新建筑级

次世代電子デバイス用カルコゲナイド系 相変化材料の研究

齊 藤 雄 太*

1. はじめに

本記事のトピックは、相変化材料というアモルファス相と 結晶相を可逆的に変化させることができる薄膜材料である. Te(テルル)系のカルコゲナイド(S,Se,Te といったカルコゲ ン元素を含む化合物)では、レーザーや電気パルスによって 可逆的なアモルファス-結晶の相変化が生じる. その際, 二 つの相の光の反射率変化を用いてデータを記録するのが Blu-ray 等の光ディスクである(1). そして、本記事で取り上 げるのは, 電気抵抗変化を利用した不揮発性のメモリ, PCRAM(Phase-Change Random Access Memory, 相変化 メモリ)である(2). 図 1(a)に相変化材料のアモルファス, 結 晶相の原子配置の違いを模式的に示した. アモルファス→結 晶は、結晶化温度以上への加熱により、また、結晶→アモル ファスは融解, 急冷という過程を経て実現できる. レーザー や電気パルスの時間スケールは数十~数百ナノ秒である. (b)には、現代のメモリ技術の階層構造を概略的に示した. 演算に用いられる SRAM や DRAM は動作速度が速いが低 容量, 高価で揮発性という特徴を持つ. 揮発性というのは, 電源の供給がないとデータが消えてしまう特徴を言う. 対極 が Flash やハードディスク(HDD)に代表されるストレージ デバイスである.動作速度は遅いものの、DRAM等に比べ ると桁違いのデータを保存できる. また, 不揮発性であるた め、USBメモリや外付けハードディスクは持ち運ぶことが できる.さて,この階層構造における性能はログスケールで ある. つまり, DRAM と Flash の間には桁違いの性能ギャ

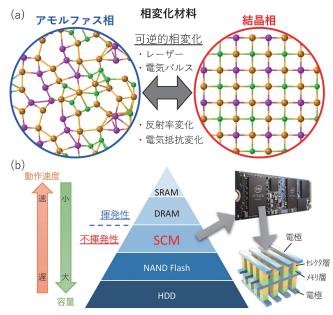


図1 (a)相変化材料におけるアモルファス,結晶の可逆的変化. (b)半導体メモリの階層構造.

ップが存在する。近年、次世代型の不揮発性メモリとして、MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory、磁気抵抗メモリ)、ReRAM (Resistive RAM、抵抗変化メモリ)、FeRAM (Ferroelectric RAM、強誘電体メモリ)などが研究されている。本記事で紹介する PCRAM もその一つである。これらのメモリはそれぞれ一長一短であり、どれかのメ

^{*} 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;主任研究員(現在:デバイス技術研究部門)(〒305-8565 つくば市東1-1-1)

A Study of Chalcogenide Phase-Change Materials for Next-Generation Electronic Devices; Yuta Saito (Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Science and Technology, Tsukuba. Present: Device Technology Research Institute)

Keywords: phase change material, chalcogenide, telluride, amorphous, electronic structure, non-volatile memory, sputtering, density functional theory

²⁰²⁰年 2 月28日受理[doi:10.2320/materia.59.387]

モリが全てを置き換えるということは現時点では実現されておらず、それぞれの特徴に応じた使い分けが検討されている。最近、DRAMと Flashメモリの性能ギャップを埋める新しいタイプのメモリとして、ストレージクラスメモリ(SCM)というものが提案され、2017年にインテルとマイクロンより製品化された。当初、詳細な材料については公表されなかったが、その後の分析等により、カルコゲナイド系相変化材料(Ge-Sb-Te)がメモリ層に用いられていること、つまり PCRAM であることが判明した。

このように実用化という大きな一歩を踏み出したばかりの PCRAM であるが、材料的な課題は未だに多い. 特に、既存の相変化材料である Ge-Sb-Te 三元合金は、アモルファス相の安定性が低く、微細化によるセル間の熱擾乱や、自動車等の高温環境下における使用には耐えられない. また、電流印加によるジュール加熱を動作原理としているため、消費電力が他のメモリに比べて高いのも問題である. そこで本稿では、著者がこれまで取り組んできた高耐熱性の相変化材料の開発と、従来メモリよりも低消費電力で動作する、いわゆる超格子型の相変化材料における研究について紹介する.

