



単分子検出を可能とする多層グラフェンバイオセンサーの開発

根岸 良太

東洋大学 理工学部 電気電子情報工学科 機能創発ナノバイオエレクトロニクス研究室

キーワード：グラフェン，バイオセンサー，表面増強ラマン散乱

1. 測定実施日

2021年11月18日 BL7U (2シフト)

2022年3月15-16日 BL7U (4シフト)

2. 概要

乱層積層した多層グラフェンは、弱い層間相互作用により、多層でありながら単層に特徴的な線形分散型の電子構造を持つことから、単層特有の低次元物性を活用した電子デバイスへの応用が期待されている。本課題では、我々が開発した活性ガス雰囲気における超高温加熱処理法により還元した酸化グラフェン薄膜から、乱層積層した多層グラフェン薄膜の形成を試みた。得られた多層グラフェン薄膜に対してBL7Uの角度分解光電子分光測定を行った結果、グラフェン由来の線形分散の電子構造が観察された。さらに、ラマン分光測定では、グラフェンの結晶性を示すDバンドピークとGバンドピーク強度比 (I_D/I_G) が ~ 1 以下であることから、本手法で合成した乱層積層型多層グラフェンの結晶性が良好であることを明らかにした。以上の結果から、高結晶性の乱層型多層グラフェン薄膜をスケラブルに製造する方法として、本手法が有効であると結論付ける。今後は、薄膜を成型したバイオセンサーへの応用研究を進める計画である。

3. 背景と研究目的

単層グラフェンは線形性の電子構造を有するため、従来の半導体などにはないギャップレス、有効質量消失などの異なる特徴を示す。グラフェンに赤外光を照射して光電子・正孔対を生成すると、その光電子・正孔対は光学フォノンに散乱されながらエネルギーを失い、バンド内を緩和する。グラフェンの光学フォノンは、数百 eV という極めて大きなエネルギーを有している。これにより THz 光の発光が可能であることが知られている[1]。しかしながら、1原子層の厚みしかないグラフェンの電磁波に対する透過率は極めて高く、高効率で THz 帯電磁波の吸収が困難である[2]。乱層積層した多層グラフェンは、層間相互作用が弱いため、グラファイト化せずに、単層の電子構造を保持することが理論的に指摘されている[3]。我々はこれまでの研究において、エタノールガス雰囲気における高温還元処理 ($\sim 1100^\circ\text{C}$) により酸化グラフェン膜から乱層積層した多層グラフェンの合成が可能であることを見出した[4]。一方で、得られた多層グラフェンの結晶粒子サイズは数十 nm 程度であり、結晶性の向上が課題である。そこで本課題では、 1300°C まで加熱可能な赤外線加熱式の電気炉を導入し、多層グラフェンの高結晶化を検討した。

4. 実験内容

3-amino-propyl-trimethoxysilane (APTMS) 処理した水晶基板上へ単層酸化グラフェン分散液 (G graphene Laboratories Inc.) を塗布することにより GO 薄膜を作製した。GO の還元処理は、マスフローコントローラーで流量調整したエタノールをキャリアガス (Ar) と共に加熱した石英管内にある GO 薄膜基板へ導入することにより行った。

5. 結果および考察

図1に、不活性ガスである Ar ガス雰囲気での (a) 500°C、(b) 1300°C、および (c) エタノール気相雰囲気での 1300°C加熱還元後の rGO 薄膜からのラマンスペクトルを示す。Ar ガス雰囲気処理では、処理温度の上昇と共に D バンド強度の増加が観察されている。D バンドのスペクトルは欠陥構造近傍にある炭素ネットワークからの C-C 伸縮振動に起因する。つまり、高温加熱により酸化含有基が除去された結果、D バンドのピークが増強していることを意味する。一方、エタノール気相雰囲気処理では、D バンドピークの減少が観察され、炭素源ガスの供給による構造修復が進行していることが分かる。注目すべきは、2D バンドピークの強度が著しく増大しており、その形状が単層グラフェンのピーク形状に類似している点である。今回のグラフェンは多層膜であることを踏まえると、合成された多層グラフェンは乱層積層を形成していることを見出した。図2に、合成した多層グラフェンの角度分解光電子分光測定によるフェルミマッピングの結果を示す。k 点近傍に線形性の分散構造が観察されている（下図）。さらに、複数の六員環状の起点が観察されており（上図）、乱層積層の形成を示唆している。以上の結果から、エタノールを炭素源とした加熱還元により高結晶性の乱層積層した多層グラフェンの合成が可能であると結論付ける。

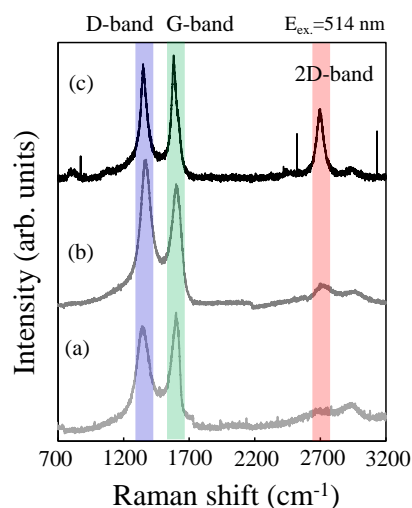


図1 Ar ガス雰囲気での(a)500°C、(b) 1300°C、および (c) エタノール雰囲気での 1300°C加熱還元後の GO(rGO)からのラマンスペクトル

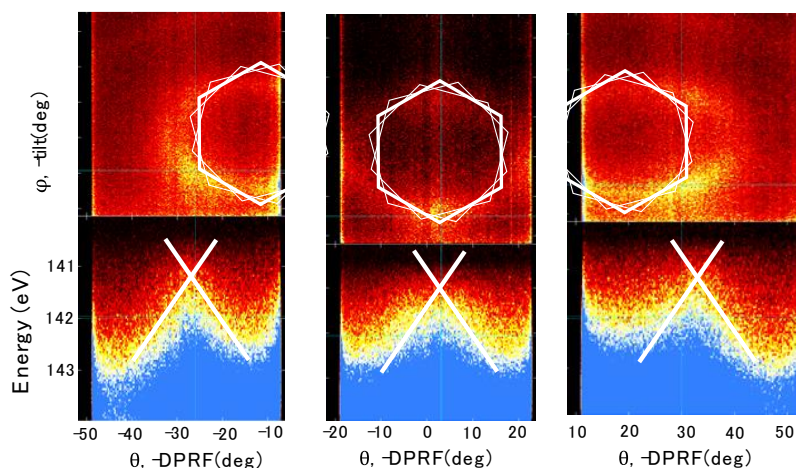


図2 1300°C加熱還元後の GO(rGO)からの角度分解光電子分光スペクトル。

6. 今後の課題

今後は、合成した多層グラフェン薄膜の光学特性を分析して、テラヘルツ帯の吸収効率を明らかにする。さらに、エッチング工程により、多層グラフェンの成型を進め、テラヘルツ帯センサー素子としての動作検証を実施する計画である。

謝辞

本研究の一部は東洋大学井上円了記念研究助成金による支援を受けたものである。

7. 参考文献

- [1] L. Ju *et al.*, *Nature Nanotechnol.*, vol. 6, no. 10, (2011) 630.
- [2] R. R. Nair *et al.*, *Science*, vol. 320, no. 5881, (2008) 1308.
- [3] S. Latil, V. Meunier, and L. Henrard, *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 20, (2007) 201402.
- [4] R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe, and Y. Kobayashi, *Sci. Rep.* vol. 6, (2016) 28936.