

【研究成果の要約】

氏名	野内 亮
1. 研究題目	原子膜検知層を用いた低温動作ガス漏れセンサーの開発
2. 研究内容	<p>ガス燃焼機器を安全に利用するためには、ガス漏れ事故防止策の徹底が肝要である。そのために、ガス漏れを検知し警報を発するシステムを常時稼働させる必要がある。広く用いられているガス漏れ警報器のシステムは、金属酸化物半導体薄膜を検知層として用いているが、その動作には加熱が必要で、省エネルギーの観点から好ましくない。そこで本研究では、ガス漏れ警報器の消費電力削減のため、メタンに対して高感度な検知層の物質探索を行った。特に、感度向上の方策として、表面对体積比が大きくなる超薄膜化が可能な系について調査した。</p> <p>酸化白金ナノシート：密度汎関数計算に基づく報告によると、金属酸化物の中でも貴金属酸化物、特に PtO_2 のメタン活性が高い。本研究の目的に適う究極的薄さを有する結晶形態として、PtO_2 ナノシートに着目し調査したところ、メタン曝露に対する電気抵抗の大幅な減少を確認した。PtO_2 は絶縁体でセンサーとしての常用時に電流が流れないため、省電力化に資する。メタンが化学吸着した時のみ、PtO_2 格子中の酸素原子がメタン酸化のために供給されてナノシートの還元が起こり、その結果として電気伝導性が生じたと考えられる。しかし、メタン曝露により減少した電気抵抗は、曝露停止後も元に戻らないことを確認した。還元で生じる Pt が難酸化性であり再酸化しなかったと理解できる。即ち、センサーとしての繰り返し動作の実現が困難な系であると結論できた。以上の描像は分光学的手法においても確認した。</p> <p>錫酸バリウムのゾルゲル膜：表面对体積比の高い検知層の作製方法として、濃度により粘度を変えることで膜厚を制御し得る、溶液に基づくプロセスに着目した。中でも、密度汎関数計算によりメタンに対する活性が予想されている BaSnO_3 に着目し、そのゾルゲル膜について調査した。前駆体溶液の濃度を低下させることで、膜厚を 10 nm まで削減することに成功した。その結果、センサー常用時の省電力化に資する、電流の流れないオフ状態が取れる正常な電界効果トランジスタの動作を実現した。メタンへの室温での応答も確認できたが、膜中の結晶欠陥に起因すると考えられる抵抗変化現象が見られた。センサーとしての動作安定性の確保のため、膜質改善が必要といえる。</p>
3. 研究成果	<p>本研究の主要な成果をまとめると、PtO_2 ナノシートのメタン酸化反応に対する高い活性の確認、BaSnO_3 ゾルゲル膜の膜厚制御による電界効果トランジスタ動作の実現、の二つとなる。</p> <p>PtO_2 ナノシートのメタン酸化活性は、他の主要な高活性貴金属酸化物 (IrO_2 や RuO_2) のナノシートと比較しても高いことが分かっている。密度汎関数計算に基づいてバルク結晶に対してなされた理論予測に沿う結果であり、ナノシート形態でもバルク結晶と同じ枠組みで理解できることを示した成果である。</p> <p>BaSnO_3 ゾルゲル膜の電界効果トランジスタ動作に関しては、結晶欠陥の多いゾルゲル膜でもオフ状態の取れるトランジスタ動作を実現した点がポイントである。ゾルゲル法は簡便な合成手法であるため、BaSnO_3 トランジスタの簡便な作製法を示したという意義を有する成果である。</p> <p>以上の二つの成果に関して、論文化を行う予定である。</p>

【研究成果の概要】

氏名	野内 亮
1. 研究題目	原子膜検知層を用いた低温動作ガス漏れセンサーの開発

研究目的

ガス燃焼機器を安全に利用するためには、ガス漏れ事故防止策の徹底が肝要である。そのために、ガス漏れを検知し警報を発するシステムを常時稼働させる必要がある。広く用いられているガス漏れ警報器のシステムは、金属酸化物半導体薄膜を検知層として用いているが、その動作には加熱が必要である[1]。常に加熱しておかなくてはならないということは、多大な電力を常時消費しているということであり、省エネルギーの観点から好ましくない。そこで本研究では、検知感度の向上により、動作温度を低下させることを目指す。メタンのような外来分子をセンシングするということは、外来分子の表面吸着に伴う物理量の変化を測定すること、と換言できる。感度向上には表面効果の最大化が有効であり、その方策として、検知層の超薄膜化を試みた。特に、原子数個という究極的薄さを有し構成原子の多くが表面に属する原子膜検知層を中心に、メタン活性を有する幾つかの検知層物質について調査した。以下では、調査した検知層物質種ごとに分け、得られた結果について報告する。