2. 遷移金属相変化材料

高耐熱性相変化材料として著者らが研究してきた化合物の 一つが $Cu_2GeTe_3(CGT)$ である. 詳細な相変化材料としての 特性は過去のまてりあ記事をご覧になっていただきたい⁽³⁾. 本稿では、この材料が既存材料とどういった点で違うのか、 それが他の新材料を探索する上で、どのような知見を与える のか、という観点について説明する. 図2は放射光施設 SPring-8 のビームライン BL47XU にて測定した CGT 薄膜 の HAXPES(Hard X-ray photoelectron spectroscopy, 硬 X 線光電子分光)スペクトル(a)と、第一原理計算(DFT)コー ド WIEN2k⁽⁴⁾によって計算したCGT結晶の価電子帯の状態 密度(b)である(5). 結晶膜とアモルファス膜で価電子帯のス ペクトルは概ね類似しているが、結合エネルギーが4eVあ たりで結晶相のピークが顕著にシャープになっていることが わかる. 第一原理計算の結果と照らし合わせると、そのエネ ルギー領域は主に Te のp 軌道と Cu のd 軌道によって構成 されていることがわかった.ここで、CGT の結晶構造に着 目すると、どの元素も四配位結合をしており、カチオンサイ トを Cu と Ge が 2:1 の割合で、アニオンサイトを Te が占 有していることがわかる(図 2(b)挿入図). このような遷移 金属元素(Cu)とカルコゲン元素(Te)を含むカルコゲナイド 系化合物半導体において、結晶構造に依存して遷移金属の d 軌道とカルコゲンのp軌道が相互作用することが報告され ている(p-d 相互作用)⁽⁶⁾. 遷移金属が四配位している場合, 結晶場理論により d 軌道から分裂した e_g , t_{2g} のうち, t_{2g} が Te の p 軌道と相互作用し結合軌道(C), 反結合軌道(A)を 形成し、対称性からp軌道とは相互作用できないegが非結 合軌道(B)として残る(図 2(b)下図). (a)の HAXPES の結 果,このCuのd軌道の結合軌道(C)が結晶化に伴い顕著に

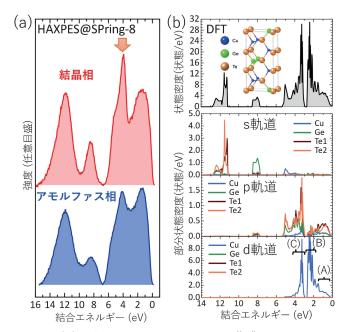


図 2 (a) HAXPES による Cu₂GeTe₃ 薄膜のアモルファス,結晶相の価電子帯スペクトル. (b)第一原理計算による結晶相の状態密度の計算結果. 上から全状態密度, s 軌道, p 軌道, d 軌道の部分状態密度⁽⁵⁾. Copyright (2017), American Chemical Society. Reprinted with permission.

