

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2013

課題番号：22656143

研究課題名(和文)アンモニア液層輸送法による遷移金属過酸化物・超酸化物薄膜の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and Materials Design of New Transient Metal Peroxide and Superoxide based on Physical Transport Process in liquid Ammonia

研究代表者

中村 吉伸 (Nakamura, Yoshinobu)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30198254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 450,000円

研究成果の概要(和文)：自然界には存在しない分子様結晶である遷移金属過酸化物/超酸化物を溶媒和電子による強還元法あるいは酸素プラズマとの反応にて合成することを目指し、その合成法の確立から薄膜合成プロセスにまでを目指した。スピン軌道相互作用による特異な物性が期待される4d、5d遷移金属イオンとの組み合わせにより過酸化物合成を試み試みたが、バルクの過酸化物は生成せず特徴的な物性も観測されなかった。しかしながら紫外光誘起により酸化物表面に過酸化物様酸素状態の存在が示唆されるデータが得られ、その触媒作用を効率的に電気信号に変換する薄膜デバイスを構築することで、雰囲気中の芳香族揮発性有機物検出するセンサーを実現した。

研究成果の概要(英文)：I had proposed new methods for synthesizing novel molecular crystals: transient metal (TM) peroxide/superoxide, which had never found in the crust of Earth. I am interested in novel electric functions based on spin-orbital interactions of 4d or 5d TM and first I tried to synthesize both bulk and thin films by the reaction between (1) reduced oxygen molecules (O-O-) and 4d/5d TM and (2) oxygen plasma (O-O+) and 4d/5d TM, however, no novel materials were obtained. I discussed in parallel on the introduction of peroxide anions over the TM surface by the deep-UV light irradiation and this process would partially succeeded. A TM oxide heterojunction device were manufactured and its novel functions, photo-induced charge transfer between aromatic VOC (Volatile Organic Compound) adsorbate and peroxide anions. Novel gas sensing properties were found out in the system NiO-ZnO, which will be applicable for high-performance VOC sensors.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：遷移金属 過酸化物 表面状態 光励起 揮発性有機物 センサー Birch還元 酸素プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

酸化物デバイスは、金属酸化物のもつ高い熱的安定性、耐環境性が期待されるほか、元素選択の自由度が高くまた、スピンの軌道の相互作用効果によりSiデバイスでは実現できなかった、例えば巨大磁気抵抗素子や透明導電体接合素子のようなユニークな機能材料の設計が可能である。しかしながら、酸化物は他の2-6族半導体と異なり、自己補償効果によりドーピングが効かない系がほとんどであるなど、物質選択の自由度に比較して機能選択の自由度が低いという欠点を宿命的に持ち合わせている。酸化物の機能展開において、陽イオンサイトにおける電荷、軌道の Configuration 制御の目的での陽イオン元素置換は古くから行われてきているが、陰イオン（酸化物イオン）置換はその手法が容易でない上、Se-S系などと異なり、陰イオンサイトはランダム置換ができないなど酸化物イオンの特有の性質がその機能設計を妨げているケースが存在する。

本研究においては金属酸化物の機能選択の自由度を拡大すべく、自然界に存在する酸化物と異なるカテゴリとなる金属『酸素化物』による物質開発とその機能展開を試みたい。ここで定義する『酸素化物』は酸素分子 ( $O_2$ ) の陰イオン、peroxide, superoxide anion である。そもそも酸素という元素は宇宙のどこにあっても金属や他の元素と結合した状態で存在し、酸素分子 ( $O_2$ ) は地球独自に存在する生命体（植物・光合成細菌など）の代謝産物が蓄積されたものと考えられている。O-O 結合をもつ天然化合物は存在せず、人工的に合成した物質としてわずかにアルカリ金属や一部の希土類酸化物の酸素化物が知られているのみである。

## 2. 研究の目的

本研究においては自然界には存在しえないとされていた分子様結晶である遷移金属過酸化物/超酸化物（遷移金属酸素化物と命名）を液体アンモニア中の溶媒和電子を還元剤とするバーチ還元法変法、あるいは酸素プラズマ処理など酸化物材料合成手法としては特異の手法を採用し、そのバルク合成法の確立から機能材料への応用展開をにらんでの薄膜合成プロセスにまで言及する。金属酸素化物にあっては、陰イオンの酸素分子イオンが酸素分子の電子構造に由来する磁気モーメントをもつため、酸素の磁性を絡めたユニークな磁気秩序構造の発現または分子様結晶特有の外場応答性の良さを反映した特異な輸送特性が発現される可能性さえある。当該物質が実現可能であ

ればイオン間静電相互作用がイオン結晶並みに強い特異な分子結晶になりうる可能性を秘めており、その結晶構造・基礎物性データの蓄積が進めば分子性酸化物結晶という新規物質群を学会に提供することになる。

