

# 科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料 〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間	2021～2025
課題番号	21H05009
研究課題名	多形メモリテクノロジーの創成
研究代表者氏名（ローマ字）	須藤 祐司（SUTOU Yuji）
所属研究機関・部局・職	東北大学・工学研究科・教授
研究者番号	80375196

## 研究の概要：

本研究では、次世代新メモリデバイス創成に向け、半導体化合物の結晶多形変化の学理を構築する事を目的とし、その相変化メカニズムの解明や多形変化の外場応答制御に挑戦し、「多形メモリテクノロジー」を開拓する。そのため、MnTeをはじめとする結晶多形変化半導体の熱歪み、電気、光、磁気を用いた外場応答制御を調査すると共に、その多形変化メカニズムを解明し、その学理技術の構築を目指す。

研究分野：金属材料物性関連

キーワード：多形変化、相変化メモリ、光誘起相変化、磁場誘起相変化

## 1．研究開始当初の背景

Society 5.0の実現に向け、膨大な情報を記憶するメモリデバイス、中でも、コンピュータの電源を切っても情報が消えない不揮発性メモリ(NVM)の革新は絶対不可欠である。現在、Siテクノロジーの超微細化技術により隆盛を極めているフラッシュメモリがNVMの主役となっており、USBメモリやメモリカードのみならずSSDにも利用され始めているが、数年後には月間400エクサバイトに迫る勢いで世界を流通する情報量は急増しており、より一層の不揮発性メモリ性能の進化が期待されている。一方、その動作原理により、フラッシュメモリ微細化、即ち、大容量化に限界が見え始めている。また、情報爆発は消費電力増加を招くため、将来に向けてはメモリの超大容量化と共にメモリ動作の超省エネ化が重要な課題である。

## 2．研究の目的

ポスト Si テクノロジーの一つに相変化メモリテクノロジーがある。相変化メモリには相変化材料が用いられる。ここでいう相変化材料とは、アモルファス相と結晶相間の可逆的な相変化が可能な材料を指し、その相変化に伴い大きな物性変化を示す。その一方で、アモルファス相を利用することに起因して、相変化メモリは（一）動作電力、（二）耐熱性、（三）寿命に課題を残している。研究代表者らは、多形体として知られる MnTe が、結晶多形変化に伴い大きな物性変化を示すと共に、その多形変化を室温にて可逆かつ不揮発的に超高速制御できることを見出した。その知見を基に、本研究では「多形メモリテクノロジー」の開拓に向け、MnTeをはじめとする多形変化半導体を提案し、新たな結晶多形の相変化の学理及びその外場応答制御手法（図1）を確立し、次世代新メモリデバイスへ向けた材料ブレークスルーを目指す。

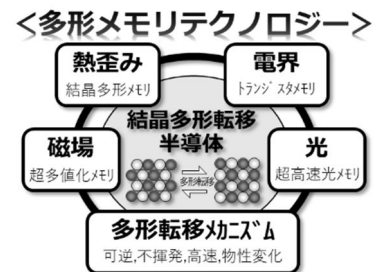


図1. 研究の全体像。

## 3．研究の方法

本研究では、多形メモリテクノロジーの開拓に向け、MnTeをはじめとする結晶多形半導体について、（ ）熱歪み応答、（ ）電界応答、（ ）光応答、（ ）磁場応答といった外場応答制御を試み、その多形変化メカニズムを解明すると共に学理技術の構築を目指す。

## 4．これまでの成果

【MnTe多形変化の熱歪み制御】MnTe/電極界面に大きな熱歪み（圧縮）が生じる場合、多形変化温度が低下することを明らかにし、その依存性は約 $-20.5 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ であることを示した。

【数値計算による最適物性評価】電気パルスを用いた局所ジュール加熱による相変化制御について数値計算により検討を行った。その結果、ジュール加熱による温度上昇に及ぼすトムソン効果は、電極/相変化材料の界面接触抵抗の寄与を示す無次元数： $C = \frac{\rho_e}{\rho_s} \frac{t_e}{z}$ （ $\rho_e$ : 電極の電気伝導率、 $\rho_s$ : 相変化材料の電気伝導率、 $t_e$ : 電極の厚さ、 $z$ : 相変化材料の厚さ）によって支配（ $\rho_e$ : 接触抵抗、 $x$ 及び $z$ : 相変化材料の厚さ及び電気伝導率）されることを明らかにした。更に、動作エネルギー $E$ は、 $E = (1 + C) T \Delta T$ （ $T$ : 熱伝導率、 $\Delta T$ : 温度変化（融点）、 $z$ : 相

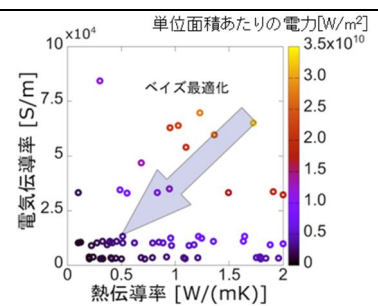


図2. 機械学習による最適物性探索。

変化材料層厚さ)できることを示し、機械学習を併用することで省エネルギー化には小さな 及び を持つ材料が最適であることを示した(図2)。

【電界応答制御】MnTeを用いた三端子デバイスについて、デバイス試作とトランジスタ特性評価を行なった。スパッタ成膜時に得られる  $\gamma$ -MnTe 薄膜においてON/OFF比が三桁程度のpFET動作を確認した。また、MnTeのような結晶間の多形変化ではなく、組成変化を伴わないアモルファス-結晶間の相変化により、GeTe<sub>2</sub>という準安定な層状物質を発見した。本物質に対して二端子型のデバイス特性を評価したところ非線形な電流-電圧特性を示した(図3)。

