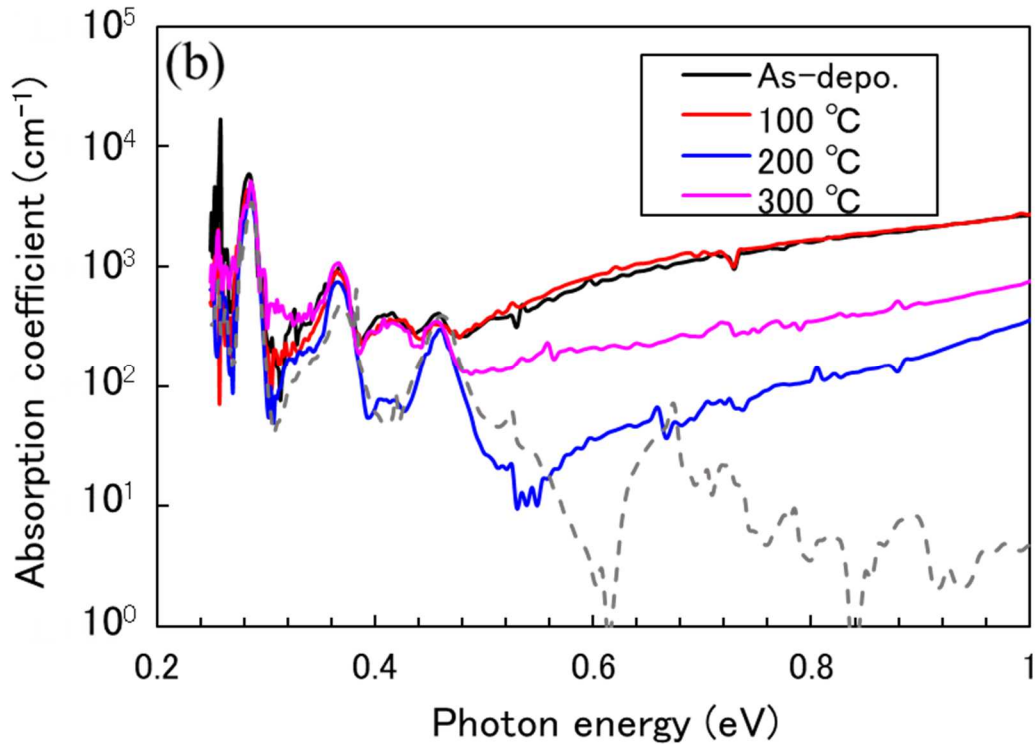
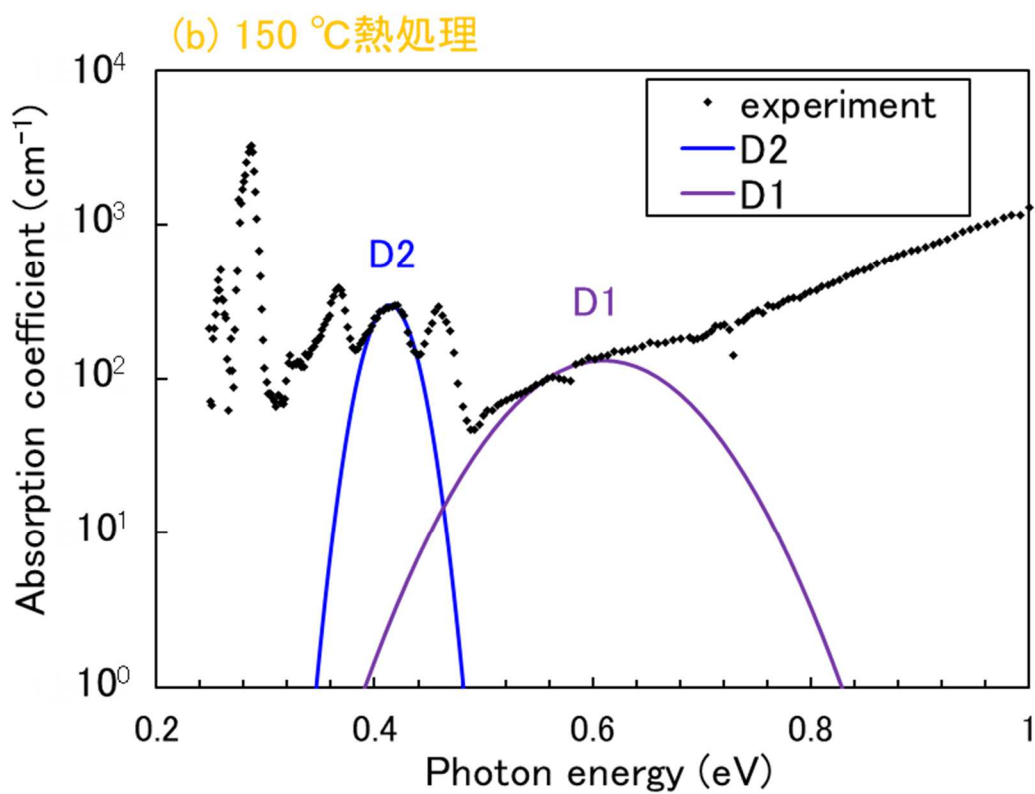
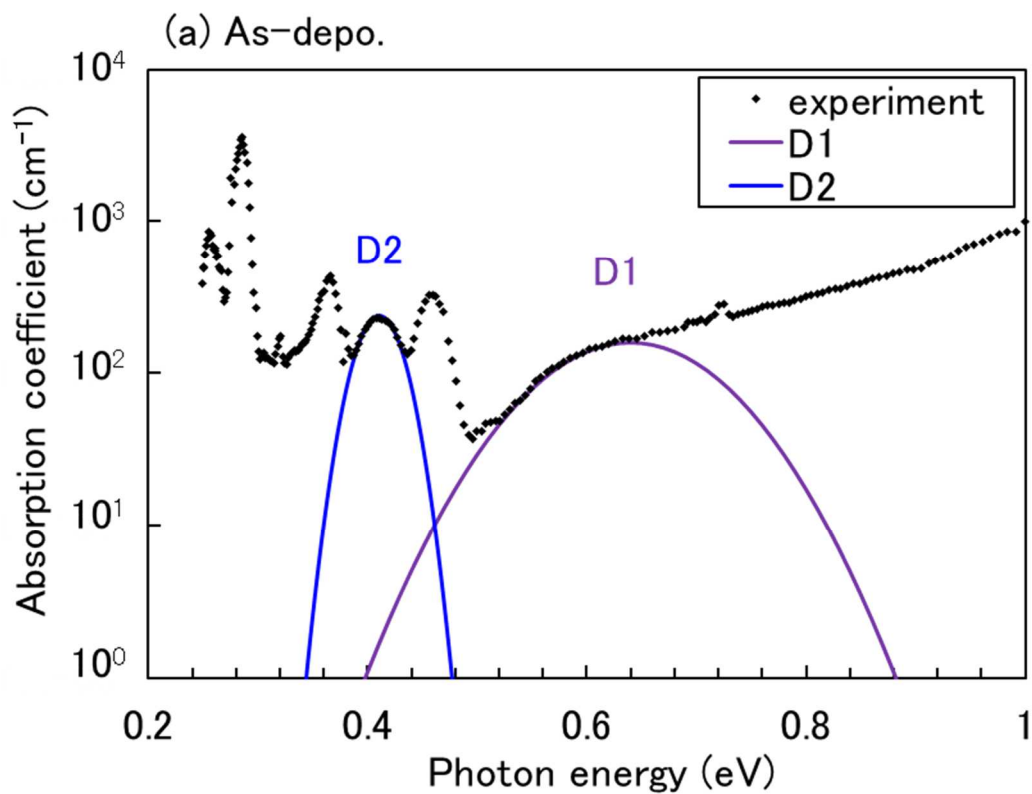