シャープになっていることがわかる。このように,遷移金属を含む相変化材料において,アモルファス-結晶の相変化でd軌道の電子が重要な役割を担っていることを実験・理論により確認した。ここで,Ge-Sb-Te系材料のHAXPESの実験によると,価電子帯のスペクトル形状は大きくは変化しないことがわかっており(7),p電子を主とする既存相変化材料と,本提案の遷移金属相変化材料では本質的に相変化に伴う結合変化が異なることを示唆している。

このように、p 電子主体の従来型相変化材料と比較して、遷移金属相変化材料は d 電子が結合に関与していることが示唆された.一方で、そのような結合様式の違いにもかかわらず、PCRAM にとって不可欠な両相の電気抵抗比やデバイスにおけるジュール加熱での繰り返しスイッチングなど、共通した物性を有していることがわかっている $^{(3)}$. 相変化材料は元々光ディスク用に研究が進展してきた経緯があり、アモルファスと結晶相の間で反射率変化が大きいことが必須あった.しかし、電気抵抗変化を原理とする不揮発性メモリには反射率の違いは重要ではなく、多くの材料が不十分な反射率変化という理由で見過ごされてきていた.そこで、これまで検討されてこなかった材料群の中で、特にアモルファスの耐熱性向上に効果的と考えられた遷移金属を含む X_{TM} -Ge-Te および X_{TM} -Sb-Te (X_{TM} : 遷移金属元素) 三元系について、データベースを参考に研究を進めた.

計算の詳細について説明する.物質の反射率は,屈折率と消衰係数の光学定数によって決まるが,それらは誘電関数と密接な関係がある.微視的な分子や原子の分極率と巨視的な

誘電率を関連づける式として、クラウジウス・モソッティの関係が知られているが、この式において物質の密度変化が大きければ大きいほど誘電関数の変化も大きくなり、結果として反射率変化が大きくなる。この密度変化が実は PCRAM にとっては厄介である。なぜなら、相変化材料は一つ一つのメモリセル内で電極金属や絶縁体などに周囲を囲まれた状態で、107回以上にも及ぶ繰り返し相変化を行う必要があるからである。実際、アモルファスと結晶相の密度の違いが応力として蓄積し、最終的にデバイスの故障につながることが報告されている(10)。すなわち、アモルファスと結晶相はできるだけ密度の変化が小さい方が望ましい。一方で、そのような材料は反射率変化も小さいため、光ディスクには相応しくない。このことからも、光ディスクと PCRAM で、似ているようだが実は材料探索の基準が異なることがわかる。

目的はアモルファス相(a)と結晶相(c)の密度変化((ρ_c - ρ_a)/ ρ_a)がなるべく小さい材料を探すことである。クラウジウス・モソッティの関係を拡張することで密度変化は反射率変化((R_c - R_a)/ R_c)と相関があることが期待される。ここで,テルライド系の化合物のアモルファス相は,組成や構成元素にほとんど依存せず,可視光の波長域では反射率(R_a)がほぼ一定であることが多くの材料の実験から経験的にわかっている(R_c)の

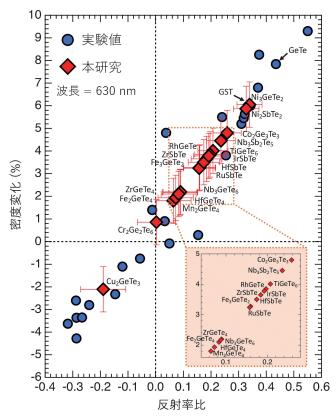
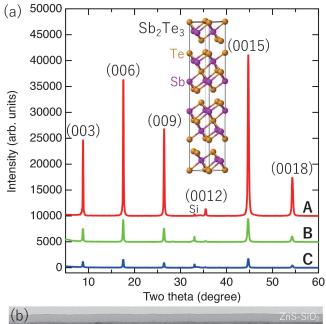


図3 様々なテルライドのアモルファス-結晶相間の密度変化と反射率変化の関係⁽⁸⁾. 実験値は文献⁽⁹⁾. Copyright (2019), The Japan Society of Applied Physics.

