

SnSe 単結晶の気相成長及び極性メモリー現象

沼田 正・篠原正典*・七呂 勇**

(受理 昭和 52 年 5 月 30 日)

VAPOUR GROWTH OF SnSe SINGLE CRYSTAL And POLARIZED MEMORY EFFECT

Tadasi NUMATA, Masanori SHINOHARA
and Isamu HICHIRO

Thin films of SnSe single crystal with (001) growth surface were grown in an argon atmosphere by the sublimation method.

Polarized memory effects were found in point contact diodes constructed with these SnSe crystals and Cu whiskers. The detailed features of memory characteristics depend on the choice of metals for the point contact electrode, on the sharpness of the contact and also electrical forming is necessary to cause the memory effect.

When the diode was switched from OFF to ON state, a damage was appeared under the contact electrode. Electron microprobe X-ray analysis has been performed on these damages.

§ 1 ま え が き

SnSe 単結晶は Sn, Se の混合物を熔融固化させることにより容易に製作可能である^{1a)}が, Se の蒸気圧が高いため良質の結晶を得るためには高压容器が必要となる. 我々は Sn Se 粉末をアルゴン雰囲気中で熔融昇華させる静的昇華法により, 良質の薄板状単結晶を得ることが出来たので簡単にその方法につき述べる.

極性メモリー現象については $C_dS^{2)}$, $Nb_2O_5^{3)}$, $C_dSe^{4)}$, $CdTe^{4)}$, $TiO_2^{5)}$ 等の薄膜, $ZnSe$ のヘテロ接合⁶⁾, $GaAs-GaAsP$ 接合⁷⁾ 等につき多くの報告がある. 我々は SnSe 薄膜単結晶に Cu を点接触させたダイオードにつき, 菊池等により報告されている $CdSe-Cu$ 点接触ダイオード⁸⁾ に見られる極性メモリー現象に類似なメモリー現象を見出したのでここに報告する.

§ 2 昇華法による単結晶の製作

まず純度 99.9% の Sn, 純度 99.99% の Se を石英管内で混合熔融させることにより, SnSe の多結晶を作る. 次にこれを微粉末にし, 丸形電気炉内に挿入された内径 1.7cm, 長さ約 62cm の石英管内の炉心近くに配置された長さ約 5cm の石英ポート内に入れる.

石英管内に大気圧のアルゴン気体を流し, 石英ポート内の SnSe 粉末を電気炉により約 1,000°C に加熱する. アルゴンの流れをとめ, 1,000°C に保ったまま SnSe をアルゴン雰囲気中で昇華拡散を続け, 静的気相成長法により炉心より約 11~12cm 離れた管壁温度 700~600°C の範囲の石英管管壁上に良質の薄板状の SnSe 単結晶群を成長させることが出来た. 以上が我々が採用した昇華気相成長法の概略である.

使用する石英管及び石英ポートはあらかじめ化学的に充分洗浄し, また使用前に約 1,000°C で充分から焼する. この清浄操作は管壁に成長する SnSe 結晶に対する管壁上の結晶成長核を減少させ, 少数の大きな単結晶を得るために特に必要であると思われる.

石英ポート温度 1,000°C, 昇華加熱保持時間 12 時間の結晶成長操作により, 大きなもので 4~5 mm 厚さ~ 0.15 mm の白銀色に輝く良質の薄板状 SnSe の単結晶が得られた. 勿論, 加熱保持時間を長くすれば, より大きな結晶が得られるであろう.

SnSe の結晶系は斜方晶系であることが知られており^{1b), 1c)}, 我々の Laue 法による観察によれば, 得られた薄板状単結晶の表面はみな C 軸に垂直な (001) 面を有しており, その表面は光学顕微鏡で見える限り極めて平坦なものが多かった. また中には特に小形結晶のものには樹枝状に成長したものもかなり多く見られ

* 電信電話公社, ** 松下電気株式会社

た. 第1図, 第2図にそれぞれ代表的な薄板状結晶の表面及び樹枝状結晶の顕微鏡写真の例を示す.

