化学的ドーピングによるグラフェンガスセンサの高感度化

Chemical Doping Induced Sensitivity Enhancement of Graphene Gas Sensor

慶大電子工 ⁰田中 貴久, 澤田 圭, 内田 建

Keio Univ., °Takahisa Tanaka, Kei Sawada, Ken Uchida

E-mail: tanaka@ssn.elec.keio.ac.jp

【背景】グラフェンは体積あたりの表面積が大きく電気伝導度も高いため、表面の吸着物により電気 特性が大きく変化する.そのため、グラフェンを用いたガスセンサの研究が盛んに行われてきた.近 年、グラフェンガスセンサにゲート電界を印加し、伝導キャリアの極性を変化させることでセンサ応 答を向上できることが報告された [1].しかし、ガスセンサへのゲート電界の印加は、二端子の抵抗測 定と比較してセンサ構造や周辺回路の複雑化を招く.そこで本研究では、ゲート電界を使用せずに伝 導キャリアの極性を制御可能な化学的ドーピングがセンサ応答に与える影響を明らかにする.

【実験方法】ガスセンシングの評価のために, Sigma-Aldrich から購入した CVD グラフェン FET をセンサとして使用した(センサ A/B). センサ A には化学的ドーピングを実施せず, センサ B には 1M の Cs₂CO₃ 水溶液への 30 分間の浸漬により,化学的ドーピングを実施した [2]. 電子線蒸着によりセンサ A/B 上に Pd を 0.15 nm 堆積させ,グラフェン水素センサを作製した (図 1(a), (b)). 真空チャンバー内に N₂ ガスまたは H₂含有 N₂を導入し,センサ A/B の電気特性を取得することで H₂ ガスへのセンサ応答を評価した.

【結果と考察】センサ A/B の電気特性をそれぞれ図 2,図3に示す.堆積された Pd はグラフェンとの 濡れ性が悪いためナノ粒子化し、グラフェンへの正孔ドープを引き起こす [3]. センサ A/B において、 Pd 堆積前後で電荷中性点が正方向にシフトしていることから正孔ドープが確認できた (図 2, 図 3)). また,H2ガスの導入によりPd表面でのH2の開裂と拡散が発生し、グラフェン/Pd界面において電子ド ープが発生する [1,3]. 本研究のセンサにおいても、H2による電荷中性点の負方向へのシフトが確認で きた (図 2, 図 3). ここで,水素導入前後のシート伝導度の差分 Δσ と水素導入前のシート伝導度 σ0 の 比を用いてセンサ応答 $S = |\Delta \sigma|/\sigma_0$ を定義する. 250 ppm の H₂導入時の最大のセンサ応答は、センサ A では $V_{\rm G}$ = 115 V における 173% であるのに対して、センサ B では $V_{\rm G}$ = -110 V における 463% であり、 化学的ドーピングによってセンサ応答が最大になるゲート電圧を変更可能であることが実証された. これは,ドーピングの最適化によりVG=0Vにおいて高いセンサ応答が得られることを示唆している. また, 化学的ドーピングを施したセンサ B において, センサ応答がセンサ A よりも増大しているが, H₂ 濃度 100 ppm と 250 ppm では電気特性の変化が小さい.これは、センサB でグラフェン表面が Cs₂CO₃ で被覆されることで, グラフェン/Pd 界面の形成が阻害されているためであると考えられる. グラフェ ン/Pd 界面が減少すると、センサ A で顕著に観測された Pd 堆積による電界効果移動度の劣化が抑制さ れ, センサ応答が改善される. 一方で, グラフェン/Pd 界面に吸蔵できる水素量も減少するため, 100ppm のH2を導入した時点でグラフェン/Pd界面の水素が飽和し,H2濃度が100 ppmと250 ppmの場合に電 気特性の変化が小さくなると考えられる.

【結論】グラフェン水素センサに化学的ドーピングを施したセンサを作製した. 従来高ゲート電圧において観測されてきたセンサ応答の向上を,化学的ドーピングにより異なるゲート電圧で実現できることを示した.また,Cs₂CO₃ドーピングを施したグラフェン上でグラフェン/Pd界面形成の阻害によると考えられるセンサ応答の改善と低 H₂濃度での応答の飽和が観測された.

謝辞:本研究の一部は,一般財団法人鷹野学術振興財団,JST-CREST(グラント番号 JPMJCR1331)の支援を受けたものです.

[1] T. Tanaka, *et al.*, IEEE Electron Device Lett. **39**, 1924 (2018).[2] K. C. Kwonm, *et al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 26586 (2012).[3] R. Kumar, *et al.*, Sens. Actuators B **209**, 919 (2015).



図 1(a)グラフェン水素セ ンサA. (b) 化学的ドーピ ングを施したグラフェン 水素センサB.







Gate Voltage (V) 図 3 グラフェン水素センサ B の電気特 性. Pd 堆積前の特性を破線(化学的ド ーピング前)と実線(化学的ドーピング 後)で示す.シンボルは Pd 堆積後にお ける N₂ 中と H₂含有 N₂ 中の特性を示 す.