

Title	サスペンデッドグラフェンナノリボンの低周波ノイズ分析によるガス分子識別
Author(s)	ALEXANDRO DE MORAES NOGUEIRA
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19071
Rights	
Description	Supervisor: 水田 博, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	ALEXANDRO DE MORAES NOGUEIRA		
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 576 号		
学位授与年月日	令和 6 年 3 月 22 日		
論文題目	Low-Frequency Noise Analysis of Suspended Graphene Nanoribbon for Gas Molecule Identification		
論文審査委員	水田 博	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	高村 禅	同	教授
	赤堀誠志	同	准教授
	徳光永輔	同	教授
	Daniel Moraru	静岡大学電子工学研究所	准教授

論文の内容の要旨

The human body naturally expels many different gases through respiration and skin. These gases can be monitored and used as a noninvasive diagnosis tool for many diseases. With this application in mind, there have been many studies on high-sensitive gas sensors. Usually, a large number of different compounds have to be monitored at the same time for an accurate diagnosis. In order to achieve this, it is common practice to use an array of different sensors along with machine learning techniques. Another possibility, still not well explored, is to use the electronic noise of only one device to differentiate the compounds.

In this work, the possibility of using the low-frequency noise of suspended graphene nanoribbons (GNR) fabricated through chemical vapor deposition (CVD) for gas identification is explored. Commercially available CVD graphene (Graphenea) on a 300 nm SiO₂ and Si substrate was used. The metal contacts (Cr + Au) were patterned with electron beam lithography and deposited through physical vapor deposition, followed by a lift-off process. The GNR was defined with electron beam lithography, and the graphene was suspended by etching the SiO₂ with buffered hydrofluoric acid (BHF). The noise measurement was performed by monitoring the current of the device using a lock-in technique. Experiments with oxygen show that oxygen causes an increase in the low-frequency noise of the GNR by the appearance of a random telegraph signal (RTS). The RTS observed is anomalous (it only appears at some time periods), with an average dwell time in the high-resistance state of 2.9 ms, and an average dwell time in the low-resistance state of 2 ms for one device with GNR width and length of 200 nm. In another device (same dimensions) it was noticed that the average dwell time increased from around 6 ms to 35 ms during the measurement period. A possible explanation for the observed RTS is that it is caused by oxygen molecules' movements (vibration, rotation, and diffusion) before they can finally find an energetically more stable configuration. Once this configuration is found, the molecules chemisorb on the graphene and the RTS stop.

The initial experiments with oxygen are promising. However, part of the metal contacts is also suspended because the BHF diffuses rapidly under the graphene. As a result, the metal areas that have graphene underneath are also suspended. Two main issues are present because of this. The first one is that there is a higher possibility of device collapse. The second issue is that the RTS may be caused by the adsorption of oxygen on the graphene underneath the contacts. Devices with metal-graphene-metal (MGM) contacts were fabricated to solve these issues. In this new structure, the SiO₂ in the contact region is etched with CF₄ reactive ion etching. Metal was deposited on the open regions, and only after it, the graphene was transferred to the sample. Therefore, the graphene in the contact region is on a metal layer, avoiding the over-etching under it. The top metal layer is used to ensure good resistance contact and to leave only the channel area exposed.

A new sample was fabricated using the MGM contact structure. 1 nm of tin was deposited in half of the

sample's devices to verify if it could act as an adsorption site and increase sensitivity. Experiments with ethanol, acetone, benzene, and oxygen were performed. Changes in the low-frequency noise were observed only for oxygen (appearance of RTS). No conclusive difference was observed between the devices with and without tin. Likely, the tin formed a film covering the graphene (instead of nanoparticles). As a result, the number of adsorption sites (and device sensitivity) could not be increased. Lastly, from the results with oxygen, there is good evidence that the width of the GNR must be considered. Therefore, the effect of gases on the graphene's low-frequency noise may be increased with further device optimization.

Keywords: Suspended graphene, Random telegraph signal, Low-frequency noise, Oxygen adsorption, Gas sensor.

論文審査の結果の要旨

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。グラフェン NEMS (ナノ電子機械システム) 技術を用いてグラフェンセンサチャンネルを宙吊りにすれば、半導体基板界面の欠陥や不純物電荷の影響を除くことが可能であり、従来の個体センサでは極めて困難であったセンシングが可能となる。これまでに、室温での CO₂ 単分子検出や、500 ppt (parts per trillion) レベルの超低濃度アンモニア計測などが実現されている。その一方で、グラフェンはおよそ全てのガス分子吸着に対して高感度で電子状態の変化を生ずるため、ガス分子種の選択性に乏しいことが応用上の大きな課題となってきた。これに対して、現在主流となっている技術は、人間や犬の鼻の嗅覚受容体に当たるナノ材料でグラフェン表面を修飾することで、特定の分子種に対する選択性を導入するものである。この手法は、小規模のセンサアレイから必要に応じてスケールアップすることが可能であるという点や、AI 技術によるおののパターン認識技術として IoT 化が可能という利点がある。しかし、対象とするガス種毎に表面修飾技術を個々に開発する必要があり、開発コストの観点から課題となる。これに対して、1つのグラフェンセンサ素子で複数の吸着分子種を同定しようとする挑戦的研究も行われている。

本研究では、宙吊りグラフェン上への酸素分子吸着・脱離に伴って、その電気伝導特性の時間空間と周波数空間で現れる特異的構造の検出を試みた。具体的には、宙吊りグラフェンの電気伝導率の時間変化に現れる RTS (ランダムテレグラフシグナル) と、それに伴って低周波帯域での 1/f ノイズ上に現れる Bulge (膨らみ) 構造検出を行った。宙吊りの単層グラフェンセンサ構造作製においては、2種類の素子構造とプロセス開発を行い、最終的に金属/グラフェン/金属のサンドイッチ型クランプ電極構造によって、グラフェンチャンネルが基板上に湾曲する課題を克服している。本グラフェン NEMS 作製技術は世界的に見ても最高水準である。この素子を用いて酸素分子吸着実験を行い、時間空間ではグラフェンチャンネルの電気抵抗に RTS が現れ、統計的解析から高抵抗/低抵抗の dwell time がミリ秒オーダーであることを見出した。これを fdW DFT 計算から求めたグラフェン上に物理吸着した酸素分子の吸着時間~0.3 ミリ秒と比較し、その差異に対する仮説モデルを提案している。また周波数空間では、1/f ノイズ上に重畳された Bulge 構造を観測し、その中心周波数が 20~110 Hz であることを見出した。さらに、RTS 信号増強を目的として、グラフェン表面を酸化スズナノ粒子で表面修飾し、吸着サイト増加を狙った素子構造も作製したが、信号増強は見られなかった。SEM 分析から、酸化スズ表面修飾が膜状になっていることが一因であることを示している。

以上、本論文は、独自のグラフェン NEMS 型気相センサの作製に成功し、気相分子として小さく検出が容易でない酸素分子の吸着・脱離に対して、時間・周波数領域で初めて特異的シグナル検出に成功した研究である。動作に成功したセンサ素子が少数であり、また実験前に行うグラフェン表面清浄化プロセスの不完全性に伴う初期電荷中性点のばらつきなどにより、吸着酸素分子固有の時定数・中心周波数の最終的同定には至っていないものの、独創性および学術上・応用上両方の観点から極めて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。