

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01388

研究課題名（和文）グラフェン/ダイヤモンド接合の巨大光伝導度変調機構の解明とデバイス応用

研究課題名（英文）Clarification of mechanisms for photo-induced large conductivity change of graphene/diamond junctions and their device application

研究代表者

植田 研二（Kenji, Ueda）

早稲田大学・理工学術院（情報生産システム研究科・センター）・教授

研究者番号：10393737

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：近年我々は、垂直配向グラフェン(VG)/ダイヤモンド半導体接合界面で、光照射により接合の電気伝導度が極めて大きく変化し、変化後の抵抗値が光の遮断後も不揮発記憶される事等を初めて見出したが、本研究ではこのVG/ダイヤモンド接合で生じる巨大光伝導度変調機構の解明と新規光デバイス応用を試みた。主要な成果として、(1) VG/ダイヤモンド界面構造をTEM測定等により明らかにすると共に、光伝導度変化が（光+）電場による酸素イオン等の移動を介した界面の酸化-還元により引き起こされている事及び、(2) VG/ダイヤモンド接合が新規脳機能模倣イメージセンサや画像認識（光演算）デバイスとなるという事を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果により、グラフェン(VG)/ダイヤモンド界面で多種多様な新機能・物性が現れる事及び、これらの新機能・物性を基にした新規デバイスの創製に繋がる事を示せた。また、本VG/ダイヤモンド素子を配列させてアレイ化する事で重要な画像（光）情報のみを記憶する脳機能模倣イメージセンサとして使える事も分かった為、本素子を更に改良して行く事で、将来的には重要な情報のみを選択的に記録する新型カメラ等の開発に繋がり、社会的にもインパクトが大きいと思われる。

研究成果の概要（英文）：Recently, we newly found that photoconductivity of vertically aligned graphene (VG)/diamond interfaces was drastically changed by photo-irradiation, and their photoconductivity values were memorized nonvolatility. In this study, we have tried clarifying the mechanism of the large photoconductivity change of VG/diamond interfaces and making their application for novel photo-devices. As principal results for this study, following things were obtained. (1) interfacial structures of the VG/diamond junctions were clarified by high-resolution TEM measurements and their large photoconductivity change was found to be originated from redox reaction at the VG/diamond interfaces by movements of oxygen ions by electric field with light irradiation. (2) The VG/diamond interfaces were found to be used as novel neuromorphic devices which have photosensing, memory, and processing functions together.

研究分野：半導体材料・デバイス

キーワード：ダイヤモンド半導体 グラフェン 光伝導度変調 メモリスタ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在我々は、グラフェン (sp^2 炭素) とダイヤモンド (sp^3 炭素) の積層界面 (炭素 sp^2 - sp^3 界面) を組み合わせて新機能・物性を発現させる試みを行っている。その結果として近年我々は、垂直配向グラフェン/ダイヤモンド(100)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し (変化率: $\sim 10^3$) 変化後の抵抗値が光の遮断後も保持 (不揮発記憶) される事及び、接合の抵抗値が光パルスにตอบสนองして段階的に変化し多数の抵抗状態が現れる事を初めて見出した。これらの特異な光伝導現象は急峻なグラフェン/ダイヤモンド接合界面でのみ現れ、成長パラメータを精密制御したin-situ プラズマCVD成長 (化学気相成長) により初めて作製可能となった。これらの結果は、グラフェン/ダイヤモンド接合が光検出と不揮発記憶を同時に行う新規光デバイス (多値光記憶素子等) となり得る事を示しており、炭素 sp^2 - sp^3 界面の新規光デバイス応用開拓に繋がる重要な成果である。しかし、高信頼度デバイス作製に必要な光伝導度変調機構の解明とその特異な光伝導特性を生かしたデバイス作製は未だできてないのが当初の背景であった。

2. 研究の目的

本研究で我々は独自のグラフェン/ダイヤモンド接合作製技術を基に、グラフェン/ダイヤモンド接合の光伝導度変調機構について、界面炭素構造及び結合状態変化の観点から明らかにすると共に、接合の光特性を生かした新規光デバイスを創製する事を目的とした。

