# フジテレビジョン賞

# MnTe半導体薄膜の新奇な多形変化現象 ~次世代メモリへ向けて~

東北大学大学院 工学研究科 知能デバイス材料学専攻 博士課程後期3年

森 竣祐

# 1. 緒 言

#### 1.1 現代社会における次世代メモリの需要

Society5.0において言及されているように[1]、現代社会はインターネットを通じて人や 物が繋がる IoT (Internet of Things) 社会を迎えている。そのため、世界のデータ流通量は 加速度的に増大し、2022年には月間で400エクサバイトにも迫ると予見されており[2.3]、 これらの膨大な情報を高速に処理する次世代メモリ技術の登場が強く待ち望まれている。図 1に既存メモリとその性能のヒエラルキーを示すように、主に情報を処理する揮発性メモリ と、情報を記憶する不揮発性メモリに別れている。ここで問題となるのは、不揮発性メモリ として現在用いられるフラッシュメモリの動作速度がメインメモリよりも格段に遅く、電子 デバイス全体の処理速度がフラッシュメモリの動作速度に律速されることである。この課題 を解決する次世代不揮発性メモリとして、メインメモリとの動作ギャップを補償するスト レージクラスメモリが注目されている。中でも、相変化メモリ (PCRAM) は、その単純な動 作原理故にメモリ素子を微細化でき、2017年にはIntel社より製品化(商品名:Optaneメモリ) されている[4]。PCRAMの記憶層には相変化材料(PCM)が用いられており、アモルファス (無秩序な原子配列)/結晶 (規則的な原子配列)間の可逆的な相変化に伴う PCM の電気抵抗 変化を利用する。実際には、メモリ素子に印加した電気パルスによりジュール熱が発生し、 その加熱によりアモルファス≒結晶相変化を誘起している。一般的に、高電気抵抗なアモル ファス相の状態を"1"、低電気抵抗な結晶相の状態を"0"として、それぞれ情報を記録してい る。PCM の代表例は Ge-Sb-Te 系化合物 (GST) であり、1980~1990 年代に京都大学の山田 昇らのグループにより開発された [5]。当初は光記録ディスクの情報記録層としても世界中 を席巻した実績があり[6]、広範なメモリ技術への応用が期待される材料である。



図1 既存メモリのヒエラルキーと相変化メモリ (PCRAM)の位置付け

#### 1.2 今後に向けた PCRAM の課題 ~材料開発の観点より~

今後の情報社会を担う次世代メモリ技術に最も重要なことの一つは、環境負荷の少ないグ リーンエレクトロニクスを実現することである。しかしながら、現在用いられている PCM では、結晶相をアモルファス相に相変化させるために、材料を融点以上まで加熱して溶かす 必要があり、そのために動作エネルギーが高いという課題を抱えている。即ち、PCRAM で はアモルファス相を利用するのが常識であるものの、今後の省エネルギー化に向けては"ア モルファス化を用いること"自体が、革新のボトルネックであると指摘されている。

このような問題を解決すべく、アモルファス相への相変化を必要としない新たな PCM が注目を浴びている。その方針とは、異なる結晶構造間で相変化する PCM の開発である。 代表例としては、産業技術総合研究所の富永淳二らのグループにより 2011年に開発され た、GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子薄膜により動作する界面相変化メモリ (iPCM) が挙げられる [7]。 iPCM では、Ge 原子が動くことで結晶状態が変化して抵抗が変化するため、従来 PCM と 比較しても情報記録のエネルギーを大きく低減できることが分かっている。即ち、アモル ファス相を介さない省エネルギーな PCRAM の新材料となる可能性を持っている。また、 Sungkyunkwan University(韓国) の Choi らの研究グループは、単一の化合物である In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を用いた、異なる結晶相間での相変化によるメモリ動作を、2017年に世界で初めて実証し た [8]。このように、結晶構造の変化を用いた材料開発指針は、近年の世界的な潮流に乗っ た研究課題となっている。しかしながら、超格子においては数 nm オーダーでの積層膜構造 の成膜再現性や、加熱に伴う層間反応による低耐熱性が懸念される。In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>においてはバル クからスコッチテープなどで極薄膜を剥離する必要があり、大量大面積成膜プロセスが難し く、PCRAM への実用には課題を残している。したがって、これらの課題を解決し、異なる 結晶相間で相変化する新たな PCM の開発が望まれる。

