

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14387

研究課題名(和文) 電界効果を用いた非平衡イオン拡散制御による無電力プロトンポンプ

研究課題名(英文) Proton pump without power due to non-equilibrium ion diffusion by an electric field

研究代表者

神吉 輝夫 (KANKI, Teruo)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：40448014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：400nm間隔のエアーギャップを持つ二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)ナノトランジスタの作製に成功した。多様な湿度環境でゲート電界によるVO<sub>2</sub>中へのプロトン濃度制御に成功した。また、拡散方程式を用いてプロトン輸送速度・濃度の時空間拡散解析モデルを構築した。その結果、室温においておよそ100nm<sup>2</sup>/sec.もの高移動度で、プロトンが伝播することが分かり、従来の活性化エネルギーの1000倍以上もの高移動度でプロトンが移動していることが分かった。これは、VO<sub>2</sub>から新たに発見したHVVO<sub>2</sub>へ結晶構造変化に起因した伝播であり、従来予想を超える高移動度室温伝導プロトン材料への応用に期待できる成果である。

研究成果の概要(英文)：I successfully fabricated planer-type side gate transistors using VO<sub>2</sub> nanowire channels and succeed in control of proton density in the VO<sub>2</sub> channels through gating voltage. In detail, It is found that proton diffusion was quite higher than that of conventional thermal activation type-hopping, which is 1000 hold higher. This discovary is probably due to csystal transformation from VO<sub>2</sub> to HVVO<sub>2</sub> having high density proton, whcih is new discavary. This result is better than expected one and it will be expected to establish new energy applications in the future.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：機能性セラミック材料 イオン伝導体 電界効果

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー利用技術は、持続可能なエネルギー社会を可能にするものとして大きな期待を集めており、固体物質中で水素イオン、酸素イオンなどのイオン輸送・貯蔵技術に関する材料研究が国内外で盛んに行われている。その中で固体酸化物プロトン伝導性の発見以来[Y. Yamasaki et al. Nat. Mater. 12 (2013) 647]、酸化物は、有力なプロトン輸送材料群となってきた。

また、平衡状態におけるランダムな熱運動では、水素イオン(プロトン)などのイオンを一方に輸送することは不可能であるが、外部電場を印加することにより、イオンを一方に輸送できる。通常、二端子で電場を印加し、イオンを片側へ輸送する。この場合、充電に伴う電流が流れ電力が必要となっていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、電流が流れず電界印加のみの電力フリーでプロトンを輸送制御する技術の実証を試みる。室温近傍でプロトン輸送・貯蔵が出来る酸化物( $\text{VO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ など)を対象に数 100 nm の間隔を持ったエアギャップを介した金属電極と酸化物薄膜との平行平板を作製し、その間に電場を印加することにより、酸化物の表面に侵入した電場でイオン移動の非平衡状態を作り出しプロトンを輸送しようとするものである。電流が流れず、無電力でプロトンの一方向輸送と貯蔵を制御できる可能性があり、新たなナノと酸化物トランジスタを融合した酸化物イオントロンクスを開拓することにある。

また、本研究では、室温近傍でゲート電界印加によって、無電力でプロトン輸送・貯蔵を制御するものであり、新原理によるプロトン輸送・貯蔵を実証し、基礎物性に基づいたモデルの構築により、現象の解明を進めることを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究は、以下のフェイズから構成される。

[1] 水素イオンが挿入できる数 100 nm 間隔をもつエアギャップを有したトランジスタを設計し作製する。

[2] トランジスタのゲート電圧印加とガス環境・温度制御により、二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )をターゲット材料として、ゲート電界によりプロトン挿入とイオン輸送が行なえる実験環境を構築し、電気伝導測定によりプロトン拡散の時空間解析が定量的にできるモデルを確立する。

### 4. 研究成果

まず、酸化物への水素イオンの挿入は、ナノ間隔エアギャップ中に存在する吸着水分子の電気分解反応の利用、及び高温(100 程度)にした酸化物に 5%濃度程度の水素ガスをエアギャップ中に流すことに

よって行った。酸化物表面に挿入された水素イオンは、室温では濃度拡散速度が遅く、侵入電界によるイオン拡散が優位となり、ゲート電界により一方向プロトン輸送制御が出来る。我々の先行研究で、 $\text{VO}_2$ はゲート電界による水素化により、電気抵抗率が大きく変化するため、酸化物のソース-ドレイン間の抵抗値をモニターすることで、水素濃度と拡散度合いを見積もることが出来ることから、水素拡散を抵抗値に直した簡単な手法で解析ができる最適な材料であり、詳細な評価・解析を行う有望であると考えている。

