最近の研究

不揮発性メモリ用 Ge-Cu-Te 系 相変化材料の研究

須藤祐司* 齊藤雄太** 小池淳一***

1. はじめに

次世代不揮発性メモリとして, PCRAM (Phase Change Random Access Memory)と呼ばれる相変化型メモリが注目 されている. PCRAMには、アモルファス相⇔結晶相の可 逆変化が可能な相変化材料(PCM)が用いられる.通常, PCM のアモルファス相の電気抵抗は高く、結晶相は低い. PCRAM では、この両相間の電気抵抗差を利用しデータを 記録する.図1(a)にメモリセルの模式図を示す.上部と下 部に電極が存在し、下部電極と PCM の間には効率的にジュ ール加熱を行うためにヒーターが設けられており、相変化領 域(プログラム領域)はドーム状に形成される.図1(b)にデ ータ書換えおよび読取り時の電気パルス幅と温度の関係を示 す.アモルファス化(高抵抗化:リセット化)動作は,高電 力・極短パルスを印加して PCM を融点($T_{\rm m}$)以上に加熱して 行い,一方で,結晶化(低抵抗化:セット化)動作は,PCM の結晶化温度(T_c)以上かつ T_m以下において比較的長い電気 パルスを与えて行う. また,相変化が生じない小さな電力を 用いてデータの読取りを行う.このように、PCRAMの動 作原理は単純であるためコスト・集積度の面で有利とされて おり、一部、携帯電話へ利用され始めている.

不揮発性メモリには,(i)低消費電力,(ii)高速動作, (iii)データ長期保持性能,(iv)繰返し書換え性能,(v)デー タ読取り信頼性などが要求される.それ故,材料学的観点か ら言えば,上記した(i)~(v)のそれぞれのメモリ特性につ いて、PCMには、(i)融点が低い、(ii)結晶化およびアモ ルファス化の速度が速い、(iii)結晶化温度が高い、(iv)相変 化により相分離を生じない、(v)アモルファス/結晶相間の 電気抵抗比が大きい、といった特徴が必要となる.

現在, PCM として GeTe や Ge₂Sb₂Te₅をはじめとする GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元化合物が使用されている.特に,Ge₂Sb₂Te₅ 化合物を用いた PCRAM は長期書換え性に優れ,高 速動作が可能である⁽¹⁾⁽²⁾.しかし,Ge₂Sb₂Te₅の融点は約 640℃と高く,リセット化に大きな消費電力を必要とする. それ故,PCM とヒーター電極の接触面積を微細化すること で効率的なジュール加熱を実現し,低消費電力化する事が行 われている⁽³⁾⁽⁴⁾.一方,Ge₂Sb₂Te₅の結晶化温度は約160℃





^{*} 東北大学准教授;大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11)

Keywords: *phase change material, phase change random access memory, non-volatile memory, amorphous, crystallization, Ge-Cu-Te* 2013年10月4日受理[doi:10.2320/materia.53.45]

^{**} 東北大学大学院生;大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻(現 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) *** 東北大学教授;未来科学技術共同研究センター

A Study on Phase Transition Characteristics of Ge-Cu-Te Film for Phase Change Random Access Memory; Yuji Sutou*, Yuta Saito**, Junichi Koike***(*Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Nanoelectronics Research Institute, The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba. ***New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai)



と低く⁽¹⁾,アモルファス相の熱的安定性に乏しい.半導体技術ロードマップ(ITRS)によれば、PCRAMの自動車分野など高温環境下への適用が期待されており、2016年以降、PCRAMの作動保証温度は125℃で10年と目標設定されている.しかし、Ge₂Sb₂Te₅アモルファス相の10年保障温度は85℃~110℃程度であり⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾,ITRSの目標を下回る.それ故、Ge₂Sb₂Te₅に代わる新たなPCMの開発が強く望まれている.

以上の背景の下,著者らは,Ge-Cu-Te 三元系合金に注目 した.図2にCu₂Te-Ge_{33.3}Te_{66.7}擬二元系縦断面図を示す⁽⁸⁾. Ge-Cu-Te 三元系にはGeCu₂Te₃化合物が存在し,その T_m は約500℃とGe₂Sb₂Te₅に比べ100℃以上低い.また,液相 線がGeCu₂Te₃に向かって落ち込んでおり,GeCu₂Te₃組成 付近ではアモルファス相が得やすい特徴を持つ.最近, GeCu₂Te₃化合物はアモルファス⇔結晶間の可逆的な相変化 を示し,また,高い結晶化温度を有する事が分かっ た⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾.本稿では,Ge₂Sb₂Te₅との比較を交えながら, GeCu₂Te₃化合物型PCMの相変化挙動およびメモリ特性な どについて紹介する.

