

令和 5 年 4 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20553

研究課題名（和文）固体中プロトンを利用した0.1Vエレクトロニクスの創成

研究課題名（英文）Study on 0.1V electronics using proton in solids

研究代表者

矢嶋 起彬（Yajima, Takeaki）

九州大学・システム情報科学研究所・准教授

研究者番号：10644346

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：プロトンを用いた2端子素子を作製し、0.1Vの微小電圧による揮発的な電気伝導度変調を実現した。本素子は揮発的なメモリ効果を必要とするリザーバコンピューティングへの応用が期待できる。一方で0.1Vにおける電気伝導度変化は数分の時間スケールで起こり、界面におけるプロトンの熱活性障壁が律速していることが示唆された。今後はこの熱活性障壁のエンジニアリングが必要であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

情報処理デバイスとして電子デバイスが主に利用されており、電子の素早い動きが情報処理の高速性を担保している。一方で今後エッジデバイスを中心に、ヒトと相互作用する情報処理システムのニーズが拡大していくと考えられ、電子が苦手とする秒スケールの遅い処理をなるべく低消費電力に行うことが求められると思われる。そのような新しい社会ニーズを見据え、遅い情報処理を超低消費電力に行うためのプロトンデバイス研究を行った。電気化学的に酸化物薄膜内でプロトンを制御することで、低消費電力かつ遅いデバイス動作を実現できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have fabricated a two-terminal device using protons and realized volatile conductivity modulation by a small voltage of 0.1V. This device is expected to be applied to reservoir computing, which requires volatile memory effects. On the other hand, the conductivity change at 0.1 V occurs on a time scale of a few minutes, suggesting that a thermally active barrier of protons at the interface is the rate-limiting factor. Engineering of this thermally active barrier will be necessary in the future.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：固体電気化学 プロトン 酸化還元 水素化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機械学習を行う AI アルゴリズムによって社会サービスが急速に拡充しようとする中、その消費電力が深刻な問題となっている。低消費電力 AI のための回路設計が世界中で行われているが、ハードウェア自体は従来技術を利用しているため限界がある。生物の神経回路の優れた低消費電性を鑑みれば、神経回路のように超低電圧領域で動作し、時には熱揺らぎをも積極的に活用するような、新しい情報処理ハードウェアが求められる。そして、そのような超低消費電力ハードウェアの基礎となるのが、0.1V 領域で動作する電子デバイス群だと予想される。0.1V という動作電圧は、デバイスの駆動電力および待機電力を劇的に低減するだけでなく、室温での熱揺らぎ ($\sim 0.025V$) と同程度であるため、熱揺らぎを活用した究極的な省エネ動作を可能にする。しかし従来のトランジスタでは、0.1V では 2 桁未満の電流比しか取れず、またトランジスタの閾値電圧が同程度ばらつくため、そもそも回路として機能しない。0.1V エレクトロニクスは、従来のシリコンテクノロジーでは決して踏み込めない領域であり、それを実現するためには新たな材料物性に基づくデバイス開発が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では材料物性をもとに、0.1V という超低電圧下でも様々な機能を実現できるような技術基盤の形成を目的とする。そのための手法として、固体電気化学をベースに固体中のプロトン自由度を活用する。プロトンは室温でも一部の固体中を高速に移動し、図 3b のように材料内部に入り込んで電子濃度を大きく変化させることができる。

3. 研究の方法

プロトンを用いた情報処理デバイスとして、3 端子素子の研究がすでに広く行われている。一方で、2 端子素子でプロトンを用いた素子の研究は少なく、特に積層構造の面直方向にプロトンを移動させる研究はほとんど行われてこなかった。そこで本研究では、3 端子素子と比べて微細化・集積化に適した 2 端子素子に着目して研究を行った。

2 端子プロトン素子の構成要素は、プロトンを蓄積できる金属電極と、プロトンによって電気特性が変化する酸化物材料である。ここではそのような金属電極として、パラジウムまたはプラチナ電極を用い、またプロトンによって特性変化する酸化物材料として WO_3 を用いた (図 1)。 SiO_2/Si 基板上に、電子線蒸着によって Pt/Ti の下部電極を蒸着した。そしてパルスレーザー体積法によってアモルファス WO_3 薄膜を作製し、最後に電子線蒸着で Pd の上部電極を蒸着した。この上部電極作成時に、メタルのハードマスクを用いて上部電極の形状を直径 300 μm の円に規定した。

作製したデバイスは、真空チャンバー中で水素ガスに暴露して、素子内部に水素 5% 含む Ar ガスを導入した。Pd の上部電極が水素活性を持つので、水素分子は Pd 表面で水素原子に分離し、素子内部に侵入していく。