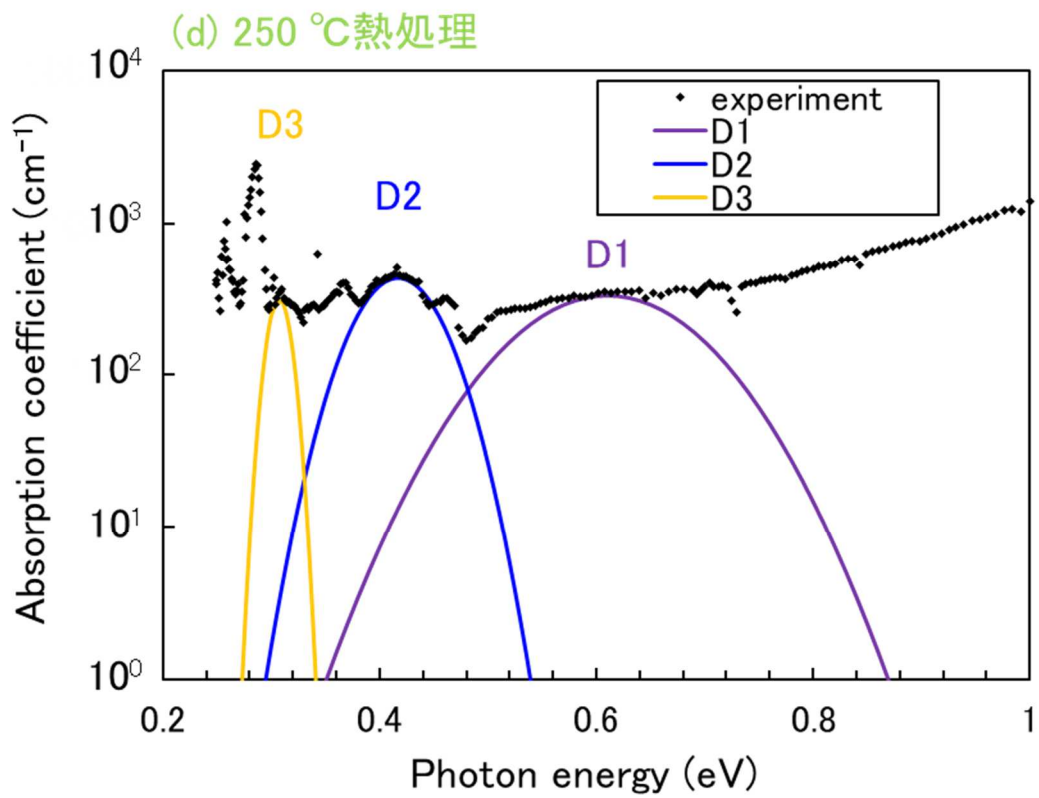
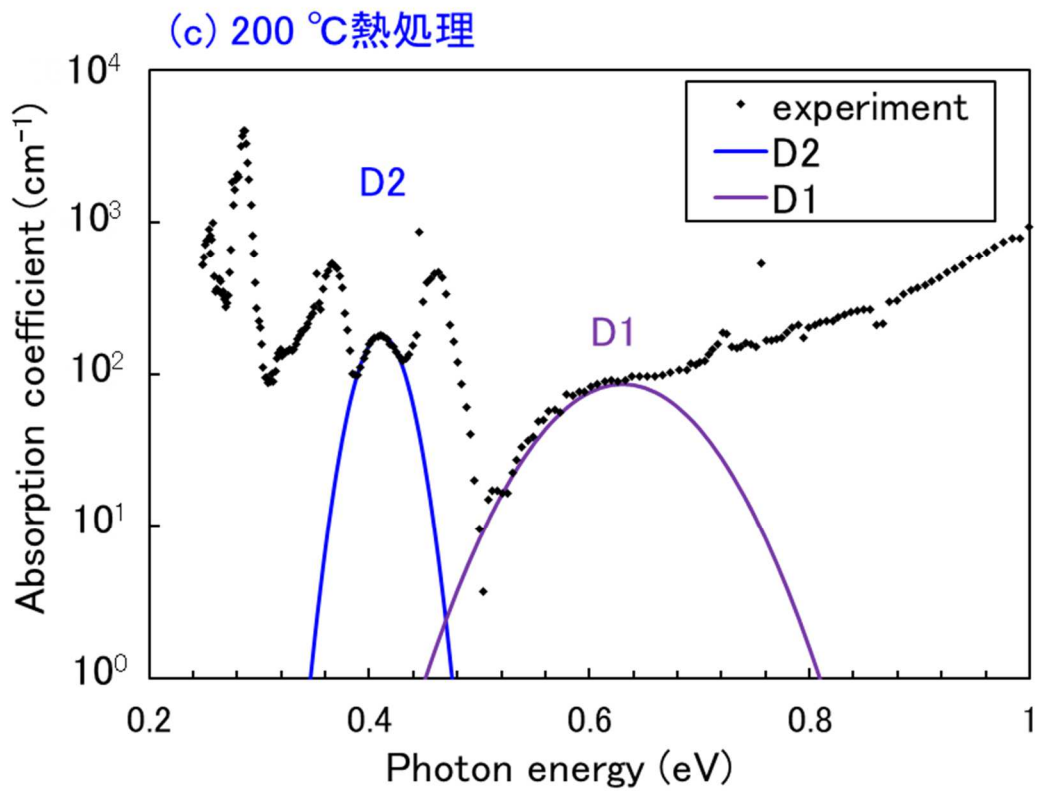
図 4-17 低エネルギー領域の光吸収スペクトル
(a) Sn-Se 薄膜 A (b) Sn-Se 薄膜 B

図 4-17 より、バックグラウンド信号を考慮すれば、どの試料においても 0.4 eV、0.6~0.8 eV 付近に光吸収が観測された。図 4-17 (a) において、この光吸収は 250 °C 以上の熱処理で増加した。また、250 °C 以上の熱処理では 0.3 eV 付近に光吸収が観測された。これらの光吸収はいずれも 200 °C の熱処理で最小となることがわかった。本研究ではこれらが試料由来のものであるとして、スペクトルの分離を試みた。図 4-17 (a) の 3 つの光吸収要素について、以下の式でガウス型の分布を持つと仮定する。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E_D)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$

ここで、各吸収要素における、 α_0 を光吸収係数の最大値、 E_D を中心エネルギー、 σ を標準偏差とする。これらのパラメータを実験で得られたスペクトルに近づくように決定した。結果を図 4-18 (a) ~ (e) に示す。





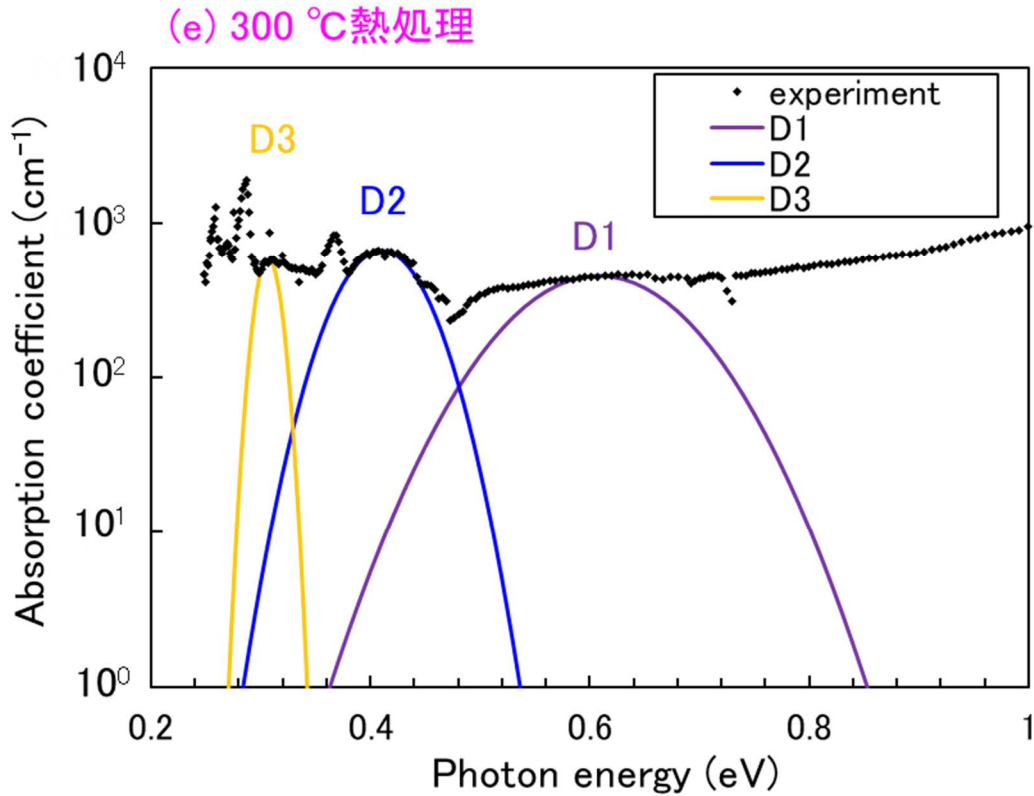


図 4-18 Sn-Se 薄膜 A のガウス分布を仮定した各吸収要素のスペクトル
 (a) As-depo. (b) 150 °C (c) 200 °C (d) 250 °C (e) 300 °C熱処理

