



TOHOKU
UNIVERSITY

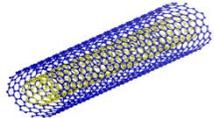
歪み制御化学抵抗性ガスセンサーと その応用

- 1) 東北大学大学院工学研究科ファインメカニクス専攻
- 2) 東北大学 グリーン未来創造機構
グリーンクロステック研究センター

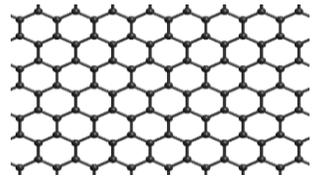
Yin Meng¹, ○鈴木 研²

グラフェンの優れた性質

カーボンナノ材料



Carbon Nanotube

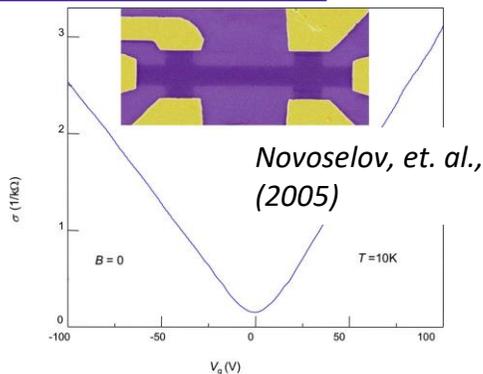


Graphene

グラフェン

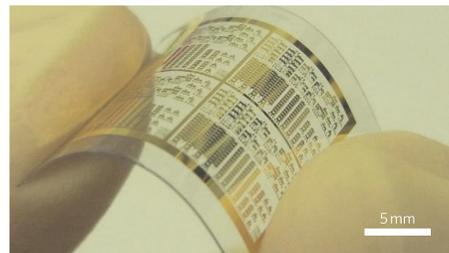
- 高電子移動度
- 大変形可能
- 平面構造(形状制御可能)

Transistor

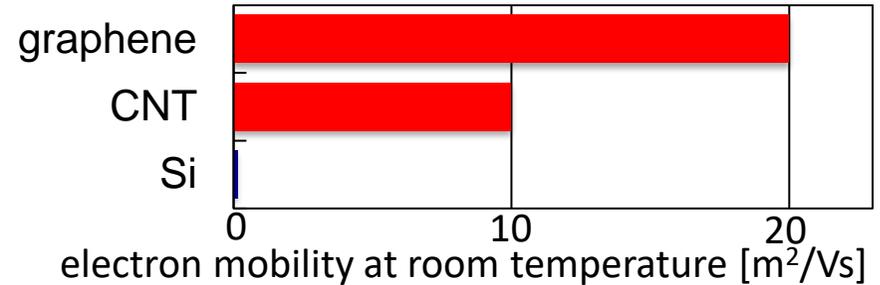


Flexible device

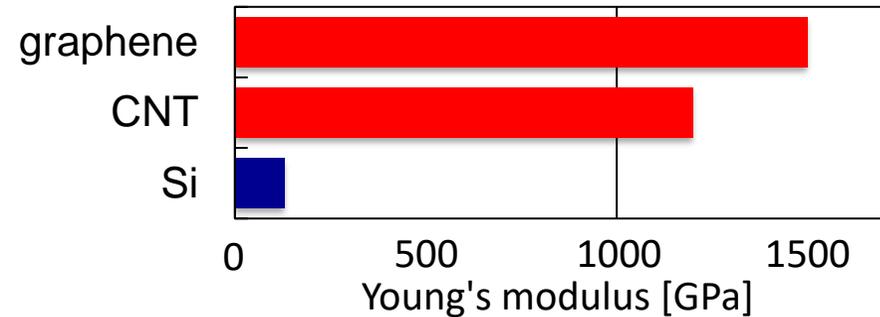
D. M. Sun, et. al., (2011)



高電子移動度

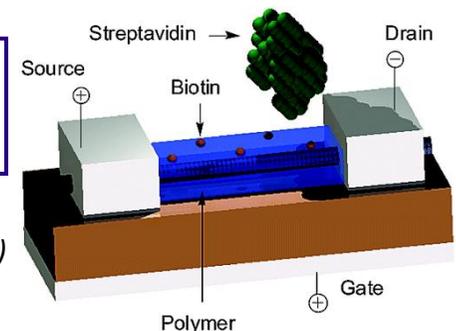


高ヤング率



Chemical sensor

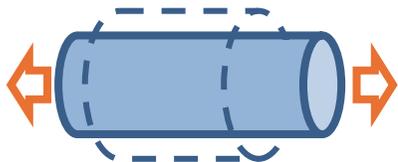
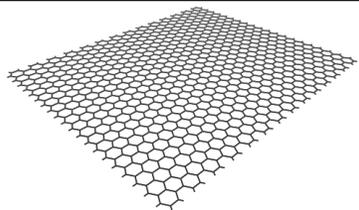
A. Star, et. al.
Nano Lett. (2003)