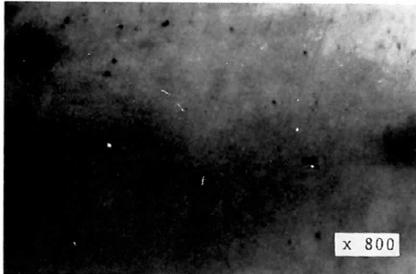


図1 薄板状単結晶の表面 (001)

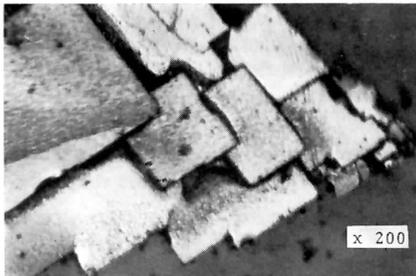


図2 樹枝状結晶の表面

EMX (electron microprobe X-ray analysis) で結晶の定量組成分析⁹⁾してみると, 組成はいたる所均質であるが, 第1表に示すように, すべての結晶で S_e の方が若干化学量論的組成比が上まわっていた.

表 1 試験中の Sn, Se の原子比

試料	Se/Sn
No. 1	1.13
No. 2	1.11
No. 3	1.10
No. 4	1.11

熱端子法, 点接触の整流方向でみる限り, 得られた結晶はすべてP型であり, van der Pauw¹⁰⁾ 法四端子測定によると試料の導伝率は室温で約 $5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった. また導伝率の温度依存性の測定から試料は不純物伝導を示すことが知られた.

§ 3 整流特性及び極性メモリー現象

上述の方法で得られた S_nS_e 薄板状単結晶で第3図に示すような構造の点接触ダイオードを作り, その電

圧電流特性を測定した. S_nS_e 結晶は絶縁基板上に I_n 電極を使用してオーミックに接触させ, S_nS_e の (001) 面上に C_u または S_n の細線を点接触させている. 第4図には点接触電極の先端の形状と大きさが示してある.

C_u を点接触させた場合の静的電圧電流特性を第5図に示す. C_u を (-), S_nS_e を (+) バイアスしたときが順方向で, その逆が逆方向特性を示し, 明白な整流特性を示していることがわかる. 図の逆方向での点線は破壊を示している. S_n 電極を用いた場合も同様な整流特性を示すが若干整流比が悪い. 100Hzの交流電圧を加えた場合の S_n 点接触ダイオードの特性が第6図に示してある.

C_u 電極を点接触させ, 交流電源を用いてブラウン管面上に電圧電流特性を画かせながら, 前述の場合より印加電圧を大きくしていくと, 第7図に示すような原点に対して点対称的な極性メモリー現象が出現するのが認められた.

この現象について詳細に調べてみると, 極性メモリー現象を起す条件として次の事項が掲げられる.

- (1) 電極金属の種類 電極に C_u を用いた場合は極

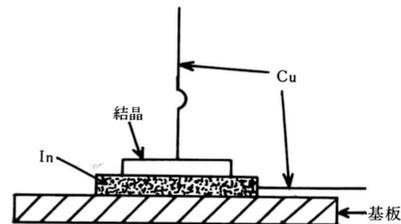


図3 S_nS_e - C_u 点接触ダイオードの構造

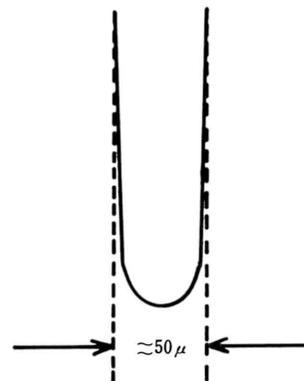


図4 C_u 電極の先端の形状と大きさ

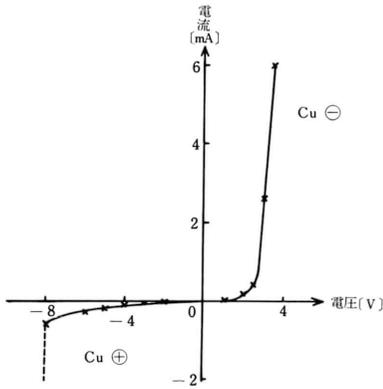


図5 SnSe-Cu 点接触ダイオードの電圧電流特性

性メモリー現象が現われるが、 S_n を用いた場合には現われず第6図に示すような単なる整流特性のみが現われる。即ち極性メモリー現象は使用する点接触電極金属の種類に依存する。