【光応答制御】SnSe多形体について、フェムト秒レーザー照射による光誘起相変化による相制御を目的として、時間分解分光法を用いてその超高速光応答を測定した。その結果、各励起強度におけるコヒーレントフォノン振動は4つのモードから形成されていることが分かったが、励起強度を増大しても新しい振動モードの出現、即ち、低温相に由来するモードの消失等の光励起後の相変化を示唆する挙動は観測されなかった。一方、 $\gamma$ -MnTe薄膜の光誘起多形変化を調査した結果、フェムト秒レーザー誘起による 相から 相への非熱的かつ不揮発的な構造変化を観察することに成功した。

【磁場応答制御】磁気特性が未知であった  $\gamma$ -MnTe薄膜の磁気特性を調査した結果、室温から液体窒素温度の範囲内においては強磁性を示さないことが判明した。

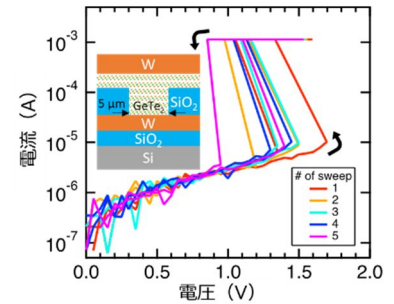


図 3. 新層状物質 GeTe<sub>2</sub>を用いた二端子デバイスの電流-電圧特性。

## 5 . 今後の計画

これまでに引き続き、様々な多形半導体の熱歪み応答制御、電界応答制御、光応答制御、磁場応答制御について調査を行う。これまでの研究により、MnTe 多形半導体以外の多形体薄膜についても、ジュール加熱により大きな物性変化が生じることを突き止めており、それら相変化メカニズムを解明していく。また、MnTe へ第三元素 X 添加により磁気物性が変化する知見も得ている。今後は X-Mn-Te 薄膜の磁場応答制御を試みていく。また、MnTe を中心とする研究の遂行を通して、当初の研究では予見していなかったが、水素を利用した相変化に伴う電気抵抗変化を利用することで負性抵抗特性が得られることを見出すことにも成功している。今後は、新たな材料や新たな相変化メカニズムの理解を深化させ、多形メモリテクノロジーの確立を目指す。

## 6 . これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. "Discovery of a metastable van der Waals semiconductor via polymorphic crystallization of amorphous films", Y. Saito, S. Hatayama, W.H. Chang, N. Okada, T. Irisawa, F. Uesugi, M. Takeguchi, Y. Sutou, P. Fons, **Materials Horizons**, 査読有, accepted (2023/2/20).
2. "Effect of N dopants on the phase change characteristics of Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> film revealed by changes in optical properties", Y. Shuang, S. Hatayama, D. Ando, Y. Sutou, **Applied Surface Science**, 査読有, 601, 154189-1-10, 2022.
3. "Understanding the Origin of Low-Energy Operation Characteristics for Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> Phase-Change Material: Enhancement of Thermal Efficiency in the High-Scaled Memory Device", S. Hatayama, T. Yamamoto, S. Mori, Y.H. Song, Y. Sutou, **ACS Applied Materials and Interfaces**, 査読有, 14, 44604-44613, 2022.
4. "Electrical Conduction Mechanism of  $\gamma$ -MnTe Thin Film with Wurtzite-Type Structure Using Radiofrequency Magnetron Sputtering", M. Kim, S. Mori, Y. Shuang, S. Hatayama, D. Ando, Y. Sutou, **physica status solidi RRL**, 査読有, 16, 2100641-1-8, 2022.
5. "Thermal stress control of the polymorphic transformation in MnTe semiconductor films", S. Mori, Y. Wang, D. Ando, F. Narita, Y. Sutou, **Materialia**, 査読有, 24, 101493-1-9, 2022.
6. "Phase control of sputter-grown large-area MoTe<sub>2</sub> films by preferential sublimation of Te: amorphous, 1T' and 2H phases", S. Hatayama, Y. Saito, K. Makino, N. Uchida, Y. Shuang, S. Mori, Y. Sutou, M. Krbal, P. Fons, **Journal of Materials Chemistry C**, 査読有, 10, 10627-10635, 2022.
7. "Design strategy of phase change material properties for low-energy memory application", T. Yamamoto, S. Hatayama, Y. Sutou, **Materials & Design**, 査読有, 216, 110560-1-10, 2022.
8. "Influence of Thomson effect on amorphization in phase-change memory: dimensional analysis based on Buckingham's theorem for Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>", T. Yamamoto, S. Hatayama, Y.H. Song, Y. Sutou, **Materials Research Express**, 査読有, 8, 115902-1-13, 2021.

## 7 . ホームページ等

<http://www.sutou-lab.jp/>