GNR応用ひずみセンサの提案

Graphene-base ひずみセンサ

シート状グラフェン

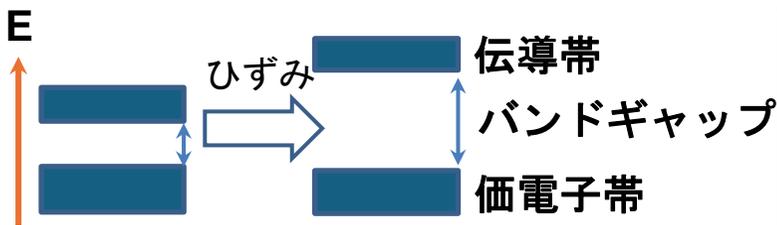
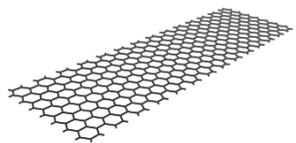


形状変化に起因する抵抗値変化

ナノメートル幅の細線構造に加工

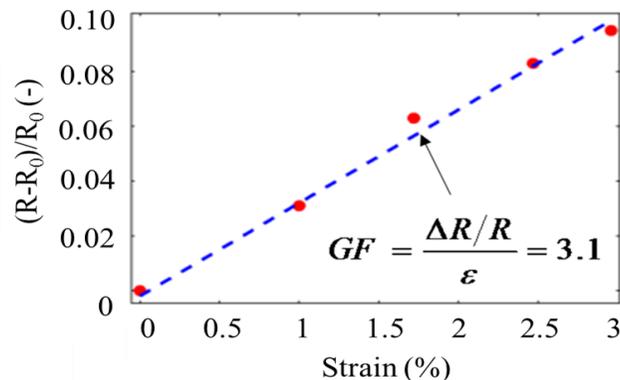
GNR-base ひずみセンサ

グラフェンナノリボン (GNR)

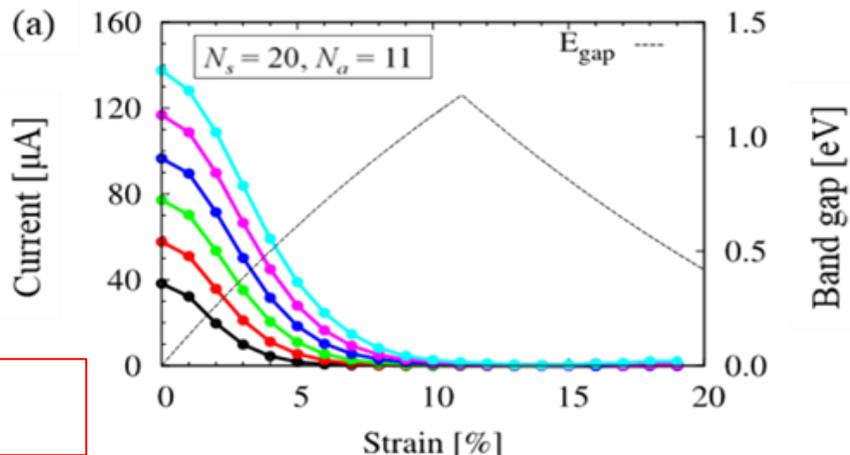


ピエゾ抵抗効果による抵抗値変化

高感度

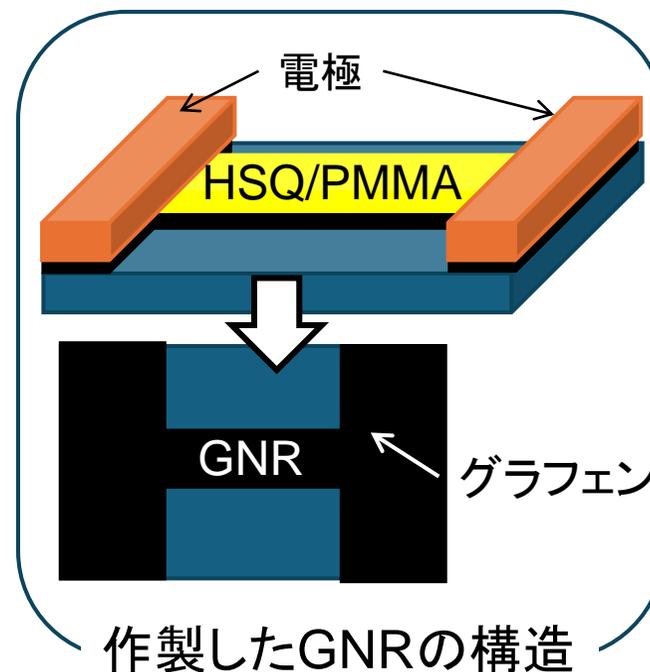
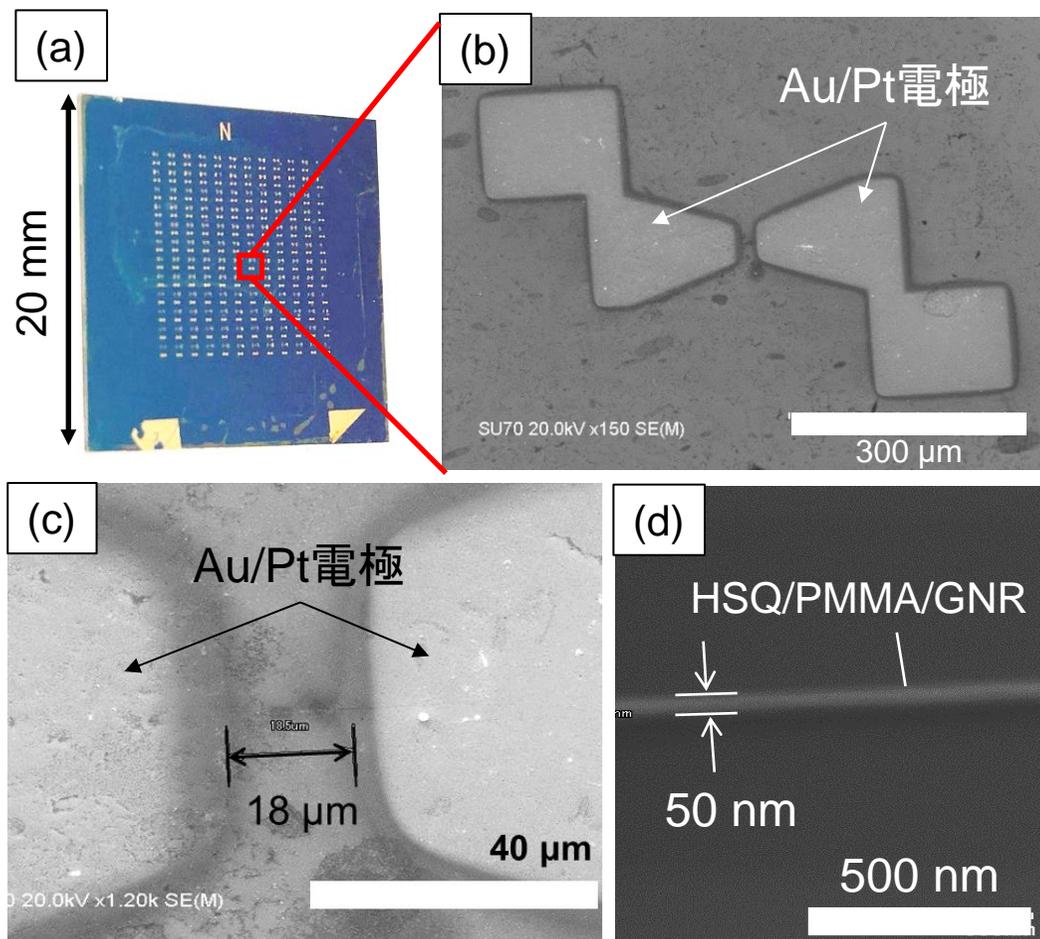


