科学研究費助成事業

研究成果報告書

令和 元年 5 月 2 1 日現在

機関番号: 14401
研究種目: 挑戦的研究(萌芽)
研究期間: 2017~2018
課題番号: 17K18881
研究課題名(和文)酸素空孔分布トポロジーの制御に基づく多元シナプス素子創製
研允課題名(央文)Iopological control of oxygen vacancy distribution in memristive materials for hypercomplex synaptic devices
研究代表者
酒井 朗(Sakai, Akira)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号・20314031
交付決定額(研究期間全体): (直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):ルチル型Ti02-x単結晶基板上に4端子平面型メモリスタを作製し,酸素空孔分布トポロジーの制御に基づくキャリア伝導変調による抵抗スイッチング動作を実証した.抵抗変化現象はTi02-x単結晶の面方位に強く依存し,抵抗遷移に伴う結晶学的構造変化を抑制し,Ti価電子状態に関わる電子構造変化を誘起させることで安定的動作が達成される.デバイスへの書き込み電圧印加と連動させたゲート電圧印加は,多元シナプス素子としての増強・抑圧挙動である可塑性を効果的に変調できる.本研究は,多接合シナプス機能を有する多元シナプス素子の開発や生体シナプスの高次機能を達成するうえで,新たな道を開くといえる.

研究成果の学術的意義や社会的意義 メモリスタ結晶における酸素空孔分布トポロジーをダイナミックに制御し,素子のバルク的電気抵抗に結晶学的 異方性を持たせることは,物性改質の根源的理解にも通じ,その原子・電子構造と素子特性の相関に関わる物理 学的知見を獲得することに学術的意義がある.また,本研究で開発する多元シナプス素子を用いれば,深層学習 に関わる従来のソフトウェア的機械学習をハードウェア的に高密度に実装できる.加えて,一素子への連合的多 入力によって,一シナプスの重みを他のシナプスとの相関性をもって遷移させる高次脳機能が発現されるため, 学習や連想機能を模倣する次世代脳型コンピュータの発展に繋がり,社会的にも意義深い.

研究成果の概要(英文):Resistive switching (RS) was demonstrated in four-terminal planar memristive devices fabricated on reduced TiO2 single crystal substrates. In the device, a pair of diagonally opposing electrode terminals (PADOET) is used to modify the topology of oxygen vacancy distribution in the region between another PADOET. The surface orientation of the substrate has a strong influence on the reversible RS phenomenon. Mechanisms behind the voltage-driven resistance change are elaborated for both crystalline and electronic structures in the electrically active zone of the device. Suppression of the irreversible conductive structure formation caused by accumulated oxygen vacancies is a key to establishing reversible RS in the device. Tuning protocols for the write and the gate voltage applications enables high precision control of resistance, or synaptic plasticity, paving the way for the manipulation of learning efficiency through neuromorphic devices.

研究分野:半導体物性工学

キーワード: シナプス素子 ゲート効果 メモリスタ 酸素空孔分布 トポロジー 抵抗変化 電気着色現象 増強 / 抑圧特性 様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)1.研究開始当初の背景

ディープラーニングをベースとする人工知能(AI)技術の活用が社会から要請されており, 近年,それをハードウェアで実現するニューロモルフィックデバイスの開発が進んでいる.従 来のノイマン型コンピュータは、論理思考や計算等に多大な機能を発揮するが、AI の主機能と される画像・パターン認識,連想記憶等の計算効率は著しく低い.また,待機時で 20W,計算 時でもプラス 1W 程度の人間の脳の仕事率に比べると, 数千万倍の消費電力が必要とされる. そ のため、低消費電力化には、非ノイマン型脳型コンピュータの開発が不可欠である。脳型コン ピュータは、シナプス素子を相互に繋ぐ、生体神経系を模した集積回路からなる. 基幹となる シナプス素子は信号の入力状態によって出力を変化させる素子であり、通常、多数のトランジ スタから構成されている.現在、このシナプス素子を、電荷の入力履歴によって電気抵抗が不 揮発に変化するメモリスタに置き換える研究が興隆している.これはメモリスタが有する、不 揮発かつ可逆的に変化する高抵抗(HRS)/低抵抗状態(LRS)の抵抗スイッチング機能が,生 体系シナプスの信号伝達機能を模倣できるからである.メモリスタは典型的には電極/金属酸 化物/電極の2端子デバイスであり、電荷注入が金属酸化物中のドナーである酸素空孔の分布 を遷移させ、抵抗スイッチングを引き起こす.2 端子という単純な構造ゆえ、クロスバーアー キテクチャを採用したニューラルネットワークデバイスの開発も始まっている.しかしながら, 生体系シナプスは2端子メモリスタよりも遙かに複雑なニューロモジュレイション機能を持っ ている.すなわち、シナプス伝達は一入力のみで出力状態を変調するのではなく、自らもしく は他のシナプスの影響を受けて伝達パラメータを自己調節し、シナプス間の連合学習や情報回 帰・統合等の機能を発揮する.つまり、生体系が本来有する高次機能を模倣するという視点に 立てば、現在の2端子メモリスタでは限界があり、他のシナプスと多次元で結びつくことので きる新たな素子が必要となる.