2. GeCu₂Te₃の相変化挙動

(1) 相変化温度

本研究では、GeTe および CuTe ターゲットを用いた同時 スパッタリング法により GeCu₂Te₃ 薄膜を作製し、その相変 化温度を調査した.X線回折より、成膜ままの GeCu₂Te₃ 薄 膜はアモルファス相を呈する事が確認された.図3(a)に GeCu₂Te₃ 薄膜の示差走査熱量計(DSC)測定結果を示す.尚、 DSC 測定に用いた薄膜試料は、先ずレジスト上に成膜し、 その後アセトンによりレジストを溶かす事により作製した. DSC 曲線より、510℃程度に融解に伴う吸熱ピークが観察さ れ、作製した GeCu₂Te₃ 薄膜の T_m は状態図の報告とほぼ一



図3 (a) 成膜まま GeCu₂Te₃ 薄膜の DSC 昇温曲線, (b)GeCu₂Te₃ 薄膜の電気抵抗の温度依存性.

致した.また,結晶化に伴う発熱ピークは235℃程度に観察 された.以上より,GeCu₂Te₃は,Ge₂Sb₂Te₅に比して T_m が100℃程度低く,かつその T_c は80℃程度高い事が分かっ た⁽⁹⁾.図3(b)に,二端子法にて測定したGeCu₂Te₃薄膜の 電気抵抗の温度依存性を示す.尚,電気抵抗測定にはSiO₂/ Si基板を用い,膜厚は200 nm とした.アモルファス相は高 い電気抵抗を示し,温度の上昇と共に電気抵抗は緩やかに減 少する.また,結晶化に伴い電気抵抗は10³程度急激に低下 する⁽¹⁰⁾.このように,GeCu₂Te₃薄膜はPCRAMに求めら れる大きな電気抵抗変化を示す.更に,DSCを用いた非等 温試験より,GeCu₂Te₃アモルファスの結晶化における活性 化エネルギーは2.78 eV と見積もられ,Ge₂Sb₂Te₅アモルフ ァスの2.08 eV よりも高い事が分かった⁽⁹⁾.

(2) アモルファス相の耐熱性

冒頭で述べたように、PCRAMの作動保証温度は125℃で 10年と目標設定されている.即ち、アモルファス相が125℃ において10年以上安定に存在する事が必要となる.アモル ファス相の耐熱性は、次に示す DSC を用いた非等温試験に より見積もる事ができる⁽¹²⁾⁽¹³⁾.ある温度 T_i において、結 晶化率が*x*になるまでの時間 t_e は、結晶化の活性化エネル ギー E_a を用いて次式(1)で表される.

$$t_{\rm e} = \theta_{\rm n} \exp\left(\frac{E_{\rm a}}{RT_{\rm i}}\right) \tag{1}$$

ここで、 θ_n は換算時間であり、次式(2)により与えられる.

$$\theta_{\rm n} = \frac{E_{\rm a}}{\beta R} p \left(\frac{E_{\rm a}}{R T_{\rm n}} \right) \tag{2}$$

 T_n は,昇温速度 β において結晶化率がxとなる温度を示し, p関数は次式(3)により与えられる.

$$\log p\left(\frac{E}{RT_{\rm n}}\right) = -2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_{\rm a}}{RT_{\rm n}}\right) \tag{3}$$

本実験では、結晶化が10%進行(x=10%)した時の時間を故 障時間 $t_e^{10\%}$ と定義し、アモルファス相の耐熱性を見積もっ た.図4にGeCu₂Te₃ およびGe₂Sb₂Te₅ アモルファスにつ いて得られた $t_e^{10\%}$ と温度の関係を示す.ここで、今回の計 算には、GeCu₂Te₃ については $\beta=20$ °C/min、 $T_n=243.7$ °C および $E_a=2.78$ eVを用い、Ge₂Sb₂Te₅ については $\beta=20$ °C/min、 $T_n=168.8$ °Cおよび $E_a=2.08$ eVを用いた.無 論、故障時間の定義法や成膜ままのアモルファス相の測定で ある事など考慮しなければならない点はあるが、今回の解析 では、Ge₂Sb₂Te₅の約66°Cに対して、GeCu₂Te₃ では約 135°Cでもアモルファス相は10年間安定に存在すると予測さ れた.以上の結果より、GeCu₂Te₃ は優れたデータ保持性を 有し、ITRSの目標値をクリアすると期待できる⁽⁹⁾.

