

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2020～2022

課題番号：20KK0083

研究課題名（和文）ひずみ制御グラフェンナノリボンを用いた高選択・高感度バイオセンサの開発

研究課題名（英文）Strain-Controlled Graphene-Nanoribbon-Base Biochemical Sensors with High Selectivity and Sensitivity

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） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェン応用バイオ、ガスセンサの感度及び選択性の向上と低コスト化を可能とする基盤技術として、ひずみ負荷によるグラフェンの表面吸着特性制御技術の開発に挑戦した。中国清華大学のグループと共に、ひずみによるグラフェン電子バンド構造制御の実証とひずみ制御を応用したバイオセンサ、ガスセンサの試作・評価を行い、ひずみ負荷によりグラフェンのガス吸着特性を制御し、センサ感度の向上が可能であることを実証した。また、ひずみ負荷環境におけるセンサの応答特性がガス種によって異なることを第一原理解析により明らかにし、ひずみ感度のガス種依存性を利用した選択性向上の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェン表面上のガス分子の吸着状態をひずみ負荷により制御し、センサ感度の向上が可能であることを実証した。この技術を応用し、任意のガス成分を優先的に吸着させるひずみ設計や、センサ応答のひずみ依存性分析による複数ガス成分の分離検出手法を開発することで、環境、ヘルスマニタリングデバイスに必要な小型・軽量のマルチガスセンサの実現が期待できる。また、本研究の実践により、グラフェンの高機能化や新機能の探索において「ひずみ」の活用の有用性が示されたことから、ひずみ負荷によるグラフェンの電子状態制御技術が多機能、省エネルギーな革新的グラフェンデバイスを実現する基盤技術として貢献できると考えている。

研究成果の概要（英文）：This research project challenged the development of techniques to control the gas adsorption properties on the surface of graphene by applying strain as a fundamental technology to improve the sensitivity and selectivity of graphene-based biosensors and gas sensors. Together with a group from Tsinghua University in China, we demonstrated the control of graphene electronic band structure by applying strain and verified its effectiveness through fabrication and evaluation of biosensors and gas sensors. As a result, it was demonstrated that the gas adsorption properties of graphene can be controlled by applying strain and that the sensitivity of the sensors can be improved. In addition, first-principles calculations revealed that the response characteristics of the sensor under strain-loading conditions vary depending on the gas species, indicating the possibility of using the gas species dependence of strain sensitivity to improve the selectivity of the sensor.

研究分野：材料化学

キーワード：グラフェン ひずみ制御 ガスセンサ バイオセンサ CNT-グラフェン複合構造

### 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とともに増加し、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。一方、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、グラフェンの電気抵抗が変化することが知られている。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。このことは、ひずみ負荷による分子吸着特性制御の可能性を示しており、この機能が実現できれば、高選択性マルチガスセンサ、バイオセンサ、ガスフィルタ/分離膜などへの応用が期待できる。

### 2. 研究の目的

グラフェン応用バイオ、ガスセンサの選択性及び感度の向上と低コスト化を可能とする基盤技術として、ひずみ負荷によるグラフェンの表面吸着特性制御技術の開発に挑戦する。中国清華大学のグループと共に、ひずみによるバンド構造制御の実証とひずみ制御を応用したバイオセンサ、ガスセンサの試作・評価を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) ガス分子吸着特性のひずみ依存性に関する第一原理解析

グラフェン上ガス分子吸着状態のひずみ依存性に関する第一原理解析を行った。CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O に対し、それぞれ1分子をグラフェン上部に配置し、ガス分子の吸着エネルギー、吸着による電荷密度変化、電子バンド構造のひずみ依存性を評価した。

#### (2) センサの試作・評価

フレキシブル基板を用いたグラフェンガスセンサを試作し、感度評価ならびにひずみ制御の有効性を検証した。センサ構造は、単層グラフェンシートをPDMSやポリイミド基板に転写し、酸素プラズマを用いてパターニングを行いセンシング部を形成した。試作サンプルを密閉チャンバ内の電動ステージ上に設置し、一軸及び曲げひずみを負荷しながらガス雰囲気における電流-電圧特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) ガス分子吸着特性のひずみ依存性

グラフェンを利用したガスセンサにおいてはガス吸着にともなうグラフェンの電気抵抗変化を利用する。したがって、センサ感度やガス選択性はガス分子との相互作用によるグラフェンの電子状態変化に依存する。そこで密度汎関数理論に基づく第一原理手法を用いて、吸着状態のひずみ依存性を検討した。

