

# 学位論文

## 固固界面における電気二重層効果を利用する イオンゲーティングリザーバーの開発

東京理科大学大学院理学研究科応用物理学専攻

西岡 大貴

2024年3月



## 論文要旨

近年の人工知能(AI)技術の進歩は目覚ましく、認識問題などの特定のタスクには人間の能力を凌駕しつつあり、社会の様々な分野で大きな恩恵をもたらしている。こうした進歩は、深層学習をはじめとする技術革新に支えられており、ネットワークモデルの大規模化と膨大なデータの学習のもと成り立つ。しかしながら、従来型コンピュータで脳機能を模擬する AI 計算を行う試みは消費電力増大等の課題に直面している。これを解決する手段として、物理系に内在する非線形ダイナミクスを直接的に情報処理に利用する物理リザーバーコンピューティング(PRC)が近年注目されている。

PRC は物理系からなるリザーバー部分と読み出し部分から構成され、リザーバーには非線形性・高次元性・短期記憶が要請される。これらを満足する物理系として、様々な物理デバイスによる実装が報告されているが、高い計算性能と小体積(高集積性)を両立は困難である。特に、電気現象に基づく複雑で多様な非線形ダイナミクスを利用する PRC は優れた性能を発揮するとともに、材料選択やその組み合わせによって様々な特徴を有する PRC を実現できる可能性を秘めている。一方、電気化学セルを利用する PRC では、重要な構成要素であるイオン伝導体にイオン液体などの液体電解質が利用されるため実用に不利である。

本研究の目的は、人工知能における大きな消費電力問題の解決と社会の持続可能な発展に貢献するために、物理系の非線形ダイナミクスを直接的に情報処理に利用する効率的な人工知能デバイスを提案することである。本研究では、従来の PRC が抱える課題を解決するために、全固体電気二重層トランジスタを利用するイオンゲーティングリザーバー(IGR)を開発し性能評価を行う。イオンゲーティングトランジスタはイオンゲーティングによるチャネル材料の物性制御が可能であるため、様々な特性を実現する物理リザーバーへの応用が期待できる。PRC デバイスとして固体電気二重層効果が実証されている、 $\text{Li}_4\text{Si}_0.5\text{Zr}_{0.5}\text{O}_4$  リチウム電解質と水素終端ダイヤモンドチャネルからなる電気二重層トランジスタを用いた。電気二重層による静電的なキャリア注入は、チャネル材料にイオンが挿入される酸化還元型と比べて入出力特性の再現性と安定性に優れるため、リザーバーコンピューティングにおける重要な特性であるエコステートプロパティを満たすことが期待される。

本研究で作製した電気二重層トランジスタは、物理リザーブとして高次元性を満足するために、異なる長さの8つの独立したチャンネルを有する共通ソース-共通ゲート-8ドレインの多端子構造からなる。チャンネル長や入力および過去の経験に応じて、スパイクや非対称緩和を伴う多様なシナプス応答を示し、IGRではこうしたシナプス的な応答をリザーブ計算のための計算資源として利用した。パルス入力に対する非対称なドレイン電流応答は、電解質とダイヤモンドの固固界面において、Liイオンの輸送がダイヤモンドの抵抗状態に影響されることに起因している。

IGRの計算性能は画像認識タスクや時系列データ解析タスクで評価した。IGRによる画像認識タスクはMNISTデータセットの手書き数字を用いて評価し、試験データセットに対して88.8%の認識正答率を達成した。これは、95%の正答率を示す三層ニューラルネットワークには及ばないものの、学習する重みの数を1/400まで削減することに成功した。IGRの時系列認識タスクとして、二次非線形方程式の解析タスクと非線形自己回帰移動平均モデルの予測タスクを行った。これらのタスクでは、目標とする方程式が生成する時系列データの入出力関係をリザーブで学習し予測することが要求され、二次の非線形性や短期記憶を有する入出力関係を精度良く再現した。以上の成果は、固体電気二重層効果に基づくIGRの特異な電気応答が、情報処理に有効な非線形性と短期記憶を有することを示している。

本研究のIGRの高い計算性能の起源と非線形ダイナミクスのメカニズムを明らかにするために、有限要素解析によりイオンと電子の振舞いのシミュレーションを行った。その結果、ゲート電圧パルスとして入力された情報は、固固界面において電解質のイオンとチャンネルのホールの複雑な電荷パターンとして保存されることが確認された。この電荷パターンの分布がIGRの短期記憶性と情報処理に有効な疑似シナプス応答の起源であることを明らかにした。

さらに、IGRを力学系の観点から評価するために、力学系の安定性を評価するリアプノフ指数をヤコビ行列推定法によって計算した。その結果、IGRの最大リアプノフ指数は $-6.3 \times 10^{-3}$ とゼロに近い負の値であり、このことはIGRが力学系として秩序とカオスの中間に位置するカオスの縁状態にあることを示唆する。様々な機械学習モデルや物理デバイスにおいて、カオスの縁状態による情報処理性能の最大化が報告されており、本研究における高い計算性能もIGRのカオスの縁状態に起因するものと考えられる。



# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 ニューラルネットワークの種類 .....	1
1.1.1 階層型ニューラルネットワーク .....	1
1.1.2 リカレントニューラルネットワーク .....	4
1.2 機械学習モデルとしてのリザーバーコンピューティング .....	5
1.2.1 エコーステートネットワーク .....	5
1.2.2 リザーバーの役割 .....	7
1.2.3 物理リザーバーコンピューティング .....	9
1.3 液体電解質を利用する物理リザーバーコンピューティング .....	14
1.4 全固体イオンゲーティングトランジスタと物理リザーバーコンピューティングへの応用 .....	19
1.5 研究目的 .....	24
参考文献 .....	25
第2章 実験および解析方法 .....	28
2.1 ダイヤモンド基板上への水素終端ダイヤモンド層の作製と微細加工 .....	28
2.1.1 マイクロ波プラズマ気相成長法の原理と水素終端ダイヤモンド層の作製条件 .....	28
2.1.2 電子ビーム蒸着法の原理と各種薄膜の作製条件 .....	30
2.1.3 フォトリソグラフィ技術による水素終端ダイヤモンドと各種電極の形成法 .....	31
2.2 リチウム固体電解質薄膜の作製と評価 .....	33
2.2.1 パルスレーザー堆積法 .....	33
2.2.2 交流インピーダンス法 .....	35
2.3 リードアウトネットワークの学習アルゴリズムと計算方法 .....	38
2.3.1 線形回帰 .....	38
2.3.2 リッジ回帰 .....	39
2.3.3 勾配降下法 .....	40

2.4 有限要素解析法の原理とイオン・電子の物理シミュレーションの各種パラメータ.....	41
2.5 ヤコビ行列推定法によるリアプノフ指数の計算方法.....	44
参考文献.....	47
第3章 全固体電気二重層トランジスタの作製と電気特性.....	49
3.1 水素終端ダイヤモンドチャネルの作製と電気特性評価.....	49
3.2 リチウム固体電解質膜のイオン伝導度.....	51
3.3 ゲート電圧印加に対するドレイン・ゲート電流応答.....	53
3.4 全固体酸化還元トランジスタとの電流応答の比較.....	57
第4章 全固体電気二重層トランジスタを用いたイオンゲーティングリザーバーの性能評価と機構予測.....	60
4.1 画像認識タスクによる性能評価.....	60
4.2 二次非線形変換タスクによる性能評価.....	64
4.3 二次非線形自己回帰移動平均モデルの予測タスクによる性能評価.....	70
4.4 有限要素解析を用いた物理シミュレーションによる固固界面での電荷密度分布.....	73
4.5 カオス解析による力学系状態の評価.....	79
4.6 相関係数によるリザーバー状態の高次元性評価.....	82
参考文献.....	86
第5章 結論.....	88
謝辞.....	91

## 第1章 序論

### 1.1 ニューラルネットワークの種類

#### 1.1.1 階層型ニューラルネットワーク

現在の人工知能(Artificial Intelligence: AI)技術の驚異的な発展はニューラルネットワークを基本とする様々な技術革新によりもたらされている。ニューラルネットワークは人間の脳における神経回路網の構造と情報処理の仕組みを簡略化して記述した数理モデルであり、人間が有するパターン認識機能を人工的に再現することができる。ニューラルネットワークは活性化関数による非線形演算を行う人工ニューロンと、重みを表現する人工シナプスが接続されたネットワーク構造を有する。画像や音声などの様々な入力情報に対して所望の出力が得られるようにネットワークを学習することで、認識能力を再現することができる。

図 1.1.1 にニューラルネットワークの基本的な計算ユニットである人工ニューロンの模式図を示す。<sup>[1]</sup> 人工ニューロンでは重みを介してスケールされた他の人工ニューロンからの入力を受けとる。ここで、 $i$  番目( $i=1, 2, \dots, N$ )の入力を  $x_i$ 、重みを  $w_i$ 、 $N$  を入力の総数とする。

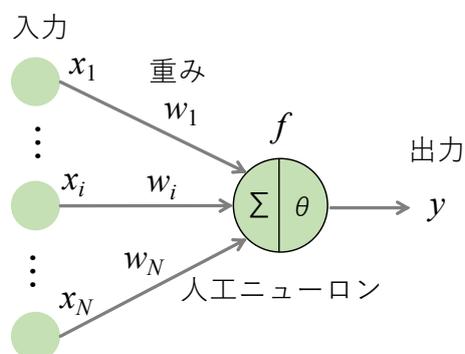


図 1.1.1 人工ニューロンモデルの模式図

人工ニューロンの内部状態  $h$  は、入力の総和としきい値  $\theta$  を用いて式(1.1.1)のように表される。

$$h = \sum_{i=1}^N w_i x_i - \theta \quad (1.1.1)$$

この人工ニューロンの出力  $y$  は非線形な活性化関数  $f$  を用いて式(1.1.2)のように表される。活性化関数はステップ関数、シグモイド関数、双曲正接関数、ReLU関数などが一般的に用いられる。<sup>[2]</sup>

$$y = f(h) \tag{1.1.2}$$

$$\text{ステップ関数: } f(h) = \begin{cases} 0 & (h < 0) \\ 1 & (h \geq 0) \end{cases} \tag{1.1.3}$$

$$\text{シグモイド関数: } f(h) = \frac{1}{1 + \exp(-ah)} \tag{1.1.4}$$

$$\text{双曲正接関数: } f(h) = \tanh(h) \tag{1.1.5}$$

$$\text{ReLU 関数: } f(h) = \max(h, 0) \tag{1.1.6}$$

ここで、 $a$  はシグモイド関数における非線形性の強さを制御するパラメータである。活性化関数を通じて得られた出力  $y$  は他のニューロンに入力されるか、ネットワークの最終的な出力として利用される。こうした人工ニューロンを重みを介して層状に配置したのが、代表的なニューラルネットワークの一種である階層型ニューラルネットワークである。図 1.1.2 に階層型ニューラルネットワークの模式図を示す。階層型ニューラルネットワークは入力層、隠れ層、出力層から構成され、隠れ層の増加に伴いネットワークの表現力は向上し、より複雑な入出力特性を近似することができる。

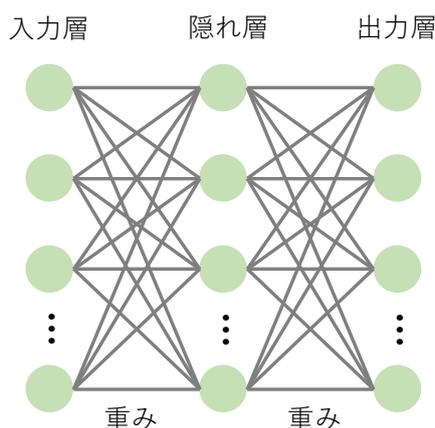


図 1.1.2 階層型人工ニューラルネットワークの模式図。ここでは、例として隠れ層が一層のものを示した。

入力層から入力された情報は、各層の人工ニューロンで式(1.1.1)および式(1.1.2)に示す計算が行われ、次の層へと情報が伝搬し出力層において最終的なネットワークの出力が得られる。このプロセスは順伝搬と呼ばれる。ネットワークの学習がなされていない状態では、所望の出力を得ることができないが、学習が進むに連れてネットワークから目的の出力を得ることができる。ニューラルネットワークの普遍性定理によって、有限個のニューロンから構成される一つの間層をもつ階層型ニューラルネットワークでは、任意の連続実数関数を任意の精度で近似できることが示されている。<sup>[3]</sup> ネットワークに入力される情報と、ネットワークが出力すべき正解(教師データ)が訓練データとして与えられる学習を教師あり学習という。ある訓練データの入力を  $\mathbf{u}$ 、教師データを  $\mathbf{d}$  とするとき、 $\mathbf{u}$  から計算されたモデル出力  $\mathbf{y}$  と  $\mathbf{d}$  の誤差が小さくなるようにネットワークの学習を行う。 $\mathbf{d}$  とモデル出力の二乗誤差は以下のように定義される。

$$E = \frac{1}{2} \|\mathbf{d} - \mathbf{y}\|_2^2 \quad (1.1.7)$$

ここで、 $\|\cdot\|_2$  は L2 ノルムを表す。出力誤差  $E$  は重みの関数であるため、 $E$  の勾配から重みの局所的最適解が得られることが期待できる。したがって、例えばある  $m$  層の人工ニューロン  $i$  と  $m+1$  層の人工ニューロン  $j$  の間の重みを  $w_{ij}^{(m)}$  とするとき、以下のように誤差の勾配から重みを更新することで学習が行われる。

$$w_{ij}^{(m)} \leftarrow w_{ij}^{(m)} - \alpha \frac{\partial E}{\partial w_{ij}^{(m)}} \quad (1.1.8)$$

複数の訓練データに対してこのプロセスを繰り返すことで、モデル出力の誤差  $E$  は減少して、モデル出力は教師データに近づく。訓練データごとに更新を行う学習方法はオンライン学習と呼ばれ、不適切な局所最適解への収束を防ぐ効果がある。正常に学習が行われたネットワークのモデル出力は、訓練データとは別のデータセット(試験データ)においても所望の出力を得ることができる。

### 1.1.2 リカレントニューラルネットワーク

リカレントニューラルネットワーク(Recurrent Neural Network: RNN)は時系列データなどのシーケンスデータの処理に特化したニューラルネットワークである。最大の特徴は過去の情報を記憶として保持し、その情報を新しい入力とともに次のニューロンに伝搬する点である。したがって、過去の影響を受けるデータの処理を得意とする。RNNの構造を図1.1.3に示す。<sup>[4]</sup> RNNは入力層、リカレント層、出力層からなり、リカレント層ではランダムにノードが接続される。時系列データを扱うので、各ノードの状態は離散時間とともに発展する。リカレント層のノード状態を  $x(k)$  とするとき、その時間発展は以下のように行われる。

$$x(k+1) = f(W^{\text{in}}u(k+1) + W^{\text{rec}}x(k)) \quad (1.1.9)$$

ここで、 $W^{\text{in}}$  は入力層からリカレント層への結合重み、 $W^{\text{rec}}$  リカレント層内部の結合重みである。最終的なモデル出力は、リカレント層のノード状態と出力結合重みの線形和として与えられる。RNNは時系列データ解析などで優れた性能を発揮する反面、Backpropagation Through Time (BPTT)法などの時間発展を考慮した誤差逆伝播に基づく重みの学習が要求されるため、学習に要する計算コストが大きく、学習過程における勾配消失や勾配爆発といった問題が存在する。<sup>[5]</sup>

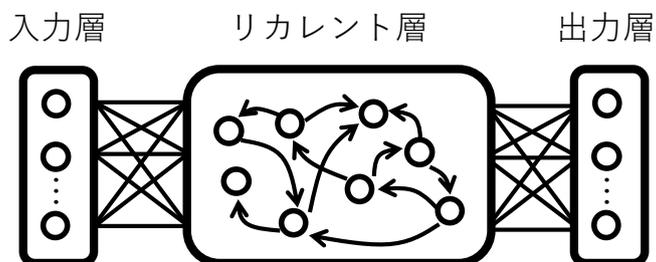


図 1.1.3 リカレントニューラルネットワークの模式図

## 1.2 機械学習モデルとしてのリザーバーコンピューティング

リザーバーコンピューティングはRNNから派生した機械学習モデルの一種であり、計算コストが小さく高速機械学習に適した枠組みである。<sup>[6,7]</sup> リザーバーコンピューティングでは「リザーバー」と呼ばれる部分の非線形な応答が情報処理に用いられる。一般的には、「リザーバー」といえば貯水池や液体を蓄えるタンクを連想するが、情報や知識を蓄積するという意味合いも持つ。例えば、貯水池に物体に連続して落とすと波紋が広がり、複雑なパターンが得られる。リザーバーへの連続的な入力、すなわち時系列のデータが与えられると、リザーバーは時間の経過とともにその反応を変えて示す。波紋が時間と共に変わる様子は、時系列の入力の大きさだけではなく、その前後の関係性も考慮に入れて形成される。したがって、これらの動的な反応の時間発展は時系列データの情報がリザーバーに蓄積されていると見なすことができる。つまり、入力した時系列の情報はリザーバー内の波紋の動きとして変換されるのである。こうしたリザーバーの動的なパターンから、入力データの特性を抽出することにより、時系列データの識別や解析が可能となる。通常、リザーバーはリカレントな結合を有するネットワークなどで表現される。しかし、リザーバーに要求されるこうした特徴は様々な物理系に置き換えることができ、これを物理リザーバーコンピューティングという。<sup>[6-8]</sup>

### 1.2.1 エコーステートネットワーク

エコーステートネットワーク (Echo State Network: ESN) は、最も基本的なリザーバーコンピューティングのモデルであり、2001年にJaegerによって提案された。<sup>[9,10]</sup> 図1.2.1にESNの構造を示す。ESNは入力層、リザーバー層、出力層からなり、出力結合重みと出力層をあわせてリードアウトもしくは読み出し部という。リザーバー層はRNNにおけるリカレント層のリカレント結合重みが固定されたネットワークであるため、ESNはRNNの派生モデルである。入力結合重みとリカレント結合重みは常に固定されるので、出力結合重みだけを学習すれば良く、これは線形学習器で最適化できる。したがって、RNNなどの深層学習モデルと比較して、学習パラメータが圧倒的に少ないため計算コストの大きな削減と高速学習が可能となる。

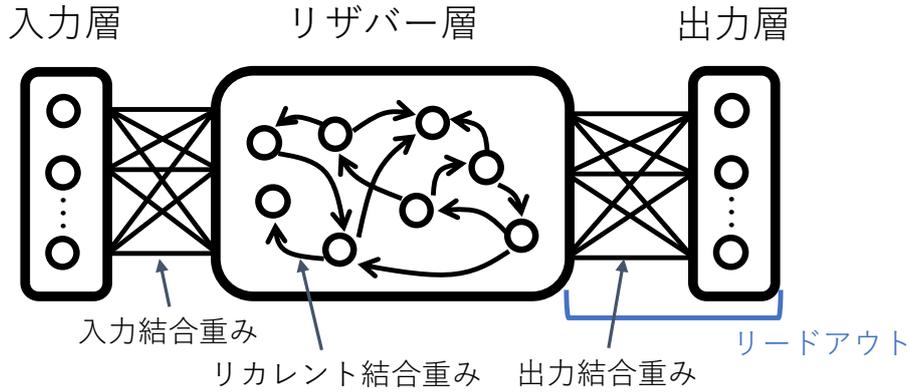


図 1.2.1 代表的なリザーバーコンピューティングモデルであるエコーステートネットワークの模式図。入力結合重みとリカレント結合重みは固定され、出力結合重みのみ学習を要する。出力結合重みと出力層を合わせてリードアウトもしくは読み出し部と呼ばれる。

図 1.2.1 に示すような ESN おいて、入力層のノード数(入力次元)を  $N_u$ 、リザーバー層のノード数(リザーバーサイズ)を  $N_x$ 、出力層のノード数(出力次元)を  $N_y$  とし、ある時系列データが入力されたときの時間発展について考える。離散時間  $k=(1,2,..)$  における入力ベクトル  $\mathbf{u}(k)$ 、リザーバーにおけるノード状態(リザーバー状態)のベクトル  $\mathbf{x}(k)$ 、出力ベクトル  $\mathbf{y}(k)$  をそれぞれ以下のように表す。

$$\mathbf{u}(k) = [u_1(k), u_2(k), \dots, u_{N_u}(k)]^T \in \mathbb{R}^{N_u} \quad (1.2.1)$$

$$\mathbf{x}(k) = [x_1(k), x_2(k), \dots, x_{N_x}(k)]^T \in \mathbb{R}^{N_x} \quad (1.2.2)$$

$$\mathbf{y}(k) = [y_1(k), y_2(k), \dots, y_{N_y}(k)]^T \in \mathbb{R}^{N_y} \quad (1.2.3)$$

また、入力層とリザーバー層の間の結合行列、リザーバー内の結合行列、リザーバー層と出力層の間の結合重み行列をそれぞれ以下のように表す。

$$\text{入力重み行列: } W^{\text{in}} = (w_{ij}^{\text{in}}) \in \mathbb{R}^{N_x \times N_u} \quad (1.2.4)$$

$$\text{リカレント結合重み行列: } W^{\text{rec}} = (w_{ij}^{\text{rec}}) \in \mathbb{R}^{N_x \times N_x} \quad (1.2.5)$$

$$\text{出力重み行列: } W = (w_{ij}) \in \mathbb{R}^{N_x \times N_y} \quad (1.2.6)$$

リザーブのあるノード  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, N_x$ ) に注目すると、その時間発展は以下のよ  
うに表される。

$$x_i(k+1) = f \left( \sum_{j=1}^{N_u} w_{ij}^{\text{in}} u_j(k+1) + \sum_{j=1}^{N_x} w_{ij}^{\text{rec}} x_j(k) \right) \quad (1.2.7)$$

ここで、 $f$  は活性化関数であり、双曲正接関数がよく用いられる。リザーブ状態  
ベクトルの時間発展は以下のように表される。

$$\mathbf{x}(k+1) = \mathbf{f} \left( \mathbf{W}^{\text{in}} \mathbf{u}(k+1) + \mathbf{W}^{\text{rec}} \mathbf{x}(k) \right) \quad (1.2.8)$$

読み出し部では、すべてのリザーブ状態と出力結合重みの線形結合を行うので、  
出力層の出力ベクトルは以下のように与えられる。

$$\mathbf{y}(k+1) = \mathbf{W} \mathbf{x}(k+1) \quad (1.2.9)$$

リザーブコンピューティングでは、訓練データを利用して出力重みのみを学習  
すれば良い。また、読み出し部は通常一層の出力層からなるため、線形分類器で  
学習できる。オフライン学習では線形回帰やリッジ回帰などの学習アルゴリズム  
が採用され、これらは計算コストが小さく収束判定の必要がない。オンライン  
学習では勾配法などが採用され、収束性を考慮する必要が生じるが、環境の変化  
に対応しやすいモデルとなる。

### 1.2.2 リザーブの役割

このような効率的な情報処理はリザーブが有する非線形性、高次元性、短期記  
憶といった性質によって実現される。リザーブサイズは入力次元よりも大きく  
設定される。したがって、リザーブに入力された情報はリザーブ状態として非線  
形に変換され、高次元特徴量空間に写像される。リザーブ状態の次元は入力デー  
タの次元よりも大きくなり、この特徴をリザーブの高次元性という。図 1.2.2 に  
示す模式図のように、元のデータ空間では線形分離が不可能であっても、リザー  
ブによって高次元特徴量空間に非線形変換されると線形分離可能になることが  
期待され、線形システムである読み出し部での学習が可能となる。ESN では活  
性化関数を持つ多数のニューロンを用いることでこうした非線形性と高次元性  
を実現している。加えて、時系列データの記憶を有するリザーブ状態の生成もリ  
ザーブにおける情報処理の重要な役割を担う。これは、時間に対する依存性を有  
する時系列データの認識を行う上で重要な性質であり、ESN ではリザーブ内部

のリカレント結合により実現される。リザーバーの記憶能力は記憶容量と呼ばれ、どの程度の記憶容量を持つべきかは、扱う時系列データの種類と行うタスクに依存する。また、リザーバーの記憶容量と非線形性の間にはトレードオフの関係が存在するとされるため、目的に応じたモデルの設計が重要である。

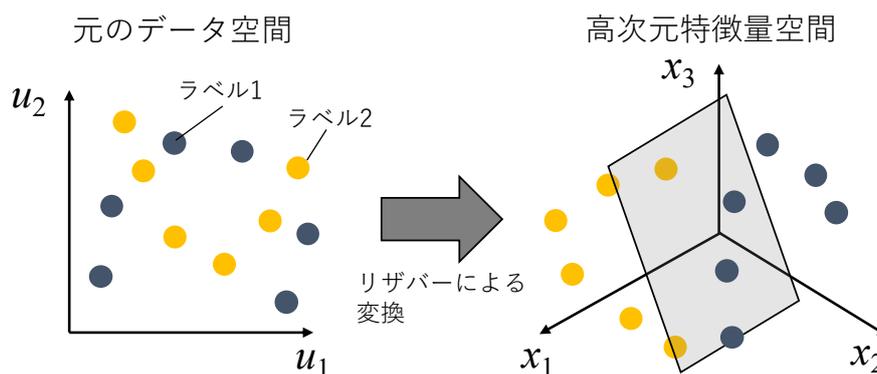


図 1.2.2 リザーバーによる高次元特徴量空間への非線形写像を示した模式図。元のデータ空間では線形分離ができない対象も、高次元特徴量空間におけるリザーバー状態では線形分離が可能となる場合がある。このとき、線形モデルであるリードアウトネットワークで対象を分類することができる。

以上のような非線形性、高次元性、短期記憶に加えて、リザーバーが満たすべき性質としてエコーステートプロパティ (Echo State Property: ESP) が挙げられる。<sup>[9]</sup> これは、任意の異なる初期値から出発したリザーバー状態の時間発展が、同じ軌道に収束する性質を意味する。ある同一の入力に対して初期状態や、それまでに入力した別の時系列に依存せずに、同一のリザーバー状態を出力する再現性は、モデルが汎化性能を有するために重要な性質である。ESP は Fading Memory Property とも呼ばれ、ESP を満たすためにはリザーバー状態の時間発展から過去の記憶が徐々に消失する短期記憶である必要がある。

### 1.2.3 物理リザーバーコンピューティング

物理リザーバーコンピューティング(Physical Reservoir Computing: PRC)とはリザーバーを物理系で置き換えたリザーバーコンピューティングである。<sup>[6-8]</sup> リザーバーで行われる非線形計算を物理系の非線形ダイナミクスに基づく物理過程で直接計算することができるため、大幅な計算コストの削減が期待される。また、物理系を用いるためハードウェア実装に適している。PRC のこうした特徴は、計算リソースに限られるエッジ AI 端末への応用に有利である。<sup>[6]</sup> 図 1.2.3 に PRC の模式図を示す。PRC は入力部、物理リザーバー部、リードアウト部(読み出し部)で構成され、入力に対する物理系の応答をリザーバー状態として情報処理に利用する。物理リザーバーを構成する物理系には、非線形性、高次元性、短期記憶が要請され、これらを満足する物理系による様々な PRC の実証が報告されている。<sup>[6,7,14-37]</sup> これまでに報告されている物理リザーバーの多くは、物理系の特徴に応じて、ネットワーク型、連続媒質型、遅延フィードバック型、ヒステリシス型に分類される。<sup>[6,7]</sup>

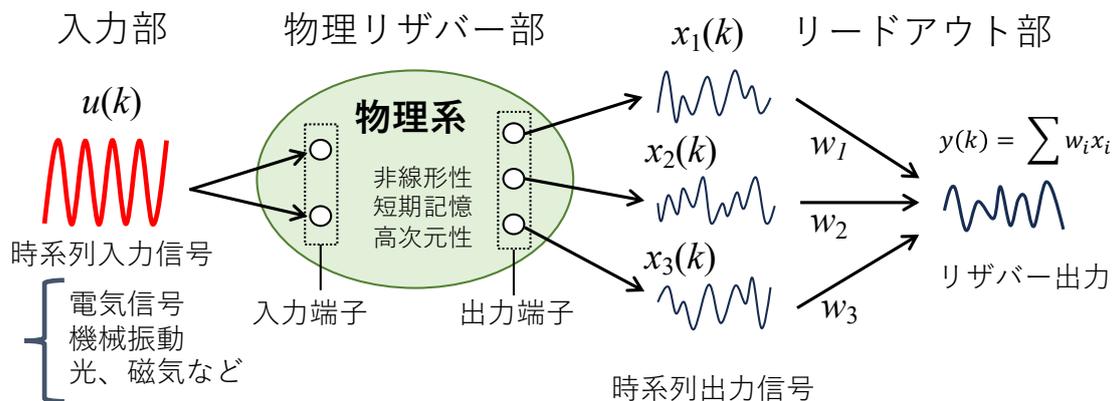


図 1.2.3 物理リザーバーコンピューティングの模式図

#### ネットワーク型

ネットワーク型物理リザーバーは、ネットワーク構造を有する物理デバイスで構築され、ナノワイヤーネットワーク<sup>[11-15]</sup>、ネットワーク化されたメモリストア<sup>[16,17]</sup>、培養細胞<sup>[18]</sup>などを中心に報告されている。ネットワーク型物理リザーバーは、ESN におけるリザーバー部とよく似た構造を有するが、各ノードは必ずしも人工ニューロンと同様の演算素子である必要はない。例えば、図 1.2.4 に示す自己組織化されたナノワイヤーネットワーク型リザーバーでは、ナノワイヤーの各

接点は原子スイッチで構成される。このナノワイヤーネットワークのシミュレーションにおいて力学的状態を秩序(安定)とカオス(不安定)の中間に位置する「カオスの縁」と呼ばれる状態に調整したところ、入力波形(三角波)を目標波形に変換する非線形波形変換タスクで優れた性能を実現した。

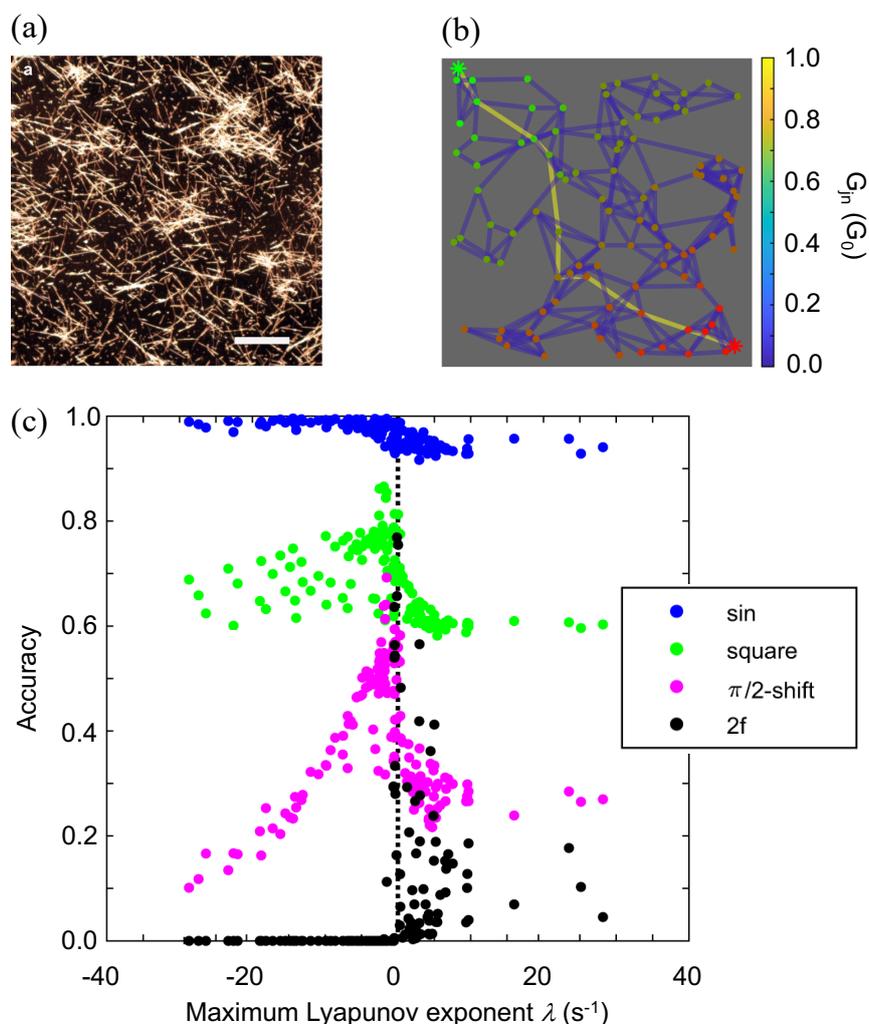


図 1.2.4 ナノワイヤーネットワーク型物理リザーバー。[11] (a)ポリマー絶縁体(PVP)で被覆した銀ナノワイヤーネットワークの光学顕微鏡画像。スケールバーは 100  $\mu\text{m}$  を表す。(b)Ag-PVP ナノワイヤーネットワークにおける伝導パスを示したシミュレーション。(c)ナノワイヤーネットワークのシミュレーションを利用して行った非線形波形変換タスクによる性能評価。三角波入力に対して、正弦波(Sin)、矩形波(square)、位相を  $90^\circ$  シフトした三角波( $\pi/2$ -shift)、周期を二倍にした三角波(2f)を目標波形とするタスクで、リアプノフ指数が 0 近傍のとき高い正答率を示している。 Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [11].