みであるが、これは結晶構造さえわかれば第一原理計算によって計算することができる.様々な X_{TM} -Ge(Sb)-Te 三元化合物の計算結果を、報告のある実験値とともに図 3 に示した.このように、多くの材料において、密度変化と反射率変化が線形な関係を示していることが見て取れる.PCRAMにとってはなるべく小さな密度変化が求められる.その観点に基づくと、 $Cr_2Ge_2Te_6$ という化合物が最も小さな密度変化を示すことが示唆された.実際にこの材料を作製し、相変化過程やメモリ特性を調査した結果、PCRAM 材料として優れた特性を示すだけでなく、非常に興味深い物性や現象を示すことが明らかになってきた(11)(12). 本 $Cr_2Ge_2Te_6$ 材料の詳細については、主たる研究者である畑山による記事を楽しみにしたい.このような従来と異なる視点に基づく材料探索によって、今後益々興味深い遷移金属カルコゲナイド材料が発見されることを期待している(13).

3. 層状相変化材料

著者が取り組んでいるもう一つの材料系は、層状の相変化 材料である. ここで言う層状物質とは, 一原子から数原子程 度の共有結合した層が、ファンデルワールス力によって弱く 結び付けられた構造を有する物質である. 最も一般的な相変 化材料 Ge-Sb-Te 三元合金において、GeTe-Sb₂Te₃の擬二 元組成ラインが一番良く使われているが、その端の二元化合 物である Sb_2Te_3 が層状物質である. Sb_2Te_3 の結晶構造を図 4(a)の挿入図に示す. Te-Sb-Te-Sb-Te が一つのユニット となり、この五原子層がファンデルワールスギャップによっ て分け隔てられている.このように、a, b 軸方向とc 軸方向 で高い異方性があることが見てとれる。最近、このSb₂Te₃ ともう一端の化合物である GeTe を原子レベルで交互に積層 させた、いわゆる超格子型の相変化材料が低消費電力で動作 するため注目を集めている(14). なお, 本超格子型相変化材 料では、いわゆる従来のアモルファス-結晶ではなく、結晶-結晶間の相転移を利用している.この $GeTe/Sb_2Te_3$ におい て、半導体製造の汎用手法であるスパッタ法を用いて、いか に高い配向性を持たせながら成膜できるかがデバイス特性を 決める上で重要である. 著者は、様々な成膜条件で薄膜を作 製し、X線回折(XRD)法にて分析を行った結果、極めて高 い配向性を有する Sb₂Te₃ 薄膜の作製手法を見出した. 図 4 (a) は A~C の異なる三条件で作製した Sb₂Te₃ 薄膜の XRD 結果である. すべて50 nm の厚さである. 強度の違いを除け ばどの膜も $(00X)(X=3,6,9\cdots)$ のピークのみ観察されるこ とから、c軸が面直方向に、言い換えればファンデルワール スギャップが基板表面に平行に成膜されていることがわか る. これは, 異方性構造に起因して, 表面エネルギーの低い ファンデルワールス層の Te 終端面を出したい特性を反映し ているものと考えられる. このように、層状物質では弱いフ ァンデルワールス力の存在によって, いわゆる基板と膜のエ ピタキシャル関係が満たされていなくても layer-by-layer 成長できることが知られており、ファンデルワールスエピタ



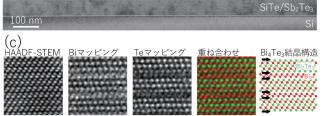


図4 (a) 異なる条件で作製された Sb₂Te₃ 薄膜の XRD 結果. (b) SiTe / Sb₂Te₃ の断面透過顕微鏡組織⁽¹⁹⁾. (c) Bi₄Te₃ の HAADF-STEM 像と組成分析マッピング⁽²⁰⁾. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