金属ひずみゲージと同程度の感度



グラフェンシートを幅70 nm以下の細線構造（ナノリボン）に加工すると、バンドギャップが発現し、そのバンドギャップはひずみ負荷により著しく変化する。

サンプルの試作と電気伝導特性評価

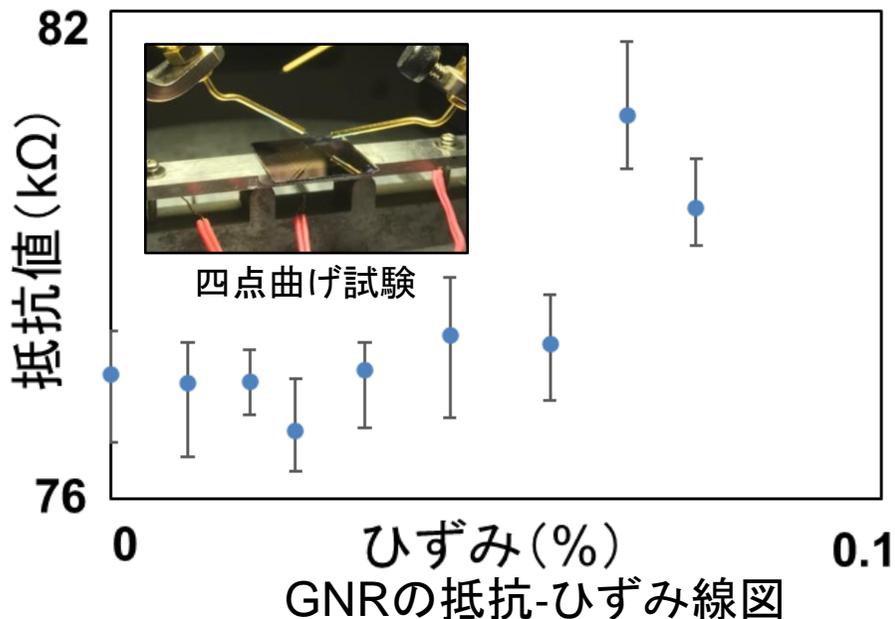


幅 50 nm の GNR の
作製に成功

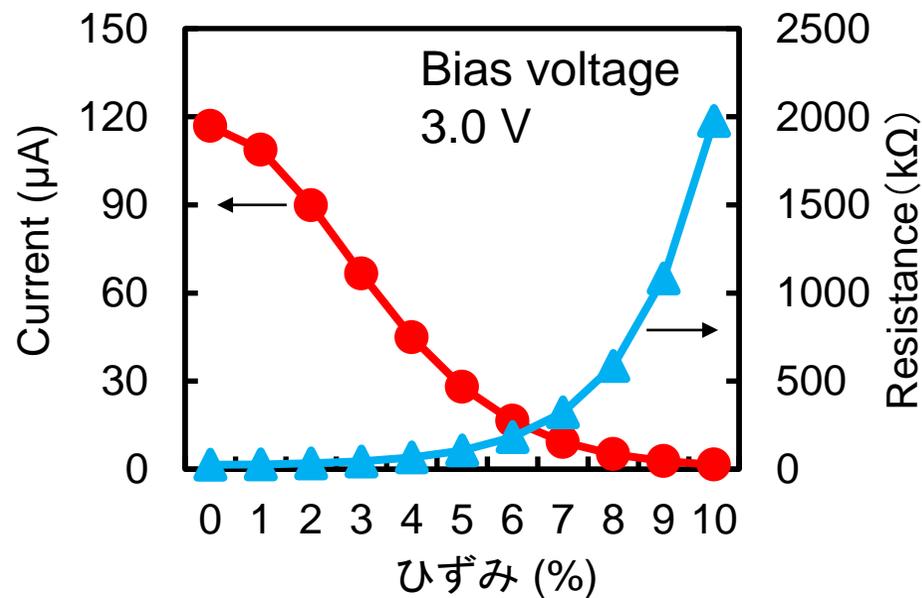
(a)測定サンプル外観, (b)金属電極SEM像,
(c)ダンベル部SEM像, (d)幅狭部SEM像

幅50 nmのGNRのひずみ感度

測定結果



解析結果(金属的GNR, 幅1.5 nm)



実験結果: ひずみによって抵抗値が大きく増加 (GF=2-50)

解析結果: 金属GNRはひずみ負荷により抵抗値が増加

幅50 nmのDS-GNRはひずみ負荷によりバンドギャップが変化し
高いひずみ感度を発現

深刻な高齢化に伴う医療・介護需要の急増への対応

人間の呼気中ガス濃度分析による疾病の早期発見

➔ 早期治療・予防医療への期待

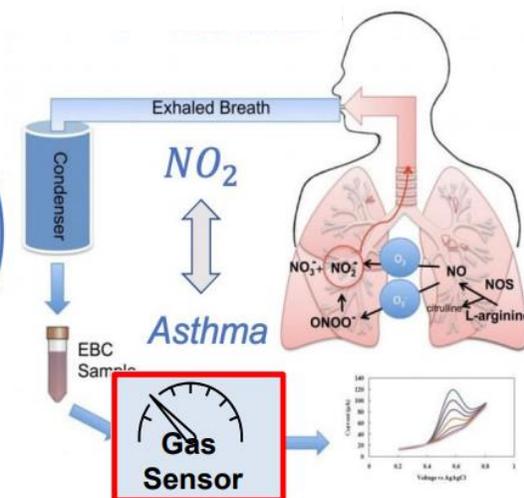
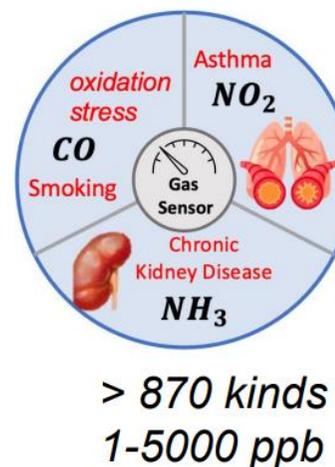
呼気検査の課題

- 1) 870種類以上のガス分子を内包
- 2) ガスの濃度は1~5000 ppbまで様々

呼気分析ガスセンサへの期待

高選択・高感度ガスセンサ → 日常ヘルスマモニタリングの実現

1. ppbレベルの濃度を超高感度で測定可能
2. 対象ガス分子の選択性獲得

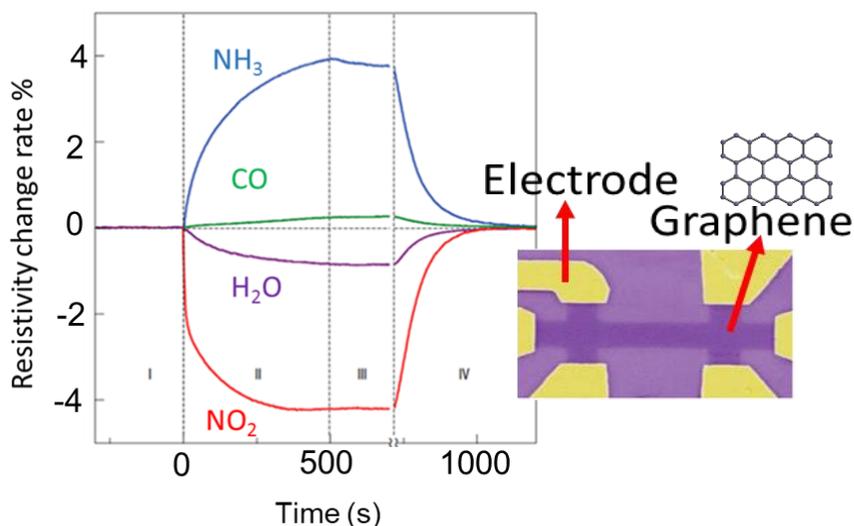


X. Zhou et al. *J. Mater. Chem. B*, vol. 8, no. 16, pp. 3231–3248, 2020.
Gholizadeh, et al. *Microsyst Nanoeng* 3, 17022, 2017.