酸化白金ナノシート

密度汎関数計算に基づく報告によると、金属酸化物の中でも貴金属酸化物、特に酸化イリジウム (IrO_2) や酸化白金 (PtO_2) のメタン活性が高い[2]。本研究の目的に適う究極的薄さを有する結晶形態として、これらのナノシートに関する合成の報告がある[3,4]。最近、我々のグループにおいて、 IrO_2 ナノシート膜を用いたメタン検知、特に、膜構造の最適化により室温に至るまでの検知低温化に成功している[5]。この結果は、反応度向上のための加熱が不要ということを示しており、省エネルギーの観点から好ましい結果に見える。しかし、電気的に検出するセンサーは常に電圧を素子に印加しているため、常用時の消費電力を抑えるためにも、検知対象物質が吸着あるいは反応したときだけ電流が流れるような系が望ましい。 IrO_2 は金属であるため、この条件には当てはまらない。一方、 PtO_2 は絶縁体であり、通常は電流が流れない。メタンが化学吸着した時のみ、 PtO_2 格子中の酸素原子がメタン酸化のために供給されてナノシートの還元が起こり (図 1a)、その結果として電気伝導性が生じると考えられる。そのため、センサー動作自体の消費電力を抑える意味でも好ましい物質と考えられ、 PtO_2 ナノシートを選択した。

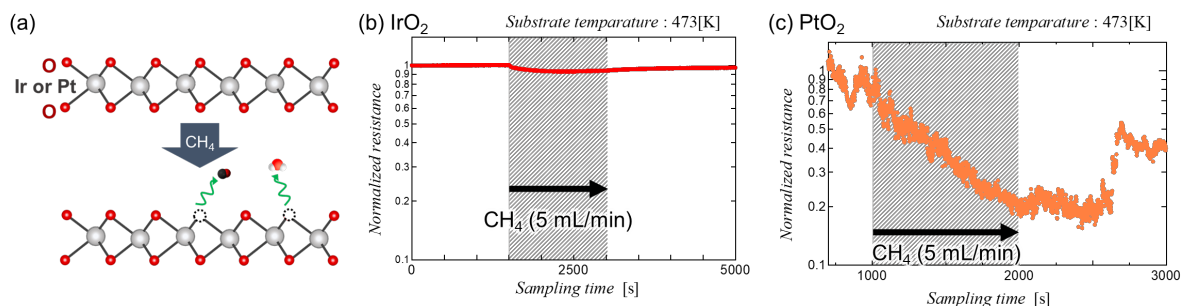


図 1. (a) 貴金属酸化物ナノシートによるメタン検知メカニズム。(b) IrO_2 ナノシート、(c) PtO_2 ナノシートによるメタン検知結果。

図 1b,c に、 IrO_2 および PtO_2 ナノシート膜を用いたメタン検知の結果をそれぞれ示す。金属である IrO_2 ナノシートは、メタンとの反応前から電気伝導性があるため、メタン曝露に伴う電気抵抗変化率は相対的に小さい。一方、 PtO_2 ナノシートでは、元々絶縁体であることからメタン曝露に伴う電気抵抗変化率が大きくなっている。準大気圧 X 線光電子分光によりメタン曝露中の結合状態を調査したところ、 IrO_2 の場合、室温においてはシート中の限られた一部（活性の高いエッジや酸素欠損サイトと考えられる）のみで変化が見られていた[5]。それに対し PtO_2 では、室温でも膜の大部分が還元され得ることが本研究により新たに分かった。即ち、 PtO_2 の方が IrO_2 よりも反応性が高いといえる。電気抵抗変化率の違いは、金属と絶縁体という元来の性質の違いのみならず、反応性の違いも加味されたものと考えられる。

