

カーボン光メモリスタを用いた新規光デバイスの開発

早稲田大学 大学院情報生産システム研究科 植田研二

Development of Novel Optical Devices Using Carbon Photomemristor

Kenji Ueda

Graduate School of Information, Production and Systems, Waseda University

本研究で我々は、グラフェン/ダイヤモンド(炭素 sp^2 - sp^3)接合が多値光記憶デバイスとなる事を初めて明らかにした。このカーボン接合は非常に大きな抵抗変化と長期の伝導度保持特性、即ち光メモリスタ特性を併せ持っており、多値不揮発光記憶機能を有する事が判明した。また、本接合はパルス光に対しても敏感に応答し、接合の光電流(接合伝導度)がパルス数に応じて線形に増大する事が分かった。グラフェン/ダイヤモンド光メモリスタは光検出と記憶機能を1素子で保持しており、将来的に、光検出と記憶を同時に行う多機能光記憶素子の開発に繋がると思われる。

We show graphene/diamond (carbon sp^2 - sp^3) heterojunctions can be used as multibit optoelectronic memory, where light information is stored as multilevel resistance in nonvolatile manner. The carbon heterojunctions exhibit a large memory switching ratio and a retention time, which allows for multilevel and nonvolatile data storage of optical information. The carbon heterojunctions also exhibit an apparent response to optical pulses and the output current (conductivity of the junctions) increased linearly in response to the total number of optical pulses. The carbon junctions have light sensing and memory functions; therefore, multifunctional integration of optical sensing and storage can be realized by using the graphene/diamond heterojunctions.

1. はじめに

グラフェン(グラファイト)とダイヤモンドは炭素の同素体の典型例であり、その優れた特性から次世代電子デバイス材料として有望視されている。グラフェンとダイヤモンドは単体でも応用上極めて重要な材料であるが、近年、両者の接合界面(炭素 sp^2 - sp^3 界面)で、多励起子生成による高効率光電変換や、磁性元素無しでの高スピン偏極等の様々の新規物理現象が発現する事が理論予測された^[1,2]。しかし、このような興味深い理論予測の存在にも関わらず、グラフェン/ダイヤモンド接合の物理特性に関する実験報告は殆ど無い。

この様な背景の中、近年我々は、グラフェン/ダイヤモンド接合で、光照射により接合の電気伝導度が極めて大きく変化する事(抵抗変化率： $\sim 10^4$)及び、変化後の抵抗値が光の遮断後も保持(記憶)される事、即ち光メモリスタになる事を初めて見出した^[3]。これはグラフェン/ダイヤモンド接合が光検出と記憶を同時に行う新規受光デバイスとなり得る事を示唆しており、炭素材料の新規光デバイス応用に向けて有意義な結果である。なお、光メモリスタ特性を示す材料は稀で我々のカーボン接合を含む数種の材料で観測されるの

みであるが、我々の光メモristaは光誘起伝導度変化が極めて大きい等他材料よりも格段に優れた電気特性を有する。しかし、このカーボン光メモristaの光伝導度変調機構については現在明らかになっておらずデバイス作製も試みられていない。本研究で我々はこのカーボン光メモristaをベースに、光検出と記憶が同時に行われる新規光デバイスを創製する事を目的とした。

2. 実験方法

マイクロ波プラズマCVD法を用い、ダイヤモンド(100)基板の上にダイヤモンド半導体薄膜を成長した後[4]、ダイヤモンド上に垂直配向グラフェン(カーボンナノウォール: CNW)のその場成長を行った。ダイヤモンド上のCNW及びCNW/ダイヤモンド界面についてラマン分光及び走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)測定により特性評価を行った。その後、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチング(RIE)によりCNW/ダイヤモンド接合を作製し(接合面積: 20~160 μm Φ)、接合の光伝導特性等について詳細な調査を行った。

3. 結果と考察

マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド半導体上にCNWの作製を試みたが、ダイヤモンドの成長条件(~700 $^{\circ}\text{C}$ 、~1300W)より高成長温度かつ低マイクロ波パワーでCNWがダイヤ上にin-situ成長する事が分かった^[5]。最適条件(~900 $^{\circ}\text{C}$ 、~500W)で作製したダイヤモンド上CNWのSEM像で幅が数十nm程度の壁状の構造物が観察された(図1(a)挿入図)。また、ラマン分光スペクトル(図1(a))で、ダイヤモンドの sp^3 結合に由来したピーク(Dia.)に加え、CNW特有のG、2D、D'、Dピークが観測された。更にTEM観察から、ダイヤモンド直上より垂直配向したグラフェン層が成長している事が明らかとなった(図1(b))。これらラマン及びSEM、TEM測定の結果から、マイクロ波プラズマCVD成長により界面の急峻なCNW/ダイヤモンド積層構造が作製できている事が分かった。

CNW/ダイヤモンド接合の光照射下での電流-電圧(I-V)測定で、履歴のあるI-V特性が観測された(図2)。光照射下で正(又は負)バイアスを印加すると、素子の抵抗状態が低抵抗状態(LRS)(又は高抵抗状態(HRS))に切り替