グラフェンの分子吸着による抵抗変化

グラフェンガスセンサ

グラフェンを用いたガスセンサは
濃度 **1 ppm** のガス分子を検出

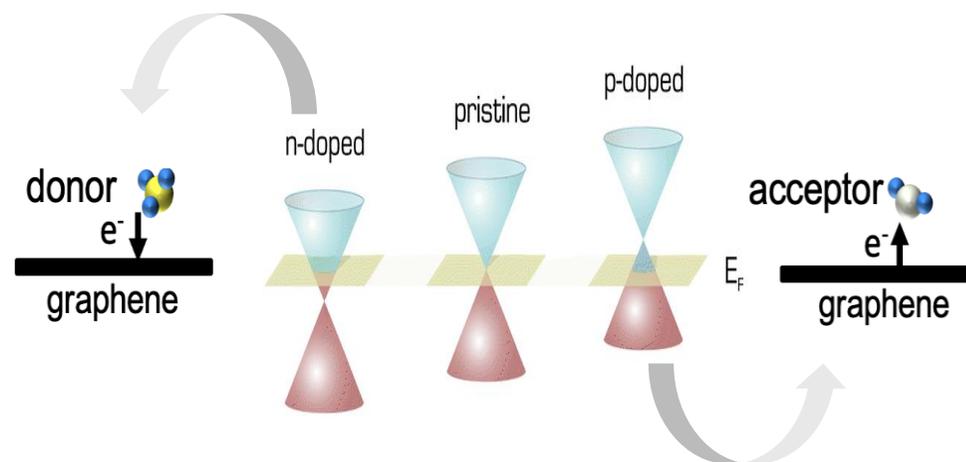


Schedin F *et al.* *Nat. Mater.* 2007;6:652–655.

グラフェンはバイオ化学センサ
のセンシング素子として期待

センシングメカニズム

ガス分子-グラフェン間の電荷移動
→ **グラフェンの抵抗値の変化**



Martin Pykal, *et al.* *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2016,18,6531-6372