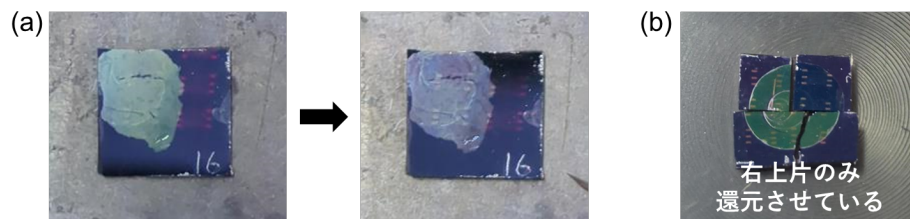


図 2. 還元による PtO_2 ナノシート膜の色変化。同一膜の (a) 還元前後、(b) 還元有無での比較。

しかし、センサーとしての利用を念頭に置いた場合、繰り返し動作可能であることが必要である。これに関し、図 1c の結果を見ると、メタン曝露停止後に抵抗値が元に戻っていない。また、このように還元に伴って電気伝導性を獲得した試料では、膜の見た目に顕著な変化が生じていた（図 2）。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ までの大気中加熱処理によっては元の色に戻ることは無かったことから、一度還元された PtO_2 ナノシートを再酸化するには苛烈な酸化処理が必要であるといえる。以上のことから、 PtO_2 ナノシートはセンサーの検知層としての利用には不適であると結論できる。

錫酸バリウムのゾルゲル膜

表面対体積比の高い検知層の作製方法として、濃度により粘度を変えることで膜厚を制御し得る、溶液に基づくプロセスに着目した。即ち、連続膜が得られる限界まで濃度を低下させることで、できる限り薄い膜を得よう、という方策である。メタン検知層として用いられることの多い金属酸化物は、ゾルゲル法のような溶液ベースの合成手法が適用可能である。そこで本研究では、密度汎関数計算によりメタンに対する活性が予想されている錫酸バリウム (BaSnO_3 、以下 BSO) に着目した[6]。BSO はペロブスカイト構造を有するワイドギャップ半導体であり、常用時の電流の抑制も期待される。

具体的には、酢酸バリウムと酢酸錫から得たゾルゲル前駆体溶液を、熱酸化膜を有する高ドーピング Si 基板にスピンコートし、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で大気中加熱処理を行った。得られた膜の Raman 散乱分光スペクトルは市販の BSO 粉末とピーク位置が良く一致しており、合成に成功したことが確かめられた（図 3a）。前駆体溶液の濃度を変えることで BSO 膜の膜厚を制御し、得られた BSO 膜の電気的特性を電界効果トランジスタ（図 3b）の動作により調査した。トランジスタはゲート電圧 V_g によりドレイン電流 I_d のオンオフを制御するスイッチング素子であるが、厚膜ではオフ状態（電流の流れない状態）が取れていないのに対し、膜厚を 10 nm まで削減するとオフ状態が取れる正常なトランジスタ動作が確認できている（図 3c）。ゾルゲル膜は多結晶体であるために膜内に結晶欠陥が存在している。BSO においても酸素欠損等の金属的な欠陥の存在が知られており

[7]、厚膜では欠陥由来の自由電子の存在がオフ状態の実現を妨げていたのに対し、薄膜では V_g による電子空乏化が膜厚方向全体に渡って及び得るためオフ状態が取れたものと考えられる。オフ状態は即ち絶縁状態であるから、検知層としての利用を考えると、常用時の消費電力低下のためには達成必須といえる。

