

令和二年度 修士論文

硫化ゲルマニウム薄膜の
電子物性と局在準位評価

指導教員 後藤 民浩 教授

群馬大学理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

黒岩昌悟

目次

第一章	序論
1.1	概要
1.2	本研究の目的
1.3	諸物性の計算方法
第二章	実験方法
2.1	試料作製
2.2	測定方法
第三章	測定結果
3.1	光学測定結果
3.2	Tauc's plot およびバンドギャップの熱処理温度依存性
3.3	PDS 測定結果
3.4	電気測定結果
第四章	考察
第五章	結論
第六章	謝辞
第七章	引用文献

1. 序論

1.1. 概要

近年、コンピュータの記録媒体の高密度化を進めるため、二端子セクタが使用されている[1]。集積回路の微細化のためには、従来のトランジスタは三端子が最低限必要となり回路が複雑になるので高密度化には不利である。これを二端子セクタで置き換えることで回路を単純化することができ、より低コストで高密度の電子メモリを製造することができるようになる。

二端子セクタとして知られているものの一つに、オボニック閾値スイッチ(OTS)がある。OTS は入力電圧が閾値を越えると抵抗が大きく下がるという特性を示す。これは 1960 年代にオブシンスキーによって報告された、一部のアモルファスカルコゲナイドの特性を利用した電気スイッチ現象を利用している[2]。

現在用いられているカルコゲナイド材料として Ge-Si-As-Te 系が挙げられるが、この材料は採掘量の少ない希少な元素や、毒性があり廃棄の際の環境負荷が大きい元素を含むなどいくつかの問題があり、大量生産する上で完璧であるとは言い難い。

硫化ゲルマニウム(Ge-S)は代表的なカルコゲナイド材料であり、最近、アモルファスでは OTS 特性を示すことが報告された[3]。しかし、OTS 特性を示す Ge-S の電子物性、特に局在準位の詳細は不明である。そこで本研究では真空蒸着によって作製されたアモルファス Ge-S 薄膜を調べ、その電子特性と局在準位を調べることを目的とした。Ge-S 薄膜を真空蒸着で作製し、硫黄粉末の有無による熱処理をおこない、特性の変化を調べた。作製した Ge-S 薄膜のバンドギャップは 1~1.27eV であった。バンドギャップから Ge と S の組成比を推定し、電子物性を比較した。また、光熱偏向分光法(Photothermal deflection spectroscopy, PDS)により低エネルギー領域を測定し、1.2eV と 0.32, 0.37eV に光吸収のピークが観測された。バンドギャップ内の局在準位に対応する光吸収と考えられる。

1.2. 本研究の目的

オボニック閾値スイッチ(OTS)とは、アモルファスカルコゲナイドを用いた二端子セクタである[2]。図 1(a)に示すように電圧を印加前では、OTS は高抵抗状態にあり電流は少量しか流れない。電圧を印加して閾値を越えると、抵抗が瞬間的に変化し電流が大量に流れる。この低抵抗状態は電圧を下げて続き、電圧が保持電圧未満になると再び高抵抗状態に戻る。この性質から、従来のトランジスタのような三端子のセクタより高密度に作製することができる。

この OTS が利用されている素子として、相変化メモリ(PCM)[2]がある。これはカルコゲナイドのアモルファス相と結晶相を抵抗熱で変化させ、その抵抗変

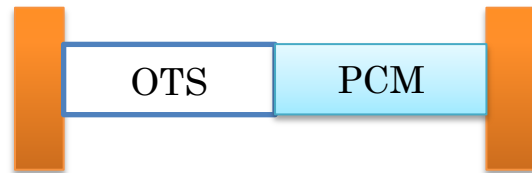
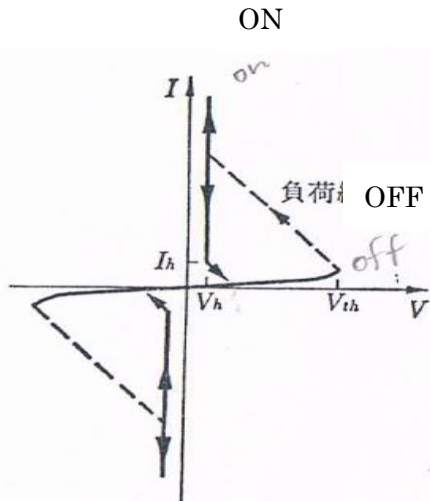


