

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05984

研究課題名(和文) リチウム三元化合物を用いたリチウムイオン挿入脱離型メモリスタの実現

研究課題名(英文) Memristor motivated by Li ion insertion/extraction in Li ternary compounds

研究代表者

串田 一雅 (KUSHIDA, Kazumasa)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：80372639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、リチウムイオン二次電池の技術を応用し、リチウム三元化合物中のリチウムイオンの挿入・脱離による可逆的電子構造変化(価電子帯が金属的電子配置～半導体的電子配置に変化)に基づく電気抵抗の変化を制御することにより、メモリスタ効果の実現を目的とする。

特に、当該研究期間において、種々のリチウム三元化合物において漸次リチウムを脱離させた構造に対し、lapw+lo法(Wien2k)を用いて電子状態計算を行うとともに、電子輸送特性に関するシミュレーションを行った。その結果、種々の材料の中でも、Li₂CN₂はリチウムの挿入・脱離させた前後で電気抵抗が有意に変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： In the present study, by applying a technique in Li secondary batteries, a memristor effect is aimed by controlling electric conductivities of Li ternary compounds on the basis of reversible changes in their electronic structures which originate from insertions/extractions of Li ions. Especially, the electronic structures of Li₂CN₂ Li₇MnN₄ are studied by using a code, Wien2k and their transport properties are simulated. The electric conductivity of Li₂CN₂ shows a significant change by extracting Li from Li₂CN₂, showing a promising material for memristors. However, Li₂CN₂ actually shows a rapid hydroxylation in air, suggesting that Li₂CN₂ powder is needed to be dispersed in a polymer layer to prevent air.

研究分野：機能材料物性工学

キーワード：メモリスタ材料 リチウム化合物

1. 研究開始当初の背景

ヒューレットパッカード社は、次世代の不揮発性メモリである抵抗変化型メモリ (ReRAM) を用いることにより、シリコン基板上に論理ゲート回路を省面積で構成できることを明らかにした。同時に、この ReRAM が「素子両端の電圧が素子の現在状態 (電荷の関数) と電流によって決まる非線形素子」として動作することも見出した。この非線形回路素子こそがメモリスタであり、1970年代にその存在は理論的に予言されていた。

すなわち、ReRAM 素子こそがメモリスタ素子であり、アナログ非線形回路素子としての応用も期待されている。【Borghetti 等 Nature, 464 (2010) 873】

メモリスタにおける非線形回路動作は、素子の電気抵抗変化を利用して得られる。そして、この抵抗変化は、電界印加時に生じる電極界面 (下図参照。Ir 電極-Ta₂O₅ 層) の酸化還元反応に起因する【Strachan 等、Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 242114、電子情報通信学会誌ニュース解説、95 巻 (2012) 466】。この例の場合、Ta₂O₅ 層の酸素欠陥密度が増減することによるタンタルの酸化数の変化 (酸化還元反応) を利用している。

以上を整理すれば、「電圧印加によって発生する可逆的な酸化還元反応によって電気抵抗が有意な変化を示す材料を利用すればよい」という結論が得られる。

2. 研究の目的

前項より、メモリスタとは、「電極界面において可逆的な酸化・還元反応を人為的に発生させることにより、界面近傍の電気抵抗を制御することで動作するアナログ非線形動作素子」である。したがって、本研究課題申請時、報告者は、「メモリスタの動作原理とリチウムイオン二次電池の動作原理が類似していること」をすでに見出していた。

そこで、本研究課題では、リチウムイオン

二次電池の技術を応用し、リチウムイオン二次電池正極材料、あるいは、その他のリチウム化合物を利用したメモリスタを試作することを目指した。すなわち、リチウムイオンの挿入・脱離にともなう可逆的な電子構造変化 (価電子帯が金属的~半導体的電子配置) を利用し、材料の電気抵抗が制御できることを実証することを目指した。

以上の目的のもとに、申請時、本研究課題は次の3つの段階に分けて実現されるべく計画された:(1) リチウムイオンを漸次引き抜いた Li₇MnN₄ の電子状態計算、(2) Li₇MnN₄ の結晶作成、(3) メモリスタ構造の作成およびメモリスタ特性評価。