## 連続媒質型

連続媒質型物理リザバーは、液体などの連続媒質からなる物理系における波の非線形な伝搬、干渉現象を非線形ダイナミクスとして利用する。ソフトロボット<sup>[19]</sup>、スピン波<sup>[20,21]</sup>、バケツの水<sup>[22]</sup>などで構築される。図 1.2.5 は水中に浸された、タコ足を模したソフトロボットを利用する物理リザバーを示す。<sup>[19]</sup>入力情報はソフトロボットの上端に取り付けられたモーターによって機械的に入力され、水の抵抗を受けながら運動するソフトロボットに取り付けられた圧力センサーによって測定された応答をリザバー状態として利用する。この方式の物理リザバーはベンチマークタスクである非線形自己回帰モデルの予測タスクにおいて優れた性能を達成した。

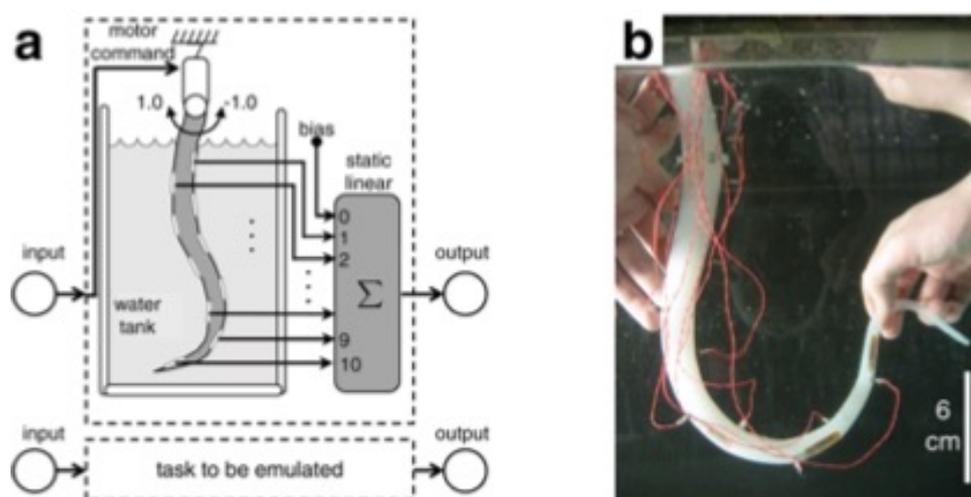


図 1.2.5 連続媒質型物理リザバーの一種であるソフトロボットを利用する物理リザバー。<sup>[19]</sup>(a)システム構成の模式図と(b)画像。Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [19].

## 遅延フィードバック型

遅延フィードバック型物理リザバーでは、入力情報を非線形素子に入力し、非線形に変換された応答出力を外部回路によってフィードバックする方式であり、Mach-Zender 変調器を利用する光回路<sup>[23-25]</sup>や、マッキーグラス振動子を利用する電気回路<sup>[26]</sup>などで報告されている。遅延フィードバックリザバーは入力条件に加えて、フィードバック強度や遅延時間などうまく調整する必要があるが、フィードバック回路の存在により、この方式の物理リザバーは記憶容量が大きい傾向にある。特に光回路を利用する物理リザバーは優れた性能を示すことが報告

されている。一方で、遅延フィードバックのために数 km に及ぶ光ファイバーを要するため、体積が大きいといった課題もある。

### ヒステリシス型

ヒステリシス型物理リザバーは物理系に内在するダイナミクスによって履歴効果(記憶)を示すデバイスで実装され、メモリスタ<sup>[27-31]</sup>、スピントルク振動子<sup>[32,33]</sup>、イオン伝導体を用いた電気化学セル<sup>[34-37]</sup>などで報告されている。図 1.2.6 (a)に示す酸化タングステンからなるメモリスタでは、電圧印加により素子内部のイオンが駆動、拡散することで抵抗状態が変化するため、電流-電圧特性はヒステリシスを示す。したがって、図 1.2.6 (b)に示すように入力パルスの回数やインターバルに応じて異なる電流応答を示す。この特徴を利用した画像認識タスク<sup>[図 1.2.6 (c)]</sup>や二次非線形システムの予測タスクなどが報告されている。

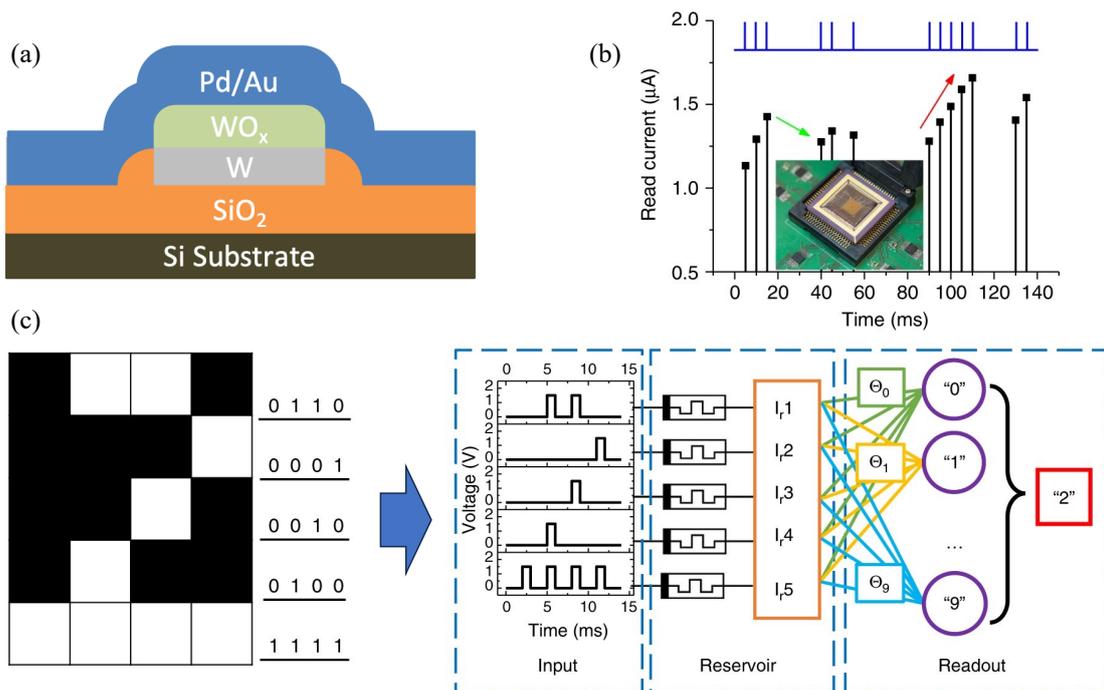


図 1.2.6 メモリスタ型物理リザバー。<sup>[27]</sup> (a)酸化タングステンメモリスタのデバイス構造および(b)パルス電圧入力に対する電流応答。(c)画像認識タスクの模式図。Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. <sup>[27]</sup>.

## 仮想ノードによる高次元化

リザーバーコンピューティングでは入力情報を高次元化することがリザーバーに要請される。しかしながら、一般に物理系に内在する情報にアクセスする手段は測定プローブや端子数などによって制限されるため、物理系では多くの場合、十分な数の応答出力を得ることは困難である。したがって、そうした物理系を扱う PRC では物理系から得られた時系列信号を高次元化する後処理が必要となる。その方法の一つとして広く採用されているのが仮想ノード法である。<sup>[26]</sup> 図 1.2.7 に仮想ノードによる高次元化手法の模式図を示す。一入力一出力の非線形素子に、離散時間  $k-1, k, k+1$  に対応する入力情報が実時間においてパルス信号として入力されたとき、非線形素子が青線に示すような時系列信号を出力する状況を考える。一つの離散時刻に対応する出力信号は、実時間ではパルス入力およびインターバルにおける過渡応答を示した連続的な波形である。この中から、異なる位相時間での出力値を仮想的に異なるノード(仮想ノード)として複数取り出せば、一次元の出力信号から高次元のリザーバー状態を得ることができる。図 1.2.7 の例ではパルス印加中に 2 点、パルスインターバル中に 2 点の仮想ノードを設けることで、一次元出力を 4 次元のリザーバー状態に変換した。多くの物理系では過渡応答は非線形であるため、異なる仮想ノード同士も互いに非線形な関係となりリザーバーの表現力を向上させる。一方で、仮想ノードの取得数を大きく増やすと、実時間上の仮想ノード間の距離が近づき仮想ノード同士が類似してしまうことが懸念される。類似した仮想ノードはリザーバーの表現力に寄与しないため、実効的なリザーバーサイズは仮想ノード数を下回る。したがって、仮想ノードによるリザーバーサイズの増大にはこのような制約が存在する。これを防ぐために、入力信号に固定されたマスク行列をかけて振動させることで、物理系の過渡状態を維持するマスク処理なども考案されている。<sup>[26]</sup>

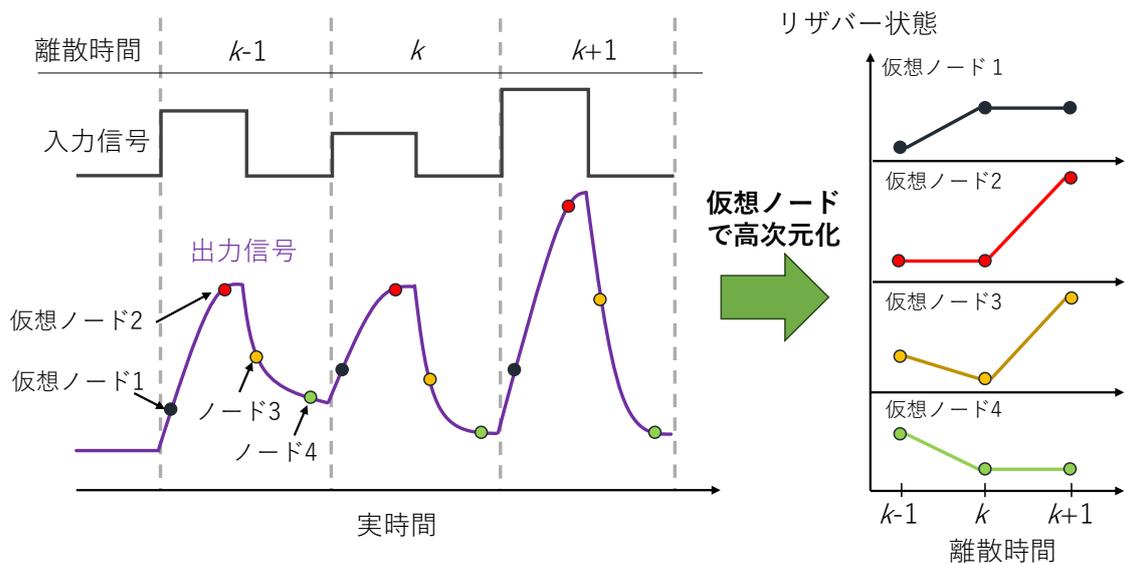


図 1.2.7 仮想ノードによる高次元化手法

### 1.3 液体電解質を利用する物理リザーバーコンピューティング

材料系の非線形ダイナミクスを利用する PRC は、イオン伝導体である電解質におけるイオンの振舞いや、電極との界面で生じる電気化学現象を活用する電気化学デバイスによる実装も可能である。電子と比べて低速なイオン輸送が関わる現象は、緩和挙動などの履歴効果を示すとともに、電極材料や電解質材料に応じて、酸化還元反応や電気二重層の形成など多様なダイナミクスを実現する。こうした電気化学系における特徴を利用する PRC として、液体系電解質と電極からなる電気化学セルによる実証が報告されている。<sup>[34-37]</sup>

図 1.3.1 (a)に示す多端子 Au 電極を搭載したデバイスに純水もしくはポリ酸 (Polyoxometalate: POM)溶液を滴下した電気化学セルにおける PRC<sup>[35]</sup>では、非線形波形変換タスクや非線形自己回帰移動平均(Nonlinear Autoregressive-Moving Average: NARMA)モデルの予測タスクなどの時系列データ解析タスクで優れた性能を達成している。図 1.3.1(b)は電気化学セルを利用する PRC システムの模式図を示す。溶液を滴下したセルの一つの端子に正弦波やランダム波などの入力電圧を印加する。そして、それに対する電流応答を測定し、重みとの線形和で目標波形を生成する。

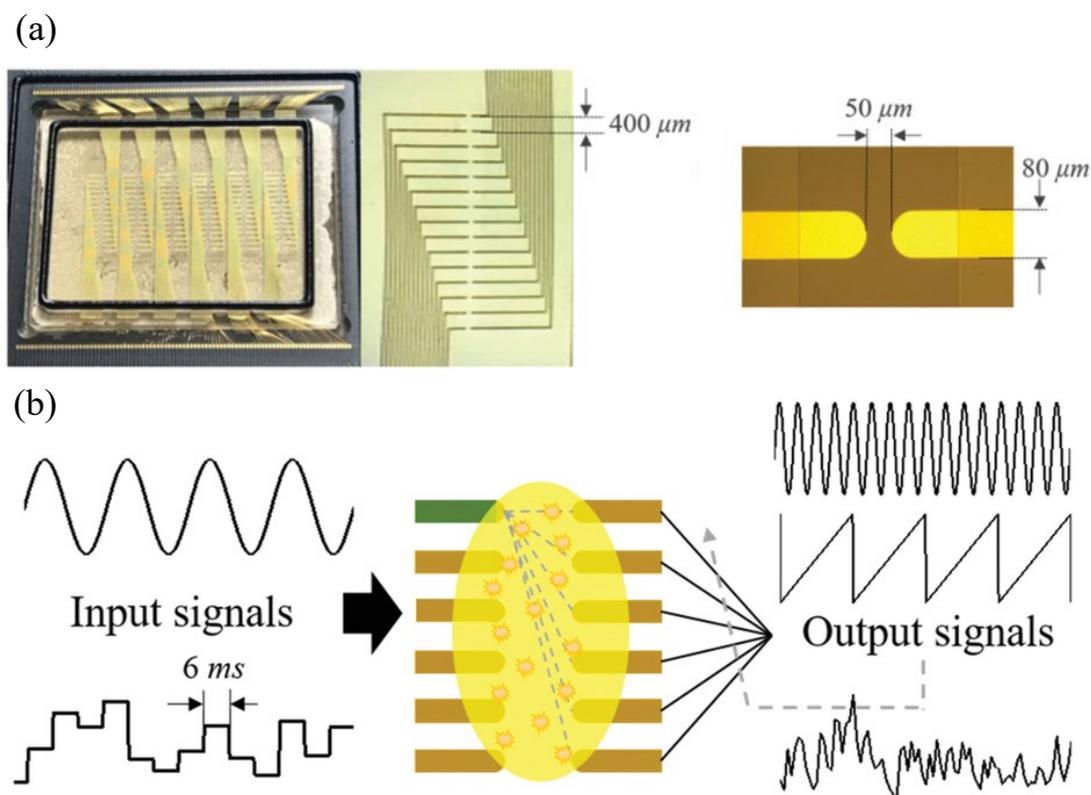


図 1.3.1 溶液系電気化学セルを利用する物理リザバー。[35] (a)セルに搭載された電極。(b)PRC システムの模式図。 Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [35].

図 1.3.2(a)の上図は正弦波入力に対する POM 溶液(左図)および純水(右図)の電流応答を示す。POM 溶液を利用する場合は POM の酸化還元反応に基づく複雑で多様な電流応答を示す一方、純水を利用する場合は電気二重層の充放電電流に基づく比較的単純な電流応答を示す。その結果、入力した正弦波を周波数を 4 倍にした正弦波 (Quadruple Sine: QDW)、ノコギリ波(Saw Tooth Wave: STW)、矩形波(Square Wave: SQW)に非線形変換する情報処理タスクでは、図 1.3.2(a)に示すように POM 溶液のほうが高い精度で目標波形を再現している。図 1.3.2(b)は POM 溶液と純水における NARMA モデルの予測タスクの結果を示す。POM 溶液よりも純水を利用する PRC システムの出力波形(赤線)のほうが、黒線で示す目標波形を精度良く予測していることがわかる。これは、純水を利用する電気化学セルの電流特性の方が POM 溶液と比べて再現性に優れ、PRC として ESP を満たしていることに起因する。図 1.3.2(a)の上図より、POM 溶液の電流応答は複雑で PRC のための非線形性や高次元性に優れていると考えられるが、純水と比

べると周期ごとの電流応答の再現性が劣ることがわかる。このことは、化学反応を引き起こさない電気二重層効果が再現性に優れるため、PRC のための非線形ダイナミクスとして優れていることを示唆する結果である。

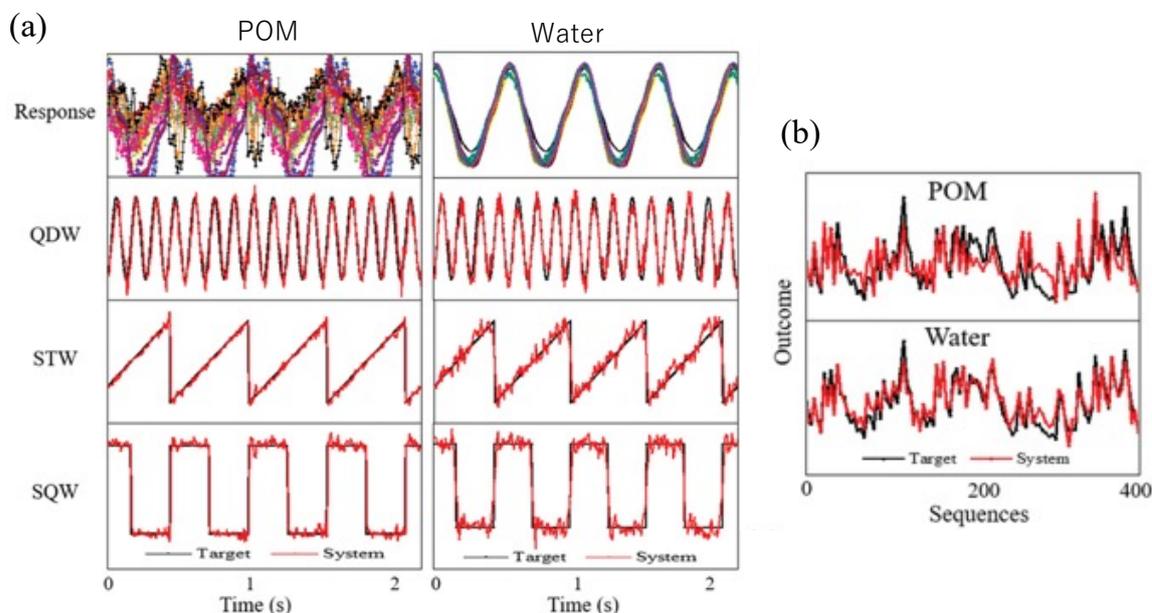


図 1.3.2 (a) (上図)POM 溶液及び純水の正弦波電圧入力に対する電流応答。(二段目から四段目)正弦波を周期を四倍にした正弦波(QDW)、ノコギリ波(STW)、矩形波(QTW)に変換する情報処理タスクの目標波形と予測波形。(b)NARMA2 タスクの目標波形と予測波形。黒線と赤線はそれぞれ目標波形と予測波形を示す。[35] Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [35].

液体電解質/金属系における電気二重層効果を利用する PRC として、イオン液体と Au 電極からなる二極式セルによる実装も報告されている。[36-37] 図 1.3.3(a) にイオン液体/Au セルの光学顕微鏡画像を示す。GND 端子に対して In /Out (I/O) 端子に電圧を印加すると、電極/イオン液体界面で形成される電気二重層の充放電とイオン輸送を反映した電流が流れる。図 1.3.3(b)にパルス電圧に対するデバイスの電流応答を示す。この系の電流応答はイオン液体の粘性を制御することで、緩和時間を変調することが可能であり、こうした特徴は様々な時間スケールの時系列情報に対して効果的な情報処理を行う上で有効である。[36]

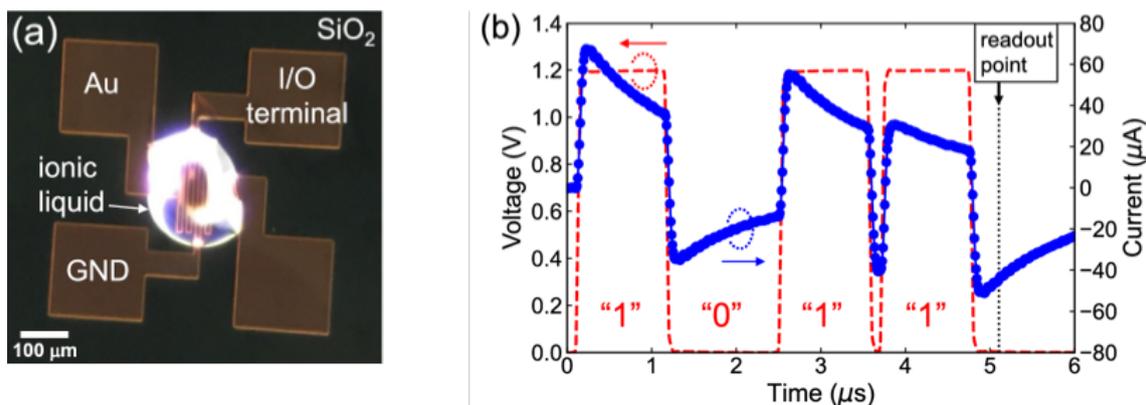


図 1.3.3 イオン液体/Au セルを利用する物理リザバー。<sup>[36]</sup> (a)セルの光学顕微鏡画像。(b)電流-電圧特性。赤点線は入力した電圧パルスを示し、青のプロットは電流応答を示す。Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [36].

また、このデバイスでは MNIST データセットを利用する手書き数字認識タスクも実証されている。図 1.3.4(a)はイオン液体/Au セルを利用する画像認識タスクの模式図を示す。28×28 ピクセルの MNIST データセットの手書き数字を 20×20 ピクセルに圧縮した後バイナリ化し、4 ピクセルずつパルス電圧としてデバイスに入力した。図 1.3.3(b)に示すデバイスの電流応答から、Readout point における電流値をリザバー状態として取得し、図 1.3.4(a)に示すリードアウトネットワークに入力して学習と識別を行った。図 1.3.4(b)は様々なイオン液体における、学習回数(epoch)に対する認識正答率を示す。Au/[omin<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]/Au セルで最も高い正答率を示し、90.2%という高い正答率を達成している。<sup>[36]</sup> また、黒線はリザバーを介さずに 400 ピクセルの画像データをリードアウトネットワーク(単層パーセプトロン)に入力して学習を行った結果を示す。正答率は PRC よりもわずかに高いが、学習する重みの数は 4 倍になるため、リザバーを利用することで計算コストを削減できる。

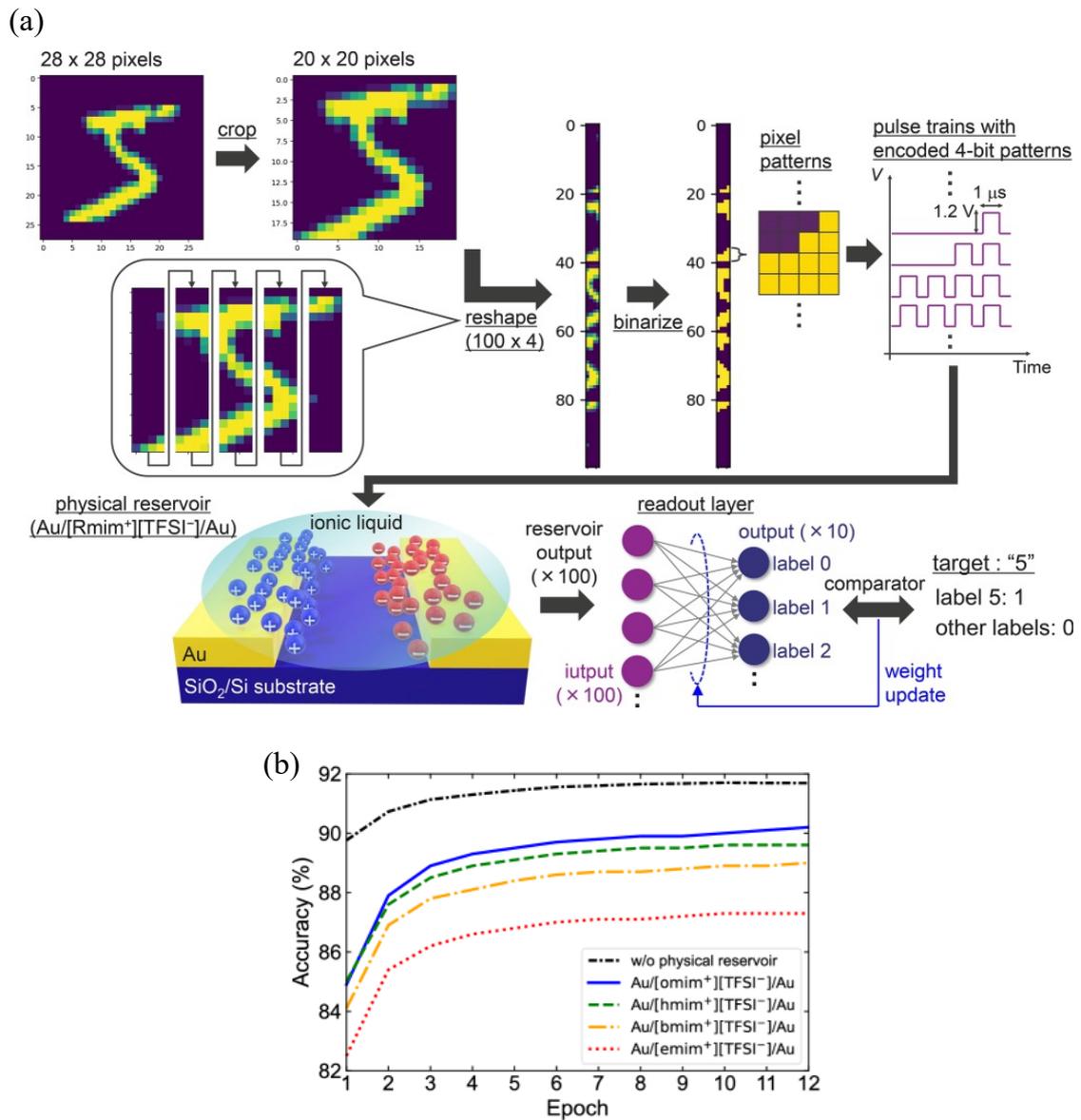


図 1.3.4 (a)画像認識タスクの模式図および(b)様々なイオン液体における学習 epoch に対する認識正答率。黒線は単層パーセプトロンの結果を示す。[36] Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [36].

以上の結果は、材料選択やそれらの組み合わせによって実現される多様な電化学現象を利用する物理リザーバーコンピューティングの大きな可能性を提示している。

## 1.4 全固体イオンゲーティングトランジスタと物理リザバーコンピューティングへの応用

液体電解質を利用する電気化学デバイスでは、電気二重層効果を中心とした非線形ダイナミクスに基づく物理リザバーの研究が報告されている。<sup>[35-37]</sup> 一方、液体電解質を利用するデバイスは、液漏れの可能性・発火の危険性・微細加工が困難等の実用上の課題もある。特に、液体の微細加工の難しさは、デバイスの集積化や微細化を目指す上で大きな障害となる。これらの実用上の課題を解決するためには、液体電解質のかわりに固体電解質を利用する全固体化が望ましいとされている。<sup>[38-45]</sup>

図 1.4.1 は固体電解質を用いたイオンゲーティングトランジスタの模式図を示す。電解質を電極で挟んだ二極式セルと比べて、電解質と半導体チャネルおよび金属チャネルからなるイオンゲーティングトランジスタでは、チャネル材料へのキャリア注入に基づく、より複雑な非線形ダイナミクスのリザバー計算への応用が期待できる。イオンゲーティングトランジスタはキャリア注入機構の違いにより、電気二重層トランジスタ(Electric Double Layer Transistor: EDLT)と酸化還元トランジスタに分けられる。

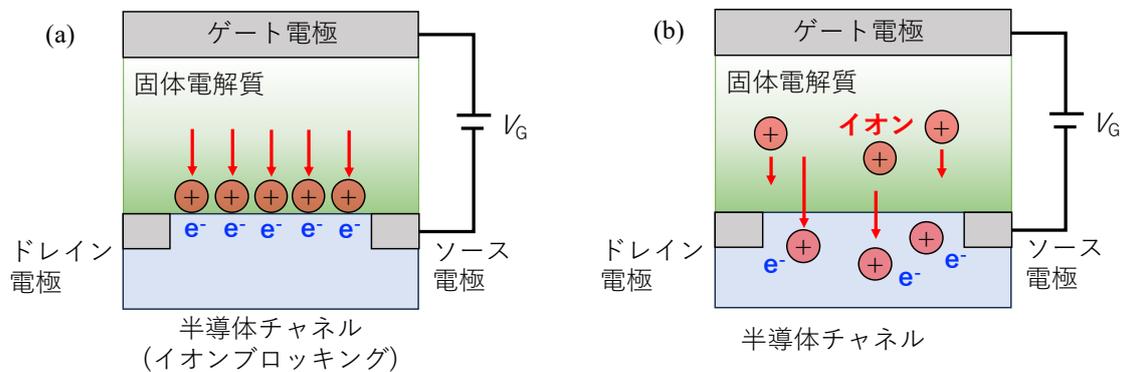


図 1.4.1 イオンゲーティングトランジスタの模式図。(a)電気二重層トランジスタと(b)酸化還元トランジスタ。

電気二重層トランジスタでは、イオンゲーティングに伴い電解質とチャネルの界面で電気二重層が形成され、それによる静電的なキャリア注入が可能である。通常の MOSFET では注入キャリア密度の上限は  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  であるのに対し、EDLT では  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ものキャリア注入が可能であるとされている。<sup>[38]</sup> こうした

特徴を利用した SrTiO<sub>3</sub> の抵抗変調<sup>[39]</sup>や、Nb における超伝導の転移温度変調<sup>[40]</sup>、酸化グラフェンの光学特性変調<sup>[41]</sup>が全固体 EDLT で報告されている。一方で、酸化還元トランジスタでは駆動イオンがチャンネル材料に挿入・脱離し酸化還元反応によるキャリア注入が行われる。Li<sup>+</sup>電解質とマグネタイトをからなる全固体酸化還元トランジスタでは Li イオン挿入に伴うマグネタイトの磁気特性の制御が報告されている。<sup>[42,43]</sup>また、H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> へのプロトンゲーティングによる不揮発な抵抗変調を利用した人工シナプス素子が報告されている。<sup>[44]</sup> こうした、イオンゲーティングトランジスタによる多様な物性制御は材料系における様々な非線形ダイナミクスの制御と活用を可能にし、PRC における幅広い応用が期待できる。特に、電気二重層による静電的なキャリア注入は、可逆性や安定性に優れるため、ESP が要求される物理リザーバーへの応用に適していると考えられる。

しかしながら、EDL の存在が明らかである液/固界面に対して、電界質内での電荷補償が生じる固体電解質では EDL の存在を確かめることは容易ではない。<sup>[45]</sup> 加えて、酸化還元反応と区別するために、チャンネルはイオンを受け入れない材料である必要がある。こうした、問題点を解決したデバイスとして、Li<sub>4</sub>Si<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (LSZO)リチウム電解質と化学的に極めて安定な水素終端ダイヤモンドからなる EDLT が報告されており、固固界面における EDL の存在が実験的に確かめられた。<sup>[45]</sup> 図 1.4.2(a)は水素終端ダイヤモンドチャンネルと、リチウム固体電解質として(i)LSZO 薄膜、(ii)L<sub>a0.5</sub>L<sub>i0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO)/LSZO 積層膜、(iii)LLTO 薄膜を利用する EDLT の模式図を示す。水素終端ダイヤモンドチャンネルにホールバー電極を形成し、ゲート電圧を印加しながらホール測定が行われた。図 1.4.2(b)は各デバイスにおける、ゲート電圧に対するキャリア密度と移動度を示す。LSZO デバイスでは負のゲート電圧印加に伴いキャリア密度が大きく増大するのに対して、LLTO/LSZO デバイス及び LLTO デバイスではキャリア密度の増大は限定的であり、LLTO によって EDL 効果が抑制されることを示す。これは、イオンゲーティングに伴い LLTO/ダイヤモンドの界面で、LLTO の Ti が酸化されることで電荷補償が生じることに起因している。<sup>[45]</sup>

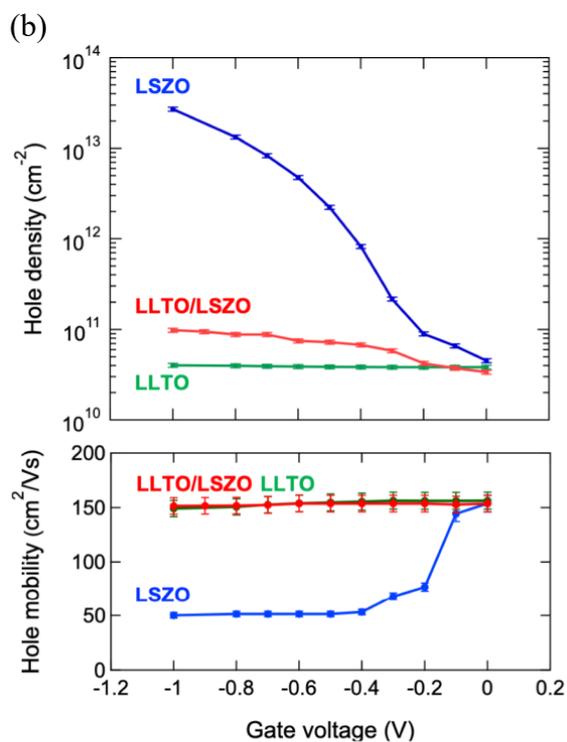
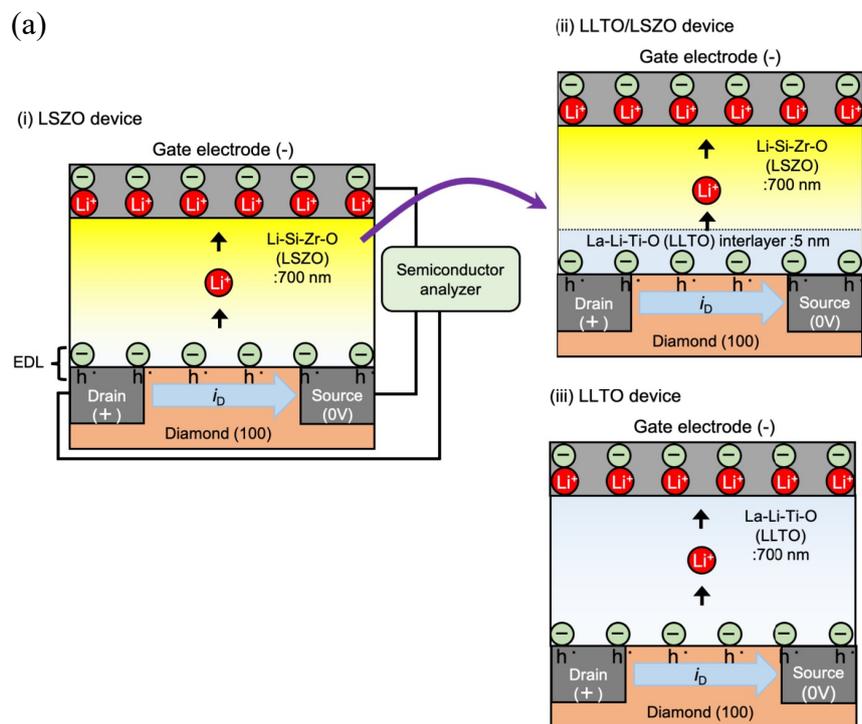


図 1.4.2 (a)水素終端ダイヤモンドおよび(i) LSZO、(ii) LLTO/LSZO、(iii) LLTO 電解質を利用する EDLT の模式図、(b) ゲート電圧を印加しながら行ったホール測定の結果。上図はホール密度、下図はホール移動度を示す。[45] Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [45].