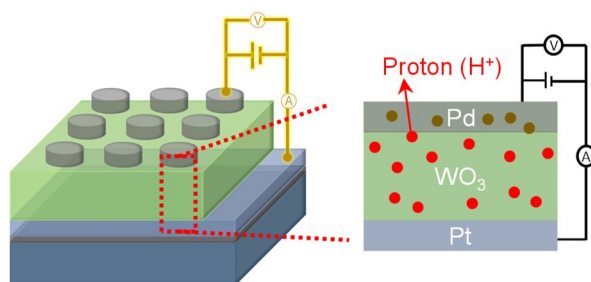


図1: プロトン 2 端子素子の構造。

4. 研究成果

2 端子素子を水素 5% の雰囲気中で電気特性評価したところ、時間とともに電気伝導性が 3 桁ほど上昇することが分かった。さらにこの電気伝導性の変化量は、図 2 に示すように、測定時に Pd 電極に正電圧をかけるか負電圧をかけるかによって、明確に異なり、Pd 電極に正電圧を印加したときのみ電気伝導性が大きく上昇することが分かった。これは Pd に吸収されたプロトンが、正電圧に反発して WO_3 中に移動したためだと考えられる。また電気伝導性の変化量を定める閾値電圧がほぼ 0V であったことも、過去の文献から Pd と WO_3 とで水素吸収に関する標準電極電位の差が小さいことと矛盾しない。

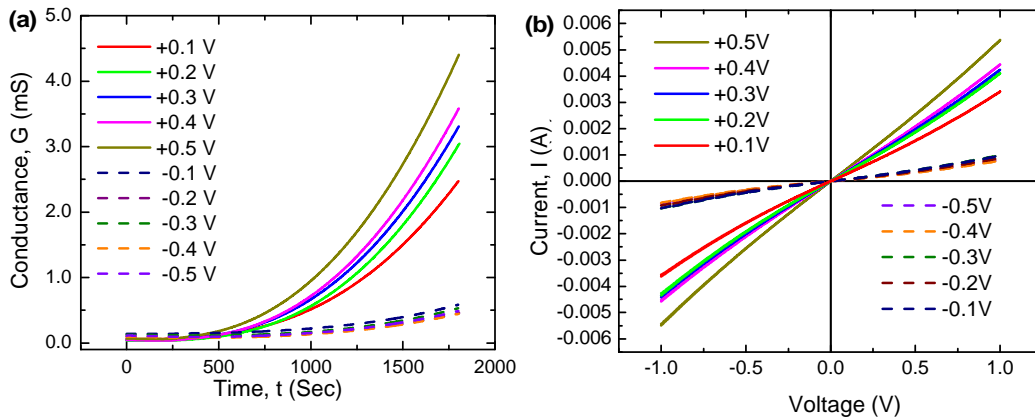


図2: (a) 上部電極に様々な電圧を印加した状態での、水素ガス中における2端子素子の伝導度の時間変化。(b) 1600s後の各素子のIV特性。

さらにPdにわずかにプロトンを吸収させた状態で、2端子間に正負の電圧を印加すると、印加電圧に対応して過渡的に電気伝導性が変化することを確認した(図3)。これは電圧によって素子中のプロトンの移動を駆動することに成功したと言える。以上のようにW03-Pdの2端子素子において、プロトン移動を電圧制御することに成功した。

