

論文内容の要旨

博士論文題目 Alteration in ambipolar characteristic of graphene after
interaction with radical oxygen and ferritin
(ラジカル酸素およびフェリチンとの相互作用による
グラフェンのアンビポーラ特性変化)

氏 名 Yana Mulyana

(論文内容の要旨)

After being exposed to chemically reactive materials such as radical oxygen and high energy ultraviolet lights, the crystalline of graphene lattice was massively modified and the ambipolarity was heavily altered. However, those alterations could be restored to the near pristine level after recovery. Judging from the chemically robust behavior of graphene ambipolarity and its crystalline, it may suggest that graphene possess a promising chemical stability. Moreover, after the adsorption of ferritin and E. coli onto the graphene layer, the position of Dirac point positively shifted, but in the same time, no decrease in electron mobility was observed. This may indicate that graphene possess high bio-sensitivity and in the same time high bio-compatibility. From all the results of these experimental investigations, it seems reasonable conclude that graphene possess a great chemical stability; and a high bio-sensitivity and bio-compatibility in the same time, which are very important criteria in realizing graphene-based sensing devices in the future.

Interaction with radical oxygen

The changes in electrical properties of graphene after being oxidized through UV/O₃ treatment were investigated. Reactive oxygen atoms chemically reacted with carbon atoms of graphene, which was confirmed from the XPS spectra. The electron mobility of the graphene layer decreased as a result of oxidation. The electrical characteristics such as carrier mobility recovered to the level before oxidation after conducting reduction of the oxidized graphene with thermal and non-thermal treatment through UV-irradiation. This suggests that the oxidation of graphene with UV/ O₃ treatment is both thermally and non-thermally reversible. Thus, I also concluded that UV/O₃-treatment and UV-irradiation might be prominent candidates to be used in oxidation and reduction, and furthermore on more advance chemical functionalization of graphene.

Interaction with ferritin

I have successfully constructed a p-n junction on G-FET through iron-cored ferritin adsorption. By utilizing iron-cored ferritin, I was able to construct a stable p-n junction and a p-n junction which can also operate even the electric field was applied through the water-gate. Moreover, I also investigated the interaction between ferritin and electron beam. I found that EB-irradiation could cause ferritins to become positively charged and the electrostatic characteristic of ferritin could also be restored by supplying water making the p-n junction reversible. I hope that these findings would contribute to research on controlling electrical properties of graphene and development of graphene-based information processing and storage technology as well as sensing devices.

Interaction with E. coli

I found that even for multilayer G-FETs, the Dirac point of ambipolar curve shifted positively in a considerably great amount after the adsorption of E. coli bacteria, exhibiting the real possibility of high sensitivity in G-FET based biosensor. This positive shift of Dirac point indicates that E. coli was negatively charged and this particular negative charge caused the ambipolar curve to positively shift. The minimum shift of Dirac point was 20 V, which is equivalent to 2×10^8 V/m electric field. The maximum shift was beyond 40 V. The Dirac point shift of the remaining devices was around 30 V, which is equivalent to 3×10^8 V/m electric field. I expected that these data would benefit the more systematic investigation of the sensitivity of biosensors based on G-FETs.

氏 名	Yana Mulyana
-----	--------------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、グラフェン電界効果トランジスタ(G-FET)によるバイオ・センサーの実現に向けて、ラジカル酸素、球状たんぱく質のフェリチン及び大腸菌と三つの物質がグラフェン特有の電気的特性、或いはアンビポーラ特性に与える影響について議論したものである。本論文は、6章から構成されており、第1章に研究背景及び目的が記述し、第2章と第3章では、グラフェンとラジカル酸素との相互作用、第4章と第5章では、フェリチン及び大腸菌と言った生体物質との相互作用を議論した。最終の第6章には、論文全体の結論を述べた。

グラフェンは電子移動度が非常に高い上、周辺環境に、特に電荷をもった物質に対して、敏感に応答するという性質があり、センサー材料に適していると言われている。そして、グラフェンは炭素のみから構成されているため、生体物質との高い適合性が期待され、バイオ・センサーへの応用が期待されている。その一方で、バイオ・センサーの実現においては、化学的安定性及び応答性と生体物質との適合性という性質が重要であり、本研究ではグラフェンのアンビポーラ特性をベースにして、これらを体系的に調査することを研究目的とした。化学的安定性に関しては、グラフェン層に反応活性なラジカル酸素を結合させ、高エネルギーな紫外線を照射した。そして、生体物質との適合性に関しては、フェリチンと大腸菌をそれぞれグラフェン層に吸着させ、アンビポーラ特性に生じた変化を評価した。前者は本論文前半の第2章と第3章に、後者は後半の第4章と第5章に詳細な議論を行った。

グラフェンをラジカル酸素と化学反応させた結果、移動度が減少したが、高エネルギーの紫外線の照射による還元を行うと、移動度が回復したことが分かった。また、G-FETのアンビポーラ特性の観測から、グラフェンの化学的安定性を確認した。本論文の後半で、次のような評価結果を議論した。フェリチン及び大腸菌という2種の生体物質をグラフェン層に吸着させ、これらの生体物質の持った固定電荷によって、G-FETのアンビポーラ特性が大きくシフトしたことから、生体物質に対する応答性が期待できるという結論を導いた。そして、これらの生体物質の吸着後においても、電子移動度の低下が観測されないことから、グラフェンがこれらの生体物質と化学的結合をつくらないことがわかった。また、グラフェン層に格子欠陥が導入されないことから、グラフェンの生体物質との適合性を実証した。

以上のように本論文は、グラフェン特有の電気的特性、アンビポーラ特性をベースに、グラフェンが化学的安定性及び生体物質に対する応答性と適合性という性質を同時に有することを示すことができたことは、G-FETによるバイオ・センサーの発展に貢献するものであり、学術的に意義深い研究であると言える。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。