

平成 30 年 8 月 8 日

報道機関 各位

東北大学大学院工学研究科

## グラフェンナノリボンを使った新型メモリを開発 フレキシブル不揮発性メモリの実現に期待

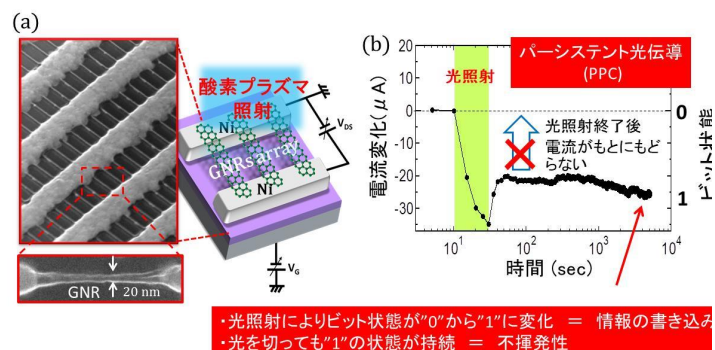
### 【発表のポイント】

- ・原子オーダーの厚みをもつグラフェンナノリボンを使った新型メモリを開発。
- ・グラフェンナノリボン不揮発性メモリの集積化を実現。
- ・水中でも情報が消えない耐環境性に優れた不揮発性メモリ動作を実証。

### 【概要】

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻の加藤俊顕准教授、鈴木弘朗(同大学院生、現海外学振特別研究員)、金子俊郎教授らのグループは、原子オーダーの厚みを持つシート材料であるグラフェンナノリボン(GNR)<sup>注1)</sup>を用いて、耐環境性に優れた新型メモリの開発に成功しました。

光が照射されたところの電子状態が一時的に変化し、さらにその状態が光照射後も長時間維持されるパーシステント光伝導(PPC)<sup>注2)</sup>と呼ばれる現象が半導体材料では古くから知られていました。この PPC を活用することで光書き込みによる不揮発性メモリ<sup>注3)</sup>等の応用が期待されています。これまでこの PPC という現象は3次元のバルク半導体においてみられる現象でしたが、近年原子オーダーの厚みからなる原子層シートにおいても PPC が発現することが報告されフレキシブル不揮発性メモリ<sup>注4)</sup>等の応用に向け大きな期待が集まっています。しかしながら原子層シートによる PPC 発現は特定の環境下のみに限ら



(a)本手法で合成した架橋 GNR アレーの走査型電子顕微鏡像と酸素プラズマによる GNR 機能化に関する構造模式図。(b)典型的な光照射に伴う GNR の PPC 特性。

れており、実用に向け大きな障壁となっていました。今回我々は独自の手法で合成した GNR という一次元原子層物質を使い、さらに表面をプラズマ処理により機能化することで、様々な環境下でも安定に動作する GNR-PPC 不揮発性メモリの開発に成功しました。さらにメモリの情報保持時間が72h以上とこれまでの同様の報告に比べ 25,000 倍以上長時間化することに成功しました。本手法で形成したメモリは水中でも動作することが可能であり、耐環境性に優れたフレキシブル不揮発性メモリやナノスケールスキャナー、各種生体センサー等への幅広い応用に貢献が期待されます。

本研究成果は、2018年8月7日18時(日本時間)にネイチャーパブリッシンググループの英国科学雑誌 **Scientific Reports**(電子版)に掲載されます。

**【問い合わせ先】**

(研究に関すること)

東北大学大学院工学研究科

准教授 加藤 俊顕(カトウ トシアキ)

電話 022-795-7046

E-mail [kato12@ecei.tohoku.ac.jp](mailto:kato12@ecei.tohoku.ac.jp)

(報道担当)

東北大学大学院工学研究科 情報広報室

電話 022-795-5988

E-mail [eng-pr@eng.tohoku.ac.jp](mailto:eng-pr@eng.tohoku.ac.jp)