さらに、半導体チャネルをイオンブロッキング材料であるダイヤモンドから非イオンブロッキング材料であるコバルト酸リチウムに置き換えた対照実験では、図 1.4.3 に示すように LSZO および LLTO/LSZO のいずれの場合も、イオンゲーティングによる酸化還元型のキャリア変調を実現した。このことは、LLTO 中間層による EDL 効果の抑制が、LLTO 層による  $\text{Li}^+$  輸送の阻害によるものではないことを意味すると同時に、LSZO とダイヤモンドからなる EDLT では EDL 効果が存在することを示す。これは、電解質における電荷補償が生じない LSZO と化学的に極めて安定なダイヤモンドの組み合わせにより達成された結果である。

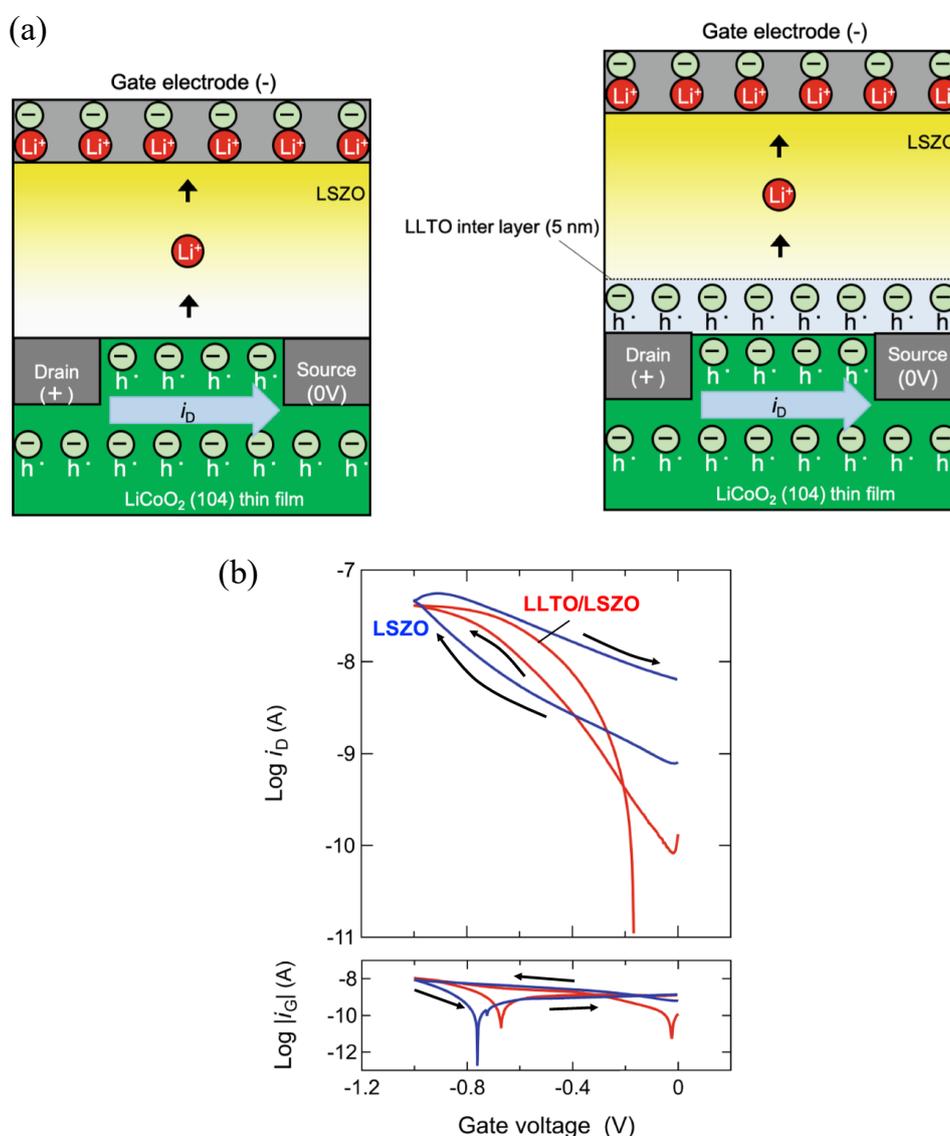


図 1.4.3 (a) コバルト酸リチウムをチャネルとして利用する酸化還元型トランジスタの模式図。(b) ゲート電圧印加に対するドレイン電流およびゲート電流応答。

[45] Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [45].

以上の結果から、電解質での電荷補償やチャンネルへのイオン挿入を防ぎ、固固界面における EDL 効果に基づく EDLT を物理リザーバーに応用するためには、リチウム電解質として LSZO、半導体チャンネルとして水素終端ダイヤモンドを利用する EDLT による実装が最も確実な方法である。本研究では水素終端ダイヤモンドチャンネルと LSZO 固体電解質からなる EDLT を作製し、物理リザーバーコンピューティングに応用したイオンゲーティングリザーバーを開発する。

## 1.5 研究目的

本研究の目的は、物理系の非線形ダイナミクスを直接的に情報処理に利用する効率的な人工知能デバイスを提案し、人工知能における大きな消費電力問題の解決と社会の持続可能な発展に貢献することである。この実現に向けた、物理リザーブコンピューティングの開発は、様々な材料系やデバイスで報告されているものの性能は未だ十分ではなく、高い計算性能と素子の集積性の両立に大きな課題が残されている。加えて、電気化学現象に基づく多様な非線形ダイナミクスと情報処理能力が期待される、電気化学デバイス型物理リザーブは液体電解質を利用するため実用上の課題が多く存在する。

本研究ではこれらの課題を解決する物理リザーブの実現のために、全固体電気二重層トランジスタを利用するイオンゲーティングリザーブを開発する。イオンゲーティングトランジスタはチャンネル材料へのイオンゲーティングによる様々な物性制御が可能であるため、構成する材料に応じてあらゆる特性を実現する物理リザーブへの発展性がある。その出発点として、本研究では固体電気二重層効果が実証されている、LSZO リチウム電解質と水素終端ダイヤモンドチャンネルからなる電気二重層トランジスタに注目した。電気二重層による静電的なキャリア注入は、チャンネル材料にイオンが挿入される酸化還元型と比べて安定性に優れるため、リザーブコンピューティングにおける重要な特性である ESP を満たすことが期待される。

本研究では、画像認識タスクや非線形力学系の予測タスクなどのベンチマークタスクをイオンゲーティングリザーブで実証し、その計算性能を明らかにする。さらに、デバイスの電気特性評価や物理シミュレーションおよびカオス解析から、イオンゲーティングリザーブにおいて計算資源の根源となる非線形ダイナミクスについて明らかにする。

## 参考文献

- [1] W. S. McCulloch and W. Pitts, *The bulletin of mathematical biophysics* **5**, 115 (1943).
- [2] V. Nair and G. E. Hinton, Rectified linear units improve restricted boltzmann machines. In *Proceedings of the 27th international conference on machine learning (ICML-10)* (pp. 807-814) (2010).
- [3] G. Cybenko, *Mathematics of control, signals and systems* **2**, 303 (1989).
- [4] H. Jaeger, *GMD Report* **159**, 48 (2002).
- [5] P. J. Werbos, *Proceedings of the IEEE* **78**, 1550 (1990).
- [6] K. Nakajima and I. Fischer, *Reservoir Computing*. Springer, Singapore (2021).
- [7] G. Tanaka, T. Yamane, J. B. Héroux, R. Nakane, N. Kanazawa, S. Takeda, H. Numata, D. Nakano and A. Hirose, *Neural Networks* **115**, 100 (2019).
- [8] K. Nakajima, *Japanese Journal of Applied Physics* **59**, 060501 (2020).
- [9] H. Jaeger, German National Research Center for Information Technology GMD Technical Report **148**, 13 (2001).
- [10] H. Jaeger and H. Haas, *Science* **304**, 78 (2004).
- [11] J. Hochstetter, R. Zhu, A. Loeffler, A. Diaz-Alvarez, T. Nakayama and Z. Kuncic, *Nature Communications* **12**, 4008 (2021).
- [12] A. Diaz-Alvarez, R. Higuchi, P. Sanz-Leon, I. Marcus, Y. Shingaya, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, Z. Kuncic and T. Nakayama, *Scientific Reports* **9**, 14920 (2019).
- [13] H. O. Sillin, R. Aguilera, H. H. Shieh, A. V. Avizienis, M. Aono, A. Z. Stieg and J. K. Gimzewski, *Nanotechnology* **24**, 384004 (2013).
- [14] M. Akai-Kasaya, Y. Takeshima, S. Kan, K. Nakajima, T. Oya and T. Asai *Neuromorphic Computing and Engineering* **2**, 014003 (2022).
- [15] G. Milano, G. Pedretti, K. Montano, S. Ricci, S. Hashemkhani, L. Boarino, D. Ielmini and C. Ricciardi, *Nature Materials* **21**, 195 (2022).
- [16] M. S. Kulkarni and C. Teuscher, Memristor-based reservoir computing. In *Proceedings of the 2012 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures* (pp. 226-232) (2012).
- [17] G. Tanaka and R. Nakane, *Scientific Reports* **12**, 9868 (2022).
- [18] K. P. Dockendorf, I. Park, P. He, J. C. Príncipe and T. B. DeMarse, *Biosystems* **95**, 90 (2009).

- [19] K. Nakajima, H. Hauser, T. Li and R. Pfeifer, *Scientific Reports* **5**, 10487 (2015).
- [20] R. Nakane, G. Tanaka and A. Hirose, *IEEE Access* **6**, 4462 (2018).
- [21] W. Namiki, D. Nishioka, Y. Yamaguchi, T. Tsuchiya, T. Higuchi and K. Terabe, *Advanced Intelligent Systems* 2300228 (2023).
- [22] C. Fernando and S. Sojakka, Pattern recognition in a bucket. In *European conference on artificial life* (pp. 588-597) Springer (2003).
- [23] Y. Paquot, F. Duport, A. Smerieri, J. Dambre, B. Schrauwen, M. Haelterman and S. Massar, *Scientific Reports* **2**, 287 (2012).
- [24] G. Van der Sande, D. Brunner and M. C. Soriano, *Nanophotonics* **6**, 561 (2017).
- [25] L. Larger, M. C. Soriano, D. Brunner, L. Appeltant, J. M. Gutierrez, L. Pesquera, C. R. Mirasso and I. Fischer, *Optics Express* **20**, 3241 (2012).
- [26] L. Appeltant, M. C. Soriano, G. Van der Sande, J. Danckaert, S. Massar, J. Dambre, B. Schrauwen, C. R. Mirasso and I. Fischer, *Nature Communications* **2**, 468 (2011).
- [27] C. Du, F. Cai, M. A. Zidan, W. Ma, S. H. Lee and W. D. Lu, *Nature Communications* **8**, 2204 (2017).
- [28] R. Midya, Z. Wang, S. Asapu, X. Zhang, M. Rao, W. Song, Y. Zhuo, N. Upadhyay, Q. Xia and J. J. Yang, *Advanced Intelligent Systems* **1**, 1900084 (2019).
- [29] J. Moon, W. Ma, J. H. Shin, F. Cai, C. Du, S. H. Lee and W. D. Lu, *Nature Electronics* **2**, 480 (2019).
- [30] Y. Zhong, J. Tang, X. Li, B. Gao, H. Qian and H. Wu, *Nature Communications* **12**, 408 (2021).
- [31] Y. Zhong, J. Tang, X. Li, X. Liang, Z. Liu, Y. Li, Y. Xi, P. Yao, Z. Hao, B. Gao, H. Qian and H. Wu, *Nature Electronics* **5**, 672 (2022).
- [32] J. Torrejon, M. Riou, F. A. Araujo, S. Tsunegi, G. Khalsa, D. Querlioz, P. Bortolotti, V. Cros, K. Yakushiji, A. Fukushima, H. Kubota, S. Yuasa, M. D. Stiles and J. Grollier, *Nature* **547**, 428 (2017).
- [33] W. Jiang, L. Chen, K. Zhou, L. Li, Q. Fu, Y. Du and R. H. Liu, *Applied Physics Letters* **115**, 192403 (2019).
- [34] M. Cucchi, C. Gruener, L. Petrauskas, P. Steiner, H. Tseng, A. Fischer, B. Penkovsky, C Matthus, P. Birkholz, H. Kleemann and K. Leo, *Science Advances* **7**, eabh0693 (2021).

- [35] S. Kan, K. Nakajima, T. Asai, and M. Akai-Kasaya, *Advanced Science* **9**, 2104076 (2022).
- [36] S. G. Koh, H. Shima, Y. Naitoh, H. Akinaga, and K. Kinoshita, *Scientific Reports* **12**, 6958 (2022).
- [37] T. Matsuo, D. Sato, S. G. Koh, H. Shima, Y. Naitoh, H. Akinaga, T. Itoh, T. Nokami, M. Kobayashi and K. Kinoshita, *ACS Applied Materials & Interfaces* **14**, 36890 (2022).
- [38] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H.T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 408 (2011).
- [39] T. Tsuchiya, K. Terabe and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 073110 (2013).
- [40] T. Tsuchiya, S. Moriyama, K. Terabe and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 013104 (2015).
- [41] T. Tsuchiya, K. Terabe and M. Aono, *Adv. Mater.* **26**, 1087 (2014).
- [42] T. Tsuchiya, K. Terabe, M. Ochi, T. Higuchi, M. Osada, Y. Yamashita, S. Ueda and M. Aono, *ACS Nano* **10**, 1655 (2016).
- [43] W. Namiki, T. Tsuchiya, M. Takayanagi, T. Higuchi and K. Terabe, *ACS Nano* **14**, 16065 (2020).
- [44] D. Nishioka, T. Tsuchiya, T. Higuchi and K. Terabe, *Neuromorphic Computing and Engineering* **3**, 034008 (2023).
- [45] T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi and K. Terabe, *Communications Chemistry* **4**, 117 (2021).

## 第2章 実験および解析方法

### 2.1 ダイヤモンド基板上への水素終端ダイヤモンド層の作製と微細加工

#### 2.1.1 マイクロ波プラズマ気相成長法の原理と水素終端ダイヤモンド層の作製条件

デバイスのチャンネルである水素終端ダイヤモンドはマイクロ波プラズマ気相成長法で作製した。化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) は、化学的なプロセスを利用する薄膜成長法である。CVD 法はガスを原料としているため、複雑な形状のデバイスでも均一性の高い薄膜が得られ、さまざまな材料から薄膜を生成することができる。CVD 法は、原料ガスを励起する方法に応じて、ホットフィラメント CVD、プラズマ CVD、燃焼炎 CVD に分類される。<sup>[1-4]</sup> 特に、マイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) は、ダイヤモンド合成に頻繁に使用されている。<sup>[5-9]</sup> MPCVD では、ガス分子がマイクロ波放電により分解されてプラズマが発生し、ダイヤモンド合成に必要な活性種が形成される。

図 2.1.1 に MPCVD 装置の概略図を示す。本研究では、基板の鉛直上方からマイクロ波を導入するエンドランチ型の MPCVD 装置を用いて水素終端ダイヤモンドを作製した。エンドランチ型 MPCVD 装置は、マイクロ波電源、反応室、基板温度制御系、原料ガス供給系、排気系から構成される。MPCVD によるダイヤモンドの成長は、ガス中のラジカルの核生成、成長、エッチングの 3つのプロセスで進行する。生成した活性種が基板に到達すると、付着したダイヤモンド片が核となる。このとき、ダイヤモンド ( $sp^3$  炭素) とグラファイト ( $sp^2$  炭素) の両方が基板表面に析出するが、原子状水素によりグラファイトが選択的にエッチングされるため、ダイヤモンドのみが成長する。原子状水素はグラフェンのエッチングだけでなく、ダイヤモンド成長にも重要な役割を果たす。原子状水素は成長中のダイヤモンドを水素終端化することで安定化させたり、あるいは表面水素を脱離させて活性サイトを生成する。この活性サイトにメチルが化学吸着することでダイヤモンド成長が進行する。本研究における水素終端ダイヤモンド薄膜の成膜条件は、LSZO 電解質膜と水素終端ダイヤモンドからなる EDLT に関する先行研究<sup>[8]</sup>を参考にして、表 2.1.1 のように設定した。

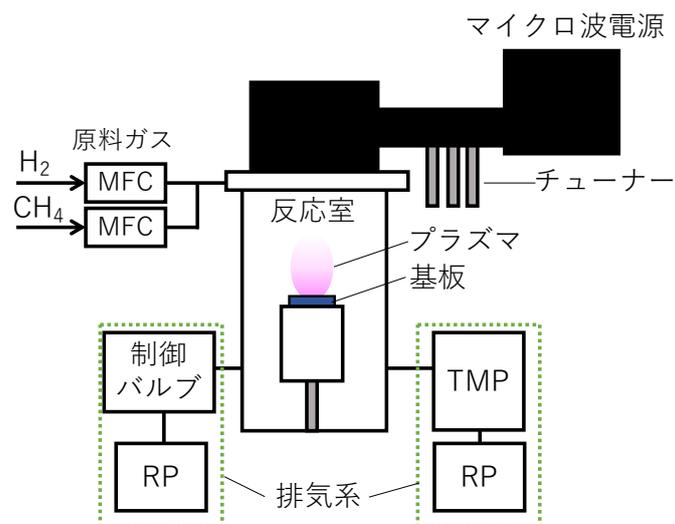


図 2.1.1 MPCVD 装置の模式図。MFC、TMP、RP はそれぞれ、マスフローコントローラ、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを示す。

表 2.1.1 水素終端ダイヤモンドの成膜条件

成膜パラメータ	値
H <sub>2</sub> 流量	500 sccm
CH <sub>4</sub> 流量	0.5 sccm
成膜圧	80 Torr
RF パワー	950 W

## 2.1.2 電子ビーム蒸着法の原理と各種薄膜の作製条件

デバイスのソース電極およびドレイン電極は、電子ビーム蒸着法で成膜した。電子ビーム蒸着装置の模式図を図 2.1.2 に示す。電子ビーム蒸着法は真空蒸着法に分類され、金属薄膜の成膜を中心に幅広く用いられる。電子ビーム蒸着法では真空中で電子銃から発生させた電子ビームをターゲット材料に照射し、加熱された材料が蒸発することで、ターゲットと対向して設置された基板に薄膜が成膜される。タングステンフィラメントに電流を流して熱電子を放出させ、これを磁場で加速・偏向して、電子ビームをターゲットに照射する。この時、電子ビームは極めて細く収束し、ターゲットの一部だけが加熱されるため、ターゲットホルダー(ハース)は蒸発しない。電子ビーム蒸着法には、蒸着速度が早い・大面積の成膜が可能であるといった利点がある。

本研究では、ソース及びドレイン電極として、膜厚 10 nm の Pd を蒸着した後、ハースを回転させて、膜厚 35 nm の Pt を蒸着した。また、ゲート電極の集電体として、膜厚 100 nm の Pt を蒸着した。電子銃の加速電圧は 10 kV で、エミッション電流は Pd の蒸着時は 80 mA、Pt の蒸着時は 250 mA に設定した。蒸着は  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  Pa の高真空中で行われた。電極膜の膜厚は電子ビーム蒸着装置に搭載されている水晶式膜厚計で測定しながら蒸着することで制御した。

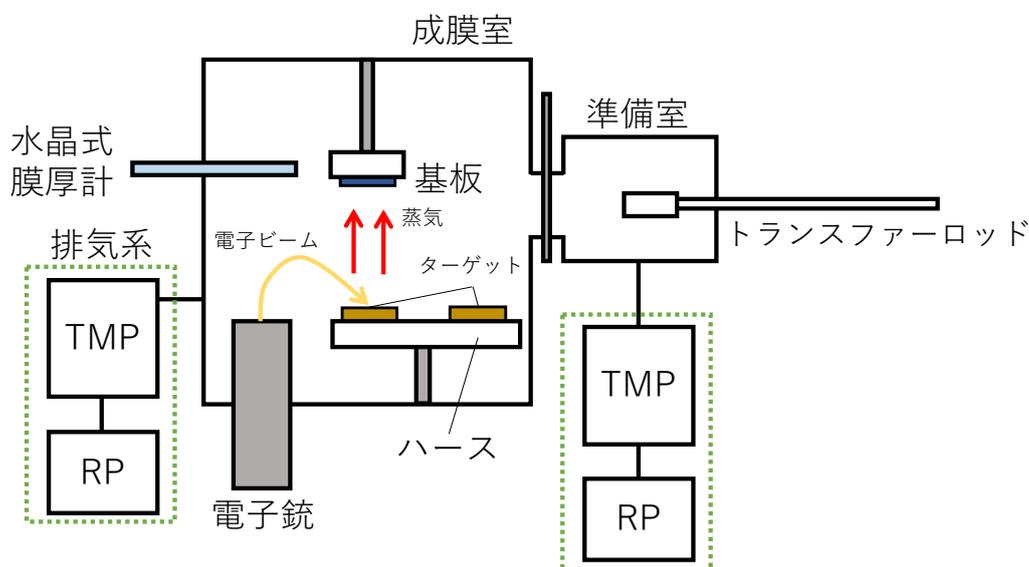


図 2.1.2 電子ビーム蒸着装置の模式図

### 2.1.3 フォトリソグラフィ技術による水素終端ダイヤモンドと各種電極の形成法

本研究では水素終端ダイヤモンドの加工とソースおよびドレイン電極の形成をフォトリソグラフィで行った。図 2.1.3(a)にチャンネル部分の作製プロセスの模式図を示す。このプロセスでは、基板全体に水素終端ダイヤモンドが成膜された試料について、チャンネルとなる領域以外を酸素終端化して絶縁化することでチャンネル形状の規定を行う。

具体的なプロセスの手順は以下の通りである。

- (i) 水素終端ダイヤモンドを成膜した基板表面に OFPR-800LB フォトレジストを 6000 rpm で 1 分間スピコートし、90°C でプリベークした。
- (ii) フォトレジストが付いた基板にマスクレスレーザー露光装置で波長 405 nm の光を照射してチャンネルパターンを作製した。このときのドーズ量は 100 mJ/cm<sup>2</sup> である。
- (iii) NMD-3 現像液に基板を 1 分間浸漬してチャンネルパターンを現像した。その後、純水で 2 回リンスして試料を洗浄した。
- (iv) 酸素プラズマアッシングを行い、チャンネルを除く領域を酸化して絶縁化した。アッシングは 100 sccm の酸素ガスフローの下、300 W の RF パワーを印加して行われた。
- (v) リムーバー-PG 剥離液に基板を浸し、フォトレジストを除去した。その後、IPA で 2 回リンスして試料を洗浄した。

チャンネル領域の作製が完了した後、図 2.1.3(b)に示す手順でソースおよびドレイン電極を作製した。作製プロセスは以下の通りである。

- (i) チャンネルの形成が完了したダイヤモンド基板に OFPR-800LB フォトレジストを 6000 rpm で 1 分間スピコートし、90°C でプリベークした。
- (ii) フォトレジストが付いた基板にマスクレスレーザー露光装置で波長 405 nm の光を照射して電極パターンを作製した。このときのドーズ量は 100 mJ/cm<sup>2</sup> である。
- (iii) NMD-3 現像液に基板を 1 分間浸漬して電極パターンを現像した。その後、純水で 2 回リンスして試料を洗浄した。
- (iv) 金属（すなわち、Pd および Pt）電極を電子ビーム蒸着法で成膜した。

(v) リムーバーPG 剥離液に基板を浸し、フォトリソレジストを除去した。その後、IPA で2回リンスして試料を洗浄した。

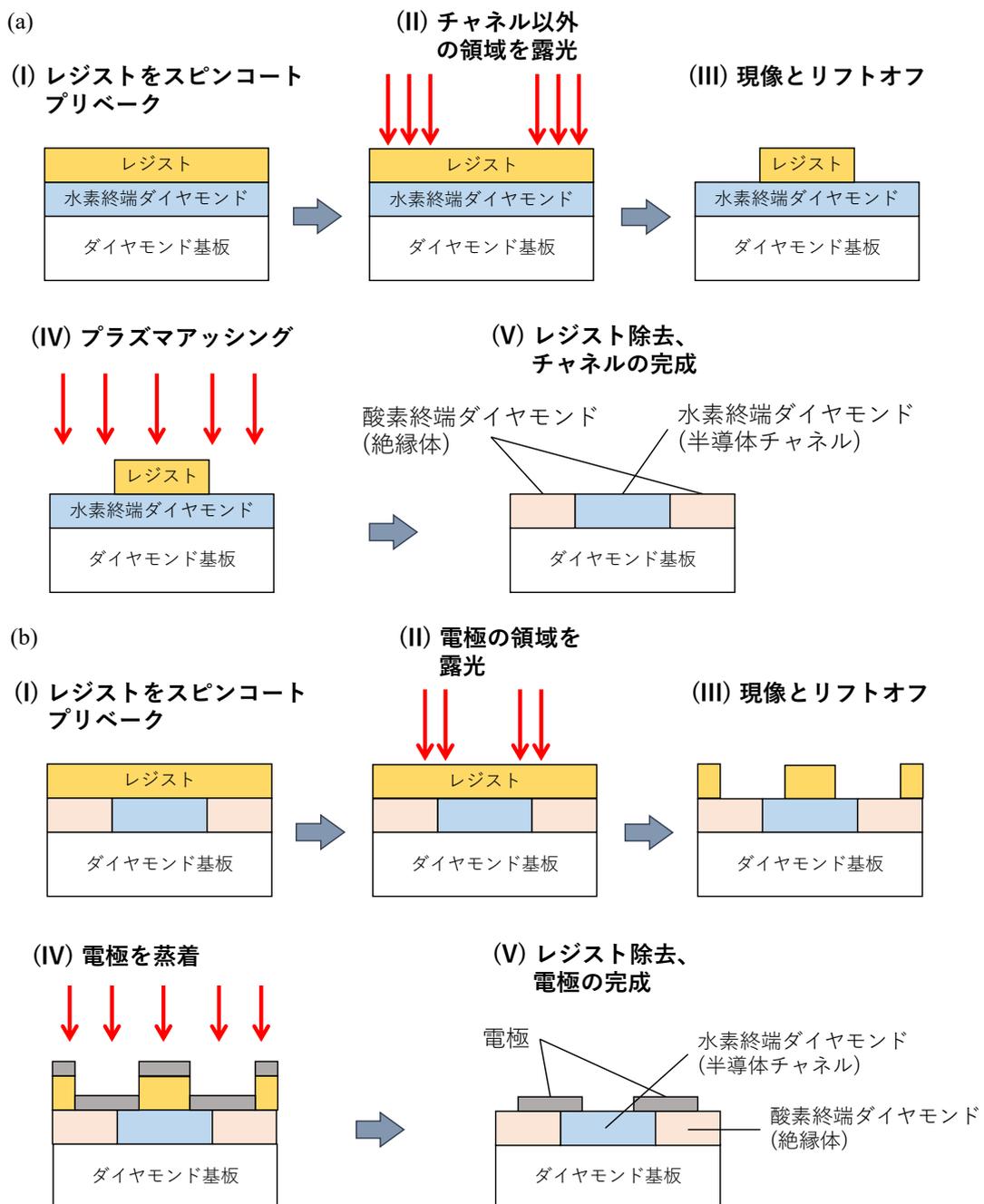


図 2.1.3 フォトリソグラフィーを利用する微細加工プロセスの模式図。(a)チャンネルの加工プロセス。全面が導通状態である水素終端ダイヤモンドの一部を酸素終端化することでチャンネルを規定する。(b)ソースおよびドレイン電極を作成するプロセス。

## 2.2 リチウム固体電解質薄膜の作製と評価

### 2.2.1 パルスレーザー堆積法

本研究では  $\text{Li}^+$  固体電解質である LSZO 薄膜と、ゲート電極である  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 薄膜の成膜をパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法で行った。図 2.2.1 に PLD 装置の模式図を示す。PLD 装置は成膜室、準備室、レーザー発信源、排気系、ガス導入系で構成される。排気系はターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump: TMP) とロータリーポンプ (Rotary Pump: RP) で構成され、マスフローコントローラー (Mass Flow Controller: MFC) で導入ガスの流量を制御しながら成膜が行われる。

PLD 法では、集光された高エネルギーのレーザー光をセラミックターゲットに照射する。そして、ターゲット表面から原子、分子、イオンがプラームと呼ばれるプラズマ状態で放出され、ターゲットの材料が基板に成膜される。真空蒸着法やスパッタリング法では成膜時のガス圧がある程度制限されるのに対し、PLD 法では成膜に必要なエネルギーを真空チャンバー外のレーザー光で入射させるため、幅広いガス圧で成膜を行うことが可能である。また、PLD 法ではターゲットと薄膜の組成ズレが少ない。以上の利点から、酸化物薄膜を作製に PLD 法は適している。一方、PLD 法で作製した薄膜は、ターゲット表面に形成される液相に由来したドロップレットが発生しやすく、薄膜の表面粗さの原因となる。<sup>[10-14]</sup> ドロップレットの発生を防ぐには、比較的大きな光子エネルギーを持つレーザービームの使用が望ましい。<sup>[12-14]</sup> そこで、本研究では大きな光子エネルギーを持つ ArF エキシマレーザー (波長: 193 nm) を用いて薄膜を作製した。

本研究で作製した LSZO 薄膜および LCO 薄膜の成膜条件を表 2.2.1 に示す。エキシマレーザーの発振源は COHERENT 社の COMPex Pro を利用した。

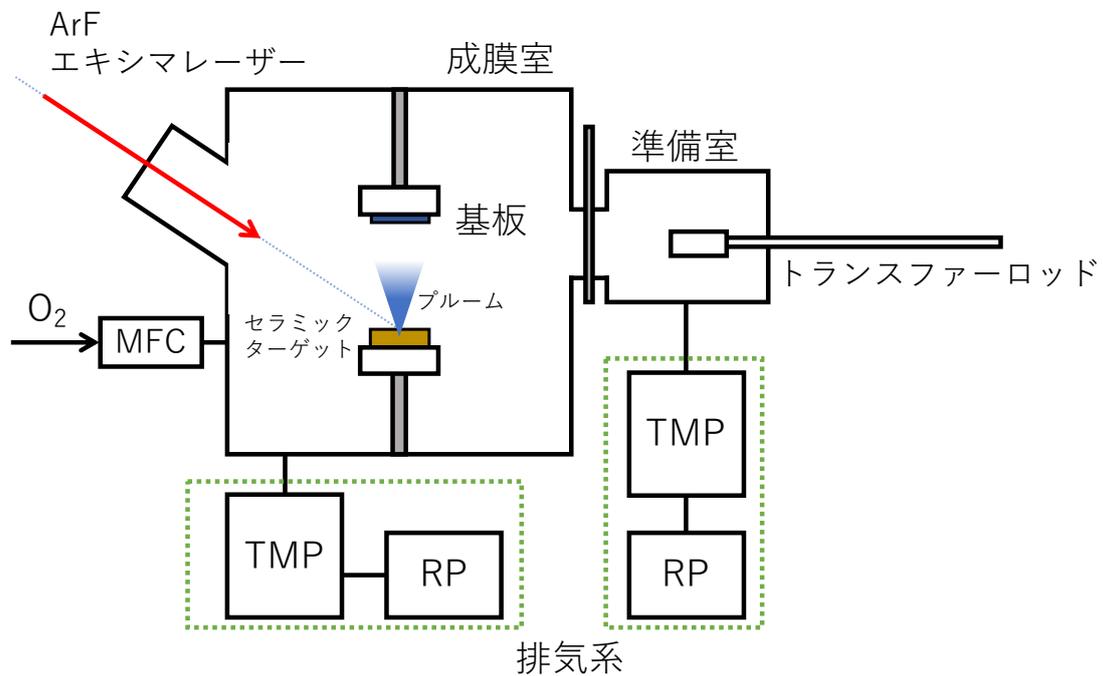


図 2.2.1 パルスレーザー堆積装置の模式図。MFC、TMP、RP はそれぞれマスフローコントローラ、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを示す。

表 2.2.1 PLD 法で作製した薄膜の成膜条件

薄膜	$\text{Li}_4\text{Si}_0.5\text{Zr}_0.5\text{O}_4$ (LSZO)	$\text{LiCoO}_2$ (LCO)
雰囲気	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$
成膜圧	3.3 Pa	11 Pa
エネルギー	1 J/cm <sup>2</sup>	1 J/cm <sup>2</sup>
膜厚	3.5 μm	100 nm

