

ガスセンサ応用のためのアニーリングによる酸化亜鉛ナノ構造の合成と特性評価 Fabrication and Characterization of Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensors Applications

1235111 上田 哲也 (光・エネルギー研究室)
(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 背景と目的

本研究で開発する PL 型ガスセンサは、フォトルミネッセンス(PL)現象による発光特性の変化を利用しようとする試みである。研究目的は PL 型ガスセンサにおけるガスの高感度を得るために格子欠陥の制御を行った。

- ① 酸化亜鉛薄膜の結晶性が良いこと。
- ② 発光を得るため酸素欠陥が多いこと。
- ③ 高密度化を満たしたガス吸収率の良い酸化亜鉛ナノロッドであること。

本実験では、最適な酸化亜鉛ナノロッドを作製するためにアニーリング法における熱処理プロセスの最適化を図った。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて酸素濃度を 25~100%と変化させて、Glass 基板上に酸化亜鉛薄膜の作製を行った。アニーリング法を用いて、温度依存性と酸素導入過程を変化させ、酸化亜鉛ナノ構造の合成を行った。Step1 のプリアニーリングとして 300℃と 400℃で 60 分間加熱し、Step2 の 430℃で 5 時間加熱された。使用したガスは FG(水素 2%)である。次に、マルチアニーリングの酸素導入過程として、FG を使って同様に 300℃で 60 分間、430℃で 5 時間加熱したのち、さらに酸素を 430℃で 40 分間と 60 分間導入した。その後、マルチアニーリングを行った。最後に、構造特性と光学特性の分析を行って評価した。

3. 実験結果・考察

3.1 酸化亜鉛薄膜の構造特性と光学特性

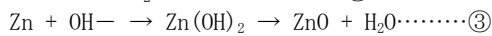
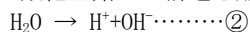
図 1 は酸化亜鉛薄膜(酸素濃度 25%~100%)の XRD の 2θ パターンである。図 1 より、酸素濃度 25%~100%のときは 34.252° 以上の(002)のピーク位置を有していた。また、酸素濃度が 25%~75%にかけて、(002)ピーク強度が増加し、FWHM は減少し、結晶子サイズが増加した。ゆえに、酸素濃度 75%のときに最も結晶性が良かった。

図 2 はプリアニーリング 300℃と 400℃で合成したナノ構造の PL 結果とプリアニーリング 400℃の SEM 像(酸素濃度 75%)である。図 2 より、酸素欠陥に起因する可視光ピークの位置が 300℃と 400℃に対して波長 491nm と 481nm で観測された。400℃のときに酸素欠陥が増加したので、酸素欠陥に起因する PL ピークの強度が最も高かった。

酸化亜鉛薄膜は、以下の反応式に示すように、①式で水素によって亜鉛と水に還元される。



還元された亜鉛原子は、アニーリング温度が亜鉛の融点(419.58℃)より低い時に還元された元の位置のみに存在できる。なので、今回 300℃と 400℃という温度条件を高密度化のために設定した。温度が 419.58℃を超えると酸化亜鉛薄膜上で還元された亜鉛原子が融解して移動しやすくなり、反応速度も上昇する。亜鉛の融点を超えたとき還元された亜鉛は、以下の式に基づいて酸化亜鉛ナノ構造を形成する。



還元された亜鉛原子は Step2 の 430℃のナノ構造成長からイオン化された水と反応して Zn(OH)₂を形成する。Zn(OH)₂は非常に不安定なため、容易に脱水分解されて酸化亜鉛ナノ結晶となる。脱水分解された酸化亜鉛ナノ結晶は、酸化亜鉛の核に集まり、ウルツ鉱型の酸化亜鉛ナノ構造となる。酸化亜鉛ナノ構造は、優先成長方向である(0001)方向に配向成長をする。FG を使用したアニーリングでは、主に①の還元プロセス

を連続的に行うことができる。しかし、③再結晶化プロセスで使える酸素が減少するから、酸素欠陥が形成される。[1][2]

マルチアニーリング法では、高密度化を満たした長さの大きいナノ構造を合成することに成功した。XRD の測定結果より、酸素導入過程 O₂ 60min のときは O₂ 40min に比べて(002)ピーク強度が大きく、FWHM が小さく、結晶子サイズは大きい。よって、マルチアニーリング法において、酸素導入過程 O₂ 60min が O₂ 40min の酸化亜鉛ナノ構造に比べて結晶性がよく、ナノ構造の形状も高密度で長さや密度が増加していることが分かった。

PL 型ガスセンサのテストでは、アニーリング条件 300℃、30min のとき FG(水素 2%)に対するセンサ応答を確認した。また、Air によるリカバリーに成功した。

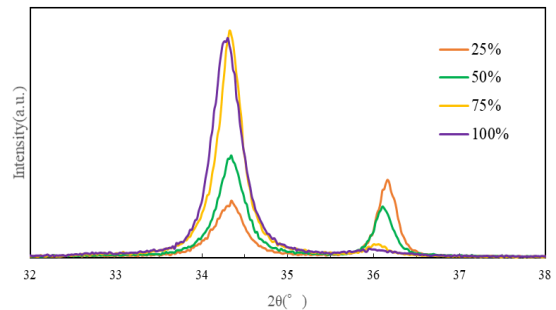


図 1 酸化亜鉛薄膜(酸素濃度 25%~100%)XRD 2θ パターン

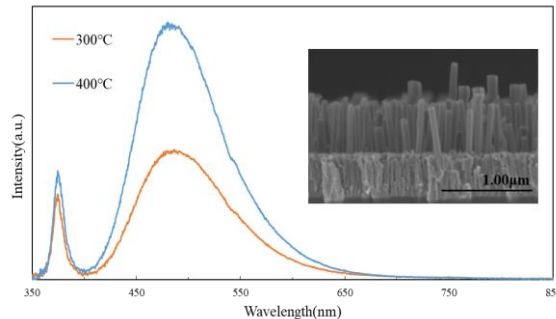


図 2 プリアニーリング 300℃, 400℃で合成したナノ構造の PL 結果とプリアニーリング 400℃の SEM 像(酸素濃度 75%)

4. 結論と今後の課題

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、酸化亜鉛薄膜の酸素濃度依存性を確認して、酸素濃度が増加すると結晶性が良くなることが分かった。亜鉛の融点 419.58℃以下のプリアニーリング法で温度が高いとき、酸素欠陥が増加したので、PL のピーク強度が増加した。マルチアニーリング法において、酸素導入過程を使って酸化亜鉛ナノ構造の高密度化を確認し、c 軸方向へ大きく成長させることができた。PL 型ガスセンサのテストを行い、FG のセンサ応答を得た。Air によるリカバリーにも成功した。

参考文献

[1] Tetsuya Ueda: 「ガスセンサ応用のための酸化亜鉛ナノ構造の作製と特性分析」 高知工科大学学士論文 (March 2019)

[2] Shengwen Hou: 「Development of novel high efficiency dye-sensitized solar cell using ZnO based electrodes」 高知工科大学博士論文 (March 2017)