2. 研究の目的

現状のメモリスタがシナプス素子としての機能に制限を与えている原因は、抵抗変化の発現 機構そのものにある.すなわち、メモリスタ内におけるショットキー障壁や導電性フィラメン トの形成/断裂が素子抵抗を決定している以上、それらは2端子間の1次元方向でしか制御で きない.こうした制限は、メモリスタ中のドーパント分布のトポロジーを制御し、バルク的電 気伝導を変調して抵抗遷移を発現させることで打破できる可能性がある.つまり、ドーパント を局所電界でドリフトさせて分布を操作し、キャリア密度の偏極を誘発して高・低抵抗相を任 意の形態で混在させる.それにより、メモリスタ材料中に顕著な方位依存性を持つバルク的電 気伝導を発現させる.多端子構造によってこれを実現すれば、高度なニューロモルフィック機 能も有するシナプス素子を創製することができる.本研究においては、金属酸化物単結晶中の 酸素空孔の分布形態(以下酸素空孔分布トポロジー)を制御し、結晶内における高・低抵抗相 の微視的形態を精密にデザインする.それにより、多様な不揮発抵抗状態を発現させ、一方向 の信号伝達を、他の方向からの入力信号によって修飾できる多元シナプス素子を創製すること を目的とした.

研究の方法

素子設計において鍵となる指針は、非フィラメント伝導機構による動作原理と、従来の2端 子構造を凌駕する4端子構造の採用である.まず、ノンドープのルチル型 TiO₂(100)および(001) 単結晶基板を700℃で6時間、1.5×10⁻⁶ Paの条件で還元熱処理し、TiO_{2-x}単結晶基板(抵抗率 6.4 Ω·cm)を作製した.平面型4端子デバイスを、両TiO_{2-x}基板の表面上にPt 電極を蒸着し て作製し、各電極と基板は高ドープ半導体材料に特有なオーム性接触となっていることを確認 した.図1は(100)基板を用いて作製したデバイスの反射モード光学顕微鏡像である.各電極端 子を図のように T1 から T4 と名付け、このうち T2 と T4 は T1-T3 間領域の酸素空孔分布トポロ ジーを変調する役割を担う.

図2は本4端子メモリスタに対する電圧印加と電流計測の典型的なプロトコルである.まず, T1-T3 (T2-T4) 間に流れる電流 I_{1-3} (I_{2-4}) を読み出し電圧1Vで測定してデバイスの抵抗状態 を検知する.その後,T1とT3を同時接地して,T2とT4の両端子に一定の書き込み電圧 $V_{2,4}$ を一定時間 T_c 印加し,引き続き I_{1-3} (I_{2-4})を測定して抵抗状態を読み出す.ここでは,抵抗ス イッチングの繰り返し特性を調べるために, $V_{2,4}$ 値を印加回数に対して波型となるように増減 させた.多元シナプス素子機能の検証には,上記電圧に加えて,ゲート電圧も印加するプロト コルを構成し,抵抗変化特性を測定した.