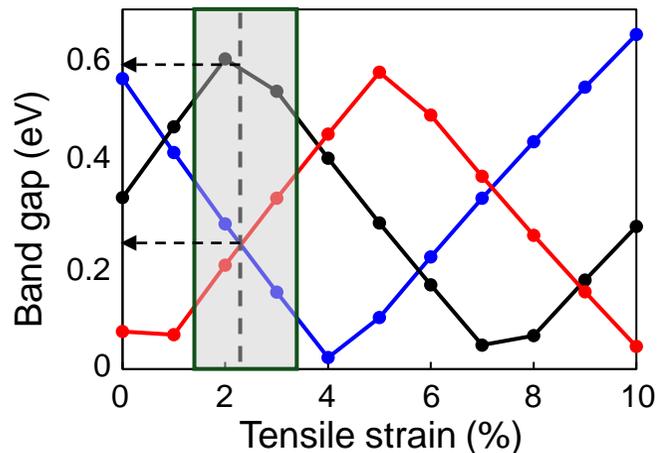
グラフェンへのガス吸着により
グラフェンのフェルミ準位が変化

1 ppb (1/1000 ppm) レベルの超高感度ガス検出には課題

- ひずみ負荷によりバンドギャップが変化するということは、フェルミレベル近傍の電子状態で決定される物理化学特性も同時に変動する。

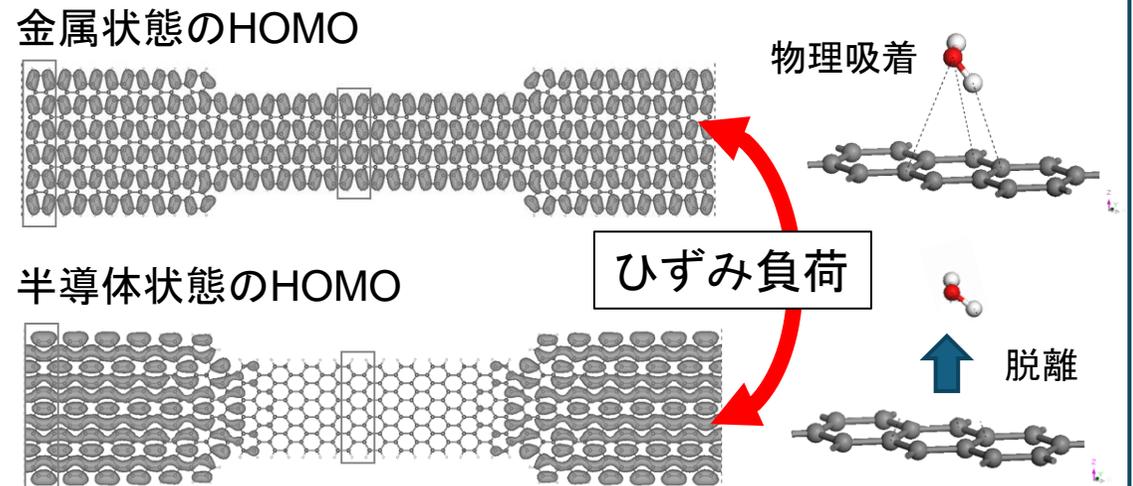
光特性や表面吸着特性もひずみにより変化

ひずみによる電気伝導特性制御



1.5 - 3.5%の引張りひずみを負荷し全GNRを半導体的性質に調整

ひずみによる分子吸着状態制御

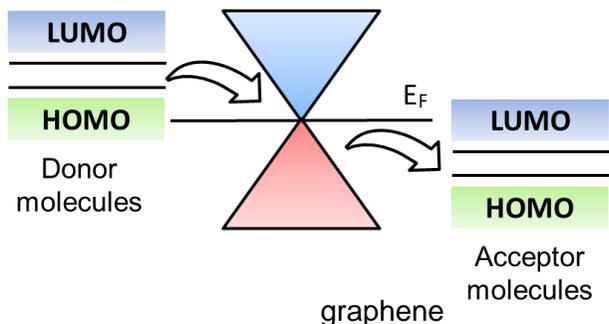


ひずみを負荷し電子状態を変化させ吸着状態を制御

ひずみ制御によるGNR電子構造設計

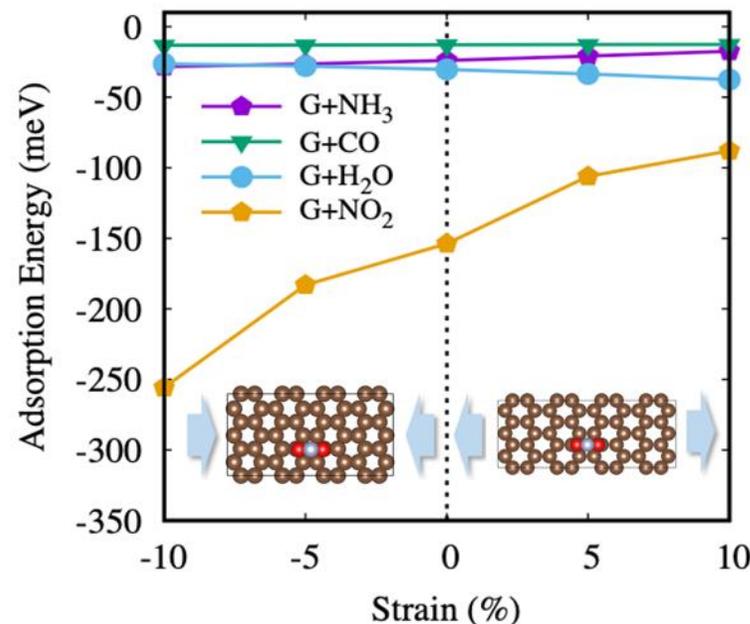
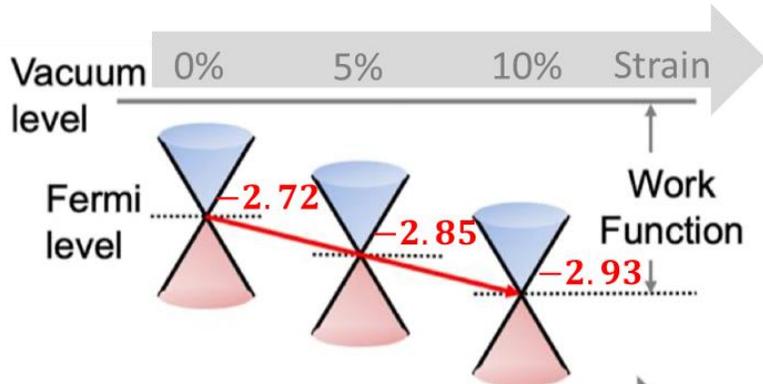
ガス吸着特性の負荷ひずみ依存性