# 2. 新メモリ材料の提案; MnTe 多形体

#### 2.1 MnTe 多形体とは?

MnTe 化合物は、二元系状態図において4種類もの異なる結晶構造を有する多形体である [9]。室温では NiAs 型構造を持つ a 相を呈し、加熱するとウルツ鉱型構造を持つ  $\beta$  相、閃 亜鉛鉱型構造を持つ p 相、NaCl 型構造を持つ  $\delta$  相へと順に結晶構造が変化することが示さ れている。 a-MnTe は反強磁性 (ネール温度: 307K)を示す p 型半導体として古くから知ら れ、近年では主にスピン素子への応用研究や Pb フリーな熱電材料開発、光デバイスへの応 用など広範な材料分野で研究されてきた [10–13]。一方で、近年では準安定な  $\beta$ -MnTe に関 する報告も見られる [14–16]。これらの報告によると、 $\beta$ -MnTe は p 型のワイドギャップ半 導体であり、a-MnTe とは物性が大きく異なることが指摘されている。そのため、CdTe 型 太陽電池の窓層やトランジスタのチャネル層、光電子デバイスなど異なる用途での応用が期 待されている。即ち、MnTe 多形体は $a/\beta$ 相間での結晶構造変化 (多形変化) により電気抵 抗にも大きな変化が生じると考えられる。一方で、実際にその多形変化を実現した事例は無 く、PCRAM への応用に関する研究は存在しない。しがたって、MnTe の可逆的な多形変 化を実現することができれば、省エネルギーな PCRAM の新材料候補となる可能性を秘め ている。

#### 2.2 本研究の着想

著者は当初、ポスト Si 太陽電池に向け、新しい光吸収材料の創成を目指し、MnTe 化合 物薄膜に注目して実験を行っていた[17]。その実験過程で、成膜ままの MnTe 薄膜が、本 来は高温域にのみ存在する β 相(ウルツ鉱型構造)であることを発見した。これを熱処理する と、本来室温で安定な α 相(NiAs 型構造)へと多形変化を示した。更に、成膜ままの β -MnTe 薄膜は高電気抵抗 (>100MΩ) を示す透明膜 (バ ンドギャップ;~2.50eV) である一方で、熱処理後の a-MnTe 薄膜は比較的低い電気抵抗 (~100kΩ) を示 す黒色膜 (バンドギャップ;1.37~1.52eV) であるこ とが分かった。即ち、多形変化により MnTe 薄膜の 電気および光学特性など、半導体としての性質が大き く変化する。この発見をヒントに、MnTe 化合物の多 形変化を用いることで、アモルファス化を必要としな い超省エネルギー PCRAM を実現できると着想した (図2)。

# 2.3 これまでの材料に対して MnTe が持つアドバン テージと研究目的

第一には、MnTeのα相とβ相では結晶構造が類似 していることである。図2にはそれぞれの結晶構造が 示されているが、いずれも六方晶に属する構造であり 原子配列も似ていることが分かる。そのため、材料を 溶かす必要が無いだけではなく、原子の僅かな移動の みで結晶構造が変化することで、メモリ動作を示すこ とが期待される。この場合、相変化に必要なエネルギー も小さくなると考えられるため、省エネルギーな PCRAM 動作を実現する上で極めて魅力的な特徴であ る。

第二に、本研究で使用する MnTe 薄膜は、図3に示 すような RF マグネトロンスパッタリング装置を用い て成膜が可能である[18]。これは単一の化合物薄膜を 大面積で得られる手法である。また、MnTe は室温で 成膜可能なため、試料の作製も簡便である。そのため、 先述の GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子や In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>と比較して大量 生産が可能であるため、工業的なメリットが大きく実 用的である。



