

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02022

研究課題名（和文）ひずみ制御によるグラフェンナノリボン電子構造設計手法の構築と多機能センサへの応用

研究課題名（英文）Development of a method for the design of graphene nanoribbon electronic structures by applying strain and its application to multifunctional sensors.

研究代表者

鈴木 研（Suzuki, Ken）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40396461

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンナノリボン（GNR）のバンドギャップがひずみ負荷により周期的に変化することを利用し、GNRの形状と内部ひずみの組み合わせによりバンドギャップを制御することで性能向上や高機能化を実現するGNR電子構造設計手法の開発に挑戦した。本手法の具体的な応用課題として、ひずみセンサ、ガスセンサ、光センサの試作評価を行い、GNR電気抵抗のひずみ依存性を確認するとともに、ひずみ負荷によるガスセンサ感度の向上、疑似太陽光照射下における光電流の増加を確認した。以上より、GNRの形状と適切なひずみ負荷によるバンドギャップ制御の可能性を実証し、GNR応用センサの性能向上における本手法の有用性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GNRの電気伝導特性評価や光電流測定、ひずみセンサやガスセンサへの応用研究から、グラフェンの形状とひずみを組み合わせることにより任意の電子状態を実現できる可能性を示し、グラフェン応用センサの感度向上に有効な手法であることを明らかにした。形状とひずみ制御に基づき、グラフェンの電気伝導特性の安定化と高バンドギャップ化を両立する設計指針を確立することにより、高性能グラフェンデバイスの実用化に大きく貢献できている。

研究成果の概要（英文）：Based on the strain-induced change in band gap of graphene nanoribbons (GNRs), this research project challenged the development of a novel design method for GNR electronic structures that can improve the performance and functionality of graphene devices by controlling the band gap through a combination of GNR geometry and internal strain. As specific application subjects of this method, experimental evaluation of test samples of strain sensors, gas sensors, and optical sensors was conducted. The significant strain dependence of GNR electrical resistance was confirmed, as well as the improvement of gas sensor sensitivity and the increase of photocurrent under pseudo-sunlight irradiation by applying strain. Thus, the possibility of band gap control by combining GNR geometry and appropriate applied strain was demonstrated, and the usefulness of this method in improving the performance of GNR-based sensors was confirmed.

研究分野：材料化学

キーワード：グラフェンナノリボン ひずみ制御 ひずみセンサ ガスセンサ 光センサ

### 1. 研究開始当初の背景

グラファイトから1原子面を取り出したグラフェンは、シリコンの100倍以上の高い電子移動度と銅より10倍大きな熱伝導度を有し、シリコンの限界を超える次世代デバイス材料として非常に高い期待を集めている。このグラフェンの優れた電気伝導特性には形状および寸法依存性があることが知られている。例えば、一般的なシート状グラフェンは金属的な電気伝導特性を示すのに対し、幅100nm以下の細線形状に加工したグラフェンナノリボン(GNR)は量子サイズ効果によりバンドギャップが発現する。GNRのバンドギャップはリボン幅の減少にともない増加し、数nm幅のGNRは1eV程度のバンドギャップを持った半導体的性質を示す。このようにグラフェンは優れた電気伝導特性を有するだけでなく、適切な寸法と形状を任意に作製することができれば、同一材料で金属と半導体を作り分けることが可能な素材である。さらにGNRのバンドギャップは負荷ひずみにより周期的に変化し、顕著なピエゾ抵抗効果を示すことが理論的に明らかにされている。GNRにはこのような特性があることから、GNRの形状とひずみの組み合わせによりバンドギャップの値を制御することで任意の電子状態を実現することが原理的に可能であり、グラフェンデバイスの性能向上、さらには新規機能発現も期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、高機能、高効率でかつ多様なGNRデバイス安定製造のための基盤技術として、形状とひずみ制御によるGNR電子構造設計手法の開発に挑戦する。GNRのバンドギャップがひずみ負荷により周期的に変化することを利用し、GNRの形状と内部ひずみの組み合わせによりバンドギャップを制御することで性能向上、高機能化を実現する。具体的な応用課題として、超高感度フレキシブルひずみセンサ、ガスセンサ、光センサなど各種センサの試作評価を行う。

