

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 9 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886015

研究課題名(和文) 超格子相変化薄膜の基礎的研究と電子デバイスへの応用

研究課題名(英文) Fundamental study of phase change superlattice films and its application to electronic devices

研究代表者

齊藤 雄太 (Saito, Yuta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・研究員

研究者番号：50738052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、コンピュータなどの電子機器に使われる電子デバイスの高性能化を目指し、それに使われる最適な材料の探索を行った。異なる化合物の組み合わせによって構成される超格子物質において、どの化合物を選択するかで特性が大きく異なることを理論的な計算によって予測し、その計算結果に基づいて実際の材料を作製して評価を行った。材料作製についてはまだ発展途上であるが、今後改良されることで、将来より便利な社会を実現するための電子デバイスが開発されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, comprehensive materials research was carried out for future electronic devices. Our target material is a so called superlattice structure consisting of two different chalcogenide compounds. It was found by theoretical simulation that electronic characteristics strongly depended on the choice of the compound. The physical properties of a proposed superlattice were also evaluated experimentally. Even though material fabrication is still developing, further improvements will be expected to realize a such new functional electronic device.

研究分野：材料科学

キーワード：相変化材料 トポロジカル絶縁体 第一原理計算 電子デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

産業技術総合研究所が提唱し、主体的に開発してきた次世代半導体不揮発性メモリの一つである相変化メモリ用新材料である GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子において、これまで可逆的な二値抵抗状態変化を示すだけでなく、トポロジカル絶縁体である Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に起因する新特性の発現が理論的に予想され、実験的にも興味深い現象が観測、報告されてきた[1, 2]。このような優れたメモリ特性を示し、特異な物性を有する一方で、GeTe と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> という化合物の組み合わせ以外の研究は理論、実験ともにほとんどなされておらず、材料の最適化や化合物組成が特性に及ぼす影響についてはほとんど未知であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子に加え、各種類似の化合物の組み合わせから構成される新規超格子型相変化材料を密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて網羅的に探索し、結晶構造やバンド構造の関係や組成依存性に調査することを目的とした。さらに興味深い特性を示すと予想された超格子膜を実際に作製し、デバイス応用までを視野に入れ、この新しいタイプの材料の可能性を基礎研究から応用まで検討していくことを目指した。

### 3. 研究の方法

(1) 第一原理計算を用いて IVTe/V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> (IV: C, Si, Ge, Sn, Pb; V: As, Sb, Bi; VI: S, Se, Te) 超格子相変化膜の網羅的な研究を行った。超格子膜は異種化合物を積層した構造を有するため、それぞれの化合物の結晶構造や、元素同士の相互作用等によって安定に存在できるかどうかが重要になる。従って、始めに種々材料を組み合わせで第一原理計算を行い、その構造の安定性等を検討した。モデルとしては、IVTe 層が V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> 層に挟まれたような人口超格子構造を仮定し、各元素で置換した時に格子定数や原子間距離が安定なエネルギーに収束するまで最適化を行った。構造を最適化した超格子に関して、バンド構造計算を行い、電子状態に及ぼす組成の影響についても調査した。用いた第一原理計算のコードは WIEN2k で、汎関数には GGA-PBE を用い、スピン軌道相互作用の影響も考慮した計算を行った。

(2) 第一原理計算において興味深い特性を示すと予想された新規超格子相変化膜について、スパッタリング法(物理蒸着法)にて実際に基板上に作製を行った。2種類の合金ターゲットに高真空中でプラズマを発生させ、装置内のターゲットシャッターの開閉を制御しながら、それぞれの膜を交互に積層させた。成膜中は膜の結晶方向を揃えるために基板を 200 前後に保った[3]。作製した超格子薄膜は X 線回折法(XRD)や透過電子顕微鏡

(TEM)により構造解析、X 線蛍光分析法(XRF)で組成分析を行った。

### 4. 研究成果

(1) IVTe/V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> (IV: C, Si, Ge, Sn, Pb; V: As, Sb, Bi; VI: S, Se, Te) 超格子の第一原理計算の結果、構造最適化を行った時の格子定数や原子間距離には組成依存性があり、重い元素ほど距離が長くなる傾向を示した。IV 元素の選択は IV-Te 結合距離に、V 及び VI 元素の選択は V-VI 結合距離に大きな影響を与える一方で、IV 元素が V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> へ与える影響とその逆も大きくなく、それぞれの化合物層間の相互作用が強くないことを示唆していた。これはファンデルワールス力といった弱い結合で結びついている層状化合物が故の結果であると考えられる。また、VI-VI 原子間のファンデルワールス結合距離と格子定数 c には線形な相関があり、ファンデルワールスギャップの距離が大きい超格子ほど格子定数も大きくなることが分かった。ファンデルワールス力などの分散力は、一般に第一原理計算では正確には取り扱えないことが知られており、補正パラメータを使うことで改善されることがある。今回の結果、特に原子番号が大きい元素ほどこのギャップが大きくなり、ファンデルワールス力の影響が大きいことが示唆された。