図 4-18 より、すべての熱処理温度で D1、D2 の吸収要素を確認した。また、250 °C以上の熱処理で D3 を確認した。D3 は 250 °C以上の熱処理で成長する SnSe₂ 結晶に由来する可能性がある。D3 が SnSe₂ 結晶のアクセプタ準位として機能するならば、導電性の向上と活性化エネルギーの減少をうまく説明できる。

本研究における Sn-Se 薄膜の光学的特性をまとめたものを表 4-4 に示す。

表 4-4 Sn-Se 薄膜の光学特性

熱処理温度 (°C)	n	d (nm)	E_g (eV)	E_u (eV)
20 (As-depo.)	2.16	866	1.11	0.128
100	1.99	898	1.11	-
150	2.05	890	1.11	0.132
200	1.93	753	1.13	0.114
250	2.18	555	1.14	0.149
300	2.40	511	1.14	0.194

4.7 電気抵抗率測定結果

各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜を、室温で二端子法を用いて I-V 特性を測定した。As-depo ~250 °C熱処理膜の I-V 特性を図 4-19 (a) に、300 °C熱処理膜を図 4-19 (b) に示す。

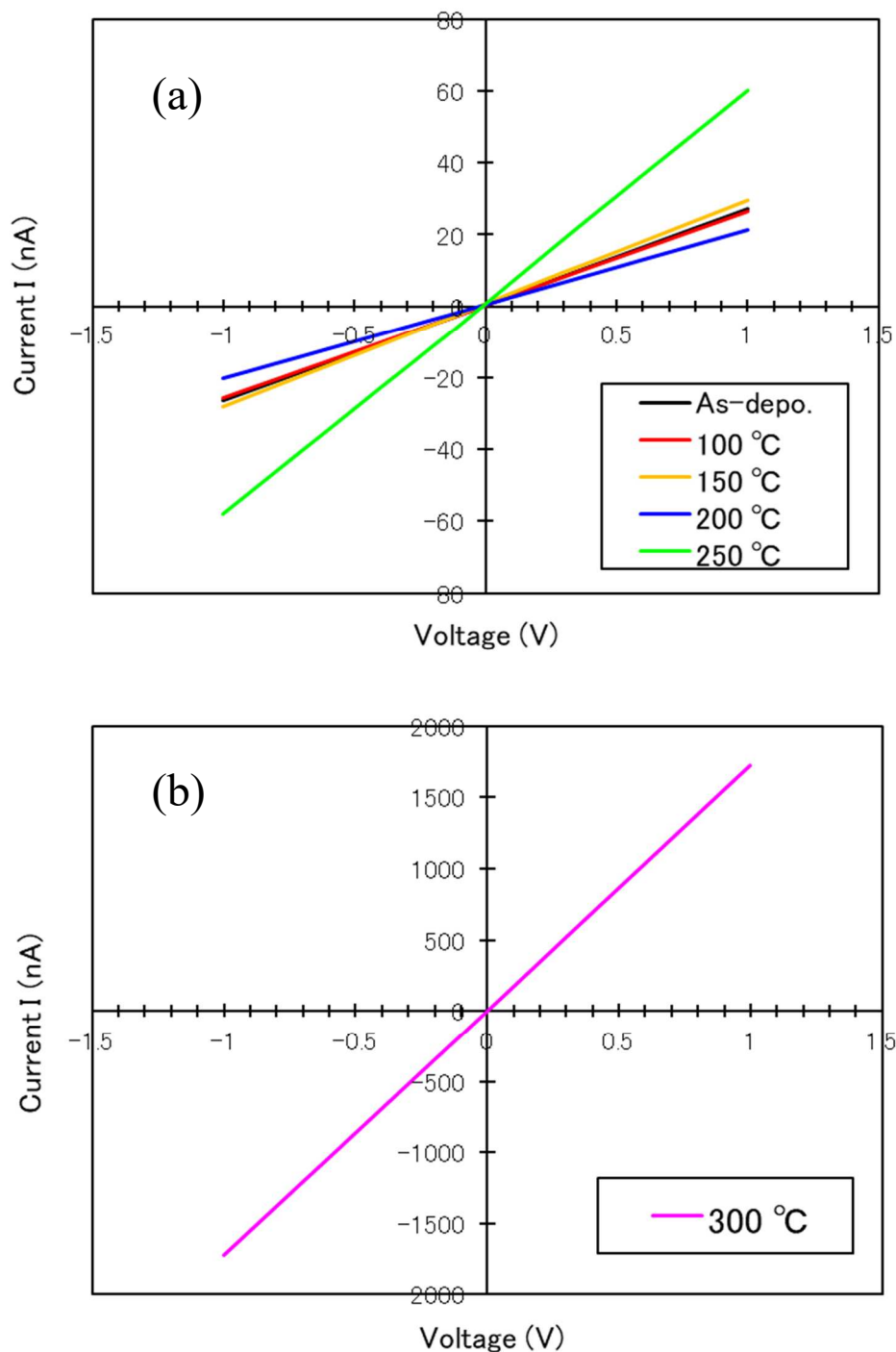


図 4-19 Sn-Se 薄膜の I-V 特性 (a) As-depo~250 °C熱処理 (b) 300 °C熱処理

図 4-19 より、どの試料でも線形的な I-V 特性が観測され、電極とのオーム性接触が得られている。端子間の長さ $L = 2.5 \text{ mm}$ 、試料の幅 $W = 2.8 \sim 3.2 \text{ mm}$ (試料によって異なる) とし、式 (2.17) より電気抵抗率を算出した。結果を図 4-20 に示す。

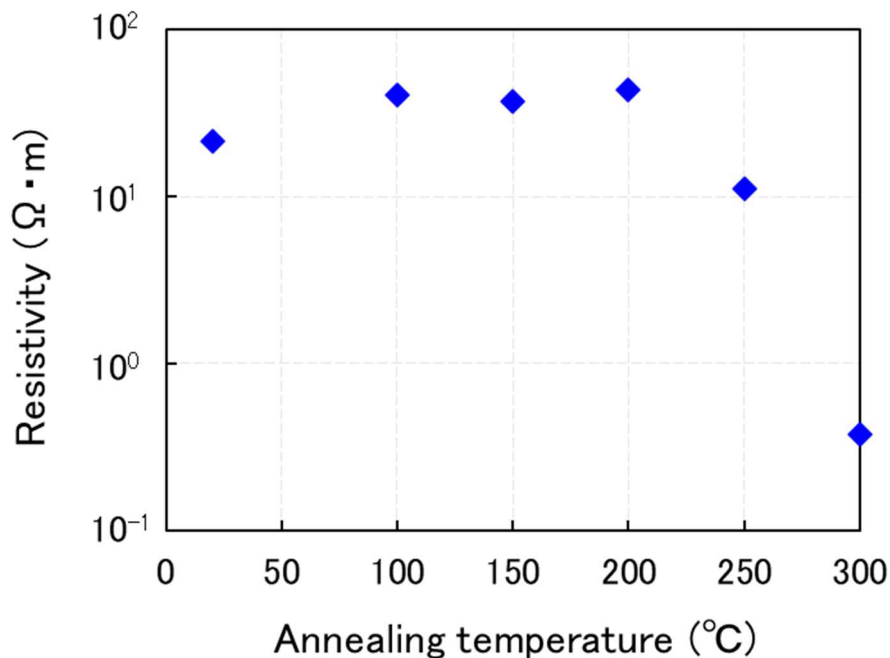


図 4-20 電気抵抗率の熱処理温度依存性

図 4-20 より、抵抗率は 200 °C までの熱処理ではほとんど変化せず、250 °C 以上の熱処理により、初期値に比べ 2 桁程度減少した。

4.8 活性化エネルギー

試料に 0.1 V の一定電圧を印加し、50 °C から 300 °C まで約 10 °C/min の速度で加熱、冷却した際の電流値を測定した。この結果から電気抵抗率を算出し、アレニウスプロットを作成した。結果を図 4-21 に示す。昇降温過程のどちらも半導体的な挙動を確認した。式 (2.18) を用いて、昇温時の活性化エネルギー E_a は 50 ~ 240 °C の温度範囲で 0.31 eV と求められた。降温時の E_a は 300 ~ 50 °C の温度範囲で 0.12 eV と求められた。また、250 °C 以上の熱処理では、図 4-20 の結果と同じく電気抵抗の急激な低下がみられ、50 °C に降温したときの電気抵抗率は、昇温前と比べて 2 桁程度減少した。この結果は図 4-20 で示した熱処理試料の電気抵抗率の変化と良く一致している。250 °C 以上の熱処理でキャリア特性に大きな変化が生じていることがわかった。