図2 新材料の開発指針



図3 スパッタリング装置の外観

以上のような背景を基に、MnTe は次世代 PCRAM の諸問題を一掃する、極めて独創的 な材料となる可能性を秘めている。本研究では、MnTe 半導体薄膜の多形変化を用いたメモ リ動作の実現と性能評価、動作メカニズムの解明を目的とした。

## 3. メモリ素子の作製と動作性能の評価

メモリ層として MnTe、および比較のために従来 PCM である GST を用い、フォトリソ グラフィによりメモリ素子のパターンを作製した。図4 (a) に作製した素子の構造を示す。 W 下部電極層 (50nm) と SiN 絶縁層 (100nm) を成膜し、その上から集束イオンビーム (FIB) 法により直径 500nm 程度の穴 (コンタクトホール)を開けた。そこに、MnTe および GST メ モリ層 (200nm)、そして W 上部電極層 (200nm)を成膜した。この素子に電気パルスを印加 すると、コンタクトホールの周辺のみでジュール加熱が生じ、その領域内ではメモリ材料の 相変化が誘起される [19-21]。その後、半導体パラメータアナライザを用いて素子抵抗を測 定し、相変化による抵抗変化を基にメモリ動作性能を評価した。



図4 (a) 作製したメモリの素子構造と(b) そのメモリ動作特性[22]

図4(b)に、MnTe およびGST メモリ素子の動作特性(素子抵抗 vs. パルス電圧)を示す。 MnTe は低抵抗な a-MnTe の状態からスタートし、印加するパルス電圧(パルス幅:50ナノ 秒)を大きくしていくと、4.3Vで素子抵抗が10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>倍も上昇することが分かった。更に、8.2 Vを印加後には素子抵抗が低下して元の状態に戻ってきた。また、GST メモリも可逆的な 素子抵抗変化を示した。したがって、作製した MnTe およびGST メモリ素子が、どちらも 可逆的かつ不揮発的な素子抵抗変化(1ビットのメモリ動作)を示すことが実際に確認され た。

これらの結果を基に、ジュールの法則を用いてメモリ動作に消費するエネルギーを計算す ることが可能である。MnTe およびGST において、測定結果から得られる最小の消費エネ ルギーはそれぞれ4.9、204.6ピコジュールと計算された。即ち、図5に示すように、従来材 料であるGST と比較して、MnTe メモリ素子では消費エネルギーを約1/40まで削減できる ことが分かった。また、消費エネルギーに加えてメモリ動作の速度についても比較を行った

ところ、GST では最短でも30ナノ秒であるのに対し て、MnTeメモリ素子は10ナノ秒のパルス電圧でも 同様のメモリ動作を示した。したがって、MnTeメモ リ素子が従来材料と比較して省エネルギーかつ高速な メモリ動作を可能とすることを実証した[22]。

このような MnTe のメモリ動作は、同じ素子で400 回以上の繰り返し動作を示すため、再現性が十分にあ ることも確認された。一方で、実用的なメモリ素子で は10<sup>6</sup>回以上の繰り返し動作が要求されるため[23]、 今回得られた繰り返し特性は、耐久性という意味では 改善すべき結果である。この原因を調査すべく動作し た素子についても TEM 観察を行ったところ、現在の



図5 消費エネルギーの比較

素子構造では電極にクラックが生じやすく、故障の要因となり得ることが分かった[22]。し たがって、素子構造を改善することにより、将来的にはメモリ動作の耐久性を向上できると 考えられる。

#### 4. 高分解能観察によるメモリ動作メカニズムの解明

MnTe が優れたメモリ動作性能を示すことが分かったが、それを可能とする動作メカニズムを明らかにすべく、動作した素子の直接観察に挑戦した。特に、 a 相の状態から高抵抗化したメモリ素子に注目し、この素子のコンタクトホール領域のみ(数百 nm)を FIB 法によりピックアップして加工し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織観察を行った。



図6 MnTeメモリ素子の断面組織および高分解能観察結果[22]

