



Title	Ge-Te-Sb非晶質半導体 : 非晶質性と薄膜メモリスイッチング特性
Author(s)	近藤, 静雄; Kondo, Shizuo; 小川, 吉彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 77, 69-77
Issue Date	1975-10-04
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41313">https://hdl.handle.net/2115/41313</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	77_69-78.pdf



## Ge-Te-Sb 非晶質半導体

——非晶質性と薄膜メモリスイッチング特性——

近藤 静雄\* 小川 吉彦\* 黒部 貞一\*

(昭和50年3月31日受理)

### Ge-Te-Sb Amorphous Semiconductor

— Noncrystalline Quality and Memory-type Switching  
Characteristics of Thin Film —

Shizuo KONDO Yoshihiko OGAWA Teiichi KUROBE

(Received March 31, 1975)

#### Abstract

The noncrystalline quality of Ge-Te-Sb alloys and their vacuum evaporated films were investigated.

X ray diffraction results showed that the Ge-Te-Sb alloys were difficult to be amorphous, but that the films evaporated by flash evaporation method onto a room temperature glass substrate with low evaporating velocity were found to be amorphous.

Electron microprobe analysis indicated that the composition distribution of the Ge-Te-Sb ternary alloys were more uniform than the Ge-Te-Sb quasi-binary alloys.

To obtain the dependence of the noncrystalline quality on the composition ratio, evaluation of the noncrystalline quality were made in terms of correlation between X ray diffraction of the sample and that of Ge, Te or Sb single crystal.

A memory-type switching characteristic was observed for the  $Ge_{15}Te_{55}Sb_{30}$  film. In addition, some suggestions regarding the observed switching mechanism are discussed.

#### 1. 序 論

1968年、オブシンスキがカルコゲナイド系非晶質半導体薄膜での電氣的スイッチ現象、メモリ現象について発表して以来<sup>1)</sup>、非晶質半導体は多くの注目を集めるようになった。

非晶質半導体の利点は、薄膜製法で簡単に作れ電気パルス、レーザー等のエネルギーによってその構造変化に付随する種々の物理的性質(伝導率、透過率、反射率、……)に大きな変化が生じるために、これらを利用した多くの応用素子が考えられている。又、普通、結晶半導体は $\gamma$ 線のような放射線に弱いのに対して、非晶質半導体は強いのも特徴である。

非晶質半導体には、単体元素から成るもの、複数の元素の混合体から成るもの、酸化物、誘電体など多くの種類があるが、これらの中でも非酸化物系カルコゲナイド非晶質半導体に関する研究が盛んなようで、電氣的特性として代表的なものに

\* 電子工学科 電子回路工学講座

- i) 3元系及び準3元系の組成からなり、スイッチング現象を示すスレッシュホールドスイッチ
  - ii) 2元系及び準2元系の組成からなり、メモリ現象を示すメモリスイッチ
- の2つがある。

非晶質性そのものに関しては、As-Si-Te合金についてよく調べられていて<sup>2)</sup>、この合金の融体を単に空気中で冷却することによって、ある範囲の組成領域にかなり良質の非晶質合金が得られることがわかっている。本研究では、まずこの非晶質組成領域を参考にして、Ge-Te-Sb合金ではどの程度の非晶質合金が得られるのか、又、どのような非晶質組成領域になるのかを調べ、次にこの合金の蒸着膜についても同様のことを調べた。そして、これらの中で非晶質性の良い蒸着膜について、電気的特性を測定したのでこれらについて報告する。

## 2. 実験、結果及び検討

### 2.1 試料合金作成とX線回折

作成したGe-Te-Sb合金は組成は違うが、Si-As-Te合金の非晶質組成領域(Hiltonらの実験結果<sup>2)</sup>)を参考にして、図-1に示した試料番号①~⑳の20種類である。まず各々の組成に秤量したGe, Te, Sbの粉末を透明石英アンプルにつめて $10^{-6}$  torr以下に排気して封じ、これを電気炉内で常時回転させ、 $1000^{\circ}\text{C}$ で20時間加熱した。その後、石英アンプルを炉から出来るだけすばやく取り出し、表-1に示したような条件で冷却した。このようにして作成した合金を、X線回折させた結果の1例を図-2に示す。