3. 研究の方法

垂直配向グラフェン/ダイヤモンド界面の光伝導度変調機構解明に関して界面炭素構造の制御が必要となるが、ダイヤモンドの結晶成長方位とドーピング制御により格子定数の異なる様々のダイヤモンド表面を作製し、このダイヤ上に配向方向や膜厚の異なるグラフェンを格子整合成長させる事で多様な界面炭素構造を創り出す。これにより界面炭素の結合長や角度を精密制御し、光伝導特性との関連性を調査する事で光変調機構を解明する事を試みた。また新規デバイス作製に関して、グラフェン/ダイヤモンド接合を配列(アレイ化)してイメージセンサを作製する事で、光情報の検出と記憶を同時並列的に行う新規撮像 - 記憶デバイスが作製可能になると考えられる。接合アレイに検出したい文字パターン等に対応した光照射を行う事で光照射した部分の抵抗値のみが選択的に低減され、文字パターン検出と記憶が可能となる。このデバイスでは状態変化させる素子全てに光が同時に照射され、光検出・記憶動作が全素子で同時並列的に行われるので高速動作が期待できるが、低集積デバイスアレイを作製し、概念実証を行った。

4. 研究成果

本研究では、垂直配向グラフェン (VG) /ダイヤモンド半導体接合で生じる巨大光伝導度変調機構の解明と、その特異な光特性を生かした新規光デバイスを創製する事を目的とした。結果として、以下の様な4つの主要な成果が得られた。

・グラフェン/ダイヤモンド界面構造制御と関連して、本研究ではVG/ダイヤモンド積層構造をCVD (化学気相成長) 法により作製しているが、CVD成長条件 (基板温度、成長ガス比等) を制御する事により様々な界面状態を有するVG/ダイヤモンド積層構造を作製す

る事に成功した。また、成長温度の低減と共に界面グラフェンの sp^3 欠陥量が増加し、VG層内のグラフェン層間隔が増加すると共に、光記憶時間が減少していく事が分かった。

・新規光デバイス作製と関連して、VG/ダイヤモンド接合を用いた新規脳機能模倣イメージセンサの作製に成功した。このイメージセンサでは光刺激が強く重要な情報のみが長期記憶され、光刺激の弱い情報はすぐに忘れ去られてしまう(=短期記憶)、人間の脳類似の記憶機能が現れる事が明らかとなった。結果は高インパクト雑誌であるCarbon誌に掲載された。また邦文及び英文での報道発表を実施した所、新聞やインターネットメディア等で多数紹介された。

・VG/ダイヤモンド接合の光伝導度変調現象の発現機構と関連して、共同研究先である名大グループによるVG/ダイヤモンド接合のTEM測定から、ダイヤモンド基板側で(111)面ファセットがジグザグに現れ、そこにグラフェン基底面がダイヤモンド(111)面に平行に結合する形で界面が構成される界面形態を取る事が初めて明らかとなった。また、VG/ダイヤモンド接合界面における炭素K殻吸収端スペクトルのSTEM-EELSスペクトラムイメージデータから、 σ^* 結合側に欠陥成分が現れる事も明らかとなった。これは界面グラフェンの酸化が原因で sp^3 欠陥が導入され、VG/ダイヤモンド接合の光伝導特性が変化するという我々の動作機構モデルを支持する結果であると思われる。