図6の左側に、観察された MnTe メモリ素子の断面組織を示す。コンタクトホールの周辺 では、MnTeが白色のコントラストとなって現れており、ジュール加熱により熱影響部となっ ていることが分かる。そこで、この白色のエリアを相変化領域、周りの濃いコントラストの エリアを母相と考え、その界面近傍領域(黄色の四角)の高分解能観察に取り組んだ。図6の 右側は、高分解能観察により相変化領域と母相それぞれにおける原子像の観察結果であり、 母相領域では a 相の NiAs 型構造に由来する原子像であることが確認された。一方で、相変 化領域ではウルツ鉱型構造の原子像であるものの、 $\beta$ 相とは Te 原子配置が僅かに異なる、  $\beta'$ 相と呼ぶ新たな結晶構造であることを突き止めた。即ち、メモリ素子中では  $a/\beta'$ 相間 での多形変化により素子抵抗が可逆的に変化する。更に、得られた原子像の解析より、原子 集団のせん断的な僅かなズレ(約1Å)により多形変化することを明らかにした。原子のズレ は、固体中の音速に匹敵する速度で生じると言われる現象である。したがって、従来材料で のアモルファス/結晶相変化における原子のランダムな拡散を必要としないため、超省エネ ルギーかつ高速な PCRAM 動作が可能なことを世界に先駆けて明らかにした[22]。

## 5. 更なる展開;外場の影響

#### 5.1 レーザー照射による応答

MnTe薄膜の多形変化においては、電気抵抗だけでなく光学特性にも大きな変化が生じる。

この場合、反射率などの変化を用いて光記録にも応用することができる。そこで、パルスレー ザー照射による加熱を用いて、MnTeの多形変化と光学的変化の有無について調査した。図 7(a)に試料と実験の模式図を示す。試料の酸化を防ぐために、表面保護層としてSiO<sub>2</sub>(5nm) をキャップした、熱処理後のa-MnTe薄膜(200nm)を光学顕微鏡で観察しながらレーザー 照射する位置を調整し、そこにパルス幅が80ナノ秒のレーザーを照射して、その直後の反 射率を測定する仕組みである。測定された反射率はSiフォトダイオードにより電圧(V)と して表示され、パルスレーザー照射前の反射率をV<sub>0</sub>、相対的な反射率変化をV/V<sub>0</sub>として評 価することが可能である[24]。パルスレーザーの波長は830nm(1.49eV)であり、a-MnTe のバンドギャップとほぼ近いため、レーザー吸収による薄膜の加熱が生じる。よって、レー ザー加熱による相変化と反射率変化に関する情報が得られる。



図7 (a) レーザー反射率測定の模式図と(b) レーザー出力に伴う MnTe 薄膜の反射率変化[22]

図7(b)に測定結果を示す。1回目の測定(赤色のプロット)ではパルス幅が80ナノ秒のレー ザー出力を増加させたところ、50mW 程度でa-MnTeの反射率は20%以上も低下した( $V/V_0 = 0.74$ )。この反射率が低下した状態から、2回目の測定(青色のプロット)として再度レー ザー出力を増加させたところ、20mW 前後から反射率が連続的に上昇し始め、44mW では 初期状態のa-MnTe とほぼ同等の反射率まで戻ってきた( $V/V_0 = 0.94$ )。更に、この状態か ら1回目と同様に50mW 前後と再び20% 程度の反射率低下を示した( $V/V_0 = 0.76$ )。即ち、 パルスレーザー加熱により、MnTe 薄膜の光反射率は可逆的に20% 程度の変化を示すこと が分かった[22]。そこで、この低反射率状態に注目し、レーザー照射部を FIB 法によりピッ クアップして TEM 観察を行った。高分解能観察の結果より、メモリ素子同様に反射率変化 は $a/\beta'$ 相間での多形変化によるものであることが分かった[22]。したがって、MnTe 薄膜 は相変化を用いたフォトニックメモリ等の光デバイスへの応用も大いに期待できる。