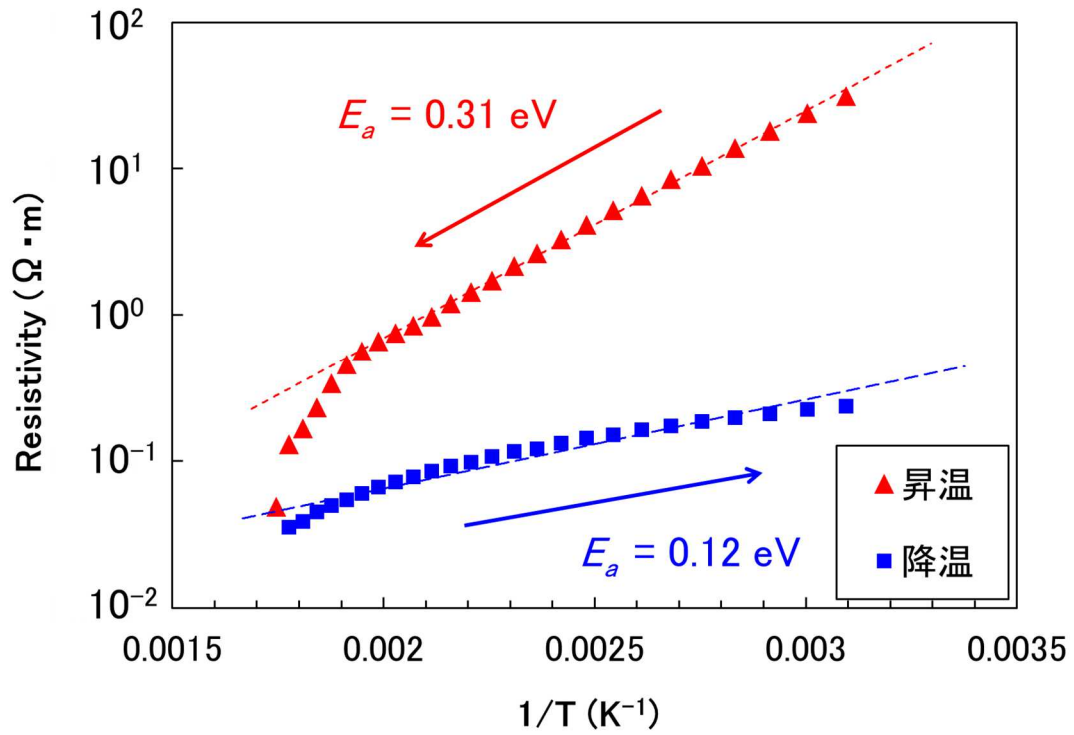


図 4-21 電気抵抗率のアレニウスプロット

本研究では同じ電気測定系を用いて、相変化メモリ材料としてよく知られたアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 薄膜の 300 °C 熱処理を行った。Sn-Se 薄膜と GST 薄膜の電気抵抗率のアレニウスプロットを図 4-22 に示す。

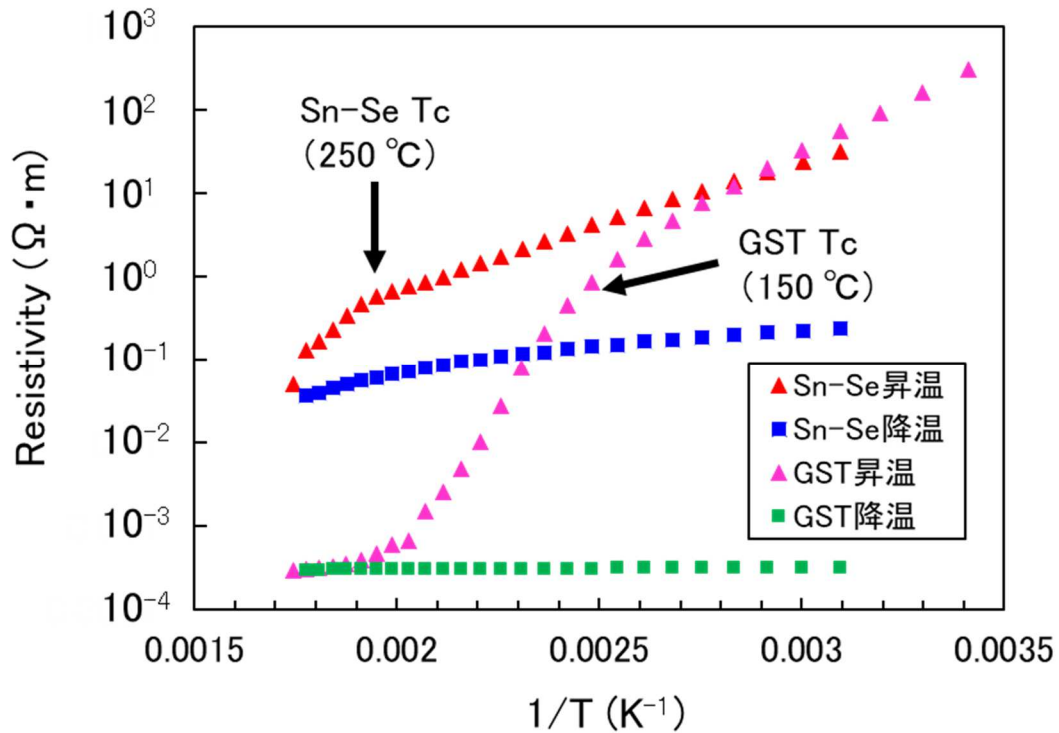


図 4-22 Sn-Se 薄膜と GST 薄膜の電気抵抗率のアレニウスプロット

図 4-22 より、Sn-Se 薄膜の電気抵抗コントラスト（熱処理前後の室温の電気抵抗率の違い）は GST 薄膜に劣るが、GST の結晶化温度 150 °C と比べ、Sn-Se では 250 °C と高いことがわかった。これはデバイスの安定性につながる利点である。また、本研究で作製した試料は、XRD の結果から As-depo 膜の時点で一部結晶化している。アモルファス相のみの試料を作製することができれば、熱処理によってさらなる電気抵抗コントラストが得られると考えられる。

4.9 熱起電力測定結果

本研究では、As-depo 膜、300 °C 熱処理膜に対して温度差 $\Delta T = 3$ °C で熱起電力測定をおこない、ゼーベック係数 S を求め、その符号から多数キャリアの判定を行った。As-depo 膜のゼーベック係数 S は 692 $\mu V/K$ 、300 °C 熱処理膜は 396 $\mu V/K$ であり、正の符号を示したことから多数キャリアはどちらもホールと判別できる。300 °C の熱処理によってゼーベック係数が小さくなる結果は、キャリア濃度の増加を示唆している。

本研究における Sn-Se 薄膜の電気的特性をまとめたものを表 4-5 に示す。

表 4-5 Sn-Se 薄膜の電気特性

熱処理温度 (°C)	ρ ($\Omega \cdot m$)	S ($\mu V/K$)	伝導型
20 (As-depo.)	21.3	692	p
100	40.4		
150	36.8	-	
200	43.5		
250	11.2		
300	0.378	396	p

第5章 考察

本研究によって得られた結果をまとめると、300 °Cの熱処理により SnSe₂ 結晶の成長、導電性の向上、活性化エネルギーの減少、キャリア密度の増加が挙げられる。また、多数キャリアは熱処理前後でともにホールであった。これらの結果をもとに、As-depo 膜、300 °C熱処理膜について作製した状態密度モデルを図 5-1 に示す。