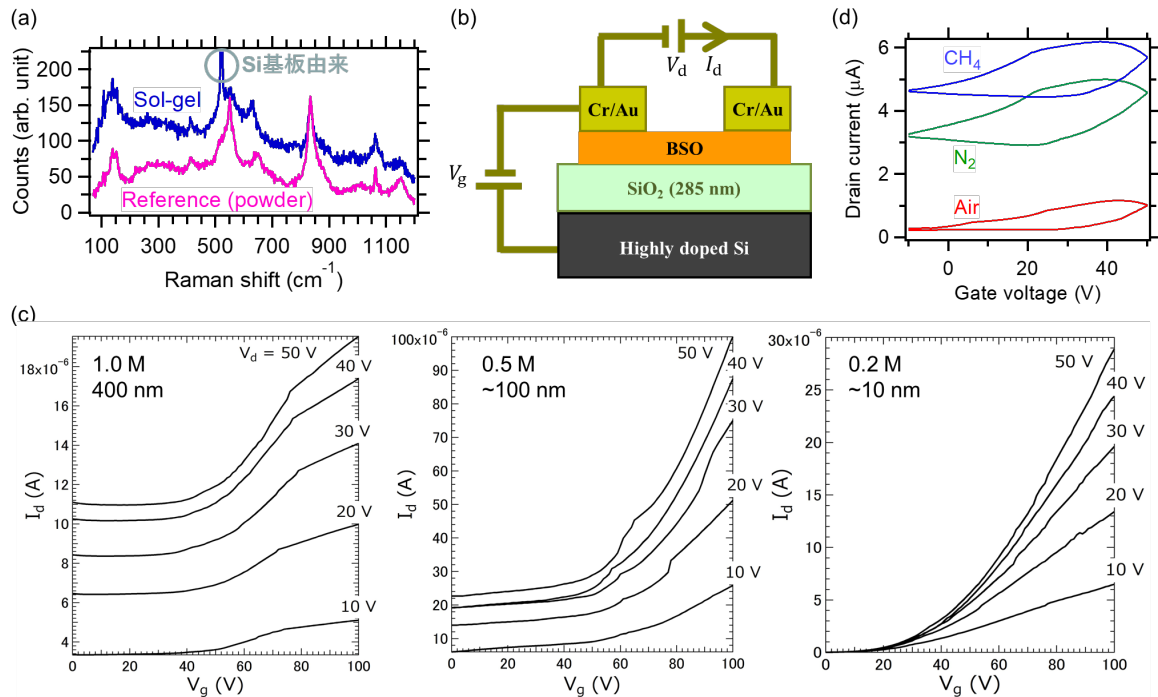


図 3. 得られた BaSnO₃ ゾルゲル膜の特性。(a) Raman 散乱分光スペクトル。電界効果トランジスタの (b) 模式図、(c) 伝達特性 (室温・大気中・遮光下にて測定)、(d) ガス応答 (膜厚 10 nm、ドレイン電圧 $I_d = 10$ V、室温・大気圧・遮光下にて測定)。

オフ状態の取れた膜厚 10 nm の BSO ゾルゲル膜トランジスタを用いて、ガスへの応答を調査した (図 3d)。測定環境を大気中から窒素雰囲気下、そして更にメタンに変えることで、電流の増大が見られている。酸化半導体によるメタン検知について一般的に理解されているメカニズムは、大気中では表面に吸着した酸素が膜内の電子を捕獲して電気伝導が抑制されるのに対し、他のガス、特にメタン等の還元性ガス雰囲気中では酸素脱離により電気伝導性が回復するというものである[8]。図 3d の結果もこのメカニズムにより理解できる。窒素雰囲気下よりもメタン雰囲気下で電流増大が更に顕著になっており、即ち、メタンへの応答性が室温でも確認できている。しかし、電圧の往復掃引に対し復路の電流値が高く出る履歴現象が見られていることから、センサーとしての動作安定性に難があるといえる。これは電圧印加による膜中の酸素欠損の移動に伴う抵抗スイッチング現象と考えられるため、今後は膜質改善が必要になる。

まとめと今後の展望

本研究では、ガス漏れ警報器の消費電力削減のため、メタンに対して高感度な検知層の物質探索を行った。特に、感度向上の方策として、表面对体積比が大きくなる超薄膜化が可能な系について調査した。メタン酸化能の高さが理論的に予測されていた PtO₂ に関して、ナノシート形態を用いて実際に高活性であることを確かめた。しかし、Pt の難酸化性のために、センサーの繰り返し

返し動作には不適であることが分かった。同じく理論的に活性が予測されていた BSO に関して、ゾルゲル前駆体溶液の低濃度化により得た超薄膜を用い、室温でのメタン検知に成功した。しかし、膜中の結晶欠陥に起因する動作不安定性の問題が確認されたため、膜質の改善が課題として残った。今後の展開に関して、現在広く利用されているガス漏れ警報器の検知層物質を超薄膜化するという方策が、一つの方向性として考えられる。

参考文献

- [1] L. Fu *et al.*: *Molecules* **28** (2023) 6710.
- [2] Y. Tsuji and K. Yoshizawa: *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 15359.
- [3] D. Takimoto, W. Sugimoto *et al.*: *Electrocatalysis* **8** (2017) 144.
- [4] D. Takimoto, W. Sugimoto *et al.*: *Nat. Commun.* **14** (2023) 19.
- [5] Y. Ishihara, R. Nouchi *et al.*: *Adv. Mater. Interfaces* **10** (2023) 2300258.
- [6] V. Fung *et al.*: *Catal. Sci. Technol.* **8** (2018) 702.
- [7] H. Yun *et al.*: *Sci. Adv.* **7** (2021) eabd4449.
- [8] M. E. Franke *et al.*: *Small* **2** (2006) 36.