## 【詳細な説明】

### 1. 背景

半導体材料に光を照射することで、光励起されたキャリア等により一時的に電子状態が変化することが知られています。通常材料は光照射を止めるともとの状態にすぐ戻りますが、光照射後もその変調された状態が維持するパーシステント光伝導 (PPC)<sup>注2)</sup> という現象が特殊な半導体材料において発現することが古くから知られていました。光を照射するだけという簡便さと、電源を供給しない状態でも変調した状態が長時間保持されるという特長から、PPC を示す材料は不揮発性メモリ<sup>注3)</sup> としての応用が期待されています。これまで PPC はバルクの3次元結晶で起きることが知られていましたが、近年原子オーダーの厚みを持ち機械的に柔軟(フレキシブル)な原子層シートにおいてもこの PPC が発現することが報告され、フレキシブル不揮発性メモリ<sup>注4)</sup> の実現に向け大きな注目が集められています。しかしながらこれまでの原子層シートを使った PPC は、極低温下や表面に反応性ガスを吸着させた特殊な環境下でのみ発現が確認されているもの、あるいは大気環境下で動作するものの、不揮発性メモリとしての重要な性能である変調情報の保持時間が数秒程度と非常に短いものに限られていました。従って日常生活で利用可能なフレキシブル不揮発性メモリの実現には、耐環境性の向上と情報保持時間の長時間化が重要な課題となっていました。

### 2. 研究成果概要及び本成果の意義

原子層シートを使ったフレキシブル不揮発性メモリの実現に向け我々は、原子層シートの中でも環境安定性に優れている半導体材料であるグラフェンナリボン (GNR)<sup>注1)</sup> に着目しました。原子層シートとしては炭素からなる二次元シート材料のグラフェンシートが有名ですが、グラフェンシートは 2 次元構造をとっており、バンドギャップを持たない金属的振る舞いをします。これに対してグラフェンシートがナノメートルオーダー幅の 1 次元リボン構造をとった GNR では、半導体特性が発現することが近年明らかになりました。これにより、GNR は主に半導体デバイス応用分野において、世界中から大きな注目を集めている材料となっています。これまで本研究グループは、この新材料である GNR を精密に構造制御合成する新たな手法を開発してきました (Nature Nanotechnology 7 (2012) 651)。本手法を用いることで、GNR を基板上の任意の場所に任意の方向で合成することが可能です。さらに、大面積ウェハー上への集積化合成も実現しました (Nature Communications 7 (2016) 11797) (図 1)。今回は、この高集積 GNR デバイスに対して、酸素プラズマ処理を施すことにより、GNR デバイス中において PPC が発現することを見出しました(図 2)。さらにこの GNR における PPC 特性は、真空中はもちろん、大気中あるいは水中でも安定に発現することが確認され、GNR が耐環境性に非常に優れたフレキシブル不揮発性メモリ開発に極めて有望な材料であることが判明しました(図 3)。さらに変調情報の保持時間に関しては、光照射

終了後72h以上も変調電流が維持されることを確認し、類似の原子層物質を活用した PPC デバイスの 25,000 倍以上の長い維持時間を示すことが明らかになりました。

不揮発性メモリとして実現する上では、“書き込み”、“読み出し”、“消去”という三つの基本動作を実現する必要があります。この中の“書き込み”は光照射で、“読み出し”は電流値の計測でそれぞれ実現できるため、もう一つの必須要素である“消去”の動作実証を試みました。その結果、GNR の下部に設置したゲート電極にパルス的に高電圧を印加することで、光照射により変調した電流値がもとの光照射前に戻ること、つまり“消去”動作が可能であることが明らかとなりました(図 4)。さらに、この三つの基本動作を繰り返し行った結果、“書き込み”、“読み出し”、“消去”動作がいずれも繰り返し安定に動作可能であることを確認し、不揮発性メモリとしての動作実証に成功しました。また、本手法の最大の利点である GNR の集積化を活用することで、約 4000 本の GNR を集積化した GNR-PPC 不揮発性メモリの開発に成功しました(図 5)。