キシーと呼ばれている⁽¹⁵⁾. しかし, 今回の結果はファンデ ルワールスエピタキシーだけでは説明できず、成膜条件の違 いで非常に敏感にX線回折強度が左右されることがわかっ た. それぞれの成膜条件だが、Aは、はじめに3nmの膜を 室温で成膜し、その後成膜装置内で230℃に昇温・加熱しな がら47 nm を成膜したものである. ここで, 室温で成膜した 3 nm 膜はアモルファス相であり、装置内で加熱されること により結晶化する. この初期の極薄膜層をシード層と称する. Bは, 230℃で50 nm 成膜したものである. 230℃の in situ 成膜では、結晶化と膜成長が同時に進行する. Cは、室温で 50 nm 成膜してから230℃まで加熱し結晶化させたものであ る. Aの,シード層を低温で成膜してから,残りの膜を高 温で成膜する手法を二段階成膜法と呼んでいる(16). 二段階 成膜法では、アモルファス状態の極薄膜が装置内で加熱され ていく過程で、優先的に Te の終端面を表面に出しながら結 晶化が進行していくと考えられる. そのような Te の終端面 が存在すると、高温で成膜する際、スパッタによって基板に 飛んできた新たな原子は,シード層の結晶方位に揃って layer-by-layer に結晶化が進行するので,高い配向度が得ら れる.一方,はじめから230℃に加熱されていると,基板に

到達した原子や原子群が逐次的に結晶核生成・成長し、十分な下地が完成する前に原料は連続的に供給されるため、膜全体としては結晶粒が小さく、品質の向上につながらない。また、室温で50 nm の厚さまでアモルファス膜を成膜してから熱処理を施すと、成膜させながら加熱・結晶化させるときに比べて原子の動きに対する拘束が強く、また、膜内の至る所で核生成してしまい、十分な品質を持った結晶膜にはなることができない。ここでは紙面の都合上、成膜の温度に関する違いを示したが、それ以外にもこれまで基板や下地材料が成膜に及ぼす影響や(17)、スパッタターゲットの組成による膜質の違いなども明らかにしており(18)、単純と思えるスパッタによる成膜でも、結晶化といった現象や配向性といった構造由来の特徴を最大限に引き出すためには、材料学的見地から細やかなチューニングが必要であることを学んだ。

この手法は Sb₂Te₃ 薄膜だけでなく, Sb₂Te₃ を構成要素と する超格子膜や,類似の組成である Bi-Te 系の化合物の成 膜にも適用可能な汎用性の高いものである. 図 4(b)は SiTe (1 nm)/Sb₂Te₃(4 nm)という超格子構造の断面 TEM (Transmission electron microscopy, 透過電子顕微鏡)像で ある⁽¹⁹⁾. コントラストは方位の異なる結晶粒によるもの で、面内方向には回転の自由度が存在することを示唆してい るが、SiTe とSb₂Te₃の原子番号差に起因する濃淡のライ ンが少なくとも観察領域全域(1.2 µm)にわたって基板に平 行に観察されている.図4(c)は二段階成膜法により作製し た Bi₄Te₃ 薄膜の断面 HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning TEM, 走査透過電子顕微鏡法の円環状 検出器による暗視野法)像と EDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線組成分析法)マッピン グの結果である(20). HAADF-STEM 像で黒いコントラスト のところは原子が存在しないところ、すなわちファンデルワ ールスギャップである. Bi_4Te_3 は Bi_2Te_3 の五原子層と Bi_2 の二原子層がファンデルワールスギャップを介して交互に積 み重なった構造をしており(図4(c)右),原子レベルのEDX 組成分析マッピングでも鮮明に原子の並びが観察されている. Sb₂Te₃ はじめ、Bi₂Te₃ や Bi₄Te₃ は代表的な熱電変換材料で あり, さらに最近では強いスピン軌道相互作用に起因したト ポロジカル材料であることも知られており、様々な応用へと 注目されている電子材料である. スパッタ法という汎用性の ある方法で高い配向性をもった薄膜が作製できることは,種 々のデバイス応用を検討する上で極めて重要であると考えて いる.