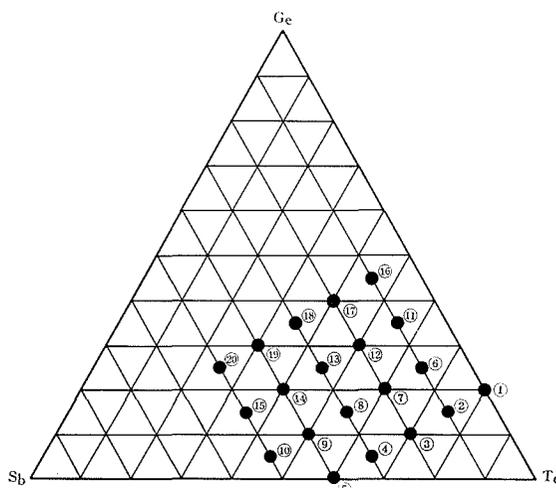


図-1 試料合金作成領域

この図では、後で述べる蒸着膜に対するX線回折の結果と対比して見やすいように、上下にそれぞれ合金、その蒸着膜に対する結果を並べておいた。全試料合金についてのX線回折結果から、次のようなことがわかった。

- i) 各組成比によって種々の微結晶が発達している。
- ii) これらの微結晶はASTMカードに照し合わせても、解析不可能な格子間隔を持っているものも多い。

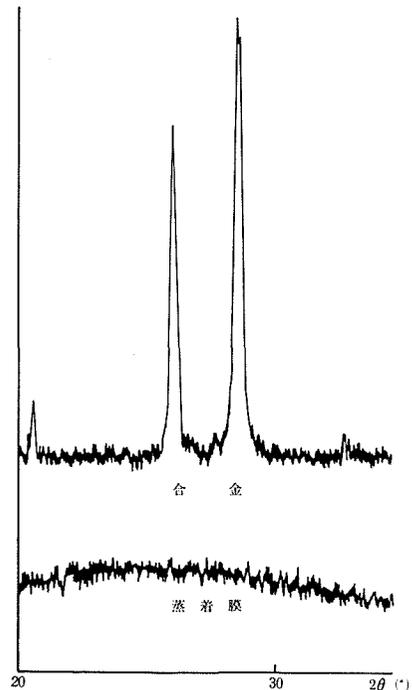
したがって、作成した試料の組成範囲内では、Ge-Te-Sb合金はSi-As-Te合金に比べて非晶質になりづらく、Ge-Te-Sb非晶質合金を作るためには相当厳しい条件を必要とするものと思われる。

### 2.2 XMAによる合金の組成分布測定

2.1で述べたように、Ge-Te-Sb合金であまり良い非晶質合金が得られなかった。この原因の1つとして冷却速度に問題があるとすれば、アンプル中の合金の外側と内側で冷却速度にかなり差があり、比較的融点の低いTeの結晶あるいは混晶が、冷却速度のより低い内側(合金の中心部分)に析出している可能性がある。これを調べるため液体窒素で急冷した合金、⑳  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{55}\text{Sb}_{30}$ 、㉑  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{Sb}_4$ を新しく作成し、これら棒状の合金の断面の組成分布を調べた。なお、切断面は出来るだけ試料からの放射X線を多く感知できるよう、エメリペーパー→酸化クロム→

