



## ガス暴露時における酸化物半導体ガスセンサの価数変化

藤本 憲次郎, 矢野 仁実, 平沼 胡桃  
東京理科大学工学部

キーワード：MnO<sub>2</sub> 超薄膜, in-situ XAFS 測定, ガスセンサ, 酸化還元反応

### 1. 背景と研究目的

遷移金属酸化物の半導体には、レドックス性を有するものが多く存在し、電極などの電子材料として広く利用されている<sup>[1]</sup>。我々のグループでは、酸化物半導体ナノシートをガスセンサとして利用するため、様々な雰囲気でのガスセンサ特性を電気化学的に評価している。その結果と遷移金属イオンの価数変化の相関を明らかにするため、XAFS により in-situ 測定することで対象ガス暴露時のセンサ特性メカニズムを調査することを目的とした。なお、in-situ セルによる実験は初めての挑戦となる。

### 2. 実験内容

石英ガラス基板（厚み 1 mm）の両面に MnO<sub>2</sub> 超薄膜（厚み約 10 nm）を作製し、8-9 mm 角に切り出した試験片を、石英ガラス製のフローセルに固定し、蛍光収量法（7 素子 SDD 検出器・ライトル検出器使用）による測定を行った。暴露ガスは、「N<sub>2</sub>-100%」「N<sub>2</sub>-97%、H<sub>2</sub>-3%」「N<sub>2</sub>-80%、O<sub>2</sub>-20%」とし、合計流量が 500 mL/min となるようにした。また、測定温度を変化（室温・100 °C・200 °C）させ、様々な条件での Mn の酸化状態を評価した。

### 3. 結果および考察

Figure 1a は、疑似空気「N<sub>2</sub>-80%、O<sub>2</sub>-20%」中で温度を RT-200 °C の範囲で変化させたときの MnO<sub>2</sub> 薄膜の XANES スペクトルである。温度の上昇に伴い、吸収端が低エネルギー側へシフトし、Mn が還元される傾向が見られた。このことから、Mn の酸化状態は温度に依存することが示された。次に、温度を 200 °C に固定して、様々なガスを暴露した。Figure 1b より、「N<sub>2</sub>-100%」および「N<sub>2</sub>-97%、H<sub>2</sub>-3%」の切り替えにおいて、スペクトル形状の変化はなかった。一方で、「N<sub>2</sub>-100%」から「N<sub>2</sub>-80%、O<sub>2</sub>-20%」への切り替えにより、吸収端が高エネルギー側へシフトし、Mn の酸化が確認された。この時、6530 eV および 6558 eV 付近のスペクトル形状より、二種類の酸化状態が存在していると考えられる。また、「N<sub>2</sub>-80%、O<sub>2</sub>-20%」から「N<sub>2</sub>-100%」への切り替えによる酸化状態の変化は見られなかった。これは、一定温度において、N<sub>2</sub> は Mn の酸化還元反応に寄与しないことを意味している。以上の結果より、in-situ XAFS 測定により、MnO<sub>2</sub> 薄膜の酸化還元挙動を観測することができ、ガスセンサ特性の評価において、温度が重要なパラメータであることが分かった。また、H<sub>2</sub> は Mn の還元を、O<sub>2</sub> は酸化を促進するものと考えられる。

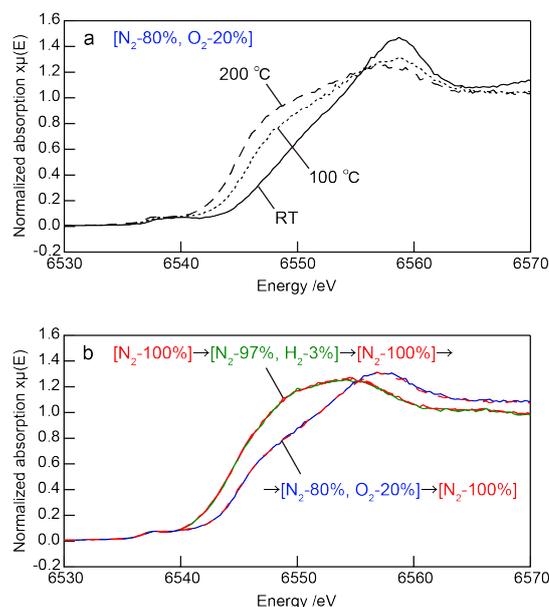


Figure 1. XANES spectra of MnO<sub>2</sub> nanofilms when (a) temperature and (b) gas exposure conditions were varied.

### 4. 参考文献

1. R.-J. Yang, Z.-Y. Zeng *et al.*, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2004862.