- ガス分子とグラフェンの電子的相互作用
- 歪みグラフェン上のガス吸着エネルギー



分子のHOMO, LUMOのエネルギーとグラフェンのフェルミエネルギーの相対関係が重要

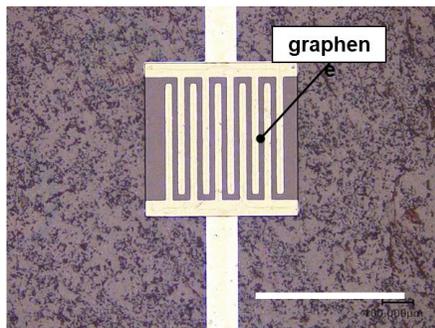
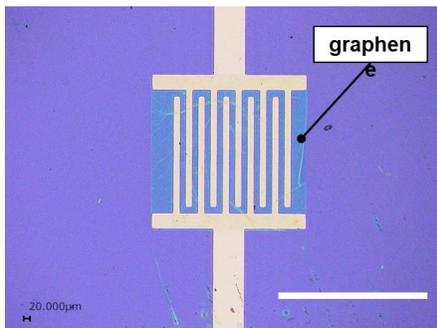
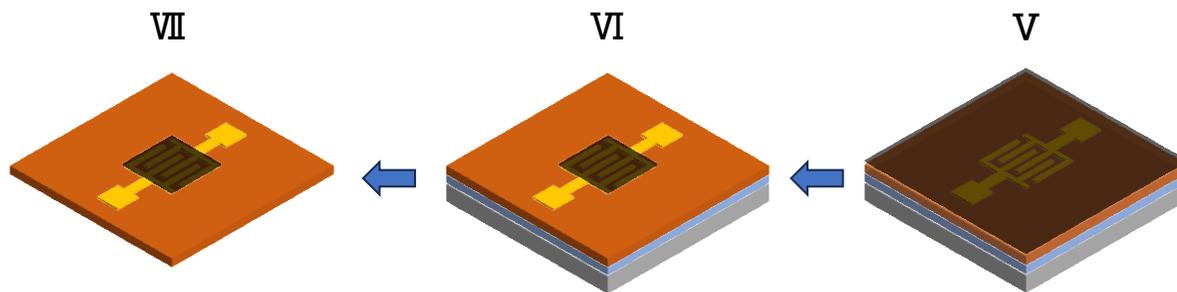
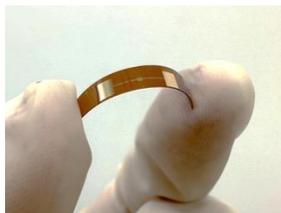
