

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04468

研究課題名(和文) TEMオペランド観察と第一原理解析にもとづく時間緩和型酸化物メモリスタの機構解明

研究課題名(英文) TEM operand and first principles analysis of mechanisms of time-dependent oxide memristor properties

研究代表者

藤平 哲也 (Tohei, Tetsuya)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：00463878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：時間依存型の抵抗変化特性を示す酸化物系メモリスタについて、透過電子顕微鏡その場観察と理論計算を連携した解析を行った。バイアス電圧印加のもとでの電気特性評価と同期した高分解能電子顕微鏡観察により、抵抗変化の起源となる微細構造の変化をナノメートルスケールで動的に観測することに成功した。微細構造変化をもたらす酸素欠陥(空孔)の挙動にもとづき抵抗変化メカニズムを議論するとともに、多端子型メモリスタ素子を用いた時間依存型シナプス特性や連合学習の実装を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の電子顕微鏡観察にもとづく解析の結果から、抵抗変化(メモリスタ)素子の特性発現の鍵となる動的な微細構造変化の詳細が明らかになった。これらの知見は、未だ不明な点が多いメモリスタ素子の動作機構の理解を深めるとともに、メモリスタの挙動をより微細な時空間スケールで制御するための指針になると考えられる。これにより、抵抗変化現象にもとづく高効率・高機能な新規不揮発メモリおよび人工シナプス素子の開発に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：Oxide based memristors with time-dependent resistive change properties were studied by TEM operand experiments and theoretical calculations. By performing high resolution electron microscopy under voltage biasing conditions, we observed dynamic behavior of microstructural change in the resistive change devices at nanometer scale. We have discussed resistive change mechanisms based on oxygen vacancy behaviors. We also implemented time-dependent synaptic properties and associative learning by using multi-terminal memristive devices.

研究分野：ナノ構造解析

キーワード：酸化物メモリスタ 透過型電子顕微鏡その場観察 酸化チタン 第一原理計算 抵抗変化現象 人工シナプス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

通過した電荷量に応じた不揮発的な抵抗変化を示すメモristaが、低消費電力の不揮発メモリデバイスおよび人工シナプスデバイス応用への期待から大きな注目を集めている(Strukov et al., Nature, 2008)。代表的な系として酸素空孔を微量含んだ金属酸化物が用いられ、ドナーとして働く酸素空孔が電圧印加によりドリフトと拡散によって再分布することが、抵抗変化の重要な素過程と考えられている。申請者はこれまで還元 TiO_2 および SrTiO_3 結晶を基材として用いたメモrista材料・デバイス開発の研究に取り組み、独自の多端子構造を持つメモrista素子の作製と電気特性評価、および特性の起源となる抵抗変化領域の微細構造の透過型電子顕微鏡 (TEM) 解析を連携して行ってきた。その過程で、一部酸化物の系において、ドリフト電圧印加後の不揮発抵抗変化成分が時間に対して変化する、新奇な時間依存型の抵抗変化特性を見出した。適切な時定数の緩和挙動を示す抵抗変化材料・素子が作製できれば、生体シナプスが有している忘却、記憶能力の一時的増強といった時間依存型の記憶特性を模倣した素子への応用や、時系列的な入力に応じて動的に自己再構成が可能なニューラルネットワーク・ハードウェアの基幹素子となることが期待できる。望ましい特性を持ったメモrista素子の設計・開発のためには抵抗変化現象を素過程から理解することが不可欠であるが、その微視的メカニズムであると考えられる酸素空孔やチャージの再分布は、直接観察が極めて困難であり、高機能・高耐久メモrista実現のための設計指針は確立していなかった。

2. 研究の目的

本研究では、時間に依存したメモrista特性を示す金属酸化物ベースの抵抗変化材料に関して、電気特性評価、高分解能電子顕微鏡観察、理論計算を連携した解析を行った。その場 TEM 観察用微細メモrista素子を作製し、デバイス実動作電圧下におけるオペランド TEM 観察により、抵抗変化の時間依存性に寄与する微細構造変化の動的観察を行った。TEM オペランド観察と並行して、酸化物材料を用いた多端子型メモrista素子の作製・電気特性評価を系統的に行い、多端子への電圧印加により多様かつ時間に依存したシナプス様特性を発現するデバイスの実証を目指した。さらに、所与の電界印加条件のもとでの原子拡散・ドリフトの理論解析から、電界によるドーパントおよびチャージの再分布の素過程を明らかにし、抵抗変化現象の原子レベル支配因子の抽出を試みた。これらの実験および理論的解析により得られた時間依存型メモrista特性の微視的メカニズムの知見から、多様な動的シナプス特性を示すメモristaの制御と設計につながる指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