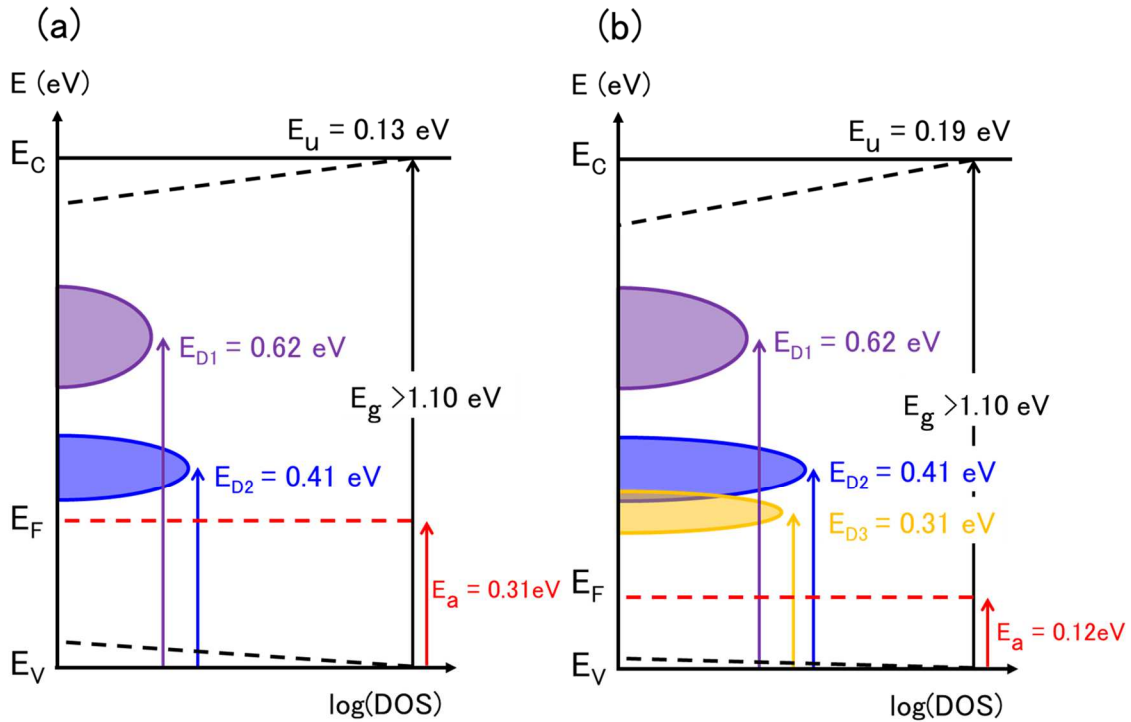
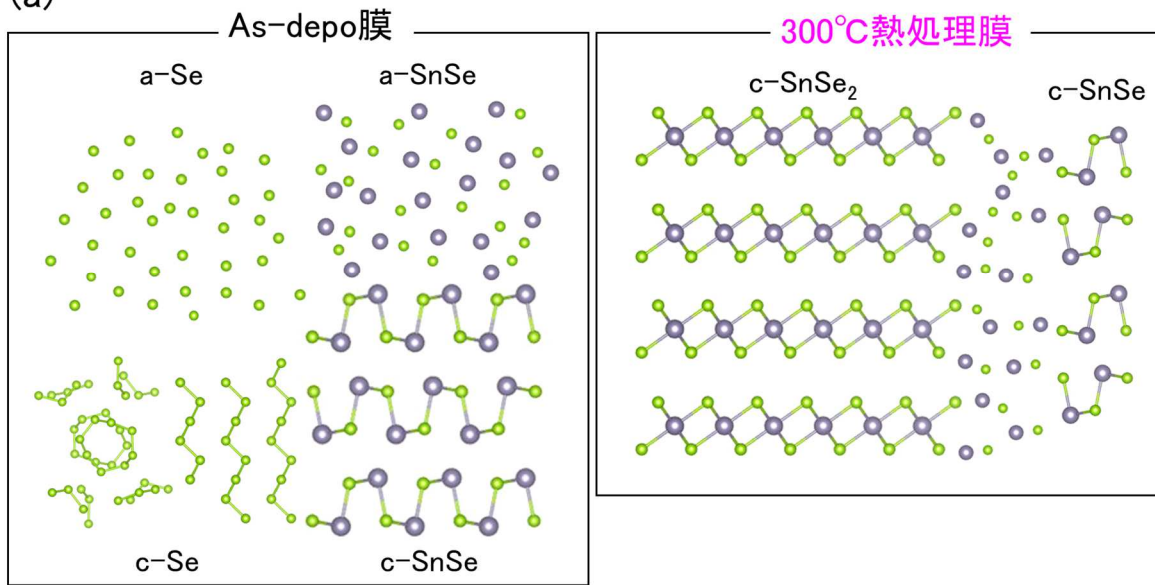


図 5-1 Sn-Se 薄膜の状態密度モデル (a) As-depo 膜 (b) 300 °C熱処理膜

図 4-18 の D1~3 の中心エネルギー E_D は、価電子帯上端 E_V から局在準位へのエネルギー差、あるいは電子で埋まっている局在準位から伝導帯下端 E_C へのエネルギー差に対応する。本研究では、価電子帯からの光学遷移を仮定した。p 型伝導であることを考慮し、活性化エネルギーから、As-depo 膜のフェルミレベル E_F を価電子帯上端から約 0.31 eV、300 °C熱処理膜では約 0.12 eV と推定した。また、アーバックエネルギー E_u を伝導帯の裾状態に反映させた。300 °C熱処理膜の E_u が大きい理由として、結晶粒界のアモルファス相の構造乱れが影響しているのかもしれない。図 5-1 から、As-depo 膜では主に D1 準位がキャリア伝導に寄与し、D1 は 300 °C熱処理で大きくなる。一方 XRD 測定結果では熱処理によって SnSe 結晶に由来するピークはブロードになっており、結晶性は悪化していることを考えると、D1 は SnSe 結晶の Sn 空孔に由来する可能性がある。また、300 °C熱処理によって D3 準位が新たに現れ、それによって E_F が下がり、p 型伝導性が増すことを示唆している。D3 準位がアクセプタ準位として働くならば、キャリア密度が増加し、SnSe₂ 結晶化とともに導電性が向上することをうまく説明できる。一方、アクセプタ生成の原因として、SnSe₂ 結晶中の Sn 空孔の可能性が報告されており [39]、D3 準位として観測された可能性がある。XRD 測定によって推定した試料のイメージ図を図 5-2 (a) (b) に示す。

(a)



(b)

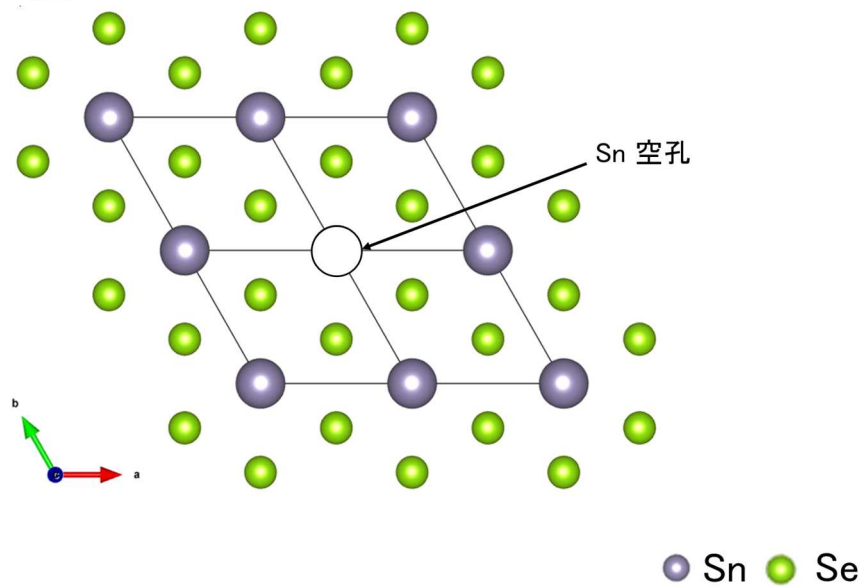


図 5-2 試料の微視的構造のイメージ図 (VESTA を使用)

(a) As-depo 膜、300 °C熱処理膜 (b) c 面から見た Sn 空孔をもつ SnSe₂

第6章 結論

真空蒸着法によりスライドガラス、サファイア基板に Sn-Se 薄膜を作製し、100-300 °Cで熱処理をおこなった。

XRD 測定によって As-depo 膜は単斜晶と六方晶の混合相 Se と斜方晶 SnSe、および Se、SnSe のアモルファス相で構成されており、300 °C熱処理によって結晶 Se、アモルファス Se、Sn-Se はほぼ消失し、斜方晶 SnSe の結晶性が悪くなるが、構造安定性が良い六方晶 SnSe₂が優先的に成長し、支配的になることがわかった。