(2) 電極の形状 電極の先端を細くし、接触部分の直径を 10μ 以下にすると極性メモリー現象が現われたが、直径が約 1mm の大きさの電極を用いた場合にはメモリー現象は現われなかった。即ちこの現象が起るためには点接触部分の直径が非常に小さいことが必要である。

(3) 電極間に適当な高いバイアスをかける (フォミング)。結晶の両端にかかる電圧が小さい場合には単なる整流特性を示すが、ある電圧 (結晶及び接触の具合により異なるが約 $3\sim 4\text{V}$) 以上にすると極性メモリー現象が現われる。またしばらく交流電圧をかけメモリー現象を反復させておくと、その波形 (第7図) は次第に安定化してくる。

次にその動作について述べる。第8図において、直流電源を用い、初め C_u を (+) にし、 S_nS_e を (+) にバイアスすると、即ち順方向に電圧を印加すると、 $O\rightarrow A$ のような高抵抗の状態 (以下 OFF 状態と呼ぶ) がみられる。さらに電圧を増していくと突然AからBへのスイッチが起る。その後電圧を下げていくと、 $B\rightarrow O$ の低抵抗状態 (以下 ON 状態と呼ぶ) を移行する。Oの状態から順方向に電圧を上げて、 $O\rightarrow A$ へは移行せず、 $O\rightarrow B$ のON状態を保持する。即ち低抵抗のON状態がメモリーされたことになる。

この状態を変えるには電圧を逆方向に加えねばならない。即ち C_u を (-) にして電圧を加えていくと、 $O\rightarrow C$ の低抵抗のON状態を移行し、さらに電圧を増

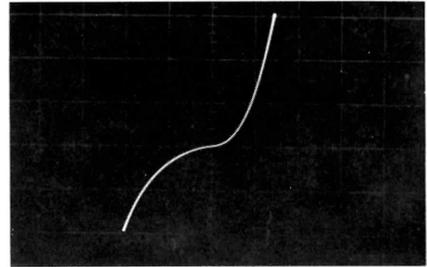


図6 $S_nS_e-S_n$ ダイオードの電圧電流特性
100 Hz, 縦軸 1mA/div , 横軸 2V/div .

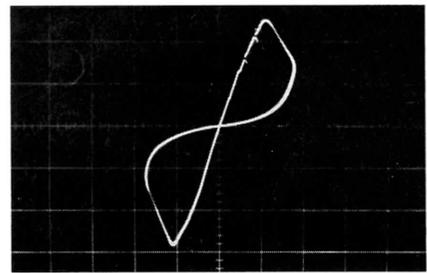


図7 S_nS_e-Cu ダイオードの極性タモリー現象
縦軸 2mA/div , 横軸 5V/div .

していくと、突然 $C\rightarrow D$ へのスイッチが起る。その後電圧を減少すると、 $D\rightarrow O$ へと移行し高抵抗のOFF状態がメモリーされる。Oの状態から逆方向に電圧を増しても、 $O\rightarrow C$ へは移行せず $O\rightarrow D$ のOFF状態を保持する。さらに電圧を高くしていくとDを越え所謂なだれ破壊現象を引起す。以下この過程を繰り返す。

次に初め C_u を (+) にすると、 $O\rightarrow D\rightarrow E\rightarrow O$ と移

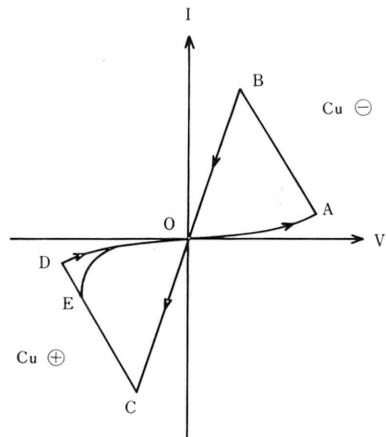


図8 極性メモリー現象

行し、E→OのOFF状態をメモリーし、その後電圧を逆に即ち C_u を(-)にすると上述した過程を繰り返す。

またOFFからONへのスイッチでは、殆んど同じ道筋をたどるが、ONからOFFへのスイッチの際は不安定で同じ道筋をたどるとは限らない。しかし一度OFF状態になると安定する。以上は最初から直流電源を用いて試みた結果であるが、事前に交流電源を使用してOFF→ON→OFF→ONを繰り返させておくと、ループは次第に安定し、同じ道筋をたどるようになる。