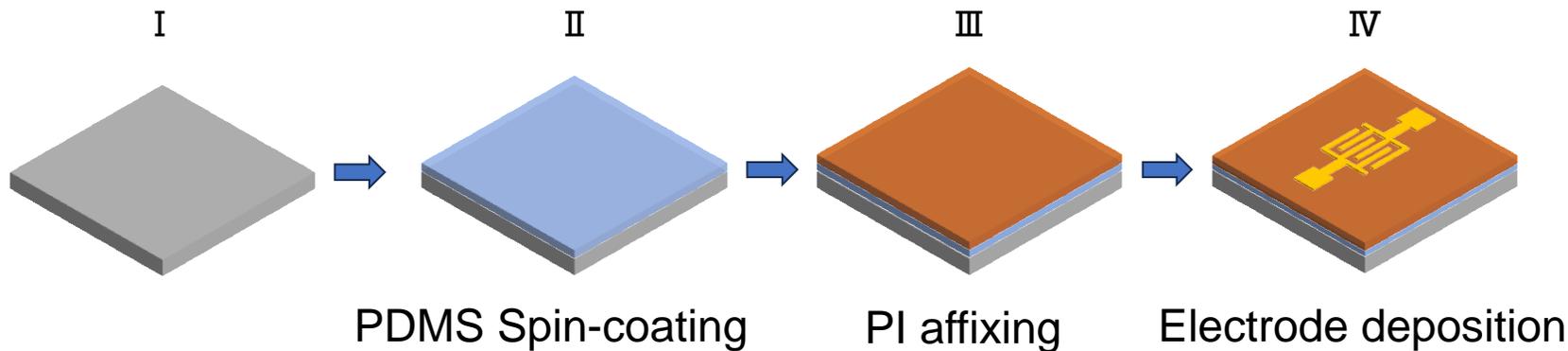
- フェルミエネルギーの歪み依存性



ガス分子の吸着エネルギーにグラフェンの歪み依存性あり

グラフェンに適切な歪みを負荷することによる感度及び選択性向上の可能性

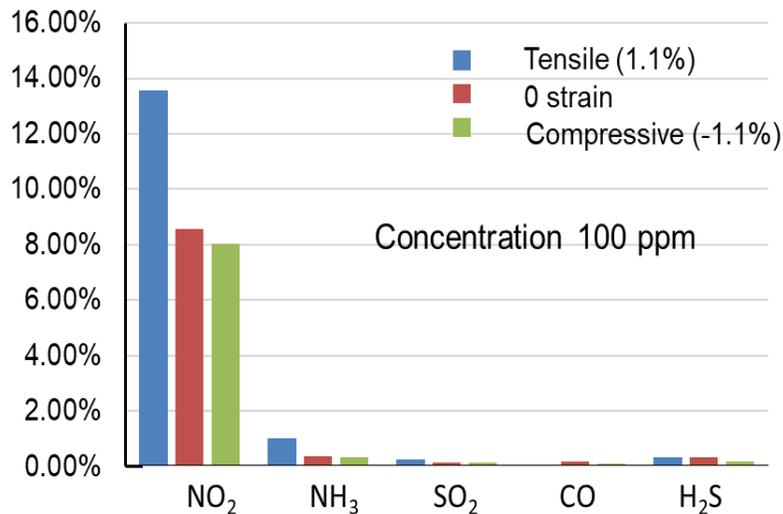
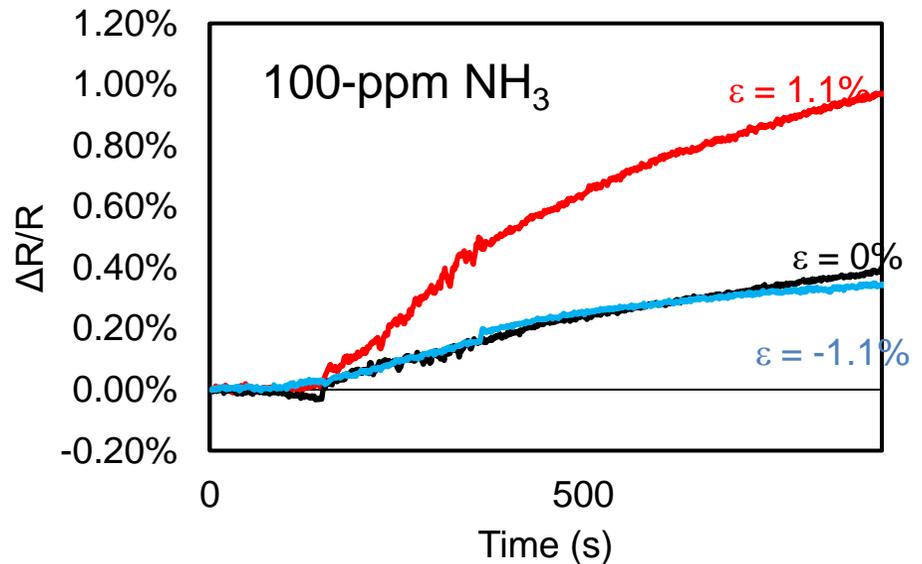
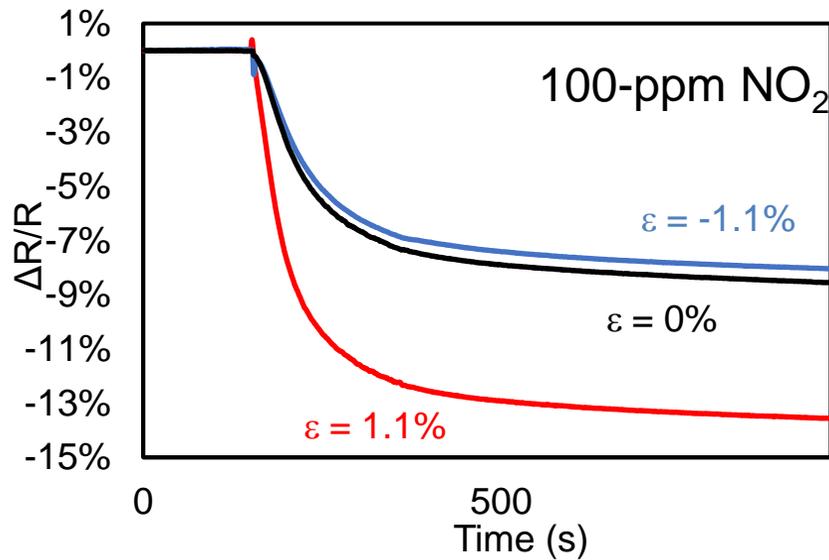
ガスセンサ構造の作製