最後に、 $GeTe/Sb_2Te_3$ 超格子型相変化メモリにおける電気抵抗変化の起源に関する一考察を述べる。元々、この超格子では Ge 原子の局所構造変化によって低消費電力動作が可能であるという理論コンセプトのもと設計、作製され、実際のデバイスで動作実証されてきた $^{(21)}$. しかし、その後、世界中のグループから、実際にできている超格子膜は当初想定していた構造よりも複雑であることが指摘され始めた $^{(22)}$. そこで、それでは二つの状態における電気抵抗の差を産み出す要因は何であるか、という疑問が沸き起こり、様々なモデ

390 新進気鋭

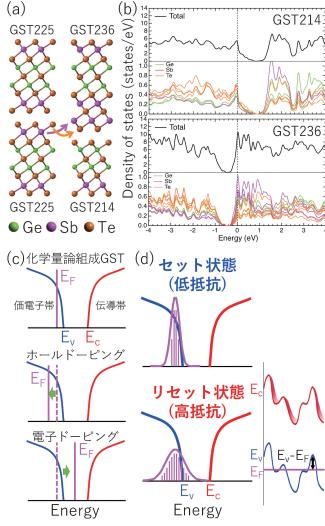


図 5 (a) 二つの $Ge_2Sb_2Te_5(GST225)$ 層における二層スイッチングモデル. (b) GST214 と GST236の電子状態密度. (c) GST 組成によるフェルミレベル (E_F) の変化. (d) セット, リセット各状態における E_F 分布. Reprinted from (27), with the permission of AIP Publishing.

ルが提案されている $^{(23)-(26)}$. ここでは著者の提案したモデルについて説明する $^{(27)}$. 実験的によく観察されている現象が、二つのファンデルワールスブロックの間で、二原子層が一つのブロックからもう一つのブロックへと切り替わることである(図 5 (a)). その結果、組成の局所的なばらつきが生じる。例えば典型的な 5 (GST225)を結合に寄与する p 軌道の不対電子の数のバランスで考えると、 5 (+2)×2+ 5 (+3)×2+ 5 (-2)×5=0となる(Ge, Sb はカチオンサイトであるので電子を放出するという意味で+、Te は逆にアニオンなので-の符号がつく). つまり総電荷は 5 0である。しかし、GST214で同じ計算を行うと 5 1、GST236は+1となる。すなわち、それぞれ電子が少ない組成、多い組成となる。実際、これら二つの化合物について電子状態密度を第一原理計算で計算すると、図 5 (b)のように GST214ではフェ

ルミレベル $(E_F=0 \, eV)$ が価電子帯内部, すなわち p 型半導体的に, GST236は伝導帯に来る $(n \, \mathbb{Z})$ ことがわかった.

Ge-Sb-Te の化学量論三元化合物において、GeTe-Sb₂ Te₃の擬二元ライン上にあれば電荷は0になるが、ひとたび 組成がラインからずれると,アンチサイト欠陥が生じ,電荷 中性条件を満たすため電子またはホールを生成する. それに より多数キャリア濃度が大きく変調され、E_Fのシフトを引 き起こす(図 5(c)). ここで、化学量論組成の GST 結晶では、 Ge の空孔の形成エネルギーが極めて低く、不可避的に大量 のホールを産み出すことで縮退したp型半導体になること が知られている $^{(28)(29)}$. すなわち, E_F は価電子帯上端にあ ると考えられている. そこに局所的な組成変調によってホー ルがさらにドープされれば E_F は価電子帯内部へシフトする が、電子濃度が増すと、すでに存在したホールと補償するた め、 E_F はバンドギャップ内にシフトする. これは抵抗の上 昇を招く. 実際の超格子では様々な組成のファンデルワール スブロックが膜全体に存在し、それらを総合してデバイスの 抵抗値が決まる. セット状態は低抵抗状態であるが、この場 合, 超格子膜全体にわたって化学量論組成を有するブロック が存在するため、膜全体としての E_F の分布は小さく、価電 子帯上端に集まっている(図5(d)上). 一方, 比較的高い電 圧パルスによって実現される高抵抗状態(リセット)では、組 成ずれを起こしたブロックが多数形成されていることから、 E_F の分布は広がる(図 5(d)下). そして、一部はバンドギャ ップ内部にまでも進展する. 系全体として E_F は一定の値を とるため、伝導帯端 (E_c) と価電子帯端 (E_v) が図 5(d)右下に 示すように変化すると考えられる. これはまさにアモルファ ス半導体のような不規則系の物質のバンド構造を彷彿とさせ るものであり、これが高抵抗の原因なのではないかと考えて いる. 世界的にも未解決のトピックとして未だに議論が続い ているが、今後現象を包括的に説明できるモデルの構築に役 立てればと期待している.