## 3. 研究の方法

### (1) 金属酸素化物合成のための液体アンモニア反応塔の設計・試作

遷移金属過酸化物、超酸化物の合成装置は、閉鎖循環型触媒反応装置に独自の改良を加えて安全に液体アンモニア凝集、液化を行う反応塔を設計し、2重の反応容器内に導入・溶解させた気体酸素導入し、液体アンモニアへの遷移金属（単体）の溶解、還元酸素分子 ( $O-O$ ) との反応による過酸化物・超酸化物合成を試みた。Fig. 1がその改良を行った装置の最終形態である。

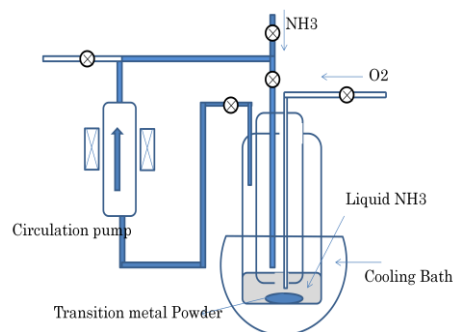


Fig.1 Schematic illustration of a reactor for “Birch reduction process”.

### (2) 金属酸素化物合成のための酸素プラズマ処理装置の設計・試作

バーチ還元法が peroxide anion と遷移金属との反応であるのに対し、酸素プラズマ処理は peroxide cation ( $O-O+$ ) と遷移金属との反応である。酸素ガスを微量導入したチャンバー内にて、高周波放電を行い、生成した酸素プラズマをドラムに固定した遷移金属薄膜と反応させる。Fig. 2がその概要である。主として薄膜作製に用いた。

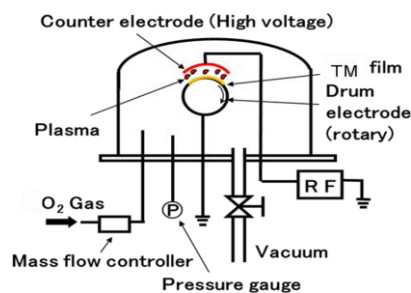


Fig.2 Experimental apparatus for the oxygen plasma treatment.

### (3) 遷移金属酸化物表面上での揮発性有機分子 (VOC) の活性化

—化学センサー素子への応用展開—

遷移金属酸化物半導体表面を深紫外光にて活性化し、難反応性の揮発性有機物であるベンゼン、トルエンなどの検知を試みた。Fig. 3 は素子作製の概要である。光や有機物の存在による表面状態変化を効率的に電気信号として検出するために、p、n酸化物半導体薄膜をスタックし、フォトリソグラフィによるパターンニングによりヘテロ接合構造を構築した。作製素子は深紫外光照射下において、Benzene など VOC 存在下における直流バイアス下での電流応答を評価した。

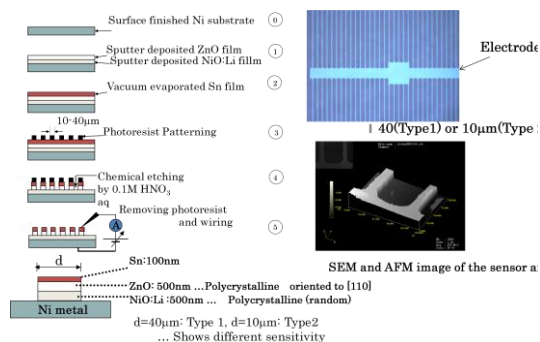


Fig.3 Preparation of an oxide semiconductor heterojunction device for a chemical sensor use.

#### 4. 研究成果

(1) アンモニア液相中還元酸素分子 (O<sup>0-0</sup>) 及び酸素プラズマ (O<sup>0-0+</sup>) と遷移金属イオンとの反応に関する考察

金属磁性との関連性との興味から磁性を持つ金属 (Fe-N 合金 (パーマロイ) や Ni, Fe, Co, Pd, Ru, Rh, Ir などの遷移金属単体) との反応を目指したが成功しなかった。薄膜作製は直接のデポジッションは断念し、酸化物基板上へ成長させたパーマロイ (Fe55-Ni45) スパッタ膜と液体アンモニア中の酸素の反応を試みたが、膜が剥がれるなど結果は同様であった。

一方、三重大学與倉研究員との技術交流により Fig. 2 のような酸素プラズマ処理装置を設計構築し、金属皮膜に対してプラズマ処理を行うことで特異な酸化状態をもつ遷移金属酸化物薄膜を作製できないか試みている。現時点で酸素化物の作製には成功していないが、この装置を基礎とした研究は継続中である。

アルカリ金属、アルカリ土類金属における過酸化物の生成は報告例がある。従って、化学的性質の類似する希土類元素を用いることで、本手法により過酸化物の生成

が確認できる可能性もある。実際に酸素の分子磁性と金属イオン磁性との相互作用が興味の対象であることから、今後は希土類イオンを中心に生成条件を検討する必要がある。酸素磁性-金属磁性間の相互作用が期待できる物質系の設計が第一の目標であり、その物性評価が固体物理学に新たな知見と今後の発展を生み出す可能性が大であることから、今後も新奇金属過酸化物・超酸化物合成の試みを続けてゆきたい。