・VG及びダイヤモンド半導体の薄膜成長条件を精密制御する事で、光記憶時間の制御が行える事が分かったが、特に光記憶時間の短いVG/ダイヤモンド接合の特異なパルス光応答特性を用いる事で、簡単な画像認識(数字(0~9)画像の識別)が行える事が明らかとなった。各数字のバイナリ(二値)パターンに対応したパルス光を接合に照射する事で得られる光伝導度値が数字毎に異なる事を利用して、高精度画像識別が可能となった(識別精度:20バイナリパターンで~92%、784バイナリパターン(→64バイナリパターンに縮約)で~80%)。結果として、VG/ダイヤモンド接合で新規に画像認識機能が見出される事となった(APEX論文等として出版)。今後はより複雑な画像パターン的高速・高精度認識を行うと共に、移動物体の検出や行動認識・予測等を目指していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Tajiri Hiroo, Kumara Loku Singgappulige Rosantha, Sakuraba Yuya, Chen Zixi, Wang Jian, Zhou Weinan, Varun Kushwaha, Ueda Kenji, Yamada Shinya, Hamaya Kohei, Hono Kazuhiro	4. 巻 235
2. 論文標題 Structural insight using anomalous XRD into Mn ₂ CoAl Heusler alloy films grown by magnetron sputtering, IBAS, and MBE techniques	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118063 ~ 118063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2022.118063	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 Hadate Y., Asano H., Ueda K.	4. 巻 768
2. 論文標題 Dirac semimetal like transport features in high-quality Bi _{0.96} Sb _{0.04} thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139691 ~ 139691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2023.139691	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 Mizuno Y., Ito Y., Ueda K.	4. 巻 182
2. 論文標題 Optoelectronic synapses using vertically aligned graphene/diamond heterojunctions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 669 ~ 676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.06.060	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 Hajiri T., Matsuura K., Sonoda K., Tanaka E., Ueda K., Asano H.	4. 巻 16
2. 論文標題 Spin-Orbit-Torque Switching of Noncollinear Antiferromagnetic Antiperovskite Manganese Nitride Mn ₃ GaN	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 024003-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.16.024003	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 Ito Yuga, Iwane Haruki, Jia Siyu, Ueda Kenji	4. 巻 16
2. 論文標題 Physical reservoir computing using vertically aligned graphene/diamond photomemristors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 071004 ~ 071004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ace8ef	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 植田 研二	4. 巻 40
2. 論文標題 ダイヤモンド/グラフェン(炭素sp3-sp2)接合を用いたリザバー計算	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ニューダイヤモンド 152号	6. 最初と最後の頁 24-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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15件(うち招待講演 3件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 伊藤 悠河、中水流 秋穂、植田 研二
2. 発表標題 グラフェン/ダイヤモンド光メモリスタを用いたリザバー計算
3. 学会等名 2022年度第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 バリア高さ可変型パワーショットキーダイオード作製に向けたグラフェン/ダイヤモンド積層構造の作製
2. 発表標題 中水流 秋穂、畑野 敬史、生田 博志、植田 研二
3. 学会等名 2022年度第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 Y. Ito, A. Nakazuru, and K. Ueda
2 . 発表標題 Reservoir computing using vertically aligned graphene/diamond heterojunctions
3 . 学会等名 2022 MRS fall meeting, On-site, virtual hybrid conference (Boston, USA) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Ueda, Y. Mizuno, and Y. Ito
2 . 発表標題 Various optoelectronic memory functions of vertically aligned graphene/diamond heterojunctions
3 . 学会等名 International conference on new diamond and nano carbons 2020/2021 (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 K. Ueda, Y. Mizuno, and Y. Ito
2 . 発表標題 Optically-controllable synaptic characters of vertically aligned graphene/diamond junctions
3 . 学会等名 Memrisys 2021 (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Y. Ito, Y. Mizuno, and K. Ueda
2 . 発表標題 Brain-mimic optoelectronic memory functions of vertically aligned graphene/diamond heterojunctions
3 . 学会等名 2021 MRS fall meeting, (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 悠河、水野 雄貴、植田 研二
2. 発表標題 垂直配向グラフェン/ダイヤモンド接合の光記憶特性制御
3. 学会等名 2021年度第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 大雅, 園田 航, 松浦 健人, 強 博文, 羽尻 哲也, 植田 研二, 浅野 秀文
2. 発表標題 逆ペロブスカイト窒化物ノンコリニア反強磁性体 Mn_3AN ($A = Ga, Sn$) 薄膜における異常ホール効果
3. 学会等名 2021年度第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 園田 航, 加藤大雅, 松浦健人, 強 博文, 羽尻哲也, 植田研二, 浅野秀文
2. 発表標題 ノンコリニア反強磁性体逆ペロブスカイト窒化物薄膜における異常ホール効果
3. 学会等名 第45回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植田 研二
2. 発表標題 ダイヤモンド半導体の特徴とウェハ・デバイスの作製技術及び開発事例 第2講 ダイヤモンド半導体を用いた耐高温パワーデバイスの作製
3. 学会等名 And Tech Webセミナー講師(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩根 東輝、植田 研二
2. 発表標題 グラフェン/ダイヤモンド光メモリスタによるセンサ内リザパーコンピューティング
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 植田 研二
2. 発表標題 グラフェン/ダイヤモンド光メモリスタを用いたニューロモルフィックデバイス開発
3. 学会等名 第40回 「センサマイクロマシンと応用システム」シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Jia, J. Kameoka, F. Maeda, K. Ueda
2. 発表標題 Direct growth of graphene nanostructures on stainless steel by plasma CVD
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 S. Jia, J. Kameoka, and K. Ueda
2. 発表標題 Graphene nanostructures grown on stainless steel by plasma chemical vapor deposition
3. 学会等名 Workshop on Next-generation technology for AI application strategic industries, MASR 2023 (jointed to 17th International collaboration Symposium on Information, Production and Systems (ISIPS 2023)) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Ueda
2. 発表標題 Diamond/Graphene (carbon sp3-sp2) Heterojunctions for Neuromorphic Electronic Devices
3. 学会等名 MRS-fall meetings 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 岩室 憲幸	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 414
3. 書名 次世代パワー半導体の開発・評価と実用化	

〔産業財産権〕

〔その他〕

植田研究室ホームページ https://k-ueda.w.waseda.jp/ 早稲田大学情報生産システム研究科ホームページ https://www.waseda.jp/fsci/gips/other/2022/04/01/22680/ 早稲田大学研究者データベース https://w-rdb.waseda.jp/html/100003275_ja.html
--

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
---------	---------