

全固体 Li 電池を応用したメモリデバイスの消費エネルギー低減

Reducing the energy consumption of memory devices inspired by all-solid-state Li batteries

¹東工大物質理工、²JSTさきがけ、³東大工

○渡邊佑紀¹、小林成¹、清水亮太^{1,2}、西尾和記¹、中山亮¹、武田祐希¹、リウウェイ³、渡邊聡³、一杉太郎¹

¹Tokyo Tech, ²JST-PRESTO, ³UTokyo E-mail: watanabe.y.bp@m.titech.ac.jp

○Y. Watanabe¹, S. Kobayashi¹, R. Shimizu^{1,2}, K. Nishio¹, R. Nakayama¹, Y. Takeda¹, W. Liu³, S. Watanabe³, and T. Hitosugi¹

[序]: 高密度集積に向けた次世代メモリデバイスの候補として、我々は全固体 Li 電池に立脚した電圧記録型メモリデバイス(Voltage-switching Random Access Memory: VolRAM)を提案している[1]。このデバイスは「Li/固体電解質/金属下部電極」の薄膜積層構造から成り、充電状態と放電状態をメモリの“1”と“0”に対応させたものである。これまで我々は、Ni を下部電極とする VolRAM(以後、Ni-VolRAM)を作製し、現行の Dynamic Random Access Memory [2]の約 1/50 の消費エネルギー(8.8×10^{-11} J/ μm^2)での VolRAM 動作に成功している[3]。さらなる消費エネルギーの低減に向け、Ni-VolRAM の動作機構を解明することが必要である。そこで本研究では、ラマン分光測定と電気化学測定を組み合わせ、Ni-VolRAM の動作機構を調べた。その結果、 Li_3PO_4 を堆積する際に $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に極薄 NiO が生成し、その NiO と Li イオンが酸化還元反応を起こすことによって Ni-VolRAM が動作していることを明らかにしたので報告する。

[実験]: 素子作製と評価の全プロセスにおいて試料を一度も大気に曝露しないシステムを利用し[4]、二種類の素子を作製した[①ラマン分光用 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 構造(Fig. 1 挿図)、②NiO を正極に用いた Li/ $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NiO}/\text{Ni}$ 構造 (Fig. 2 上部挿図)]。Ni 薄膜には DC マグネトロンスパッタ法、NiO 薄膜には反応性 DC マグネトロンスパッタ法、 Li_3PO_4 電解質薄膜には RF マグネトロンスパッタ法、Li 薄膜には加熱蒸着法を用いた。ラマン分光測定には Nd:YAG レーザー(2 倍波、波長 532 nm)を用いた。

[結果]: Figure 1 に $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 構造の素子から得られたラマン分光測定の結果を示す。得られたピークは Li_3PO_4 と NiO に帰属され、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に NiO が生成していることを示している。すなわち、 Li_3PO_4 堆積時に Ni 薄膜表面が酸化されたと考えられる。

Figure 2 に Ni-VolRAM と NiO 電池におけるサイクリックボルタンメトリー測定(5.0 mV/s, 0.0 - 4.5 V vs. Li/Li⁺)の結果を示す。Ni-VolRAM と NiO 電池の酸化還元ピーク位置が酷似しており、Ni-VolRAM においても NiO が電極として作用していることがわかった。なお、電荷量の比較から、Ni-VolRAM では ~7.7 nm 厚の NiO 層が存在することが示唆された。以上のように、Ni-VolRAM が $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に生成した極薄 NiO と Li イオンの酸化還元反応によって動作していることを明らかにした。また、この結果から VolRAM の消費エネルギーの更なる低減には、正極(本研究では NiO)の電気容量を可能な限り小さくする必要がある(従来の電池開発とは逆)という設計指針を得ることができた[5]。

参考文献

- [1] Sugiyama, Hitosugi *et al.*, APL Mater. **5** 046105 (2017).
- [2] Vogelsang, 43rd Annual IEEE/ACM Int. Symp. Microarchit. **43** 363 (2010).
- [3] 渡邊, 一杉 他 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 18p-C102-12 (2019).
- [4] Haruta, Hitosugi *et al.*, Solid State Ionics **285** 118 (2016).
- [5] Watanabe, Hitosugi *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **11** 45150 (2019).

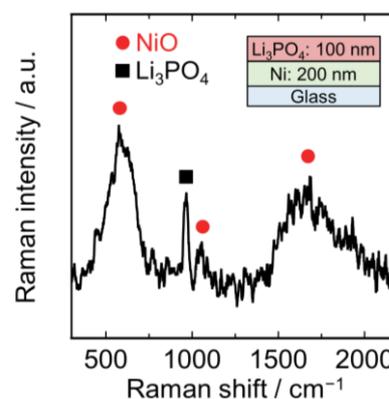


Fig. 1: Raman spectrum of $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ sample. (Inset: device structure for Raman spectroscopy)

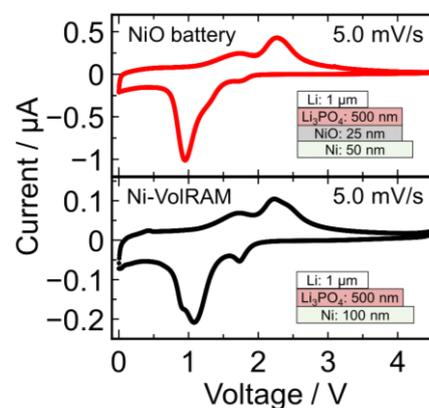


Fig. 2: Cyclic voltammogram of NiO battery and Ni-VolRAM. Insets show schematic illustrations of each device structure.