(3) 結晶化過程

図5に、成膜まま、260℃まで加熱および400℃まで加熱 した GeCu₂Te₃ 薄膜のX線回折パターンを示す.尚、測定 は室温で行った.成膜まま試料では結晶に由来する明確なピ ークは見られず、アモルファス相を呈している事が分かる. 一方、 T_c 以上では結晶相が観察され、回折パターンより、 温度の上昇に伴う結晶粒径の粗大化が伺える⁽¹⁰⁾. Delgado らによれば、GeCu₂Te₃化合物は四配位結合を有するカルコ パイライト型の斜方晶構造を有すると報告されており⁽¹⁴⁾、 X線回折パターンから、本実験のGeCu₂Te₃薄膜結晶相も同 様の構造を呈していると考えられる.

アモルファス相の結晶化過程は、PCRAMのデータ書換 え速度、特にセット化に影響を及ぼすと指摘されてい る⁽¹⁵⁾.そこで、DSCを用いた非等温試験を用いて、GeCu₂ Te₃アモルファスの結晶化におけるAvrami指数を評価し た⁽⁹⁾.図6(a)に、GeCu₂Te₃について得られた種々の昇温速 度における結晶化率と温度の関係を示す、図から明らかなよ



図4 GeCu₂Te₃ および Ge₂Sb₂Te₅ アモルファス薄膜の 故障時間 t_e^{10%} と温度の関係.

うに,昇温速度の増加に伴い T_c は上昇する.図6(a)を基に 得られた $\log[-\ln(1-x)]$ 対 $\log\beta$ の関係を図6(b)に示す. 図6(b)に示した各温度における直線関係の傾きから Avrami 指数nを見積もる事が出来る.Avrami指数は,核生成や成 長といった結晶化機構を表すパラメータであり,次式により 表現される⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾.

(4)n = a + bqaは核生成頻度を示し、例えば、a=0の時は不均一核生成 を示し、a=1の場合は一定の頻度で核生成が生じる均一核 生成を示し、また、a>1では核生成頻度が結晶化の進行に 伴い増していくことを意味する. また, b は結晶成長の次 元,つまり成長ドメインの形状を意味し,一次元(b=1), 二次元(b=2)および三次元(b=3)が考えられる.また,結 晶成長が界面支配の場合はq=1,拡散支配の場合はq=0.5 となる. 化合物組成の場合では、組成の変化が無い単一相へ の結晶化であるためq=1となる.図6(c)に、図6(b)を基 に得られた Avrami 指数の温度依存性を示す. ここで, n=4 の場合は、一定の頻度で核生成が生じ、生成した核が三次元 的に成長する事を意味する.図に示すように、Ge₂Sb₂Te₅の 場合は,高温域を除いて n>4 であった.これは,結晶化の 後期を除き,核生成頻度が結晶化の進行に伴い増加(transient nucleation process) することを意味する⁽¹⁹⁾. この結果 は Ge₂Sb₂Te₅の結晶化は核生成に支配されるという従来の 報告と一致する⁽²⁰⁾.一方,GeCu₂Te₃では,低温度側では n =4 であり核生成が支配的であるが、温度の上昇と共に核生 成頻度が急激に低下すると示唆される.従って、結晶化の極 初期段階での核生成支配を除き,結晶化は結晶成長支配によ り進行すると考えられる⁽⁹⁾.図1(a)に示すように、相変化 材料のプログラム領域はヒーターに接した一部分のみであ る. それ故,結晶成長支配により結晶化が進む場合は、アモ ルファス相/結晶相界面の移動により結晶化が進むと考えら



図5 GeCu₂Te₃ 薄膜成膜まま試料,260℃加熱試料お よび400℃加熱試料のX線回折パターン.