## 2.2.2 交流インピーダンス法

交流インピーダンス法は周波数を掃引しながら試料に交流電圧を印加し電流応答を観測することでインピーダンスを測定する電気化学測定手法である。

固体電解質の交流インピーダンス測定では試料のインピーダンスの周波数依存性を調べることで、図 2.2.2(a)に示すようなバルク、粒界、電極界面における電荷移動の寄与を評価することができ、これらの成分はそれぞれ、図 2.2.2(b)に示すような抵抗  $R$  とキャパシター  $C$  の並列回路(RC 並列回路)を等価回路として表せることが多い。

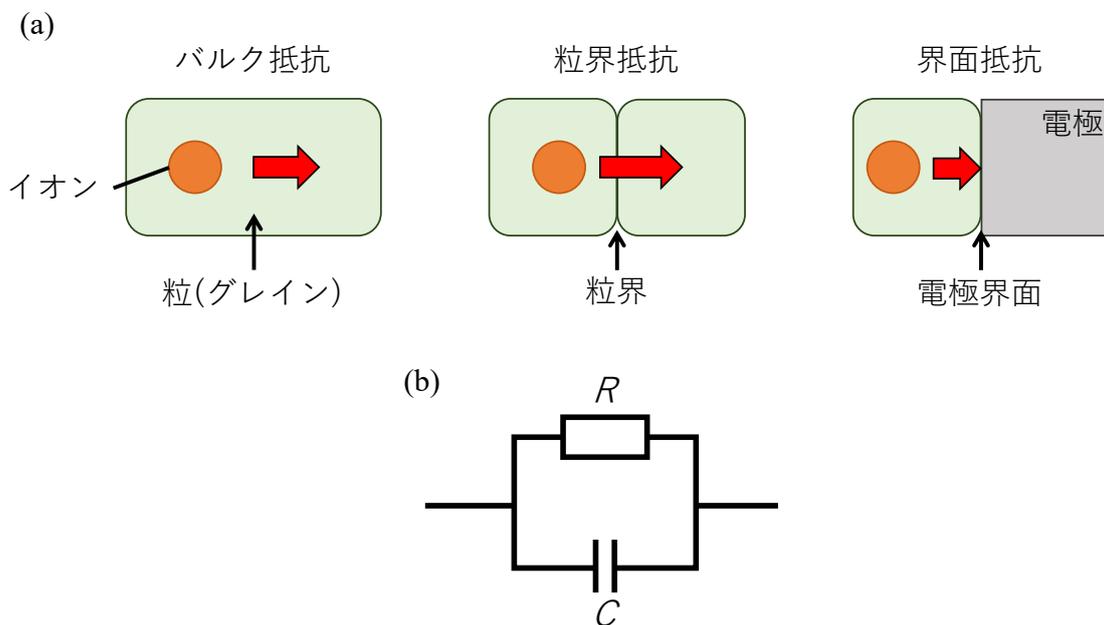


図 2.2.2 (a)固体電解質のイオン輸送におけるバルク抵抗、粒界抵抗、界面抵抗の模式図。(b)RC 並列回路の回路図。

RC 並列回路の合成インピーダンス  $Z$  は以下のように表わせ、

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2.2.1)$$

以下のように実部と虚部に分離することができる。

$$Z = Z' - jZ'' \quad (2.2.2)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (2.2.3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (2.2.4)$$

以上の式から  $\omega$  を除外するように変形すると次の式が得られる。

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.2.5)$$

この式は、複素平面上において実軸上の点  $R/2$  を中心とする直径  $R$  の円を示す。従って、RC 並列回路のインピーダンススペクトルを複素平面上にプロットした Cole-Cole プロットでは、抵抗成分  $R$  を直径とする半円が得られる。図 2.2.3(a) にバルク抵抗、粒界抵抗、界面抵抗成分を想定した等価回路と、そこから得られたインピーダンススペクトルの Cole-Cole プロットを図 2.2.3(b) に示す。図 2.2.3 (b) に示すように、これらの成分は時定数の違いから分離して評価することができる。また、ここでは一例として各要素のパラメータを表 2.2.2 のように設定した。

本研究では、固体電解質薄膜の交流インピーダンス測定は Solartron Analytical 社の SI1260 周波数応答アナライザー及び 1296 誘電インターフェースシステムを利用し、 $10^{-4}$  Pa の真空中で行った。

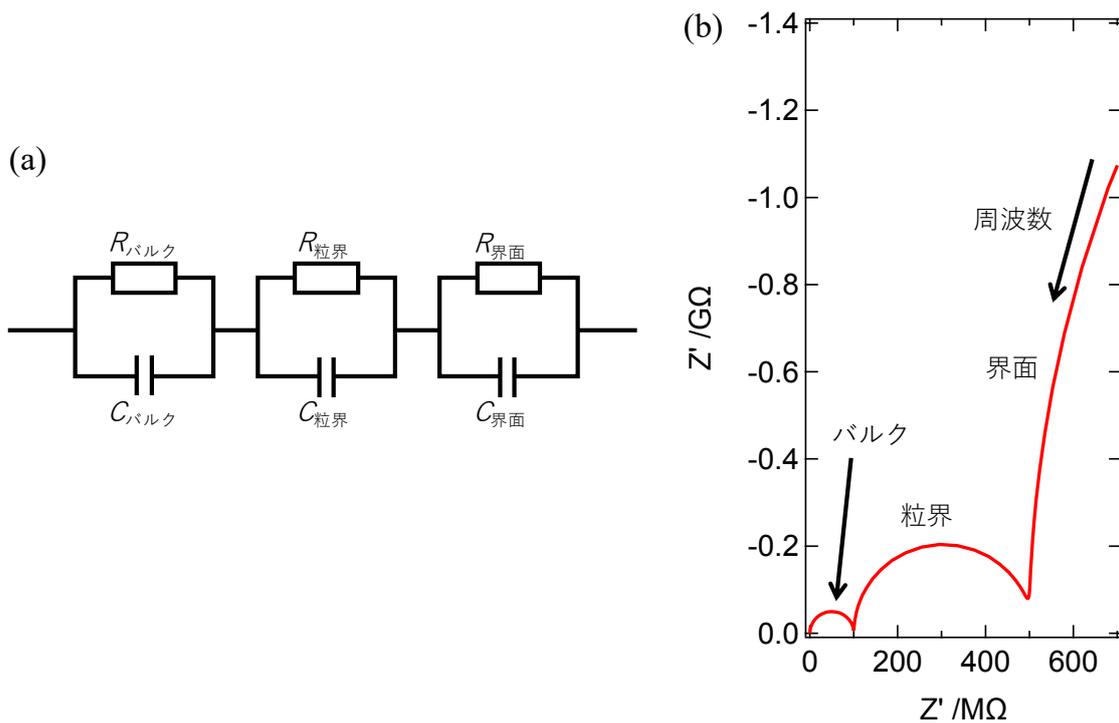


図 2.2.3 (a) バルク抵抗、粒界抵抗、界面抵抗を想定した等価回路。(b) (a) の等価回路において、表 2.2.2 に示すパラメータで得られるインピーダンススペクトルの Cole-Cole プロット。

表 2.2.2 等価回路のパラメータ設定値。

パラメータ	値
$R_{\text{バルク}} (\Omega)$	$1.0 \times 10^8$
$C_{\text{バルク}} (\text{F})$	$1.0 \times 10^{-12}$
$R_{\text{粒界}} (\Omega)$	$4.0 \times 10^8$
$C_{\text{粒界}} (\text{F})$	$1.0 \times 10^{-9}$
$R_{\text{界面}} (\Omega)$	$6.0 \times 10^9$
$C_{\text{界面}} (\text{F})$	$1.0 \times 10^{-7}$

## 2.3 リードアウトネットワークの学習アルゴリズムと計算方法

リザーバ計算では入力に対するリザーバ状態と読み出し重みの線形和で所望の出力が得られるように読み出し重みの学習を行う。PRCでは、実験で得られた、入力に対する物理リザーバの非線形応答をリザーバ状態とみなし、後述の学習アルゴリズムを用いてコンピュータ上でリードアウトネットワークの読み出し重みを学習する。

ここでは、教師あり学習を想定し、訓練データとして以下のような  $N_u$ 次元時系列入力データ

$$\mathbf{u}(k) = [u_1(k), u_2(k), \dots, u_{N_u}(k)]^T \in \mathbb{R}^{N_u} \quad (k = 1, 2, \dots, T) \quad (2.3.1)$$

および、以下のような  $N_d$ 次元時系列出力データ

$$\mathbf{d}(k) = [d_1(k), d_2(k), \dots, d_{N_d}(k)]^T \in \mathbb{R}^{N_d} \quad (k = 1, 2, \dots, T) \quad (2.3.2)$$

の組が与えられていることを想定する。ここで、 $k$ と $T$ はそれぞれ離散時間とデータ長である。データを一定期間ためておき、一括して学習を行うオフライン学習と、時間とともに逐次学習を行い重みを調整するオンライン学習が存在する。

### 2.3.1 線形回帰

線形回帰はリザーバコンピューティングの最も基本的な学習アルゴリズムである。ニューラルネットワークで用いられる勾配法に基づく学習アルゴリズムと比べて一般的に計算量は小さい。また、学習パラメータの最適解は一意に決まるため収束判定をする必要がない。

リザーバ出力  $y(k)$  は以下のように表せる。

$$\mathbf{y}(k) = \mathbf{W}\mathbf{x}(k) \quad (k = 1, 2, \dots, T) \quad (2.3.3)$$

ここで、 $\mathbf{W}$ と $\mathbf{x}(k)$ はそれぞれ、式(1.2.6)および式(1.2.2)に示した出力重みとリザーバ状態である。理想的にはリザーバ出力と目標出力がすべての時刻で一致すればよい。即ち、

$$\mathbf{W}\mathbf{x}(k) = \mathbf{d}(k) \quad (k = 1, 2, \dots, T) \quad (2.3.4)$$

を満たす  $\mathbf{W}$  を求めれば良い。

すべての時刻 ( $k=1, 2, \dots, T$ ) についてリザーバ状態ベクトルを連結したリザーバ状態行列  $\mathbf{X}$  および、目標出力ベクトル  $\mathbf{d}$  を連結した目標出力行列  $\mathbf{D}$  をそれぞれ次のように定義する。

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}(1), \mathbf{x}(2), \dots, \mathbf{x}(T)] \in \mathbb{R}^{N_x \times T} \quad (2.3.5)$$

$$\mathbf{D} = [\mathbf{d}(1), \mathbf{d}(2), \dots, \mathbf{d}(T)] \in \mathbb{R}^{N_d \times T} \quad (2.3.6)$$

このとき、式(2.3.4)はすべての時刻について

$$\mathbf{W}\mathbf{X} = \mathbf{D} \quad (2.3.7)$$

と表せる。この両辺の誤差  $E_{LR}$  は以下のように表され、これが線形回帰におけるコスト関数である。

$$E_{LR} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^T \|\mathbf{d}(k) - \mathbf{W}\mathbf{x}(k)\|_2^2 \quad (2.3.8)$$

ここで、 $\|\cdot\|_2$  はベクトルの  $L_2$  ノルムを表す。この誤差を最小化する読み出し重み  $\widehat{\mathbf{W}}$  の近似解は

$$\widehat{\mathbf{W}} = \mathbf{D}\mathbf{X}^T(\mathbf{X}\mathbf{X}^T)^{-1} = \mathbf{D}\mathbf{X}^\dagger \quad (2.3.9)$$

と求められる。ここで、 $\mathbf{X}^\dagger$  は  $\mathbf{X}$  の Moore-Penrose 擬似逆行列である。

### 2.3.2 リッジ回帰

線形回帰はリザーブ出力と目標出力との二乗誤差の最小化を行う最も基本的な学習アルゴリズムである。しかしながら、リザーブのノード数が大きくモデルの自由度が高すぎる場合や、リザーブ状態の中にノイズを多く含み計算に寄与しないノードが多く存在する場合、訓練データのみで過度に適応した過学習が生じる。こうした過学習を抑制するために、線形回帰を改良した学習アルゴリズムがリッジ回帰である。本研究では、イオンゲーティングリザーブによる時系列データ解析タスクにおいて、読み出し重みを学習するためにリッジ回帰を利用した。

リッジ回帰では式(2.3.8)に示した線形回帰のコスト関数に、以下のように正則化項を加えた誤差  $E_{RR}$  をコスト関数とする。

$$E_{RR} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^T \|\mathbf{d}(k) - \mathbf{W}\mathbf{x}(k)\|_2^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^{N_y} \sum_{j=1}^{N_x} |w_{ij}|^2 \quad (2.3.10)$$

ここで、 $\beta$  は正則化項の大きさを調整する正則化パラメータである。コスト関数に右辺第2項のような学習パラメータ(読み出し重み)の二乗和を加えることを  $L_2$  正則化と呼び、読み出し重みの要素の絶対値を小さくする傾向がある。それ

により、必要最小限の重みでモデルを表現しようとする効果が働き、ノイズに対してロバストな学習が期待できる。式(2.3.10)の解は以下のように与えられる。

$$\widehat{\mathbf{W}} = \mathbf{D}\mathbf{X}^T(\mathbf{X}\mathbf{X}^T + \beta\mathbf{I})^{-1} \quad (2.3.11)$$

ここで、 $\mathbf{I} \in \mathbb{R}^{N_x \times N_x}$ は単位行列である。

### 2.3.3 勾配降下法

最小平均二乗法はオンライン学習の一種であり、読み出し重みを時間の経過とともに逐次学習する。線形回帰やリッジ回帰と異なり、解が一意に得られないため収束性を考慮する必要がある。しかしながら、時間に応じてタスクが変化しても柔軟に適応できる利点を有する。本研究では、イオンゲーティングリザーバーによる画像認識タスクにおいて、読み出し重みを学習するために最小平均二乗法を利用した。

最小平均二乗法では、以下に示す時刻  $k$  における瞬時の二乗誤差を最小化するように読み出し重みを勾配降下法により学習する。

$$E_{\text{LMS}}(k) = \frac{1}{2} \|\mathbf{d}(k) - \mathbf{W}(k)\mathbf{x}(k)\|_2^2 \quad (2.3.12)$$

重みの更新則は以下のように誤差の勾配を用いて表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{W}(k+1) &= \mathbf{W}(k) - \frac{\partial E_{\text{LMS}}(k)}{\partial \mathbf{W}(k)} \\ &= \mathbf{W}(k) + \eta \mathbf{e}(k) \mathbf{x}^T(k) \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

ここで、 $\eta$ は学習率であり、 $\mathbf{e}(k) [= \mathbf{d}(k) - \mathbf{y}(k)]$ は時刻  $k$  におけるリザーバー出力と目標出力の誤差である。

## 2.4 有限要素解析法の原理とイオン・電子の物理シミュレーションの各種パラメータ

有限要素法は数値解析手法の一種であり、解析的に解くことが難しい微分方程式における数値解を得るために利用される。対象となる系を要素と呼ばれる微小領域で分割し、その系の支配方程式を要素内で平均的に満足する解を見つける近似手法である。構造力学を中心とした様々な工学分野で利用され、半導体分野ではデバイスシミュレーションなどに用いられる。

本研究では、デバイスにおけるイオンと電子の電荷密度分布の時間依存性を明らかにするために有限要素法による解析を行った。有限要素解析は COMSOL Multiphysics (COMSOL Inc.)ソフトウェアで行った。

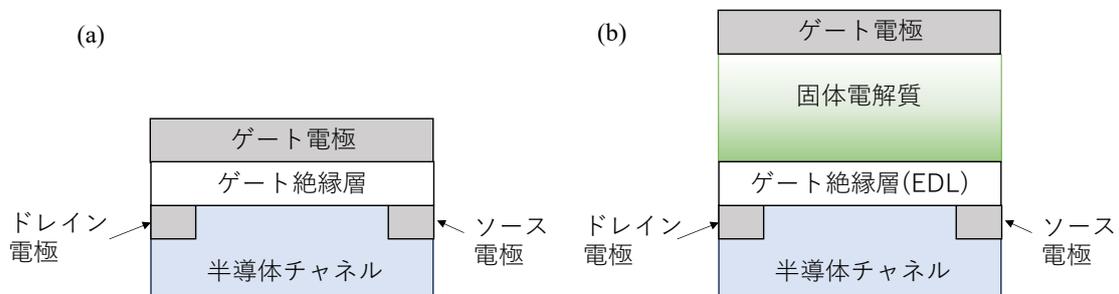


図 2.4.1 (a)電界効果トランジスタの模式図および(b)本研究で構築した EDLT モデル

これまでに、電界効果トランジスタや EDL キャパシタで様々な有限要素解析が行われている。<sup>[15-19]</sup> 本研究ではこれらの文献のアプローチに基づき、半導体チャンネル、電極(ソース、ドレイン、ゲート)およびゲート絶縁層から構成される従来の電界効果トランジスタモデル(図 2.4.1 (a))を修正して、EDLT のモデルを構築した。本研究で構築した EDLT のモデルの模式図を図 2.4.1 (b)に示す。従来型電界効果トランジスタモデル<sup>[15,16]</sup>に対して、半導体チャンネルとゲート電極の間にイオン伝導性の電解質層を挿入し、半導体チャンネル/ゲート絶縁層/電解質層/ゲート電極の積層構造を形成した。更に、ゲート絶縁層は一定で巨大な容量を持つ EDL と仮定することで、EDL の充放電が半導体チャンネルの抵抗を変調することができる EDLT のモデルを構築した。EDLT のダイヤモンドチャンネルに相当する半導体チャンネルでは、電位 $\Psi$ と電荷密度 $\rho$ を記述するポアソン方程式(式

2.4.1)と、式(2.4.2)~(2.4.3)に示す半導体方程式を用いる、半導体における電子キャリア輸送の標準的な方法を採用した。[15,16]

$$\nabla \cdot (\nabla \Psi) = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad \rho = q(p + N_a^-) \quad (2.4.1)$$

$$J_p = -qD_p \nabla p - qn\mu_p \nabla \Psi \quad (2.4.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \left(\frac{1}{q}\right) \nabla J_p - \frac{\Delta p}{\tau} \quad (2.4.3)$$

ここで、 $q$ 、 $p$ 、 $\varepsilon$ 、 $N_a^-$ 、 $J_p$ 、 $\tau$ はそれぞれ素電荷 ( $1.60 \times 10^{-19}$  C)、ホール密度、誘電率、アクセプター濃度、ホール電流密度、ホール寿命である。そして、ホール移動度  $\mu_p$  とホール拡散係数  $D_p$  は以下のアインシュタインの関係式を満たす。

$$\mu_p = \frac{q}{k_B T} D_p \quad (2.4.4)$$

ここで、 $k_B$  と  $T$  はそれぞれ、ボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K) と室温 (293.15 K) である。このモデルでは、ホール移動度は実験結果の  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を用いた。<sup>[9]</sup> ダイヤモンドチャネルのキャリア密度に関しては、ダイヤモンド表面の高密度 H 終端 ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) がダイヤモンド表面の 2 次元ホールガスを引き起こすことが報告されている。<sup>[20]</sup> 二次元ホールガスを近似するために、H 終端密度 ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) と二次元ホールガスの厚さ (1 nm) を考慮して、アクセプター濃度を  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。<sup>[21]</sup> LSZO に対応する電解質層では、 $\text{Li}^+$  の輸送はネルンスト・プランク方程式で記述され、イオン電流密度  $J_i$  は拡散電流  $J_{\text{diff}}$  とドリフト電流  $J_{\text{drift}}$  の和である。

$$J_i = J_{\text{diff}} + J_{\text{drift}} = -D \nabla c - c \mu_i \nabla \Psi \quad (2.4.5)$$

ここで、 $D$ 、 $c$ 、 $\mu_i$  はそれぞれ拡散係数、イオン濃度、イオン移動度である。EDLT モデルは、ネルンスト・プランク方程式を解くことで、電解質中の  $\text{Li}^+$  輸送を記述している。 $\text{Li}^+$  密度は、誘導結合プラズマ質量分析法で調べた LSZO 中の Li 濃度を用いて、 $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  に設定した。<sup>[8]</sup> 一方で、 $\text{Li}^+$  伝導性アモルファス無機酸化物膜の移動度と拡散係数に関する報告は少なく、LSZO 薄膜の値は見つからなかった。<sup>[22]</sup> そこで、 $\text{Li}^+$  伝導性  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  アモルファス薄膜の拡散係数 ( $6.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>[22]</sup> から EDLT モデルにおける電解質の移動度を計算した。

EDLT モデルは三角メッシュで分割され、キャリア密度の急激な変化が予想されるダイヤモンド/EDL 界面から 2.5 nm 以内の領域では、最大メッシュサイズが 0.18 nm 以下になるように設計した。一方、その領域以外では、計算負荷を軽減

するためにメッシュサイズを 20 nm 以下に設計した。EDL に対応するゲート絶縁膜の静電容量  $C_{EDL}$  は、EDL 静電容量の代表的な値である  $4.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  とした。[17-19] Helmholtz モデルにおいて EDL を静電容量  $C_{EDL}=4.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  で表現するため、 $C_{EDL}=\epsilon_0\epsilon_r/d$  の関係からゲート絶縁膜の厚さ( $d$ )を 1 nm、比誘電率( $\epsilon_r$ )を 4.5 とした。EDL 充放電電流密度  $J_{EDL}$  は、EDL 充放電によるチャネル抵抗の変調に関係する次の式(2.4.6)で表される。

$$J_{EDL} = C_{EDL} \frac{d(\Psi_{ch} - \Psi_{el})}{dt} \quad (2.4.6)$$

ここで、 $\Psi_{ch}$  と  $\Psi_{el}$  はそれぞれダイヤモンドチャネルと電解質における電位である。

本研究で構築した EDLT モデルは、 $\text{Li}^+$ 電解質、EDL、ダイヤモンドチャネルから構成され、2次元でモデル化された。計算負荷を軽減するため、EDLT モデルでは、チャネル長を実デバイスの 20~1000  $\mu\text{m}$  から 1000 nm に縮小し、電解質の厚さを実デバイスの 3.5  $\mu\text{m}$  から 100 nm に縮小した。一方で、EDL 充電プロセスでは、LSZO 電解質中の  $\text{Li}^+$ 輸送が直列抵抗として寄与する。 $\text{Li}^+$ 輸送の直列抵抗  $R$  は、 $\text{Li}^+$ の伝導度  $\sigma=q^2cD/k_B T$  と電解質の幾何学的形状[厚さ( $t$ )とチャネル長( $L$ )]から導かれる。 $\text{Li}^+$ 輸送抵抗を維持したままモデルのサイズを縮小するために、 $\text{Li}^+$ 電解質の拡散係数を  $6.3 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$  から  $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$  に下げ、 $\text{Li}^+$ の移動度を  $4 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{Vs}$  に設定した。また、チャネルの底(基板側)の境界条件は絶縁体に設定し、ソース、ドレイン、ゲート電極はオーミックコンタクトとしてモデル化した。ソース電極には 0 V の電位を設定し、ドレイン電圧とゲート電圧はソース電位に対してそれぞれ印加した。

## 2.5 ヤコビ行列推定法によるリアプノフ指数の計算方法

リアプノフ指数は力学系の解軌道の安定性を評価する指標であり、力学系のカオスの性質を特徴づける。離散時間力学系のリアプノフ指数 $\lambda$ は以下のように定義される。

$$\lambda = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{k=1}^T \ln |f'(x(k))| \quad (2.5.1)$$

ここで、 $f$ 、 $x$ 、 $k$ はそれぞれ、力学系の写像関数の微分、力学系の状態変数および離散時間である。リザーバーに対してリアプノフ指数を評価する場合は、 $f$ はリザーバーの活性化関数、 $x$ はリザーバー状態と考えれば良い。図 2.5.1 に示すように、リアプノフ指数は力学系の状態変数の初期値  $x(0)$  と、それに対して僅かな変異を加えた  $x'(0)$  の差  $r_0$  が時間発展に伴い  $r_k$  へと変化した際の増減率 ( $r_k = r_0 e^{\lambda k}$ ) を表し、力学系の軌道の安定性を表す。

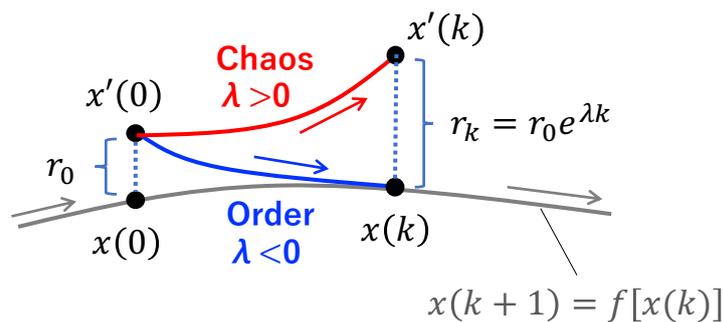


図 2.5.1 力学系の解軌道安定性の模式図。灰色線は力学系の解軌道を表し、赤線と青線はそれぞれ、カオス力学系および非カオス力学系における初期値の変異の時間発展を示す。

$\lambda$ が正のとき、力学系の解軌道に近接した軌道は指数関数的に離れる。これは、僅かな初期状態の違いが力学系の軌道に大きな影響を及ぼす初期値鋭敏性を意味し、 $\lambda$ が正である力学系はカオスの状態にあるとされる。一方で、 $\lambda$ が負のとき、力学系の解軌道に近接した軌道は指数関数的に漸近し、こうした力学系は初期値鋭敏性を示さないため安定(秩序)の状態にあるといえる。リアプノフ指数の計算方法には微分法、摂動法、ヤコビ行列推定法が存在する。微分法は力学系の写像関数から式(2.5.1)を利用して直接 $\lambda$ を計算する方法である。高い精度で $\lambda$ を計算できる利点があるが、写像関数が既知である必要があるため物理系での適用

は難しい。摂動法は力学系に微小な摂動を加え、軌道の伸びを直接評価する方法である。<sup>[23]</sup>微分法と異なり、既知の写像関数を必要としないという利点があるが、実験を行い力学系を評価する物理系で適用することは困難である。一方で、実験を必要としないシミュレーション上の物理リザーバーでは摂動法によりリアプノフ指数を評価する場合もある。<sup>[23-25]</sup>ヤコビ行列推定法は力学系から得られた時系列を位相空間にプロットして得られたアトラクタを解析することでリアプノフ指数を計算する方法である。<sup>[26-28]</sup>この方法では、物理系から実験的に得られた時系列を解析することでリアプノフ指数を計算することができるため、物理リザーバーにおけるリアプノフ指数を評価するのに適している。本研究ではヤコビ行列推定法でリアプノフ指数を計算した。

ヤコビ行列法は時系列データの  $m$  次元位相空間におけるアトラクター上の点からヤコビ行列を推定する。リザーバーに対して解析を行う場合は、時系列データの次元数  $m$  はリザーバー状態の数と対応する。リザーバーのような高次元力学系に対しては、軌道の伸びを表すリアプノフ指数は、高次元リザーバー状態の各軸に対してそれぞれ存在するため、 $m$  個のリアプノフ指数  $\lambda_i (i=1,2,\dots,m)$  が計算される。 $\lambda_i$  はリアプノフスペクトラムと呼ばれ、このうち最も値の大きい最大リアプノフ指数  $\lambda_{\text{Max}}$  が、対象とする高次元力学系の安定性を決める指標となる。ヤコビ行列推定法では、時刻  $t$  におけるアトラクター上の点  $\mathbf{v}(t)$  を中心とする半径  $\varepsilon$  の  $m$  次元球 ( $\varepsilon$  球) の時間発展を解析することで、力学系のヤコビ行列を推定してリアプノフ指数を計算する。図 2.5.2 に  $\varepsilon$  球の時間発展の模式図を示す。ここでは、二次元 ( $x_1, x_2$ ) 力学系のアトラクターについて注目するため、 $\varepsilon$  球も二次元で表現される。図に示した例では、ある時刻  $t$  における  $\varepsilon$  球は  $s$  経過後に  $x_1$  軸方向に大きく伸びており、これは  $x_1$  軸方向に解軌道が不安定であることを模式的に表している。

$\mathbf{v}(t)$  を中心とする  $\varepsilon$  球の内側に位置するアトラクター上の他の点を  $\mathbf{v}(k_i) (i = 1, 2, \dots, M)$  とすると、 $\mathbf{v}(t)$  から見た  $\mathbf{v}(k_i)$  の変位ベクトル  $\boldsymbol{\mu}_i$  は次のように表される。

$$\boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{v}(k_i) - \mathbf{v}(t) \quad (2.5.2)$$

さらに、時間  $s$  経過後の変位ベクトル  $\mathbf{Z}_i$  は以下のように表せる。

$$\mathbf{Z}_i = \mathbf{v}(k_i + s) - \mathbf{v}(t + s) \quad (2.5.3)$$

$\varepsilon$  球の半径  $\varepsilon$  と  $s$  が十分小さい時、 $\mathbf{Z}_i$  は以下に示すような線形近似で表すことができ、 $\hat{\mathbf{J}}(t)$  が推定すべきヤコビ行列である。

$$\mathbf{z}_i \approx \hat{\mathbf{J}}(t)\boldsymbol{\mu}_i \quad (2.5.4)$$

式(2.5.4)よりヤコビ行列は次のように線形回帰で推定することができる。

$$\hat{\mathbf{J}}(t)\boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{z}_i\boldsymbol{\mu}_i^T(\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{\mu}_i^T) \quad (2.5.5)$$

次に、推定したヤコビ行列を用いてリアプノフ指数を計算する。時刻 0 におけるヤコビ行列を QR 分解して、以下のように表す。

$$\hat{\mathbf{J}}(0) = \mathbf{Q}_1\mathbf{R}_1 \quad (2.5.6)$$

ここで、 $\mathbf{Q}_1$  と  $\mathbf{R}_1$  はそれぞれ、時刻  $t=1$  における直交行列と上三角行列である。すると、時刻  $t+1$  では  $\hat{\mathbf{J}}(t)$  に 1 時刻前の直交行列  $\mathbf{Q}_t$  をかけて、以下のような関係を得ることができる。

$$\hat{\mathbf{J}}(t)\mathbf{Q}_t = \mathbf{Q}_{t+1}\mathbf{R}_{t+1} \quad (2.5.7)$$

こうして求めた各時刻  $t$  における上三角行列  $\mathbf{R}_t$  を用いて、リアプノフ指数は以下のように計算できる。

$$\lambda_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{t=1}^{2T} \ln |\mathbf{R}_t^{ii}| \quad (2.5.8)$$

ここで、 $\mathbf{R}_t^{ii}$  は  $\mathbf{R}_t$  の第  $i$  対角要素である。

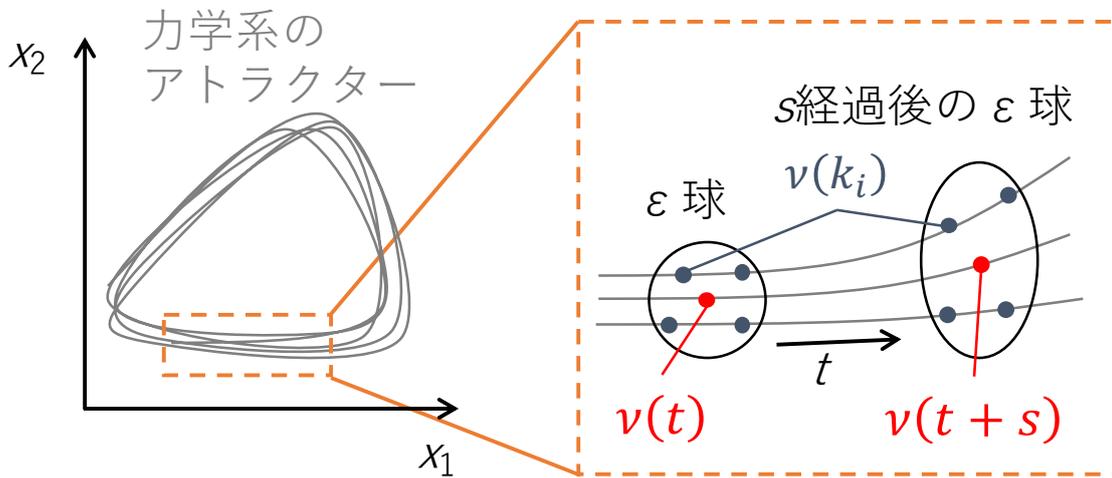


図 2.5.2 二次元力学系のアトラクターと  $\varepsilon$  球の時間発展を表した模式図

## 参考文献

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *J. Mater. Sci.* **17**, 3106 (1982).
- [2] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62**, 642 (1983).
- [3] S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 737 (1987).
- [4] Y. Hirose and N. Kondo, Extended Abstracts, The 35th Spring Meeting, Jpn Appl. Phys. March 29, 434 (1988).
- [5] J.W. Liu, M.Y. Liao, M. Imura, H. Oosato, E. Watanabe and Y. Koide, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 112910 (2013).
- [6] J.W. Liu, M.Y. Liao, M. Imura, R.G. Banal and Y. Koide, *J. Appl. Phys.* **121**, 224502 (2017).
- [7] T. Tsuchiya, M. Imura, Y. koide and K. Terabe, *Sci. Rep.* **7**, 10534 (2017).
- [8] T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi and K. Terabe, *Communications Chemistry* **4**, 117 (2021).
- [9] M. Takayanagi, D. Nishioka, T. Tsuchiya, M. Imura, Y. Koide, T. Higuchi and K. Terabe, *Materials Today Advances* **18**, 100393 (2023).
- [10] A.B. Brailovsky, S.V. Gaponov, and V.I. Luchin, *Appl. Phys. A* **61**, 81 (1995).
- [11] Q. Lu, S.S. Mao, X. Mao, and R.E. Russo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3072 (2002).
- [12] S. Heiroth, J. Koch, T. Lippert, A. Wokaun, D. Gunther, F. Garrelie, M. Guillermin, *J. Appl. Phys.* **107**, 14908 (2010).
- [13] S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dobeli, J. L. M. Rupp, B. Scherrer, L. J. Gauckler, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 489 (2010).
- [14] M. Takayanagi, T. Tsuchiya, W. Namiki, Y. Kitagawa, D. Etoh, D. Nishioka, T. Yamada, T. Higuchi, K. Terabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **44**, 57 (2019).
- [15] A. Chakrabarti, S. Biswas, A. Prabhakar and E. Bhattacharya, Equation based modeling of MOSFET, in Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference (2019).
- [16] S. Subramaniam, S. Muthusamy and S. K. Bharatan, *J. Phys. Conf. Ser.* **2312**, 012057 (2022).
- [17] M. W. Verbrugge and P. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **152**, D79 (2005).
- [18] G. Zhang, Simulating the electrical double layer capacitance, in Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference (2010).