### 3. 研究の方法

GNRではリボン幅方向の電子閉じ込め効果によってバンドギャップが形成され、リボン幅を狭くするとより大きなバンドギャップを得ることができる。半導体化したGNRをデバイス素子として動作させるためには、GNRに電流を流すための金属電極をGNRに取り付け、GNRとの間に安定したオーミック接合を形成する必要がある。本研究では、幅が広く金属的性質を示すGNRと幅100nm以下の半導体的性質を示すGNRが継ぎ目なく接合しているダンベル型GNR(Dumbbell-Shape GNR: DS-GNR)を作製し、この幅広部に金属電極を取り付けることで半導体的GNRの特性を利用したセンサ開発を行った。

センササンプル作製に使用したグラフェンは、 $C_2H_2$ を反応ガスに用いた熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により作製した。作製したグラフェンシートをSi基板上に転写後、電子ビームリソグラフィ技術を用いてナノリボン、ダンベル形状に加工し、ひずみセンサ、ガスセンサ及び光センサのサンプルを作製した。作製した各センササンプルにひずみを負荷し、その感度のひずみ依存性を評価することで形状とひずみ制御によるGNR電子構造設計手法の有効性を検証した。

### 4. 研究成果

#### (1) DS-GNRの電子状態解析

GNRはその端部構造によりジグザク型とアームチェア型に大別される。グラフェンの成膜過程では、熱力学的に安定なアームチェア端部が選択的に成長すると考えられているが、アームチェア型GNRではリボン幅方向のC-C結合ペアの個数(ダイマー数) $N_d$ に依存して特性が変化し、 $p$ を整数とすると、 $N_d = 3p$ または $3p + 1$ のとき半導体的伝導特性、 $N_d = 3p + 2$ のときはリボン幅が数nmのGNRであっても金属的伝導特性を示すことが第一原理解析より予測されている。そこで、DS-GNR中央部の幅方向の原子数を $3p + 1$ と $3p + 2$ とした解析モデルを作成し、第一原理グリーン関数法を用いてDS-GNR電気伝導性のひずみ依存性解析を行った。

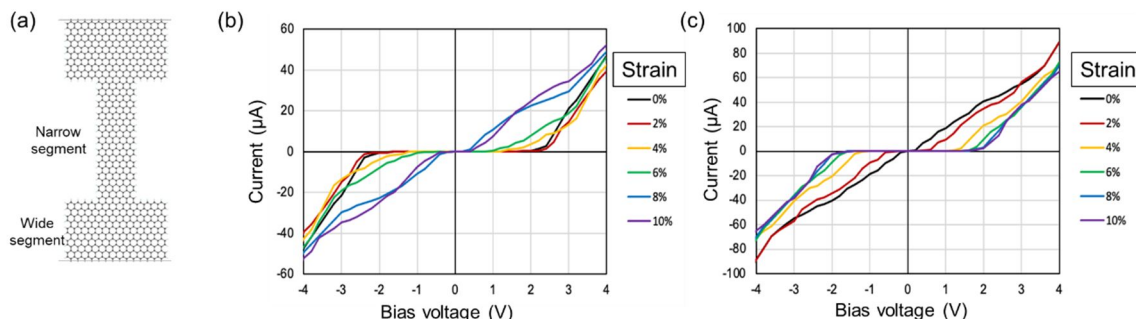


図 1: (a) DS-GNR 解析モデル、(b)幅狭部が半導体的 DS-GNR の I-V 特性、(c) 幅狭部が金属的 DS-GNR の I-V 特性

ダンベル構造中央の幅狭部が半導体的伝導特性を有する DS-GNR と金属的伝導特性を有する DS-GNR の電流 - 電圧(I-V)特性を図 1 に示す。幅狭部が半導体的 GNR で構成された DS-GNR では、無ひずみ時(ひずみ 0%)において、半導体的 GNR のバンドギャップに起因して、電流が流れ始めるしきい値電圧の存在が確認できる。この DS-GNR の長手方向に引張りひずみを負荷した場合、ひずみの増加に伴い電流値が増加し抵抗値が減少した。一方、金属的 GNR で幅狭部が構成された DS-GNR では、無ひずみ時に直線的な I-V 特性が得られ、ひずみの増加に伴い電流値が減少し抵抗値が増加した。ひずみ負荷による DS-GNR の抵抗値変化は、幅狭部のバンドギャップのひずみ依存性に起因しており、抵抗値変化の方向は異なるものの、幅狭部のタイプに依らず高いひずみ感度(ゲージ率:約 40)を示すことを明らかにした。