挿入された水素イオンの輸送制御は、エアギャップ平行平板間に電圧を印加し行った。酸化物表面への電界侵入長( $\lambda_D$ )は、電界強度( $E$ )と酸化物中のキャリア濃度( $N_0$ )に依存するため、 $\lambda_D$ を長くするには、電界強度を高めることであり、実験室レベルで既存の装置を使うため印加電圧は最大で 100 V 程度であるため、電界強度は、いかにエアギャップ間隔を縮めるかによる。現在我々が持つナノインプリント法酸化物微細加工技術により、400 nm の間隔を空けたエアナノギャップを作製した(図 1)。

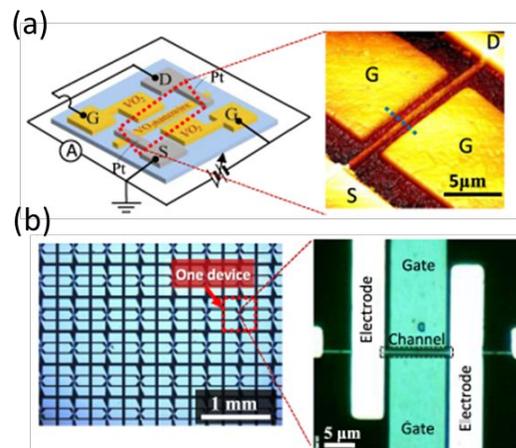
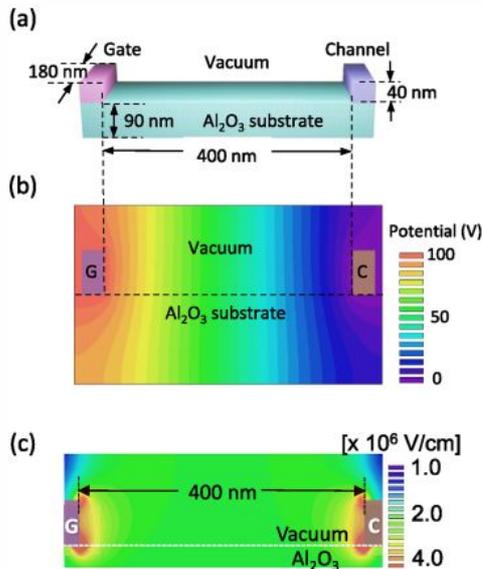


図 1 (a)ナノエアギャップを有するサイドゲート型電界効果トランジスタ構造、及びデバイスの原子間力顕微鏡像。(a)ナノインプリントリソグラフィー法で一括大量作製したデバイスと 1 デバイスを拡大した光学顕微鏡像。

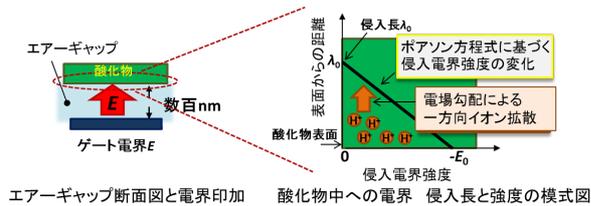
その際のゲートと  $\text{VO}_2$  ナノワイヤーチャネル間に掛かる電界強度は、3 次元有限要素法による電界シミュレーションを用いて解析を行った。電界の空間分布を調べることで、チャネルエッジに、100 V のゲート電圧で、最大  $4 \times 10^6$  V/cm 程度の電界がかかることが分かった。(図 2)

この結果から、プロトンのインターカレーションは、チャネルエッジから促進されることが分かった。



**図2** (a)3次元有限要素法のシミュレーションに用いたゲート-チャネル間のデバイス構造。(b)ゲート-チャネル間に100V印可したときの電圧強度分布。(c)電界強度分布。

また、電界侵入長は、ポアソン方程式 ( $\rho = \epsilon_0 \nabla \cdot E = eN_0$ ) から見積もることができ、 $VO_2$  の場合でおよそ数 nm になることが分かった (図3)。

