

溶液を反応場とする機能性ナノ構造体の創製 ～半導体の異種ナノ接合と環境センシング～



特集
接合科学研究所
産学連携シンポジウム

熊本大学 大学院先端科学研究部 准教授 橋 新 剛氏
 大阪大学 接合科学研究所 准教授 阿 部 浩 也氏
 熊本大学 大学院先端科学研究部 教授 松 田 元 秀氏
 熊本大学 大学院先端科学研究部 教授 連 川 貞 弘氏
 熊本大学 名誉教授 久保田 弘氏

1. はじめに

抵抗型ガスセンサは、酸化物半導体の表面に存在する吸着酸素と周囲に存在するガス分子との相互作用によってガスの存在を検知している。この仕組みに基づくと、吸着酸素の吸着量を増加させることがガスに対する応答（ガス感度）を増大させるキーになる。吸着酸素は、空気中の酸素が酸化物半導体の表面から電子を奪い、負電荷として吸着することで生成する（吸着酸素： O^- , O^{2-} , O_2^- ）。と同時に、酸化物の表面から内部に掛けてキャリア濃度が少ない空間電荷層（空乏層）が形成される（図1）。これまでのガス感度の議論は、検出したガス感度に基づく空乏層形成モデルの立案が多いが、空乏層の増加・減少を故意に生じさせることで、ガス感度をチューニングする試み（空乏層エンジニアリング）は行われてこなかった。

我々の先行研究に硫化水素検知に $MgO-Fe_2O_3$ 系複合酸化物を用いた場合、10 ppb の硫化水素に対して応答することが明らかになっている [1]。これは、 MgO が p 型、 $MgFe_2O_4$ が n 型として作用することで、p-n 接合による空乏層の増大が寄与していることを示唆する結果であった。粒子形態が不均一な場合、p 型と n 型の接合状態が変動し、空乏層を可視化することが難しい。著者らは球状粒子を用いることで

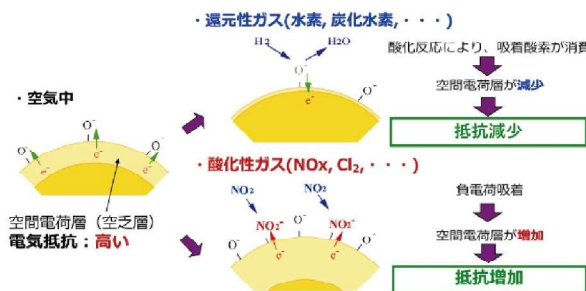


図1 半導体表面での吸着酸素とガスとの相互作用

ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）により、 $p-MgO$ と $n-MgFe_2O_4$ の界面で形成された p-n 接合による空乏層の拡がりを確認することができた [2]。

本稿では半導体の異種ナノ接合による空乏層可視化用コアシェルマイクロ球状粒子 ($MgO-MgFe_2O_4-Fe_2O_3$) の調製プロセス、同粒子の巨視的（XRD）、微視的（TEM）観測により生成状態を確認し、同粒子の巨視的（電気抵抗）、微視的（KPFM）計測により電気的接合状態を確認した結果について紹介する。

2. 空乏層可視化用コアシェルマイクロ球状粒子の調製と調製状態

コアシェル微小球粒子の調製プロセスを図2に示す。 Fe_3O_4 を $800^\circ C$ で3時間熱酸化して得られた Fe_2O_3 粒子の表面に OH 基を化学的に結合させた後、粒子を Mg イオン含有溶液に浸して $Mg(OH)_2$ を沈殿させた（図2①）。熱処理（ $800^\circ C$ 、3時間）により、 $Mg(OH)_2$ が脱水されて MgO になり、 Fe_2O_3 コアと MgO シェルの界面に $MgFe_2O_4$ を形成させた（図2②）。

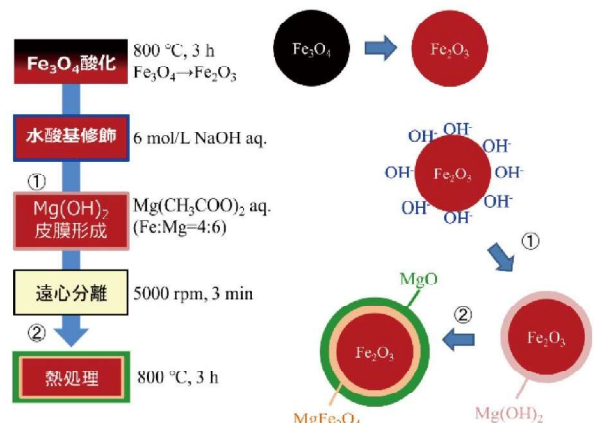


図2 コアシェル微小球粒子の調製プロセス

得られた粒子の X 線回折 (XRD) パターン (図 3 最上部) は Fe_2O_3 、 MgFe_2O_4 、 MgO に帰属された。 MgFe_2O_4 と MgO の回折ピークは部分的に重なっているため、ICDD データベースの相対ピーク強度比 (次式) から両酸化物の存在比を推定した結果、 MgFe_2O_4 と MgO の存在比はほぼ同量存在していた。

$$\text{存在比} = \frac{\sum I(\text{MgFe}_2\text{O}_4)}{\sum I(\text{MgO})} = 1.01$$

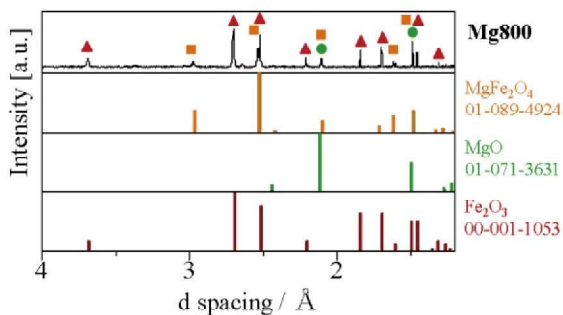


図 3 粒子の XRD パターン

Mg800 : 800°C, 3 h の熱処理で得られた Mg 酸化物
棒グラフ : ICDD パターン

粒子の透過型電子顕微鏡像による明視野像 (図 4A) は、得られた粒子は中空を示す粒子が存在していた。高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像から、中空粒子の存在量は約 70%であった (図 4B, C)。図 4D は、図 4C の囲い部の拡大像である。中空粒子のシェル元素マッピング (図 4D-1,2,3) に基づくと、シェルの厚さは約 200 nm であった。内殻の約 100 nm は Fe_2O_3 であることが示唆された。外殻の約 80 nm は MgFe_2O_4 であり、最外殻の約 20 nm は MgO と推察された。

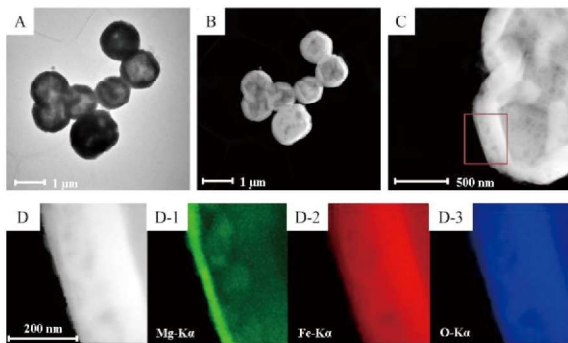


図 4 粒子の透過型電子顕微鏡像

A : 明視野、B : 暗視野、C : B の拡大像、D : C の囲い部の拡大像、D-1,2,3 : 各元素の $K\alpha$ マッピング

3. コアシェルマイクロ球状粒子の KPFM 測定

コアシェルマイクロ中空粒子の KPFM 結果を図 5 に示す。コアシェル粒子は導電性樹脂に埋め込まれた後に鏡面研磨した。研磨の際に樹脂は中空粒子内に浸透した。ポテンシャル障壁の高さを測定するためのバックグラウンド電位として、導電性樹脂内の Cu のポテンシャル障壁を採用した。図 5 では、高電位のポテンシャル障壁は赤、低電位のそれは青で示した。4 つのポテンシャル障壁の高さのライン分析 (図 5 A-H) に基づくと、シェルのポテンシャル障壁の平均変化は約 0.2 V であった。4 つのラインの全てで、内側のシェルのポテンシャル障壁は外壁のそれよりも高くなる傾向にあった。これは、p 型 MgO と n 型 MgFe_2O_4 の間の接合形成の結果を反映している可能性がある。ガスセンサの分野では、

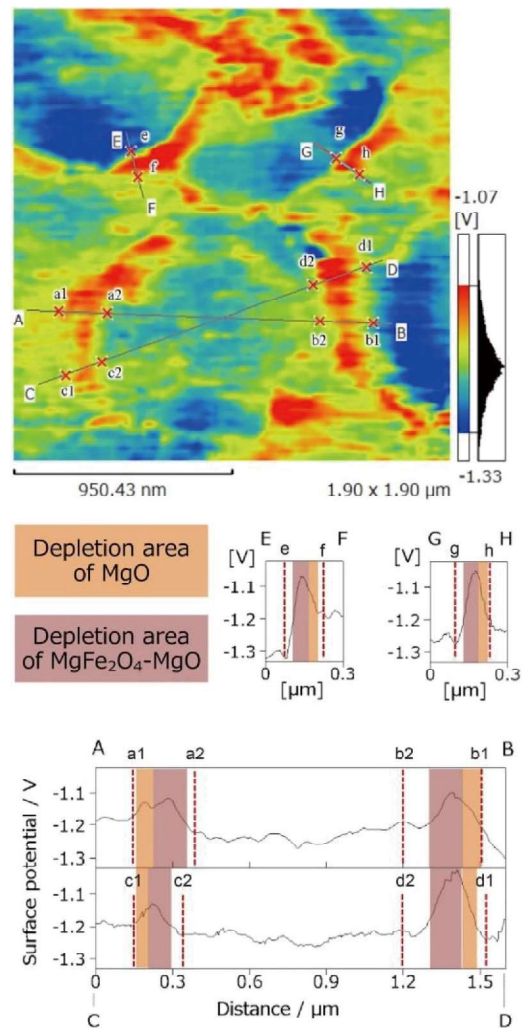
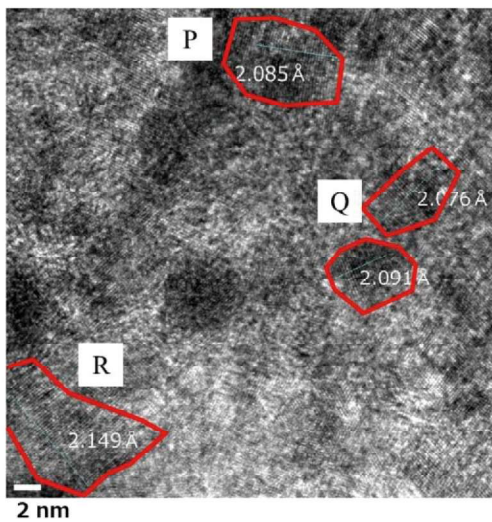


図 5 KPFM で測定したコアシェル微小球断面のポテンシャル障壁高さ (画像は大気圧下で 0.1Hz の周波数で収集)

p-n 接合によって空乏層が拡大することが示唆されている [4]。この現象はこれまでにバルクの粒子として視覚的に認識された例は無く、本研究によって初めて明らかになった。

4. シェルの MgO が半導体である証拠

一般に、MgO はバンドギャップが大きい (7.8 eV) ため、絶縁体と見なされている。しかし、最近の研究では、一次元の MgO 単分子層は、バンドギャップが 3.2 eV の数ナノメートルの MgO (MgO 微結晶) の集合体で構成されていることが報告されている [3]。図 6 は、本研究のコアシェルマイクロ中空粒子における MgO 層 (約 20 nm) の高分解能 TEM 画像を示している。MgO 層は数十ナノメートルの MgO 微結晶で構成されており、半導体として機能していることを示唆している。



Area	$d_{obs} / \text{Å}$	$d_{hkl} \text{ MgO} / \text{Å}$	hkl	$ \Delta d / \%$
P	2.09	2.11	200	0.9
Q	2.08	2.11	200	1.5
R	2.15	2.11	200	1.9

図 6 MgO シェルの高分解能透過型電子顕微鏡像

図 7 は、様々な酸化物粒子の空気中の電気抵抗 (R_a) の温度依存性を示している。市販の不定形 MgO 粒子 (Δ) は絶縁体の特徴を示したが、他の粒子は全て半導体の特徴を示していた。コアシェルマイクロ中空粒子 (\odot) は、p-n 接合効果により、すべての温度で高い R_a 値を示した。特筆すべきは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沈殿を脱水した MgO 粒子 (\bullet) が全ての

温度で最も低い R_a 値を示したことである。この MgO 粒子が p 型半導体であることを実証するため、3 ppm H_2S に対する 250°C での MgO 粒子のセンサ応答を図 8 に示した。 H_2S に曝露すると、センサ応答 ($S=R_g/R_a$) は増加することがわかった。図 1 で説明した通り、大気中では、n 型酸化物半導体の表面に酸素が負電荷として吸着し、表面から内部に向かって空乏層が形成される。雰囲気を変えて空気から還元性ガス (H_2S) に変えると、吸着酸素は H_2S と反応し、 H_2S は酸化されて H_2O および SO_2 となり、吸着酸素の電子が空乏層に戻ることで、空乏層が減少し、電気抵抗の減少につながる。図 8 のセンサ応答では、抵抗増加していることから、空乏層が増加していることを意味する。したがって、MgO 粒子は p 型として振る舞っていることが明らかになった。

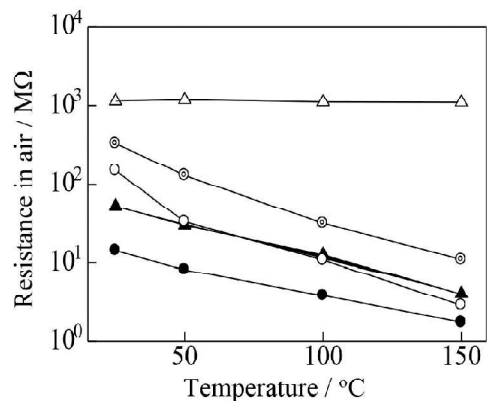


図7 空気中の電気抵抗の温度依存性
 Δ : 不定形 MgO 粒子 (市販)、 \odot : コアシェルマイクロ球状粒子、 \circ : 球状 Fe_2O_3 粒子、 \blacktriangle : 球状 Fe_2O_3 粒子と本研究の調製 MgO 粒子の混合、 \bullet : 本研究の調製 MgO 粒子

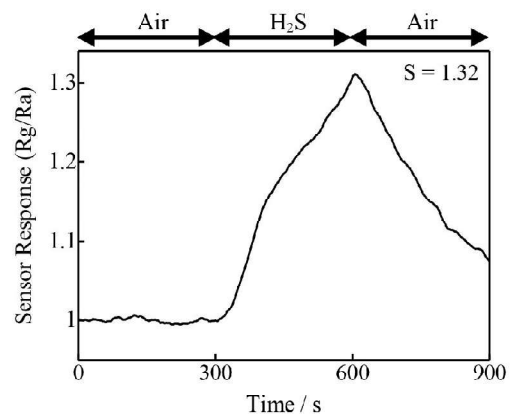


図8 3 ppm H_2S に対する 250°C での MgO 粒子のセンサ応答



講師 橋新 剛 氏

5. おわりに

今後の展開としては、ガス感度制御パラメーターである①酸化物半導体粒子の粒界の電気抵抗（粒界抵抗： R_{gb} ）、②酸化物粒子の間で形成される空乏層の大きさ（空乏層幅： L_{gb} ）、③被検ガスに対するガス感度（粒界感度： S_{gb} ）と空乏層の大きさの相関を明らかにすることで、半導体ガスセンサにおける空乏層設計指針を得ることができると考えている。

環境センシングには低濃度のガスを選択的に検知することが求められている。最近の我々の研究により、ハイエントロピー酸化物 ($(CrFeMnNiZn)_3O_4$) がこれまでに H_2S に対して選択的な応答を示すと報告されていた複合酸化物 (Zn-Fe-O 系、Ni-Zn-Fe-O 系) に比べて、約7倍の応答を示すことを明らかにした [5]。

本研究で紹介した空乏層エンジニアリングとガス選択検知を合わせることで、高感度設計指針の発展が期待できる。

参考文献

- 1) T. Hashishin et al., *Sens. Mater.*, 28 (2016) 1229-1236.
- 2) C. Sakaguchi et al., *Sci. Rep.*, 10 (2020) 17055-1-7.
- 3) D. Yin et al., *Nat. Mater.* 18 (2019) 19-23.
- 4) T. Seiyama, *Chem. Sens. Technol.*, 1 (1988) 15-38.
- 5) T. Hashishin et al., *Sensors*, 22 (2022), 4233-1-13.