### (2) DS-GNR 応用高感度ひずみセンサの開発

Si 基板の上に固定したグラフェンから EB リソグラフィ技術を用いて DS-GNR を二次元配列状に作製し、DS-GNR の電気伝導特性評価をおこなった。さらに、4 点曲げ試験によるひずみ感受性評価を行い、ひずみセンサへの適用可能性を検証した。

図 2 に試作したひずみセンサの外観および GNR の SEM 像を示す。このサンプルでは、金属電極直下に同一サイズのグラフェンが存在し、このグラフェンと電極間に存在する GNR は継ぎ目無く接続されていることから、幅 40  $\mu\text{m}$  の幅広部と幅 50 nm の幅狭部からなるダンベル構造となっている。図 3 に作製した DS-GNR の I-V 測定例を示す。電圧の増加に対して電流が線形的に増加する DS-GNR (ゲージ A) と非線形に増加する DS-GNR (ゲージ B) が確認され、ゲージ A のシート抵抗は約 1300  $\Omega/\square$  であるのに対し、ゲージ B の抵抗値は非常に大きな値を示した。ゲージ A の I-V 特性が線形関係を示していることから、DS-GNR の幅広部と金属電極間には良好なオーミック接合が形成されていると考えられる。したがって、サンプル間の電気伝導特性の違いは幅広部 - 金属電極間の接触状態によるものではなく、幅狭部の伝導特性の違いによるものであり、ゲージ B の幅狭部が半導体的伝導特性を有していると考えられる。金属的伝導特性を示したゲージ A に対して、4 点曲げ試験を適用することにより電気伝導特性のひずみ依存性評価を行い、ひずみセンサへの適用可能性を検証した。ゲージ A のひずみ - 電気抵抗線図を図 4 に示す。図 1(c)に示す理論解析結果と同様に、引張りひずみの増加にともない抵抗値が上昇し、近似直線の傾きから算出されたゲージ率は約 50 であった。通常金属ひずみゲージ(ゲージ率:約 2)よりも高いゲージ率が得られたことから、ナノリボン化することによって高感度化が実現できる可能性が示されるとともに、DS-GNR のひずみセンサへの適用可能性が実証された。