XRF 測定によって Sn-Se 薄膜の組成比をおよそ Sn_{0.3}Se_{0.7}と推定した。熱処理による変化はあまり見られなかった。

反射率測定によって Sn-Se 薄膜の屈折率と膜厚を算出した。SnSe₂が成長し、高密度化することで、膜厚が減少している可能性が考えられる。屈折率の増加は、SnSe₂結晶の物性を反映している可能性がある。

透過率測定によって Sn-Se 薄膜の Tauc 領域の光吸収係数、光学バンドギャップを算出した。光学バンドギャップは 1.10-1.14 eV と求められ、熱処理によって光学バンドギャップがわずかに広がっていることが確認できた。熱処理による SnSe₂の成長や酸化および膜厚の減少などの影響が考えられる。

PDS 測定により Urbach 領域、ギャップ内吸収領域の光吸収係数を算出した。アーバックエネルギーの熱処理温度依存性は作製条件の異なる試料 A、B で逆の傾向が観測されたが、As-depo 膜の結晶性の違いに起因すると考えられる。また、ギャップ内吸収要素について、ガウス型の分布を持つと仮定し、スペクトルの分離を試みた。250、300 °C熱処理膜において、0.31 eV 付近の吸収 D3 が新たに現れた。この吸収は SnSe₂結晶に由来する可能性がある。

室温で測定した電気抵抗率の熱処理温度依存性と電気抵抗率のアレニウスプロットより、250 °C以上の熱処理で電気抵抗率が2桁程度減少した。これは、XRD で確認された SnSe₂の結晶成長と対応し、従来素子の GST と比べて高い結晶化温度を持つため、耐熱性に優れる。

電気抵抗率のアレニウスプロットより、昇温時の活性化エネルギー E_a は 0.31 eV、降温時の E_a は 0.12 eV と求められた。

熱起電力測定により、As-depo 膜、300 °C熱処理膜のゼーベック係数 S はそれぞれ 692 μ V/K、396 μ V/K であり、多数キャリアはどちらもホールと決定した。

以上の結果をもとに、Sn-Se 薄膜の状態密度モデルを推定した。As-depo 膜では主に D1 準位がキャリア伝導に寄与すると考えられる。300 °C熱処理によって現れる D3 準位は SnSe₂結晶中の Sn 空孔に由来し、アクセプタ準位として働く可能性が高い。

本研究で得られた結果は、Sn-Se の相変化メモリへの応用可能性を示す重要な知見である。今後の課題として、アモルファス相のみの Sn-Se 薄膜を作製することや、パルス電圧印加による結晶相からアモルファス相への変化を調査する必要がある。

引用文献

- [1] 平成30年度特許出願技術動向調査報告書ストレージクラスメモリ
- [2] Technology, Intel® Optane™
<https://www.intel.com/content/www/us/en/architecture-and-technology/optane-technology/optane-for-data-centers.html>
- [3] S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1450-1453.
- [4] S. Jia, H. Li, T. Gotoh, C. Longeaud, B. Zhang, J. Lyu, S. Lv, M. Zhu, Z. Song, and Q. Liu, Nat. Commun. 11 (2020) 4636.
- [5] S. Yoon, N. Lee, S. Ryu, K. Choi, Y. S. Park, S. Lee, B. Yu, M. Kang, S. Choi, and M. Wuttig, IEEE Electron Device Lett. 27 (2006) 445-447.
- [6] D. Kang, T. Rim, C.-K. Baek, and M. Meyyappan, J. S. Lee, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 233504.
- [7] S. Kumar, D. R. Sharma, and K. C. Nagpal, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 608-611.
- [8] H. W. Ahn, D. S. Jeong, B. Cheong, S. Kim, S. Y. Shin, H. Lim, D. Kim, and S. Lee, ECS Solid State Lett. 2 (2013) N31-N33..
- [9] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. Dravid and M. G. Kanatzidis, Nature 508 (2014) 373-377.
- [10] 星野玲子, 鶴見大学紀要, 第52号, 第4部, 人文・社会・自然科学編 (2015).
- [11] 清水立生, 「アモルファス半導体」, 倍風館 (1994).
- [12] J. Tauc, Mater. Res. Bull. 5 (1970) 721-729.
- [13] 森垣和夫, 田中一宜, アモルファス半導体の基礎, オーム社, (1982).
- [14] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1424.
- [15] T. Gotoh, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2366.
- [16] H. Bau, N. F. DeRooji, and B. Kloeck, Sensors: Mechanical Sensors. 7 (1994) 15,24-25.
- [17] 山田直臣, 多賀康訓, 総合工学, 24 (2012) 10-16.
- [18] JCPDS 43-1484.
- [19] R Niranjana, and N. Padha, Results Opt. 13 (2023) 100533.
- [20] A. K. Bandyopadhyay and L. C. Ming, Phys. Rev. B 54 (1996) 12049.
- [21] JCPDS 24-1202.
- [22] R Niranjana, and N. Padha, Results Opt. 13 (2023) 100533.
- [23] JCPDS 06-0362.
- [24] A. Joraid, MSAIJ, 3 (2007) 82-88.
- [25] G. H. Chandra, J. N. Kumar, N. M. Rao, and S. Uthanna, J. Cryst. Growth. 306 (2007) 68-74.

- [26] JCPDS 48-1224.
- [27] S. Yuan, Y. H. Zhu, W. Li, S. Wang, D. Xu, L. Li, Y. Zhang, and X. B. Zhang, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1602469.
- [28] JCPDS 23-0602.
- [29] J. Sun, L. Sun, Y. Dang, W. Song, W. Kan, X. Wang, L. Xu, H. Zhao, and B. Zhao, *Diam. Relat. Mater.* 138 (2023) 110261.
- [30] 関浩子, *Management & Technology for Creative Kyoto* 秋号 (2021).
- [31] 荻原敬次, *金属表面技術 現場パンフレット* 12 (1965) 8-15.
- [32] 中武夫, *電気化学* 24 (1956) 529-533.
- [33] M. M. EL-NAHASS, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 6597-6604.
- [34] S. Gowthamaraju, U.P. Deshpande, and P. A. Bhoje, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 11781-11790.
- [35] R. D. Engelken, A. K. Berry, T. P. Van Doren, J. L. Boone, and A. Shahnazary, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 581.
- [36] H. Bitterner, Springer-Verlag, Berlin (1959) 89-123.
- [37] Z. Li, Y. Guo, F. Zhao, C. Nie, H. Li, J. Shi, X. Liu, J. Jiang, and S. Zuo, *RSC Adv.* 10 (2020) 16749.
- [38] N. kumar, U. Parihar, R. Kumar, K. J. Patel, C. J. Panchal, and N. Padha, *Am. J. Mater. Sci.* 2 (2012) 41-45.
- [39] X. Yan, C. Liu and C Li, *Small* 13 (2017) 1701478.

謝辞

本研究を進めるにあたり懇切丁寧なご指導、ご助言をしていただきました後藤民浩教授に深く感謝いたします。

修士学位論文の主査をしてくださった古澤伸一准教授に深く感謝いたします。

修士学位論文の副査をしてくださった鈴木宏輔准教授に深く感謝いたします。

本研究において、RINT-2000 リガクを使用した XRD 測定を実施していただくとともに、有益な助言をいただいた群馬大学機器分析センターのメンバー坂本広太氏に深く感謝いたします。