図 6 (a) 各昇温速度における DSC 測定より得られた GeCu₂Te₃ アモルファス相の結晶化率と温度の関 係,(b)(a)より得られた log[-ln(1-x)]対 log の関係,(c) GeCu₂Te₃ および Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜に おける Avrami 指数の温度依存性.

れる.即ち,メモリセルの微細化に伴いプログラム領域も小 さくなるため,GeCu₂Te₃のように結晶成長支配の場合は, 微細化すればするほどデータ書換え速度が速くなると考えら れる.

(4) 相変化による体積変化および反射率変化

通常,アモルファス材料は結晶化に伴い体積変化を生じる.**表1**に示すように,Ge₂Sb₂Te₅やGeTeアモルファスは結晶化に伴い8%程度の体積収縮を生じる⁽²¹⁾.一方,X線反射率測定(XRR)を用いたアモルファス相および結晶相の

表1 GeCu₂Te₃, Ge₂Sb₂Te₅ および GeTe の結晶化による 密度変化.

薄膜	密度変化	備考
${ m GeCu_2Te_3}\ { m Ge_2Sb_2Te_5}\ { m GeTe}$	-4.3% +8.2% +7.8%	XRR 測定 XRR 測定 ⁽²¹⁾ 膜厚変化より

* いずれの薄膜も結晶相は350℃まで加熱.



図7 Ge₂Sb₂Te₅ および GeCu₂Te₃ のアモルファス相と 結晶相の反射率の波長依存性. 点線は,第一原理 計算より得られた GeCu₂Te₃ のアモルファス相と 結晶相の反射率を示す⁽²⁷⁾.

密度測定より,GeCu₂Te₃の相変化による密度変化は4%程 度と他材料に比べて小さい事が分かった⁽¹¹⁾.また,単一相 への結晶化が可能な範囲での非化学量論組成では,2%程度 まで小さくなる⁽¹⁰⁾.相変化時に生じる体積変化はメモリセ ル内に応力を発生させるため,PCRAMの長期データ書換 え特性へ悪影響を与える事が指摘されている⁽²¹⁾.Ge-Sb-Teを用いたPCRAMでは最長で10¹²回の耐久性が報告され ているが⁽³⁾,小さな体積変化を示すGeCu₂Te₃を用いる事で PCRAMの更なる長寿命化が可能かどうかの検証が期待さ れる.

ここで興味深いことは、表1に示すように、GeCu₂Te₃の 相変化による体積変化は他材料と逆であり、結晶化に伴い体 積膨張する事が分かった.更に、GeCu₂Te₃の相変化による 反射率の変化も他材料と逆である事が分かった.図7は、分 光光度計により測定したGe₂Sb₂Te₅およびGeCu₂Te₃のア モルファス相と結晶相の反射率の波長依存性を示している. 尚、反射率はAl ミラーを用いた相対反射率として測定し た.また、結晶相の反射率は、400℃まで加熱した薄膜を用 いて測定した.Ge₂Sb₂Te₅およびGeCu₂Te₃共に、アモルフ ァス相は40~50%の反射率を示す.一方で、Ge₂Sb₂Te₅は 結晶化に伴い反射率は大きく上昇するのに対し、GeCu₂Te₃ の結晶相の反射率はアモルファス相に比して低く、既存の PCM と異なる事が分かった⁽¹¹⁾.Detemple らは、密度変化 の小さな相変化材料の反射率変化は小さい事を指摘してい る⁽²²⁾. 図8は,種々のPCMにおける密度変化と反射率変化の関係をプロットしたものであるが,密度変化と反射率変化との間にはほぼ直線的な関係がある事が分かった.