4. まとめと今後の展望

以上、著者が取り組んできた材料について説明した.不揮発性の相変化メモリ用の材料研究をベースとしていたつもりだったが、俯瞰するといかに様々な研究テーマに発散していたことが自覚できた.自分でコントロールしていたつもりが、実は材料に導かれていたと感じることもできる.実際、2の遷移金属相変化材料と3の層状相変化材料の研究を融合した形で、最近では遷移金属層状カルコゲナイドという物質に注目している.MoS2やWTe2といった遷移金属ダイカルコゲナイドという物質群が、近年盛んに研究されているが、その特徴の一つが、バルクからモノレイヤー(ML)にすると間接遷移から直接遷移型の半導体に変化することである.著者は、全くの別の研究から偶然HfGeTe4という三元の遷移金属層状テルライドを発見し、バンド計算を行った結果、図6に示すように、この物質もバルクでは間接遷移だが、モノレイヤーにすることで直接遷移化することを三元化合物で初

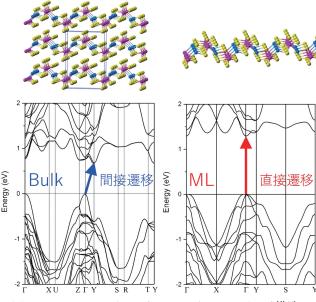


図6 HfGeTe₄のバルクとモノレイヤーのバンド構造.

めて明らかにすることができた⁽³⁰⁾.このような数 Å 程度のモノレイヤーにおける機能の発現は、微細化の極限を実現するトランジスタや発光デバイス用の電子材料として今後益々注目を集めていくものと期待している。このように、著者自身時々何がメインの研究テーマか自分でもわからなくなる時があるが、これからも材料が導いてくれると信じ、研究に邁進していきたいと感じている。

最後に、これまでお世話になってきた人は大勢いるが、特に著者の材料に対する価値観の醸成に大きな影響を与え続けてくれた、東北大学須藤祐司教授、産総研 Paul Fons 博士(現:慶應義塾大学教授)、ゲルツェン記念ロシア国立教育大学 Alexander V. Kolobov 教授に感謝を述べたい.

本研究は JSPS 科研費17H02908, 18K14306, 18H02053, 19H02619および JST-CREST(JPMJCR14F1)の助成を受けたものです.

文 献

- (1) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., 6(2007), 824-832.
- (2) P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot and J.-Y. Raty: Semicond. Sci. Technol., 33 (2018), 013002.
- (3) 須藤祐司,齊藤雄太,小池淳一:まてりあ,53(2014),45-51.
- (4) K. Schwarz and P. Blaha: Comp. Mater. Sci., 28 (2003), 259–273.
- (5) Y. Saito, Y. Sutou, P. Fons, S. Shindo, X. Kozina, J. M. Skelton, A. V. Kolobov and K. Kobayashi: Chem. Mater., 29 (2017), 7440–7449.
- (6) J. E. Jaffe and A. Zunger: Phys. Rev. B, 29(1984), 1882-
- (7) J.-J. Kim, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Kobata, S. Ueda, T.

