



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, 平沼 胡桃, 矢野 仁実
東京理科大学理工学部先端化学科

キーワード：酸化物半導体, ナノシート, MnO_2 超薄膜, in-situ XAFS 測定, ガスセンサ

1. 背景と研究目的

酸化マンガンなどに代表される遷移金属酸化物には、レドックス性を有するものが多く存在し、光学的・熱的・電気的性質を活かした機能材料への応用が期待されている^[1]。我々のグループでは、酸化物半導体ナノシートを薄膜化し、ガスセンサとして利用するため、様々な雰囲気でのガス応答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、対象ガス暴露時の酸化還元挙動を調査することを目的とした。

2. 実験内容

石英ガラス基板 (厚さ 1 mm) 上に、液相プロセスにより酸化マンガン (MnO_2) ナノシート超薄膜 (膜厚 約 10 nm) を作製した。製膜基板を 8 mm 角に切り出し、石英ガラス製のフローセルに固定した。この測定セルに疑似空気「 N_2 -80%、 O_2 -20%」および水素混合ガス「 N_2 -97%、 H_2 -3%」(合計流量 500 mL/min) を約 12 分間暴露し、蛍光収量法 (7 素子 SDD 検出器・ライトル検出器使用) により XANES スペクトルを測定した。なお安全性の観点から、ガス切り替え時には、系内を「 N_2 -100%」のガスに置換した。

3. 結果および考察

はじめに、 MnO_2 超薄膜の価数の温度依存性を調べるため、室温(25 °C)および加熱時(200 °C)の XANES スペクトルを測定した。25 °C では、マンガンイオンは Mn^{4+} であるのに対し、200 °C では、 Mn^{2+} および Mn^{3+} へ還元されていることが確認された(Fig. 1a)。酸化物半導体である MnO_2 ナノシートは、加熱時に、曝露ガスの切り替えに伴う波形変化、すなわち酸化状態の変化が見られた。Fig. 1b,c は、200 °C における Mn-K 吸収端付近の吸光度とその拡大図である。疑似空気から窒素、窒素から水素混合ガスへの切り替え時にスペクトルが低エネルギー側へ、水素混合ガスから窒素、窒素から疑似空気への切り替え時に高エネルギー側へシフトした。これは、窒素および水素との接触によりマンガンイオンが還元されたことを示している。また、これらの挙動は任意の回数に対し反復性があることが分かった。

以上の結果より、 MnO_2 超薄膜は、窒素および水素との接触に加え、加熱によるマンガンイオンの還元が起こることが示唆された。しかし、 MnO_2 薄膜の価数評価において、温度変化に対する曝露ガスの種類の影響は小さく、ガスセンサとして利用するうえでは、さらに感度を向上させる必要がある。

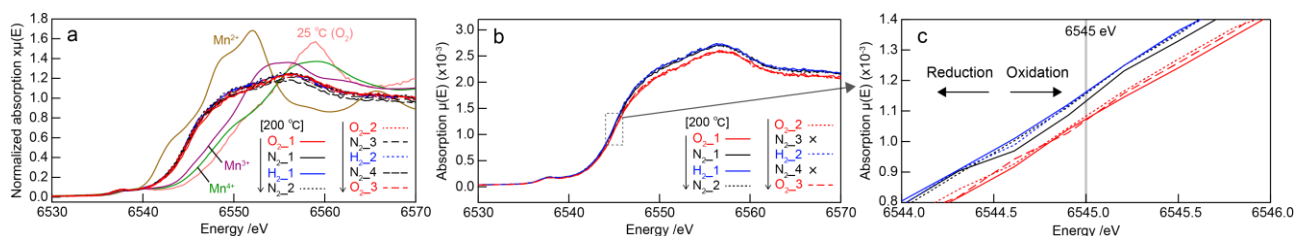


Fig.1 (a) XANES spectra of MnO_2 thin films recorded at 25 and 200 °C. (b) Raw spectra recorded at 200 °C and (c) magnified view of the region drawn with dashed lines in spectra (b).

参考文献

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