従来より、可逆的な高速相変化や大きな反射率変化を示す PCM は、立方晶型の構造を持ち、大きな配位数 Z を持つ化 合物に限られることが指摘されている⁽²³⁾⁽²⁴⁾. Ge₂Sb₂Te₅ な ど従来知られている PCM の平均価電子数 N は4.3以上であ り,その場合,結晶相は NaCl 構造(Z=6)をとりやすく,ま た、共鳴結合による価電子の非局在化のため大きな反射率を 示すと言われている⁽²³⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾. それに対し, AgInTe₂など N=4を持つ化合物は、カルコパイライト構造やウルツ鉱構 造(Z=4)を有し、共鳴結合が生じないため反射率変化が得 られず(図8),また,構造が安定なため,高速の相変化や再 アモルファス化が困難であると指摘されている⁽²³⁾.本研究 の GeCu₂Te₃は、AgInTe₂と同様に N=4 であり、その結晶 相はZ=4のカルコパイライト型構造を有する.しかし、そ の変化は逆であるものの比較的大きな反射率変化を示し、ま た,後述するように,可逆的な相変化を示す.以上の結果は, PCM に成り得るか否かは結晶の配位数だけでは決まらない 事を示唆している.特に,反射率変化の観点について言え ば、図8に示すように寧ろ密度変化と密接に関係があると 言える.極最近,第一原理計算からも,GeCu₂Te₃結晶相は アモルファス相よりも小さな密度を有し、また、結晶化によ り反射率が低下し、図7に示すように実験結果と良い一致 を示す事が確認された⁽²⁷⁾.このGeCu₂Te₃の特異な相変化 挙動には、GeCu₂Te₃アモルファス中のCud電子の非局在 化や短い Cu-Cu 結合距離が大きく関与していると示唆され ている⁽²⁷⁾.

(5) 相変化速度

相変化速度は、PCRAMのデータ書換え速度に密接に関係する.本研究では、レーザー照射加熱試験によりGeCu₂ Te₃の相変化速度を測定した⁽¹¹⁾.上述したように、PCMの アモルファス相と結晶相の反射率は異なる.それ故、ある出 力において、レーザー照射加熱(pumpレーザー)のパルス幅



図8 種々の PCM の結晶化による密度変化と反射率変 化の関係.

を変化させながら反射率測定(probe レーザー)を行う事で相 変化速度を評価する事ができる. 図9(a)に,成膜ままの GeCu₂Te₃アモルファス薄膜について得られた pump レーザ ーパルス幅と反射率の関係を示す.尚,pump レーザー出力 は11 mW とした.また図中の V_0 および Vは,pump レー ザー照射前および照射後にフォトダイオードで測定した電圧 値を示し,反射率に比例する値である.図より,20 ns 辺り から結晶化の進行に伴い反射率が低下し,また,80 ns 辺り から再アモルファス化に伴い反射率が増加している事が分か る.100 ns 以上では薄膜が剥離し反射率が荒れ始める.図9 (b)(c)は,GeCu₂Te₃ および Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の反射率変化に



図 9 (a) 成膜まま GeCu₂Te₃ アモルファス薄膜において得られたレーザー加熱照射試験結果,(b) GeCu₂Te₃ および(c) Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の反射率変化に及ぼすレーザー出力およびパルス幅依存性.

及ぼす pump レーザー出力およびパルス幅依存性を示して いる.ここで、(Ⅰ)は変化が無い領域、(Ⅱ)は結晶化領域、 (Ⅲ)は再アモルファス化領域および(Ⅳ)は剥離領域を示して いる. 先ず, (Ⅲ)の領域に着目する. 例えば, レーザーパル ス幅が80ns程度で比較した時、GeCu₂Te₃の再アモルファ ス化に必要なレーザー出力は Ge₂Sb₂Te₅ に比して半分程度 で良い事が分かる.また,逆に,レーザー出力が 20 mW で 比較した場合, GeCu₂Te₃の再アモルファス化に必要な時間 は Ge₂Sb₂Te₅に比して半分程度で済む. このような GeCu₂ Te₃の低い入力エネルギーでの再アモルファス化は、GeCu₂ Te_3 の低い T_m に起因すると考えられる. また, (II)の領域 に着目すると、GeCu₂Te₃はGe₂Sb₂Te₅とほぼ同等の速い結 晶化速度を有しており,低消費電力化や高温データ保持性能 ばかりでなく、PCRAMの高速動作も期待できる.ここで、 Ge₂Sb₂Te₅などの高速結晶化は、不規則な原子配置を持つ単 純な立方晶構造(NaCl型など)へと結晶化するために達成さ れると指摘されている⁽²⁴⁾. GeCu₂Te₃ついても,不規則な 原子配置かつ立方晶型の ZnS 構造(Z=4)を取るといった報 告もあり⁽²⁸⁾, GeCu₂Te₃アモルファスの結晶化直後に形成 される結晶相構造については更なる調査が望まれる.