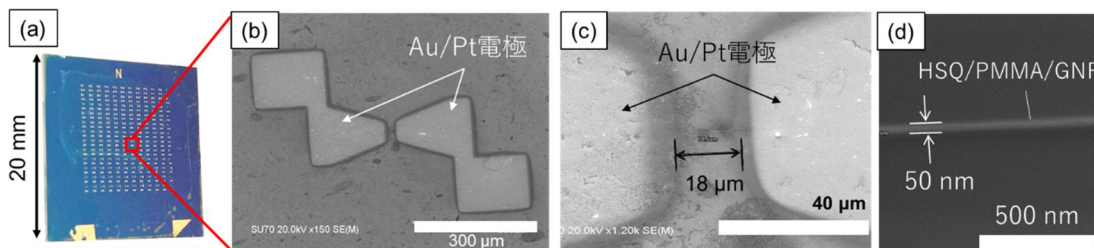


図 2: (a)測定サンプル外観、(b)金属電極 SEM 像、(c)ダンベル部 SEM 像、(d)幅狭部 SEM 像

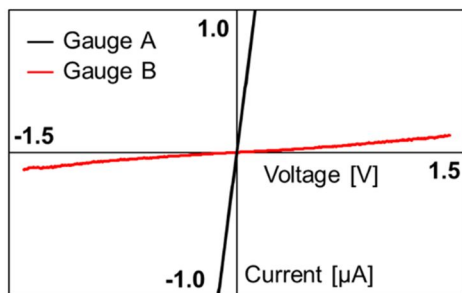


図 3: DS-GNR(幅 50 nm)の I-V 特性評価例

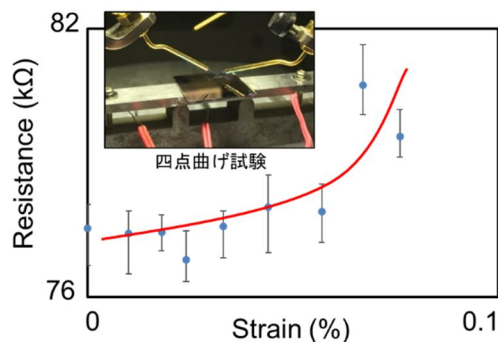


図 4: ゲージ A のひずみ - 電気抵抗線図

### (3) ひずみ負荷によるグラフェンガスセンサの感度向上

グラフェンを素子に用いたガスセンサは少数の気体分子の吸着に対し高感度に電気抵抗が変化することから、これまで大型であった ppb レベルの気体分子を検出可能なガス分析器の劇的な小型化が期待されている。そこで本研究では、グラフェンへのひずみ負荷によるガスセンサの高感度化の可能性を検討した。

グラフェンの表面に分子が吸着すると電荷の移動が起こりグラフェンに n 型または p 型のドーピング効果が生じ、グラフェンの電気伝導率が変化する。吸着分子によるドーピング効果は主として、グラフェンの HOMO (最高被占軌道) または LUMO (最低空軌道) とガス分子との相互作用によって決定されるため、ひずみ負荷によりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状

態が変化するとドーピング効果も同時に変化すると考えられる。このひずみ効果を検証することを目的に、PDMS 基板上にグラフェンシートと Au/Pt 電極からなるサンプルを作製し、呼吸によるグラフェンの電気抵抗変化を測定した。さらに、室温および大気中でサンプルに 10% および 20% の引張りひずみを負荷し、その際の抵抗値をそれぞれ初期抵抗値とし、呼吸による抵抗値変化を評価することでひずみの効果を検証した。測定結果を図 5 に示す。呼吸によりグラフェンの抵抗が明確に増加しており、呼吸に対して感度を示すことが確認された。呼吸によるグラフェンの抵抗変化は主として呼吸中に含まれる H<sub>2</sub>O 吸着に起因し、PDMS 基板上のグラフェンが n 型伝導を示すことから、グラフェンから電子を吸引するアクセプタータイプの H<sub>2</sub>O 吸着によりグラフェンの抵抗値が増加したと考えられる。また、呼吸中グラフェンの抵抗値変化量は引張りひずみ負荷により大きく増加し、引張りひずみを 20% まで負荷したサンプルでは無ひずみに比べて約 80% も抵抗値変化率が増加した。この結果は、グラフェンを用いたガスセンサの感度がひずみを加えることで向上することを明確に示している。以上より、グラフェン表面におけるガス分子の吸着状態をひずみ負荷により制御することが可能であり、グラフェン応用ガスセンサの感度と選択性向上にひずみ負荷が有効であることが示された。

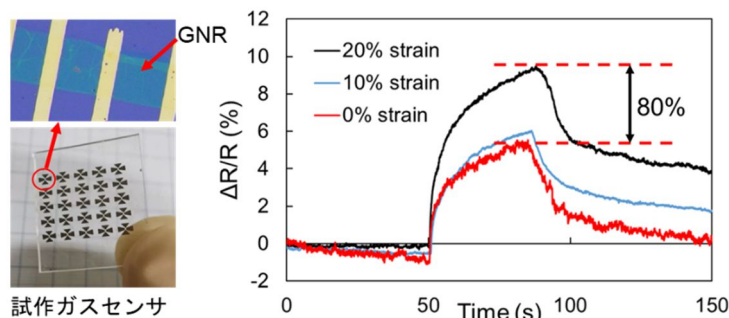


図 5: PDMS 基板上グラフェンの呼吸による電気抵抗変化とそのひずみ依存性評価例

#### (4) DS-GNR の光センサへの応用とひずみ負荷による高感度化

GNR は、リボン幅を制御することによって、0.2 から 1.4 eV までのバンドギャップをカバーすることができるため幅広い波長域を利用した光デバイスへの応用が期待される。また光透過性に優れ、かつ薄く大変形可能な材料であることから、曲面や凹凸面などあらゆる面に固定可能であり、ウェアラブルなデバイスが実現可能である。そこで、DS-GNR の光伝導特性の基礎検討として、図 6(a)に示す櫛歯状金属電極間に幅 30~500 nm、長さ 600 nm の DS-GNR を形成したサンプルを作製し、その光電流測定を行った。

