

テラヘルツ分光測定による相変化材料の評価

牧野孝太郎¹, 加藤康作², 中野隆志¹, 中嶋誠²

¹産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門¹, ²大阪大学レーザー科学研究所²,

Ge-Sb-Te (GST) 合金に代表される相変化材料は市販の書き換え型光ディスクや相変化電気メモリ(phase change memory, PCM)に用いられており、加熱により制御可能なアモルファス-結晶相変化に伴う光学的・電気的な特性の変化を利用してデジタルデータの記録を実現している。図1に示すように、アモルファス相と比較すると、cubic 相及び hexagonal 相の結晶 GST はより高い反射率と低い電気抵抗値を有する。一旦生じた相変化は不揮発であり、それぞれの相は室温では数十年以上に渡り変化しないが、アニール及び融解と急冷により繰り返し制御が可能である。通常の合金 GST の相変化メカニズムに着目して開発された超格子型 GST 材料(interfacial phase change memory, iPCM)は、より省エネルギーで相変化動作し、書き換え可能回数も向上することが報告されている。さらに、特定の構造の iPCM はトポロジカル絶縁体やワイル半金属になりうるため、斬新なデバイス応用が期待されている。

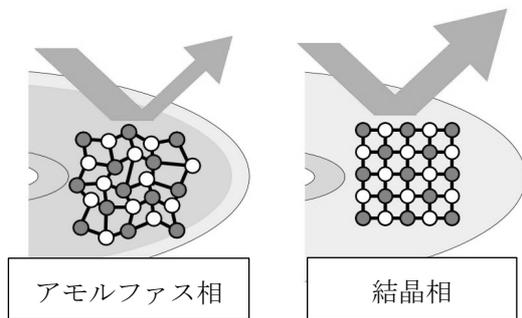


図 1. 相変化材料を用いた光ディスク動作の原理。アモルファス相と結晶相では反射率が異なるため、この違いを利用して記録を実現している。

近年では相変化材料研究の中心は電気メモリの研究開発であるが、より最近ではディスプレイや光導波路の制御、光シナプスといったフォトニクス材料としての応用も活発化し、また、高周波の制御といった新しい応用も提案されつつある。したがって、相変化材料は幅広い周波数帯域の電磁波に対してアクティブな制御が可能である。しかし、高周波と赤外線との周波数帯域の電磁波、いわゆるテラヘルツ (THz) 波における研究は乏しい。THz 波は赤外線よりも波長が長く、透過性が高いことからセンシングやイメージング、また周波数の高さを活かした通信など様々な応用が提案されており、より簡便で安価な発生源や検出器の開発が求められている。我々は GST を用いた THz 波デバイス応用を見据え、GST 相変化材料と THz 波の相互作用の解明を目指し

た研究を行った。本研究では相変化材料サンプルを産総研で作製し、測定と解析の一部を阪大レーザー研で行った。

まず、iPCM 材料に対して THz 波発生分光測定を行った。この測定では、3層および20層の iPCM 薄膜に対してフェムト秒レーザーパルス照射し、発生した THz 波を観測した。その結果、20層のサンプルと比較して、3層のサンプルから発生した THz 波パルスの方が強度が強く、またレスポンスが速いことが明らかになった。また、フェムト秒レーザーパルスの偏光に依存せず、放出される THz 波パルスは常に p 偏光であったことから、光励起によって生じたキャリアの変調がサンプル表面(この場合は保護層との界面)に生じたバンドベンディングに沿って駆動されることで THz 波が生じていることが考えられる。比較のため合金アモルファス及び結晶の GST 薄膜も用い同様の測定を行い、発生する THz 波の強度は非常に弱いことを確かめており、iPCM の構造に起因する電子のダイナミクスの違いが THz 波の発生効率・メカニズムに寄与していることが考えられる。

これまでの電子顕微鏡による原子の直接観察により、層を積み重ねるにつれて超格子構造が崩れる傾向があることが確認されている。したがって、20層サンプルでは層を積み重ねたことにより超格子構造が崩れ、光励起により誘起されるキャリアの変調が抑制され、THz 波の強度が弱まるとともにレスポンスが低下した可能性が考えられる。また、各層は Te 原子で終端されているため、層間にはファンデルワールスギャップが存在している。ファンデルワールスギャップを超える場合のキャリアの輸送特性はまだ未解明な部分が多いが、光励起キャリアのコーヒーレンスが失われることは十分に予想される。この効果はキャリアのレスポンスの速さに起因し、結果として3層サンプルからより速い THz 波の応答が得られた可能性が考えられる。これらの考察より、THz 波発生分光測定を THz 波時間領域分光法 (THz-TDS) と組み合わせることで[1]、iPCM 膜の構造の非破壊・非接触な検査が可能になると見込まれる[2]。