3. メモリ特性

図10(a)に本研究で用いた GeCu₂Te₃ メモリデバイスの模 式図を示す.上部および下部電極には Al および TiN を用



 図10 (a)本研究に用いたメモリデバイスの模式図,
 (b)GeCu₂Te₃および(c)Ge₂Sb₂Te₅を用いたメモ リデバイスのセット化およびリセット化時の*R*-V曲線. い,下部電極と $GeCu_2Te_3$ の接触面積は $10 \mu m \times 10 \mu m$ と した.図10(b)および(c)に $GeCu_2Te_3$ および $Ge_2Sb_2Te_5$ を 用いたメモリデバイスのセット化およびリセット化時のR-V曲線を示す.尚,セット化時およびリセット化時の印加 電圧パルス幅は,それぞれ $50 \mu s$ および $5 \mu s$ とした. Ge_2 Sb₂Te₅同様,GeCu₂Te₃を用いたデバイスにおいても電気 パルス印加により結晶化およびアモルファス化が可能であり, PCRAM メモリ特性を有する事が確認された.また,GeCu₂ Te₃デバイスのリセット化における書換え消費電力を見積も ったところ,Ge₂Sb₂Te₅に比して10%程度低減できる事が 分かった⁽¹⁰⁾.この消費電力の低減はGeCu₂Te₃の低い T_m に起因すると考えられる.また,最近,Ge₂Sb₂Te₅および GeCu₂Te₃の相変化挙動の相違を利用し,Ge₂Sb₂Te₅/GeCu₂ Te₃積層膜を用いて三段階の多値記録が可能である事も実証 している⁽²⁹⁾.

4. 終わりに

GeCu₂Te₃型 PCM は,他の材料に比して,低融点,高結 晶化温度および速い相変化速度を有するため,低消費電力, 優れたデータ保持性,高速書換え動作を可能とする PCRAM 材料として可能性を秘めている.また,GeCu₂Te₃ の相変化挙動は既存材料とは異なるところが多く,これまで の常識に囚われない新たな PCM の創製も大いに期待され る.今後,GeCu₂Te₃ アモルファスの電気抵抗のドリフト現 象や繰返し特性など材料およびデバイスの耐久性や長期信頼 性に関する研究が望まれる.

最近では、GeTe 層と Sb₂Te₃ 層を結晶状態で交互に成膜 した超格子薄膜(iPCM)を作製する事で、書換え電力の劇的 な低減や速度の高速化が可能である事が示されている⁽³⁰⁾. また、多値記録化を可能とする多段階相変化型 PCM の開 発⁽³¹⁾⁽³²⁾やナノパーティクル⁽³³⁾、ナノワイヤー⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾など PCM の微細化や PCM に接触する電極の極微細化⁽³⁶⁾による 低電力化、高速化、高集積化の研究も行われている.極最近 では、上記 iPCM において超巨大磁気抵抗効果が得られる 事が見出されている⁽³⁷⁾. つまり、PCRAM では電気のみな らず磁場による動作の可能性も秘めている.以上のように、 PCRAM の材料研究は飛躍的に進んでおり、実用不揮発性 メモリとして PCRAM が今後幅広く利用される事が強く期 待される.

本研究を遂行するに当たり多大なご協力を頂いた,東北大 学大学院,鎌田俊哉氏,隅谷真志氏に心から御礼申し上げま す.また,本研究は,日本学術振興会・科学研究費助成金に より遂行された.

文 献

 N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira and M. Takao: J. Appl. Phys., 69(1991), 2849–2856.