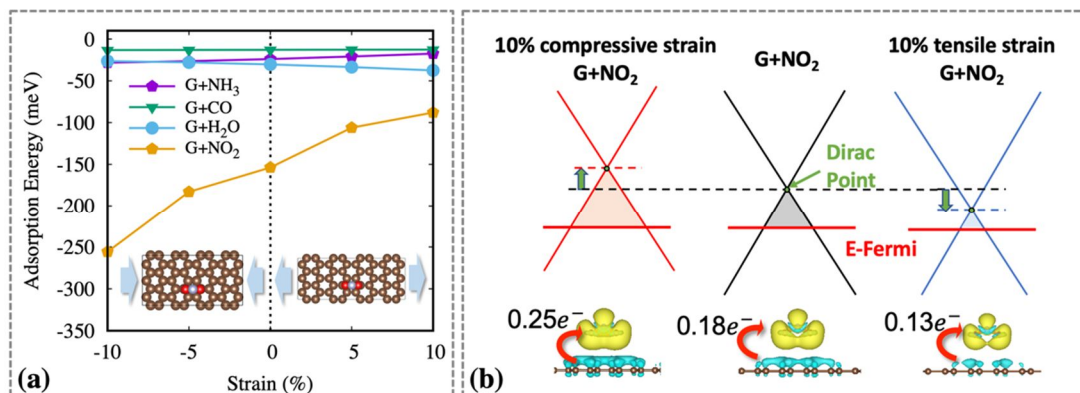


図 1: (a)吸着エネルギーのひずみ依存性、(b)ひずみ負荷による NO<sub>2</sub> 吸着状態変化のメカニズム  
 図 1(a)に各ガスの吸着エネルギーのひずみ依存性を示す。各分子の吸着エネルギーは負荷ひず

みに対してほぼ線形に変化した。一方、その変化率はガス種によって異なり、特に  $\text{NO}_2$  の吸着エネルギー及びひずみ感度が他の分子に比べて非常に大きいことが確認された。ひずみ負荷による吸着エネルギーの変化率がガス種によって異なることから、ひずみ感度のガス種依存性を利用した選択性向上技術の確立が期待できる。 $\text{NO}_2$  の吸着状態に関し、吸着エネルギーは引張ひずみを加えると単調に減少（正に増加）し、圧縮ひずみを加えると増加（負に増加）することから、 $\text{NO}_2$  の吸着状態がグラフェンへの引張り、圧縮ひずみの負荷によりそれぞれ不安定化、安定化すると考えられる。そのメカニズムを明らかにするために、電荷、電荷密度差（CDD）、電子バンド構造分析を行った。結果を図 1(b)に示す。この図において、色等高線図が CDD を、左側の数値が電荷移動量を示している。 $\text{NO}_2$  はグラフェンに対してアクセプターとして作用し、グラフェンへの圧縮ひずみの負荷により、グラフェンから  $\text{NO}_2$  分子へ電荷移動量が増加することが確認された。電界移動量はガス分子とグラフェン間の相互作用の程度を表していることから、グラフェンへのひずみ負荷によりガス分子との相互作用が変化し、結果として吸着エネルギーが変化したと考えられる。また、圧縮ひずみ負荷によりグラフェンのディラック点とフェルミエネルギーとのエネルギー差が拡大しており、 $\text{NO}_2$  吸着によるドーピング効果がより顕著になり感度に影響を及ぼすと予想される。

## (2) グラフェンガスセンサの試作とひずみ負荷によるセンサ感度向上の実証

第一原理解析より、グラフェンへの圧縮ひずみの負荷により、 $\text{NO}_2$  分子のグラフェンへの吸着エネルギーが増加し、ドーピング効果も顕著になることから、 $\text{NO}_2$  に対する感度は圧縮ひずみ負荷により向上すると予想される。p 型グラフェンでは  $\text{NO}_2$  吸着によりホール濃度が増加するため抵抗値が減少すると考えられる。そこで、ポリイミド基板上にグラフェンガスセンサを試作し、感度評価ならびに圧縮ひずみ負荷の有効性を検証した。

