



Title	酸化物系人工シナプス素子におけるドナー欠陥挙動の第一原理理論解析
Author(s)	藤平, 哲也
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2024, 14, p. 66-69
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/96527">https://doi.org/10.18910/96527</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 酸化物系人工シナプス素子におけるドナー欠陥挙動の第一原理理論解析

藤平 哲也

大阪大学 大学院基礎工学研究科

## 1. はじめに

近年、ニューラルネットワークのソフトウェア実装にもとづく人工知能 (AI) 技術が著しい進展を見せる一方で、脳の構造と機能を直接的に模倣したニューロモルフィックコンピューティング・ハードウェアの開発が期待されている。その基幹素子 (人工シナプス) として、印加電圧の履歴に応じて不揮発的な抵抗変化を示す新規の受動素子であるメモristaが注目されている<sup>(1)</sup>。

当グループでは、電界誘起の局所酸化還元にもとづく抵抗変化現象を示す酸化チタンに着目し、ルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶基板上に独自の平面 4 端子型素子を作製して、酸素空孔分布状態と抵抗変化特性の相関を評価してきた。この系において、還元  $\text{TiO}_{2-x}$  結晶中の酸素空孔が  $n$  形ドーパント (ドナー) として機能し、その挙動が不揮発抵抗変化の発現に本質的な役割を果たす。これまでに酸素空孔の再分布や抵抗変化の挙動が顕著な結晶方位依存性を示すことや (図 1)、酸素空孔が凝集して形成される剪断面 (面欠陥) が、不可逆性の原因となり電気特性に影響することを見出してきた<sup>(2)</sup>。抵抗変化の素過程はドナー欠陥である酸素空孔の電界下でのドリフト・拡散による再分布であり、そのメカニズムを理解することが高機能のメモrista (人工シナプス) 素子进行設計する上で不可欠である。特にメモristaの動作環境である外部電場下における酸素空孔の挙動を把握することが重要である。我々はバイアス印加その場透過電子顕微鏡 (TEM) 観察などにより抵抗変化とその起源となる微細構造をリアルタイムで解析する実験を行ってきているが、酸素空孔の原子スケールでの挙動を知ることは困難である。一方、第一原理計算を用いることで原子スケールでの酸素空孔の挙動を解析することが可能となる。し

かし、剪断面を再現した大規模モデルを取り扱う計算コストや外部電場存在下での電子状態を計算する技術的な困難から、剪断面近傍での酸素空孔挙動や外部電場下における酸素空孔の挙動はこれまで理論的に明らかになっていない。

本研究では、 $\text{TiO}_{2-x}$  系人工シナプス素子のドナー欠陥である酸素空孔の形成および移動の挙動に関して、外部電場の効果を含めた第一原理計算により理論的な解析を行うことを目的とした。スラブモデルを用いた **dipole-sheet** 法を用いることにより外部電場を再現し、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の表面と酸素空孔に対する外部電場の影響を評価した。また、酸素空孔の集積により生じる拡張欠陥である剪断面構造を包含するスーパーセルモデルを構築し、剪断面の近傍サイトにおける酸素空孔の挙動を調べた。これらの第一原理計算の結果とルチル型  $\text{TiO}_{2-x}$  系メモrista素子の実験結果を合わせて、ドナー欠陥である酸素空孔の挙動と抵抗変化特性の関連を議論した。

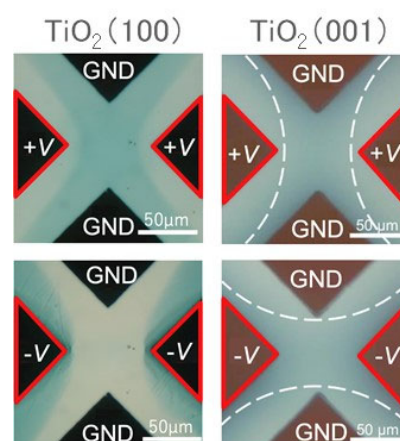


図 1 :  $\text{TiO}_{2-x}$  平面 4 端子型メモristaにおける酸素空孔分布 (着色領域) の面方位依存性<sup>(2)</sup>。