図 1a 左のグラフ[4]は OTS の典型的な電流電圧特性である。

図 1b 右の図は、相変化メモリの構造を単純化したモデルである。OTS と PCM の直列接続で一つのメモリ素子を形成する。

化を読み取るものである。結晶相の変化で記録を行うため不揮発性メモリであり、かつ高速で書き込みができる。また、書き換え可能回数もフラッシュメモリに比べて多い。しかし、結晶相を変化させるために大きな電流が必要なため、印加する電圧が高くなると消費電力が大きくなってしまう。

図 1(b)のように PCM と OTS を直列に組み合わせるという単純な構造で、メモリの一素子を形成することができる。この時、セレクトとなる OTS は PCM より低い抵抗値である必要がある。なぜなら、PCM 部分に流れる抵抗熱で相変化が起きるためである。OTS は同じ二端子セレクトであるダイオードなどに比べ、低電圧でスイッチングを行うことができる。そのため相変化に必要な大電流を要求される PCM では、OTS を使用することで既存のセレクトより低電圧で駆動でき、省電力化を達成できる。

現在 Ge-Si-As-Te 系の材料が OTS として使用されている。しかし、OTS はアモルファスで発生する現象のため、単結晶と異なり一定の組成で均一に保たれた素子を作ることは難しく、使用する元素が増えるほどその不確実性は増加する。また、カルコゲナイドは作製時の熱や雰囲気によっても性質が変化するため、構成元素が増えればより注意が必要である。その上、現在使用されている元素には資源量が少ない、もしくは採掘難度の高いものや、毒性があり取り扱いや廃棄の際の環境負荷といった問題もある。

そこで Ge-S という二元素で構成され、資源量や環境負荷の問題の少ないカルコゲナイド材料を真空蒸着で作製し、その電子物性とスイッチ現象に影響すると考えられる局在準位を調べることにした。Ge は半導体としてよく利用される元素であり、S も As や Se などのよく半導体に使用される元素に比べ毒性が低く、埋蔵量も多い[5]。真空蒸着したアモルファス Ge-S の諸特性を調べることで、アモルファスカルコゲナイドの OTS への理解を深めることを目的とした。

1.3. 諸物性の計算方法

本研究では Ge-S 薄膜を真空蒸着によって作製し、光学測定から屈折率とバン

ドギャップ、試料の組成比を、電気測定と熱起電力測定から抵抗率および多数キャリアを求める。光学測定では反射率と透過率から薄膜の屈折率、膜厚、光吸収係数を計算によって求め、それを元にバンドギャップを計算する。計算した値と、Ge 及び GeS のバンドギャップの文献値から試料の組成比を推定する。電気測定では薄膜に導線を接触させ、印加電圧に対する電流を測定する。得られた結果をもとに抵抗率を計算する。また、導線の片方を熱することで熱起電力を測定し、ゼーベック係数から多数キャリアを決定する。そして、これらの測定結果から試料の局在準位を推測する。

反射率の干渉縞からバンドギャップを求める方法[6]について、用いる式と手順を説明する。まず、干渉縞の隣り合う波の極大、極小値を平均してRとする。

今回の測定ではこのRを $n = \frac{-(R+1) - \sqrt{(R+1)^2 - (R-1)^2}}{R-1}$ の式に代入することで、屈

折率nを求める。この膜厚を $d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4n(\lambda_2 - \lambda_1)}$ の式に代入する。この時の λ_1 、 λ_2

はそれぞれ、干渉縞が極大、極小となるときの波長である。こうして求めた膜

厚dを光吸収係数 $\alpha = -\frac{1}{d} \log_e \left(\frac{I}{I_0} \right)$ の式に代入することで、光吸収係数を得る。

こうして得た光吸収係数を、波長のエネルギーEとのグラフにする。Tauc's Plotから今回の試料は間接遷移と推定し、 $\sqrt{\alpha E} \cdot E$ グラフの直線部分のx切片をバンドギャップとした。