- [19] “Parasitic Reactions in an Electrochemical Capacitor” COMSOL, Application Gallery, Application ID: 96921, COMSOL.
- [20] H. Kawai, *Sur. Sci. Rep.* **26**, 205 (1996).
- [21] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka and M. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1679 (2001).
- [22] N. Kuwata, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Iwai, T. Tanabe and J. Kawamura, *Solid State Ionics* **294**, 59 (2016).
- [23] J. Boedecker, O. Obst, J. T. Lizier, N. M. Mayer and M. Asada, *Theory in Biosciences* **131**, 205 (2012).
- [24] J. Hochstetter, R. Zhu, A. Loeffler, A. Diaz-Alvarez, T. Nakayama and Z. Kuncic, *Nature Communications* **12**, 4008 (2021).
- [25] N. Akashi, T. Yamaguchi, S. Tsunegi, T. Taniguchi, M. Nishida, R. Sakurai, Y. Wakao and K. Nakajima, *Physical Review Research* **2**, 043303 (2020).
- [26] K. Fukuda and Y. Horio, *Nonlinear Theory Appl. IEICE* **12**, 639 (2021).
- [27] M. Sano and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1082 (1985).
- [28] J. Dambre, D. Verstraeten, B. Schrauwen and S. Massar, *Sci. Rep.* **2**, 514 (2012).

### 第3章 全固体電気二重層トランジスタの作製と電気特性

#### 3.1 水素終端ダイヤモンドチャンネルの作製と電気特性評価

図 3.1.1(a)はダイヤモンド基板上に作製した水素終端ダイヤモンドチャンネルと Pd/Pt 電極からなる共通ソースおよびドレイン電極を示す。ダイヤモンドは理想的なイオンブロッキング性を有するため、固固界面における EDL 効果を利用する電気二重層トランジスタを作製するには理想的な材料である。<sup>[1,2]</sup> ダイヤモンド表面を水素で終端すると高濃度の 2 次元ホールガスが誘起され、低抵抗の p 型半導体になる。<sup>[1-3]</sup>

本研究では、IIa 型高温高圧ダイヤモンド(100)単結晶基板(イーディーピー製)上に、MPCVD 法により水素終端ダイヤモンド層をホモエピタキシャル成長させた。リザーバーに要求され得る特性の一つである高次元性を実現するために、作製したデバイスは共通ソース電極に接続された 8 つのチャンネルとドレイン電極を有する多端子構造である。各チャンネルのチャンネル幅は 100  $\mu\text{m}$ 、チャンネル長はそれぞれ 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 1000  $\mu\text{m}$  である。以上のソース、ドレイン電極はレーザー露光装置と電子線蒸着装置で作製され、チャンネル以外の領域は酸素プラズマでアッシングすることで酸素終端化(絶縁化)した。

各チャンネルの電流-電圧特性及び抵抗値を図 3.1.1(b)および(c)にそれぞれ示す。電流-電圧特性が線形であることから、ソースおよびドレイン電極がオーミック接触であることがわかる。また、抵抗値はチャンネル長が長くなると線形的に増加し、その大きさは 7.40 k $\Omega$  (20  $\mu\text{m}$  チャンネル)から 132 k $\Omega$  (1000  $\mu\text{m}$  チャンネル)であった。

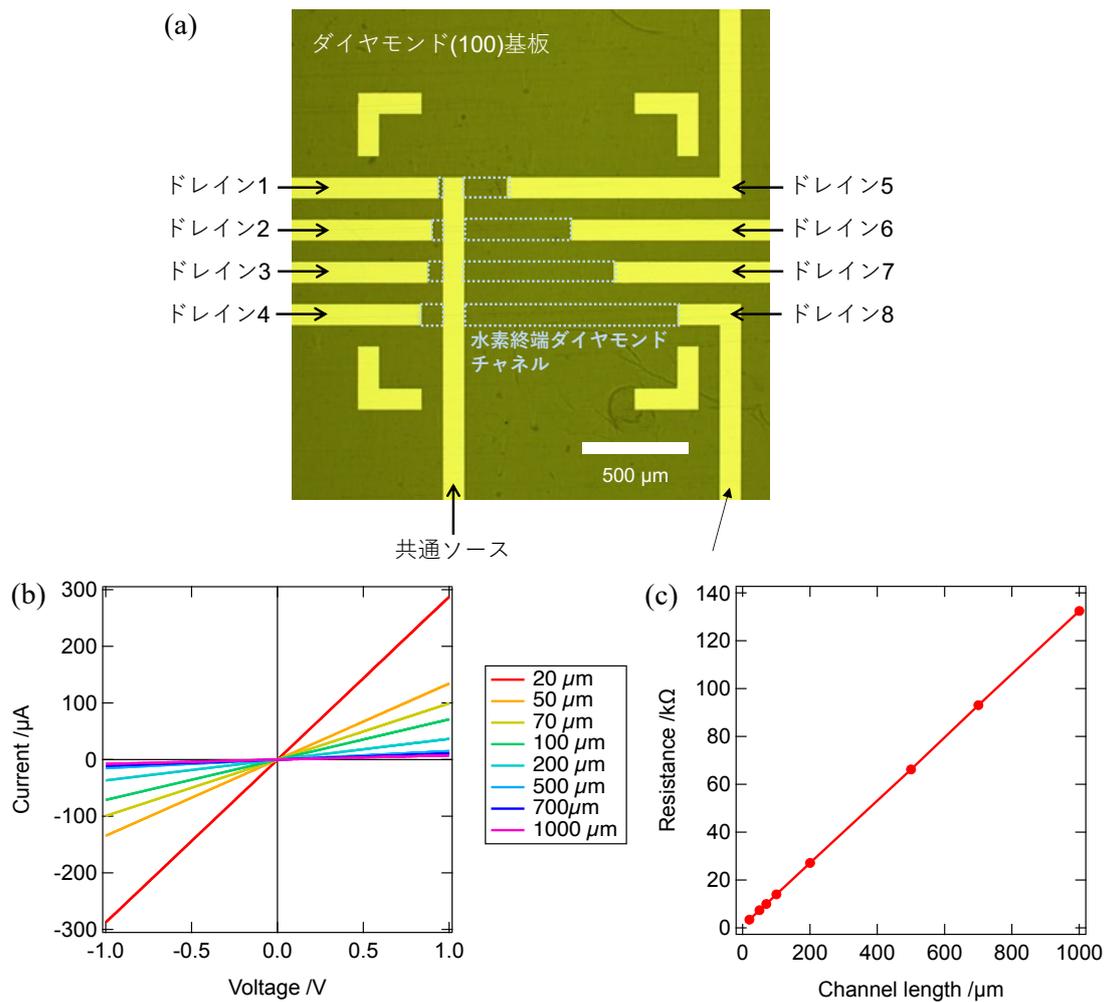


図 3.1.1 (a)ダイヤモンド基板上に作製されたソースおよびドレイン電極。青点線で囲った領域は水素終端ダイヤモンドチャンネルに対応する。ドレイン 1 からドレイン 8 のチャンネル長は順に  $20\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$ ,  $70\ \mu\text{m}$ ,  $100\ \mu\text{m}$ ,  $200\ \mu\text{m}$ ,  $500\ \mu\text{m}$ ,  $1000\ \mu\text{m}$  である。また、チャンネル幅はすべて  $100\ \mu\text{m}$  である。(b)各チャンネルの電流-電圧特性および(c)抵抗値のチャンネル長依存性。

### 3.2 リチウム固体電解質膜のイオン伝導度

チャンネルと電極が形成されたダイヤモンド基板上にリチウム固体電解質とゲート電極を成膜し、図 3.2.1 に示すように 1 つの共通ソース、1 つの共通ゲートおよび 8 つのドレイン端子からなる多端子構造の電気二重層トランジスタを作製した。

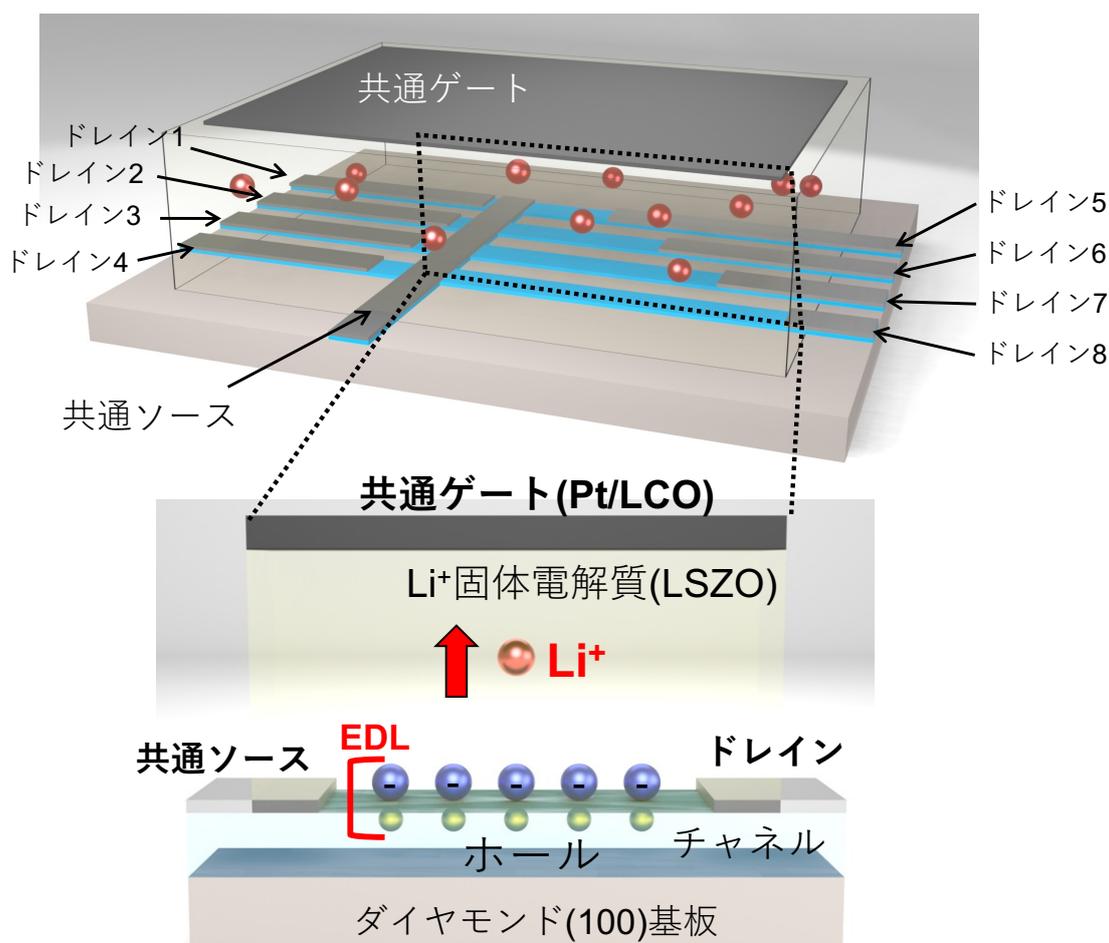


図 3.2.1 作製したデバイスの模式図。上図は全体の構造を示し、下図は断面図を示す。

$\text{Li}^+$ 固体電解質として、LSZO アモルファス薄膜を PLD 法で成膜した。固体電解質膜の上部に、PLD 法で LCO 薄膜を成膜した後、EB 蒸着法で Pt 薄膜を成膜してゲート電極を作製した。LCO は多くの  $\text{Li}^+$  を吸収・脱離するため、ゲート電極での電位差を大幅に低減できる。<sup>[4]</sup>

作製したデバイスの  $\text{Li}^+$ 固体電解質のイオン伝導度を評価するために交流インピーダンス測定を行った。図 3.2.2 (a)の黒丸は共通ソース端子と共通ゲート端子

の間で測定された LSZO 薄膜のインピーダンススペクトルである。図 3.2.2 (a)の赤線で示すフィッティングで用いた、等価回路は図 3.2.2 (b)に示すようにバルク抵抗に相当する  $R_1$  と容量  $C_1$  の並列回路と、界面抵抗に相当する  $R_2$  と  $C_2$  の並列回路で構成される。

高周波数領域( $\geq 10$  Hz)のスペクトルは、アモルファス LSZO 電解質のバルク抵抗に相当し、低周波数領域( $\leq 10$  Hz)のスペクトルは主に電極と LSZO 電解質の界面抵抗成分に相当する。低波数側でインピーダンススペクトルの半円は閉じず虚部に発散している。これは、電極界面における  $\text{Li}^+$  の蓄積に由来する。したがって、LSZO の伝導種  $\text{Li}^+$  である。等価回路のバルク抵抗から計算した  $\text{Li}^+$  伝導度は  $4.1 \times 10^{-9}$  S/cm であった。

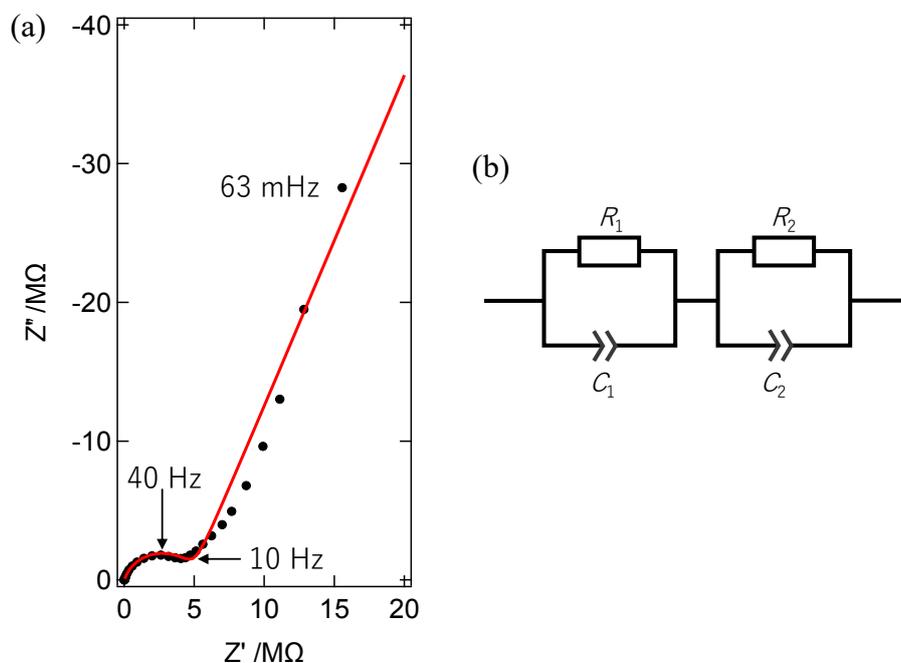


図 3.2.2 (a)LSZO 電解質膜の交流インピーダンス測定から得られた Cole-Cole プロットおよび(b)等価回路。黒丸は実験結果を示し、赤線は等価回路によるフィッティング結果を示す。

### 3.3 ゲート電圧印加に対するドレイン・ゲート電流応答

図 3.3.1 にゲート電圧( $V_G$ )掃引に対するドレイン電流およびゲート電流応答を示す。ドレイン電圧は $-0.5$  V とし、 $V_G$  の掃引速度は  $10$  mV/s とした。 $V_G$  の印加によって、LSZO/ダイヤモンド界面に  $\text{Li}^+$  が供給/除去され、EDL に蓄積される電荷を変調することができる。<sup>[1,2]</sup>  $V_G$  を  $-0.1$  V から  $0.5$  V まで掃引すると、固固界面での  $\text{Li}^+$  の蓄積に伴い、ダイヤモンドチャンネルには電子が注入されホールが減少するため、チャンネル抵抗が増大しドレイン電流は大きく減少した。その後、 $V_G$  を  $0.5$  V から  $-0.1$  V まで掃引すると、固固界面に蓄積した  $\text{Li}^+$  が除去されて界面には負の電荷を帯びた Li 欠陥が蓄積する。この時、ダイヤモンドチャンネルにはホールが注入されるため、チャンネル抵抗が減少しドレイン電流が再び増大した。このように  $-0.1$  V から  $+0.5$  V の  $V_G$  の印加に対して、ダイヤモンドチャンネルの抵抗は大きく変調されドレイン電流は 3~4 桁変化した。図 3.3.1 (a) で示す  $I_D$ - $V_G$  曲線では、イオンゲートトランジスタで通常見られるような大きなヒステリシスは確認されなかった。これは、本デバイスのキャリア変調機構に酸化還元反応を伴わないことに加えて、遅い  $V_G$  掃引速度 ( $10$  mV/s) に由来する。 $\text{Li}^+$  イオンの応答は  $V_G$  掃引速度よりもはるかに速いため、ここで見られる  $I_D$ - $V_G$  曲線は基本的に各  $V_G$  における定常状態のものに対応する。また、 $V_G$  が  $0.2$  V から  $0.5$  V の領域で見られる僅かな  $I_D$  のヒステリシスは  $I_G$  のヒステリシスに由来する。この領域では、チャンネルのキャリア密度が非常に低いため、ソースからドレインへのチャンネル電流は極めて低い。したがって、観測される  $I_D$  は  $I_G$  の影響を受けているため、この領域では EDL の充放電電流に対応した  $I_G$  のヒステリシスが  $I_D$  曲線の小さなヒステリシスとして見られる。

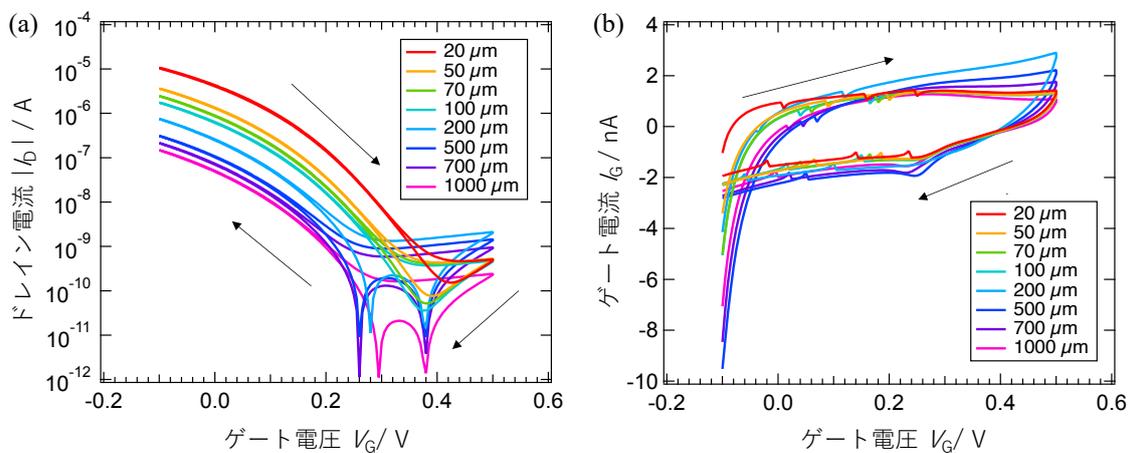


図 3.3.1 ゲート電圧掃引に対する(a)ドレイン電流応答および(b)ゲート電流応答。

時系列データを扱うリザーバー計算では、デバイスの過渡的な応答を情報処理に利用するため、作製した電気二重層トランジスタのパルス入出力特性を評価した。デバイスのパルス電気測定は、半導体パラメータアナライザ 4200A-SCS(ケースレー)のパルスメジャーユニット(Pulse Measure Unit: PMU)を用いて  $10^{-4}$  Pa の真空中で行った。

図 3.3.2 に長さ 700  $\mu\text{m}$  であるチャンネルに -0.5 V の一定ドレイン電圧を印加して測定したパルス  $V_G$  印加に対する  $I_D$  応答を示す。本研究で作製したデバイスは、パルス入力に対する過渡応答ではスパイクや非対称な緩和を伴う特徴的な  $I_D$  応答を示した。時刻 0 ~ 10 ms の区間は 0 V の  $V_G$  が印加される初期状態であり、このときチャンネルは低抵抗状態(Low-Resistance State: LRS)である。時刻 10 ms から 20 ms にかけて 0.5 V の  $V_G$  パルスが印加されると、電解質の  $\text{Li}^+$  輸送と界面での EDL 形成に伴いチャンネルは比較的高速に高抵抗状態(High-Resistance State: HRS)に遷移する。一方で、パルス印加後の時刻 20 ms 以降では、 $I_D$  は低速な緩和で LRS に遷移した。これは、電解質の  $\text{Li}^+$  輸送がダイヤモンドチャンネルの抵抗状態に影響されて低速化したことに起因し、本物理リザーバーにおける短期記憶と非線形性の起源となっている。したがって、固固界面におけるイオンと電子の相互作用(イオン-電子連結ダイナミクス)はイオンゲーティングリザーバーに内在する重要な非線形ダイナミクスの一つである。更に、 $I_D$  応答は時刻 20 ms でスパイクを示した。これは、ドレイン電極からゲート電極に流れた  $\text{Li}^+$  輸送の電流すなわち EDL の充放電電流に対応する。この電流は入力や EDL に充電された電荷量に依存するとともに、数 10 nA 程度と小さいため、チャンネルが高抵抗状態で  $I_D$  が相対的に小さいときに顕著に現れる複雑な特徴の一つである。以上の多様なダイナミクスに由来した複雑な電流応答は、電気二重層キャパシタなどの単純な 2 端子セルでは捉えることができないイオンゲーティングトランジスタならではの特徴である。すなわち、半導体チャンネルを介した  $I_D$  を選択的なプローブとして利用することで、固固界面における電気二重層効果に起因した特徴的なダイナミクスを抽出している。

図 3.3.3(a)にパルス  $V_G$  入力に対する各チャンネルの規格化ドレイン電流応答を示す。LRS から HRS へのスイッチングはチャンネル長に関わらず、各チャンネルでよく似た振舞いを示す。一方で、HRS から LRS へのスイッチングは、チャンネル長が増大するに連れて緩和時間も増大している。これは、長いチャンネルほど抵抗

が高いため、電解質の  $\text{Li}^+$  輸送をより低速化させることに起因している。図 3.3.3(b) は HRS から LRS へのスイッチングの緩和時間のチャンネル長依存性を示す。緩和時間  $\tau$  は規格化ドレイン電流応答  $I_{\text{norm}}(t)$  を次の式(3.3.1)でフィッティングして計算した。<sup>[2]</sup>

$$I_{\text{norm}}(t) = \exp\left[-\frac{t-t_0}{\tau}\right] - 1 \quad (3.3.1)$$

ここで、 $t$  と  $t_0$  はそれぞれ、時間および入力  $V_G$  をスイッチングした時刻である。チャンネル長が  $20\ \mu\text{m}$  から  $1000\ \mu\text{m}$  まで増大すると、HRS から LRS へのスイッチングの緩和時間は  $0.21\ \text{s}$  から  $0.82\ \text{s}$  まで増大した。チャンネル長に応じて緩和時間が異なることで、共通ゲート端子への  $V_G$  入力に対する、各チャンネルのドレイン電流応答は異なる振舞いを示す。したがって、本デバイスはリザーバーに要求される高次元性を実現した。

図 3.3.4(a) は種々の入力パルスに対する、様々なチャンネルの規格化ドレイン応答の一例を示す。作製したデバイスはチャンネル長、入力パルス条件、過去の履歴に応じて、スパイクや非対称な緩和を伴う多様なシナプスの応答を示す。入力や履歴に応じて得られる多様な特性は、図 3.3.4(b) に示す生体ニューロンにおけるシナプス特性とよく似ており、IGR ではこうした複雑な応答をリザーバー計算に利用した。

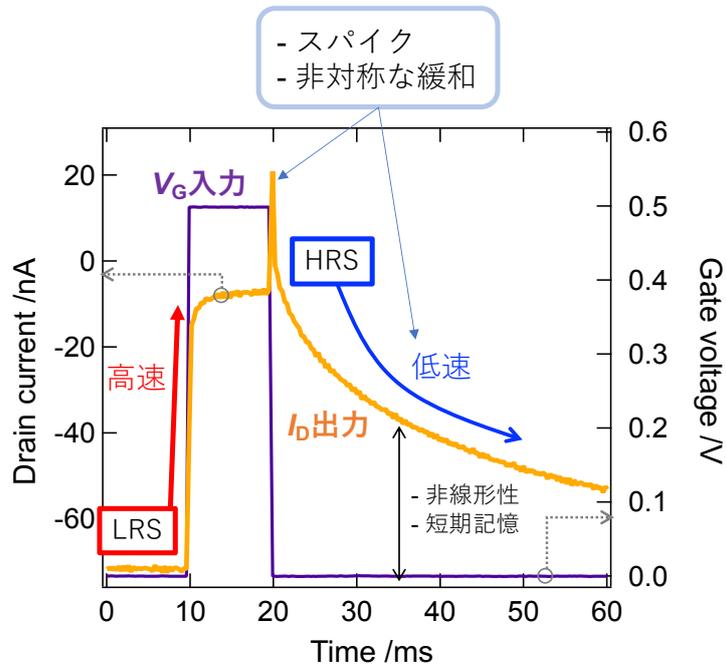


図 3.3.2 パルス  $V_G$  入力に対する  $I_D$  応答

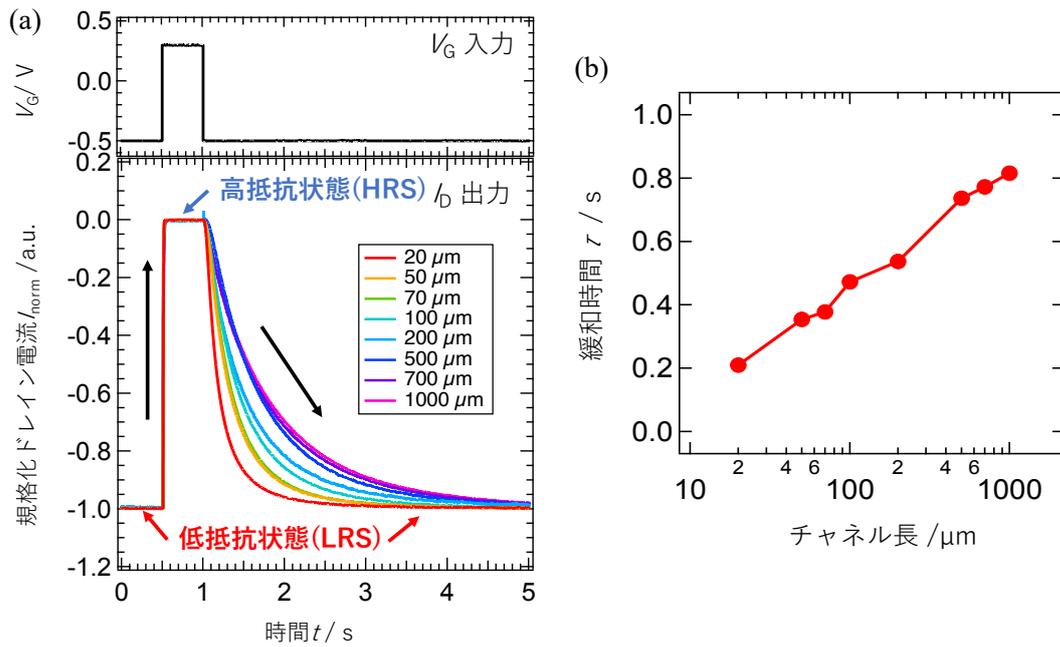


図 3.3.3 (a)パルス  $V_G$  入力に対する規格化ドレイン電流応答。(b)HRS から LRS へのスイッチングの緩和時間のチャンネル長依存性。

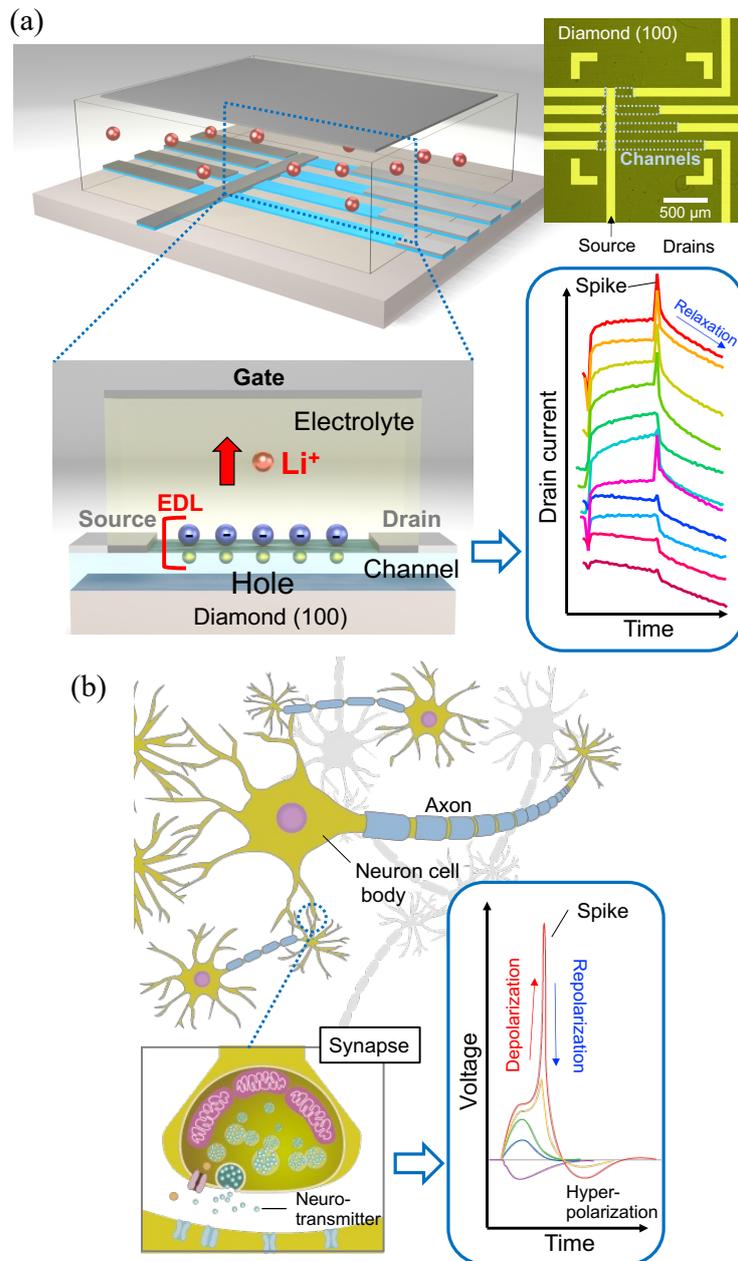


図 3.3.4 (a) イオンゲーティングリザバーの模式図と、様々な入力に対する疑似シナプス応答の例。(b)生体ニューロンの構造とシナプス応答の模式図。

### 3.4 全固体酸化還元トランジスタとの電流応答の比較

EDL 型のキャリア注入機構と比較するために、チャネル材料へのイオンの挿入脱離に伴うキャリア注入機構で動作する酸化還元型トランジスタの電気特性を評価した。デバイスは図 3.4.1(a)に示すように、リチウム-電子混合伝導体であ

る  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  薄膜チャンネルとリチウムイオン伝導性ガラスセラミック(Li-ion Conducting Glass Ceramic: LICGC)基板で構成され、LICGC 基板に直接  $\text{WO}_3$  薄膜を成膜して作製した。 $\text{WO}_3$  薄膜(100 nm)はスパッタ法で成膜し、 $V_G$  印加による  $\text{Li}^+$  ゲーティングで  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  薄膜を作製した。また、電極はメタルマスクを利用するスパッタ法で成膜し、ソースおよびドレイン電極は膜厚 50 nm の Pt 薄膜、ゲート電極は  $\text{LiCoO}_2$  (100 nm)/ Pt (50nm) 薄膜である。

図 3.4.1(b)に  $I_D$ - $V_G$  曲線と  $I_G$ - $V_G$  曲線を示す。 $I_D$  は  $V_G$  掃引開始時の値で規格化し、ドレイン電圧は 0.1 V とした。 $V_G$  を 0.5 V から 1.5 V まで掃引すると、チャンネルに  $\text{Li}^+$  が挿入され、式(3.4.1)に示す酸化還元反応により  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  に伝導電子が注入され  $I_D$  は増大した。その後、 $V_G$  を 1.5 V から 0.5 V まで掃引すると、 $I_D$  は極大となった後に大きなヒステリシスを示して減少した。このヒステリシスは、チャンネル内での遅いイオン拡散に起因しており、酸化還元トランジスタの特徴である。<sup>[5-7]</sup> したがって、図 3.3.1(a)に示した EDLT の  $I_D$ - $V_G$  曲線と比べて、酸化還元トランジスタは大きなヒステリシスを示す。