## 2. スーパーセルモデルおよび計算方法

ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(001)および(100)表面を有するスーパーセルモデルを作成し、次節で述べる dipole-sheet 法を用いて表面エネルギーと酸素空孔形成エネルギーの外部電場依存性を評価した。さらに、酸素空孔の規則的集積により形成される拡張欠陥である剪断面構造を含むスーパーセルモデルを構築し（詳細は4節で記述）、剪断面近傍における酸素空孔エネルギーのサイト依存性を評価した。構造最適化および全エネルギーの計算は平面波基底 PAW 法にもとづく VASP code<sup>(3)</sup>を用いて行なった。交換相関ポテンシャルは一般化勾配近似(GGA-PBE)を用い、平面波基底のカットオフエネルギーは 400 eV に設定した。k 点は Monkhorst-Pack の方法にもとづいて逆格子空間での間隔が  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$  以下となるようサンプリングした。これらの計算条件により、全エネルギーの値が 1meV/atom 以下の精度で収束していることを確認した。

## 3. $\text{TiO}_2$ 表面および酸素空孔エネルギーの外部電場依存性

本研究では外部電界の効果を導入する方法として、Feibelman らによって提案された dipole-sheet 法<sup>(4)</sup>を用いた。この方法では真空層の中央にダイポールシートを配置することで、スラブに垂直な方向に一律な電場を導入する(図2)。このモデルの真空領域の電位分布はポアソン方程式を用いて導ける。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

$$F = -\nabla \phi \quad (3.2)$$

$$F_{\text{surface}} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (3.3)$$

ここで、 $\phi$  は電位、 $\rho$  は電荷密度、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $F$  は電場、 $F_{\text{surface}}$  は表面における電場の値、 $\sigma$  は表面電荷密度である。外部電場の方向は下向きを正としている。印加された外部電場によりエネルギー準位が分裂する現象をシュタルク効果と呼ぶ。シュタルク効果による系の全エネルギーは次のように表される。

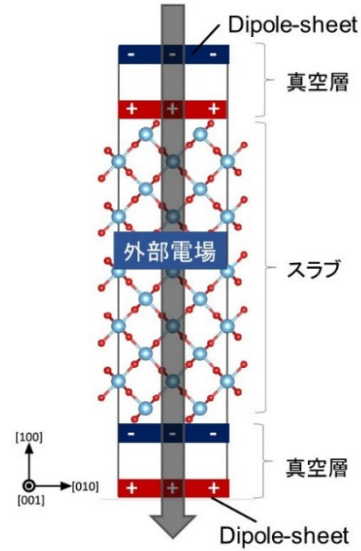


図2：Dipole-sheet 法による外部電場印加の模式図。

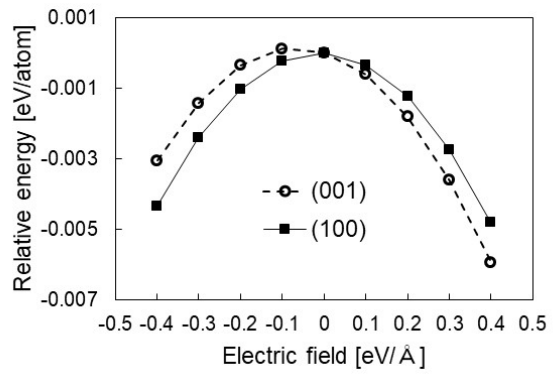


図3：(100)および(001)表面モデルのエネルギーの電場依存性。

$$E(F) = E(0) - \mu F - \frac{1}{2} \alpha F^2 + O(F^3) \quad (3.4)$$

ここで  $\mu$  は双極子モーメント、 $\alpha$  は分極率である。

図3に、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(100)および(001)表面モデルにおけるエネルギーの外部電場依存性の計算結果を示す(零電場におけるエネルギーを0とする)。各表面のエネルギーの電場依存性は、零電場付近を頂点とする二次関数的な傾向を示しており、シュタルク効果を再現している。また、(100)面のエネルギー曲線は対称に近いが、(001)面では非対称性が大きくなっている。シュタルク効果の式(3.4)を用いてエネルギーをフィッティングすることにより、(100)および(001)表面モデル

