

整理番号	2020-J-039	報告者氏名	尹 友
------	------------	-------	-----

研究課題名

窒素添加による無体積変化カルコゲナイト新規人工知能機能材料の探索

<代表研究者> 機関名： 群馬大学 職名： 教授 氏名： 尹 友

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

従来のカルコゲナイト人工知能機能材料において、結晶相とアモルファス相の間に密度差が約 9% と大きい。相転移に伴う巨大な体積変化が生じるため、シナプス素子内部に次第に空洞が形成される。これにより、シナプス素子の信頼性が非常に低くなるという深刻な問題がある。本研究では、以上の相転移誘起体積変化による信頼性低下といった問題を根本的解決するため、相転移誘起体積変化のない革新的なカルコゲナイトシナプス機能材料を開発することを目的とする。

従来のカルコゲナイト材料 GeTe に N にドーピングし、N 濃度による薄膜の形態と厚さの変化を調べた。N を適切な量でドーピングした場合、GeTeN 薄膜の結晶化による厚さの変化はほぼゼロであることが示された。この材料を用いたシナプス素子を作製し、評価した結果、信頼性向上効果が明らかであった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭】

S. Yahagi and Y. Yin

“N-Doped GeTe for Highly Reliable Phase-Change Device”

11th International Science, Social Sciences, Engineering and Energy Conference (I-SEEC 2022) and 6th International Conference on Technology and Social Science 2022 (ICTSS 2022) online (Dec. 25-28, 2022).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 研究目的

最近、機械学習を中心とした人工知能（AI）技術が凄まじく進展し、多岐にわたって活用されつつある。しかし、このソフトウェア技術による人工知能には、速度が遅く消費電力が高いといった問題がある。解決方法としては、人工シナプスとニューロンから直接構成するヒトの脳のようなハードウェアによる人工知能である。このシステムは、高性能 GPU と比べ、学習時の演算速度で 2~20 倍程度、消費電力では、数千倍の改善が見積もられている（IEEE TED, 62, 3498, 2015）。

従来のカルコゲナイド人工知能機能材料において、結晶相とアモルファス相の間に密度差が約 9% と大きい。相転移に伴う巨大な体積変化が生じるため、シナプス素子内部に次第に空洞が形成される。これにより、シナプス素子の信頼性が非常に低くなるという深刻な問題がある。本研究では、以上の相転移誘起体積変化による信頼性低下といった問題を根本的解決するため、窒素を従来のカルコゲナイド材料に添加し、材料の結晶粒界で強化微細構造を形成させ、結晶粒子をナノサイズ化することにより、相転移誘起体積変化のない革新的なカルコゲナイドシナプス機能材料を開発することを目的とする。

2. 実験方法

3 元系 GeSbTe がよく研究されているが、本研究では、高速動作可能な 2 元系カルコゲナイド GeTe を採用する。また、従来の材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を参考材料として利用し、実験を行った。

Si 基板上に厚さ 10nm の SiO_2 保護層が付く GeTe および N ドープ GeTe (GeTeN) 薄膜試料（厚さ 2.5 μm ）は、スパッタリング法によって作製した。本研究では、高周波スパッタリング装置（MNS-3000-RF、ULVAC、Inc.）を用い、バックグラウンド圧力が 5×10^{-5} Pa 以下、スパッタリング圧力が 0.2 Pa、出力が 100W で薄膜を形成した。各薄膜の N 濃度は、エネルギー分散 X 線分光法（EDS、JED-2300F、Jeol）によって測定した。約 1 nm の分解能を有する原子間力顕微鏡（AFM、WA020、日立）によって、これらの厚い薄膜試料の厚さ変化を測定した。アニーリング後の位置シフトまたはその他の原因による誤差は約 5~15nm でした。そこで、本研究では、厚さ測定の相対誤差を減らすために、厚さ 2.5 μm の薄膜を利用し、厚さの変化を測定した。また、厚い薄膜試料を利用し、結晶化による形態変化を簡単に観察することもできる。

ガラス基板上に厚さ 10nm の SiO_2 保護層が付く厚さ 200nm の GeTe および GeTeN 薄膜試料を作製した。これらの試料は X 線回折装置による結晶構造の測定のためである。

