

グラフェンナノリボンにおける CO₂ 分子センシングの微視的メカニズム

Microscopic mechanism of CO₂ molecules sensing on a graphene nanoribbon

北陸先端大¹, サザンプトン大², [○]今村 知典¹, マノハラン・ムルガナタン¹, 水田 博^{1,2}

JAIST¹, Univ. of Southampton², [○]Tomonori Imamura¹, Manoharan Muruganathan¹, Hiroshi

Mizuta^{1,2}

E-mail: s1230008@jaist.ac.jp

[背景] グラフェンは表面对体積比率が非常に高いため、表面への分子吸着による電気特性変化が大きく^[1]、超高感度ガスセンサとしての応用が期待されている^[2]。本研究では、グラフェンナノリボン(GNR)を作製し CO₂ ガス導入下における電気特性の経時変化を評価した。その結果、バックゲート電圧の極性に依存して、電荷中性点シフトの特異な振る舞いを観測したので報告する。

[実験] 機械的剥離法により高配向熱分解グラファイトからグラフェンを分離し、Si/SiO₂ 基板上に転写した。その後、電子線蒸着・リフトオフ法で Ti/Au コンタクト電極を作製し、電子線リソグラフィ・O₂/Ar 反応性イオンエッチングでナノリボン構造に加工した。環境制御型プローバーに CO₂ ガスを導入し、ナノリボン素子に一定のバックゲート電圧(V_g)を印加した状態で CO₂ ガス分子を吸着させ、一定の時間間隔で V_g の印加を止め、ナノリボン素子のアンビポーラ特性の変化をモニターした。また、単一 CO₂ ガス分子を吸着させたアームチェア型グラフェンナノリボン(AGNR)に対して、第一原理計算を行い、CO₂ ガス分子と AGNR 間の電荷移動の詳細を解析した。

[結果] バックゲート電圧値 V_g を一定に保ちながら、CO₂ ガス分子吸着による電荷中性点(V_{DP})の経時変化を、様々な V_g の値で観測した(Fig.1)。その結果、 $V_g > 0$ の時は V_{DP} が正の方向にシフトする一方、 $V_g < 0$ の時は始めに V_{DP} は負の方向にシフトし、その後正の方向にシフトすることがわかった。このことは、 $V_g < 0$ の場合、吸着の初期段階では CO₂ ガス分子はドナーとして働くが、ある一定の時間を経過した後はアクセプターとして働くことを示している。また、電荷中性点における最小電流値はほぼ一様に低下することがわかった(Fig.2)。また、AGNR と CO₂ 分子の相対位置に対して構造最適化計算を行った結果、AGNR と吸着分子との距離は 3.01 Å であり、吸着エネルギーは -0.10939 eV と小さいことから、物理吸着であることが分かった。また Mulliken population 解析により、AGNR-吸着分子間の電荷移動量の CO₂ 分子-AGNR 距離依存性を解析した結果、3.0 Å を境に電荷移動量の符号が反転することがわかった(Fig.3)。これらの結果を総合的に分析し、CO₂ 分子吸着によるグラフェンナノリボンの特性変化の微視的メカニズムを議論する。

[参考文献] [1] A.K.Geim and K.S.Novoselov et al., Nature Materials 6, 183 (2007). [2] H.J.Yoon et al., Sensors and Actuators B 157 310– 313 (2011).

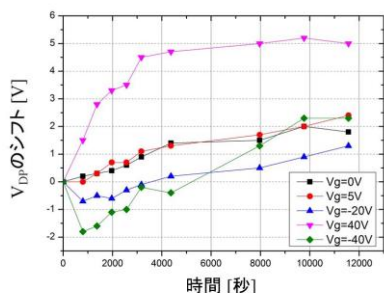


Fig.1 時間経過による V_{DP} シフト

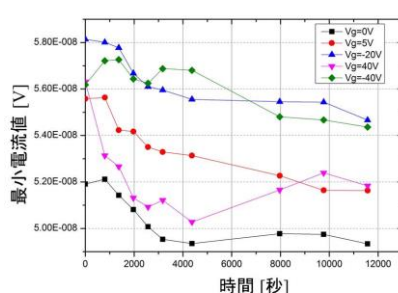


Fig.2 時間経過による最小電流値の変化

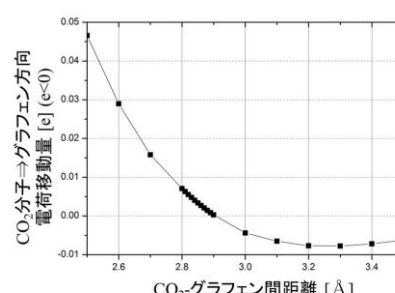


Fig.3 AGNR-吸着分子間の電荷移動量の距離依存性