構造最適化したすべての超格子モデルについて、バンド計算を行った。その結果、バンド構造も選択元素に敏感に依存すること

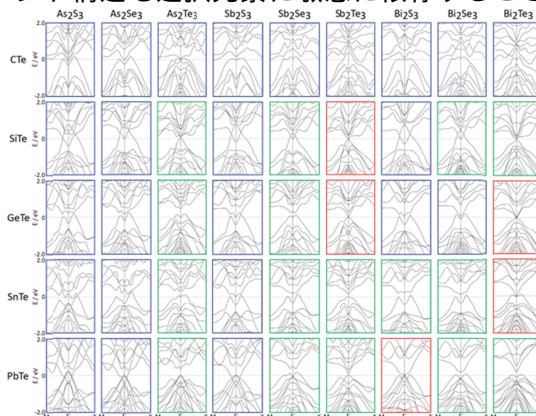


図1. バンド構造の化合物依存性

がわかった(図1)。図1において、縦の軸は IVTe 化合物、横軸は V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> 化合物を示しており、それぞれを結んだ交点にあるのが、それらの化合物によって構成される超格子のバンド構造である。化合物の組み合わせにより、フェルミ準位がバンド中にあるような金属的に振る舞う超格子と(図中青枠)、エネルギーギャップが開く絶縁体的な超格子(図中緑枠)に分類されることがわかった。特に GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> や GeTe/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SiTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> などの限られた組み合わせにおいて、バンドギャップがガンマ点において一点でクロスするようなディラックセメタルになっていることを明らかにした(図中赤枠)。これは、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> や Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> といった典型的なトポロジカル絶縁体を一般絶縁体を積層させた構造に

起因すると考えられる。注目すべきは、トポロジカル絶縁体は一般に表面のみでバンドギャップがクロスするのに対し、本超格子は表面がないバルクの状態においてもディラックコーンを有することである。つまり、バルクの中において、トポロジカル絶縁体と一般絶縁体の各界面が全てトポロジカルな特異界面として振る舞うことを意味しており、実際の薄膜においてトポロジカル効果が界面の数だけ増すことを示唆するものである。さらに、ファンデルワールス補正の有無や、格子定数と原子座標の依存性の詳細な調査から、ディラックコーンが閉じるか開くかは非常にわずかな原子間の距離によって決まることを見出した。GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子においても、安定な構造であればディラックコーンを形成するが、わずかに原子位置を動かすことで簡単にギャップが開くことがわかった。これらの結果から、外部から歪みを印加することで、原子座標を変化させることができれば、ギャップの開閉、すなわち伝導度を制御できるのではないかという新たな着想

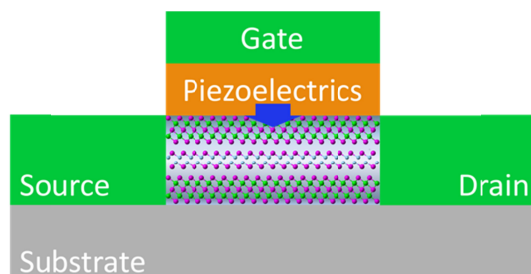


図2. 本研究で提案する超格子を用いたスイッチングデバイスを得た。そこでこのアイデアをもとに、歪み誘起の新しいタイプのスイッチングデバイスを提案した(図2)。本提案デバイスは、ソース、ドレイン、ゲートの三端子と超格子によって構成されている。また、ソース・ドレイン間にあるゲート電極と超格子膜の間には電界印加によって応力を発生する圧電材料を用いる。ゲート電圧によって圧電材料を介して超格子に印加される歪み量を変化させることができれば、ソース、ドレイン間を流れる電流を制御させることができる。これは典型的なスイッチングデバイスの動作原理である。特に、ディラックコーンはほとんど線形なエネルギー分散をしており、キャリアの有効質量が限りなく0に近いので、ON状態において非常に高い移動度が期待される。先行研究である不揮発性メモリの研究から、電気抵抗のON/OFF比は2~3桁程度あることが知られているが、スイッチングデバイスとしてはさらに大きな比が求められるため、今後の材料設計において検討が必要である。今後、そのような構造のデバイスを作製し、動作実証を行うことが望まれる。現在、これらの理論計算の結果については論文執筆中であり、近日中に投稿予定である。

(2) 第一原理計算の結果に基づき、ディラックセミメタルのバンド構造を示すと考えら

れる超格子薄膜についてスパッタ法により成膜を行った。申請者は、層状のカルコゲン薄膜をスパッタ法で高い配向性を持って成長させる手法について既に開発しており、本研究でも同様の手法を用いた[ ]。幾つかの組み合わせの超格子について、高い配向性を有する膜を実際に作製することに成功し、XRD や TEM を用いて確認した。本研究期間だけではデバイス作製までは至らなかったが、薄膜作製のノウハウは概ね取得することができたので、今後の進展が期待される。また、薄膜の電気伝導特性を測定した結果、作製した膜に含まれる不純物欠陥の濃度が高く、期待していたほどの移動度が得られなかった。今後は配向性だけでなく、欠陥濃度も制御できるような成膜手法の開発が望まれる。

#### <引用文献>

R. E. Simpson 他, Nature Nanotechnology, 巻6, ページ501 (2011年)  
 J. Tominaga 他, Advanced Materials Interfaces, 巻1, ページ1300027 (2014年)  
 Y. Saito 他, Physica Status Solidi B, 巻252, ページ2151 (2015年)

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 4 件)

齊藤雄太 他, Electronic structure and deposition behavior of superlattice chalcogenide film, The 26th Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS 2014, 2014年12月5日、浜名湖口イタルホテル(静岡県・浜松市)

齊藤雄太 他, トポロジカル絶縁体カルコゲナイド薄膜のスパッタ法による高配向成膜, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日、東海大学(神奈川県・平塚市)

齊藤雄太 他, Electronic properties of 1VVI-V<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> topological insulator superlattices, Joint Conference 21st International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, 2015年7月30日、仙台国際センター(宮城県・仙台市)

齊藤雄太 他, トポロジカル絶縁体超格子の電子状態に及ぼすファンデルワールス力の影響, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

齊藤 雄太 (SAITO, Yuta)  
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・研究員  
研究者番号：50738052

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：