本研究を進める上で様々なご協力をいただいた後藤研究室の皆様に深く感謝いたします。

付録

サファイア基板に蒸着した Sn-Se 薄膜 A の反射率、透過率測定結果を図 A-1、A-2 にそれぞれ示す。

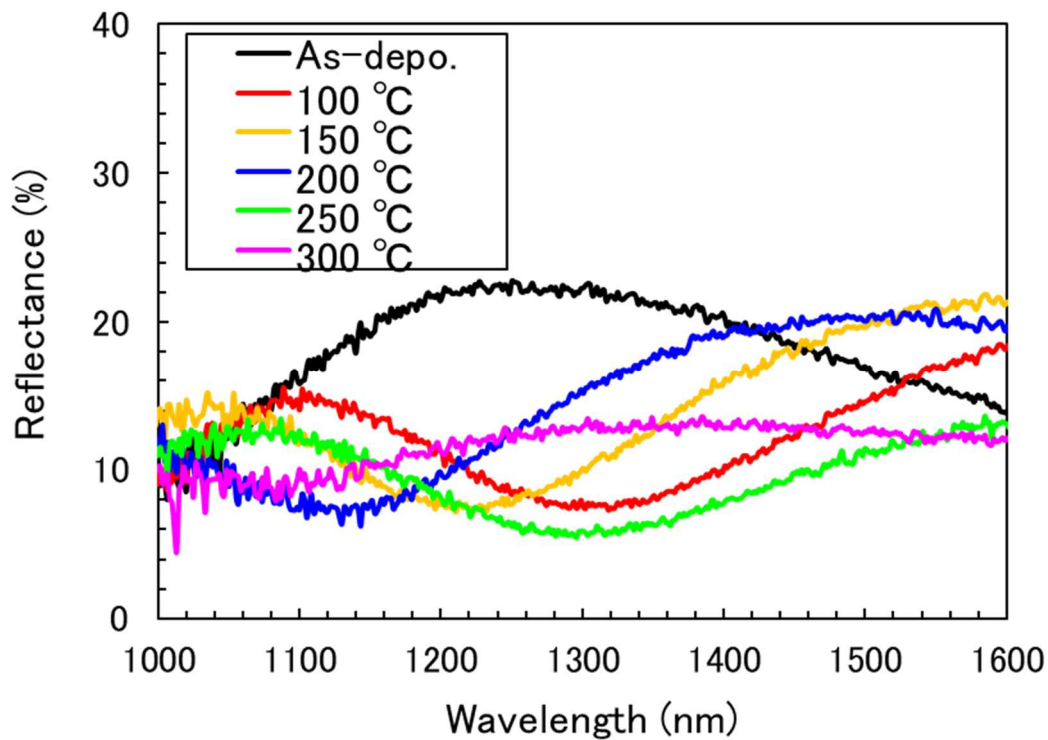


図 A-1 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜（サファイア基板）の反射率測定結果

図 A-1 より、300 °C熱処理膜では解析する波長範囲内で干渉縞が現れなかった。これは、蒸着膜の表面ラフネスに起因する可能性が高い。

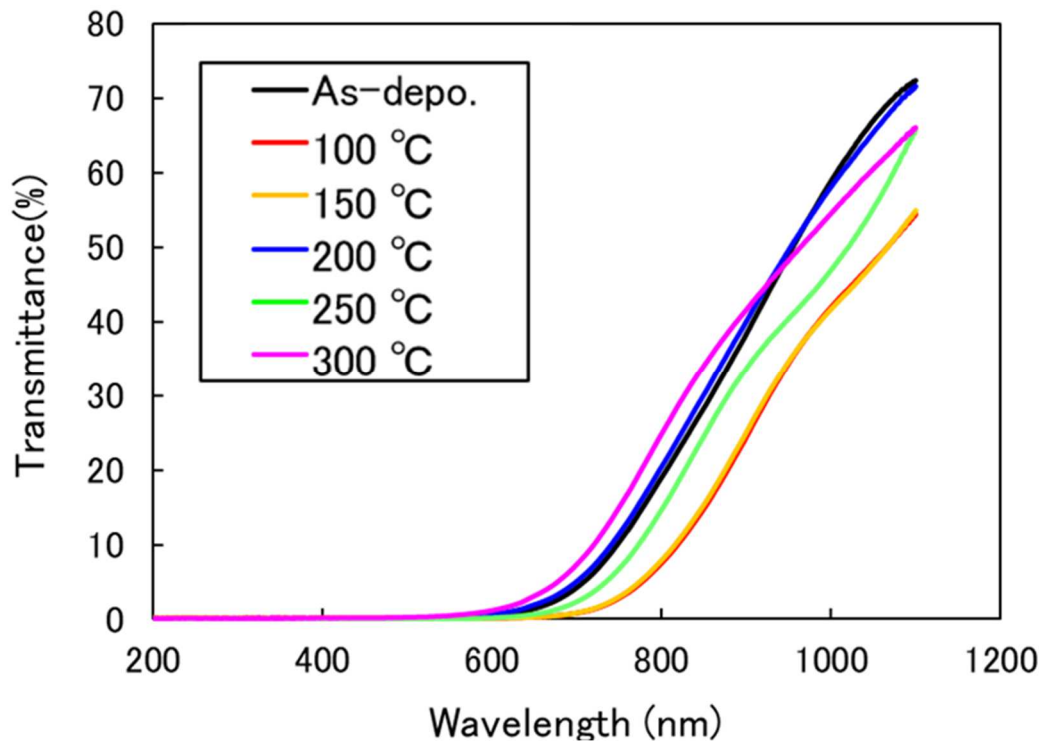


図 A-2 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜（サファイア基板）の透過率測定結果

図 A-2 より、150 °C までの熱処理で吸収端が長波長側にシフトする結果が観測され、ガラス基板試料の結果と矛盾しない。

反射率、透過率の結果より算出した吸収係数 α を図 A-3 示す。なお、300 °C 熱処理膜の α は熱処理前の膜厚 d の値で算出している。

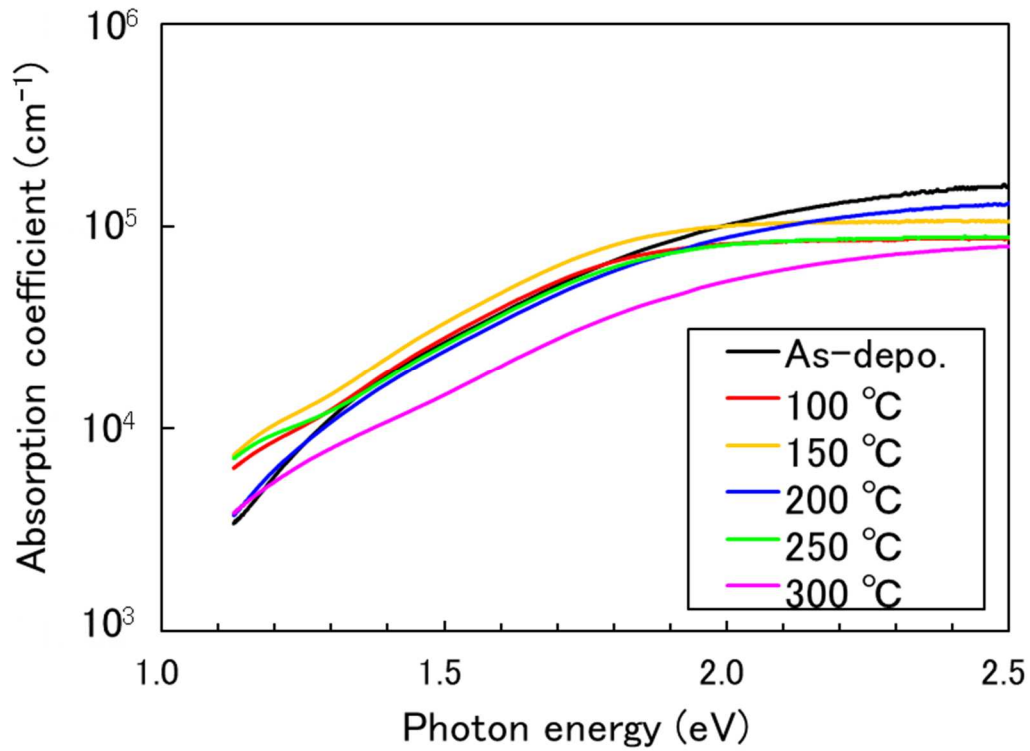


図 A-3 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜（サファイア基板）の光吸収スペクトル

吸収係数 α の結果より作成した T_{auc} プロットを図 A-4 に、光学バンドギャップの熱処理温度依存性を図 A-5 にそれぞれ示す。

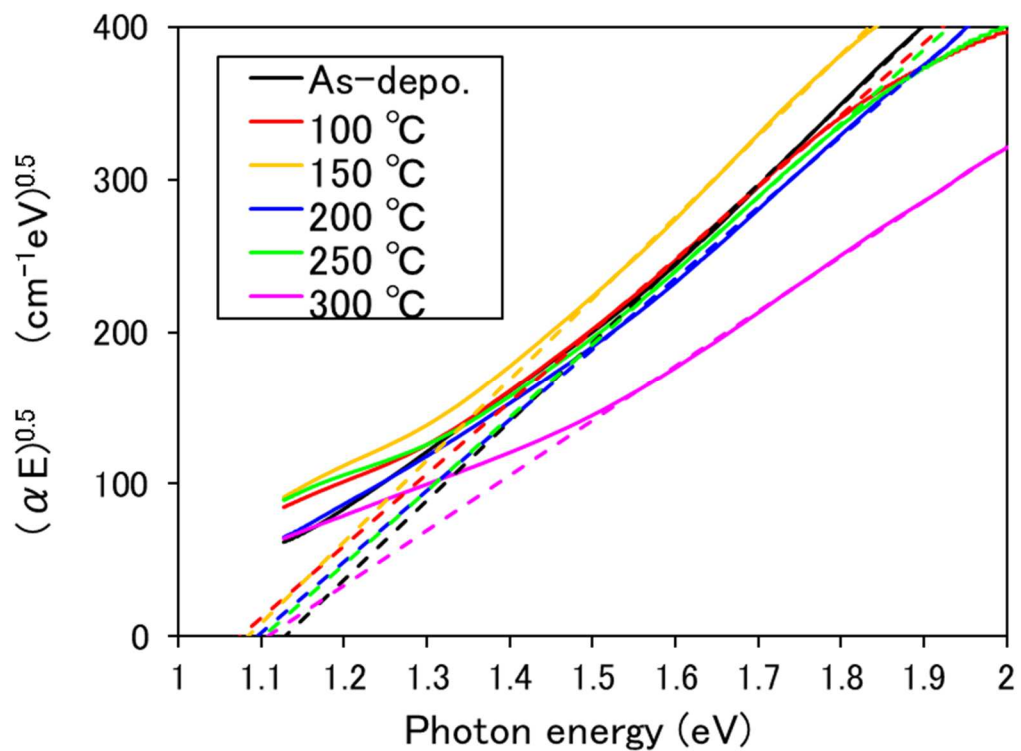


図 A-4 各温度で熱処理を施した Sn-Se 薄膜（サファイア基板）の T_{auc} プロット

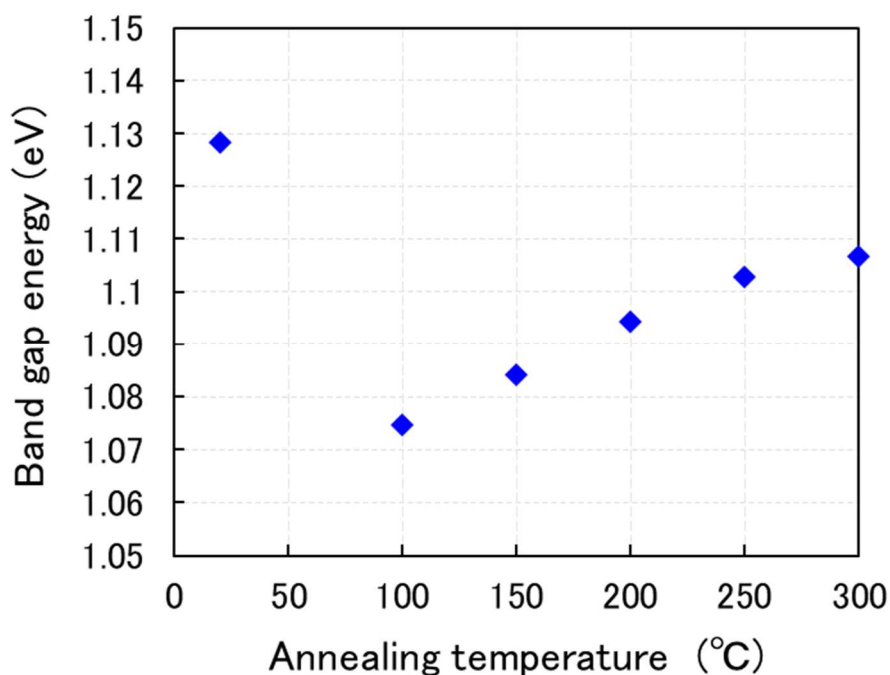


図 A-5 光学バンドギャップの熱処理温度依存性 (サファイア基板)

図 A-5 より、サファイア基板上に蒸着した Sn-Se 薄膜の光学バンドギャップは 1.07-1.13 eV である。100-300 °C ではガラス基板の結果と同じく、バンドギャップがわずかに広がる傾向が観測された。

また、図 4-11、図 A-3 の吸収係数 $\alpha = 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギーをバンドギャップと仮定し、その熱処理温度依存性を図 A-6 に示す。

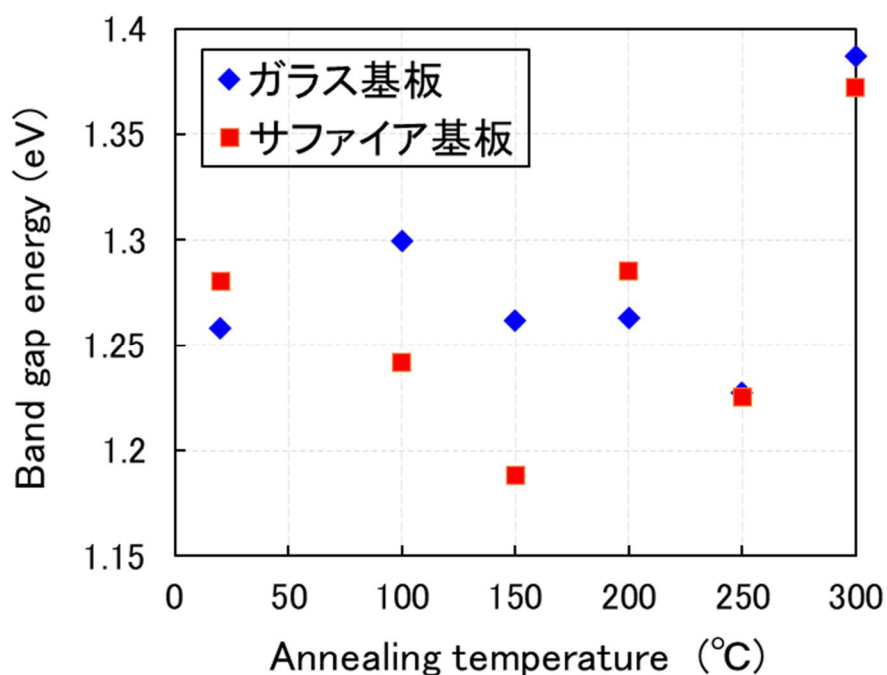


図 A-6 $\alpha = 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギーの熱処理温度依存性