電気測定では測定した電流電圧特性から抵抗値を求め、 $\rho = \frac{RS}{L}$ に代入して抵抗率 ρ ($\Omega \cdot m$)とした[7]。熱起電力測定においては、片方の導線を熱することで試料に温度差 ΔT (=7°C)を与え、熱起電力の測定を行った。試料に生じる熱起電力を ΔV とし、ゼーベック係数 $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ の式の符号より多数キャリアを推定した。

低エネルギー領域に関してはPDSで測定を行い、局在準位と状態密度を計算した。そのために光吸収係数とエネルギーのグラフを作成し、試料のアーバックテイルを $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right)$ として計算し、基板の吸収と合わせて実験値から差し

引いて見られたピークをガウス分布に従うと仮定し、 $\alpha = A \exp\left[-\frac{(E-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$ として状態密度を計算した

2. 実験方法

2.1. 試料作製

本研究では、まず Ge 粉末と S 粉末を熱処理することで Ge-S 粉末を作製し、それを石英ガラス基板に真空蒸着することで薄膜試料を作製した。一例として、Ge-S 粉末は Ge 粉末 7.40 mg、S 粉末 29.00 mg を直接接触しないように試験管に入れ、Ar ガス雰囲気中において 400 °C で 10 分間加熱して作製した。作製した Ge-S 粉末 4.14 mg を真空蒸着法により石英ガラス基板上に製膜にした。

作製した薄膜の一部に薄膜の組成変化を目的として熱処理を施した。熱処理は硫黄粉末を追加で試験管に入れる硫黄ありの熱処理と、追加しない硫黄なしの熱処理を行った。硫黄なし熱処理においては薄膜試料を試験管に入れ、200°C、300°C および 400°C においてそれぞれ 10 分間 Ar 雰囲気中で加熱した。硫黄あり熱処理は硫黄粉末が気化する温度を考慮し、300°C と 400°C でそれぞれ 2.99mg、3.41mg の硫黄粉末と Ge-S 薄膜を入れ、Ar ガスを流しながら硫黄粉末が完全に蒸発するまで加熱して作製した。また、400°C において顕著な変化が見られたことから、400°C において硫黄の量を 0.53, 1.16, 3.02 mg と変えて熱処理を行った。

熱処理温度(°C)	300	400
硫黄粉末(mg)	2.99	3.41

表 1 熱処理条件

熱処理温度 (°C)	硫黄なし	硫黄量 (mg)
熱処理なし	○	-
200	○	-
300	○	2.99
400	○	0.53, 1.16, 3.02, 3.41

表 2 作製した試料一覧

試料作製、および熱処理には自作の熱処理装置を使用した。図 2 中央右の試験管のように Ge 粉末、もしくは薄膜と硫黄粉末を分けて直接 S 粉末と試料とが接触しないようにした。温度調整は図 2 中央左の装置で行い、加熱時間はストップウォッチで測定した。加熱装置には図 2 右のように半田ごてのヒーターを使用した。ヒーターと試験管の間に熱電対を挿入し、加熱温度を測定した。試験管の口から Ar ガスを流し、試験管内を Ar 雰囲気中に保った。

薄膜作製は、図 2 右の真空蒸着装置を使用した。真空蒸着は、容器内を真空にし、蒸着する試料を加熱し蒸発、または昇華させて上部にある基板に付着させて薄膜とするものである。今回の実験では基板に石英ガラスを使用し、裏面を両面テープでホルダーに張り付けて固定し蒸着を行った。