Graphene patterning

Wet transfer of graphene

センサ感度のひずみ依存性



- 100 ppm NO₂の感度は2倍 (抵抗値変化-7%から-14%へ) 向上
- 100 ppm NH₃の感度は2.5倍 (抵抗値変化0.4%から1.0%へ) 向上



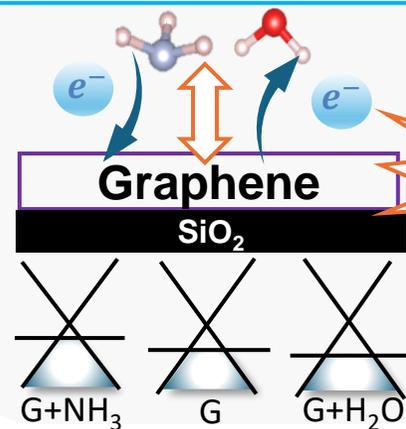
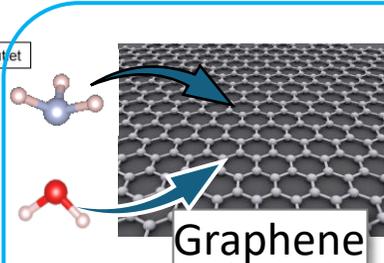
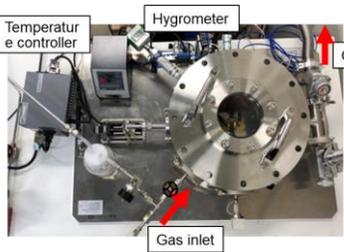
歪み負荷による感度向上を実証
今後の課題は選択性の付与

センサの試作評価とシミュレーション結果の実証

ガス分子の吸着

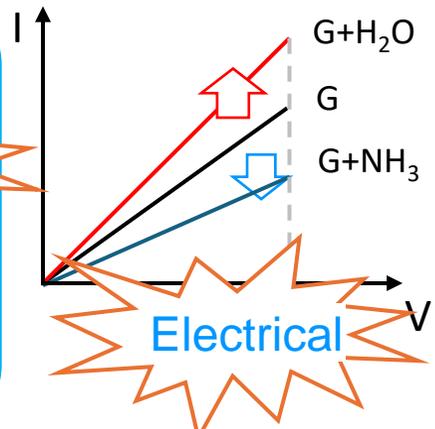
電荷移動

抵抗値変化による感度評価



Electronic

第一原理
解析



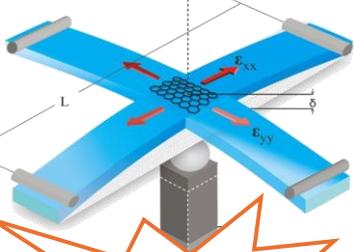
ガス吸着
特性評価

Chemical

Electrical

歪み負荷による吸着特性制御

サンプル作製



Graphene
Substrate

Mechanical

Mechano-chemical-electronic
phenomena

化学+電子+電気+機械的作用の理解

1. **化学的**: グラフェン上へのガス吸着
電荷移動(分極)
2. **電子的**: グラフェンのバンド構造変化
キャリア濃度変化
3. **電氣的**: I-V特性変化
4. **機械的**: ひずみ誘起バンド構造変化
(仕事関数変化, ピエゾ抵抗効果)