さらなる動作性能の向上を目指し、動作原理の解明にも試みました。その結果、酸素プラズマ照射により GNR 中に局所欠陥が導入されること、及び GNR が接合している Ni 電極の界面が  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  のナノ構造に変化することが明らかになりました。さらに様々な電極種と GNR 接合構造に対して系統的に実験を進めた結果、このような PPC は酸素プラズマを照射した GNR/Ni デバイスにおいてのみ発現することが確認されました。つまり、PPC の発現は GNR/Ni 界面に形成されたキャリアトラップサイトにより誘発されている可能性が高いことが判明しました。

### 3. 今後の展望

本研究では原子オーダーの厚みを持つ半導体材料である GNR を用いた新たな不揮発性メモリデバイスの開発に成功しました。大気中はもちろん、水中でも安定動作が可能な耐環境性に優れた GNR-PPC 不揮発性メモリを活用することで、フレキシブル不揮発性メモリデバイスの実現が大きく期待できます。さらに光を照射した領域のみの情報が変化するという特性を利用することで、ナノスケールスキャナーや生体センサー等への幅広い応用も期待できます。

【参考図】

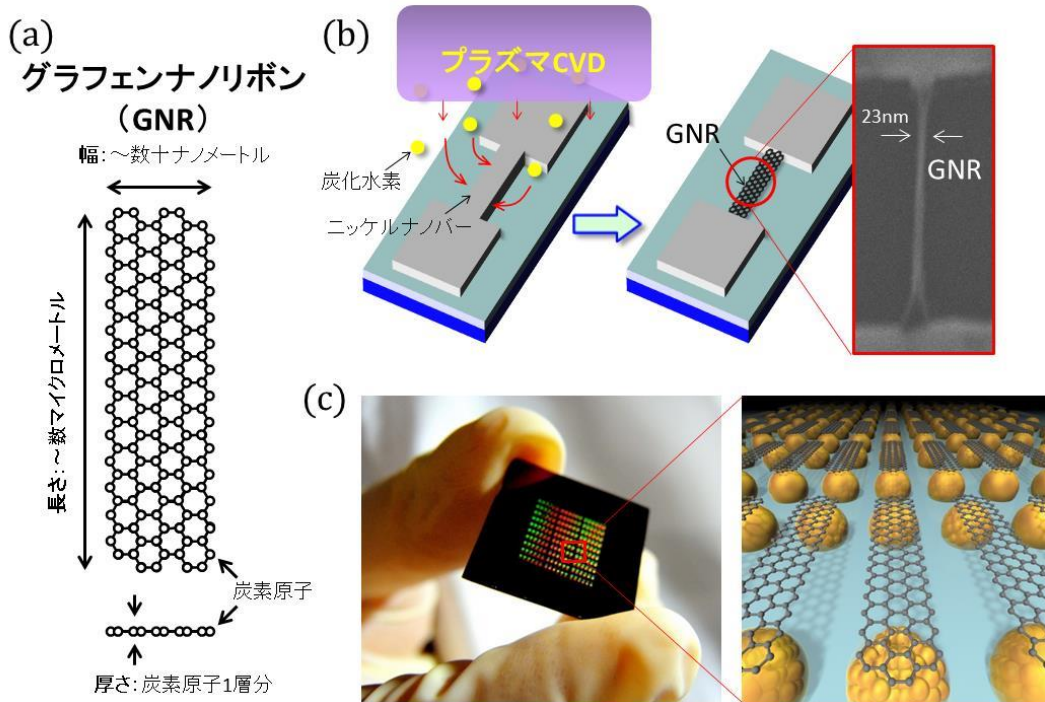


図 1: (a)GNR の構造模式図。(b)GNR 合成手法概略図と(c)合成された GNR アレーの様子。

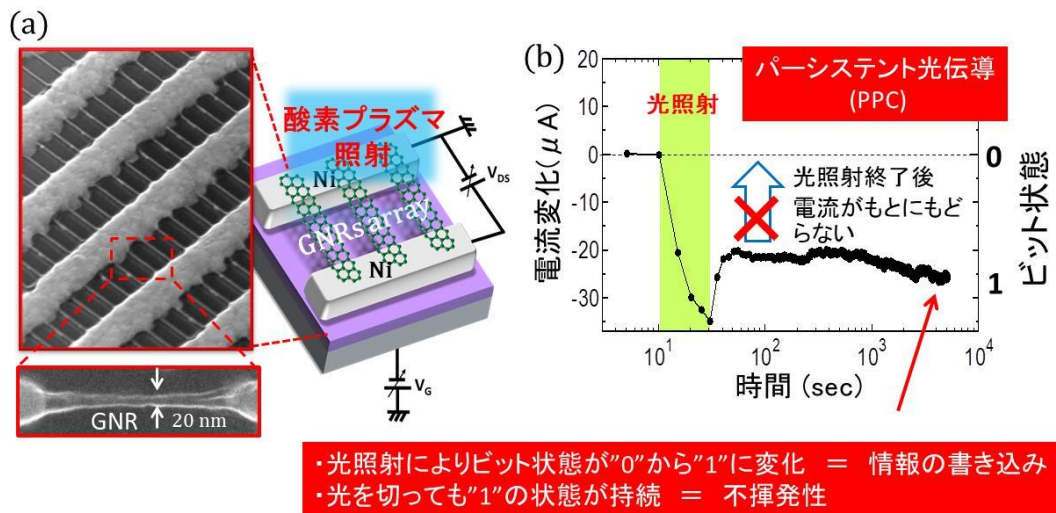


図 2: (a)本手法で合成した架橋 GNR アレーの走査型電子顕微鏡像と酸素プラズマによる GNR 機能化に関する構造模式図。(b)典型的な照射に伴う GNR の PPC 特性。