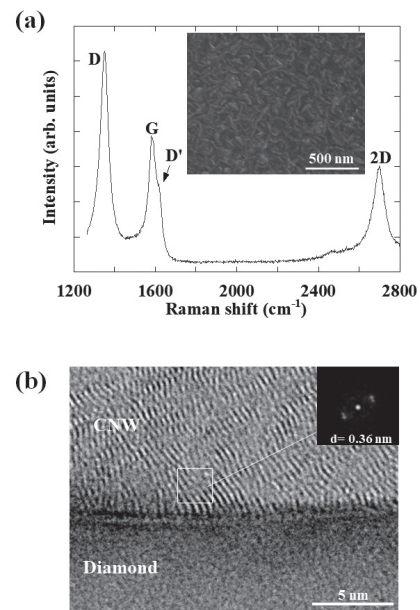


図1 ダイヤモンド上CNW薄膜の(a) ラマンスペクトルとSEM像及び、(b) CNWダイヤモンド界面のTEM像

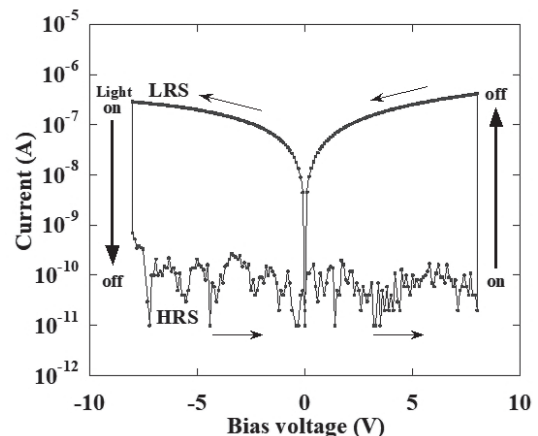


図2 ダイヤモンド/CNW接合の光照射下でのI-V特性

わり、抵抗状態はそのまま保持(記憶)された。抵抗変化比(HRS/LRS)は 10^4 に及んだ。

次に、CNW/ダイヤモンド接合のパルス光照射(光強度： $38 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、パルス幅：30 ms)下での電気特性調査を行った所、接合抵抗が光パルスにตอบสนองして段階的に変化する事が分かった(図3)。光パルス数に比例して電流値(伝導度)は増加(抵抗値は減少)し、1パルス毎に接合に流れる電流値が14 nA程度増加した。また、光照射後の抵抗値はそのまま保持(不揮発記憶)された。接合バイアスの極性(正負)切り替えにより抵抗値は段階的に増減(正バイアスで減少、負バイアスで増加)する事も分かった。抵抗値それぞれが1パルスの光強度と対応する事から、これらの結果は、CNW/ダイヤモンド接合がパルス光により段階的に抵抗値を切り替えて記憶保持が可能な“多値光記憶デバイス”となり得る事を示唆している^[6]。

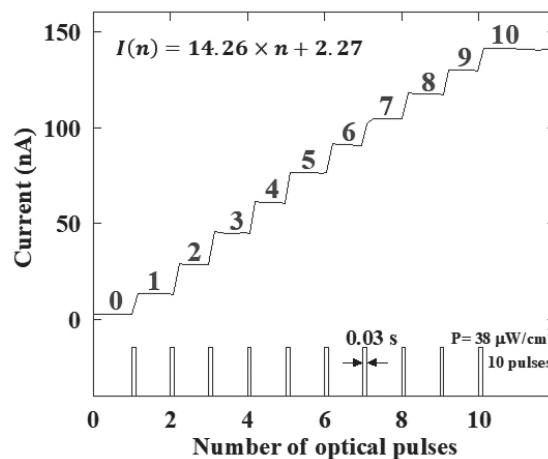


図3 ダイアモンド/CNW接合のパルス光照射下(パルス強度： $38 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、幅：30 ms)伝導特性

4. 結論

グラフェン/ダイヤモンド接合が多値光記憶デバイスとなる事を初めて明らかにした。本研究を進展させていく事で今までにない新規光デバイスの創製に繋がると思われる。なお、実際その後も研究は発展していき、2021年度にグラフェン/ダイヤモンド接合を用いた脳型光記憶イメージセンサの作製に成功した。結果はインパクトファクターの高い雑誌Carbon誌^[7]に掲載された)。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。同助成会の支援に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] T. Shiga, et al., Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 233101.
- [2] S. Konabe, et al., APEX 6 (2013) 045104.
- [3] K. Ueda, S. Aichi, and H. Asano, Appl. Phys. Lett., 108 (2016) 222102.
- [4] K. Ueda, K. Kawamoto, T. Soumiya and H. Asano, Dia. Relat. Mater., 38 (2013) 41.
- [5] K. Ueda, H. Itou and H. Asano, J. Mater. Res., 34 (2019) 626.
- [6] K. Ueda, Y. Mizuno, and H. Asano, Appl. Phys. Lett., 117 (2020) 092103.
- [7] Y. Mizuno, Y. Ito, and K. Ueda, Carbon, 182 (2021) 669