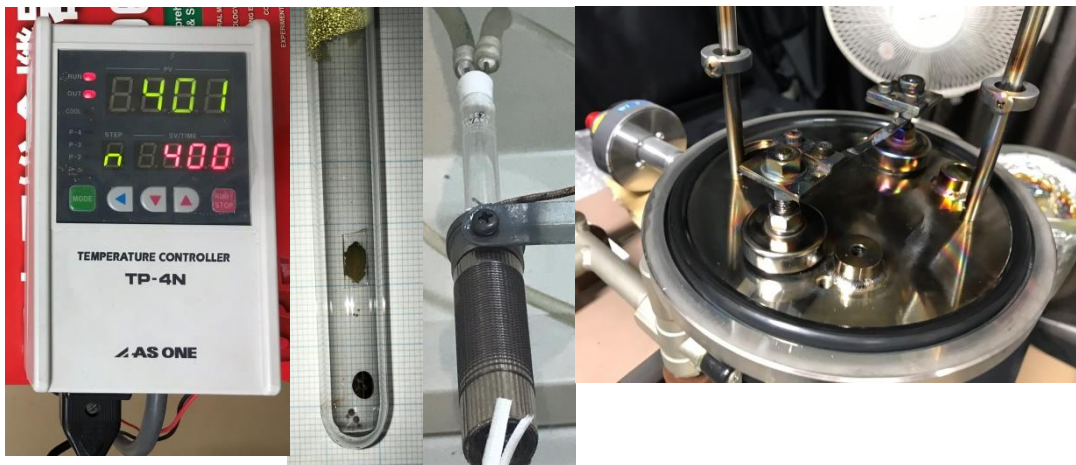


図 2 実験装置

左：温度調節器。設定温度以上になると電熱線への電流を遮断し、温度調整を行う。

中央左：試料を作製した試験管。

中央右：加熱装置。半田ごてのヒーターを利用し、熱電対を試料付近の試験管とヒーターの間に位置し、加熱温度を測定した。

右：真空蒸着装置

2.2. 測定方法

光学測定では、透過率をダブルビーム紫外可視分光光度計(UV-1800、島津製作所)、反射率を InGaAs 分光器(BTC261P、B&W TeK)、およびサブギャップ光吸収を PDS で測定した。電気測定では薄膜にモリブデン線を 1.5mm 間隔で接触させ、室温近くの 20°C から最大 160°C まで試験管を加熱して、0.1V で流れる電流を測定した。熱起電力の測定も同様に導線を薄膜に接触させ、片方の導線を抵抗で熱して測定した。