金属酸化物 (TiO_2 , SrTiO_3 , GaO_x) 系の抵抗変化材料を基材として用いた 2 端子、4 端子型メモrista素子を作製し、時間依存性を含めた電気特性の評価、電子顕微鏡による微細構造観察、理論計算による欠陥挙動シミュレーションを連携した解析を行った。

酸化物単結晶を用いた多端子型抵抗変化 (メモrista) 素子を作製し、電流-電圧特性をはじめとする電気特性評価を行った。熱還元処理した単結晶基板およびパルスレーザー蒸着 (PLD) 法により作製したエピタキシャル成長薄膜およびアモルファス薄膜を基材として用い、表面に各種パターンを有する電極を形成し、平面型多端子デバイスを作製した。作製したデバイスについてプローバ装置および半導体パラメータアナライザを用いて種々の電圧印加条件および雰囲気条件のもとでの抵抗変化特性を計測した。デバイス作製と電気特性の結果の系統的な解析から、抵抗変化率と繰返し特性の向上と、多様かつ時間依存特性をもった記憶 (シナプス) 特性制御のための最適な素子駆動条件を探索した。

電子顕微鏡微細構造解析に関して、電極付加薄片試料に TEM 内でバイアス電圧を印加することができる試料ホルダーを用い、その場 TEM 観察用デバイスの抵抗変化・緩和過程における微細構造変化を高分解能でリアルタイム (in-situ) 観察することを試みた。基材として還元 TiO_2 単結晶・エピ薄膜およびアモルファス GaO_x 薄膜を用い、良好かつ堅牢な抵抗変化特性が得られる印加電界分布と高分解能 TEM 観察・分析を両立する素子ジオメトリーを設計した。集束イオンビーム (FIB) 加工法により実デバイスを作製し、抵抗変化特性の実証と観察を行った。電気特性計測と同期した TEM の回折・位相コントラスト、電子回折を用いたオペランド観察により、抵抗変化特性の起源となる酸素欠損領域の生成・成長・消滅の動的挙動のナノスケール解析を行った。

さらに、上記酸化物メモristaにおける酸素空孔形成および電界誘起集散挙動に関して、有限要素シミュレーションおよび第一原理計算を用いた理論的解析を行った。デバイス構造下での局所電界強度分布およびドーパント再分布挙動を、ドリフト・拡散機構にもとづく有限要素シミュレーションモデルを構築して解析した。さらに、酸素空孔移動の原子レベル素過程を解析するため、第一原理 NEB(Nudged Elastic Band)法に基づく原子移動過程解析を外部電界印加条件

下(対向電荷配置法および拘束分極法)で実行し、空孔移動経路と移動エネルギープロファイルおよび欠陥(空孔)集積構造の安定性の精密評価を行った。欠陥の形成とマイグレーション挙動の結晶方位、電界強度に対する依存性を解析し、電気的特性および微細組織の観察結果と対比して議論した。これにより、電界ドリフト・拡散によるドーパント(およびチャージ)の再分布と導電領域形成の素過程の解明を目指した。

4. 研究成果

酸素欠損 SrTiO₃の時間緩和型抵抗変化(メモリスタ)挙動について、入力電圧振幅、時間間隔、雰囲気等の条件を変化させた実験を系統的に行い、その依存性を評価した。その結果、真空中での測定において抵抗変化の顕著な緩和(時間にともなう減衰)が起こり、入力電圧・間隔に対する依存性が観察された。一方で、大気中の測定では入力電圧によらず抵抗変化状態は長時間保持されることが明らかとなった。このことより、本系の抵抗変化状態(記憶)保持・緩和特性において、雰囲気中のガスまたは水分の存在が重要な役割を担っていることが示唆された。低分圧条件の雰囲気において、結晶の表面における分子の吸着等により、局所酸化還元素過程となる酸素空孔形成・消滅が影響されている可能性が考えられる。本実験において、大気中で抵抗変化特性の時間依存性を任意に制御できる条件を見出すのは困難であった。そこで、多端子(四端子)型メモリスタ素子の多端子への電圧印加パターンを制御することにより、時間依存型の多様な記憶特性を模擬的に実装することを試みた。

還元 TiO₂単結晶およびエピタキシャル薄膜を基材とした平面四端子型メモリスタの素子の系統的な作製と評価から、還元領域の抵抗率や膜厚が抵抗変化特性に与える影響とそのメカニズムを考察し、最適な薄膜・デバイス作製条件を確立した。これにより、従来の熱還元処理デバイスと比較して 10 倍以上の抵抗比、40 倍以上の繰り返し耐性を持つ薄膜メモリスタ素子の開発に成功した。さらに、四端子への電圧印加モードをさまざまに変化させることにより、スパイク信号タイミング依存増強(STDP)、短期・長期増強(STP・LTP)/抑制や連合学習(パプロフ型条件付け)といった時間に依存した動的なシナプス様特性を再現し、制御することに成功した(*ACS Appl. El. Mater.* **4**, 2326, 2022)。