ルの双極子モーメント  $\mu$  と分極率  $\alpha$  はそれぞれ  $5.6 \times 10^{-4}$ ,  $3.6 \times 10^{-3}$  ( $\text{e} \cdot \text{\AA}/\text{atom}$ ) および  $5.7 \times 10^{-2}$ ,  $5.6 \times 10^{-2}$  ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^2/\text{V} \cdot \text{atom}$ ) と算出された。分極率の差は僅かである一方、双極子モーメントの値は(001)面が(100)面と比べて大きくなっている。双極子モーメントはシュタルク効果の式(3.4)における電場の一次の係数であり、大きな双極子モーメントが(001)面のエネルギー曲線の非対称性の要因になっていると考えられる。双極子モーメントの違いは結晶構造に由来していると考えられ、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の(001)の表面構造が不安定であることが関係していると考えられる。構造最適化により得られた表面モデルの最表面の酸素原子の  $z$  座標の変位量を調べると、(001)面で酸素原子が外部電場の影響を大きく受けていることが分かった。つまり電場下での原子変位量の違いが、これらの面方位によるダイポールモーメントの違いに関係していると考えられる。

図 4 に  $\text{TiO}_2$  表面近傍サイトにおける酸素空孔形成エネルギーの電場依存性の計算結果を示す。縦軸は外部電場の値が  $-0.4 \text{ eV}$  のときのエネルギーを基準とした相対エネルギーとした。(100)と(001)いずれの面方位においても、表面下部の s2-s4 サイトの酸素空孔と比べて、表面の s1 サイトで大きな電場依存性が見られた。この結果から、 $\text{TiO}_2$  の最表面の酸素空孔は電場により形成エネルギーが変化しやすい傾向があることが示唆された。つまり、電界の印加により表面近傍の酸素空孔濃度が変化しやすい可能性がある。また、(100)面と(001)面を比較すると、(100)面の酸素空孔形成エネルギーは電界に対する依存性が大きいことが分かった。実験的には、図 1 に示す  $\text{TiO}_2$  メモリスタの光学顕微鏡像のように、(100)面デバイスは(001)面デバイスよりも電圧印加による酸素空孔のコントラスト(濃度)変化が強いことが観測されている。これは、(100)面の酸素空孔形成の電界依存性が大きいことが関係している可能性がある。本解析では表面近傍サイトの酸素空孔の移動過程の計算も行い、一部の不安定な酸素空孔サイトで電場により移動エネルギー障壁が

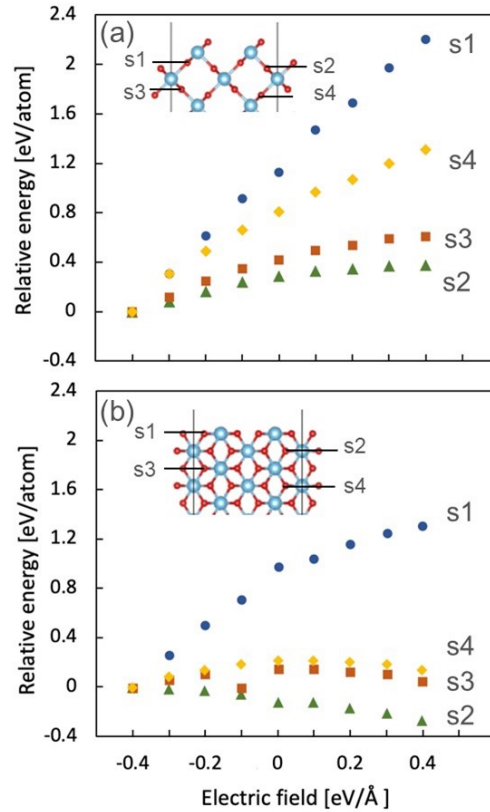


図 4: (a)(100)および (b)(001)表面近傍サイトにおける酸素空孔エネルギーの外部電場依存性。

変化することが観察されたが、全体として顕著な電界の効果は見られなかった。酸素空孔を含むモデルへの適切な外部電場の印加方法に関して、引き続き検討が必要であると考えている。

#### 4. 剪断面構造のモデリングと近傍サイト酸素空孔挙動の評価

酸素空孔の集積により生じる剪断面構造近傍での空孔挙動を解析するため、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のユニットセルに対する剪断面ベクトル<sup>(5)</sup>を用いた操作にもとづき酸素欠損を有するマグネリ相  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  の構造を作成し、剪断面を包含するスーパーセルモデルを構築した。以下に(121)剪断面 ( $n=4$ ) の場合についてその詳細を示す。まず、以下の式を用いてルチル型  $\text{TiO}_2$  のユニットセルを変形し、(121)剪断面に平行な構造に分割する。

$$\begin{bmatrix} a_M^{(n)} \\ b_M^{(n)} \\ c_M^{(n)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 2n-1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_r \\ b_r \\ c_r \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