図 1



TiO_{2-x}(100) 基板上に作製した 4 端子平面型デバイスの一例 を表す反射モード光学顕微鏡像



図2 抵抗スイッチング特性測定のための 電圧印加プロトコル

デバイス内部の構造は、光学顕微鏡観察を用いて評価し、抵抗変化特性との相関を調べた. また、より微視的な結晶構造と電子構造の分析には、透過電子顕微鏡(TEM)観察および走査透 過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)測定を用いた.

4. 研究成果

(1) (100) デバイスの抵抗変化特性と酸素空孔分布トポロジー

図3(a)および3(b)は,(100) 基板上デバイスにおいて,印加電圧 $V_{2,4}$ に依存して変化するT1-T3 および T2-T4 間の抵抗 R_{1-3} および R_{2-4} を表した結果である.ここでは,最大および最小の $V_{2,4}$ をそれぞれ+8 V および-8 V, T_{0} を 100 秒として,正負の印加サイクルを 3 回繰り返した. R_{1-3} 値が減少すると R_{2-4} 値が増加し, $V_{2,4}$ の極性を反転させるとその逆の傾向を示すことから, $V_{2,4}$ に依存する両方向の抵抗変化は互いに相補的である.特に,1サイクル目においては, $V_{2,4}$ の増 加とともに R_{1-3} (R_{2-4}) が正に最大な $V_{2,4}$ 値での値まで徐々に減少(増加)し、デバイスは LRS (HRS) となる.この LRS (HRS) は $V_{2,4}$ を減少させている間は安定であるが、-7 V において R_{1-3}

(R_{2-4})の急峻な増加(減少),すなわちデバイスの RESET (SET)動作が生じて HRS (LRS)となる.以上の結果は、デバイスの抵抗を、印加する電場の向きで制御できることを示している. ただし、2、3 サイクル目では、その変化の傾向は 1 サイクル目と同様であるものの、各抵抗の 最大値がサイクルに乗じて減少し、この傾向は R_{2-4} よりも R_{1-3} の方がより顕著である.



(100) 基板上デバイスの印加電圧 V_{2,4}
に依存して変化する (a) T1-T3 間の
抵抗 R₁₋₃ および (b) T2-T4 間の抵抗

このような, ½₄ 印加サイクルに依存する抵抗遷移に伴う酸素空孔分布トポロジーの変化を 観察した. TiO2-xは Ti³⁺の価電子状態にある箇所, すなわち酸素空孔濃度が高い箇所では濃紺色 に着色する電気着色現象を発現することが知られている.この現象からデバイス動作に伴う酸 素空孔の動きをトレースできる.図4に示すように,初期状態(図3のaの状態)では Ti0₂-x 部分は図 4 (a) のように淡紺色であったが,図 4 (b) の V₂ ₄=+8 V(同 b)では,T1-T3 間を橋渡し するように濃紺色の領域(ブリッジ構造)が現れ,その他の部分は無着色となった.濃紺色領 域は高濃度の酸素空孔を含み、より抵抗率が低く、その他の領域は酸素空孔濃度が低いため抵 抗率が高い. 高濃度酸素空孔, すなわち低い抵抗率を持つ部分を通して T1-T3 間を繋ぐブリッ ジ構造は、R₁₋₃の減少をよく反映している.その反面、T2とT4は無着色領域で囲まれており、 それらの間は抵抗率の高い領域が存在するので、初期状態と比較して R-4 値は増加する.こう したブリッジ構造の形成は、TiO2-x 結晶中でドナーとして正電荷を帯びた酸素空孔が、正電位 にある T2 と T4 から斥力を受けて電極中心部および接地された T1 と T3 に集積するというメカ ニズムで説明できる.次に,図4(c)の V24=-8V(同c)では分布が反転し,無着色領域がT1-T3 間を橋渡しする.この分布は計測された R_{I-3}の増加と一致し,それは T1-T3 間を繋ぐ低酸素空 孔濃度の抵抗領域によるためである. 一方, R-4の減少は, T2 および T4 の電極周囲が濃紺色領 域で囲まれていることから,実質的な電極面積の増加による効果と考えられる.



