

|      |           |       |       |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H28-J-042 | 報告者氏名 | 齊藤 雄太 |
|------|-----------|-------|-------|

研究課題名

不揮発性メモリ用カルコゲナイド積層膜の作製とトポロジカル絶縁性の発現

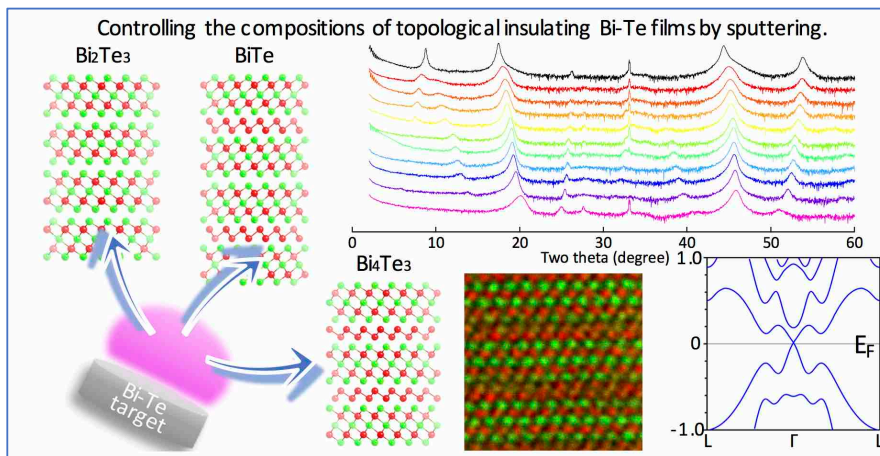
<代表研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：研究員 氏名：齊藤雄太

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、次世代不揮発性相変化メモリ(PCRAM)用の新規材料として、 $\text{GeTe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を提案し、そのメモリ特性を評価し、さらにトポロジカル絶縁体としての機能の発現を目指すものである。 $\text{Te}$ を含むカルコゲナイド系化合物は、相変化材料として不揮発性メモリへの応用が期待されるだけでなく、近年では非自明な電子状態を有するトポロジカル絶縁体としても注目されている。本研究では、これまで報告がある  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  カルコゲナイド超格子に代わる新規材料として  $\text{GeTe}/\text{Bi-Te}$  超格子を提案し、その成膜メカニズムや諸特性を評価することを目的とした。

本研究の成果は、1. $\text{Bi-Te}$  薄膜のスパッタ法による成膜挙動の解明、2. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  高配向膜の作製と原子配列の直接観察および電子状態解明、3. $\text{GeTe}/\text{Bi-Te}$  超格子の不揮発性メモリ動作の実証である。要約図にも示したように、種々の組成を有する高配向  $\text{Bi-Te}$  薄膜をスパッタ法にて作製する技術確立し、その過程で  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  というほとんど知られていない物質を見出し、その原子配列を透過電子顕微鏡で直接観察することに成功した。また、その特異な電子状態についても理論計算で明らかにし、トポロジカル絶縁体としての機能を秘めていることを示した。これらの成果については、イギリス王立化学会の雑誌 *Nanoscale* にて掲載された。また、 $\text{GeTe}$  との超格子化にも成功し、デバイス特性を測定した。そちらの論文については現在準備中で、完成次第提出予定である。



本研究成果の要約図。イギリス王立化学会が出版する雑誌 *Nanoscale* にて掲載された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

• 口頭発表

1. Yuta Saito, Kirill Mitrofanov, Kotaro Makino, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, Noriyuki Miyata, and Junji Tominaga

“Physical properties of sputter grown Bi-Te and GeTe/Bi-Te superlattice films”

28th Symposium on Phase Change Oriented Science 2016 (PCOS2016), 熱海, 静岡, 2016年11月

2. Yuta Saito, Paul Fons, Kotaro Makino, Kirill V. Mitrofanov, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga

“Topological insulator heterostructure: electronic structure simulation”

3rd World Congress on Materials Science & Engineering, Barcelona, Spain, 2017年8月 (招待講演)

3. Yuta Saito, Paul Fons, Kotaro Makino, Kirill V. Mitrofanov, Alexander V. Kolobov, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Noriyuki Miyata, and Junji Tominaga

“A  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator heterostructure grown by sputtering”