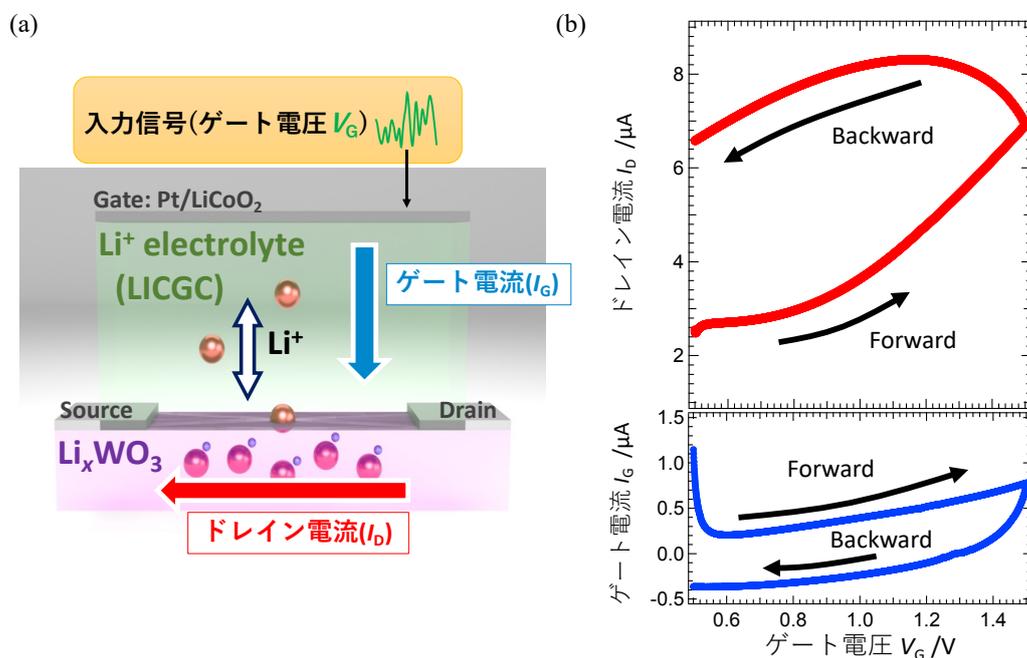
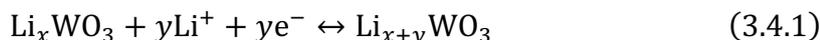


図 3.4.1 (a)酸化還元トランジスタの模式図および、(b)ドレイン電流のゲート電圧依存性(上図)とゲート電流のゲート電圧依存性(下図)。

図 3.4.2 はパルス  $V_G$  入力に対する酸化還元トランジスタの  $I_D$  応答および  $I_G$  応答を示す。図 3.3.2 に示した電気二重層トランジスタのパルス応答と比較して、緩和時間が長く  $V_G$  入力に対して  $I_D$  は緩やかに応答する。このような低速動作は時定数の長い時系列データを処理する上で有用な特徴である。また、電気二重層トランジスタと比べて、酸化還元反応に起因した比較的大きな  $I_G$  が流れる。図 3.4.2 に示すように、 $I_G$  と  $I_D$  は異なる振舞いを示すため、 $I_D$  に対する追加の特徴として  $I_G$  をリザーバ計算に利用することができる。

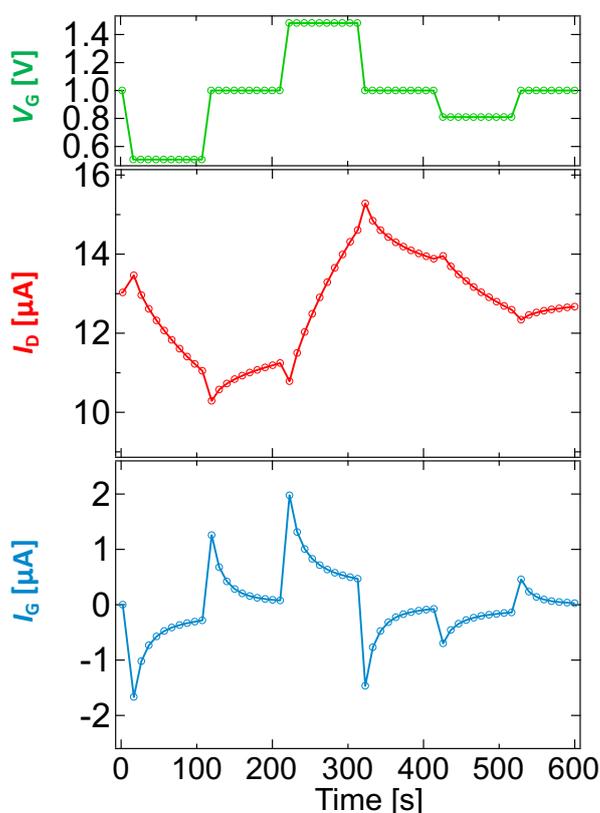


図 3.4.2 酸化還元トランジスタのパルス電圧応答。上段は入力  $V_G$  を示し、中段及び下段は、それぞれ  $I_D$  応答と  $I_G$  応答を示す。

EDLT および酸化還元トランジスタの直流電気測定は、半導体パラメータアナライザ 4200A-SCS(ケースレー)のソースメジャーユニット(Source Measure Unit: SMU)を用いて  $10^{-4}$  Pa の真空中で行った。

## 第4章 全固体電気二重層トランジスタを用いたイオンゲーティングリザーバーの性能評価と機構予測

### 4.1 画像認識タスクによる性能評価

本章から、第3章で論じた全固体電気二重層トランジスタの諸特性を活かしたイオンゲーティングリザーバー(Ion-Gating Reservoir: IGR)の性能評価について論じる。

リザーバーの非線形性と短期記憶の簡易的な評価として、機械学習や物理リザーバー等の性能評価に広く用いられる画像認識タスクを行った。画像認識タスクでは MNIST (Mixed National Institute of Standards and Technology database) と呼ばれるデータセット<sup>[8]</sup>の手書き数字認識を行う。MNIST データセットは 6 万枚の訓練データと 1 万枚の試験データで構成され、物理リザーバーコンピューティングの性能評価では、グレースケールの画像を白黒にバイナリ化し、4 ピクセルずつパルス列に変換してデバイスに入力する方法が一般的に採用される。<sup>[9-12]</sup> この方法について説明する。

図 4.1.1(a)はバイナリ化された手書き数字の一例を示す。黒く塗られたピクセルを”1”、白色のピクセルを”0”とすると、4 ピクセルに対応するパルス列の種類は”0000”から”1111”までの 16 通り存在する。例えば、図 4.1.1(a)の挿入図に対応する 4×4 ピクセルに対応する領域は、図 4.1.1(b)に示すようなパルス列に変換される。これを、デバイスのゲート端子に  $V_G$  として入力すれば、図 4.1.1(c)に示す模式図のように、各 4 ピクセル分の入力情報に対応したドレイン電流応答が得られる。ここでは、一つの入力に対して一つの応答出力のみ得られれば良く、本研究では長さ 200  $\mu\text{m}$  のチャンネルのドレイン電流応答を利用した。このドレイン電流応答から、4 パルス目入力後のある測定時刻におけるドレイン電流値をリザーバー状態として取得することで、4 ピクセル分の入力情報を 1 つのリザーバー状態で表現することができる。したがって、 $28 \times 28 = 784$  ピクセルの画像データは、リザーバーによって 196 個の情報に変換され、これをリードアウトネットワークに入力して学習を行う。画像認識タスクでは 16 通り存在する 4 ピクセル分の情報を、リザーバー状態で表現することが要求され、そのための非線形性と短期記憶が必要となる。図 4.1.1(d)はリードアウトネットワークの構造を示す。リードアウトネットワークの出力層は、数字ラベルの”0”から”9”に対応する 10 個のニュー

ーロンが設けられ、通常これらのニューロンには活性化関数としてシグモイド関数が設定される。したがって、出力層の  $j$  番目のニューロン( $j=1,2,\dots,10$ )の出力  $y_j$  は以下のように与えられる。

$$h_j = \sum_{i=1}^{196} w_{ij}x_i \quad (4.1.1)$$

$$y_j = \frac{1}{1 + e^{-h_j}} \quad (4.1.2)$$

ここで、 $x_i$  は  $i$  番目のリザーバー状態( $i=1,2,\dots,194$ )、 $w_{ij}$  は出力結合重みを示す。出力層から得られる 10 次元の出力のうち、最も値が大きいニューロンの番号を、その入力画像に対するモデルの回答とする。また、リードアウトネットワークの学習は一般的に勾配法によって行われる。[9-12]

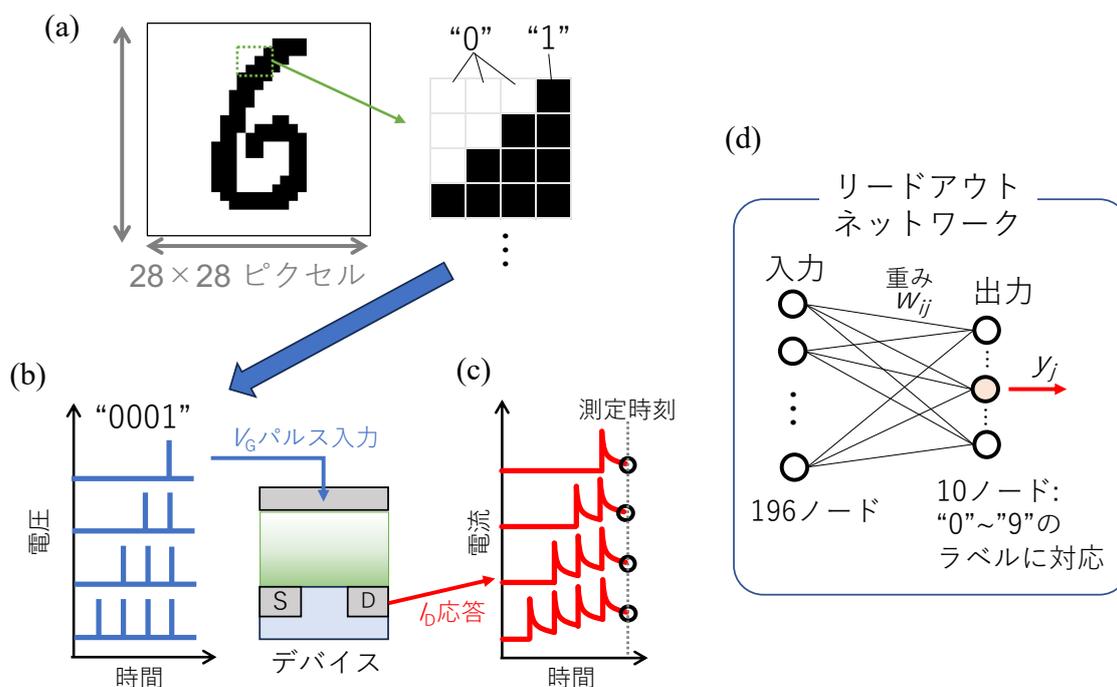


図 4.4.1 画像認識タスクにおける手順の模式図。(a) バイナリ化した MNIST データセットの一例。手書きで書かれた”6”を表す。[8] (b)入力パルス例の模式図。(c)入力パルスに対するドレイン電流応答の模式図。黒丸は電流応答から取得するリザーバー状態を示す。(d) 画像認識に利用したリードアウトネットワークの模式図。入力層にはリザーバー状態が入力される。784 ピクセルの入力画像がリザーバーによって 196 次元のリザーバー状態に圧縮されるため 196 ノード存在する。出力層は”0”から”9”の数字ラベルに対応する 10 ノード存在する。

図 4.1.2 は”0000”から”1111”までの 16 通りの入力に対するドレイン電流応答を示す。”0”に対応するピクセルとパルスインターバルでは  $V_G = -0.5$  V をデバイスに印加し、”1”に対応するピクセルでは  $V_G = 0.3$  V をデバイスに入力した。また、パルス幅とパルス間隔はそれぞれ 10 ms、12.5 ms とした。IGR の非線形性と短期記憶により、過去の入力の履歴を反映しながら  $I_D$  は増加し、入力情報のピクセル列が非線形に変換されていることがわかる。4 回目のパルス入力終了後から 10 ms 経過したときの  $I_D$  を、そのピクセル列に対応するリザーブ状態として取得した。入力したパルス列の種類に応じて、 $I_D$  は異なる応答を示し、リザーブ状態として利用する 4 回目のパルス入力に対する  $I_D$  はすべて異なる値を示している。このことは、IGR の非線形性と短期記憶により 16 通りのピクセル情報がリザーブ状態として独立に表現されたことを示す。

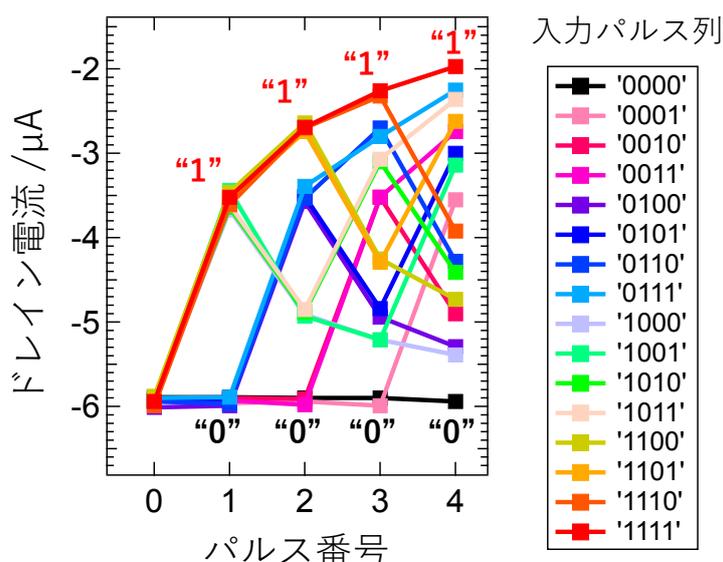


図 4.1.2 “0000”から”1111”までの 16 通りのパルス列に対応する IGR の  $I_D$  応答。4 回目のパルス入力に対する  $I_D$  応答をリザーブ状態として画像認識タスクに利用した。

これらのリザーブ状態を利用する画像認識タスクでは、訓練画像枚数を 100 枚から 6 万枚まで変化させながら図 4.1.1(d)に示すリードアウトネットワークの学習を行い、1 万枚の試験データに対するリザーブの回答の正誤から正答率を評価した。ここで、重みの更新は式(2.3.13)に示す勾配法で行い、学習率は 0.1 とした。

図 4.1.3 は正答率の訓練画像枚数依存性を示す。訓練画像枚数の増加に伴い、認識正答率は向上し、6 万枚の画像を利用した場合には 88.8% の高い正答率を達成した。比較として基本的な機械学習モデルである 3 層のニューラルネットワーク (NN) の結果を点線で示す。入力層、隠れ層および出力層はそれぞれ 784、100、10 ノードとし、活性化関数はシグモイド関数、学習率は 0.1 とした。IGR の正答率はニューラルネットワークの 95% には及ばなかったが、IGR では学習するリードアウトネットワークの重みの数は  $194 \times 10 = 1,940$  であり、ニューラルネットワークの  $784 \times 100 \times 10 = 784,000$  と比較して  $1/400$  と極めて少ない重みで 88.8% の正答率を達成した。また、同様の方式で本タスクを行った他の物理リザーバ<sup>[9-12]</sup>の結果 (83~90.2%) と比較しても、IGR の正答率は同程度かわずかに高かった。一方で、このタスクではバイナリ化された 4 ピクセルを区別して表現するための非線形性と短期記憶のみがリザーバに要求されるため、比較的容易である。したがって、他の物理リザーバとの性能差が分かりづらい。そこで、本研究ではより難易度の高い時系列データ処理に関するタスクで IGR の性能を評価した。

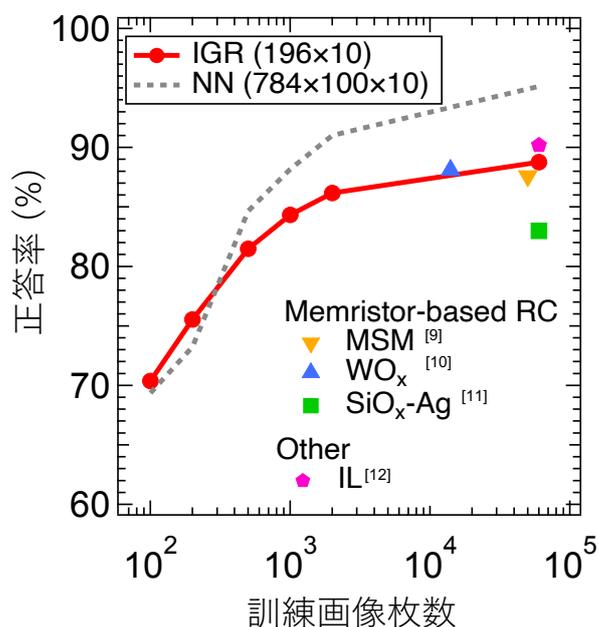


図 4.1.3 試験データに対する認識正答率の訓練画像枚数依存性。<sup>[9-12]</sup> NN、MSM、IL はそれぞれ Neural Network、Magnetic Skyrmion Memristor、Ionic Liquid を示す。凡例のカッコ内はネットワークの構造を示す。

## 4.2 二次非線形変換タスクによる性能評価

リザーバーコンピューティングは入力されたデータに対するリザーバーの非線形性、高次元性、短期記憶と言った特徴を情報処理に利用するため、時系列データ解析に適した機械学習の枠組みである。ここでは、IGRの時系列データ解析タスクにおける計算性能を評価するために、以下の式(4.2.1)で定義される二次非線形方程式の解析タスクを行った。<sup>[13]</sup>

$$y_t(k) = 0.4y_t(k-1) + 0.4y_t(k-1)y_t(k-2) + 0.6u^3(k) + 0.1 \quad (4.2.1)$$

ここで、 $k, u(k), y_t(k)$ はそれぞれ離散時間、入力、モデル出力であり、入力  $u(k)$ は 0 から 0.5 までの値を取るランダム波とした。この二次非線形方程式では、入力  $u(k)$ に対して二次の非線形変換がなされた  $y_t(k)$ が一意に決まる。この非線形変換をリザーバーで学習し再現することがこのタスクの目的である。二次の力学系は電気通信技術と深い関わりがあることから積極的に研究がなされており、PRCのベンチマークタスクとしても用いられる。<sup>[9,10]</sup> この方程式は入力の三乗、過去の入力に依存した出力およびそれらの交差項からなるため、リザーバーにはこれらの要素を表現する非線形性、短期記憶、高次元性が要求される。

図 4.2.1 に二次非線形変換タスクの模式図を示す。一次元入力から高次元のリザーバー状態を得るために、本研究では図 3.2.1 に示すように 1 ゲート-1 ソース-8 ドレイン構造で長さの異なるチャンネルを有する電気二重層トランジスタを製作した。各ドレイン端子に一定  $V_D$  を印加しながら、共通ゲート端子に電圧変換した入力情報を  $V_G$  パルス信号として印加すれば、8 つの  $I_D$  応答を物理的なノードとして得ることができる。更なるリザーバー状態の高次元化を実現するために、8 つの物理的なノードに加え一つの  $I_D$  から 1 離散時間につき 10 個の値を仮想ノードとして取得した。従って、8 つの物理ノードと 10 個の仮想ノードの組み合わせにより合計で 80 個のリザーバー状態  $X_i$  ( $i=1,2,\dots,80$ )を得ることができ、読み出し重み  $W_i$  との線形和で以下のようにリザーバー出力  $y(k)$  を得る。

$$y(k) = \sum_{i=1}^N W_i X_i(k) + b \quad (4.2.2)$$

ここで、 $N$  ( $=80$ ) と  $b$  はそれぞれリザーバーサイズとバイアスである。読み出し重み  $W_i$  はデータ長  $L=450$  ステップの訓練区間において、正則化パラメータ  $\beta=5 \times 10^{-4}$  とするリッジ回帰で学習した。目標波形に対するリザーバー出力の誤差は式

(4.2.3)で定義する規格化平均二乗誤差(Normalized Mean Squared Error: NMSE)で評価した。<sup>[9,10]</sup>

$$\text{NMSE} = \frac{\sum_{k=1}^L [y_t(k) - y(k)]^2}{\sum_{k=1}^L y_t^2(k)} \quad (4.2.3)$$

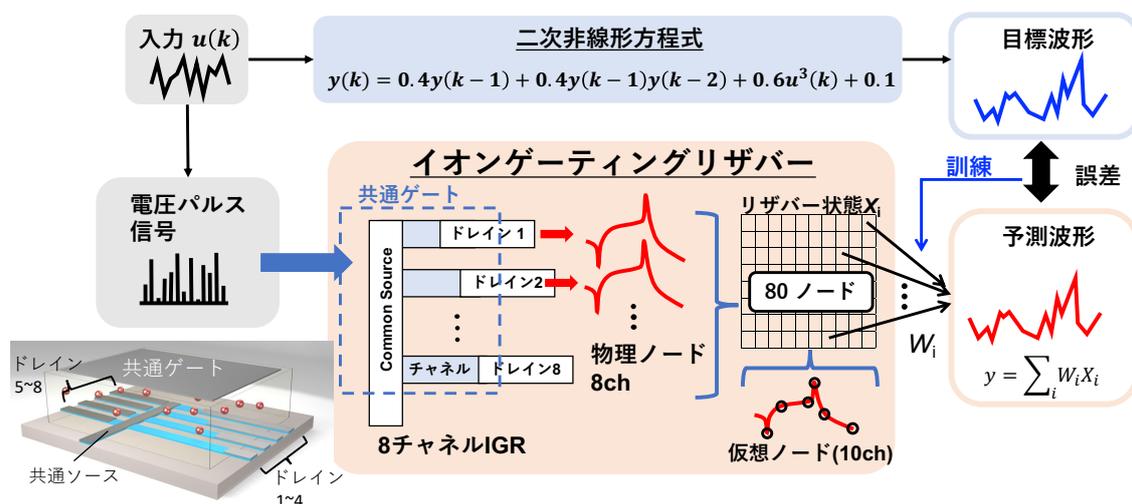


図 4.2.1 二次非線形変換タスクの模式図。IGR では電圧変換された入力に対する  $I_D$  応答から仮想ノードを取得することでリザーバー状態を得る。そして、それらと重みの線形和で予測波形を生成する。

図 4.2.2(a)に入力した  $V_G$  パルスを示す。0 から 0.5 の値をとる入力  $u(k)$  は、0 V から 0.5 V のゲート電圧信号  $V_G(k)$  に変換し、パルス周期  $T=20$  ms、デューティ比  $D=50\%$  の  $V_G$  パルス信号として IGR の共通ゲート端子に入力した。パルスインターバルの区間では 0 V の  $V_G$  を印加した。図 4.2.2(b)は -0.5 の一定ドレイン電圧を印加して測定した、 $V_G$  入力に対する IGR の規格化  $I_D$  応答を示す。 $I_D$  応答はチャンネル長  $L_{ch}$  によって異なる振舞いを示し、入力情報は非線形に変換されている。特に、 $V_G$  パルスの立ち上がりと立ち下がり部分で見られるスパイクはチャンネル長に応じて異なる。このスパイクはイオン電流によって誘起される  $I_G$  によるもので、EDL における充電電荷量の変化に依存する。 $I_G$  は数 nA 程度と比較的小さいため、 $I_G$  に比べて  $I_D$  が小さいほど顕著に現れる。従って、抵抗の低い短チャンネル ( $L_{ch} \leq 100 \mu\text{m}$ ) ではスパイクは発生せず、抵抗の高い長チャンネル ( $L_{ch} \geq 200 \mu\text{m}$ ) ではスパイクが現れる。

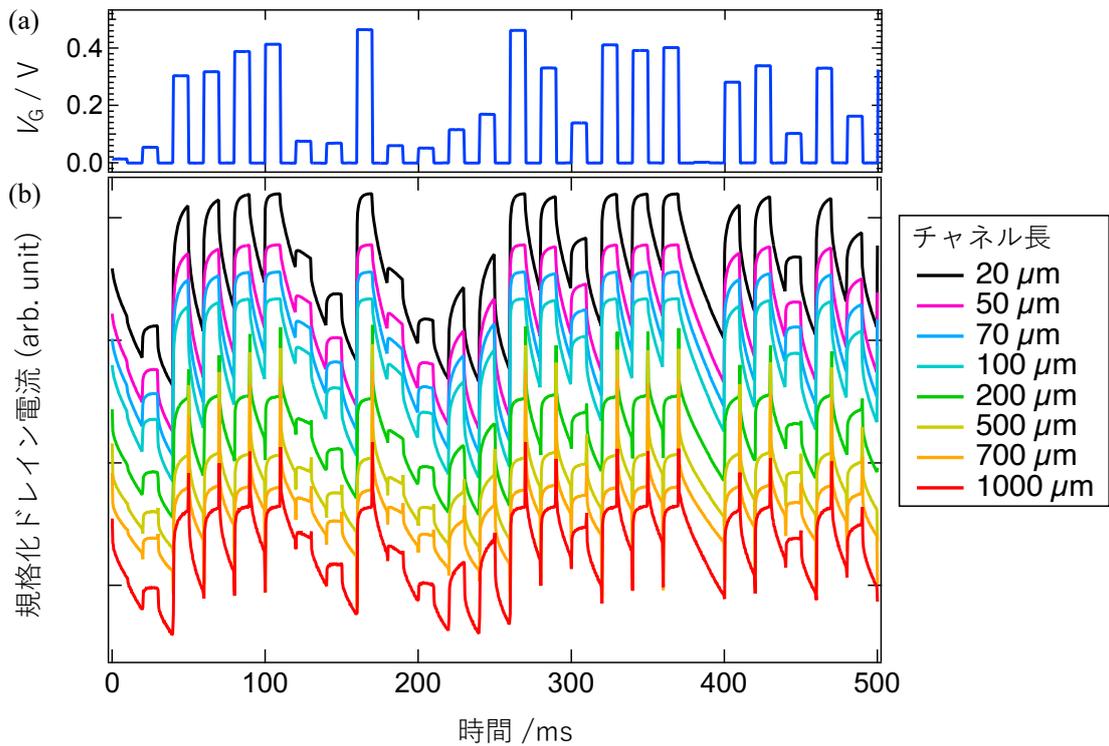


図 4.2.2 (a) ランダム波入力  $u(k)$  を変換したゲート電圧パルス信号。(b) ゲート電圧パルス信号に対する規格化ドレイン電流応答。

図 4.2.3 に仮想ノードの取得方法を示す。青線は IGR に入力した  $V_G$  を示し、赤線はそれに対して得られた  $I_D$  応答のうち  $L_{ch}=1000 \mu\text{m}$  の結果を示す。時刻 80 ms から 100 ms はある離散時間  $k$  における入出力関係と対応し、このうち、時刻 80 ms から 90 ms が電圧変換された  $u(k)$  である  $V_G(k)$  の入力区間、時刻 90 ms から 100 ms は 0 V の  $V_G$  を印加するパルスインターバル区間に対応する。そして、図 4.2.3 に黒丸で示すように入力区間から等間隔に 5 点(Node1, ..., 5)、インターバル区間から等間隔に 5 点(Node6, ..., 10) の合計 10 点を仮想ノードとして 1 離散時間あたりの  $I_D$  応答から取得した。<sup>[14]</sup> 前者のノードは、チャンネルの抵抗状態が LRS から HRS へと変化する比較的早い緩和過程を捉えたノードで、 $V_G$  入力に対する電解質/チャンネル界面での  $\text{Li}^+$  の蓄積によって支配される。一方で、後者のノードは、チャンネルの抵抗状態が HRS から LRS へと変化する比較的遅い緩和過程を捉えたノードである。これは、電解質中の  $\text{Li}^+$  の駆動が高いチャンネル抵抗の影響を受けるイオン-電子連結ダイナミクスに起因している。また、ノード 1 と 6 はスパイク状  $I_D$  のピークに位置する特徴的なノードである。このように、仮想ノード

ドを用いることでEDL特有の特徴である非対称緩和やスパイク挙動を効果的にリザーバー状態として抽出することができる。

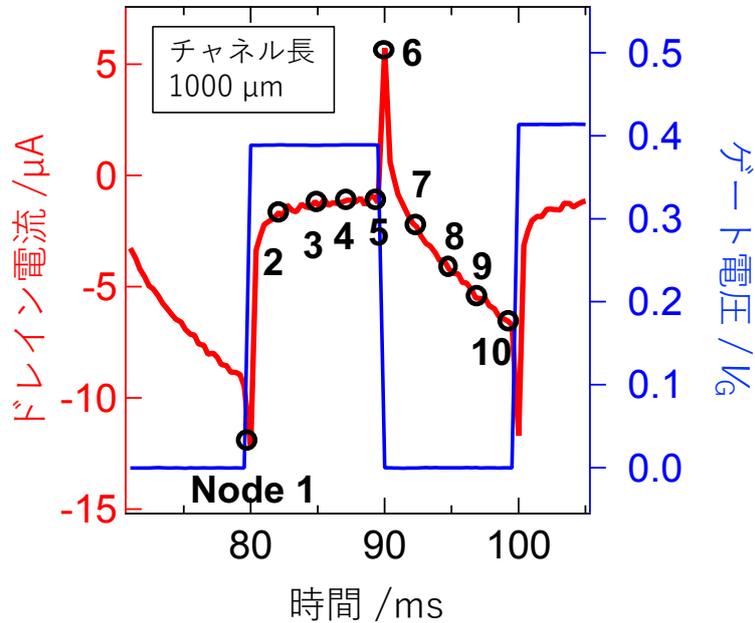


図 4.2.3 仮想ノードの取得方法。青線は時刻 60 ms から 120 ms における  $V_G$  入力を示し、赤線はそれに対する長さ 1000  $\mu\text{m}$  チャンネルの  $I_D$  応答を示す。黒丸は仮想ノードの取得位置を示す。

図 4.2.4 (a)は、ランダム波  $u(k)$  入力に対して各仮想ノード (1000  $\mu\text{m}$  チャンネル) から得られたリザーバー状態を離散時間  $k$  に対して示す。また、図 4.2.4 (b)は離散時間  $k=295$  における、仮想ノードによるリザーバー状態の取得例を改めて示した。EDL 特有の挙動を仮想ノードにより効果的に抽出しているため、同じ  $I_D$  応答から得られた 10 個のリザーバー状態は多様な挙動を示し、リザーバーに要求される特性である高次元性を実現していることがわかる。図 4.2.4 (a)では、長さ 1000  $\mu\text{m}$  チャンネルから得られた 10 リザーバー状態のみ示したが、IGR では  $V_G$  入力に対して長さの異なるチャンネルから 8 つの  $I_D$  応答が得られるため、全体のリザーバー状態数  $N$  は 80 となる。

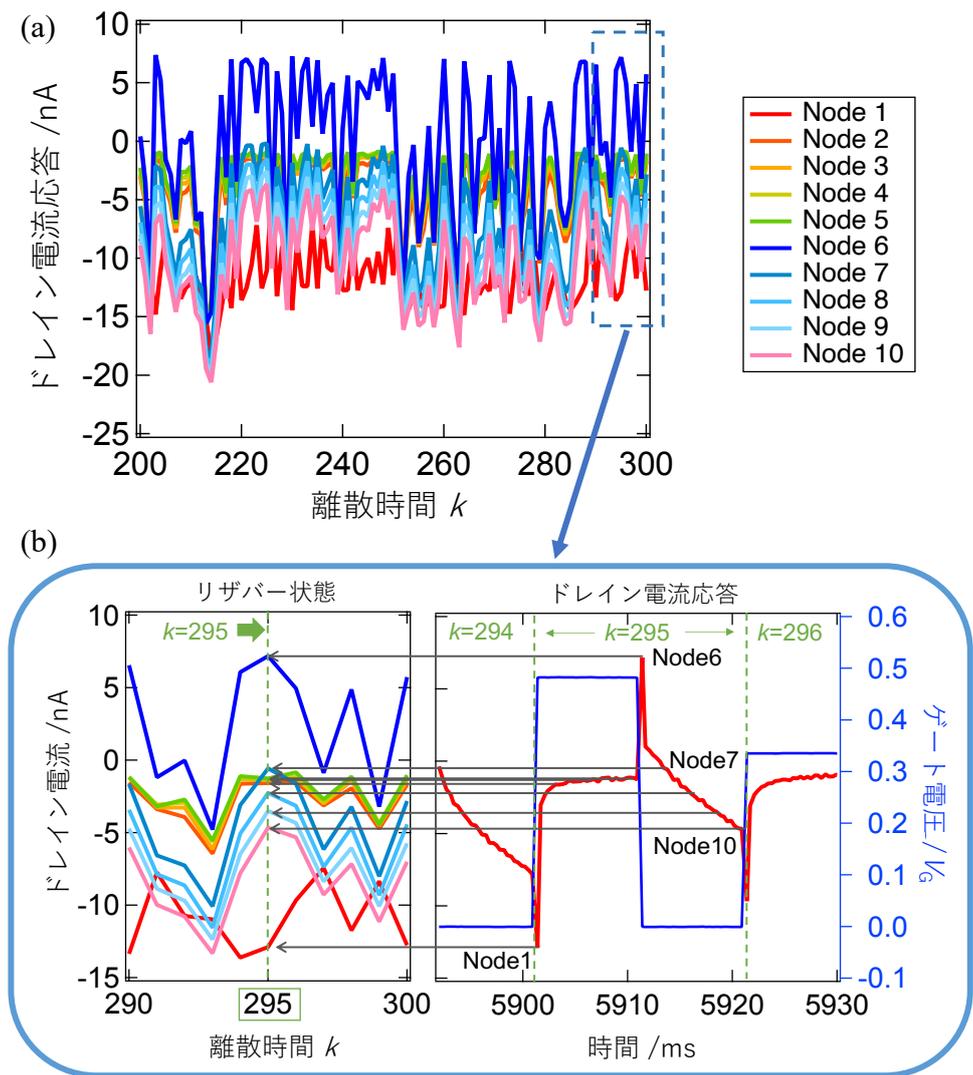


図 4.2.4 (a) チャンネル長  $1000 \mu\text{m}$  の  $I_D$  応答から仮想ノードにより得られたリザーバー状態。(b) 離散時間  $k=295$  におけるリザーバー状態と  $I_D$  応答を並べて示した。

