

Title	抵抗変化メモリ・電気二重層キャパシタにおける電子状態制御に関する理論的研究
Author(s)	岸, 浩史
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59245">https://hdl.handle.net/11094/59245</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	岸 浩 史
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 25488 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	抵抗変化メモリ・電気二重層キャパシタにおける電子状態制御に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明 (副査) 教授 小林 慶裕 教授 民谷 栄一 教授 岡田美智雄 准教授 Wilson Agerico Diño

## 論文内容の要旨

近年、新たなデバイスの実現を目指し、様々な研究開発が盛んに行われている。中でも電子デバイスはナノテクノロジーの発展と相俟って目を見張る速度で発展している。研究開発がナノメートルオーダーやそれ以下の微細領域に及ぶにつれ、電子デバイスの動作には、より高度で精密な制御が必要となる。本研究では、次世代の不揮発性メモリの候補の一つとして注目を集めている抵抗変化メモリ (Resistance Random Access Memory: ReRAM) と、電気二重層という物理現象を利用することで蓄電効率を著しく高めることができる電気二重層キャパシタに着目し、理論的解析を行った。理論的解析には密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用し、動作機構の解明と最適なデバイス構造の検討を行った。以下に本研究の要旨を述べる。

第1章では、現在のReRAMと電気二重層キャパシタの問題点を挙げ、それに関連した本研究の特徴、着眼点、独創的な点、国内外に関連する研究の中での当該研究の位置づけ・意義、本研究が完成したとき予想されるインパクト、及び将来の見通しを概説した。

第2章では、本研究で活用した、密度汎関数理論を用いた第一原理電子状態計算の基本的枠組みについて解説した。またその第一原理電子状態計算により解析したReRAMと電気二重層キャパシタの電子状態の特徴についても解説した。本研究では、従来の計算手法では不可能であった荷電状態や電場の効果を取り入れた解析も行っており、当該計算手法についても解説した。

第3章では、ReRAMにおける電圧を印加した際の状態変化を比較評価するため、ReRAMに用いられる遷移金属酸化物の電圧パルスを印加する前の状態に関する電子状態を明らかにする。遷移金属酸化物は既に抵抗変化が観測されるReRAMの材料候補となっているコバルト酸化物 (CoO) を用いる。解析には大きく分けてCoOのバルク構造と電極層/CoO層の界面の構造に着目して解析を行う。そうすることで、ReRAMの電極層/遷移金属酸化物層/電極層のサンドイッチ構造について、遷移金属酸化物層の内部の状態変化と電極層/遷移金属酸化物層の界面近傍の状態変化の両方を議論した。

第4章では、CoOに酸素欠損が生成されることによって生じる電子状態の変化及び、酸素欠損が存在するCoOに電子がトラップされることによって生じる電子状態の変化について議論した。まず、CoO内部の孤立した酸素欠損の効果を評価した結果、酸素欠損が無いCoOは約2.4eVのバンドギャップが開いているのに対して、酸素欠損が生じているCoOは伝導帯の準位が低くなってバンドギャップが縮小しているが分かった。さらに酸素欠損が生じているCoOに電子がトラップされた状態を評価したところ、フェルミ準位近傍に電子状態が生じていることが分かった。

更に電子のトラップについて詳細に評価するため、フェルミ準位近傍に生じた電子の空間的分布を調べたところ、酸素欠損近傍のCo原子周辺に分布していることが分かった。以上の結果から、CoOに酸素欠損が孤立して生成されると、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) のエネルギー準位が低くなり、電子過多の状態になると、酸素欠損近傍のCo原子周辺に電子がトラップされることが分かった。

次にCoOに酸素欠損が連なった状態における酸素欠損と電子トラップの効果について、解析を行った。酸素欠損が連なった状態におけるバンド構造と酸素欠損が連なった状態に電子がトラップされた状態を評価したところ、酸素欠損が連なった状態では、バンドギャップが縮小しているものの、フェルミ準位に交わるバンドは存在せず、伝導性は持たないことが分かった。一方、酸素欠損が連なり、電子がトラップされた状態では、フェルミ準位に交わるバンドが存在し、伝導性を示すことが分かった。伝導性を示す電子軌道について電子密度分布を解析した結果から、伝導性を示す軌道は、酸素欠損近傍のCo原子を連ねるように分布していることから、当該状態における電気伝導性を示すパスは酸素欠損近傍のCo原子周辺に生成されることが分かった。

第5章では、電極界面における酸素欠損の生成および電子の移動の効果について考察するため、電極金属/CoO界面における電子状態の変化について議論した。CoO層4層と電極層1層により構成される薄膜モデルについて解析を行った。電極にはTaを用いた。CoO薄膜には(001)表面を用いた。Ta電極はCoO(001)面におけるO原子上のトップサイトに吸着した構造が安定的であることが分かった。Ta電極を吸着させたCoO薄膜における層別の電子状態密度を解析した結果、CoOの界面第1層目が電極との混成軌道でフェルミ準位近傍に電子状態が現れ、電気伝導性を示すことが分かった。またCoOの界面第2層目からバンドギャップが開き、絶縁体的になっていることが分かった。