第7図の極性メモリー特性は C_u 点接触電極を用いたダイオードで100Hzの交流電源を使用して得られたものであるが、ON状態は殆んど直線的でオーミックであり、OFF状態は非オーミックであるが整流性は殆んど示していない。写真ではO→CのON状態中に若干の不安定性がみられる。

§4 ダメージの観察とEMX分析

結晶の表面に C_u 電極を接触させ、メモリー現象を起させながら、顕微鏡で結晶の表面を観察すると、OFFからONへスイッチするとき(このとき C_u 電極は(-)、電極直下に小さなダメージが生じた。その大きさは約10~20 μ であり、電極の周囲には何等の変化も見られなかった。

第9図はこのダメージの顕微鏡写真であり、ダメージの周辺に見られる細長の黒い斑点群は C_u 電極を結晶に接触させるとき、電極が結晶に軽く触れて生じた疵である。

このダメージは高いバイアスを加えたとき、なだれ破壊によって電極下の結晶表面上に生ずる疵とは別種のものであり、電圧を加えながらON状態を持続しておくと、その大きさはある程度まで成長するが、そ

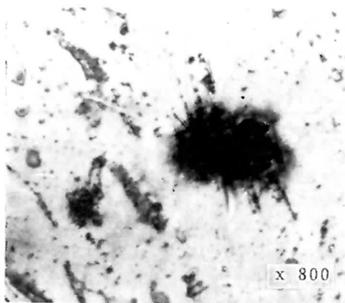


図9 ダメージの拡大写真

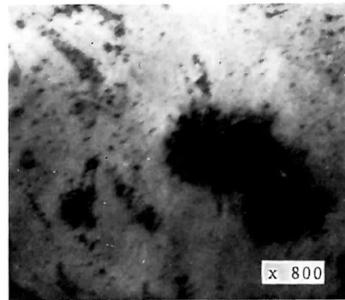


図10 ダメージの成長

の後は大きさに殆んど変化は見られない。第10図はダメージが成長した状態を示している。

ONからOFFへのスイッチのときには、この種のダメージは生じない。ただ電極下の結晶表面上には接触により力学的に生じた大きさ1 μ 程度の小さな疵が見られるだけである。

電圧を印加しながらON状態にかなりの時間保持されたダイオードから点接触 C_u 電極を取りさり、生じたダメージを、ダメージを横切ってEMXで線分析して得られた組成変化の一例を第11図に示す。

この分析結果からわかるように、ダメージ内では組成に急激な変化がみられる。即ちダメージ領域内では S_n , S_e 濃度は大きく減少し、それに反して大量の C_u 原子がダメージ領域内の $S_n S_e$ 結晶内部へ侵入していることがわかる。この抜け出た S_n と侵入した C_u との原子比を比較してみると、ほぼ $S_n : C_u = 1 : 2$ の割合になっている。 S_n を4価、 C_u を2価と考えると、上記の原子比より、ダメージ内で S_n と C_u とが殆んど置換しているものと考えられる。この C_u 原子と置換したと思われる S_n 原子はダメージ領域外の結晶内部へも僅かは拡散していると思われるが、主として C_u 電極の方へ拡散移動したものと考えられる。

S_e 原子もダメージ領域内で大きく減少しているが、線分析の結果を見れば、 S_e 原子も S_n 原子同様に C_u 電極へ移動したものと考えられる。

ダメージ領域内では S_n , S_e 原子の大量の減少、 C_u 原子の大量の侵入という物質の輸送が起っているわけであるが、その移動の機構の詳細は不明である。しかしながらOFFからONへのスイッチ時の電圧は数ボルトであり、点接触部の直径は約10 μ であるので、電極直下の電界は $10^4 \sim 10^5 V/cm$ にもなっており、この高電界と発生するジュール熱による局所的高温を考えると、スイッチ時に S_n , S_e , C_u がそれぞれイオ