表-1 合金の組成比と冷却方法

試験番号	組成比	冷却方法
①	Ge <sub>20</sub> Te <sub>80</sub>	空气中
②	Ge <sub>15</sub> Te <sub>75</sub> Sb <sub>10</sub>	〃
③	Ge <sub>10</sub> Te <sub>70</sub> Sb <sub>20</sub>	〃
④	Ge <sub>5</sub> Te <sub>65</sub> Sb <sub>30</sub>	〃
⑤	Te <sub>60</sub> Sb <sub>40</sub>	〃
⑥	Ge <sub>25</sub> Te <sub>65</sub> Sb <sub>10</sub>	液体窒素
⑦	Ge <sub>20</sub> Te <sub>60</sub> Sb <sub>20</sub>	〃
⑧	Ge <sub>15</sub> Te <sub>55</sub> Sb <sub>30</sub>	〃
⑨	Ge <sub>10</sub> Te <sub>50</sub> Sb <sub>40</sub>	水中
⑩	Ge <sub>5</sub> Te <sub>45</sub> Sb <sub>50</sub>	液体窒素
⑪	Ge <sub>35</sub> Te <sub>55</sub> Sb <sub>10</sub>	〃
⑫	Ge <sub>30</sub> Te <sub>50</sub> Sb <sub>20</sub>	〃
⑬	Ge <sub>25</sub> Te <sub>45</sub> Sb <sub>30</sub>	〃
⑭	Ge <sub>20</sub> Te <sub>40</sub> Sb <sub>40</sub>	〃
⑮	Ge <sub>15</sub> Te <sub>35</sub> Sb <sub>50</sub>	〃
⑯	Ge <sub>45</sub> Te <sub>45</sub> Sb <sub>10</sub>	〃
⑰	Ge <sub>40</sub> Te <sub>40</sub> Sb <sub>20</sub>	〃
⑱	Ge <sub>35</sub> Te <sub>35</sub> Sb <sub>30</sub>	〃
⑲	Ge <sub>30</sub> Te <sub>30</sub> Sb <sub>40</sub>	〃
⑳	Ge <sub>25</sub> Te <sub>25</sub> Sb <sub>50</sub>	〃

図-2 Ge<sub>15</sub>Te<sub>55</sub>Sb<sub>30</sub>合金と蒸着膜のX線回折

アルミナの順に研いで鏡面にした。これらの結果は、次のようであった。

㉓ Ge<sub>15</sub>Te<sub>55</sub>Sb<sub>30</sub>について

Ge: 10% 弱でほぼ一様に分布している。

Te: 60% 弱でほぼ一様に分布している。

Sb: 30% 強でほぼ一様に分布している。

したがって、この試料に関しては目的とした組成比で一様に分布しているので、合金の内側と外側でそれほど冷却速度に差はなく、微結晶が一様に分布していると考えてよいだろう。

㉔ Ge<sub>15</sub>Te<sub>81</sub>Sb<sub>4</sub>について

Ge: 0%~15% の間で変化して分布している。

Te: 74%~99% の間で変化して分布している。

Sb: 0%~15% の間で変化して分布している。

この試料に関しては、一定の組成比で分布している領域はほとんどなく(あっても数十μm以下)、上に示したような割合で激しく変化している。その変化のし方は、必ずGeとSbは同じ変化(Geが増えればSbも増え逆も同様)をし、Teがこれらとは反対に変化する分布をしているのが特徴的である。しかし、このような変化のし方も合金の内側と外側で、特に違ったところはない。

以上のような結果から、合金の内側と外側とでは冷却速度にほとんど差はなく、2.1で述べた微結晶はほぼ合金全体に一様に分布しているものと考えられる。又、㉔の組成についてはスイッチング特性がみられたという報告があるが<sup>3)</sup>、合金としては㉔のような準2元系合金よりは、㉓のような3元系合金の方が一様に分布しているのでよさそうである。

### 2.3 フラッシュ法による蒸着膜とX線回折

Ge-Te-Sb合金は3種類の蒸気圧の異なる元素を含んでいるので、蒸着には合金を粉末にし

て行う図-3のような“フラッシュ蒸着法”を用いた。基板にはマイクロカバーガラスを用い、膜厚は約  $3000 \text{ \AA}$  程度で、主な蒸着条件は次のとおりである。

基板温度：常温  
 真空度： $2 \times 10^{-5}$  torr  
 ヒータ温度： $1200^\circ\text{C}$   
 蒸着速度： $100 \text{ \AA}/\text{min}$