電極層とCoO層の界面における酸素欠損の効果を検討するため、CoOの界面第1層および界面第2層のCoO層からO原子を取り除き、構造緩和を行って酸素欠損が生じている構造を評価した。各電極層を用いた界面構造における酸素欠損生成エネルギーの比較から、CoOの界面第1層からO原子が欠損しやすいくことが分かった。この酸素欠損が生じた構造を用いて荷電状態の解析を行った。酸素欠損が生じていない構造、酸素欠損が生じた構造、酸素欠損が生じた構造で電子を増加させた状態における電子状態密度を比較評価したが、フェルミ準位近傍に電子状態は発生しなかった。このことから、電極近傍で酸素欠損が生じてもCoOが絶縁体から金属への相転移は起こらないことが分かった。一方、電極近傍から離れて酸素欠損が生じた構造ではCoOが絶縁体から金属へ相転移することが分かった。以上の解析結果から酸素欠損が電極近傍に生じている状態がReRAMの高抵抗状態、酸素欠損が電極近傍から離れた状態が低抵抗状態であることが分かった。

さらに、電極金属/CoO界面構造における、外部電場を加える前後での状態変化について解析を行った。その結果、陽極側で静電ポテンシャルが低くなり、その影響で伝導帯のエネルギーが低下したことにより界面のCoO層においてバンドギャップが縮小し、絶縁体な性質から金属な性質に変化していることが分かった。

以上の解析結果から、ReRAMの動作機構はCoO層内部における酸素欠損と電子トラップの複合体によって伝導パスが形成され、陽極の電極金属/CoO界面近傍の酸素欠損の移動によってその伝導パスが開閉していることが分かった。

第6章では、電気二重層キャパシタにおける電極と電解質分子との相互作用を議論した。電極には炭素系材料として普及が期待されるグラフェンシートを用いた。電解質分子には1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウム (1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium: MMMP) とエチルメチルイミダゾリウム (1-ethyl-3-methylimidazolium: EMI) を用いた。電極表面上における電解質分子の挙動について解析を進め、電極表面上における電気二重層を支配する要因を検討した。特に電極表面上における電解質分子の電子状態と表面局所電位差の電解質分子吸着密度依存性、および電解質分子の耐久性を評価した。

解析結果より、電解質分子の吸着による電荷の偏りが非対称的に分布することで分子内に電気双極子を形成することが分かった。さらに電解質分子吸着密度の増加に伴い、単位面積あたりの表面電位差は増加することが分かった。ただし、その増加度は一定の吸着密度で飽和することが分かった。これは吸着密度増加に伴い、電解質分子1つあたりが寄与する表面電位差は減少することに起因することが分かった。表面局所電位差についてMMMPとEMIを比較したところ、飽和する傾向は同じであったが、表面局所電位差はMMMPの方が大きいことが分かった。これは、電解質分子内で形成される電気双極子モーメントがEMIよりもMMMPの方が大きく、結果として表面局所電位差が大きくなることが分かった。

また電解質分子の耐久性を検討するため、電解質分子内原子間結合力を評価した。電解質分子内原子間結合力についてMMMPとEMIを比較したところ、EMIはMMMPと比較して電解質分子内原子間結合力が弱い箇所があり、電解質分子が崩壊しやすいことが分かった。表面局所電位差の電解質分子吸着密度依存性、および電解質分子の耐久性の評価結果から電解質分子としてはMMMPが望ましいことが分かった。

第7章では、本研究で述べるReRAMと電気二重層キャパシタについて総括を行い、今後の展望について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

近年、新たなデバイスの実現を目指し、様々な研究開発が盛んに行われている。中でも電子デバイスはナノテクノロジーの発展と相俟って目を見張る速度で発展している。研究開発がナノメートルオーダーやそれ以下の微細領域に及ぶにつれ、電子デバイスの動作には、より高度で精密な制御が必要となる。本論文では、電極が接続され電子分布の空間対称性が崩れた場合の物性変化を利用した電子デバイスの動作について着目し、理論的解析を行っている。研究対象としたのは、次世代の不揮発性メモリの候補の一つとして注目を集めている抵抗変化メモリ (Resistance Random Access Memory: ReRAM) と、電気二重層という物理現象を利用することで蓄電効率を著しく高めることができる電気二重層キャパシタである。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