図 4 (100)デバイスにおける酸素空孔分布トポロジーを表す透過モード光学顕微鏡像 (a)初期状態お よび V_{2.4}1サイクル目(b) +8 V (c) -8 V 2サイクル目(d) +8 V (e) -8 V 印加後

これに対して、2サイクル目の V2.4が+8 Vおよび-8 Vの段階(同dおよびe)では、図4(d) および4(e)に示すように、T1-T3間ブリッジ構造内に[001]と<011>方向に沿って伸びる暗線構造が観察された(赤矢印参照).特に図4(e)で、負の V2.4印加によってその背後が淡紺色になったとしても、これらの暗線はブリッジ構造内に残存する.また、これらは3サイクル目でも消滅しないことを確認した.以上の結果は、この暗線構造が V2.4印加サイクルに対して不可逆的に存在し、かつその形成とともに電気的活性領域の抵抗が減少することから、低い抵抗率を持つ巨視的なフィラメント構造であると考えられる.

(2) (100)デバイスの微視的構造解析

より直接的に酸素空孔の存在を確かめるために STEM 観察を行った. T1-T3 ブリッジ構造領域 と無着色領域より,集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて断面試料を抽出・作製した. 図 5(a)および5(b)は,ブリッジ領域および無着色領域の高角散乱環状暗視野 (HAADF-) STEM 像で ある.ブリッジ領域には,[100]および[010]方向に沿って伸長するルチル構造とは異なる筋状 構造が観察される (図5(a)矢印)のに対し,無着色領域ではそうした特徴は見られない. 本像 では相対的に原子番号の大きい元素が明るく撮像されるため,この筋状構造は周囲に比べて Ti リッチな組成を持つ. つまり,TiO_{2-x}結晶内で酸素空孔が特定の方位に沿って集積して形成さ れた相であると考えられる. さらに STEM-EELS 分析を行った結果,この構造は TiO_{2-x}からさら に電気的に還元された,酸素欠損の電子状態を持つことが判明した[1].



図5 (100)デバイスから抽出した電気的 活性領域の断面 HAADF-STEM 像(a) ブリッジ領域(b) 無着色領域

(3) (001)デバイスの抵抗変化特性と酸素空孔分布トポロジー

(001)デバイスにおける印加電圧 $V_{2,4}$ に依存する R_{1-3} および R_{2-4} の変化を,それぞれ図 6(a)および 6(b)に示す. $V_{2,4}$ 印加のサイクルとともに, R_{1-3} (R_{2-4})は秩序的に時計(反時計)回りの変化を示している. さらに, SET と RESET 動作に対するしきい値電圧が明確に現れ(この場合はそれぞれ+4 V と-4 V), HRS の抵抗値と LRS のそれが 3 サイクル目においてもあまり変化しない. これらの特徴は,抵抗スイッチングの安定性の観点から,(100)基板に比べて,(001)基板の方が優れていることを示している.



図7(a)および7(b)は、それぞれ1サイクル目の $V_{2,4}$ +6V(図6のaの状態)および-6V印加後(同 b)の酸素空孔分布トポロジーを表す光学顕微鏡像である。観察されたトポロジーは抵抗変化を よく反映している。つまり、 $V_{2,4}$ +6VにおけるT1-T3間のブリッジ構造は、LRSである R_{-3} 最低値 (HRSである R_{-4} 最高値)に、 $V_{2,4}$ -6VでT2-T4間へフリップしたブリッジ構造は、HRSである R_{-3} 最高値(LRSである R_{-4} 最低値)に対応している。このような $V_{2,4}$ 印加に依存するブリッジ構造の フリップは2、3サイクル目でも繰り返されると同時に、(100)基板で観察された不可逆的構造は 形成されないことを確認した。