図 3 電気測定の様式図

左：薄膜に 1.5mm 間隔で導線を接触させて、直流電圧を印加し、電流を測定した。

右：導線の片方を抵抗で熱し、試料に温度差を作り、熱起電力を測定した。

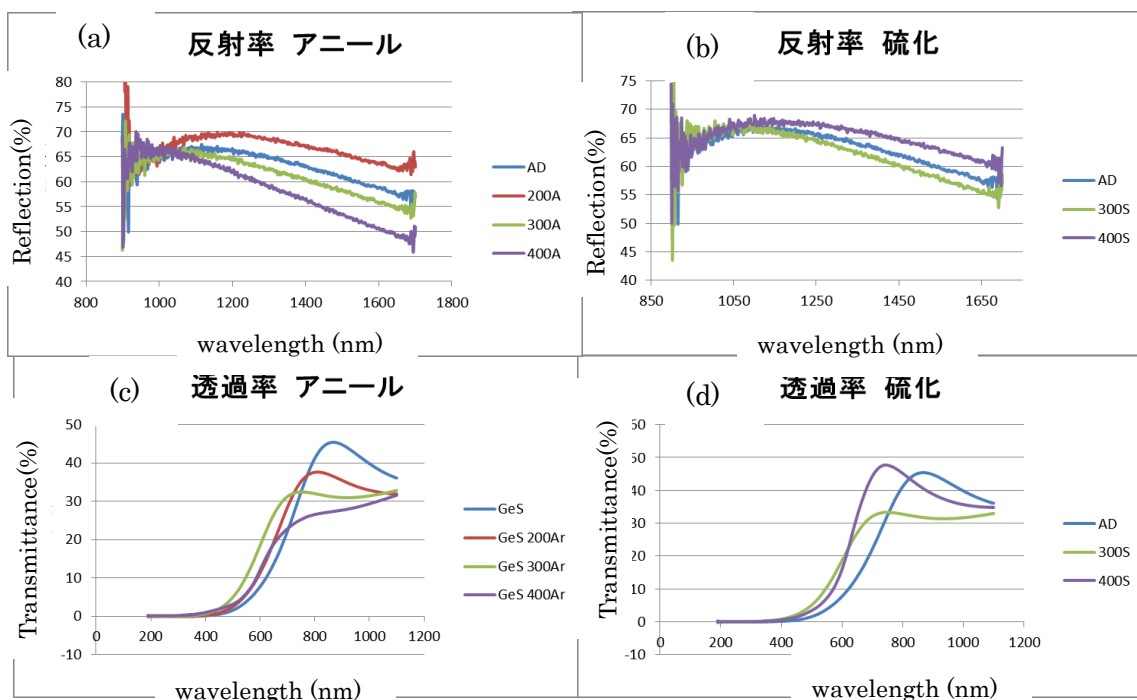


図 4 光学測定によって得た、Ge-S 薄膜の反射率・透過率

左上(4a)がアニールした薄膜の反射率、右上(4b)が硫黄ガス熱処理薄膜の反射率である。左下(4c)がアニールした薄膜の透過率、右下(4d)が硫黄ガス熱処理薄膜の透過率である。

3. 測定結果

3.1. 光学測定結果

光学測定の結果、アニール・硫黄ガス熱処理試料の両方において反射率・透過率の変化が見られた。アニール試料では図 4a より 200°Cで反射率が全体的に大きくなり、その後アニール温度に比例して反射率が下がる傾向がみられた。硫黄ガス熱処理試料では図 4b より 300°C硫黄ガス熱処理では同温度のアニールとほぼ同じ反射率を示したが、400°C硫黄ガス熱処理ではアニールとは異なり、反射率が大きくなった。これは硫黄ガス熱処理によって薄膜の組成に変化が起きたためと思われる。透過率では図 4c、4d より熱処理によって吸収端が短波長側にずれることがわかった。400°Cアニールのみ吸収端が再び高波長側にずれているが、これはおそらく熱処理の過程で硫黄が薄膜中から減り、組成が変化したためと考えられる。

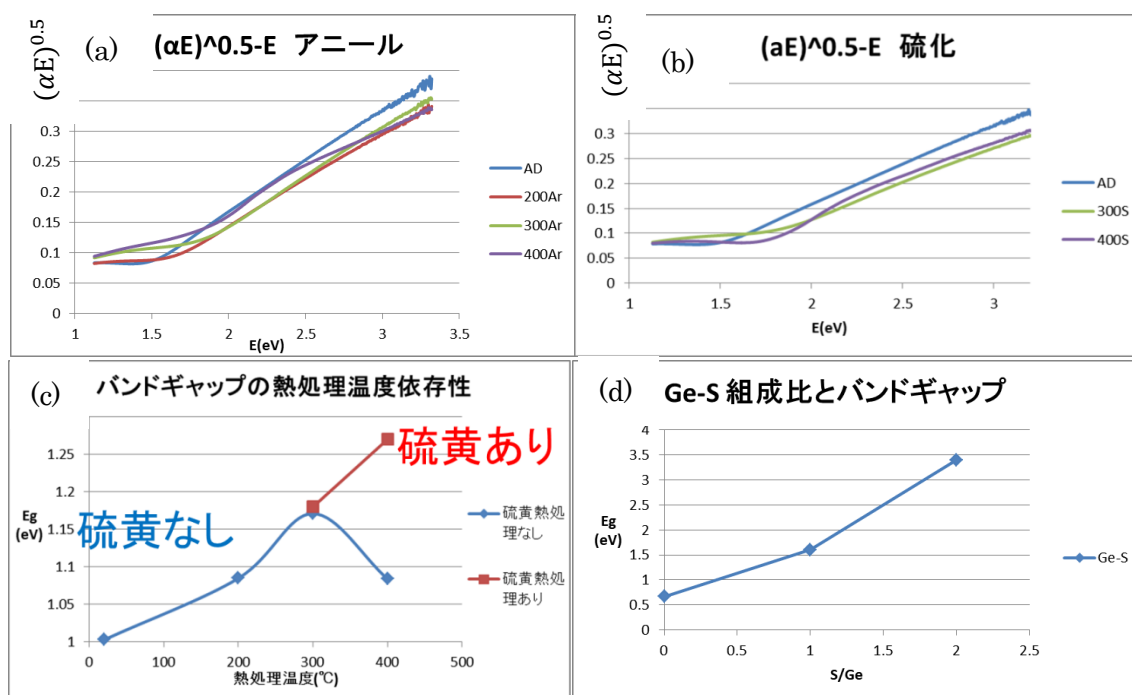


図6 光学測定より求めた tauc's plot(左上 6a 右上 6b)とバンドギャップの熱処理温度依存性(左下 6c)および Ge と S の組成比によるバンドギャップの変化(右下 6d)
上の二枚のグラフの、2~2.5eV の範囲の直線部分からバンドギャップを求めた。