このうち、上記(2)については、報告者により既に確立されている[報告者ほか Physica B 405, 2305 (2010)]。上記(3)については、現在、再現性を検証している段階であり、検証が完了次第、成果公表に移行する。他方、上記(1)については、本研究課題遂行中、さらに有望なメモリスタ材料を求めて、材料探索研究にまで研究の射程を広げた。また、電子状態計算に加えて電子輸送特性シミュレーションも行った。

材料探索研究や電子輸送特性シミュレーションにまで射程の広がった上記(1)の過程で、Li₇MnN₄ に限らず、種々のリチウム多元化合物について計算を行った。その結果、無機分子結晶である Li₂CN₂ の有望性に着目し、「リチウムイオンを漸次引き抜いた Li_{2.6}CN₂ における電子状態計算」の結果について特に重点的に電子状態計算を行った。

その結果、電子状態計算の上では、メモリスタ材料として Li₂CN₂ の方が Li₇MnN₄ よりも優ることが分かった。したがって、本報告書作成時点において、上記(1)の段階の成果報告として準備しているのは Li₂CN₂ の方である(論文執筆中)。ゆえに、本報告書では、主として「リチウムイオンを漸次引き抜いた Li₂CN₂ における電子状態計算」につ

いて報告する。なお、電子状態と電子輸送特性は、メモリスタ構造の性能を決定づける重要なパラメーターである。ゆえに、これらに関するシミュレーションを行わないまま、メモリスタ構造の試作に移行することは、研究費用と時間の両面で非効率的であると考えている。

3. 研究の方法

(1) $\text{Li}_{7.8}\text{MnN}_4$ および $\text{Li}_{2.6}\text{CN}_2$ の電子状態計算を行った。計算コードとして、電子状態計算に対しては、lapw+lo 法 (Wien2k) を用いた。使用した計算機は、コンカレントシステムズ社製ワークステーション 2 台 (CPU: 2.4GHz/14 コア 2 基搭載、メモリ: 256GB) である。

(2) Li_7MnN_4 および Li_2CN_2 の結晶作成を行った。 Li_7MnN_4 は、 Li_3N および Mn をモル比約 3:1 の割合で混合し、窒素雰囲気中、750 °C 20 時間の加熱により得られる。 Li_2CN_2 は、 Li_3N および C をモル比約 2:1 の割合で混合し、窒素雰囲気中、600 °C 6 時間の加熱により得られる。得られた試料に対しては、X 線回折法、ラマン散乱法、X 線光電子分光法およびラザフォード後方散乱法等を用いて結晶性評価がなされる。

(3) Li_7MnN_4 を粉末化し、プレス機を用いて $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$ の直方体に成型する。次に、下端に金を真空蒸着し、上端にリチウムを真空蒸着する。ただし、リチウムは空気中で酸化・水酸化しやすいため、真空蒸着した直後にリチウム膜上に保護金属膜として金、あるいはアルミニウムをさらに真空蒸着する。あるいは、Si 基板上に金電極を蒸着した後、 Li_2CN_2 を分散させたポリマー有機溶液を金電極上にキャストし、乾燥させる。嗣に、そのキャスト層に Li および Al を順に蒸着する。

これらをメモリスタ構造とし、電流-電圧特性を測定する。具体的には、電圧源搭載型

ピコアンメーター (Keithley6487 型) の電圧源機能を用いて電極間に 10 V ~ 20 V の直流電圧を印加しつつ、その時の電流変化を読み取る。また、デジタル信号に対する応答を念頭に置き、10 V ~ 20 V の電圧パルス波に対する電流応答も併せて測定する。

4. 研究成果

(1) Li_7MnN_4 および Li_2CN_2 の電子状態計算
Li 原子を引き抜いていない Li_7MnN_4 および Li_2CN_2 に対しては、通常のユニットセルについて計算を行った。

Li_2CN_2 において Li を漸次引き抜いた構造についての計算では、ユニットセルを複数合わせたスーパーセル ($2 \times 1 \times 1$ 構造 ~ $3 \times 3 \times 2$ 構造) よりリチウム原子を引き抜いたモデルについて計算を行った。具体的には、25% Li 脱離、12.5% Li 脱離、6.3% Li 脱離、3.1% Li 脱離、1.4% Li 脱離構造に対して電子状態計算および電子輸送特性シミュレーションを行った。