European Phase Change and Ovonic Symposium 2017 (EPCOS2017), Aachen, Germany, 2017年9月

• ポスター発表

該当なし

• 誌上発表

1. Yuta Saito, Paul Fons, Kotaro Makino, Kirill V. Mitrofanov, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga

“Compositional tuning in sputter-grown highly-oriented Bi-Te films and their optical and electronic structures”

*Nanoscale*, volume 9, pages 15115-15121, (2017)

2. 超格子の結果に関する論文を現在準備中。

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

## 研究の目的

本研究の目的は、次世代不揮発性メモリの最有力候補の一つである相変化メモリ(PCRAM)用の新規材料を提案し、さらに新機能を付与したデバイスの創生を目指すことである。

PCRAM 用の材料としては、これまで Ge-Sb-Te といったカルコゲナイド三元合金が最も研究されてきたが、書き替えに大きな電流が必要になることから、消費電力の面で課題があった。本研究グループでは、この三元合金を構成する GeTe と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> という二種類の異なるカルコゲン化合物を積層化することで、相変化に伴うエネルギーロスを抑制し消費電力の削減に成功してきた。一方、更なる消費電力の低減が求められる中、最適組成の材料探索は欠かすことができない課題である。そこで本研究では、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に代わる新規材料として Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を提案した。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の特徴は、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に比べて低融点を有しており、スイッチングに必要な消費電力を大幅に低減することができる可能性があることである。しかしながら、GeTe/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 積層膜を実際に成膜し、PCRAM の特性を評価したという報告は世界でも例がない。本研究の第一の目的は、次世代不揮発性メモリ用の高度機能性材料としての高い可能性を秘めている GeTe/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 積層膜を用いて、既存の PCRAM を凌駕する特性を実証することである。

さらに本研究では、同じ積層膜を用いてメモリ以外の応用も視野に入れていく計画である。近年、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> などに代表される物質群として、「トポロジカル絶縁体」と呼ばれる新しい相が発見され、盛んに研究が行われている。本研究で提案する GeTe/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 積層膜は見方を変えれば通常絶縁体/トポロジカル絶縁体の積層膜であり、その界面における新奇現象が期待される。そこで、メモリ材料としての研究と並行して、この新規カルコゲナイド積層膜のトポロジカル絶縁性を生かした新機能デバイスとしての可能性も調査する。

## 経過、結果、考察

### 1. Bi-Te 薄膜の成膜挙動および電子状態

本研究では、対象とする Bi-Te 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法にて作製した。図 1 (a) に得られた薄膜の組成と、スパッタの出力の関係を示した。興味深いことに、スパッタ出力を変えることで、膜組成が制御できることが明らかになった。図 1 (b) に示すように、単一組成の Bi-Te 合金ターゲット

ターゲットから、組成幅を有する薄膜を作製することができた。このような組成の制御性は、応用的にも重要な知見と考えられる。Bi-Te 二元合金状態図によると、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 以外にも複数の金属間化合物が存在することがわかる。一例として、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、BiTe、Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> という異なる化合物の結晶構造を図 1 (c)-(e) に示した。どの化合物も Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の五原子層(Te-Bi-Te-Bi-Te)と Bi<sub>2</sub> の二原子層(Bi-Bi)の積層構造であり、組成に応じてそれぞれの層の構成数が異なることがわかる。図 2 に成膜条件の異なる Bi-Te 薄膜の XRD による結晶構造解析の結果を示す。組成の変化に伴い、ピーク位置がそれぞれシフトしていることがわかる。これは、組成に応じて構成される層の割合が異なるためである。

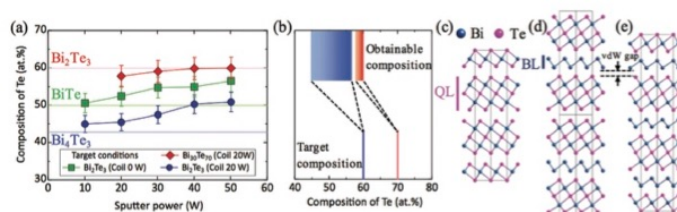


図 1. (a) Bi-Te 薄膜の組成に及ぼすスパッタ成膜出力の影響。(b) 用いた合金ターゲット組成と得られる薄膜組成の関係。(c) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、(d) BiTe、(e) Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造。