ヒータ基板間距離：10 cm

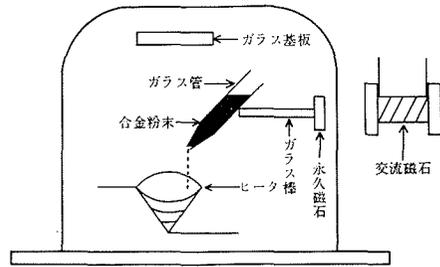


図-3 フラッシュ蒸着法

このようにして作成された蒸着膜に対する X 線回折の結果 (図-2 に 1 例を示した) から、次のようなことがわかった。

- i) 全試料について合金の場合に比べると、かなり良い非晶質膜になっている。
- ii) しかし、試料番号 ①～⑤ の試料では強度はあまりないが、2, 3 のピークが認められ、しかもこれらのピークは合金ではなかった新しいものもある。(これは、冷却条件が一定でなかったため、単に組成的な性質とすることは出来ない。)

このように良質の非晶質膜が得られたのは、主に基板温度が低いことと、蒸着速度が遅いことの 2 つによるものと思われる。

#### 2.4 合金及び蒸着膜に対する非晶質性の評価

合金と蒸着膜に対する X 線回折の結果は得たものの、解析不可能なピークが多くこれから直接組成比と非晶質性との関係を、あまりはっきりつかむことが出来なかった。そこで、まず非晶質性というものを量的にとらえるために、試料の X 線回折結果とこれらの試料を構成している Ge, Te, Sb の各単結晶の X 線回折結果との相関をとって、その値の小さい方がより良い非晶質であるとすれば、非晶質性を表わす 1 つの量的な目安が得られることになる。(さらに正確な評価をするためには、各単結晶との相関のほか (Ge Te)<sub>1</sub>, (Ge Te)<sub>2</sub>, (Sb Te)<sub>3</sub>, (Sb Te)<sub>7</sub> といった ASTM カードに載っている 2 元結晶との相関をも加味しなければならない。)

相関は次のような手順によって求めた。

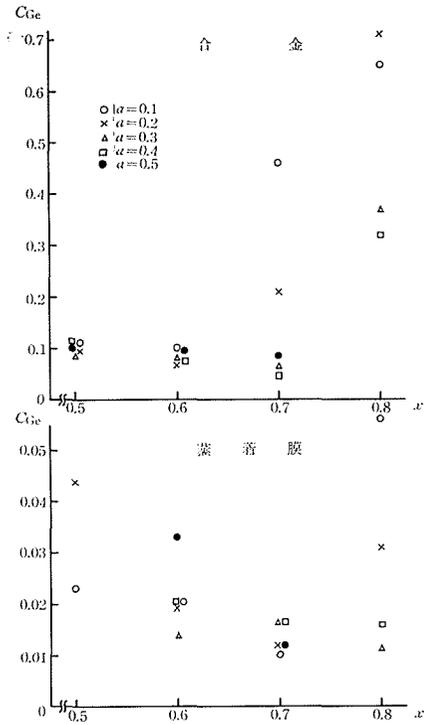
- i) Ge, Te, Sb の各単結晶に対する X 線回折の結果を、フーリエ級数に展開してその係数  $A_k$  とする。
- ii) 合金及び蒸着膜に対する X 線回折の結果を、フーリエ級数に展開してその係数を  $B_k$  とする。
- iii)  $A_k, B_k$  を用いて相関  $C$  を次のように定義する。

$$C = \left| \frac{\sum_{k=1}^N B_k A_k^*}{\sum_{k=1}^N A_k^2} \right| \quad (A_k^*: A_k \text{ の共役複素数})$$

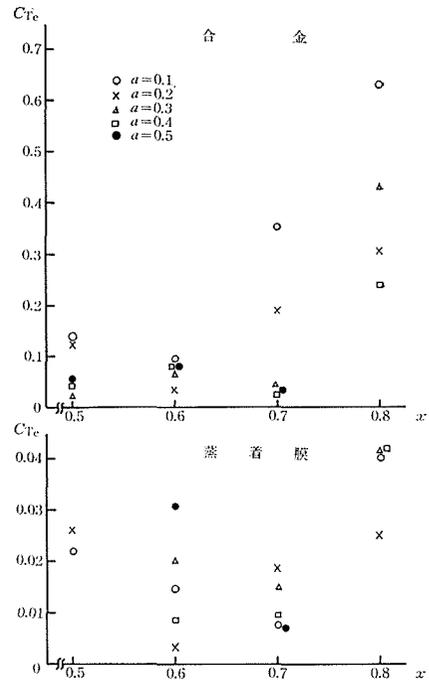
但し、 $N=256$  はサンプル点の数である。

( $2\theta=20^\circ \sim 32.8^\circ$  の間でサンプリング  $\theta$ : X 線入射角)