- Matsunaga, K. Kifune, R. Kojima and N. Yamada: Phys. Rev. B, 76(2007), 115124.
- (8) Y. Saito, S. Hatayama, Y. Shuang, S. Shindo, P. Fons, A. V. Kolobov, K. Kobayashi and Y. Sutou: Appl. Phys. Exp., 12 (2019), 051008.
- (9) Y. Saito, Y. Sutou and J. Koike: J. Phys. Chem. C, **118**(2014), 26973–26980.
- (10) A. Lacaita: Sol. Stat. Electro., 50 (2006), 24-31.
- (11) S. Hatayama, Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, Y.-H. Song, D. Ando and J. Koike: ACS Appl. Mater. Interfaces, 10(2018), 2725–2734.
- (12) Y. Shuang, Y. Sutou, S. Hatayama, S. Shindo, Y. H. Song, D. Ando and J. Koike: Appl. Phys. Lett., 112 (2018), 183504.
- (13) S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando and Y. Sutou: Nat. Commun., 11(2020), 85.
- (14) 富永淳二:応用物理, 84(2015), 1091-1096.
- (15) A. Koma and K. Yoshimura: Surf. Sci., 174(1986), 556-560.
- (16) Y. Saito, P. Fons, L. Bolotov, N. Miyata, A. V. Kolobov and J. Tominaga: AIP Adv., 6 (2016), 045220.
- (17) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga: Phys. Stat. Sol. (b), **252**(2015), 2151–2158.
- (18) Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, K. V. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga, S. Hatayama, Y. Sutou, M. Hase and J. Robertson: J. Phys. D Appl. Phys., 53 (2020), 284002.
- (19) Y. Saito, J. Tominaga, P. Fons, A. V. Kolobov and T. Nakano: Phys. Stat. Sol. (RRL), 8 (2014), 302–306.
- (20) Y. Saito, P. Fons, K. Makino, K. V. Mitrofanov, F. Uesugi, M. Takeguchi, A. V. Kolobov and J. Tominaga: Nanoscale, 9 (2017), 15115–15121.
- (21) R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi and J. Tominaga: Nat. Nanotech., 6(2011), 501–505.
- (22) J. Momand, R. Wang, J. E. Boschker, M. A. Verheijen, R. Calarco and B. J. Kooi: Nanoscale, 7 (2015), 19136–19143.
- (23) X. Yu and J. Robertson: Sci. Rep., 6 (2016), 37325.
- (24) H. Nakamura, I. Rungger, S. Sanvito, N. Inoue, J. Tominaga and Y. Asai: Nanoscale, 9(2017), 9386–9395.
- (25) H. Shirakawa, M. Araidai and K. Shiraishi: Jap. J. Appl. Phys., 57 (2018), 04FE08.
- (26) N. K. Chen, X. B. Li, X. P. Wang, S. Y. Xie, W. Q. Tian, S. Zhang and H. B. Sun: IEEE Trans. Nanotech., 17 (2018), 140– 146.
- (27) Y. Saito, A. V. Kolobov, P. Fons, K. V. Mitrofanov, K. Makino, J. Tominaga and J. Robertson: Appl. Phys. Lett., 114 (2019), 132102.
- (28) A. H. Edwards, A. C. Pineda, P. A. Schultz, M. G. Martin, A. P. Thompson, H. P. Hjalmarson and C. J. Umrigar: Phys. Rev. B, 73(2006), 045210.
- (29) T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann and M. Wuttig: Nat. Mater., 10(2011), 202–208.
- (30) Y. Saito and J. Robertson: APL Mater., 6(2018), 046104.



齊藤雄太

専門分野:電子材料,固体化学

◎不揮発性メモリ用カルコゲナイド材料の研究に従事・スパッタ法による薄膜作製と各種材料分析,第一原理計算やデバイス特性評価を中心に活動・現在は、カルコゲナイド材料の様々な応用を目指した研究も展開・