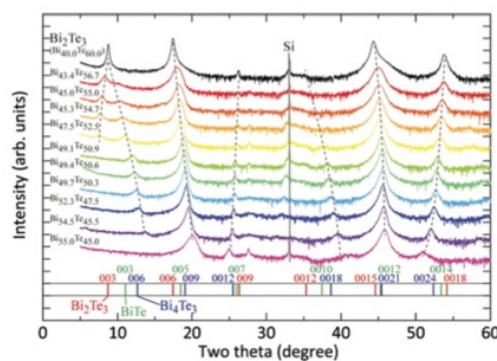


図 2. X線回折法による、各種組成Bi-Te 薄膜の結晶構造解析結果。

本研究を通して、 $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  というこれまでほとんど研究がなされていない化合物の高配向薄膜を作製することに成功したので、この物質についてさらに理解を深めるため研究を進めた。図3は $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  薄膜の透過電子顕微鏡像(TEM)による観察結果である。面内方向には結晶粒の回転があるが、面直方向には基本的には一つの結晶粒で構成されており、(b)の拡大組織の格子フリッジからも高い配向性を有していることがわかる。結晶粒径は30-50nm程度であった。(c)-(f)は高角度環状暗視野(HAADF)による走査TEM像(STEM)である。本手法により、原子レベルの分解能を有する組織観察が可能になる。エネルギー分散型X線分析(EDX)の結果、Bi原子層とTe原子層をそれぞれ検出することができた。(d)と(e)はそれぞれBiおよびTeの強度を示しており、より白のコントラストが強い方がよく検出されていることを意味する。(f)の重ね合わせの結果、赤色のBiと緑色のTeが交互に並んだ五原子層( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )と、赤いBiが連続的に並んだ二原子層( $\text{Bi}_2$ )が明確に確認でき、(g)に示した $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ の結晶構造と一致する原子配置をしていることを世界で初めて直接観察できた。

このような自己形成的な二種類の化合物の超格子構造は、特異な電子状態を有すると考えられるため、密度汎関数理論に基づく第一原理計算によってシミュレーションを行った。図4は、 $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ のバンド構造の計算結果である。構成元素である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は典型的な三次元トポロジカル絶縁体として知られており、また二層Biも二次元トポロジカル絶縁体として知られた物質である。そのため、これらの積層によって構成される $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ もトポロジカル絶縁体に起因するような特性を有していると考えられる。トポロジカル絶縁体では、スピン軌道相互作用が重要な役割を担うので、この効果の有無を比較した。図4(b)

はスピン軌道相互作用なし、(c)はありで計算を行ったときの結果である。この結果から、スピン軌道相互作用がない場合は非常に小さなギャップを持つ絶縁体的なバンド構造であるが、スピン軌道相互作用を考慮することで、 $\Gamma$ 点においてディラックコーンと呼ばれる線形に分散したトポロジカル絶縁体に特徴付けられるバンド構造を示すことがわかった。トポロジカル絶縁体のバンド計算において、真空層を導入したモデルにおいてギャップレスなディラックコーンが観察されるのが一般的だが、興味深いことに、本計算では真空を含まないにもかかわらずディラックコーンが観察された。つまりこの物質は表面ではなく、バルク内部にディラックコーンを有していることが明らかになった。これは、三次元トポロジカル絶縁体である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と二次元トポロジカル絶縁体のBiが交互に積層した結晶構造しているためと考えられる。表面にしか出現しない通常のトポロジカル絶縁体に比べて、バルク内部全域にディラックコーンが存在するという事は、トポロジカル絶縁体特性を応用的に引き出す時により有利であると考えられる。ディラックコーンを形成している電子軌道をさらに詳細に調査した。図4の(g)-(j)は、各元素による重み付けを示した。この結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ではなくBi二重層を構成しているBiが強くディラックコーンの形成に寄与していることがわかった。図4(n)の状態密度の計算の結果、フェルミエネルギーのところで価電子帯も伝導帯も急峻に変化していることがわかり、バンド計算によるディラックコーン形成を反映した結果となっていることがわかる。