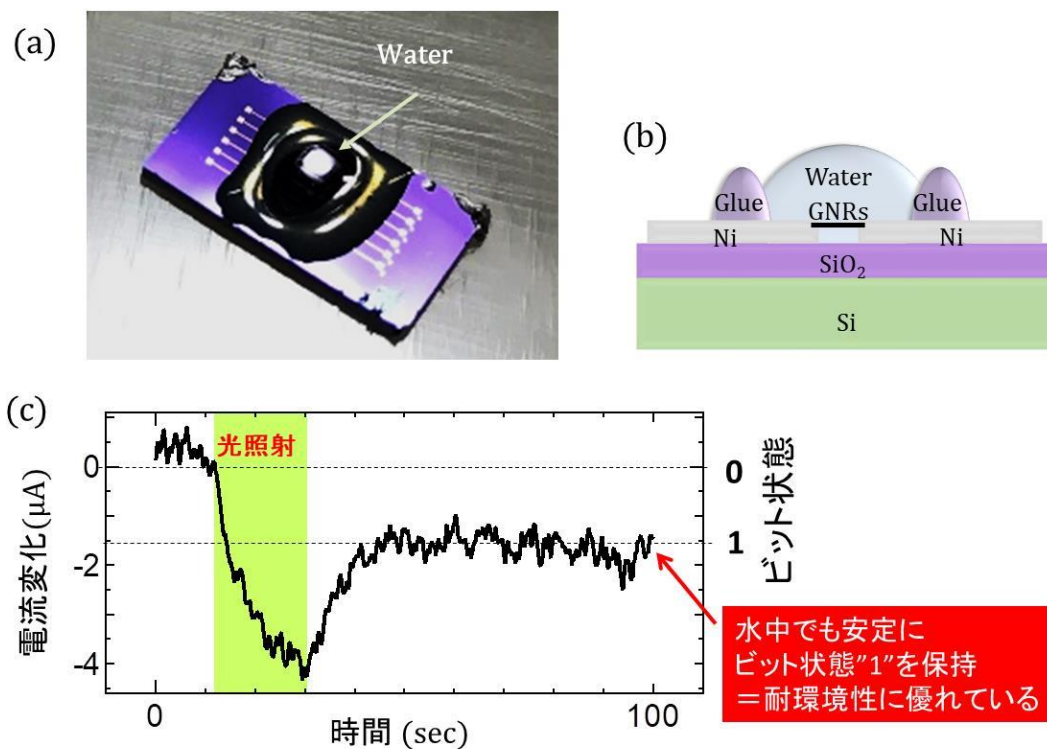


図 3: (a)GNR アレー部に水を滴下した状態の光学写真と(b)その構造模式図。(c)水を滴下した状態で計測した、典型的な光照射に伴う電流の時間変化。

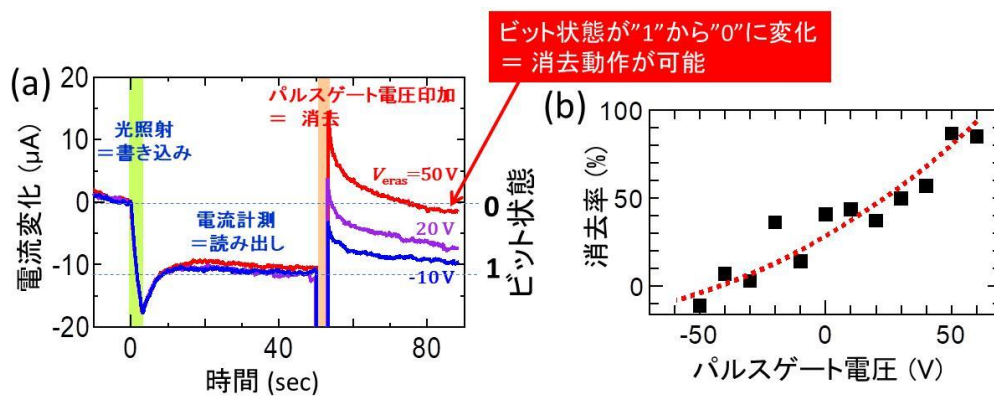
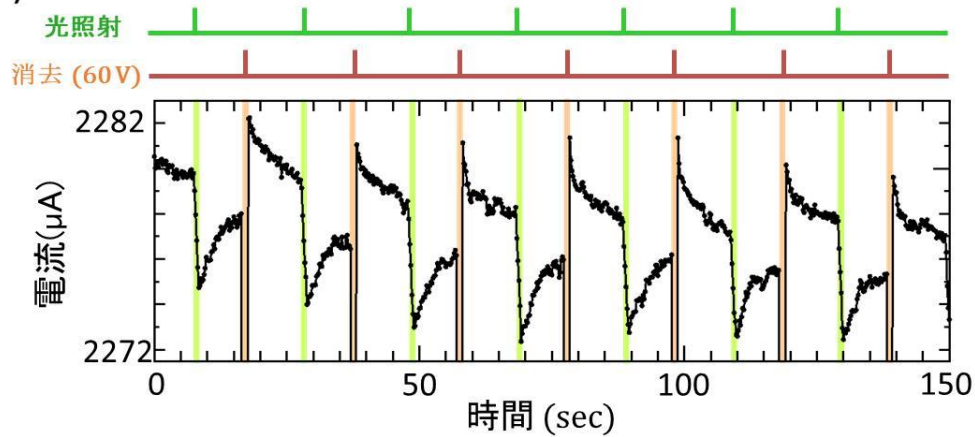