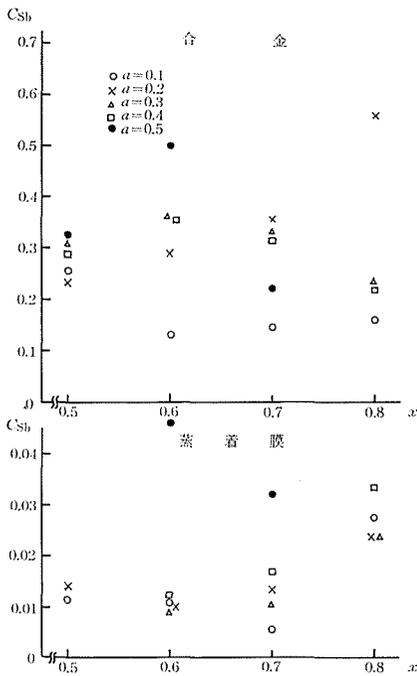
上式の意味は、もし同じものの相関をとれば  $B_k=A_k$  となり  $C=1$  となる。つまり、 $B$  (試料) は  $A$  (基準試料) と同じ結晶であることを示す。もし  $B$  が完全な非晶質でピークが 1 つもなければ、 $B_k=0$  となり  $C=0$  となる。式で  $k=0$  (直流項) を除いたのは、回折 X 線のバックグラウンドを無視するためで、ここではピークの出た位置 (角度) とその高さ (強度) のみを考慮の対象



(a) Ge に対する相関



(b) Te に対する相関



(c) Sb に対する相関

図-4 各単結晶に対する相関

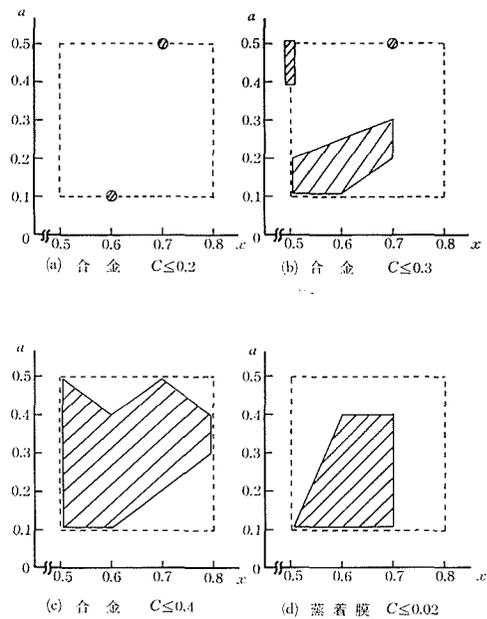


図-5 相関による非晶質領域の評価

とした。

Ge, Te, Sb の各元素がその含有比の大小によって、非晶質性にどのような影響を与えるかを調べるために、 $\text{Ge}_{(1-x-a/2)}\text{Te}_{(x-a/2)}\text{Sb}_a$  という式で  $a$  すなわち Sb の含有比をパラメータにして、 $x$  と相関  $C$  との関係求めた。これらの結果を図-4 (a), (b), (c) に示す。図-4 から作成した組成範囲 ( $x=0.6\sim 0.8$ ,  $a=0.1\sim 0.5$ ) で、組成比と非晶質性との関係をまとめると表-2 のようになる。但し  $C_{\text{Ge}}$ ,  $C_{\text{Te}}$ ,  $C_{\text{Sb}}$  はそれぞれ Ge, Te, Sb に対する相関の値である。この表で非晶質性の良し悪しは、合金では相関の値が 0.2 以下、蒸着膜では 0.02 以下を良い非晶質膜としたもので、ほかの相関の値が大きいものに対して比較的良いという意味である。さらに、図-4 をもとにして  $x-a$  グラフで非晶質組成領域を求めてみると図-5 のようになる。求め方は各元素に対する相関の値が、蒸着膜の場合は 0.02 以下と厳しくしても (d) 図のようにかなり大きな領域で満足するが、合金の場合は 0.2 以下とすると (a) 図のように 2 点しか満足しないので、0.3 以下、0.4 以下と条件をゆるめた場合についても求めてみた。