微細メモリスタ素子 TEM オペランド観察実験に関して、エピタキシャル還元 TiO₂ 薄膜を基材として、電子線リソグラフィ(EBL)と集束イオンビーム(FIB)加工を用いて堅牢な電圧印加実験と TEM 観察を両立する素子試料を作製する方法と条件を確立した。本実験で作製した素子において、TEM 鏡筒内でのバイアス電圧印加実験の電流-電圧特性で明確なヒステリシスが観察され、抵抗変化(メモリスタ)特性を示すことが確認された。このときに同時に取得された TEM 像において、図中矢印 A に示す通り、Pt 電極近傍領域に暗い筋状のコントラストが形成される様子が動的に観察された。回折コントラストの解析から、これらの筋状コントラストは(132)//[032]剪断面であることが明らかとなった。また、剪断面形成の直前に、電極周辺の局所領域に暗コントラスト(矢印 B)が生じる前駆現象が起こることが確認された。電気特性と合わせた詳細な解析から、剪断面構造の生成に先立って起こるドーパント(酸素欠陥)の流動・凝集過程が、抵抗変化に大きく寄与することを初めて明らかにした。さらに、このナノスケールの欠陥集積構造(剪断面構造)は、電界の印加にともないが同一箇所に繰り返し生成・消滅することも見出した。これらの微細構造観察の結果は、本系における抵抗変化特性をより微細な時空間スケールで精密に制御するうえできわめて重要な知見であると考えられる。

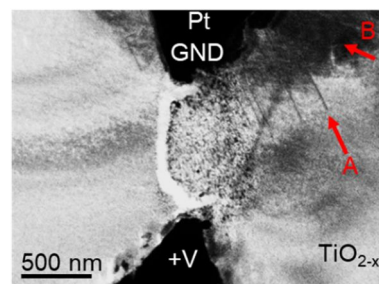


Fig. 1. TEM image of resistive switching region in the Pt/TiO_{2-x}/Pt structure.

理論解析に関して、有限要素シミュレーションにより 2 次元のドーパント分布変化にもとづく四端子メモリスタの動作機構を理論的に検証した(*ACS-AEM*, 2022)。さらに、ルチル型 TiO₂の(001)及び(100)面方位を有する表面原子構造モデルを構築し、酸素空孔の形成エネルギーおよび移動エネルギー障壁を第一原理電子状態計算により評価した。表面近傍の酸素空孔のエネルギーと要素拡散パスの移動エネルギー障壁は、サイトに依存して変化した。特に、面内方向の移動エネルギー障壁はルチル型構造の異方性(八面体の連結様式)を反映して、面方位により顕著に異なることが明らかとなった。この結果は、実験で観測されている TiO₂平面型メモリスタ素子における酸素空孔再分布の挙動と整合する。さらに、外部電場の効果を考慮した解析を行うため、ダイポールシート導入法を用いた計算を行い、エネルギーに与える外部電場の効果の結晶方位依存性と、電場下での酸素空孔形成および移動の挙動を議論した。