図 4: (a)光照射、電流計測、及びパルスゲート印加による電流の時間変化。それぞれ不揮発性メモリにおける書き込み、読み出し、消去動作を表している。(b)電流消去率のパルスゲート電圧依存性。

(a) <メモリ基本動作の繰り返し特性>



(b) <GNR-PPCメモリの集積化>

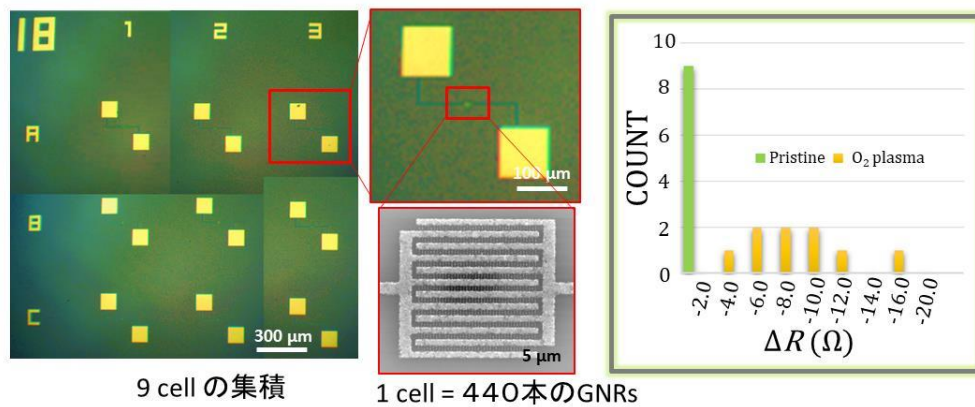


図 5: (a)書き込み、読み出し、消去のメモリ基本動作の繰り返し応答特性。(b) 集積化した GNR-PPC 不揮発性メモリの光学写真、走査型電子顕微鏡像、及び各セルの光照射に伴う抵抗変化( $\Delta R$ )特性。

【論文】

Hiroo Suzuki, Noritada Ogura, Toshiro Kaneko & Toshiaki Kato, “Highly Stable Persistent Photoconductivity with Suspended Graphene Nanoribbons (架橋グラフェンナリボンによる高安定パーシステント光伝導)”, Scientific Reports, 2018.

DOI: 10.1038/s41598-018-30278-z



ンアトミックエンジニアリングに向けた学術基盤の構築』(代表者:加藤俊顕)、挑戦的萌芽研究『重金属イオン自在ドーピングによる室温安定フレキシブル単一光子源の開発』(代表者:加藤俊顕)、JST さきがけ『機械学習を活用したナノカーボンアトミックエンジニアリング』(代表者:加藤俊顕)、サムコ科学技術振興財団(代表者:加藤俊顕)、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究(若手研究者対象型)『原子層物質を用いた高性能光電子集積デバイスの開発』(代表者:加藤俊顕)の支援を得て行われました。

#### 【用語解説】

##### 注 1) グラフェンナリボン(GNR)

グラフェンと類似の炭素から構成される原子層物質。二次元構造のグラフェンに対し、GNR は幅がナノメートルオーダーの疑似1次元構造をとる。グラフェンは金属的伝導特性を示すが、GNR はバンドギャップを持つ半導体特性を示ことから半導体デバイス分野への応用が期待されている。

##### 注 2) パーシステント光伝導 (PPC)

光照射により伝導状態が変化し、さらにその状態が光照射終了後も保持される特性。界面欠陥を含む半導体材料においてその特性が古くから研究されている。不揮発性メモリとしての応用が期待されている。

##### 注 3) 不揮発性メモリ

電源を切った状態でも情報が保存されるメモリ素子。

##### 注 4) フレキシブル不揮発性メモリ

機械的に柔軟な構造を持つ不揮発性メモリ。フレキシブルエレクトロニクスとして、フレキシブルディスプレイやフレキシブルトランジスタ等とともに次世代エレクトロニクス素子として期待がされている。