図 A-6 より、ガラス、サファイア基板の両方で 300 °C 熱処理による E_g の拡大が確認できる。

本研究で作製した試料の作製日、作製条件および物性値をまとめたものを表 A-1 に示す。

表 A-1 作製試料の分類

試料名	A (本論文試料)	B (PDS 比較試料)	C (XRD 用試料)	D	E	F (Sn 過剰試料)
蒸着源作製日	2023/5/24	2023/10/26	2023/10/16	2022/11/24	2023/11/01	2023/06/30
蒸着源組成 Sn : Se	1 : 1					2.3 : 1
蒸着源作製温度(°C)	300	280	280	300	280	300
薄膜作製日	2023/5/24	2023/10/27	2023/12/21	2022/11/24	2024/01/26	2023/6/30
蒸着源量 (mg)	5.28	2.24	6.15	5.00	4.77	4.08
基板	ガラス サファイア	サファイア	サファイア	ガラス サファイア シリコン	ガラス	ガラス サファイア
ポート	タンタル					
真空度(Pa)	$>5.0 \times 10^{-2}$					
熱処理温度 (°C)	100-300	100-300	300	-	100-300	100-300
薄膜組成 Sn : Se (s)	3 : 7	2 : 3	3 : 7	-	-	2 : 3 - 1 : 1
屈折率	1.89-2.40(g) 1.88-2.26(s)	<2.27(s)	3.54, 3.74(s)	2.42(g)	2.48-2.89(g)	1.94-2.56(g) 2.21-3.31(s)
膜厚(nm)	511-890(g) <781(s)	<520(s)	167, 199(s)	185(g)	401-646(g)	390-650(g) 307-760(s)
E_g (eV)	1.10-1.14(g) 1.07-1.13(s)	1.08-1.18(s)	1.20, 1.33(s)	1.11(g)	1.08-1.09(g)	1.01-1.21(g) 0.99-1.21(s)
E_d (eV) (s)	0.114-0.194	0.127-0.235	-	-	-	-
昇温 E_d (eV) (g)	0.308	0.228	-	0.325	0.244	0.257
降温 E_d (eV) (g)	0.120	0.183	-	0.333	0.102	0.302
ρ ($\Omega \cdot m$)	0.378-43.5(g) 1.57-22.3(s)	3.91-728(s)	-	780(g)	0.201-19.9 (g)	24.1-130(g)
S ($\mu V/K$)(g)	396~692	-	-	-	113-221	-

※g: ガラス基板、s: サファイア基板