3. 実験結果および考察

3.1 窒素添加新材料の形成

本研究では、表 1 に示す $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$ 流量比でスパッタリング法によって材料を形成した。各材料の N 濃度を図 1 に示す。GeTeN0.5 および GeTeN1.0 膜の N 濃度は低すぎて検出できなかった。

表 1 成膜条件

材料	N_2 流量 (sccm)	Ar 流量 (sccm)	流量比 $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$
GeTe	0.0	10.0	0.00
GeTeN0.5	0.5	9.5	0.05
GeTeN1.0	1.0	9.0	0.10
GeTeN2.0	2.0	8.0	0.20
GeTeN4.0	4.0	6.0	0.40

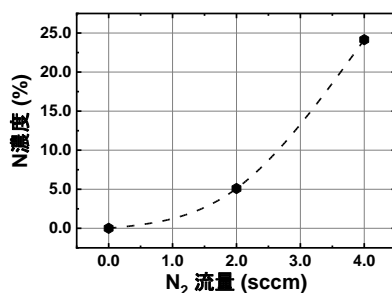


図1 GeTe およびN ドープ GeTe の N 濃度

3.2 薄膜の特性評価

400°Cでのアニーリング後の GeTe および N をドープした GeTeN 薄膜の形態を図 2 に示す。N をドープしていない従来の GeTe では、多くの亀裂がはっきりと観測された。軽く N をドープした GeTeN0.5 薄膜では、いくつかの亀裂が観測された。亀裂は、結晶化時の大きな体積変化に起因する高い応力によるものと考えられる。N をドープした GeTeN1.0 および GeTeN2.0 膜には亀裂は観測されなかった。したがって、GeTe に N をドープすることにより、膜の結晶化による内部応力を大幅に低減できることは明らかである。

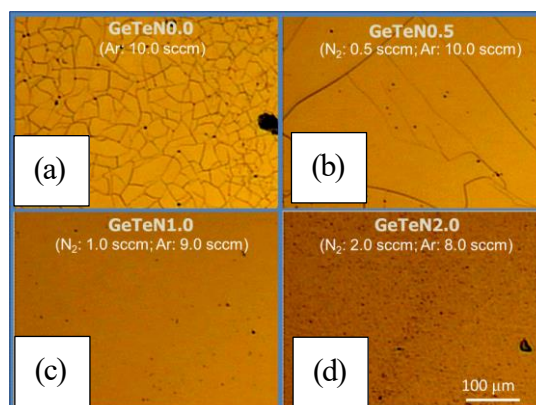


図2 400°Cでアニールした GeTe およびN ドープ GeTe の薄膜の形態

図 3 に示すように、アニーリングによる GeTe および N をドープした GeTeN 膜の膜厚変化を調べた。厚さ変化の測定には、2.5 μm の厚さの試料を用いた。結晶化温度は、各薄膜の XRD 測定結果から得られた。これらの薄膜では、結晶化前の厚さはほとんど変化しなかった。N をドープしていない GeTe とわずかにドープした GeTeN において、結晶化時に厚さの減少を示した。結晶化により、GeTe では 5.5~7.5% の厚さの減少、GeTeN0.5 では 5~7% の厚さの減少、GeTeN1.0 では 4~7% の厚さの減少が見られた。これは、Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の 6~10% 変化とほとんど一致している。

400°Cまでの GeTeN2.0 の適切な N ドーピングでは、厚さの変化はほとんど示されなかった。N を GeTe に多くドープする GeTeN4.0 において、薄膜の厚さは 3~7% 増加している。したがって、