図 7



(001)デバイスにおける酸素空孔分布トポロジーを 表す透過モード光学顕微鏡像 V2,41 サイクル目(a) +6 Vおよび(b) -6 V印加後

(4) (001)デバイスの TEM および STEM 解析

(001)デバイスに対しても TEM 観察および STEM-EELS 分析を行った. ½,4= 6 V, 50 秒間の電 圧印加後のデバイスに対して,着色領域および無着色領域から FIB によってサンプルを抽出し た. これら 2 つの領域の TEM 像を図 8(a) および 8(b) に示す. TEM 像および電子回折図形(各図の挿絵)ともに、両領域はルチル構造を示し、筋状構造は観察されない. これは、電圧印加が TiO_{2-x}の結晶学的構造変化を誘発しないことを意味し、先の(100) デバイスとは対照的である. さらに各領域の表面から数十 nmの深さ領域における局所的な価電子状態を STEM-EELS によって計測した. 対応するスペクトルを、還元直後の電圧印加前サンプルからのデータと合わせて 図 8(c) に示す. L₃端の e_{s} - t_{2s} 軌道ピークのエネルギー分裂幅 ΔE を各サンプルで計測した結果 が図 8(d) である. ΔE は、TiO_{2-x}結晶において Ti 原子周りの八面体配位の酸素イオンが欠損し ているとき、すなわち酸素空孔が存在しているとき、減少する. ここで、還元直後の ΔE (2.35 eV)と比較して、無着色領域では大きく(2.41 eV)、着色領域では小さい(2.31 eV). すなわち, デバイスの着色(無着色)領域では、Ti 価電子状態がさらに還元(酸化)されている.(001) デバイスでは、こうした結晶構造の顕著な変化を伴わない電子状態の変化が、抵抗スイッチングの安定性に起因していると考えられる.



図 8 (001) デバイスの TEM 像と対応する電子回折図形 (a) 着色および(b) 無着色領域および(c) STEM-EELS スペクトルと(d) スペクトルから抽出した各領域の ΔE 値

(5) (001)デバイスにおける多元シナプス素子機能

可塑性を任意に変調できる多元シナプス素子としての(001)デバイスの機能を確かめるため に、抵抗スイッチング特性のゲート変調の可能性を探索した.シナプス素子における増強・抑 圧(Potentiation・Depression)特性に着目し、デバイスへの書き込み電圧、ゲート電圧、読 み出し電圧から構成されるパルス電圧印加プロトコルを採用した.具体的には、T1-T3 間に酸 素空孔を集積させるために $V_{2,4}$ を印加し、抑圧(増強)特性を得る際には、抵抗が HRS (LRS) の所定値に到達するまで、連続的な正(負)の書き込み電圧 V_1 を T1 に印加する.さらに、こ うした増強・抑圧過程で、ゲート電圧 $V_{2,4}$ を各書き込み電圧と同時かもしくはその直前に、T2、 T4 両端子に印加する.このシークエンスをデバイス機能が失活するまで繰り返す.



図 9 抵抗スイッチング特性のゲート変調における(a)(d)電圧印加プロトコル (b)(e) 抑圧/増強過程の抵抗変化サイクルのゲート電圧に依存性(c)(f)HRS および LRS の所定値 に達するまでに必要なゲート電圧パルス数のゲート電圧依存性

抑圧特性に係るゲート操作の詳細な電圧印加プロトコルを図 9(a)に示す.まず, $V_{2,4}=6$ V を 50 秒間印加し,続いて一連の書き込み電圧 $V_{1}=4$ V を,抵抗値が所定値(107.5 Ω)に達する まで T1 に印加した.引き続き,書き込み電圧 $V_{1}=4$ V を抵抗値が所定値(102 Ω)に達するま で T1 に印加した.ゲート電圧 $V_{2,4}$ は抑圧過程の V_{1} と同時に印加した.図9(b)は、ゲート電圧 $V_{2,4}$ =4, 3, 2 V,および非印加(na)の各場合における T1-T3 間の抵抗変化を示している.与えた書き込み電圧パルス数に対する抵抗変化のサイクルが、ゲート電圧に依存して系統的に変化している.抑圧過程で所定の HRS に到達するのに要するパルス数のゲート電圧依存性を図 9(c)に示す.印加するゲート電圧を変えることで、必要となるパルス数が変調されており、ゲート電圧が大きい 程、パルス数は少ない.これより、ゲート電圧の同期印加によって、シナプス素子として単位パルス数あたりのシナプス重み低減を変調できたといえる.これは神経回路における忘却効率が他のニューロンからの刺激によって高められたと言い換えられる.