ンあるいは原子として電界または拡散により移動可能な状態になり得るであろう。また S_e の酸化数は -2 , $+4$, $+6$ であるので, S_e 原子が表面電極へより多く引きよせられることも可能であろう。

第12図, 第13図はそれぞれ交流電源を使用して OFF→ON→OFF→ON を反復させメモリ特性を安定化させた後直流電源に切り換え ON 状態に5分間保ったものと, 同じく OFF 状態に5分間保ったもののそれぞれのダメージの EMX 線分析の結果である。

ON 状態に保ったものの方は多量の S_n , C_u が移動し, S_e の移動量も多い。またダメージの直径も大である。これに反して OFF 状態に保ったものでは S_n , S_e , C_u の移動量は少く, ダメージの直径も小さい。しかしながらダメージ領域内の S_n , S_e の減少, C_u の侵入が ON 状態の場合と同様に認められる。

この点接触 C_u 電極直下に生ずるダメージ即ち点接触直下の $SnSe$ 結晶内の局所的領域内における S_n , S_e , C_u の物質移動が $SnSe-Cu$ ダイオードの極性メモリ現象に本質的役割を演じていることは確実であろう。というのは初め直流電源を用いて OFF→ON→OFF を繰り返させると, OFF→ON→OFF の道筋は不安定である。しかしながらあらかじめ交流電源を用いて, ある時間 OFF→ON→OFF を反復させると交流メモリ特性は安定化する。またその後直流電源を用いた直流メモリ特性も安定化する。このことはダメージがある程度まで進行して成長することが, メモリ現象の安定化と密に関係しているものと思われる。

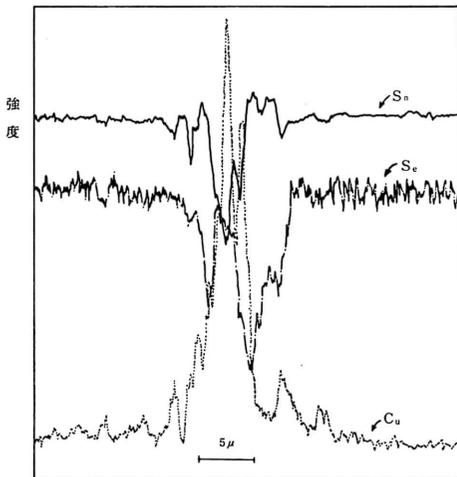


図11 ダメージのEMX分析曲線, ON状態保持

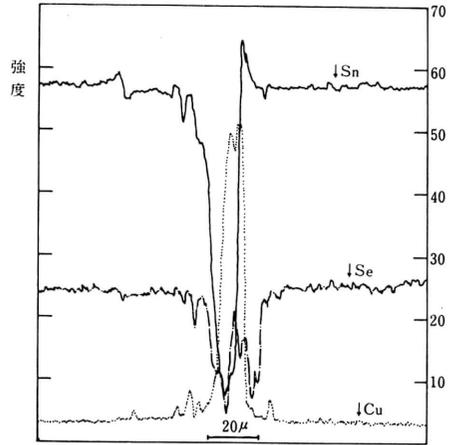


図12 ダメージのEMX分析曲線
交流電圧印加後 C_u 針(-)に5分間保持

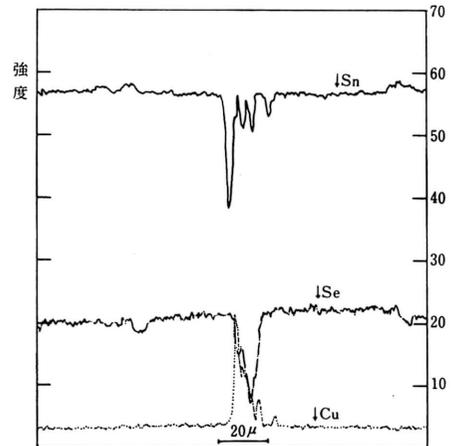


図13 ダメージのEMX分析曲線, 交流電圧印加後 C_u 針(+)に5分間保持

§ 5 若干の検討

以上我々が $SnSe-Cu$ 点接触ダイオードで得た結果は菊池等⁸⁾が $CuSe-Cu$ 点接触ダイオードで得た結果と非常に良い類似性を有している。

まず極性メモリ現象を起すための§3で述べた3条件は菊池等の得たものと全く同じである。異なる点は $CuSe-Cu$ ダイオードの場合は Cu の針に正の印加電圧がかかる極性(針+)のとき OFF から ON へ, Cu の針に負の電圧がかかる極性(針-)で ON から OFF へのスイッチが起っている。我々の場合はこの逆であるが, $CuSe$ が n 型半導体であるのに, $SnSe$