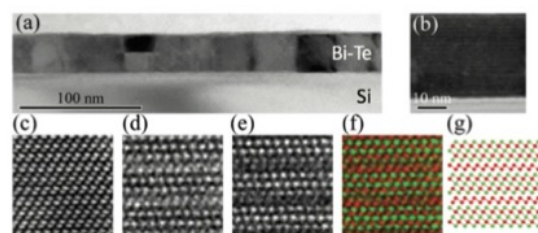


図3.  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  薄膜の(a)断面広域透過電子顕微鏡像、(b)拡大組織、(c)HAADF-STEM像、(d)EDX-Biマッピング、(e)EDX-Teマッピング、(f)マッピング重ね合わせ、(g) $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ 結晶のモデル構造。

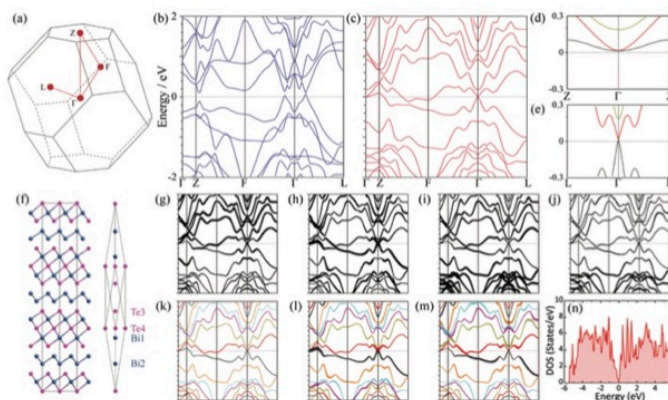


図4. (a) $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ の逆格子模式図。(b)バンド計算結果。スピン軌道相互作用なし。(c)バンド計算結果。スピン軌道相互作用あり。(d)Z- $\Gamma$ -Zの拡大。(e)L- $\Gamma$ -Lの拡大。(f) $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ の結晶構造。左：六方晶表記、右：菱面体晶表記。(g)Bi1、(h)Bi2、(i)Te3、(j)Te4、(k)Bi2\_s、(l)Bi2\_pxy、(m)Bi2\_pz、(n)状態密度。

はスピン軌道相互作用なし、(c)はありで計算を行ったときの結果である。この結果から、スピン軌道相互作用がない場合は非常に小さなギャップを持つ絶縁体的なバンド構造であるが、スピン軌道相互作用を考慮することで、 $\Gamma$ 点においてディラックコーンと呼ばれる線形に分散したトポロジカル絶縁体に特徴付けられるバンド構造を示すことがわかった。トポロジカル絶縁体のバンド計算において、真空層を導入したモデルにおいてギャップレスなディラックコーンが観察されるのが一般的だが、興味深いことに、本計算では真空を含まないにもかかわらずディラックコーンが観察された。つまりこの物質は表面ではなく、バルク内部にディラックコーンを有していることが明らかになった。これは、三次元トポロジカル絶縁体である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と二次元トポロジカル絶縁体のBiが交互に積層した結晶構造しているためと考えられる。表面にしか出現しない通常のトポロジカル絶縁体に比べて、バルク内部全域にディラックコーンが存在するという事は、トポロジカル絶縁体特性を応用的に引き出す時により有利であると考えられる。ディラックコーンを形成している電子軌道をさらに詳細に調査した。図4の(g)-(j)は、各元素による重み付けを示した。この結果、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ではなくBi二重層を構成しているBiが強くディラックコーンの形成に寄与していることがわかった。図4(n)の状態密度の計算の結果、フェルミエネルギーのところで価電子帯も伝導帯も急峻に変化していることがわかり、バンド計算によるディラックコーン形成を反映した結果となっていることがわかる。

## 2. GeTe/Bi-Te 超格子膜の成膜およびデバイス特性

Bi-Te 薄膜の成膜挙動が明らかになったので、それをもとに GeTe/Bi-Te 超格子膜を作製し、その特性を評価した。図 5 は GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子と GeTe/Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の XRD 結果を、それぞれ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> と Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 単膜の結果と比較したものである。これまでの研究の結果、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 単膜に比べて GeTe と超格子化することで特定の XRD ピークがブロードニングするという報告がなされている。これは、積層成膜の過程で、GeTe と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> が相互拡散して複数の Ge-Sb-Te 三元化合物を形成するためであると考えられている。図 5 (a)の結果を見ると、二つのピークがブロードニングし、半値幅も大きくなっていることがわかる。一方で、GeTe/Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の結果を見ると(図 5 b)、同様にブロードニングに起こっているものの、GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子に比べるとその度合いは小さく、半値幅も半分以下の小ささであることがわかった。このことは、GeTe/Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の方が相互拡散の度合いが小さいことを示唆しており、今後 TEM 等による詳細な構造解析が求められる。

