

Title	高性能グラフェンガスセンサーに向けた選択性、感度、および分子同定の強化
Author(s)	AGBONLAHOR, Osazuwa Gabriel
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17481
Rights	
Description	Supervisor:水田 博, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	AGBONLAHOR, Osazuwa Gabriel		
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 507 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 3 年 3 月 24 日		
論 文 題 目	Enhancing Selectivity, Sensitivity and Molecular Identification towards High-performance Graphene Gas Sensors		
論 文 審 査 委 員	主査 水田 博	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	高村 禅	同	教授
	徳光 永輔	同	教授
	赤堀 誠志	同	准教授
	ダニエル モラル	静岡大学工学部電子工学研究所	准教授

論文の内容の要旨

Detecting minute concentrations of gaseous pollutants in the atmosphere and human breath enables environmental monitoring and non-invasive detection of ailments. Consequently, due to graphene's single-molecule sensitivity, it is highly sought after for high sensitivity gas detection. However, its poor selectivity, huge p-doping in the atmosphere, and inability to identify adsorbed gases makes graphene less useful for practical applications in environmental and clinical gas sensors which are typically deployed in atmospheric conditions. Hence in this work, we develop a chemical vapour deposition (CVD) graphene-based sensor with extreme ammonia sensitivity and selectivity in atmospheric air. Furthermore, we demonstrate the van der Waals (vdW) bonding memory of adsorbed gases on graphene and consequently demonstrate a proof-of-concept, the Charge Neutrality Point Disparity (CNPD), that characterizes various gases in atmospheric air.

First, we demonstrate the gas sensing, electrical properties, and morphological characteristics of a 38 nm oxidized activated carbon functionalized graphene field-effect transistor (a-CF-GFET) sensor. We show that the activated carbon (a-C) on the graphene channel passivates the graphene channel against p-doping in the atmosphere while simultaneously enhancing ammonia selectivity. Consequently, 500 parts per trillion (ppt) of ammonia was detected in the atmosphere with a response time of 3 seconds making the a-CF-GFET sensor the most sensitive ammonia selective sensor so far reported. The extreme ammonia sensitivity makes the a-CF-GFET sensor suitable for environmental monitoring and non-invasive medical diagnosis of ailments such as ulcers and kidney problems using ammonia as a biomarker.

Furthermore, we demonstrate that the electric field induced graphene-molecule charge transfer is retained in the graphene-molecule vdW complex even after the electric field is turned off, with the retained charge still unique to the applied electric field magnitude and direction. Consequently, the vdW bonding memory of adsorbed molecules on graphene was observed. This bonding memory is important for the molecular identification of gases based on their electrically tunable charge transfer.

Following the observation of the vdW bonding memory, we demonstrate a proof of concept for a charge transfer based molecular identification technique, the CNPD method which measures the charge-transfer induced by consecutive applications of \mp tuning voltages ($\mp V_t$). The difference between the $-V_t$ and $+V_t$ induced charge transfer obtained from the shift of graphene's charge neutrality point was characteristic of various gas environments detecting parts per billion concentrations of ammonia and acetone.

In conclusion, we demonstrate a facile fabrication route for the simultaneous activation of the graphene channel towards ammonia selectivity while passivating it against atmospheric p-doping. Thereafter we show that adsorbed gases on graphene possess a tuning voltage induced van der Waals bonding memory lasting over 2h. Finally, following the demonstration of this vdW bonding memory, a proof-of-concept for a charge-based molecular identification technique, CNPD, which characterizes adsorbed gases based on their electrically tunable charge transfer is demonstrated.

Keywords: CVD graphene, ammonia selectivity, activated carbon, scattering, molecular identification

論文審査の結果の要旨

炭素原子の2次元材料であるグラフェンは、その優れた電子輸送特性と極めて高い表面对体積比率から高感度センサの材料プラットフォームとして大いに注目されている。単層および2層グラフェンでは、全ての炭素原子が表面原子としてガス分子の吸着に関与する。さらに、その2次元結晶構造に起因して、グラフェンは電気ノイズが非常に小さいため、電子輸送特性の弱いゆらぎを計測することが可能になる。既に、抵抗変化検出型グラフェンセンサでは、二酸化炭素単分子の吸着・離脱に伴う量子化した抵抗変化検出に成功し、また、質量検出型センサでは、吸着分子による100zeptogramレベルの質量変化検出に成功している。

本研究では、まず、グラフェン表面に物理吸着した二酸化炭素分子に対して、①CO₂分子→グラフェンのドーピング効果と、②リモートクーロン散乱によるキャリア移動度変化、に対するチューニング電圧 V_t (基板裏面から印加する定電圧) の影響を詳細に調べ、 V_t スイッチオフ後も、数10分の時間に渡り吸着分子による①②の効果が維持される【ファンデルワールス(vdW)結合メモリ現象】が存在することを実験的に初めて見出した。

次に、希薄なアンモニアガス分子の選択的検出方法として、グラフェン表面を厚み~40 nmの活性炭薄膜(多孔質炭素膜)で表面修飾したチャンネル構造を考案し、修飾のないグラフェンチャンネルのセンサに比べて、電荷中性点(CNP)シフトが5倍近く増幅されることを見出した(特許出願済)。この新奇センサ素子を用いて、大気中においてアンモニア分子吸着によるn型ドーピング効果を濃度~500pptレベルまで検出することに成功した。

さらに、未知の吸着ガス分子種を同定する新奇な手法として、すでに vdW-DFT 第一原理計算から原理を見出していた CNP Disparity 法（極性を反転させた 2 つのチューニング電圧値に対する CNP シフトバンドが、分子種固有の物理量であることを利用した手法：特許出願済）を、アンモニアとアセトン単体・混合ガスを用いて実験的に実証した。

以上、本論文は、外部電界を印加したグラフェン - ガス分子 vdW 複合体の電子状態とキャリア輸送機構の解明と、その知見を基盤としてグラフェン気相センサの高感度化、選択性導入、および分子種同定に関する原理実験に成功した研究であり、学術上・応用上両方の観点から価値の高いものである。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。