1) ReRAM は、遷移金属酸化物を電極で挟んだサンドイッチ構造をしており、電圧パルスにより物質の抵抗値が不揮発的に変化することを利用した記憶装置である。従来のフラッシュメモリと比べ、データの書き換え速度や耐久性において優れている。そのためコンピュータ技術に革新をもたらすものと期待されているが、動作原理が解明されていないため、最適な物質の設計や劣化要因の検討までには至っていない。本論文では電極層と遷移金属酸化物層をもつ構造において、電圧印加による状態変化について解析を行い、動作原理について考察している。特に本論文では ReRAM に用いられているコバルト酸化物 (CoO) を対象として、酸素欠損が生成されることによって生じる電子状態の変化及び酸素欠損近傍に電子がトラップされることによって生じる電子状態の変化を評価することで、電気伝導性を示すパスの形成機構について議論している。

まず、酸素欠損が連なった構造における解析を行い、酸素欠損のみではバンドギャップが縮小しているものの、フェルミ準位に交わるバンドは存在せず、伝導性は持たないことを見出している。一方、酸素欠損が連なり、電子がトラップされた状態では、フェルミ準位に交わるバンドが存在し、伝導性を示すことを見出している。伝導性を示す電子軌道について電子密度分布を解析した結果から、伝導性を示す軌道は、酸素欠損近傍の Co 原子を連ねるように分布していることを指摘している。当該解析結果から電気伝導性を示すパスは酸素欠損近傍の Co 原子周辺に生成されることを導き出している。

さらに、電極界面における酸素欠損の生成および電子のトラップの効果について考察するため、電極/CoO 界面における電子状態の変化について議論している。電極/CoO 界面における層別の電子状態密度を解析した結果から、CoO の界面第 1 層目が電極との混成軌道でフェルミ準位近傍に電子状態が現れ、電気伝導性を示すことを見出している。また CoO の界面第 2 層目からバンドギャップが開き、絶縁体的になっていることを見出している。酸素欠損が生じた構造を用いて電子がトラップされた状態の解析を行い、電極近傍で酸素欠損が生じても CoO が絶縁体から金属への相転移は起こらないが、電極近傍から離れて酸素欠損が生じた構造では CoO が絶縁体から金属へ相転移することを見出している。当該解析結果から酸素欠損が電極近傍に生じている状態が ReRAM の高抵抗状態、酸素欠損が電極近傍から離れた状態が低抵抗状態であることを明らかにしている。

以上の解析結果から ReRAM の動作機構は CoO 層内部における酸素欠損への電子トラップによって電気伝導性を示すパスが形成され、陽極の電極/CoO 界面近傍への酸素欠損の出入りによりパスが開閉していることを見出している。

2) 電気二重層キャパシタは、電解液に含まれるイオンが比較的自由に動ける系に電場が与えられたとき、その電場にしがたがってイオンが移動した結果形成される電気二重層を利用したキャパシタである。電気二重層キャパシタのエネルギー密度向上を図るための有機電解液の開発が数多く行われている。本論文では、電解質分子と電極表面との相互作用を評価して、電気二重層キャパシタの性能向上のための有機電解質分子の設計指針を見出すことを目的としている。炭素電極としてグラフェンシート、電解質カチオン分子として 1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウム (1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium: MMMP) と 1-エチル 1, 3-メチルイミダゾリウム (1-ethyl-3-methylimidazolium: EMI) を対象としてエネルギー密度および有機電解質分子の耐久性について解析を行っている。電極表面と電解質分子との相互作用について解析を進め、電極表面上における電気二重層を支配する要因を検討している。特に電極表面上における電解質分子の電子状態と表面局所電位差の電解質分子吸着密度依存性、および電解質分子の耐久性を評価している。

電極表面と電解質分子との相互作用に関する解析結果より、電解質分子の吸着による電荷の偏りが非対称的に分布することで分子内に電気双極子を形成することが見出されている。さらに電解質分子吸着密度の増加に伴い、単位面積あたりの表面電位差は増加し、その増加度は一定の吸着密度で飽和することを見出されている。これは吸着密度増加に伴い、電解質分子 1 つあたりが寄与する表面電位差は減少することを示している。表面局所電位差について MMMP と EMI を比較したところ、飽和する傾向は同じであったが、表面局所電位差は MMMP の方が大きいことを見出されている。これは、電解質分子内で形成される電気双極子モーメントが EMI よりも MMMP の方が大きく、結果として表面局所電位差が大きくなることに起因することを見出している。

また電解質分子の耐久性を検討するため、電解質分子内原子間結合力を評価している。電解質分子内原子間結合力について MMMP と EMI を比較して、EMI は MMMP と比較して電解質分子内原子間結合力が弱い箇所があり、電解質分子が崩壊しやすいことを見出されている。表面局所電位差の電解質分子吸着密度依存性、および電解質分子の耐久性の評価結果から電解質分子として MMMP が望ましいことを明らかにしている。

以上のように、本論文は物質に電極が接続された場合に生ずる電子分布の空間対称性の崩れを利用した物質機能を解析し、次世代の電子デバイスについて有益な知見を得ており、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。