フォトリソグラフィと電子線リソグラフィにより、本超格子を用いたデバイスを図 6 (a) のように作製した。上下電極としては W を用い、電極と超格子膜との接触面積は 50nm 四方である。図 6 (b)に典型的なデバイスの R(抵抗)-V(電圧)プロットを示す。はじめは抵抗が高い RESET 状態であるが、電圧を印可していくと 0.5V 程度で急激に抵抗が減少し SET 状態になることがわかった。RESET と SET 状態の抵抗比は 2~3 桁程度と、データ読み取りには十分大きいことがわかった。そしてさらに電圧を上げていくと、1.3V 程度で再び高抵抗の RESET 状態に戻った。このような可逆的な抵抗のスイッチング現象はいわゆる相変化メモリの特徴であり、本研究で提案した GeTe/Bi-Te 超格子も不揮発性メモリ動作することが実証できた。

### 今後の課題と展望

本研究の結果、1.Bi-Te 薄膜のスパッタ法による成膜挙動の解明、2.Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 高配向膜の作製と原子配列の直接観察および電子状態解明、3.GeTe/Bi-Te 超格子の不揮発性メモリ動作の実証を実現した。今後は超格子においてトポロジカル絶縁体に起因する特性を実現し、応用展開への道筋を見出すことが期待される。第一原理計算シミュレーションの結果、Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 自身がトポロジカル絶縁体としての特性を秘めていることが明らかになったので、今後は GeTe と超格子化したときの電子状態計算についても行う計画である。また、信頼できるデバイスの作製方法が確立しつつあるので、今後はメモリ特性だけではなく、トポロジカル絶縁性を評価していく。例としては低温での電氣的輸送特性や、磁場下での挙動の調査等が挙げられる。Bi-Te 系は Sb-Te 系に比べてもスピン軌道相互作用のエネルギーが高いことが知られているため、より顕著なトポロジカル絶縁体特性が期待される。また、Sb-Te や GeTe といった p 型伝導(ホール伝導)のテルライドとは対照的に、Bi-Te 系化合物は n 型の伝導(電子伝導)を示すことが知られているため、異なるキャリアを持つという観点からも興味もたれる。

以上のように、貴財団の研究助成によって、今後益々期待される Bi-Te 系カルコゲナイドの成膜挙動や電子状態解明、超格子化技術の確立といった基礎研究が大きく進展した。本研究をきっかけに、さらに研究が進展することを期待する。

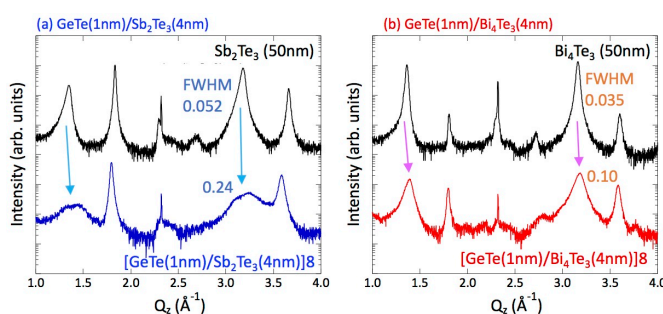


図 5. (a) GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の XRD。(b) GeTe/Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の XRD。

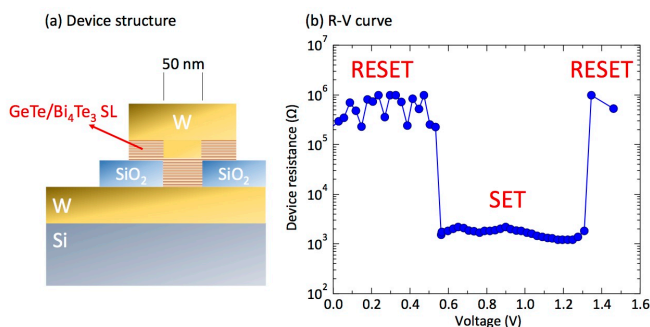


図 6. (a) デバイス模式図。(b) R-V 特性。