作製した DS-GNR デバイスにおいては、DS-GNR に接続する金属電極の材料が両端で異なる非対称電極構造を採用した。電極材料に Pt と Ti を用いて作製したサンプルに対し、光センサへの応用を想定し疑似太陽光照射下で電流 - 電圧特性を評価した。その結果、リボン幅が 500 nm から 30 nm に減少するにつれて光電流が急激に増加することを確認し、30 nm 幅のサンプルにおいて 200 mW/cm<sup>2</sup> の光強度で平均 0.5 A/W の感度が得られた。この急激な光電流の増加は、リボン幅減少に伴う GNR の有効バンドギャップの増加に起因すると考えられる。光電流の負荷ひずみ依存性に関し、幅 80nm と 150nm の DS-GNR サンプルに 4 点曲げ試験法を適用して引張りひずみを負荷し受光感度に及ぼすひずみの影響を検討した。幅 80 nm の DS-GNR サンプルの結果を図 6(b)に示す。引張りひずみ負荷により光電流が増加し、200 με のひずみ負荷で感度が約 40% 向上した。光電流の変化が主として GNR のバンドギャップ変化によるものと考えた場合、実測値より推定されたバンドギャップの変化量は約 6.8 meV であり、この値は第一原理解析から得られたひずみ感度 (4.8 meV/200 με) と良い一致を示した。これより、ダンベル型 GNR の幅寸法と適切なひずみ負荷による多様な有効バンドギャップ制御の可能性を実証し、光センサだけでなく、次世代の多機能スマートセンサ開発に適用可能であることを明らかにした。