試料	反射率の極大値(%)	反射率極大の波長(nm)
熱処理なし	65.5	1090
200°C 熱処理	69.0	1168
300°C 熱処理	66.3	1052
400°C 熱処理	65.3	1037
300°C 硫黄ガス熱処理	66.3	1052
400°C 硫黄ガス熱処理	65.3	1037

表3 物性の計算に用いた測定数値

今回の測定では極小値が観測できなかったため、反射率の極小値は 10%、極小値の波長は 1800nm と仮定している。極小値は基板の石英ガラスの反射率を元に 10%とし、波長は干渉縞の幅などから推定している。

3.2. Tauc's plot およびバンドギャップの熱処理温度依存性

光学測定の結果から、図6のような計算結果を得た。今回作製した試料は、バンドギャップが 1~1.27eV であった。熱処理によってバンドギャップは広がる傾向が見られたが、400°Cアニール試料については逆にバンドギャップが狭くなった。熱処理によるバンドギャップの増加は構造変化や組成変化によって生じる可能性

がある。400℃でのバンドギャップの減少については、今回の試料が 400℃で Ge 粉末と S 粉末を加熱し作製されたものであり、かつ薄膜の膜厚がおおよそ 200nm 前後と薄いため、400℃の加熱で硫黄が抜けてしまい、組成が変化してしまったと考えられる。400℃の硫黄ガス熱処理試料では逆にバンドギャップが広がっているので、硫化が生じたと推定できる。

試料	屈折率	膜厚(nm)	Eg(eV)	抵抗率($\Omega \cdot m$)
熱処理なし	4.19	165	1.00	158
200℃ 熱処理	4.38	190	1.08	16.3
300℃ 熱処理	4.23	150	1.17	119
400℃ 熱処理	4.18	146	1.08	
300℃ 硫黄ガス熱処理	4.23	150	1.18	27
400℃ 硫黄ガス熱処理	4.18	146	1.27	127

表 4 各試料の諸物性

3.3 PDS 測定結果

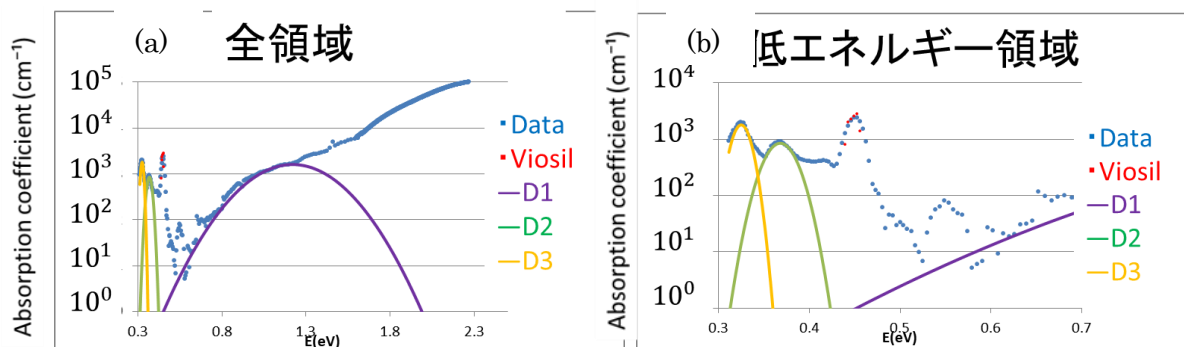


図 7a(左) : 硫黄あり熱処理 3mg の測定した全エネルギー領域

図 7b(右) : 左図の低エネルギー領域を拡大した図 Viosil が基板の吸収である。

PDS 測定によって低エネルギー領域の光吸収を測定した。図 7 は光吸収係数とエネルギーのグラフである。図 7a のように、1.2eV 付近に大きな光吸収が存在し、低エネルギー側にも図 7b より、0.45eV に現れる無水合成石英基板 (Viosil) の吸収のピークを差し引いても二つ光吸収ピークが存在する。この吸収ピークがガウス分布に沿うと仮定して状態密度を計算した。