表-2 組成比と非晶質性との関係

(a) 合金の非晶質性が良いときの組成比			(b) 蒸着膜の非晶質性が良いときの組成比		
$C \leq 0.2$	$x$	$a$	$C \leq 0.02$	$x$	$a$
$C_{\text{Ge}}$	0.5~0.6	0.1~0.5	$C_{\text{Ge}}$	0.6~0.7	0.1~0.4
$C_{\text{Te}}$	0.5~0.6	0.1~0.5	$C_{\text{Te}}$	0.6~0.7	0.1~0.4
$C_{\text{Sb}}$	0.6~0.8	0.1	$C_{\text{Sb}}$	0.5~0.7	0.1~0.4

又、従来 Sb は非晶質性にはあまり関係なく、 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{Sb}_4$  のように電気パルス等の刺激に対して安定に動作するように用いられる微量添加剤とされていたが<sup>3)</sup>、上記の結果から Sb も非晶質性に関与し、むしろ Sb を多く含んだ方がいい場合もあることがわかる。

## 2.5 蒸着膜の電気的特性

2.4 で行った評価で非晶質性の良い蒸着膜 ⑧  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{55}\text{Sb}_{30}$  について、V-I 特性を測定した。試料はサンドイッチ型の電極構造で、電極間距離を一様にするため、図-6 に示したように  $\text{SiO}_2$  を約 3500 Å スパッタしてある。蒸着膜は、2.2 で述べたフラッシュ蒸着法を用い、膜厚は約 1 μm である。このようにして試作した素子の A7 電極からアルミ箔でリード線をとって、X-Y レコー

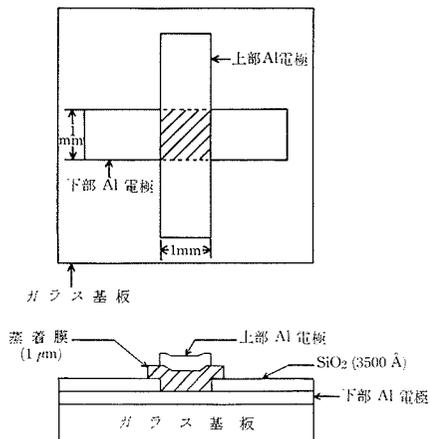


図-6 電極構造

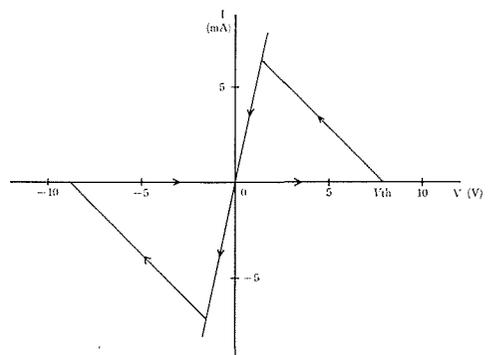


図-7  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{55}\text{Sb}_{30}$  蒸着膜の V-I 特性

ダを用いて V-I 特性を測定した。測定結果を図-7に示す(上部電極を正にしたときの特性)。これからわかるように、一応メモリ型のスイッチング特性が得られた。しかし、この特性は次のようないくつかの問題点を持っている。

- i) スレッシュホールド電圧  $V_{th}$  にばらつきがある。
- ii) 普通、メモリ型のスイッチング素子は静特性測定中に ON 状態から OFF 状態に戻れないのに対し、この素子は戻ることが出来る(図-7の第3象限)。
- iii) ii)の現象に極性が認められる。