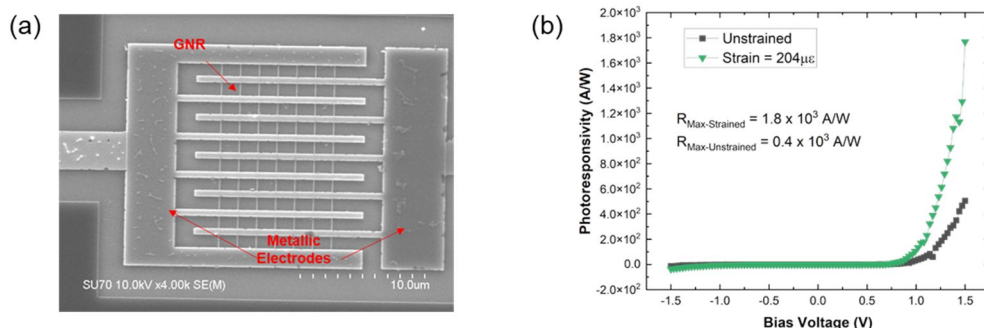


図 6: 櫛歯状電極を用いた GNR デバイスの作製と光電流測定 (a)外観, (b)光電流測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yin Meng, Qiao Xiangyu, Zhang Qinqiang, Suzuki Ken, Wang Lei	4. 巻 9
2. 論文標題 Strain-Induced Change of Adsorption Behaviour of Gas Molecules on Graphene Analyzed by Density Functional Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proc. ASME 2022 International Mechanical Engineering Congress and Exposition	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2022-94892	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 Suzuki Ken, Nakagawa Ryohei, Zhang Qinqiang, Miura Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Development of Highly Sensitive Strain Sensor Using Area-Arrayed Graphene Nanoribbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1701 ~ 1701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano11071701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Goundar Jowesh Avisheik, Xiangyu Qiao, Suzuki Ken, Miura Hideo	4. 巻 IMECE2021
2. 論文標題 Improvement in Photosensitivity of Dumbbell-Shaped Graphene Nanoribbon Structures by Using Asymmetric Metallization Technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE 2021), Proceedings,	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2021-69917	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 Suzuki Ken, Zhang Qinqiang, Qiao Xiangyu	4. 巻 IMECE2021
2. 論文標題 Effect of Tensile Strain on Electron Transport Properties of Dumbbell-Shape Graphene Nanoribbons With Metallic-Semiconducting Interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE 2021), Proceedings,	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2021-70930	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 Qiao Xiangyu, Zhang Qinqiang, Suzuki Ken	4. 巻 3
2. 論文標題 Development of a Strain-Controlled Graphene-Based Highly Sensitive Gas Sensor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE) 2020, Proceedings	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1115/IMECE2020-23581	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 Zhang Qinqiang, Qiao Xiangyu, Kobayashi Masasuke, Suzuki Ken	4. 巻 13
2. 論文標題 Theoretical Study of Heterojunction-Like Electronic Properties Between a Semiconductive Graphene Nanoribbon and a Metallic Graphene for Highly Sensitive Strain Sensors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE) 2020, Proceedings	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1115/IMECE2020-23782	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14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Ken Suzuki
2. 発表標題 Strain-Induced Change of Electronic Band Structure of Graphene Nanoribbons and Its Sensor Application
3. 学会等名 The 12th International Conference on High-Performance Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenryu Hasegawa, Meng Yin, Xiang Qiao, Ken Suzuki, Hideo Miura
2. 発表標題 Substrate Material Effects on the Electronic Band Structure of Graphene and the Adsorption Properties of Gas Molecules on its Surface
3. 学会等名 17th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jowesh Avisheik Goundar, Qinqiang Zhang, Ken Suzuki and Hideo Miura
2. 発表標題 Improvement of Photosensitivity of Dumbbell-Shape GNR Structure by Applying Hetero Metallic Interconnection Structure
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xiangyu Qiao, Qinqiang Zhang, Yin Meng, Wangyang Fu, Ken Suzuki, and Hideo Miura
2. 発表標題 Strain-Induced Change of Molecule Adsorption on a Graphene-Base Gas Sensor
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jowesh Avisheik Goundar, Qinqiang Zhang, Ken Suzuki, Hideo Miura
2. 発表標題 Electronic Band-Engineering of a Dumbbell-shaped Graphene Nanoribbon by the Application of Uniaxial Tensile Strain
3. 学会等名 2021 International Conference on Electronics Packaging (ICEP2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣瀬雄士、鈴木研、三浦英生
2. 発表標題 ひずみ負荷制御によるガス分子吸着脱離特性制御ダンベル型グラフェンナノリボンセンサ要素技術の開発
3. 学会等名 日本機械学会 M&M2021 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Meng Yin, Qinqiang ZHANG, Xiangyu QIAO, Ken Suzuki, Hideo Miura
2. 発表標題 グラフェン上ガス分子吸着脱離特性の歪み依存性に関する第一原理解析
3. 学会等名 日本機械学会 第34回計算力学講演会 (CMD2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 喬向宇、尹朦、張秦強、鈴木研
2. 発表標題 グラフェン上ガス分子吸着挙動に及ぼすひずみの影響の実験的検証
3. 学会等名 日本機械学会東北支部 第 57 期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Qinqiang Zhang, Ken Suzuki, and Hideo Miura
2. 発表標題 A First-principles Study on the Strain-induced Localized Electronic Properties of Dumbbell-shape Graphene Nanoribbon for Highly Sensitive Strain
3. 学会等名 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Qinqiang Zhang, Xiangyu Qiao, Masasuke Kobayashi, Ken Suzuki
2. 発表標題 A First Principle Study of Strain-induced Localized Electronic Properties of Dumbbell-shap Graphene Nanoribbon for Highly Sensitive Strain Sensors
3. 学会等名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE) 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年



1. 発表者名 Xiangyu Qiao, Qinqiang Zhang, Ken Suzuki
2. 発表標題 Development of a Strain-Controlled Graphene-Based Highly Sensitive Gas Sensor
3. 学会等名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE) 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021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
---------	---------