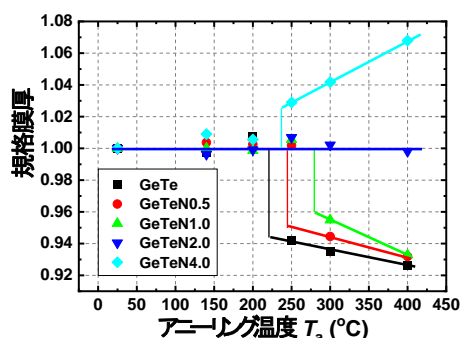


図3 アニーリングによる GeTe およびN ドープ GeTe の膜厚変化

適切な量の N を GeTe にドーピングすると、結晶化による薄膜の厚さの減少が大幅に減り、体積変化のほぼないカルコゲニドが得られることが可能である。

X線回折 (XRD) パターンを測定し、GeTe および GeTeN 膜の結晶化挙動を明らかにした。これらのアズデポ状態の薄膜の XRD パターンに結晶性ピークが示されなかったことから、スパッタリング後にアモルファスであったことを意味する。結晶ピークは、それぞれ 220、240、280、および 360°C でアニーリングした後に、GeTe、GeTeN0.5、GeTeN1.0、および GeTeN2.0 薄膜の XRD パターンに現れ始めた。図 4 は、360°C でアニーリングした後の GeTe および GeTeN 膜の XRD パターンのまとめを示す。XRD パターンから、GeTe および GeTeN 膜の結晶 (高濃度にドーピングされた GeTeN4.0 を除く) が面心立方 (FCC) 構造を持っていることがわかった。360°C までアニールされたこれらの膜の XRD パターンは、FCC 結晶構造のみを示している。これは、FCC と六角形の結晶構造の両方を示す他の Sb 含有 GeSbTe 材料とは異なる。FCC から HEX 構造への相転移は、約 250~350°C で発生している。また、GeTeN4.0 膜では、GeN のピークが観察された。

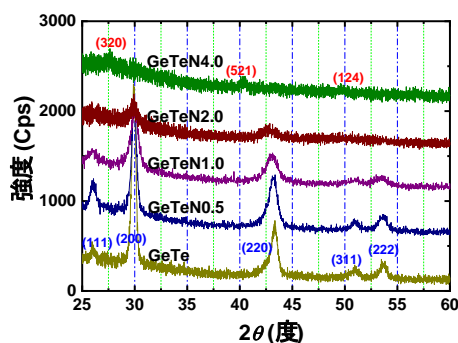


図 4 GeTe および N ドープ GeTe の XRD パターン

3.3 素子作製と信頼性評価

作製した素子の模式図を図 5 (a) に示す。上部電極 TE と下部電極 BE の間に GeTe 或いは N ドープ GeTe 層が挟まれる。試作した素子の電極部分に探針を接触させ、素子を測定した時の様子を図 5 (b) に示す。図 6 に示している素子の I - V 特性によると、GeTe 素子の半分しかが相変化していることに対して、N ドープ GeTe 素子の全ては相変化している。GeTe に N をドーピングすることで、素子の信頼性を向上させたことが明らかである。

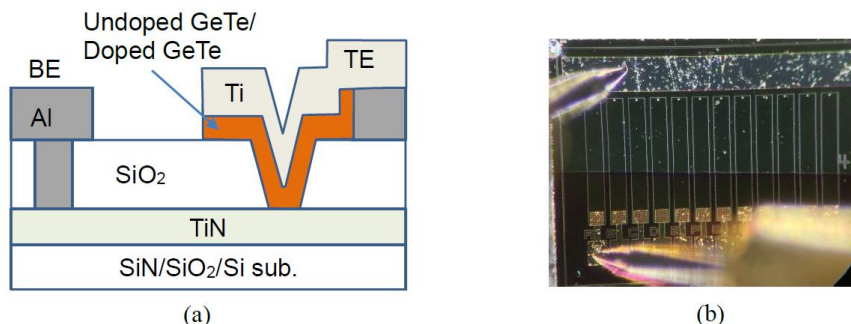


図 5 (a) 素子の模式図 (b) 素子の測定時の様子

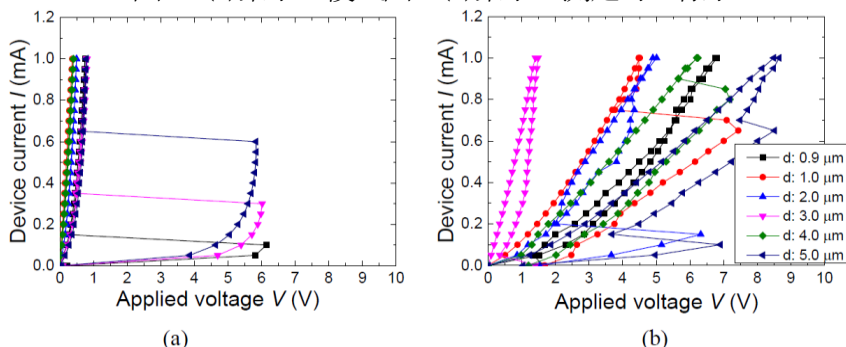


図 6 素子の I - V 特性 (a) GeTe (b) N ドープ GeTe