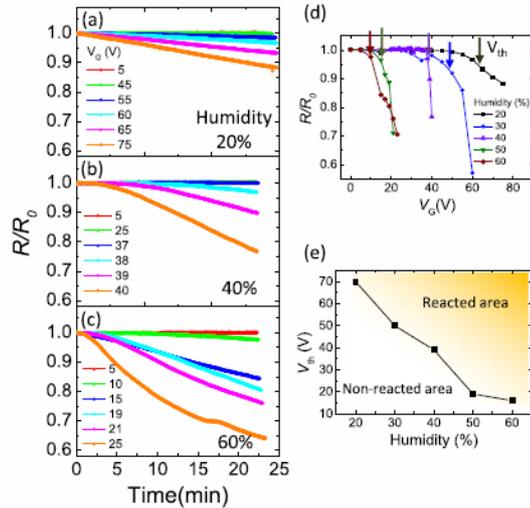


**図3** エアギャップを介したゲート電界印可時、及びポアソン方程式を用いたゲート電界侵入の概念図。

濃度勾配、及び電場侵入による勾配から生じるイオン流速と Fick の第二法則を主とした非定常状態拡散の解析から、プロトン拡散係数 ( $D_H$ :  $HVO_2$  への反応進行度) を導いた。 $VO_2$  チャネルの結晶性にも依存するが、 $D_H=100 \text{ nm}^2/\text{sec} \sim 1000 \text{ nm}^2/\text{sec}$  であった。これは、プロトンが  $VO_2$  結晶構造中を熱活性ホッピングする際の拡散速度の 1000 倍以上の値になること確かめられ、新たな発見となった。この新たな拡散速度の高速化の研究については、継続して研究を続けていく予定である。

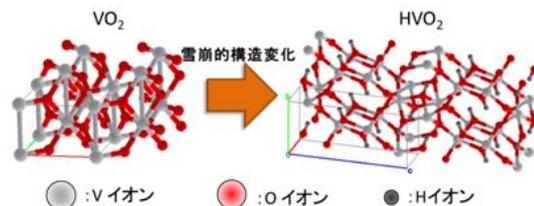
また、室温において、湿度を調整できるグローブボックスを作製し 20%~60% の環境下で、ゲート電圧と抵抗変比の依存性を調べたところ、すべての実験湿度領域で、ゲート電界により抵抗率を制御することに成功した

(図4)



**図4** (a)-(c) 湿度 20%~60%時のゲート電界強度による抵抗変化の依存性。ゲート電界でプロトン侵入量を制御できることを証明した。(d)、(e) 湿度変化による抵抗が変化する閾値ゲート電界強度の依存性。

また、高濃度にプロトンが挿入された  $VO_2$  は結晶構造が変化し、 $VO_2$  格子一つにプロトンが一つ結びついた  $HVO_2$  という高濃度水素化材料になることが分かった (図5)。



**図5**  $VO_2$ 、及び  $HVO_2$  の結晶構造。

上記で述べた、室温において  $D_H=100 \text{ nm}^2/\text{sec} \sim 1000 \text{ nm}^2/\text{sec}$  もの高移動度で、プロトンが伝播する原因の一つは、 $VO_2$  から  $HVO_2$  へ結晶構造変化に起因していると推測され、この結果は、従来予想を超える高移動度・高濃度室温プロトン伝導材料の発見であり今後の応用研究に大いに期待できる成果である。

最後に、上記の  $VO_2$  から  $HVO_2$  への結晶構造変化による高移動度プロトン材料の発見により、本評価モデルが活性化エネルギー型のみではなく結晶構造変化を伴ったプロトン伝播にも適応できることが分かった。また、単結晶薄膜を用いることで、かなりの確度で実験結果を再現でき、構築した評価モデルが適応できることが分かった。

今後は、本研究をもとに新規な燃料電池の研究を行っていきたい。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

T. Kanki and H. Tanaka, "Research update: Nanoscale electrochemical transistor in correlated oxides", APL Mater. 5, 042303(1-11)(2017), DOI: org/10.1063/1.4974484. 【査読有】.

T. Kanki, T. Sasaki and H. Tanaka, "Electricalchemical gating-induced hydrogenation in VO<sub>2</sub> nanowires at room temperature" ECS Transactions 75, 103-109 (2016). DOI:10.1149/07505.0103ecst. 【査読無】

〔学会発表〕(計 5 件)

T. Kanki, T. sasaki, H. Tanaka, "Electrochemical gating-induced hydrogenation in VO<sub>2</sub> nanowires at room temperature, 230<sup>th</sup> ECS Meeting PRIME2016, 2016 年

T. Kanki and H. Tanaka, "Controlling Electronic Phase Changes in Correlated Electron Oxides", PCOS 2016, 2016 年

T. Kanki and H. Tanaka, "Electric field-induced hydrogen doping into VO<sub>2</sub> nanowires at room temperature", CCMR 2017, 2017 年

T. Kanki and H. Tanaka, "Resistance modulation and memory effect in VO<sub>2</sub> nanowires by electrochemical gating-induced hydrogenation", IWAMDT 2017, 2017 年

村岡 敬太、神吉 輝夫、田中 秀和、  
"エビ他機種ある VO<sub>2</sub> 薄膜における Pt 触媒水素ドーピングによる巨大抵抗変調",  
第 65 回応用物理学会春季後援会、2018 年 6 月 1 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神吉 輝夫(KANKI, Teruo)

大阪大学 産業科学研究所・准教授

研究者番号: 40448014