これらのリザーバー状態と読み出し重みの線形和で得られた訓練データに対するリザーバーの予測波形[式(4.2.2)]と目標波形[式(4.2.1)]を図 4.2.5(a)に示す。両者はよく一致しており、このときの NMSE は  $1.62 \times 10^{-4}$  と十分低い。このことは、IGR が式(4.2.1)に示す二次非線形方程式を再構成する表現力を有していることを示す。次に、訓練データで学習した読み出し重みを固定した状態で、訓練に利用していない別のデータセットである試験データを入力して、リザーバー出力と目標波形を比較する試験で IGR の計算性能を評価した。図 4.2.5(b)に試験データ

におけるリザバー出力と目標波形を示す。試験データにおいてもリザバーの予測波形と目標波形はよく一致しており、このときの NMSE は  $2.08 \times 10^{-4}$  と十分低い。このことは、あらゆる入力データセットに対して IGR は式(4.2.1)に示す二次非線形変換を実行できることを意味し、IGR がこの二次非線形方程式を学習したことを示す。

図 4.2.5(c)にこのタスクにおける他の物理リザバーとの誤差の比較を示す。<sup>[9,10]</sup>他の物理リザバーと比較して、IGR と同様にイオンと電子が動作に関与するメモリスタよりも試験誤差は一桁以上小さく、スピトルクオシレータ(Spin-torque-oscillator: STO)のシミュレーションと比較しても試験誤差は 1/6 以下であった。このことは、IGR が時系列データ解析タスクにおいて優れた性能を発揮することを示している。IGR のこのような優れた計算性能は、EDL におけるイオン-電子連結ダイナミクスに起因した複雑で多様な特徴を効果的に利用できることに由来する。さらに、別の重要な要因としては IGR のこうした優れた特性が安定して再現されたことが挙げられる。これは、IGR が入力データに対して行う高次元空間への非線形マッピングが、訓練データと試験データの両方で同じように行われたことを示し、IGR のデバイスとしての安定性の高さを示す。そして、このことは IGR がリザバーに要求される重要な特性であるエコーステートプロパティを満足することを示唆する。<sup>[15]</sup>

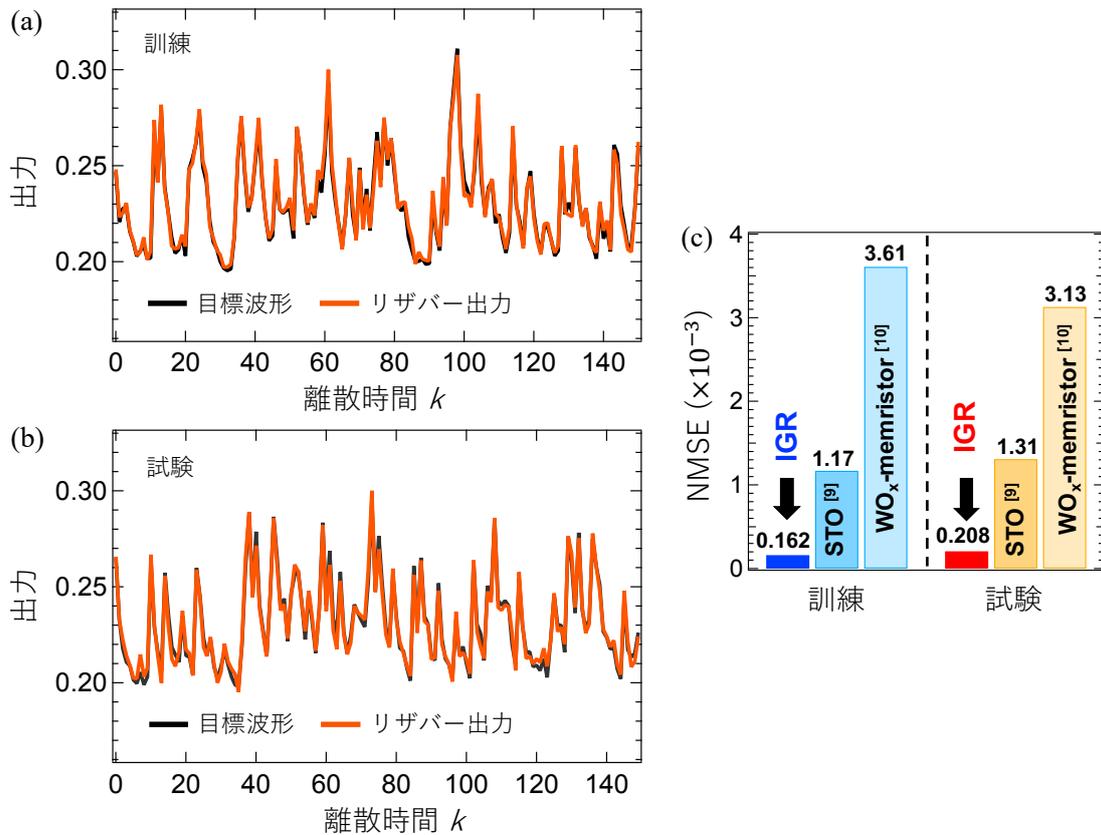


図 4.2.5 二次非線形変換タスクによる IGR の性能評価。(a)訓練データセットに対する IGR の出力と目標波形。(b)試験データセットに対する IGR の出力と目標波形。(c)訓練データセットおよび試験データセットに対する Prediction error の他の物理リザーバーとの比較。[9,10]

#### 4.3 二次非線形自己回帰移動平均モデルの予測タスクによる性能評価

より難易度の高い時系列データ解析タスクとして、式(4.3.1)に示す二次非線形自己回帰移動平均 (second-order nonlinear autoregressive moving average: NARMA2)モデルの予測タスク(NARMA2 タスク)を行った。NARMA2 タスクは PRC のベンチマークタスクとして一般的に採用されている。[16-21]

$$y_t(k+1) = 0.4y_t(k) + 0.4y_t(k)y_t(k-1) + 0.6u^3(k) + 0.1 \quad (4.3.1)$$

ここで、 $u(k)$ は二次非線形変換タスクと同様に 0 から 0.5 の値をとるランダム波である。ある離散時刻  $k$ における入力  $u(k)$ に対するリザーバー状態  $X(k)$ と読み出し重みの線形和[式(4.2.2)]で、モデル出力  $y_t(k+1)$ を予測することが NARMA2 タス

クの目的である。目標波形  $y_t(k)$  に対する予測波形  $y(k)$  の誤差指標として式(4.3.2)で定義される、目標波形の分散で規格化した規格化平均二乗誤差  $NMSE_{\text{var}}$  を採用した。<sup>[17-21]</sup>

$$NMSE_{\text{var}} = \frac{1}{L} \frac{\sum_{k=1}^L [y_t(k) - y(k)]^2}{\sigma^2[y_t(k)]} \quad (4.3.2)$$

ここで、 $\sigma^2(\cdot)$  は分散である。入力ランダム波は二次非線形変換タスクと同様に  $V_G(k) = u(k)$  V の電圧に変換し、周期  $T$ 、デューティ比  $D$  のパルス信号に変換して IGR に入力した。そして、二次非線形変換タスクと同様の手順で、長さの異なるチャンネルから得られた 8 つの  $I_D$  応答から図 4.2.3 に示したように 10 点の仮想ノード取得し、合計 80 リザーバー状態を生成してリザーバー計算を行った。

図 4.3.1(a) に NARMA2 タスクにおける試験データに対する  $NMSE_{\text{var}}$  のデューティ比  $D$  およびパルス周期  $T$  依存性を示す。入力パルス周期が 20 ms 以上、デューティ比が 75% 以上の動作領域で良好な予測性能が確認された。特に、パルス周期 50 ms、デューティ比 75% で最も良い予測性能（試験データに対して  $NMSE_{\text{var}}=0.020$ ）が得られた。この条件下での IGR による予測出力と目標波形を図 4.3.1(b) に示す。両者は非常によく一致しており、IGR が NARMA2 モデルで生成された時系列を正しく予測していることがわかる。

図 4.3.1(c) はこれまで報告されている他の物理リザーバーと本研究の試験データに対する  $NMSE_{\text{var}}$  の比較を示す。<sup>[17-21]</sup> 本研究における NARMA2 タスクにおける誤差は極めて小さく、他の物理リザーバーと比較しても性能は最高水準であることがわかる。特に、本研究と同様にイオンが動作に関与する液体系電解質を利用する電気化学セル<sup>[18,20]</sup>と比較して、 $NMSE_{\text{var}}$  は約 1/10 から 1/3 程度であった。また、LICGC 固体電解質と  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  を利用する酸化還元トランジスタと比べても誤差は十分低い。さらに、フルシミュレーションのリザーバーである ESN に匹敵する高い計算性能を達成した。このことは、ソフトウェアに匹敵する PRC の実現に向けた大きな可能性を示す。

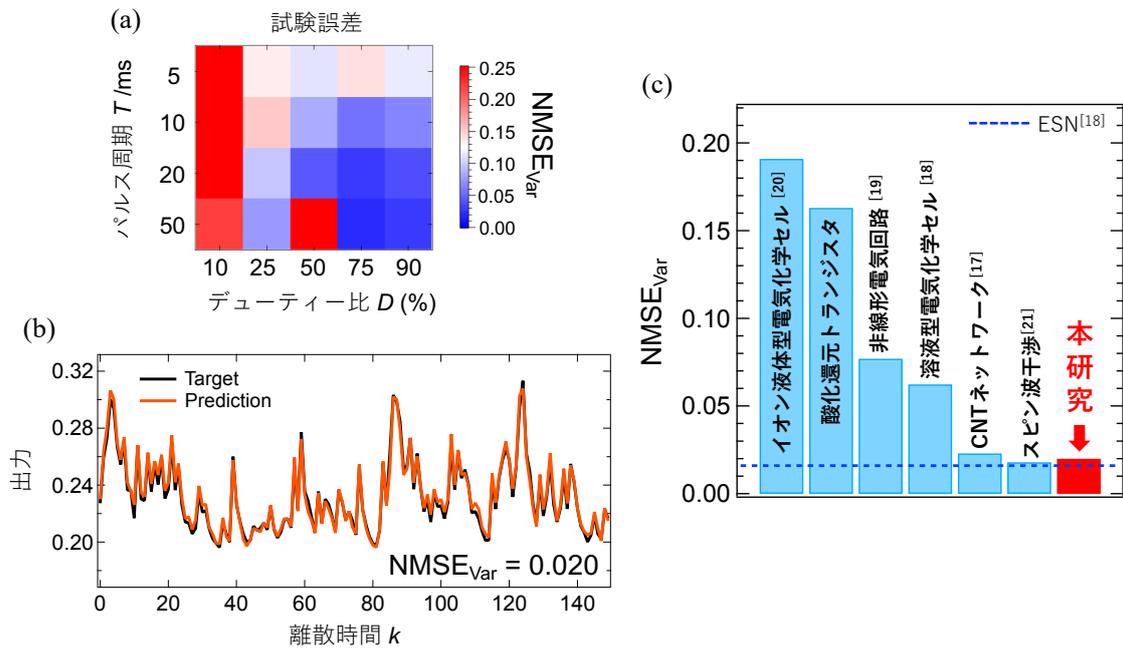


図 4.3.1 NARMA2 タスクによる性能評価。(a)試験データセットに対する NARMA2 タスクにおける  $NMSE_{Var}$  のパルス周期  $T$  およびデューティー比  $D$  依存性。(b)最適条件( $T=50$  ms,  $D=75\%$ )における目標波形と予測波形。(c)他の物理リザーバーとの NARMA2 タスクの  $NMSE_{Var}$  の比較。[17-21] 青点線はシミュレーションのリザーバーコンピューティングである ESN の結果を示す。ESN と CNT はそれぞれ、Echo State Network と Carbon Nanotube の略語である。

#### 4.4 有限要素解析を用いた物理シミュレーションによる固固界面での電荷密度分布

IGR の特徴的な入出力特性を明らかにするために、イオンと電子のダイナミクスを有限要素法解析による物理シミュレーションを行った。シミュレーションには COMSOL multiphysics software (COMSOL inc) を利用した。図 4.4.1(a) にシミュレーションモデルの模式図を示す。シミュレーションモデルは  $\text{Li}^+$  電解質、チャンネル、EDL および電極で構成される。図 4.4.1(b) はシミュレーション結果の一例として、0 V の  $V_G$  および -0.5 V の  $V_D$  印加時の定常状態における EDL 近傍の電解質の  $\text{Li}^+$  密度分布とチャンネルのホール密度分布を示す。電解質の  $\text{Li}^+$  密度分布は  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  に対する変化量を示した。

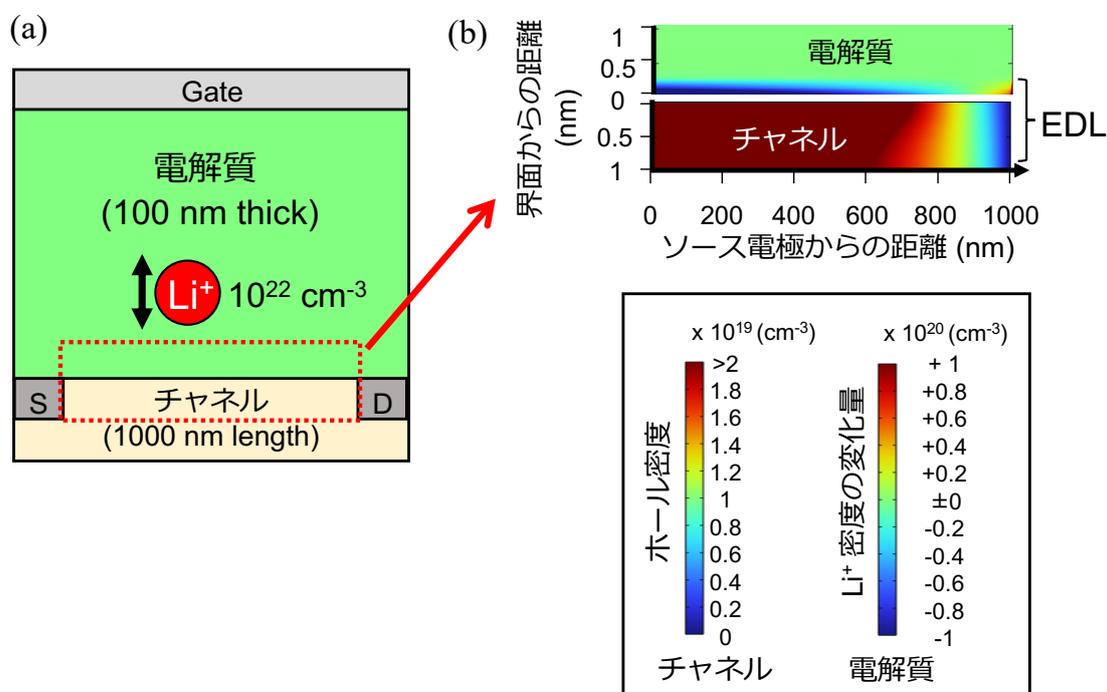


図 4.4.1(a)シミュレーションモデルの模式図。(b)定常状態における EDL 近傍の電解質の  $\text{Li}^+$  密度分布とチャンネルのホール密度分布。

図 4.4.2 に 4 つの連続した  $V_G$  パルス印加条件下でのシミュレーションモデルの  $I_D$  応答を示す。シミュレーションモデルはデバイスの特徴であるスパイクを伴う非対称  $I_D$  緩和を再現しており実際の電気化学的輸送現象を再現していることを裏付けている。動作中の EDLT におけるイオンと電子 (ホール) の振舞いを

把握するために、特定の時点におけるイオンとホール密度分布のスナップショットを確認した。

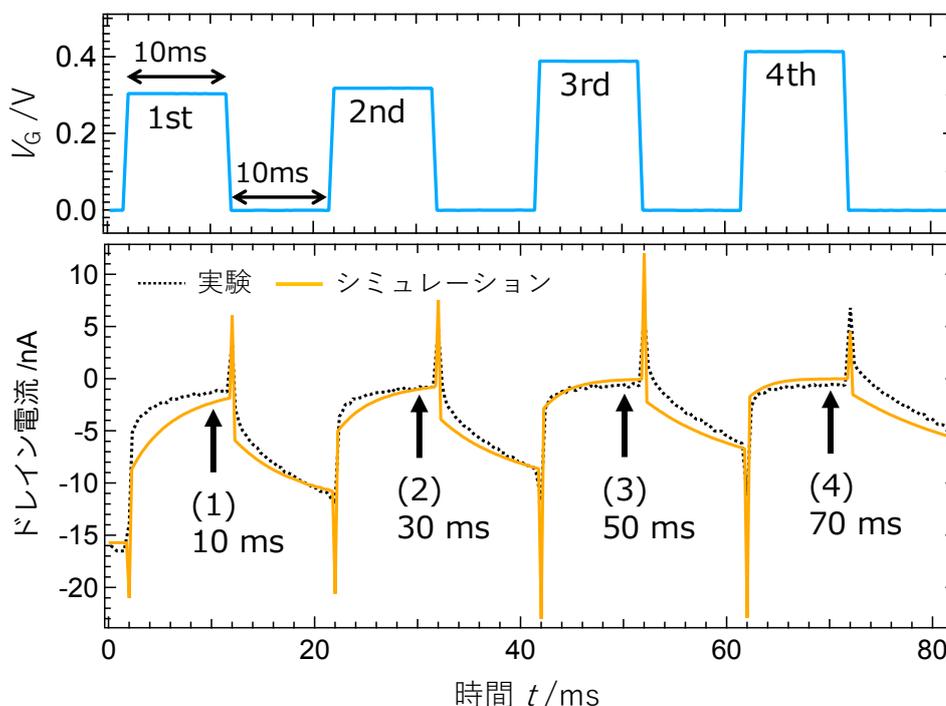


図 4.4.2  $V_G$  パルス入力(上段)とそれに対する  $I_D$  応答(下段)。シミュレーションモデルの結果を橙色で示し、実デバイスの結果を黒点線で示した。

図 4.4.3 は図 4.4.2 に示した  $I_D$  応答から、一回目の  $V_G$  パルス入力に対する時刻 ( $t=2$  ms から 22 ms) の  $\text{Li}^+$  密度分布とホール密度分布のスナップショットを示す。図 4.4.3 (i) に示す初期状態 ( $t=1.75$  ms) のスナップショットでは、チャンネル面内(ソース電極からドレイン電極に向けた方向)におけるキャリア分布が見られ、正電荷を帯びたホールと負電荷を帯びた  $\text{Li}$  空孔の密度が、ドレイン電極近傍よりもソース電極近傍で高くなっている。これは、ソース電極とドレイン電極の間に  $V_D$  ( $= -500$  mV) を印加することで、チャンネル面内電圧分布による EDL が形成されることに対応している。図 4.4.3 の(ii) から (v) に示した最初の  $V_G$  パルスを印加している間では、 $\text{Li}^+$  はチャンネル/電解質界面に向かって移動し、電解質中の  $\text{Li}^+$  蓄積領域とチャンネル中のホール空乏領域はドレイン電極からソース電極に向かっ

て徐々に進行する。ホール空乏領域の増加に伴い、チャンネルの抵抗状態は LRS から HRS へ変化する。図 4.4.3 の(vi)から(x)に示したパルスインターバルの間では、電解質とチャンネルの両方で逆のプロセスが生じるため、チャンネルの抵抗状態は再び LRS へと変化する。図 4.4.3(i)の初期状態( $t=1.75$  ms)と、図 4.4.3(x)のパルス終了後( $t=21.75$  ms)の電荷密度分布を比較すると、両者の分布は異なり、入力パルスの情報が電荷密度分布として保存されていることがわかる。これは、順方向プロセス( $2$  ms $<t<12$  ms)よりも逆方向プロセス( $12$  ms $<t<22$  ms)の方が緩和時間が長いことに起因しており、IGR における短期記憶と非線形性の起源である。界面に形成された EDL における過剰な  $\text{Li}^+$  (および Li 空孔) の面外分布は、界面から 0.3 nm 以内に蓄積しており、電気二重層におけるヘルムホルツ層の形成を示す。<sup>[1]</sup> 図 4.4.4 は硬 X 線光電子分光法によるその場観察で評価した LSZO/Au 界面における固体電気二重層の電位分布である。EDL 界面から LSZO 側で 1 nm 以下の領域では電位が急峻に変化し、ヘルムホルツ層の形成を示している。本研究のシミュレーション結果は、こうした固体電気二重層の特徴と一致している。

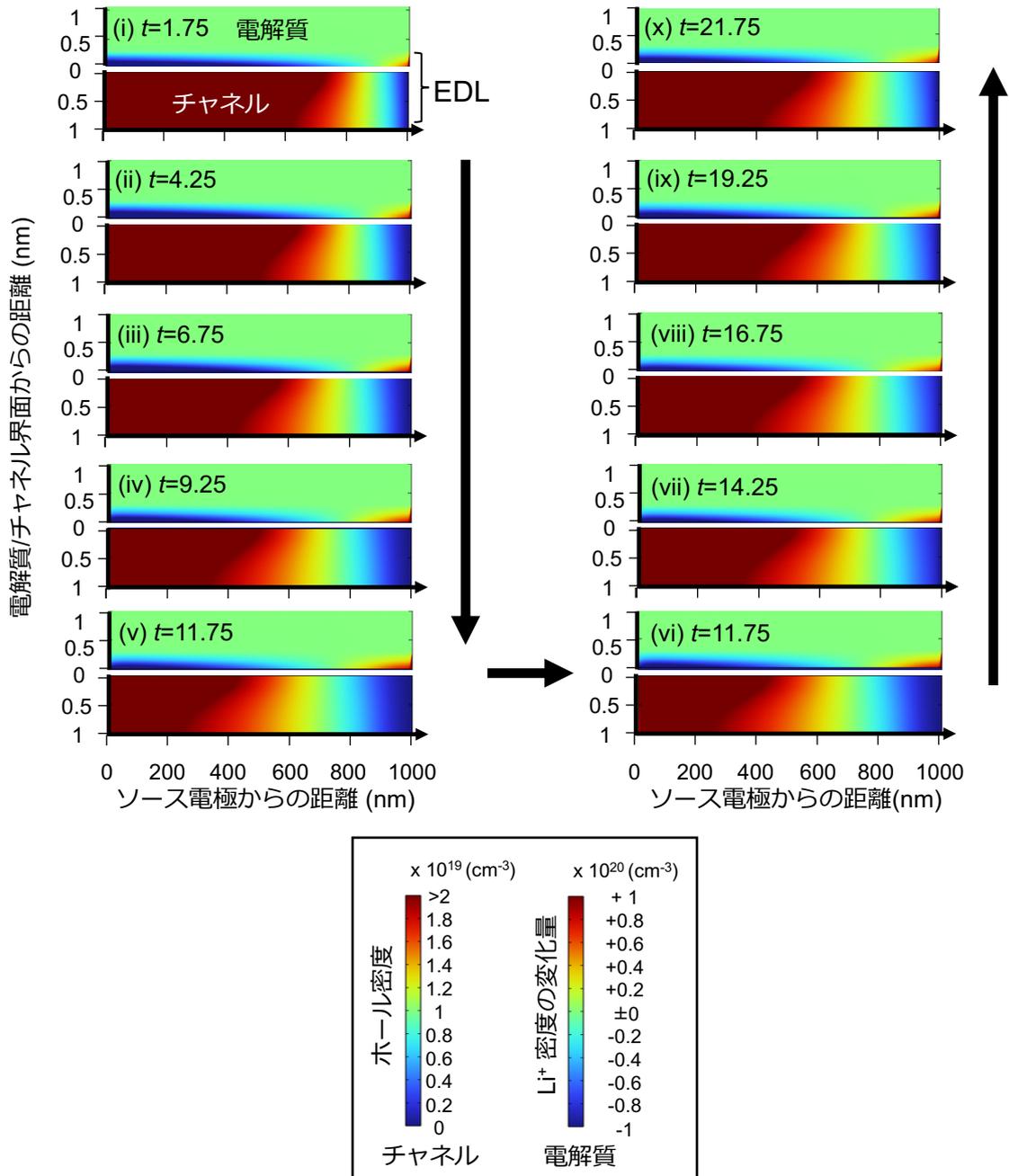


図 4.4.3 一回目の  $V_G$  パルス入力に対する  $\text{Li}^+$ 密度分布およびホール密度分布のスナップショット。

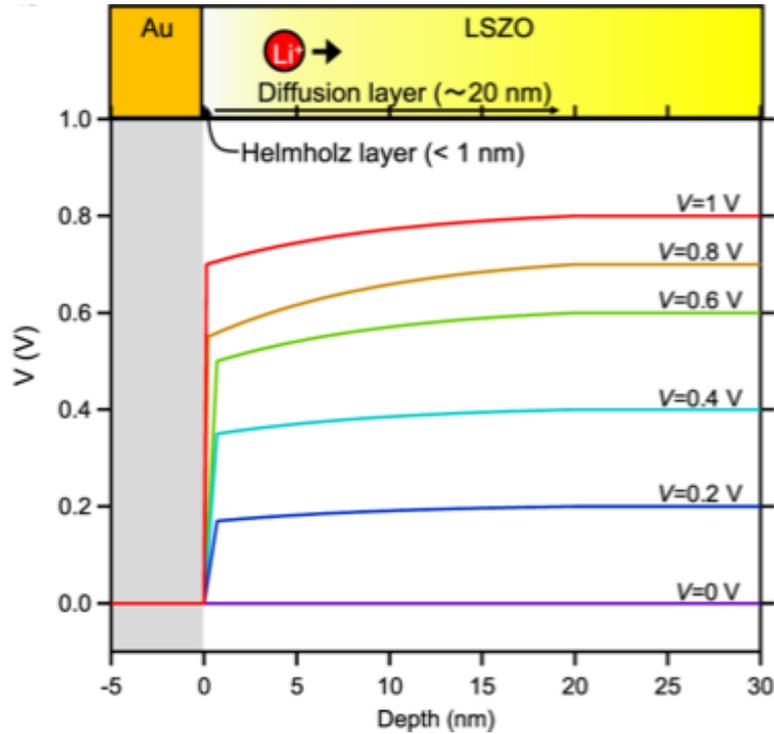


図 4.4.4 硬 X 線光電子分光法によるその場観察で評価した LSZO/Au 界面における固体電気二重層の電位分布<sup>[1]</sup> Reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license. [1].

図 4.4.2 に示す第 1 から第 4 パルス印加時の  $\text{Li}^+$  とホール密度分布のスナップショットを図 4.4.5 に示す。4 つのパルス入力に対するキャリア分布を比較すると、入力の繰り返しによってチャンネル内にさまざまな電荷密度パターンが生じることがわかる。例えば、 $t = 50 \text{ ms}$  では低ホール密度領域がドレイン側からソース側に進むだけでなく、チャンネル/電解質界面から  $0.3 \text{ nm}$  以内に島状のパターンも現れる。これは、このような低ホール密度領域の進行がドレイン側からだけでなくソース側からも進行することで、過渡的に様々な電荷密度パターンが生じるためである。このように、過去の履歴と入力を反映したイオンとホールの複雑なキャリア分布パターンが IGR の計算資源の根底にあると考えられ、これを  $I_D$  として測定することでリザーブ計算に利用した。

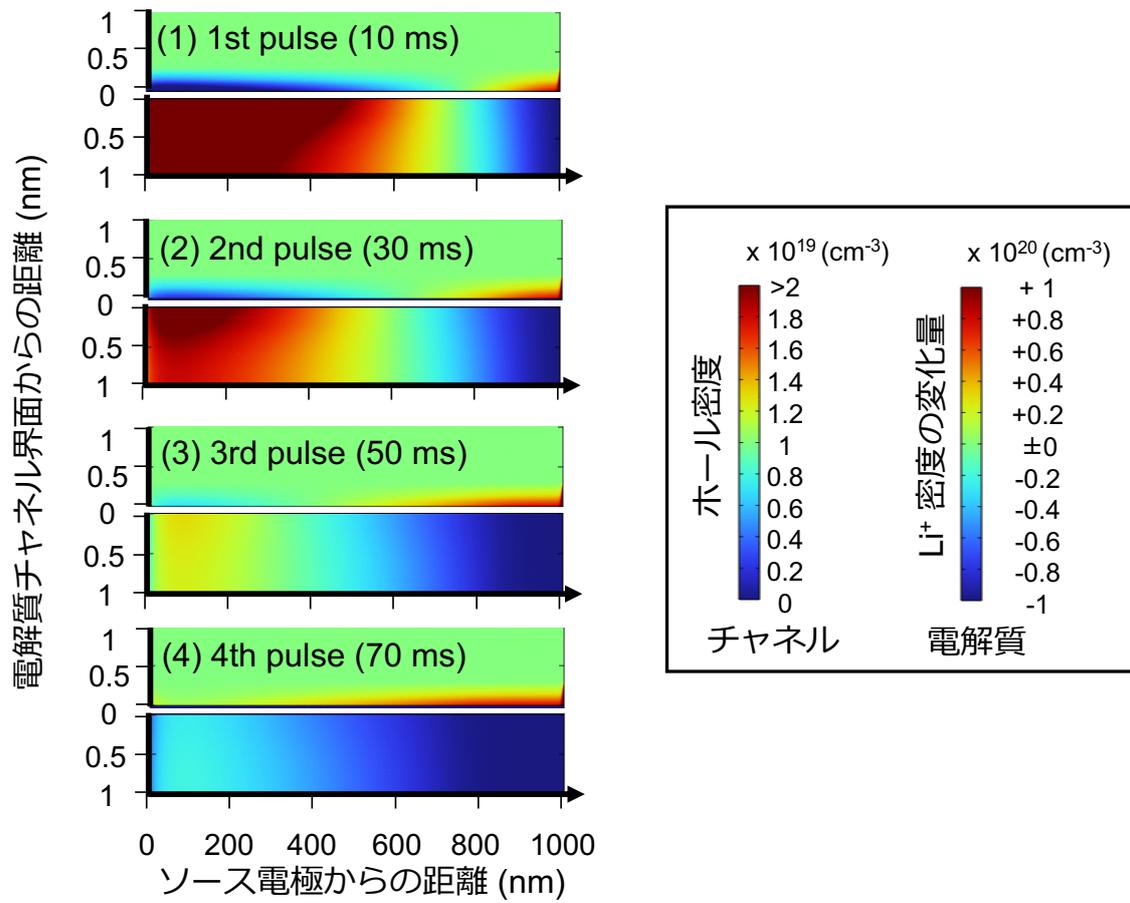


図 4.4.5 各  $V_G$  パルス入力に対する Li<sup>+</sup>密度分布およびホール密度分布のスナップショット。

#### 4.5 カオス解析による力学系状態の評価

IGR の高い計算性能の起源を力学系の観点から評価するために、未知の力学系に基づく時系列データの直接解析に用いられるヤコビ行列法で、力学系の軌道安定性を定量化するリアプノフ指数を計算した。<sup>[22-24]</sup> 図 4.5.1 にカオス時系列解析で使用した、三角波  $V_G$  入力に対する IGR の  $20\ \mu\text{m}$ 、 $700\ \mu\text{m}$ 、 $1000\ \mu\text{m}$  チャネルの非線形  $I_D$  応答を示す。これらのチャネルは、スパイクの存在を含め、チャネル長に応じて全く異なる非線形応答を示している。 $L_{\text{ch}} = 20\ \mu\text{m}$  の  $I_D$  応答は入力三角波に応じて単調増加（青矢印）と単調減少（赤矢印）を示すのに対し、 $L_{\text{ch}} = 700\ \mu\text{m}$  と  $L_{\text{ch}} = 1000\ \mu\text{m}$  の  $I_D$  応答は負性微分抵抗素子のような非線形入出力特性を示し、非常に複雑な挙動を示した。具体的には、 $L_{\text{ch}} = 700\ \mu\text{m}$  と  $L_{\text{ch}} = 1000\ \mu\text{m}$  の  $I_D$  応答は入力  $V_G$  が増加する領域（図中赤で着色）の一部分では青矢印で示すように  $I_D$  出力が減少し、入力  $V_G$  が減少する領域（図中青で着色）では赤矢印で示すように  $I_D$  出力が増加している。こうした負性微分抵抗のような非線形入出力特性は、力学系として秩序とカオスの中間に位置するカオスの縁状態にあるメモリストタでも報告されている非線形挙動である。<sup>[25]</sup> IGR の非線形性を詳細に解析するために、8 つのチャネルから得られた  $I_D$  に対して、図 4.2.3 のノード 1 からノード 5 に相当する 5 つの仮想ノードを取得し、40 のリザーバー状態  $X_{L_{\text{ch}}, \text{Node } i}$  を生成した。各リザーバー状態は 0 から 1 の範囲に値が収まるように規格化した。

図 4.5.2 は、 $L_{\text{ch}} = 20\ \mu\text{m}$ 、 $L_{\text{ch}} = 700\ \mu\text{m}$ 、 $L_{\text{ch}} = 1000\ \mu\text{m}$  のノード 1 とノード 5 のリザーバー状態から得られたリターンマップ [ $X(k)$  vs  $X(k+1)$ ] を示す。各仮想ノードと各チャネル長（物理ノード）でリターンマップが全く異なることから、IGR は仮想ノードとチャネル長を導入して高次元化した結果、良好な多様性を実現していることがわかる。図 4.5.2 の左図に示す  $L_{\text{ch}} = 20\ \mu\text{m}$  でのリターンマップは、軌跡幅が狭く三角波入力に対してほぼ完全に周期的な応答を示している。一方、図 4.5.2 の中央と右に示す  $L_{\text{ch}} = 700\ \mu\text{m}$  と  $L_{\text{ch}} = 1000\ \mu\text{m}$  のリターンマップは軌跡の幅が広く、リザーバー状態が周期ごとにわずかに変化する比較的不安定な応答であることを示している。同様の不安定な特性は、カオス状態やカオスの縁状態のメモリストタ<sup>[25]</sup>やナノワイヤネットワーク<sup>[26]</sup>でも報告されている。ヤコビ行列法<sup>[22-24]</sup>を用いて、秩序-カオスダイナミクスの指標である IGR のリアプノフ指数  $\lambda$  を計算した。