次に、この素子の直列抵抗  $R_L$  を変えると、ON 抵抗  $R_{ON}$  は数十  $\Omega$  ~ 数百  $\Omega$  と変化するが、OFF 抵抗  $R_{OFF}$  はほぼ数百  $k\Omega$  と一定であった。表-3 にいくつかの  $R_L$  に対する  $R_{ON}$ ,  $V_{th}$  の値を示しておく。同じ  $R_L$  に対しても、表-3 にあげた  $R_{ON}$  より大きい  $R_{ON}$  のときは特性が不安定であったが、小さい  $R_{ON}$  の特性にのるとそのまま ON 状態を維持することが多かった。

表-3  $R_L$  に対する  $V_{th}$ ,  $R_{ON}$  の変化

$R_L$ ( $k\Omega$ )	$V_{th}$ (V)	$R_{ON}$ ( $\Omega$ )
0.5	6.2~9.4	80
1	5.0~10.0	140~200
5	5.4~9.4	650
20	4.5~9.2	400

### 3. 測定されたスイッチング特性に関する考察

非晶質半導体のスイッチング機構に関しては、現在、多くのモデルが提案されているものの

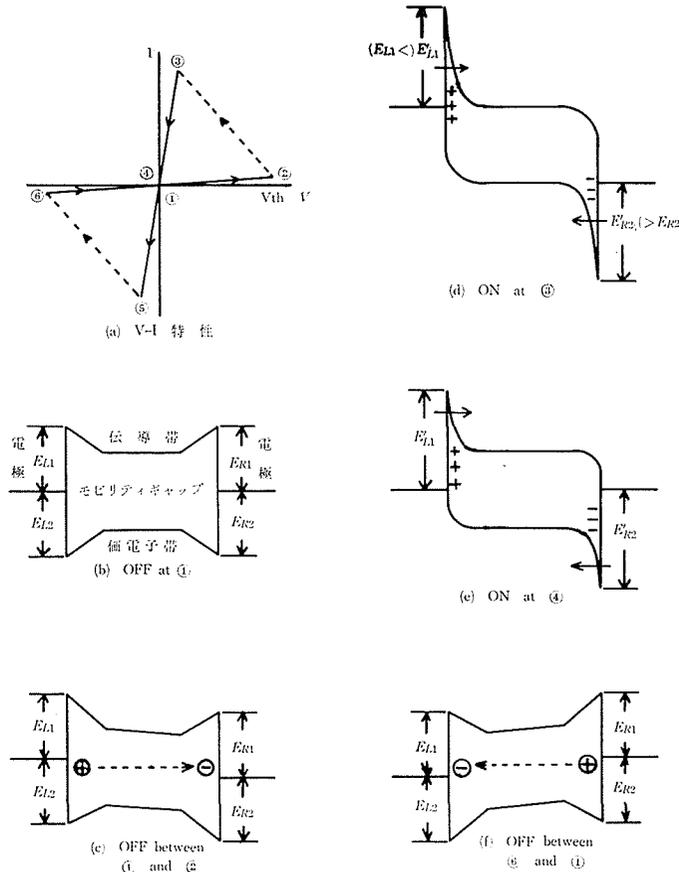


図-8 測定されたスイッチングに対するバンドモデル

確定した理論はまだない。しかし、これらの中でも非晶質半導体の基本的バンドモデルとして、**CFO-モデル**<sup>4)</sup> (短距離規則性によりエネルギーバンドを形成し、長距離不規則性による局在化状態を仮定したモデルで、伝導帯と価電子帯との間に“**モビリティギャップ**”と呼ばれるギャップが存在する。)が最近盛んに用いられるようになってきている。

ここでは、極性が認められるということと静特性測定中に ON 状態から OFF 状態に戻れるということから“**ショットキバリアトンネリングモデル**<sup>5)</sup> (CFO-モデルを発展させたもの)”と、一応メモリ型のスイッチング特性を示しているということから“**導電チャンネル**<sup>6),7)</sup> 形成によるモビリティギャップの減少”という二重の効果を入れて、2.4 で測定されたスイッチング特性の説明を試みる。そのために、次のような2つの仮定をする。