本研究によりルチル型 TiO₂の抵抗変化の起源となる動的な微細構造変化と、その素過程となる表面近傍における酸素空孔の挙動に関する基礎的な知見が得られた。今後さらに系統的なデバイス電気特性および微細構造の評価と、空孔が集積して形成される拡張欠陥(剪断面構造)理論モデルやシミュレーションと連携することにより、マルチスケール時空間でのメモリスタ物性-構造相関を解析していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 R. Miyake, Z. Nagata, K. Adachi, Y. Hayashi, T. Tohei*, A. Sakai*	4. 巻 4
2. 論文標題 Versatile Functionality of Four-Terminal TiO ₂ -x Memristive Devices as Artificial Synapses for Neuromorphic Computing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2326-2336
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c00161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Joko, Y. Hayashi, T. Tohei, A. Sakai	4. 巻 59
2. 論文標題 Fabrication of GaO _x based crossbar array memristive devices and their resistive switching properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SMMC03-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab8be6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Nagata, T. Shimizu, T. Isaka, T. Tohei*, N. Ikarashi, A. Sakai*	4. 巻 9
2. 論文標題 Gate Tuning of Synaptic Functions Based on Oxygen Vacancy Distribution Control in Four-Terminal TiO ₂ -x Memristive Devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10013-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-46192-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 4件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 藤平哲也, 三宅亮太郎, 谷口奈穂, 上甲守治, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 酸化物四端子型メモリスタの結晶微細構造と電気特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口奈穂, 藤平哲也, 上甲守治, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 ルチル型TiO _{2-x} 平面型メモリスタ素子における抵抗変化領域のその場TEM観察
3. 学会等名 応用物理学会関西支部2020年度第1回+第2回合同講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安達健太, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 4端子平面型TiO _{2-x} メモリスタ素子におけるゲート制御に基づくシナプス特性の変調
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池内太志, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 4端子平面型アモルファスGaO _x メモリスタ素子の開発と抵抗変化特性評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上甲守治, 池内太志, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 アモルファス酸化ガリウムを用いたメモリスタの抵抗変化特性およびシナプス特性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達健太, 酒井朗, 藤平哲也, 林侑介, 三宅亮太郎
2. 発表標題 4端子平面型TiO ₂ -x メモリスタ素子における酸素空孔分布2次元制御に基づくSTP・LTP特性の実装
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Tohei
2. 発表標題 Electric and Microstructural Analysis of Rutile TiO ₂ Single Crystal Memristors
3. 学会等名 Joint 5th International Symposium on Frontiers in Materials Science & 3rd International Symposium on Nano-materials, Technology and Applications (FMS-NANOMATA 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Joko, Y. Hayashi, T. Tohei, A. Sakai
2. 発表標題 Fabrication of GaO _x Based Crossbar Array Memristive Devices and Their Resistive Switching Properties
3. 学会等名 2019 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices: Science and Technology (IWDTF2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Isaka, T. Tohei, T. Shimizu, S. Takeuchi, N. Ikarashi, A. Sakai
2. 発表標題 Atomic and electronic structure analysis of resistive switching regions in rutile TiO ₂ -x based four-terminal memristive devices
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Miyake, Z. Nagata, T. Tohei, and A. Sakai
2. 発表標題 Oxygen vacancy distribution control for resistive switching of epitaxial TiO _{2-x} thin films in four-terminal memristive devices
3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤平哲也
2. 発表標題 複合顕微鏡アプローチによる機能性結晶のマルチスケール構造・物性解析
3. 学会等名 令和2年日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会第1回特別研究会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井阪健, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 第一原理計算による外部電場下におけるルチル型TiO ₂ 中の酸素空孔挙動解析
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三宅亮太郎, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 4端子平面型TiO _{2-x} メモrista素子におけるドナーイオン分布2次元制御に基づくパプロフ型条件付けの実装
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上甲守治, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 GaOxを用いたクロスパーアレイメモリスタの開発と抵抗変化特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三宅亮太郎, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 4端子TiO2-x薄膜メモリスタ素子によるシナプス特性の実装
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口奈穂, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 平面型TiO2-xメモリスタ素子における抵抗変化領域のその場TEM観察
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正岡直樹, 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗
2. 発表標題 アモルファスGaOxを用いたクロスパーアレイメモリスタの抵抗変化特性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井朗, 藤平哲也, 林侑介
2. 発表標題 酸素空孔分布制御型メモリスタを用いた多機能人工シナプス
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Tohei, N. Taniguchi, T. Isaka, R. Miyake, M. Joko, Y. Hayashi, N. Ikarashi, A. Sakai
2. 発表標題 Crystalline microstructure and electric property of rutile TiO ₂ single crystal memristor
3. 学会等名 ICMaSS2021 (International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Adachi, Y. Hayashi, T. Tohei, A. Sakai
2. 発表標題 Habituation and sensitization properties mimicked in four-terminal TiO ₂ -x memristive devices
3. 学会等名 MEMRISYS 2021 4th International Conference on Memristive Materials, Devices & Systems (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Ikeuchi, Y. Hayashi, T. Tohei, A. Sakai
2. 発表標題 Heterosynaptic Property Demonstrated with Planar Four-Terminal Amorphous GaO _x Memristive Devices
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Sato, Y. Hayashi, T. Tohei, A. Sakai
2. 発表標題 Temperature-Dependent Resistive Switching Properties of GaOx Memristors up to 600 K
3. 学会等名 2021 International Workshop on Dielectric Thin Films for future electron devices science and technology (IWDTF) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二宮雅輝, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 第一原理計算手法に基づく外部電場下におけるルチル型TiO2中の酸素空孔挙動の解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口奈穂, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗
2. 発表標題 平面型微細TiO2-xメモリスタ素子における抵抗変化領域のその場TEM観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 メモリスタおよびそれを備えたアレシシステム	発明者 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-235344	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 メモリスタ、それを備えた半導体素子およびメモリスタを備えたアレシシステム	発明者 林侑介, 藤平哲也, 酒井朗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-214807	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

Researchgate Tetsuya Tohei personal page
https://www.researchgate.net/profile/Tetsuya_Tohei

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	酒井 朗 (Sakai Akira) (20314031)	大阪大学・基礎工学研究科・教授 (14401)	
連携研究者	林 侑介 (Hayashi Yusuke) (00800484)	大阪大学・基礎工学研究科・助教 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------