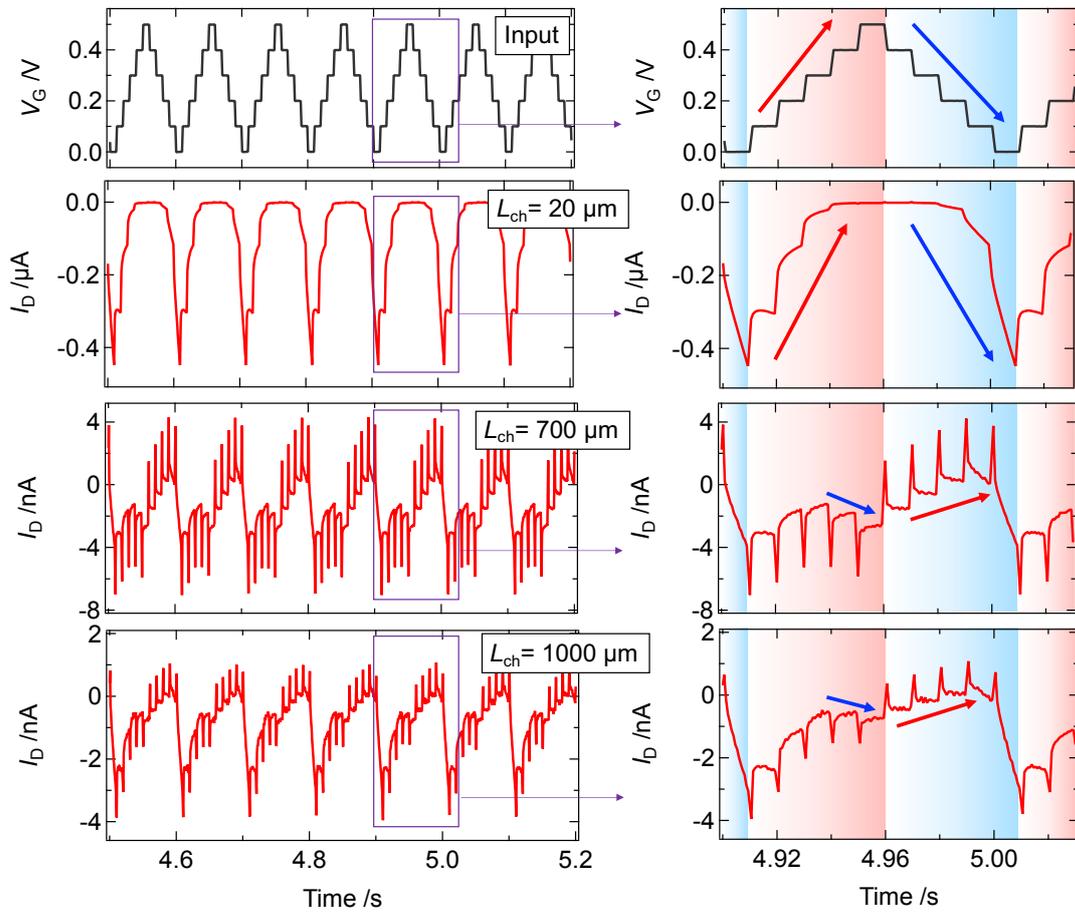


図 4.5.1 カオス解析に利用した IGR の三角波  $V_G$  入力に対する  $I_b$  応答。右図はある 1 周期の結果を拡大して示した。

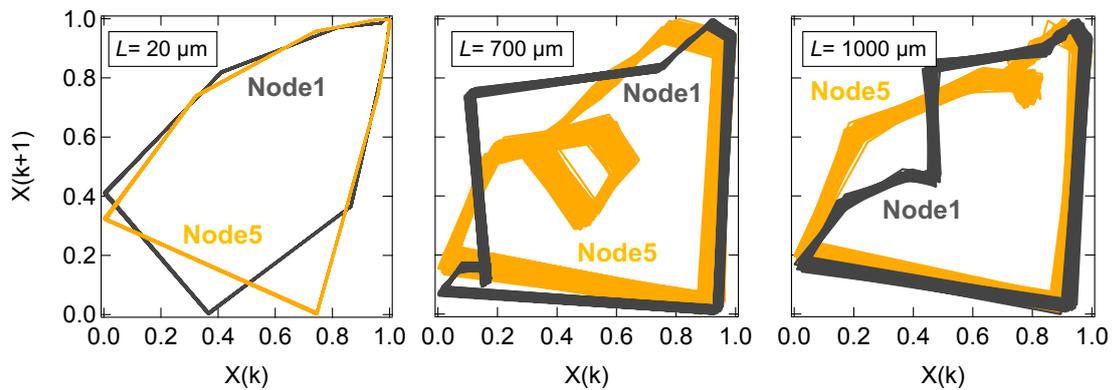


図 4.5.2 リザーブ状態のリターンプロット。ノード 1 はあるステップの入力直後のノードに対応し、スパイクを示すノードである。ノード 5 はそのステップの最後のノードに対応する。

図 4.5.3(a)は、 $X_{20\mu\text{m,Node1}}$ ,  $X_{700\mu\text{m,Node1}}$ ,  $X_{700\mu\text{m,Node5}}$  方向の軸を 41 次元位相空間の断面の一つとして選択して作成した位相空間のアトラクターを示す。このアトラクターから計算されたリアプノフスペクトルを図 4.5.3(b)に示す。IGR の最大リアプノフ指数 $\lambda_{\text{Max}}$  は $-6.3 \times 10^{-3}$  である。最大リアプノフ指数 $\lambda_{\text{Max}}$  がゼロ近傍にある力学系はカオスの縁と呼ばれ、物理リザーバー<sup>[26-28]</sup>、フルシミュレーションリザーバー<sup>[22,29,30]</sup>、リカレントニューラルネットワーク<sup>[31]</sup>では情報処理におけるロバスト性から、カオスの縁で高い計算性能が得られることが報告されている。<sup>[32]</sup> IGR の高い計算性能もまた、非線形性と高次元によって達成されたカオスの縁状態に起因すると考えられる。

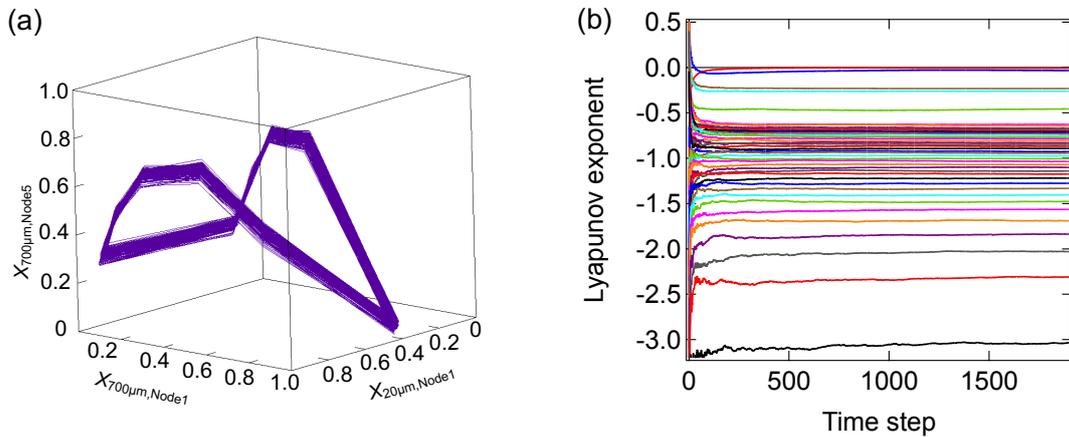


図 4.5.3 (a)40 次元リザーバー状態に入力を加えた 41 次元アトラクターの 3 次元断面図。リアプノフ指数の計算は 41 次元空間上のアトラクターを解析することで行われた。(b)IGR のリアプノフスペクトラム。横軸は入力した三角波のステップ数を示す。

#### 4.6 相関係数によるリザーバー状態の高次元性評価

リザーバーに要請される特徴の一つである高次元性は、独立して異なる振る舞いを示すノードが複数存在することで達成され、ノード同士の相関係数を評価することで解析できる。あるノード  $i$  と  $j$  の相関係数  $r_{ij}$  は式(4.6.1)で定義され、その絶対値  $|r_{ij}|$  が小さいほどノード  $i$  と  $j$  の相関が低く両者がシステム全体の高次元性に貢献していることを表す。

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^L \{X_i(k) - \bar{X}_i\} \{X_j(k) - \bar{X}_j\}}{\sqrt{\frac{1}{L} \sum_{k=1}^L \{X_i(k) - \bar{X}_i\}^2} \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{k=1}^L \{X_j(k) - \bar{X}_j\}^2}} \quad (4.6.1)$$

ここで、 $X_i(k)$  および  $X_j(k)$  はそれぞれノード  $i$  およびノード  $j$  のリザーバー状態、 $\bar{X}_i$  はリザーバー状態の平均値である。

IGR は異なる長さのチャンネル長から得られる物理ノード(ドレイン電流応答)と、それらの仮想ノードの組み合わせで高次元化を行う。そこで、物理ノード同士の相関を明らかにするために、図 4.2.2 に示したランダム波入力に対する各チャンネルの電流応答の相関係数を評価した。各チャンネル長同士の相関係数のヒートマップを図 4.6.1(a)に示す。相関係数のヒートマップから、緩和時間が短くスパイクを示さない短チャンネル(20  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ )の電流応答と、緩和時間が長くスパイクを示す長チャンネル(200  $\mu\text{m}$ ~1000  $\mu\text{m}$ )同士の相関係数が特に低いことがわかる。このことは、チャンネル長による物理的な高次元化が有効であることを示すとともに、緩和時間やスパイクの有無などの電流応答の性質が極端に変わる領域において特に効果的であることを意味する。図 4.6.1(b)は特に相関係数が低い、長さ 20  $\mu\text{m}$  および 700  $\mu\text{m}$  チャンネルの規格化電流応答を示す。そして、これらの電流応答同士の散布図を図 4.6.1(c)に示す。電流応答の散布図は仮想ノード位置に応じて色分けして示した。その結果、仮想ノードに応じて、異なるチャンネル長に対する散布図のばらつきは大きく異なることがわかった。例えば、黒色で示すノード 10 については 20  $\mu\text{m}$  チャンネルおよび 700  $\mu\text{m}$  チャンネルのリザーバー状態は直線状に並び両者の相関が極めて高いのに対し、スパイクを示すノード 1(赤色)やノード 6(青色)では散布図はばらつき、相関が比較的小さい。したがって、物理的なノードごとの違いを効果的にリザーバー状態として利用するためには、こうした違いを反映した仮想ノードが存在することが重要である。

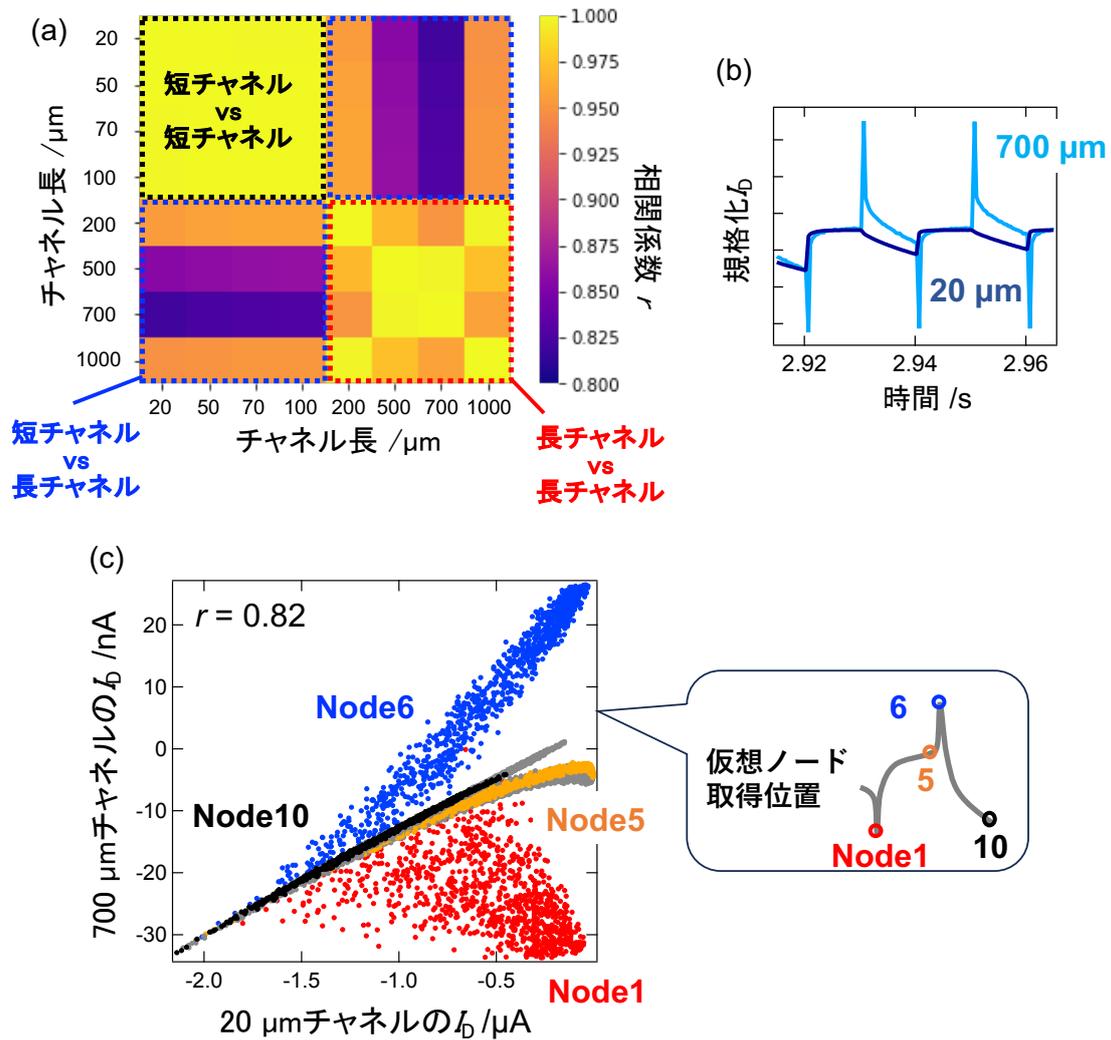


図 4.6.1 (a)各チャンネルに対する電流応答同士の相関係数のヒートマップ。(b)最も相関係数が低い 20  $\mu\text{m}$  および 700  $\mu\text{m}$  チャンネルの電流応答の一例。(c)20  $\mu\text{m}$  チャンネルと 700  $\mu\text{m}$  チャンネルの電流応答の散布図。仮想ノードに応じて色分けして示した。挿入図は仮想ノードの取得位置を表す。

次に、仮想ノードごとの相関を明らかにするために、同じチャンネル長の電流応答から得られた、異なる仮想ノード同士の相関係数を評価した。図 4.6.2(a)は短チャンネル(20  $\mu\text{m}$ )の電流応答から得られたリザーバー状態における仮想ノードごとの相関係数のヒートマップを示す。ノード 1 からノード 5 は入力パルス印加中(on 区間)に対応するリザーバー状態、ノード 6 からノード 10 はパルスインターバ

ル中(off 区間)に対応するリザーバー状態である。仮想ノードごとの相関係数は、青点線で示す on 区間と off 区間同士の領域(on 区間 vs off 区間)で特に低いことがわかった。これは、入力パルスに対する IGR の非対称緩和に起因する結果であり、EDL 効果に基づく特徴的な電流応答がリザーバー計算に必要な高次元性の向上に寄与することを示す。また、この傾向は非対称性がより強力な長チャネルほど顕著に見られた。図 4.6.2(b)は長チャネル(700  $\mu\text{m}$ )の電流応答から得られたリザーバー状態における仮想ノードごとの相関係数のヒートマップを示す。図 4.6.2(a)に示した短チャネルのヒートマップと比べると、on 区間と off 区間同士の相関係数は明らかに低いことがわかる。加えて、スパイクを示す長チャネルではスパイクに対応するノード 1 とノード 6 が特に低い相関係数を示すことから、これらのノードが明確に高次元性に寄与することがわかった。図 4.6.2(c)は長チャネルにおけるノード 10 に対するノード 1(上図)およびノード 6(下図)のリザーバー状態の散布図を示す。両者はいずれもばらつきが大きく、互いに非線形な関係であるため、読み出しネットワークの線形計算では互いに表現できない有効なノードであることがわかる。このように同じチャネルの電流応答から得られたリザーバー状態に対しても仮想ノードの違い(リザーバー状態を取得する位相時間の違い)により効果的に高次元化を達成し、その効果は仮想ノードを取得する位相時間中に特徴的なダイナミクスが共存する場合において特に有効であることが明らかとなった。カオスの縁状態に認められる情報処理能力に優れた非線形性に加え、このような良好な高次元性も IGR の高い計算性能の一因であると考えられる。

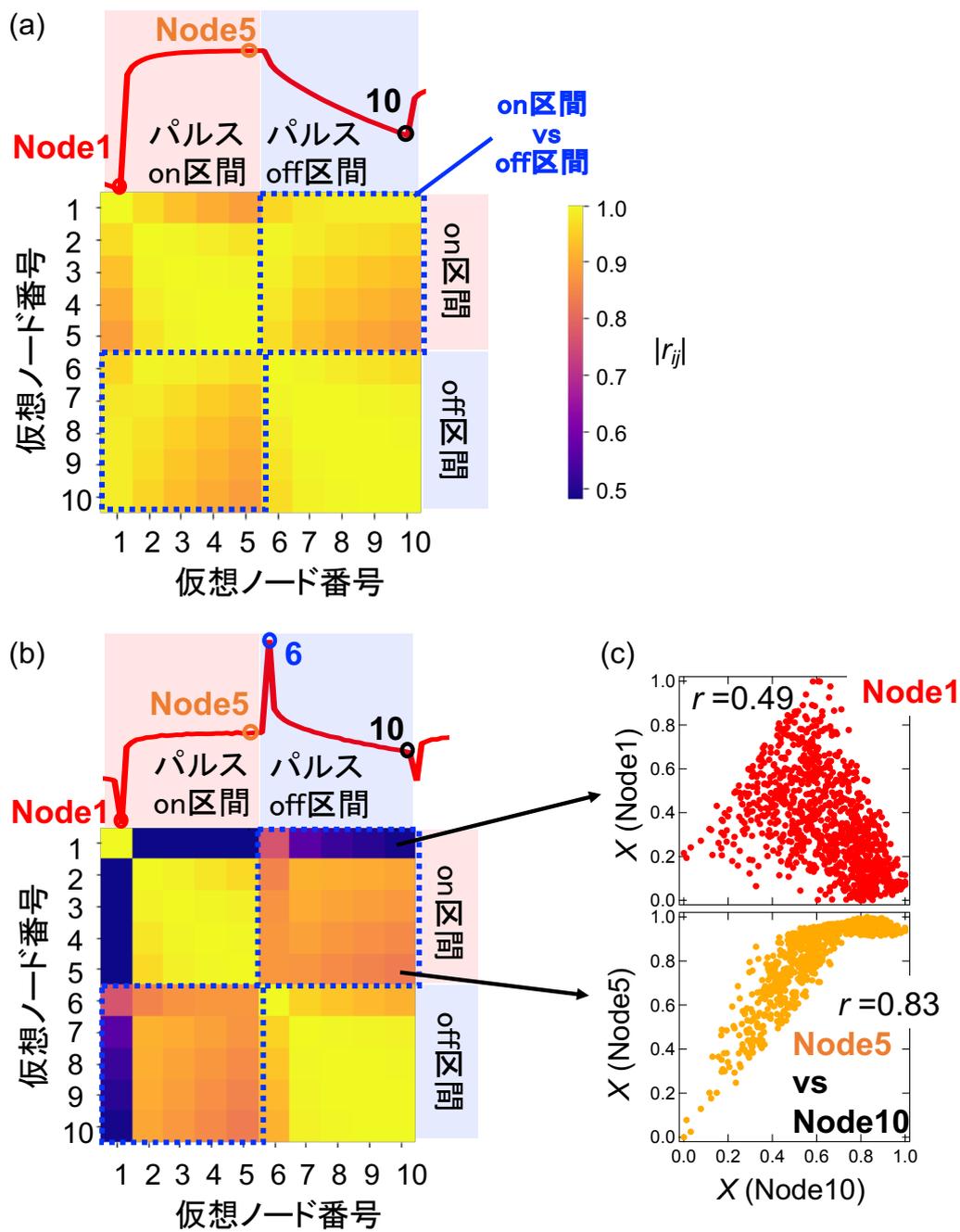


図 4.6.2 (a)長さ 20  $\mu\text{m}$  および(b)長さ 700  $\mu\text{m}$  チャンネルの電流応答から取得したリザバー状態における仮想ノードごとの相関係数のヒートマップ。(c)700  $\mu\text{m}$  チャンネルのリザバー状態の散布図。上図はノード 10 に対するノード 1、下図はノード 10 に対するノード 5 のプロットである。

## 参考文献

- [1] T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi and K. Terabe, *Communications Chemistry* **4**, 117 (2021).
- [2] M. Takayanagi, D. Nishioka, T. Tsuchiya, M. Imura, Y. Koide, T. Higuchi and K. Terabe, *Materials Today Advances* **18**, 100393 (2023).
- [3] H. Kawarada, *Sur. Sci. Rep.* **26**, 205 (1996).
- [4] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**, 043502 (2013).
- [5] T. Tsuchiya, K. Terabe, M. Ochi, T. Higuchi, M. Osada, Y. Yamashita, S. Ueda, and M. Aono, *ACS Nano* **10**, 1655 (2016).
- [6] W. Namiki, T. Tsuchiya, M. Takayanagi, T. Higuchi and K. Terabe, *ACS Nano* **14**, 16065 (2020).
- [7] D. Nishioka, T. Tsuchiya, T. Higuchi and K. Terabe, *Neuromorphic Computing and Engineering* **3**, 034008 (2023).
- [8] Y. LeCun, L. Bottou, Y. Bengio and P. Haffner, *Proc. IEEE* **86**, 2278 (1998).
- [9] C. Du, F. Cai, M. A. Zidan, W. Ma, S. H. Lee and W. D. Lu, *Nature Communications* **8**, 2204 (2017).
- [10] W. Jiang, L. Chen, K. Zhou, L. Li, Q. Fu, Y. Du and R. H. Liu, *Applied Physics Letters* **115**, 192403 (2019).
- [11] R. Midya, Z. Wang, S. Asapu, X. Zhang, M. Rao, W. Song, Y. Zhuo, N. Upadhyay, Q. Xia and J. J. Yang, *Advanced Intelligent Systems* **1**, 1900084 (2019).
- [12] S. G. Koh, H. Shima, Y. Naitoh, H. Akinaga, and K. Kinoshita, *Scientific Reports* **12**, 6958 (2022).
- [13] A. F. Atiya and A. G. Parlos, *IEEE Trans. Neural Netw.* **11**, 697 (2000).
- [14] L. Appeltant, M. C. Soriano, G. Van der Sande, J. Danckaert, S. Massar, J. Dambre, B. Schrauwen, C. R. Mirasso and I. Fischer, *Nature Communications* **2**, 468 (2011).
- [15] H. Jaeger, German National Research Center for Information Technology GMD Technical Report **148**, 13 (2001).
- [16] K. Nakajima, H. Hauser, T. Li and R. Pfeifer, *Scientific Reports* **5**, 10487 (2015).
- [17] M. Akai-Kasaya, Y. Takeshima, S. Kan, K. Nakajima, T. Oya and T. Asai *Neuromorphic Computing and Engineering* **2**, 014003 (2022).

- [18] S. Kan, K. Nakajima, T. Asai, and M. Akai-Kasaya, *Advanced Science* **9**, 2104076 (2022).
- [19] S. Kan, K. Nakajima, Y. Takeshima, T. Asai, Y. Kuwahara and M. Akai-Kasaya, *Phys. Rev. Appl.* **15**, 024030 (2021).
- [20] D. Sato, H. Shima, T. Matsuo, M. Yonezawa, K. Kinoshita, M. Kobayashi, Y. Naitoh, H. Akinaga, S. Miyamoto, T. Nokami, and T. Itoh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 49712 (2023).
- [21] W. Namiki, D. Nishioka, Y. Yamaguchi, T. Tsuchiya, T. Higuchi, and K. Terabe, *Adv. Intel. Syst.*, 2300228 (2023).
- [22] K. Fukuda and Y. Horio, *Nonlinear Theory Appl. IEICE* **12**, 639 (2021).
- [23] M. Sano and Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1082 (1985).
- [24] J. Dambre, D. Verstraeten, B. Schrauwen and S. Massar, *Sci. Rep.* **2**, 514 (2012).
- [25] S. Kumar, J. P. Strachan and R. S. Williams, *Nature* **548**, 318 (2017).
- [26] J. Hochstetter, R. Zhu, A. Loeffler, A. Diaz-Alvarez, T. Nakayama and Z. Kuncic, *Nature Communications* **12**, 4008 (2021).
- [27] N. Akashi, T. Yamaguchi, S. Tsunegi, T. Taniguchi, M. Nishida, R. Sakurai, Y. Wakao and K. Nakajima, *Phys. Rev. Res.* **2**, 043303 (2020).
- [28] J. Nakayama, K. Kanno and A. Uchida, *Opt. Express* **24**, 8679 (2016).
- [29] J. Boedecker, O. Obst, J. T. Lizier, N. M. Mayer and M. Asada, *Theory in Biosciences* **131**, 205 (2012).
- [30] D. Snyder, A. Goudarzi and C. Teuscher, *Phys. Rev. E* **87**, 042808 (2013).
- [31] N. Bertschinger and T. Natschläger, *Neural Comput.* **16**, 1413 (2004).
- [32] C. G. Langton, *Phys. D Nonlinear Phenomena* **42**, 12 (1990).

## 第5章 結論

本研究では効率的な情報処理を実現する新しい物理リザバーコンピューティングデバイスとして、固固界面における電気二重層効果を利用するイオンゲーティングリザバー(IGR)を開発した。開発したデバイスは電気二重層効果の存在が実証されている、LSZO リチウムイオン電解質と水素終端ダイヤモンドチャンネルからなる電気二重層トランジスタで構成される。リザバーに要請される特徴の一つである高次元性を満足するために、長さの異なる複数のチャンネルを有する多端子構造デバイスである。チャンネル長に応じて応答速度やチャンネル抵抗が異なるため、共通ゲート端子への入力に対して、特徴の異なる複数のドレイン電流応答を得ることができる。また、デバイスは入力や過去の履歴に応じてスパイクや非対称な緩和を伴う疑似シナプス応答を示した。特に、パルス入力に対する非対称なドレイン電流応答は本デバイスの最大の特徴であり、電解質とダイヤモンドの固固界面において、Li イオンの輸送がダイヤモンドの抵抗状態に影響されることに起因している。以上の効果によってもたらされる特徴的な電氣的挙動を IGR は物理リザバーコンピューティングのための計算資源として利用した。

本研究ではまず初めに、MNIST データセットの手書き数字認識タスクによる性能評価を行った。このタスクではグレースケールの手書き数字画像をバイナリ化し、4 ピクセルずつパルスとしてデバイスに入力する。そして、4 パルス目のデバイス応答をリザバー状態として利用し、リードアウトネットワークに入力してタスクを行った。その結果、訓練画像枚数が6万枚のとき、1万枚の試験データに対する認識正答率は88.8%と比較的良好であった。これは、3層ニューラルネットワークにおける、95%には及ばなかったが、学習する重みの数を1/400まで縮小することができた。

時系列データ解析として、二次非線形方程式の解析タスクによる IGR の性能評価を行った。このタスクは、二次の非線形性を有する目標方程式の入出力関係を学習し表現するタスクである。訓練データと試験データのいずれについても IGR の予測出力は目標出力とよく一致しており、規格化平均二乗誤差は訓練データで  $1.62 \times 10^{-4}$ 、試験データで  $2.08 \times 10^{-4}$  であった。これは、IGR と同様にイオンと電子が動作に関与するメモリストアや、スピントルク振動子のシミュレー

ションと比べても極めて良好な結果である。このタスクにおける IGR の高い計算性能は、IGR の複雑な疑似シナプス応答が目標方程式の非線形性や短期記憶を表現するための情報処理能力を有することを示す。さらに、その表現力は安定的であるため、読み出し重みが固定された状態で、訓練とは異なるデータセットを入力する試験区間においても有効であった。これは、EDL 効果に基づく静電的なキャリア変調という再現性の高い物理現象を計算資源として利用することに由来しており、リザーバーとして重要な特徴であるエコーステートプロパティを満足していることを示唆する結果である。さらに、より難易度の高い二次非線形自己回帰移動平均モデルの予測タスクにおいても IGR は優れた性能を達成し、試験データに対して規格化平均二乗誤差は 0.020 であった。これは、他の物理リザーバーと比較して極めて良好な結果である。

IGR のこうした計算性能の起源を理解するため、有限要素法に基づくイオンと電子のシミュレーションを行った。従来型電界効果トランジスタのモデルを修正することで構築された本研究の EDLT モデルは、定常および過渡状態のいずれについても実験結果の電気特性をよく再現した。さらに、本研究における EDLT モデルでは、ゲート入力に対して  $\text{Li}^+$  は EDL 界面から 1 nm 以下の領域で堆積し、この特徴は硬 X 線光電子分光測定から直接観察された固体 EDL 効果の特徴と一致している。有限要素解析の結果から、IGR では様々な  $V_G$  パルス入力に対して、電解質の  $\text{Li}^+$  分布とダイヤモンドのホール分布は複雑なパターンを形成しながら動的に変化していき、こうした固固界面における電荷パターンとして入力情報が保存され、次の入力に対して影響を及ぼす複雑なシナプス応答を実現することが明らかとなった。

さらに、IGR の計算性能を力学系の観点から評価するためにリアプノフ指数の解析を行った。三角波入力に対するドレイン電流応答から得られた 40 次元のリザーバー状態に入力を追加した 41 次元空間における軌道についてヤコビ行列推定法を用いることでリアプノフ指数を計算した。その結果、力学系の解軌道安定性を特徴づける最大リアプノフ指数は  $-6.3 \times 10^{-3}$  とゼロに近い負の値であった。これは、IGR が力学系として、秩序とカオスの中間であるカオスの縁状態に位置することを示唆する結果である。一般に力学系が有する情報処理能力はカオスの縁において最大化することが経験的に知られており、カオスの縁状態である様々な機械学習モデルや物理リザーバーで高い計算性能の実現が報告されている。

本研究における IGR の高い計算性能も、IGR の複雑な疑似シナプス応答によって実現するカオスの縁状態によって達成されたものと考えられる。

リザバーに要請される性質の一つである高次元性について評価するために、各チャンネルの電流応答や仮想ノード同士の相関係数を解析した。その結果、パルス入力に対するドレイン電流応答の非対称性やスパイクといった、IGR の電流応答に認められる特徴的な振る舞いがリザバーとしての高次元性に特に寄与することが明らかとなった。

イオンゲーティングトランジスタは電解質材料やチャンネル材料の組み合わせによって様々な物性制御を行うことが可能である。こうしたイオンゲーティングトランジスタの特徴は、物理系の非線形ダイナミクスを積極的に情報処理に利用する物理リザバーコンピューティングの分野に大きな可能性をもたらすものと考えられる。本研究ではその出発点として、固固界面における電気二重層効果に基づくイオンゲーティングリザバーを開発し、その性能と非線形ダイナミクスの起源を明らかにした。今後は、イオンゲーティングによる様々な材料系における物理特性の直接制御を利用する物理リザバーデバイスの開発が期待される。そして、物理過程による直接計算を行う物理リザバーコンピューティングの発展は、現状の人工知能が直面する消費電力増大の問題に対して、有効な解決策を提示するものと考えられる。特に、リソースが限られるエッジ AI デバイスへの応用に絶大な有効性を発揮することが期待される。こうした、効率的な情報処理デバイスの発展は、人類社会におけるあらゆる分野に利便性をもたらすとともに、持続可能な社会の発展に大きく貢献するものと考えられる。

## 謝辞

本研究を遂行して論文を執筆するにあたり、多くの方にご協力いただきました。

樋口透准教授には学部時代から一貫して、多大なご指導と助言をいただくとともに、研究の楽しさを大いに教えていただきました。また、親身になって研究生活の相談に乗っていただきました。深く感謝いたします。

物質・材料研究機構の土屋敬志主幹研究員には数多くのご指導をいただくとともに、有意義な議論をさせていただきました。また、研究に向かう姿勢や、考え方、具体的な方策を丁寧に教えていただきました。深く感謝いたします。

物質材料研究機構の寺部一弥特命研究員にはあたたかいご指導と多くの助言をいただきました。深く感謝いたします。

物質材料研究機構の小出康夫特命研究員および井村将隆主幹研究員には水素終端ダイヤモンドの作製にあたり、多くのご指導と具体的なご助言をいただきました。深くお礼申し上げます。

東京理科大学樋口研究室の砂塚英子秘書および物質材料研究機構の橋本祐子事務業務員には研究を円滑に遂行するための多くご支援をいただきました。深くお礼申し上げます。

研究生活を共にした樋口研究室と土屋研究室の先輩、同期、後輩の皆様とは多くの有益な議論をさせていただきました。深く感謝いたします。

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員奨励費「JP21J21982」の助成を受けて遂行されました。

最後に、生活を支えてくれた両親と祖父母、そして妻 美月に心から感謝いたします。