図 2(a)は、 $\text{NO}_2$  ガスに対する試料の応答性を示している。 $\text{NO}_2$  ガス環境下では  $\text{NO}_2$  濃度の増加にともないグラフェンの抵抗値が低下しており、第一原理解析の結果とよく一致していることがわかる。2 ppm の  $\text{NO}_2$  ガスでは、抵抗値の減少率は約 0.75% であり、作製したセンサは低濃度の  $\text{NO}_2$  ガスに対して良好な感度を持つことがわかる。図 2(b)は、1 ppm の  $\text{NO}_2$  ガスに対するガス感度に及ぼす圧縮ひずみの影響を示している。この濃度条件では、無負荷（ひずみ 0%）時の抵抗変化の大きさは約 0.4% であった。一方、1.7% の圧縮ひずみをセンサに負荷すると、同じガス環境条件下で抵抗値変化は約 2.3% に増加し、ガス感度が約 6 倍向上することが確認された。第一原理計算による予測と一致したことから、圧縮ひずみ負荷によるセンサ感度の向上は、 $\text{NO}_2$  分子の吸着状態安定化による吸着量の増加、グラフェンと  $\text{NO}_2$  分子間の電荷移動の増加によるものと考えられる。清華大学のグループでも CO 分子に対するセンサ感度のひずみ依存性を評価し、引張ひずみ負荷によって感度が低下することを確認した。この結果は、引張ひずみ負荷により吸着エネルギーが低下する第一原理解析の結果と定性的に一致する。このようにグラフェンガスセンサの試作と評価を実施し、ひずみ負荷によりグラフェンのガス吸着能力を制御しセンサ感度の向上が可能であることを実証した。

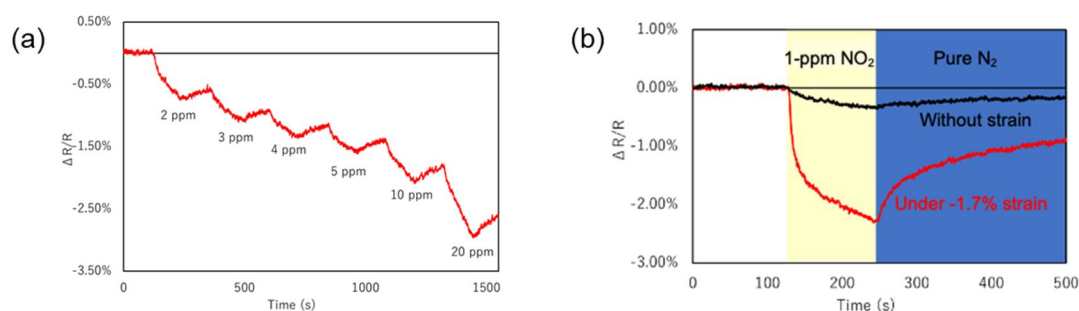


図 2: (a) 無ひずみサンプルにおける  $\text{NO}_2$  ガス導入時の抵抗変化、(b) 無ひずみ及び 1.7% 圧縮ひずみ負荷サンプルにおける  $\text{NO}_2$  ガス 1 ppm 導入時の抵抗変化

## (3) カーボンナノチューブ(CNT) - グラフェン複合ガスセンサの試作評価

第一原理解析及びガスセンサの試作評価から、グラフェン表面のひずみが物質の吸着状態に影響を及ぼすことを明らかにするとともに、グラフェンに意図的にひずみを負荷することによるガス検出の高感度化を実証した。さらに感度を向上させ、ppb レベルのガス検出を可能にするためにはガスの吸着率を高める修飾層の付与も有効である。そこで、修飾層としてカーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT)をグラフェンセンサ素子上に直接生成した CNT-グラフェン複合センサを作製し、密閉チャンバ内で湿度を制御した環境における  $\text{H}_2\text{O}$  分子濃度変化によるセンサの電気抵抗変化を測定し  $\text{H}_2\text{O}$  ガスに対する感度評価を行った。

CNT-グラフェン複合センサは、転写されたグラフェン上に電子ビーム蒸着法により触媒層を成膜し、熱化学気相成長法(熱 CVD 法)を用いて CNT 層を合成することで作製した。CNT 高さは長尺化すればするほど分子吸着面積の増加による高感度化が望める一方、過度な長尺化は CNT 層内への気体分子侵入を阻害するとともに、グラフェンから離れた位置への分子吸着はグ