一方,図9(d)は増強特性に対するゲート効果の印加電圧プロトコルの一例である.ここでは,抑圧(増強)過程の書き込み電圧 ½を+4.2V(-4.2V)に設定し,抑圧過程のゲート電圧を2Vに固定して,増強過程のゲート電圧を系統的に変化させた.図9(e)および9(f)は,½,4=4,3,2V, naの場合における抵抗変化サイクルおよび所定のLRSに到達するまでに要するパルス数を表している.増強過程においても、ゲート電圧印加がシナプス素子の可塑性に対して影響を与えており、ゲート電圧が大きい程,必要なパルス数は少なくなる.つまり、神経回路における学習効率が他のニューロンからの刺激によって高められたといえる.以上の結果は、本研究で開発した4端子メモリスタが多元シナプス素子として機能し、抑圧/増強特性をゲート変調できることを実証している.

<引用文献>

[1] Yamaguchi K, Takeuchi S, Tohei T, Ikarashi N, Sakai A, Analysis of Ti valence states in resistive switching regions of a rutile TiO_{2-x} four-terminal memristive device, Japanese Journal of Applied Physics, 57, 6S3, 06KB02-1[~]4.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

① Takeuchi S, Shimizu T, Isaka T, Tohei T, Ikarashi N, <u>Sakai A</u>, Demonstrative operation of four terminal memristive devices fabricated on reduced TiO₂ single crystals, Scientific Reports, 9, 2601-1[~]9, 査読有, DOI: 10.1038/s41598-018-38347-z

② Yamaguchi K, Takeuchi S, Tohei T, Ikarashi N, <u>Sakai A</u>, Analysis of Ti valence states in resistive switching regions of a rutile TiO_{2-x} four-terminal memristive device, Japanese Journal of Applied Physics , 57, 6S3, 06KB02-1[~]4, 査 読 有 , DOI: 10.7567/JJAP.57.06KB02

〔学会発表〕(計9件)

国際学会発表

① Nagata Z, Shimizu T, Isaka T, Tohei T, <u>Sakai A</u>, Gate-tuning of synaptic function based on the oxygen vacancy distribution control in four-terminal TiO_{2-x} memristive devices International Conference on Solid State Devices and Materials 2018, 2018

O <u>Sakai A</u>, Shimizu T, Shimotani M, Takeuchi S, Tohei T, Demonstrative operation of four-terminal memristive devices by controlling oxygen vacancy distribution in TiO_{2-x} single crystals, 2018 MRS Spring Meeting, 2018

③ Shimizu T, Takeuchi S, Tohei T, <u>Sakai A</u>, Resistive switching characteristics of four-terminal TiO_{2-x} single crystal memristive devices, 2017 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES -SCIENCE AND TECHNOLOGY-, 2017 国内学会発表

④ 三宅亮太郎,藤平哲也,<u>酒井朗</u>,TiO_{2-x}エピタキシャル薄膜を用いた4端子メモリスタ素子の抵抗変化特性,第66回応用物理学会春季学術講演会,2019年

⑤ 永田善也,藤平哲也,<u>酒井朗</u>,ドナー密度分布制御型メモリスタ素子における抵抗変化機構 の有限要素法シミュレーション,第66回応用物理学会春季学術講演会,2019年

⑥ 永田善也,清水琢磨,井坂健,藤平哲也,<u>酒井朗</u>,ゲート制御型4端子 TiO_{2-x}メモリスタに よる可変シナプス機能の実装,平成30年度応用物理学会第2回関西支部講演会,2018年

⑦ 清水拓磨,永田善也,竹内正太郎,藤平哲也,<u>酒井</u>朗,酸素空孔分布制御型4端子メモリス タ素子の抵抗変化特性精密制御,第65回応用物理学会春季学術講演会,2018年

⑧ 永田善也,清水拓磨,竹内正太郎,藤平哲也,<u>酒井朗</u>,酸素空孔分布制御型4端子メモリス タ素子における抵抗変化機構の有限要素法シミュレーション,第65回応用物理学会春季学術講 演会,2018年

 ⑨ 清水拓磨,竹内正太郎,藤平哲也,<u>酒井朗</u>,4端子 TiO₂単結晶メモリスタの抵抗変化特性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会,2017 年