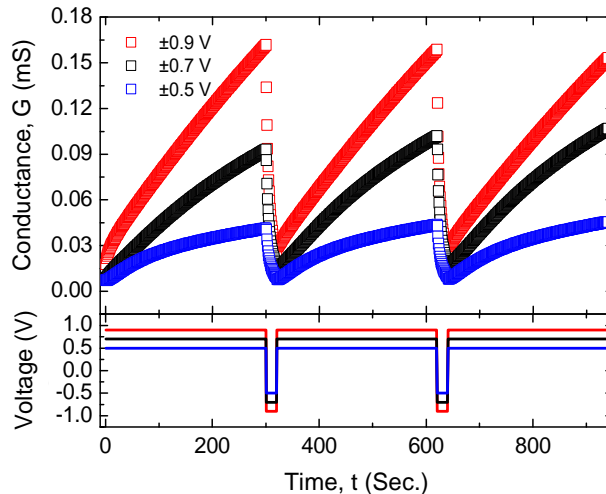


図3: プロトン2端子素子に様々な電圧を印加した時の電気伝導性の振舞い。

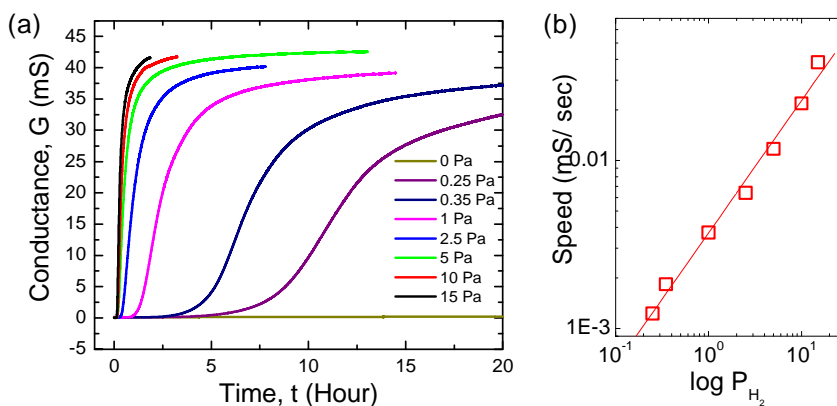


図4: (a) プロトン2端子デバイスを、様々な水素圧にさらしたときの、電気伝導度の変化と、(b) そこから抽出した電気伝導度の変化速度の水素圧依存性。

また印可電圧依存性を調べたところ、0.1Vの電圧印可に対してもプロトンが動くことを確認した。しかし0.1Vに対する電導度の上昇速度は非常に遅く、数分の時間スケールであることが分かった。一方で、逆方向の電圧印可に対する電導度の減少速度は速く、数秒の時間スケールで起

こることが分かった。つまり本 2 端子デバイスでは、プロトンの整流性が見られることが分かった。この整流性の起源は、素子内部のプロトンエネルギーに非対称な障壁が存在するためだと考え、測定雰囲気中の水素圧を変化させてプロトンの化学エネルギー依存性を調べたところ、図 4 のようにきれいな指数関数的な特性が得られ、確かに非対称な障壁が存在することが分かった。つまりこの障壁高さを制御することができれば、0.1V の電圧であっても、数秒程度の時間スケールで動作する素子が作成できることが分かった。

さらにプロトン制御のメカニズムを明らかにするため、上下電極の材料を変えて実験を行った。上部電極は、水素触媒活性がある Pt と Pd 電極に対して抵抗変調効果が得られたが、それ以外の金属材料では変調効果は得られなかった。驚くべきことに株電極についても水素触媒活性がある Pt 電極でなければ変調効果が得られなかった。このことから、本 2 端子デバイスは、上下電極間の電気化学反応であることが明らかになった。

以上のように、プロトン 2 端子デバイスにおいて、0.1V の微小電圧でも電気伝導度を制御できることを示した。しかしその際の変化速度は分オーダーと遅く、律速過程となっている熱活性障壁のエンジニアリングが高速化のために必要であることが示唆された。また現状観察されている電気伝導度変化は揮発的であり、不揮発メモリには利用できないが、揮発性が必要とされるリザーブコンピューティング応用には適していることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanaka Takahisa, Kato Taro, Yajima Takeaki, Uchida Ken	4. 巻 42
2. 論文標題 Atomistic Simulation Study of Impacts of Surface Carrier Scatterings on Carrier Transport in Pt Nanosheets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Electron Device Letters	6. 最初と最後の頁 1057 ~ 1060
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/LED.2021.3077466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yajima T., Pati S. P.	4. 巻 120
2. 論文標題 Controlling proton volatility in SiO ₂ -capped TiO ₂ thin films for neuromorphic functionality	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 241601 ~ 241601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0094481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takeaki Yajima
2. 発表標題 Next-generation switching devices based on metal-insulator transitions
3. 学会等名 ISPlasma2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeaki Yajima
2. 発表標題 Ultra-sharp three-terminal switch using nano-scale phase transition material
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeaki Yajima
2. 発表標題 持続可能社会のためのニューロモルフィックデバイス設計
3. 学会等名 学振R031ハイブリッド量子ナノ技術委員会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeaki Yajima
2. 発表標題 プロトンを用いたニューロモルフィック情報素子の設計
3. 学会等名 春季応用物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satya Prakash Pati, Satoshi Hamasuna, and Takeaki Yajima
2. 発表標題 Ultra-sharp conductance change with proton potential in W03 heterostructure
3. 学会等名 秋季応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satya Prakash Pati, Satoshi Hamasuna, and Takeaki Yajima
2. 発表標題 An Ultra-low-voltage Synaptic Behavior of W03/Pd based 2-terminal Protonic Memristive Device
3. 学会等名 SSDM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satya Prakash Pati, Satoshi Hamasuna, and Takeaki Yajima
2. 発表標題 Modulation of synaptic behavior in a 2-terminal protonic device through proton potential and applied voltage
3. 学会等名 春季応用物理学会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関