Li_2CN_2 のフェルミ準位は Li 脱離に伴い低下し、価電子帯の頂点から価電子帯の中に入り込むように移動する。すなわち、Li 脱離に伴い Li_2CN_2 が半導体的な電子配置から金属的な電子配置に移行することが明らかとなった。電気伝導度は、1.4% の Li 脱離により 10^4 倍増加した後、3.1% 以上の Li 脱離に対しては緩やかな上昇を示したのみであった。

このことから、 Li_2CN_2 に対しては、1.4% 程度の Li 脱離を促せば、その電気伝導度が有意な変化を示すことが分かる。なお、 Li_7MnN_4 についても同様の結果が得られたが、Li 脱離に対する電気伝導度の変化が Li_2CN_2 と比較すれば小さく、この点では Li_2CN_2 の方がメモリスタ材料に適しているといえる。

(2) Li_7MnN_4 および Li_2CN_2 の結晶作成とメモリスタ構造

上記の方法により、 Li_7MnN_4 および Li_2CN_2 の結晶作成とメモリスタ構造の試作

と評価を行った。Li₇MnN₄は大気中において比較的安定であるのに対し、Li₂CN₂は大気中で急速に酸化および水酸化する。したがって、Li₂CN₂を大気と接触させないように、ポリマー有機溶液に分散させたものを基板上にキャストして使用しなければならない。これらのメモリスタ構造に対しては、Li脱離に応じて電気伝導度に変化が観測された。

(3) その他、本研究課題に関連性があり、本補助金を利用して得られた研究結果

Mg イオン注入 GaN 試料の格子変位を、ラザフォード後方散乱法を用いて評価した。結晶中の格子変位は電気伝導度を低下させる原因となる。したがって、電気伝導度をコントロールすることを目指すメモリスタ材料と格子変位の評価手法は無関係とはいえない。また、ラザフォード後方散乱法は本研究課題においても結晶性評価に用いている。

O イオン注入 KNbO₃ バルク単結晶中の永続光伝導について評価した。永続光伝導は結晶中の格子欠陥準位において生じる。格子欠陥準位は物質の電気伝導度に影響を与える。したがって、この研究成果は電気伝導度をコントロールすることを目指すメモリスタ材料と無関係ではなく、Li₇MnN₄ や Li₂CN₂ の格子欠陥準位の評価にも適用する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

N. Nishikata, K. Kushida, T. Nishimura, T. Mishima, K. Kuriyama and T. Nakamura, “Evaluation of lattice displacement in Mg-implanted GaN by Rutherford backscattering spectroscopy”, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, 409 (2017) 302-304. 査読有

R. Tsuruoka, A. Shinkawa, T. Nishimura, C. Tanuma, K. Kuriyama, K. Kushida, “Persistent Photoconductivity in oxygen-ion implanted

KNbO₃ bulk single crystal”, Solid State Communications, 248 (2016) 120-122. 査読有
〔学会発表〕(計 3 件)

佐藤一樹、串田一雅、西村智朗、栗山一男、中村徹 「ラザフォード後方散乱法及び弾性反跳法による GaN 単結晶の格子変位と残留水素の評価」 応用物理学会 2017。

小室貴之、栗山一男、加藤仁和、串田一雅、「Li₂CN₂の結晶作成と物性評価」 応用物理学会 2017。

Y. Torita, K. Kushida, T. Nishimura, K. Kuriyama and T. Nakamura, “Lattice displacement and electrical property of Li-ion implanted GaN single crystal, 10th international Conference on Material for Advanced Technologies, 2017.

〔図書〕(計 1 件)

串田一雅、栗山一男、「熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発の最前線」、第 編第 5 章 耐環境材料、株式会社シーエムシー出版 2016。

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

串田一雅 (KUSHIDA, Kazumasa)
大阪教育大学・教育学部・准教授
研究者番号：80372639

(2) 研究分担者

栗山一男 (KURIYAMA, Kazuo)
法政大学・理工学部・教授
研究者番号：20125082

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし