



ソフト化学手法により作製した酸化物超薄膜の構造観察

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：酸化物ナノシート, 超薄膜, in-plane XRD, ガスセンサ

1. 背景と研究目的

酸化マンガン (MnO_2) 多形を有し、それぞれの結晶構造でガスセンサ材料としての研究が行われてきた。我々は、層状構造を有するバーネサイト型マンガン酸塩を母構造として、イオン交換反応および酸塩基反応を経て得られる MnO_2 ナノシートについて薄膜化、そしてその水素ガスセンサ能について評価を進めている。これまでに、BL5S2 における実験番号：202105021 「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」の研究において、水素ガス暴露時における当該超薄膜の Mn 価数の調査を進めてきた。本課題では、水素ガス接触後の当該超薄膜の結晶構造を調査するため、薄膜 in-plane XRD による評価を行った。

2. 実験内容

測定試料となる酸化マンガン (MnO_2) ナノシート超薄膜は、石英ガラス基板 (厚さ 1 mm) 上へ液相プロセスにより成膜したものをを用いた。水素ガス暴露試料は、当該薄膜を水素混合ガス「 N_2 -97%、 H_2 -3%」の雰囲気下、200°C で処理したものとした。薄膜 in-plane XRD の測定は、X 線入射角 0.12° 、測定範囲 $2\theta = 10$ - 52° 、Scan speed $1^\circ/\text{min}$ の条件で実施した。

3. 結果および考察

Fig.1 は 200°C での水素ガス暴露前後の薄膜 XRD パターンを示す。200°C で水素暴露することでナノシート由来の構造以外の物質が確認された。また、格子定数は水素暴露前では $a = 0.28418(6)$ nm、暴露後では $a = 0.28418(6)$ nm となり、 a 軸長のわずかな増加が見られた。水素ガスとの反応により、 Mn^{4+} の一部が還元されたことを示すものである。これは、実験番号：202105021 の XANES スペクトルから示される結果と概ね一致した。

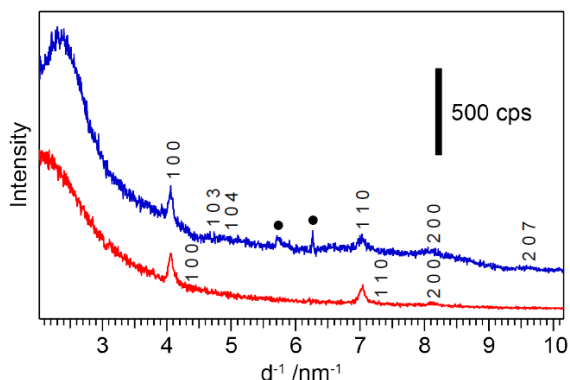


Fig.1 水素ガス暴露 (@200°C) 前後の MnO_2 ナノシート薄膜 X 線回折パターン
(赤：水素暴露前, 青：暴露後)