#### 5.2 応力による制御

MnTeにおいて、ウルツ鉱型構造は本来室温では得られない構造であり、β相やβ'相が 出現するにはそれらが安定となる要因が存在する筈である。近年では、歪み(応力)が多形の 安定性に影響することが理論的に示唆されており[15]、応力が準安定なウルツ鉱型構造を安 定化していると考えられる。特に、薄膜においては加熱に伴い、基板や電極との熱膨張差に より生じる熱応力が重要である。そこで、電極である W層 (100nm)をキャップした MnTe 薄膜試料(200nm)における  $\beta \rightarrow a$ 相変化に関して、キャップ層が無い場合と比較することで、 W キャップ層から受ける熱応力が多形変化に及ぼす影響を調査した。図8に、W キャップ 層が無い場合と有る場合のそれぞれにおける、 $\beta \rightarrow a$ 相変化中の TEM 観察結果を示す。W キャップ層が有る場合、 $\beta \rightarrow a$ 相変化は W/MnTe 界面から進行することが確認され、電極 が無い場合と比較して相変化する温度も異なることが分かった。即ち、MnTe 薄膜がキャッ プ層から受ける熱応力が、多形変化に重要な役割を担うことが示された[25]。



図8 W キャップ層の有無による MnTe 薄膜のβ→α相変化挙動の違い[25]

この結果を基に、極最近では異なる熱膨張係数を持つ電極を MnTe 薄膜に成膜すると、 電極の材料によって $\beta \rightarrow a$ 相変化する温度が変わることを発見した。そこで、有限要素法を 用いて MnTe 薄膜に生じる熱応力を見積もった。この熱応力の大きさは、MnTe 薄膜およ び基板や電極材料の熱膨張係数、ヤング率、熱伝導率、密度によって決定する値である。計 算結果より、電極 /MnTe 界面近傍に生じる面内圧縮方向の熱応力が小さいほど、ウルツ鉱 型構造の  $\beta$ 相が安定化することを突き止めた。即ち、熱応力により MnTe の多形変化を制 御することにも成功している[26]。

応力による制御は、MnTeメモリ素子の構造を改良する上で重要な設計指針となる。例え ば基板、電極、絶縁層の物性と素子構造を考慮し、MnTeにはたらく熱応力を計算すること で多形変化を制御でき、メモリ動作性能の更なる向上や機能性の拡大へ応用できる。また、 素子設計だけではなく新分野への発展も期待できる。近年、ひずみ(応力)により材料の物性 を変化させる"ストレイントロニクス(歪み電子工学)"と呼ばれる新分野が、電子デバイスの 超省エネ化、高速化、小型化に向け注目され始めている[27-29]。MnTeの多形変化現象は 大きな物性変化を示すため、ストレイントロニクス分野においても、高信頼応答を実現する 新デバイス材料として将来的な発展が期待される。

## 6. 結論と今後の展望

複数の結晶構造を持つ MnTe 半導体薄膜を用いて PCRAM の新材料開発に挑戦したところ、当初の狙い通りアモルファス/結晶相変化を必要としないだけではなく、原子の僅かな

ズレによる多形変化を用いた極めて省エネルギーかつ高速な PCRAM 動作を実現した。こ のような新奇な多形変化現象は、PCRAM を始めとする多様な相変化デバイスへの応用が期 待できる発見である。エレクトロニクスの分野では、素子構造を設計することでメモリ機能 を拡大でき、相変化型のトランジスタや、歪みにより駆動するセンサなどへの応用が、次な る展開として考えられる。フォトニクスの分野では、大きな光学的変化を用いたフォトニッ クメモリへの応用が第一に期待できる。また、メモリ機能から波及し、通信用光スイッチへ の展開も考えられる。従来 PCM である GST を用いた光スイッチ [30] では、赤外領域での 光吸収が大きく信号が減衰されることが問題視されていた。一方で、MnTeのaおよびβ相 のバンドギャップはいずれも可視光域に存在し、赤外領域では光吸収が非常に小さいことが 示唆される。そのため、MnTeの多形変化を用いることで、省エネルギーかつ減衰の少ない 光スイッチの新材料へ発展する可能性も秘めている。したがって、本研究において発表した MnTe 半導体薄膜は、次世代メモリを始めとする広範な半導体分野への波及が期待される革 新的な材料シーズである。