硫黄あり熱処理 3mg	D1	D2	D3
N(cm ⁻³)	6.39×10^{17}	2.54×10^{16}	3.23×10^{16}

表 5 状態密度の計算結果

3.4 電気測定結果

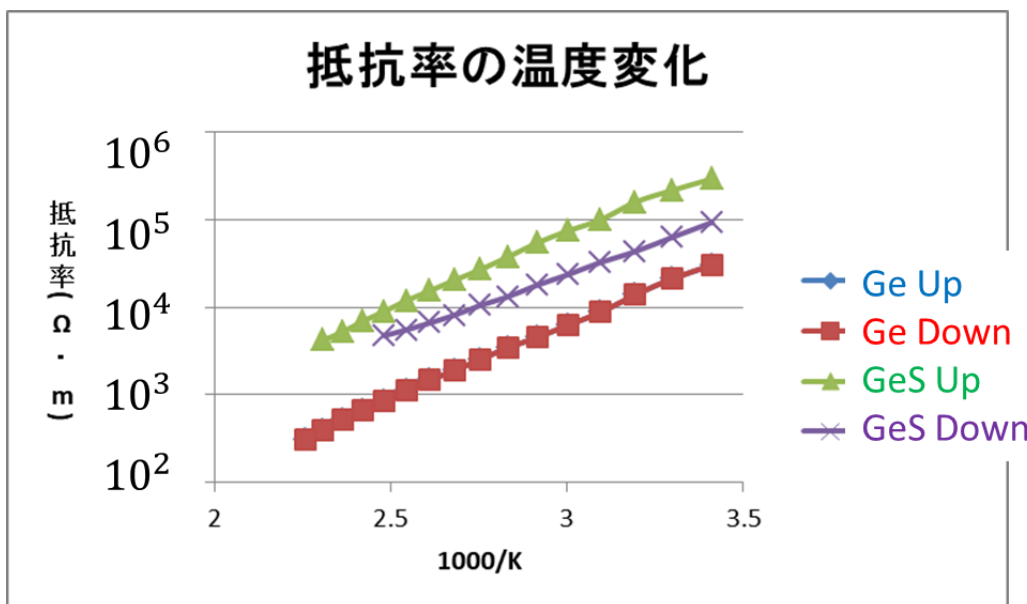


図 8 試料の抵抗率の温度依存性。比較のため Ge のデータも併記してある。

熱起電力は $\Delta T=7^{\circ}\text{C}$ のとき、 $\Delta V=0.4\text{mV}$ であった。ゼーベック係数は、 $S=-0.057$ と見積もられた。符号は負なので試料は N 型半導体と判定できる。また、試料の抵抗率の温度依存性を $20\sim 160^{\circ}\text{C}$ で温度上昇・下降時それぞれで測定した。その傾きから、GeS 試料の活性化エネルギー $E_a \approx 0.32\text{eV}$ であると求められた。

4. 考察

今回の試料のバンドギャップは $1\sim 1.4\text{eV}$ であった。これは Ge(0.67eV) [9] と GeS(1.6eV) [10] の間の値である。よってバンドギャップから推測すると、作製した GeS 薄膜の組成は $\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{0.4} \sim \text{Ge}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ である。これは粉末試料の作製時において、温度が比較的低温で溶融しておらず、かつ密閉していないため常圧であり、Ge 微粒子の表面付近の硫化にとどまったためと考えられる。熱処理を行った試料についてはバンドギャップが広がったことから、薄膜中の硫黄の量とバンドギャップには相関関係があると考えられる。

熱起電力から作製した試料は N 型半導体であり、電気抵抗率の温度依存性から活性化エネルギー $E_a \approx 0.32\text{eV}$ と求められた。

PDS 測定によりバンドギャップよりも低エネルギー領域において $0.32, 0.37\text{eV}, 1.2\text{eV}$ の光吸収ピークの観測に成功した。構成元素の赤外吸収の可能性は低く、バンドギャップ内の局在準位の関与した電子遷移と考えられる。