ラフェン内へのキャリア密度変化に及ぼす影響が小さくなると考えられる。そこで最適な長さを特定するために H<sub>2</sub>O 分子検出感度の CNT 高さ依存性を評価した。グラフェン上に約 15 μm, 100 μm の CNT 層を合成したセンサを作製し、相対湿度 10%, 30%, 70% での電気抵抗変化を測定したところ、どちらのセンサも濃度に応じた電気抵抗の低下が見られたが、CNT 層高さには約 7 倍の差異があるにもかかわらず電気抵抗変化率の差異は約 0.5% に留まった。この結果より、過度な CNT 層の長尺化はセンサ感度に大きな影響を与えないと判断し、高さ 15 μm の CNT 層を成長させた CNT-グラフェンハイブリッドガスセンサを用いて、CNT 修飾の有効性を評価した。図 3 に評価に用いた CNT-グラフェン複合センサの外観、CNT 層断面 SEM 画像及び相対湿度 2% の H<sub>2</sub>O 環境における抵抗変化を示す。グラフェン単体のガスセンサが約 0.1% の電気抵抗の減少を示したのに対し、CNT-グラフェンハイブリッドガスセンサは、最大約 1.2% の電気抵抗の減少を示し、グラフェン単体のガスセンサと比較し 10 倍以上の感度向上が見られた。したがって、CNT-グラフェンハイブリッド構造は、低濃度でのガス検出感度を向上させる有効な方法であることが示され、CNT-グラフェンハイブリッド構造にひずみを負荷することによって、さらなる感度向上も期待できる。

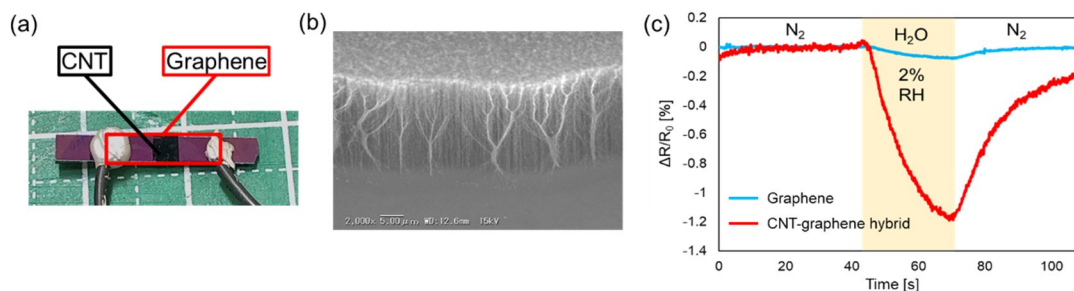


図 3: (a) 試作した CNT-グラフェン複合センサ外観、(b)グラフェンシート上 CNT 層断面 SEM 画像、(c) 相対湿度 2% 環境における CNT-グラフェン複合センサの電気抵抗変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5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 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 IMECE2022-94892
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 Hirose Yuto, Qiao Xiangyu, Fu Wangyang, Suzuki Ken, Miura Hideo	4. 巻 9
2. 論文標題 Improvement of the Sensitivity and Selectivity of Gas Molecules of Graphene-Base Gas Sensor With Carbon Nanotubes Under the Application of Strain	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 IMECE2022-95307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/IMECE2022-95307	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 Xiangyu Qiao, Qinqiang Zhang, Ken Suzuki	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 Qinqiang Zhang, Xiangyu Qiao, Masasuke Kobayashi, Ken Suzuki	4. 巻 13
2. 論文標題 A First Principle Study of Strain-induced Localized Electronic Properties of Dumbbell-shap Graphene Nanoribbon 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9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Meng Yin, Ken Suzuki and Hideo Miura
2. 発表標題 First-Principles Analysis on the Strain-Induced Variation of Adsorption Behavior of Gas Molecules on Graphene
3. 学会等名 ASME VUQ2022: Verification, Validation, and Uncertainty Quantification Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Meng Yin, Ken Suzuki, Hideo Miura
2. 発表標題 Strain-induced Change of Adsorption Behavior of Gas Molecules on Graphene: A first principles study
3. 学会等名 15th World Congress on Computational Mechanics & 8th Asian Pacific Congress on Computational Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Suzuki, Qinqiang Zhang, Hideo Miura
2. 発表標題 Theoretical study on strain-controllable electron transport properties of dumbbell-shape graphene nanoribbon
3. 学会等名 5th World Congress on Computational Mechanics & 8th Asian Pacific Congress on Computational Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2022年

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 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 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
研究分担者	DAVEY THERESA  (Davy Theresa)  (10816987)	東北大学・工学研究科・助教    (11301)	
研究分担者	陳 迎  (Chen Ying)  (40372403)	東北大学・工学研究科・教授    (11301)	
研究分担者	三浦 英生  (Miura Hideo)  (90361112)	東北大学・工学研究科・教授    (11301)	

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			
中国	清華大学			