ここで、 $a_M^{(n)}$ 、 $b_M^{(n)}$ 、 $c_M^{(n)}$  はマグネリ相  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  のユニットセルベクトル、 $a_r$ 、 $b_r$ 、 $c_r$  はルチル型  $\text{TiO}_2$  のユニットセルベクトルである。(121)剪断面モデルはすべり面とすべり方向の関係性から次のように表記される。

$$(121)\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$$

(4.1)の操作で母体構造が(121)剪断面により  $n$  面ごとに周期的なブロックに分割されており（すなわち  $n$  が剪断面間の距離を調整）、続いてブロックを剪断ベクトル  $1/2 [0\bar{1}1]$  に平行に移動させる。最後に重なり合った原子を取り除くことで剪断面構造モデルが得られる（図 5）。本研究では、 $\text{TiO}_2$  四端子型メモ리스タのバイアス印加実験で観察された(121)および(132)面剪断面構造についてスーパーセルモデルを構築し、第一原理計算による解析を行った。剪断面近傍サイトの酸素空孔形成エネルギーの計算結果から、剪断面近傍では空孔形成エネルギーが増大し、酸素空孔は不安定であることが示された（図 5）。また、酸素空孔移動過程の計算の結果から、(121)剪断面に沿う方向の酸素空孔の移動エネルギー

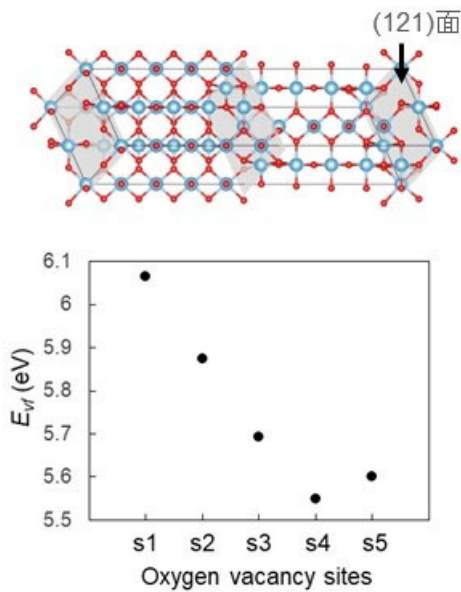


図 5: 酸化チタン(121)剪断面構造のスーパーセルモデルと剪断面近傍サイトの酸素空孔エネルギーの計算結果。

は非常に大きく、酸素空孔が移動しにくいことが分かった。一方で、(132)剪断面近傍では移動エネルギー障壁が小さく、酸素空孔が移動しやすいことが示唆された。これらの結果はバイアス印加その場 TEM 実験による剪断面生成・成長の観察結果と整合する部分もあり、剪断面の種類によりその近傍での酸素空孔の形成と移動の挙動が異なり、剪断面の伸縮や不可逆性に対して異なる影響を与える可能性が示唆された。

## 5. おわりに

本研究では人工シナプス素子として期待されるルチル型  $\text{TiO}_2$  系メモリスタのドナー欠陥である酸素空孔の挙動に関して、特に外部電場および剪断面構造の効果に着目して第一原理計算による解析を行った。計算により得られた酸素空孔の形成エネルギーは、ルチル型  $\text{TiO}_2$  メモリスタ素子のバイアス印加実験の結果と整合する傾向がみられた。今後、外部電場印加の方法を再検討し、剪断面構造モデルに関する系統的な計算を進めると共に、有限要素法等と連携したマルチスケールシミュレーションにより、デバイス特性のより直接的な議論を行っていきたいと考えている。本研究の遂行にあたっては大阪大学サイバーメディアセンター大規模計算機システムのご支援と、大阪大学の酒井朗先生、大学院生の二宮雅輝さん、小泉優紀さんのご協力を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- (1) D. B. Strukov et al., Nature. 453, 80 (2008).
- (2) S. Takeuchi et al., Sci. Rep. 9, 2601 (2019).
- (3) G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, 47, 558 (1993).
- (4) J. P. Feibelman et al., Phys. Rev. B 64, 125403 (2001).
- (5) G. J. Woodet et al., Proc. R. Soc. A 375, 105 (1981).