# 謝 辞

本研究の活動を遂行するにあたり懇切丁寧な御指導を賜りました、東北大学大学院工学研 究科の須藤祐司教授、小池淳一教授、安藤大輔准教授に心より感謝申し上げます。本研究の 一部は、日本学術振興会の科学研究費助成事業(科研費番号:18H02053、19J21117、 21H05009)、三菱財団、東北大学学際高等研究教育院、情報通信研究機構のBeyond 5G研 究開発促進事業により遂行されました。

# 参考文献

- [1] https://www8.cao.go.jp/cstp/society5\_0/
- [2] 総務省, 令和2年版情報通信白書, データ流通量の推移
- [3] Cisco (2019),「Cisco Visual Networking Index (VNI):予測とトレンド、2017 ~ 2022 年 ホワイトペーパー」
- [4] https://www.intel.co.jp/content/www/jp/ja/products/details/memory-storage/optane-memory. html
- [5] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, and N. Akahira, Rapid-phase transitions of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2849–2856.
- [6] M. Wuttig, and N. Yamada, Phase-change materials for rewriteable data storage, *Nat. Mater.* 6 (2007) 824–832.
- [7] R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, and J. Tominaga, *Nat. Nanotech.* 6 (2011) 501–505.
- [8] M. S. Choi, B. Cheong, C. H. Ra, S. Lee, J. Bae, S. Lee, G. Lee, C. Yang, J. Hone, and W. J. Yoo, Electrically driven reversible phase changes in layered In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystalline film, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1703568.
- [9] M. E. Schlesiner, The Mn-Te (manganese-tellurium) system, J. Phase Equilibria 19 (1998)

591-596.

- [10] D. Kriegner, K. Výborný, K. Olejník, H. Reichlová, V. Novák, X. Marti, J. Gazquez, V. Saidl, P. Němec, V. V. Volobuev, G. Springholz, V. Holý, and T. Jungwirth, Multiple-stable anisotropic magnetoresistance memory in antiferromagnetic MnTe, *Nat. Commun.* 7, (2016) 11623.
- [11] J. Dong, C.-F. Wu, J. Pei, F.-H. Sun, Y. Pan, B.-P. Zhang, H. Tanga, J.-F. Li, Lead-free MnTe mid-temperature thermoelectric materials: facile synthesis, p-type doping and transport properties, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 4265–4272.
- [12] A. P. Balan, S. Radhakrishnan, R. Neupane, S. Yazdi, L. Deng, C. A. Reyes, A. Apte, A. B. Puthirath, B. M. Rao, M. Paulose, R. Vajtai, C.-W. Chu, A. A. Martí, O. K. Varghese, C. S. Tiwary, M. R. Anantharaman, and P. M. Ajayan, Magnetic properties and Photocatalytic applications of 2D sheets of nonlayered manganese telluride by liquid exfoliation, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 6427–6434.
- [13] L. Li, H. Li, J. Li, H. Wu, L. Yang, W. Zhang, and H. Chang, Chemical Vapor Deposition-Grown Nonlayered *a*-MnTe Nanosheet for Photodetectors with Ultrahigh Responsivity and External Quantum Efficiency, *Chem. Mater.* **33** (2021) 338–346.
- [14] S. Siol, Y. Han, J. Mangum, P. Schulz, A. M. Holder, T. R. Klein, M. F. A. M. van Hest, B. Gorman, and A. Zakutayev, Stabilization of wide band-gap p-type wurtzite MnTe thin films on amorphous substrates, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 6297–6304.
- [15] Y. Han, R. Trottier, S. Siol, B. Matthews, M. Young, C. B. Musgrave, S. Lany, J. Tate, Q. Zhang, A. M. Holder, and A. Zakutayev, Templated growth of metastable polymorphs on amorphous substrates with seed layers, *Phys. Rev. Appl.* **13** (2020) 014012.
- [16] M. Kim, <u>S. Mori</u>, Y. Shuang, S. Hatayama, D. Ando, Y. Sutou, Electrical Conduction Mechanism of  $\beta$ -MnTe Thin Film with Wurtzite-Type Structure Using Radiofrequency Magnetron Sputtering, *Phys. Status Solidi RRL* (2022) 2100641.
- [17] S. Mori, Y. Sutou, D. Ando, and J. Koike, Optical and electrical properties of *a*-MnTe thin films deposited using RF magnetron sputtering, *Mater. Trans.* 59 (2018) 1506–1512.
- [18] <u>S. Mori</u>, S. Hatayama, D. Ando, and Y. Sutou, Thermal stability and polymorphic transformation kinetics in  $\beta$ -MnTe films deposited via radiofrequency magnetron sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** (2021) 045504.
- [19] Y. Ogawa, S. Shindo, Y. Sutou, and J. Koike, Molybdenum oxide-base phase change resistive switching material, *Appl. Phys. Lett.* **111** (2017) 163105.
- [20] S. Hatayama, Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, Y.-H. Song, D. Ando, and J. Koike, Inverse Resistance Change Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>-Based PCRAM Enabling Ultralow-Energy Amorphization, ACS. Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 2725–2734.
- [21] Y. Shuang, Y. Sutou, S. Hatayama, S. Shindo, Y. H. Song, D. Ando, and J. Koike, Contact resistance change memory using N-doped Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> phase-change material showing non-bulk resistance change, *Appl. Phys. Lett.* **112** (2018) 183504.
- [22] <u>S. Mori</u>, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando, and Y. Sutou, Reversible displacive transformation in MnTe polymorphic semiconductor, *Nat. Commun.* **11** (2020) 85.
- [23] A. Athmanathan, M. Stanisavljevic, N. Papandreou, H. Pozidis, and E. Eleftheriou, Multilevelcell phase-change memory: a viable technology, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.* 6