- (2) S. Lai and T. Lowrey: IEDM Tech. Dig., 36(2001), 803-806.
- (3) S. Lai: IEDM Tech. Dig., 10(2003), 255-258.
- (4) Y. N. Hwang, S. H. Lee, S. J. Ahn, S. Y. Lee, K. C. Ryoo, H. S. Hong, H. C. Koo, F. Yeung, J. H. Oh, H. J. Kim, W. C. Jeong, J. H. Park, H. Horii, Y. H. Ha, J. H. Yi, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong and K. Kim: IEDM Tech. Dig., 37(2003), 893-896.
- (5) A. L. Lacaita: Solid. State. Electron., 50(2006), 24-31.
- (6) A. Redaelli, D. Ielmini, U. Russo and A. L. Lacaita: IEEE Trans. Electro. Dev., 53 (2006), 3040-3046.
- (7) B. Gleixner, A. Pirovano, J. Sarkar, F. Ottogalli, E. Tortorelli and M. Tosi and R. Bez: Proc. of 45th Annual International Reliability Physics Symposium 2007, Phoenix, America, (2007), 542-546.
- (8) M. Dogguy, C. Carcaly, J. Rivet and J. Flahaut: J. Less-Common Metals, 51(1977), 181-199.
- Y. Sutou, T. Kamada, M. Sumiya, Y. Saito and J. Koike: Acta (9) Mater., 60(2012), 872-880.
- (10) T. Kamada, Y. Sutou, M. Sumiya, Y. Saito and J. Koike: Thin Solid Films, 520(2012), 4389-4393.
- (11) Y. Saito, Y. Sutou and J. Koike: Appl. Phys. Lett., 102 (2013), 051910.
- (12) T. Ozawa: Bull. Chem. Soc. Jpn., 38(1965), 1881-1886.
- (13) T. Ozawa: J. Therm. Anal., 2(1970), 301-324.
- (14) G. E. Delgado, A. J. Mora, M. Pirela, A. V. Velasquez, M. Villarreal and B. J. Fernandez: Phys. Stat. Sol. (a), 201 (2004), 2900-2904.
- (15) 奥田昌宏:次世代光記録技術と材料,奥田昌宏監修,シーエ ムシー出版, (2004)(第一章).
- (16) J. W. Christian: The theory of transformation in metals and alloys, part I. 2nd Ed., Pergamon Press, New York, (1975).
- (17) S. Ranganathan and M. V. Heimendahl: J. Mater. Sci., 16 (1981), 2401-2404.
- (18) V. R. V. Ramanan and G. E. Fish: J. Appl. Phys., 53(1982), 2273-2275.
- (19) K. F. Kelton, A. L. Greer and C. V. Thompson: J. Chem. Phys., **79**(1983), 6261-6276.
- (20) Y. Nishi, H. Kando and M. Terao: Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002), 631-635.
- (21) W. K. Njoroge, H. W. Wöltgens and M. Wuttig: J. Vac. Sci. Technol. A, 20(2002), 230-233.
- (22) R. Detemple, D. Wamwangi, M. Wuttig and G. Bihlmayer: Appl. Phys. Lett., 83(2003), 2572-2574.
- M. Luo and M. Wuttig: Adv. Mater., 16(2004), 439-443.
- (24) T. Matsunaga and N. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002), 1674-1678.

- (25) K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson and M. Wuttig: Nature Mater., 7(2008), 653-658.
- (26) B. Huang and J. Robertson: Phys. Rev. B, 81 (2010), 081204 (R).
- (27) J. M. Skelton, K. Kobayashi, Y. Sutou and S. R. Elliott: Appl. Phys. Lett., 102 (2013), 224105.
- (28) W. Scott: J. Electron. Mater., 3(1974), 209-223.
- (29) Y. Saito, Y. H. Song, J. M. Lee, Y. Sutou and J. Koike: IEEE Electron Dev. Lett., 33(2012), 1399-1401.
- (30) R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbai, T. Yagi and J. Tominaga: Nature Nanotech., 6(2011), 501-505.
- (31) Y. I. Kim, E. T. Kim, J. Y. Lee and Y. T. Kim: Appl. Phys. Lett., 98(2011), 091915.
- (32) T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann and M. Wuttig: Nature Mater., 10(2011), 202-208.
- (33) H. S. Choi, KS. Seol, K. Takeuchi, J. Fujita and Y. Ohki: Jpn. J. Appl. Phys., 44(2005), 7720-7722.
- (34) S. Meister, H. L. Peng, K. Mcllwrath, K. Jarausch, X. F. Zhang and Y. Cui: Nano Lett., 6(2006), 1514-1517.
- (35) S. H. Lee, Y. Jung, A. Jennings and R. Agarwal: Physica E, 40 (2008), 2474-2480.
- (36) F. Xiong, A. D. Liao, D. Estrada and E. Pop: Science, 332 (2011), 568-570.
- (37) J. Tominaga, R. E. Simpson, P. Fons and A. V. Kolobov: Appl. Phys. Lett., 99(2011), 152105.

***** 須藤祐司

- 2001年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
- 2001年4月 日本学術振興会特別研究員 PD(東北大学)
- 2004年4月 東北大学先進医工学研究機構 · 助手
- 2007年4月 現職
- 専門分野:材料組織学,相変態

◎機能性材料や硬質被膜に関する研究を中心に活動中.





小池淳--