が*p*型半導体である点を考慮すれば、この矛盾はなくなるであろう。

また $C_dS_e-C_u$ では針(+)のとき、ダイオードとしては正方向バイアスのとき、かなりの量の C_u 原子が C_dS_e 内に入るが、我々の場合は針(-)のとき、ダイオードとしては正方向バイアスのとき、大量の C_u 原子が S_n 原子と置換するように入っている。

$C_dS_e-A_u$ の場合¹¹⁾には C_d 原子の移動は EMX によっては認められていない(多分 $C_dS_e-C_u$ の場合も同様であろう。)が、 $S_nS_e-C_u$ の場合には大量の S_n 原子の移動による減少が生じている点が大きな相違である。

菊池等は $C_dS_e-C_u$ 点接触ダイオードでは高電界中で極性に依存した C_u の輸送が起り、ON 状態では C_u と S_e の低抵抗の化合物が生成され、OFF 状態では C_u 原子が低抵抗の C_dS_e のドナー準位をコンペイトすることにより高抵抗状態が出現するという考えでメモリー現象を理解しようとしているようである。

我々の場合も物質の輸送があり、EMX 線分析によると侵入した C_u 原子の濃度のピーク内に母体結晶内よりは減少しているが、 S_e 原子濃度のピークが見られる。従って ON 状態では C_u と S_e の低抵抗の化合物が生じている可能性は充分にある。しかし、第13図にみるように交流メモリー特性を画かせた後 OFF 状態に5分間保ったダイオードのダメージ内にも C_u の侵入量は少いが同様な C_u と S_e のピークが見られる。 $S_nS_e-C_u$ の場合は $C_dS_e-C_u$ の場合と異なり、 S_n , S_e , C_u の三原子の大きな輸送があり、 S_n の減少に伴って S_nS_{e2} (*n*型)も生じ得るであろうし、その他 S_n , S_e , C_u 間の化合物等が S_nS_e 結晶内部及び C_u 電極表面上にも生じ得るであろうから実体的構造は非常

に複雑であり、 $S_nS_e-C_u$ ダイオードのメモリー機構を今の段階で推定することは困難である。

終に本実験に協力された電子工学基礎講座の坂元技官及び EMX の測定でお世話になった教養部地学教室の根建助教授並びに結晶の Laue 写真の撮影に協力された工業物理学講座の小原助手に感謝の意を表する。

文 献

- 1 a) 沼田正: 物性論研究, 27, (1950), 1.
- 1 b) Y. Matukura, T. Yamamoto, and A. Okazaki: Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ. B1, (1953), 98.
- 1 c) A. Okazaki, and I. Ueda: J. Phys. Soc. Japan, 11, (1956), 470.
- 2) K. L. Chopra: Pro. IEEE, 51, (1963), 1242.
- 3) W. R. Hiatt, and T. W. Hickmott: Appl. Phys. Letters, 6, (1956), 106.
- 4) B. M. Antic and A. P. B. Sinna: Proc. IEEE, 56, (1968), 1259.
- 5) F. Argall: Solid State Electron, 11, (1968), 535.
- 6) H. J. Hovel: Appl. Phys. Letters, 17, (1970), 141.
- 7) L. Esaki and L. L. Chang: Phys. Rev. Letters, 25, (1970), 653.
- 8) M. Kikuchi, M. Saito, H. Okusi and A. Matsuda: Solid State Commun, 9, (1971), 705.
- 9) 山内郁・渡辺融・紀本静雄共著: X線マイクロアナライザ, (日刊工業新聞社).
- 10) L. J. Van der Pauw: Philips Res. Rept, 13, (1958), 1. Philips Tech. Rev. 20, (1958/59), 220.
- 11) H. Okusi, M. Saito, M. Kikuchi and A. Matsuda: Solid State Commun. 9, (1971), 991.