これらの実験結果を元に作製した状態密度モデルを下に示す。硫黄あり(3.0mg)の熱処理を行った試料のバンドギャップは1.4eVである。Ge単体のバンドギャップが0.6eVであることから、バンドギャップが広がったことによって1.2eVの比較的大きな状態密度が観測しやすくなったと考えられる。一方、S. Jiuらは第一原理計算によってGeSにおいて価電子帯側の局在準位の原因としてGe-Ge結合の存在を報告している。本研究の0.32, 0.37eVの二つの状態密度が、Ge-Ge由来の可能性はある。電圧印加によって価電子帯側の準位がキャリアの供給源となり、GeSのスイッチ特性を担っているのではないかと考えられる。

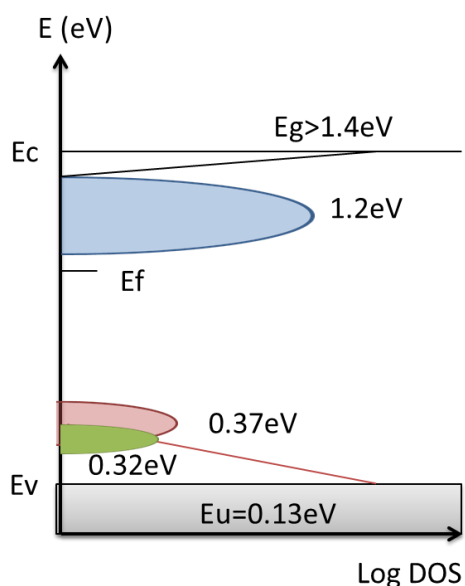


図9 GeS 硫黄あり 3.0mg 熱処理の状態密度モデル

5. 結論

硫黄ガス硫化法により作製したGe-S粉末を真空蒸着することで、Ge-S薄膜を製膜した。硫黄量の異なる熱処理によって、バンドギャップが変化することが確かめられた。バンドギャップから推定される試料の組成は $\text{Ge}_{0.6}\text{S}_{0.4} \sim \text{Ge}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ である。熱起電力の測定からゼーベック係数は -0.057 V/K と求められ、多数キャリアは電子である。電気抵抗率の温度依存性の結果より、活性化エネルギーは0.32eVである。PDS測定によって低エネルギー領域の光吸収を測定し、スイッチ特性に関係すると思われる局在準位について、その状態密度を見積もることができた。これらの結果はGeSのスイッチ特性の解明につながる重要な知見である。

6. 謝辞

最後に、これまでの研究方法や解析の仕方などを丁寧に根気よく教えてくださった指導教員の後藤民浩教授に感謝いたします。また、主査をしていただいた鈴木真粧子准教授、副査をしていただいた尾崎俊二准教授にも、発表や論文の校正、指摘等でお世話になりました。ゼミや発表練習に多くの時間を割いていただいた櫻井浩教授と櫻井研の皆さまにも感謝の意を表します。

7. 引用文献

1. 福田昭のデバイス通信 (60) IEDM で発表されていた 3D XPoint の基本技術 (前編)
<https://eetimes.jp/ee/articles/1601/27/news030.html>、2019 年 3 月 6 日確認
2. S.R.Ovshinsky Physical Review Letters, **21**, 1450. (1968)
3. S Jia, et al., Nat Commun. **11**, 4636 (2020)
4. 森垣 和夫・田中 一宜(編)(1982). アモルファス半導体の基礎 オーム社
5. Israel Science and Technology Directory
<https://www.science.co.il/elements/?s=Earth>、2019 年 3 月 6 日確認
6. 太陽電池関連分析技術 バンドギャップ測定 日本分光
<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/topics/solar1.html>、2019 年 3 月 6 日確認
7. JIS Z8203 「国際単位系 (SI) 及びその使い方」
<http://kikakurui.com/z8/Z8203-2000-01.html>、2019 年 3 月 6 日確認
8. 半導体とは? 九州大学総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 大瀧・末國研究室
<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/~ohtaki/archives/2003/research/te/semiconductor.html>、2019 年 3 月 6 日確認
9. 公益社団法人 日本化学会(編)(2014) 化学便覧応用化学編第 7 版 丸善出版株式会社
10. Madelung O., Rössler U., Schulz M. (Eds.) Ferdinand Springer. (1998)
11. Hellmut Fritzsche. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **68**, 878 (2007)