- i) 何らかの原因で導電チャンネルが出来て、ON 状態になったときのモビリティギャップ  $E_{gON}$  は、OFF 状態のそれ  $E_{gOFF}$  に比べて小さい。
- ii) 電極近傍でトラップされたキャリアは、電圧を印加しない状態でもある程度長く捕獲されている。

以上のような仮定をもとにして、図-8 のようなバンドモデルを考えた。(a) 図は測定された V-I 特性の略図である。(b) 図は、一度導電チャンネルが形成されて ON 状態になってから、再び①の点で OFF になった状態を示している。この状態から①→②のように印加電圧を上げていくと、(c) 図のようにショットキバリアが存在するために、電極からのキャリアの注入はほとんどなく、バルク内での電荷の移動によって正電極の近くに負の空間電荷を形成し、負電極の近くに正の空間電荷を形成する。そして、印加電圧の増加とともにショットキバリアが成長し、②の点の印加電圧 ( $V_{th}$ ) でショットキバリアはトンネリングが出来なくなるくらい薄くなると、電極から多量のキャリアの注入が行われトラップは全部うめられて③の点にとんで (d) 図ようになる。その後、印加電圧が減少して④の点になっても、仮定 ii) から (e) 図のようにトラップ状態は (d) 図とほとんど変わらず、ショットキバリアはまだトンネリング出来るくらい充分薄いので、ON 状態が維持されている。④→⑤の間では印加電圧の極性は前と逆になり、電圧の増加とともにトラップされて空間電荷を形成していたキャリアは、徐々に放出され⑤の点の電圧でショットキバリアはトンネリング出来ないくらい厚くなって、OFF になり⑥の点にとんで (f) 図ようになる。そして、⑥の点の印加電圧によってトラップからさらにキャリアの放出があり、空間電荷がほとんど零かあるいは逆の極性の空間電荷を形成するようになると⑥→①の間で OFF 状態を維持する。

以上のようなモデルを使えば、 $V_{th}$  にばらつきが生じた原因として新しい導電チャンネルの形成 (この場合は  $V_{th}$  が大きく変わる) や、電極近傍のトラップ状態の相違 (この場合は  $V_{th}$  がわずかに変わる) などが考えられる。又、極性が認められた原因としては、電極近傍におけるトラップの分布状態が上下電極で非対称なためと思われる。

#### 4. 結 論

Ge-Te-Sb 合金及びその蒸着膜について調べ、次のような結果を得た。

- (1) Ge-Te-Sb 合金は、Si-As-Te 合金に比べると非晶質合金を作りづらい。
- (2) Ge-Te-Sb 合金の蒸着膜は、基板温度を低くし蒸着速度を遅くすることにより、かなり良い非晶質になる。
- (3) Ge-Te-Sb 合金は、3 元素系合金の方が準 2 元素系合金よりも、目的とした組成比で一様に分布している。

- (4) 相関を用いた非晶質性の評価により, Ge-Te-Sb 合金及びその蒸着膜についての組成比と非晶質性の傾向をつかむことが出来た。
- (5) 非晶質性の良い蒸着膜で, 一応のメモリ型のスイッチング特性が測定された。

#### 謝 辞

実験に御協力下さった電子回路工学講座の若松伸一技官に深く感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) Ovshinsky, S. R.: Phys. Rev. Lett., Vol. 21, p. 1450 (1968).
- 2) Hilton, A. R. and Brau, M.: Infrared Phys., Vol. 3, p. 69 (1963).
- 3) Ovshinsky, S. R. and Fritzsche, H.: IEEE Trans. Electron Devices, Vol. E-20, p. 91 (1973).
- 4) Cohen, M. H., Fritzsche, H. and Ovshinsky, S. R.: Phys. Rev. Lett., Vol. 22, p. 1065 (1969).
- 5) Fritzsche, H. and Ovshinsky, S. R.: J. Non-Crystalline Solids, Vol. 2, p. 393 (1970).
- 6) Uttecht, R., Stevenson, H., Sie, C. H., Griener, J. D. and Raghavan, K. S.: J. Non-Crystalline Solids, Vol. 2, p. 358 (1970).
- 7) Peavson, A. D. and Miller, C. E.: Appl. Phys. Lett., Vol. 14, p. 280 (1969).