次に、THz-TDS により GST 合金材料における熱誘起相変化が THz 波に対するレスポンスにどのような影響を及ぼすかを評価することで、THz 波デバイス応用の可能性を確かめた。100 nm のアモルファス相 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜をサファイア基板に成膜し、その一部をアニールすることで、cubic 相、及び hexagonal 相のサンプル薄膜を得た。これらのサンプルに対し、透過型の THz-TDS 測定を行った。図1にそれぞれのサンプルで測定された透過率スペクトルを示す。アモルファス相サ

ンプルはテラヘルツ波に対してほぼ透明であるが、cubic相のサンプルでは透過率が10%程度低下し、さらにhexagonal相では60%以上の大幅な透過率が観測された。また、測定の間周波数範囲内ではおおよそフラットなスペクトル形状を示すことが明らかとなった。

このスペクトル形状は自由キャリアを記述するドルーデモデルでよくフィットすることができ、また GST は縮退したp型半導体であることから、吸収は主に自由キャリアによるものであることが示唆される。アモルファス相から cubic 相、hexagonal 相へと構造が変化する際にキャリアの濃度や移動度が徐々に向上するため、相変化に伴う透過率の減少はこの振る舞いを反映しているものと考えられる。このデータを元に、光学定数や誘電率などを求め、GST における相変化が THz 帯の光学的性質に及ぼす影響を評価した。周波数に依らないフラットな吸収の変化など、この測定で得られた特性はテラヘルツ波制御デバイスへの応用に望ましいものである[3]。

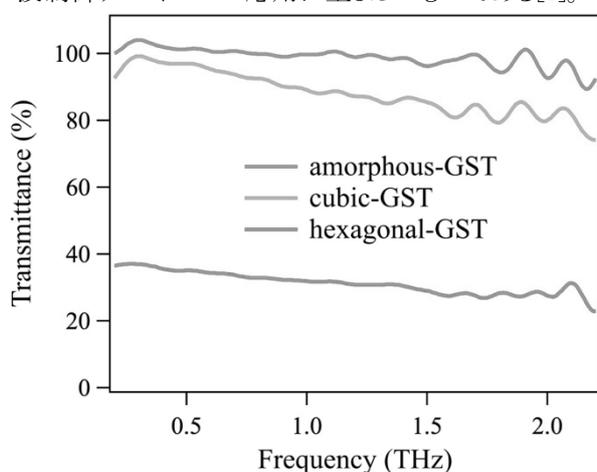


図 1. アモルファス、cubic、hexagonal 相の GST サンプルのテラヘルツ波帯透過スペクトル[3]。カーブはそれぞれ上からアモルファス相、cubic 相、hexagonal 相のサンプルで計測された結果を示している。

このように、本研究では THz 波発生分光測定による iPCM の構造評価の可能性や、GST 合金材料における相変化が THz 帯の光学的特性に及ぼす影響を評価することに成功した。相変化に伴い生じる大きな光学的特性のコントラストはテラヘルツ波デバイス・プラズモニクデバイスへの応用にとって有望なものである。今後は GST や iPCM 材料を使用した THz 波デバイスの実現に向けた研究を展開する予定である。

本研究は CREST JST (JPMJCR14F1)、JSPS 科研費 (JP16H03886, JP18H04515, JP18K14156)の支援を受けて行った。

References

[1] K. Makino, S. Kuromiya, K. Takano, K. Kato, M. Nakajima, Y. Saito, J. Tominaga, H. Iida, M. Kinoshita, and T. Nakano, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **8**, 32408 (2016).

[2] K. Makino, K. Kato, Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, T. Nakano, and M. Nakajima, *Opt. Lett. Accepted*.

[3] K. Makino, K. Kato, Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, M. Nakajima, and T. Nakano, *Proceedings of PCOS 2018*, 59 (2018).