(2016) 87-100.

- [24] Y. Saito, Y. Sutou, and J. Koike, Optical contrast and laser-induced phase transition in GeCu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 051910.
- [25] <u>S. Mori</u>, D. Ando, and Y. Sutou, Sequential two-stage displacive transformation from  $\beta$  to  $\alpha$  via  $\beta'$  phase in polymorphic MnTe film, *Mater. Des.* **196** (2020) 109141.
- [26] <u>S. Mori</u>, Y. Wang, D. Ando, F. Narita, and Y. Sutou, Thermal stress control of the polymorphic transformation in MnTe semiconductor films, *Materialia*, in press.
- [27] M. T. Ong, and E. J. Reed, Engineered Piezoelectricity in Graphene, ACS Nano 6 (2012) 1387– 1394.
- [28] W. Hou, A. Azizimanesh, A. Sewaket, T. Peña, C. Watson, M. Liu, H. Askari, and S. M. Wu, Strain-based room-temperature non-volatile MoTe<sub>2</sub> ferroelectric phase change transistor, *Nat. Nanotechnol.* 14 (2019) 668–673.
- [29] M. Tripathi, F. Lee, A. Michail, D. Anestopoulos, J. G. McHugh, S. P. Ogilvie, M. J. Large, A. A. Graf, P. J. Lynch, J. Parthenios, K. Papagelis, S. Roy, M. A. S. R. Saadi, M. M. Rahman, N. M. Pugno, A. A. K. King, P. M. Ajayan, and A. B. Dalton, Structural Defects Modulate Electronic and Nanomechanical Properties of 2D Materials, *ACS Nano* 15 (2021) 2520–2531.
- [30] D. Tanaka, Y. Shoji, M. Kuwahara, X. Wang, K. Kintaka, H. Kawashima, T. Toyosaki, Y. Ikuma, and H. Tsuda, Ultra-small, self-holding, optical gate switch using Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> with a multi-mode Si waveguide, *Opt. Express* 20 (2012) 10283-10294.