(2) 深紫外光照射下における金属酸化物表面活性化の確認と VOC センサーへの応用

バルク体における遷移金属過酸化物の生成の試みはおおむね成功しなかったが、トポロジカル絶縁体のように遷移金属 (化合物) 結晶表面においてバルクと全く異なる新奇な電子状態を実現している例が報告されている。TiO<sub>2</sub> のような遷移金属酸化物にあっては、紫外光照射下で Exio-on 型吸着した酸素分子がイオン化し、O<sup>0-0</sup> の形で存在することが知られているが、本研究の成果からも遷移金属酸化物表面に酸素分子励起種である過酸化物様の化学的状態が実現することが分かってきた。この励起状態において電界を印加することで表面もしくは酸化物-酸化物界面が活性化され、この現象が芳香族 VOC (揮発性有機物) センサーへ応用できる可能性を議論した。

遷移金属化合物として、バルクにおいて反強磁性状態をとり化学的にも安定なワイドギャップ半導体 (Eg>3eV, NiO, CuAlO<sub>2</sub>, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> など) を選定した。これら p 型ワイドギャップ半導体に深紫外光を照射すると、表面酸素が励起され活性な化学種、O<sup>0-0</sup> が生成し、その効果と思われる芳香族炭化水素ガスに対する電流応答が観測される。この効果の増幅のためヘテロ接合ダイオードを形成し、深紫外光照射下で直流バイアス下での電流の雰囲気依存性を計測した。

Ni 基板上に p-NiO/n-ZnO/Sn の連続薄膜によりヘテロ接合ダイオードを形成後、幅 30 μm の楕型電極パターンを残しての化学エッチング処理にて pn 接合界面を雰囲気に露出させ、接合素子を雰囲気感応性素子に加工した。本来良好な整流特性を有する p-NiO/n-ZnO 接合はエッチングにより界面が大面積で露出することでその特性が損なわれるが、200°C、Ar-O<sub>2</sub> 雰囲気でのアニールによりほぼ元のレベルに回復する。Fig4 は低圧水銀ランプによる深紫外光照射下における p-NiO/n-ZnO ヘテロ接合素子

の電流電圧 I-V) 特性に対するベンゼン蒸気導入の効果である。

紫外光照射で順・逆方向電流ともに光電流が生じるが、この状態でベンゼン蒸気を雰囲気導入すると電流は順逆方向とも直ちに減少して暗電流に近いレベルにまでなる。また雰囲気よりベンゼンを除去すると元の光照射下での特性に復し、この変化は完全に可逆であることがわかる。照射紫外光のうちベンゼン環の特徴的な吸収帯に重なる  $\lambda = 254\text{nm}$  の特性線をカットすると、光電流は生じたままベンゼンによる電流応答は消滅することから、本系におけるベンゼン検出機構に励起状態の芳香環と NiO 表面との間の電子授受が関与していることが推察される。

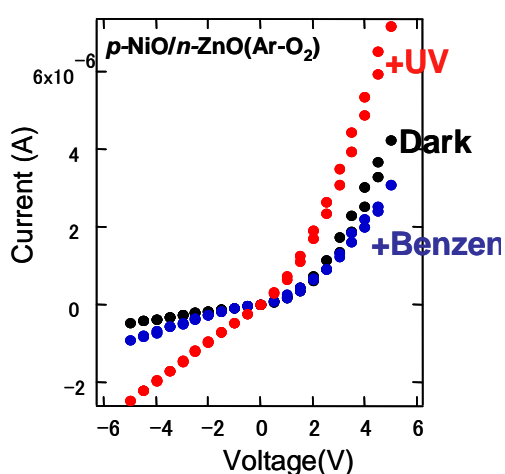


Fig.4 Effect of benzene vapor introduction on the I-V characteristics of a *p*-NiO/*n*-ZnO heterojunction diode under UV light irradiation

Fig. 5に本接合系において活性であると考えられるNiO表面とVOC分子との相互作用に伴う電子移動のスキームを示す。紫外光のエネルギーによりNiO表面とVOC分子（ベンゼン）が同時に活性化され、酸化反応が進行、これに伴い吸着酸素の脱離とベンゼン環  $\pi$  軌道由来の電子がNiO表面に自発的に移動する。結果、NiOのhole濃度が減少して表面抵抗が増大し、接合素子は化学センサーとして機能する。NiO表面とベンゼン環双方の光活性化がセンサー機能発現の必要条件であることも同時に示されており、NiO表面を活性化のみ行った ( $\lambda > 300\text{nm}$  の光照射) 場合は、センサー感度が激減するこれらの仮説はFig. 4の結果をよく説明する。

Fig.5 で議論した光誘起電荷移動プロセスは光エネルギーにより強力な酸化力をもつ hole を生成させる過程である。このプロセスは植物の葉緑体における光合成明反応すなわち  $\text{H}_2\text{O}$  から電子を引き抜き、光エネルギーに

より活性化して強力な還元力を得る構図と真逆の関係になっていることは興味深い。

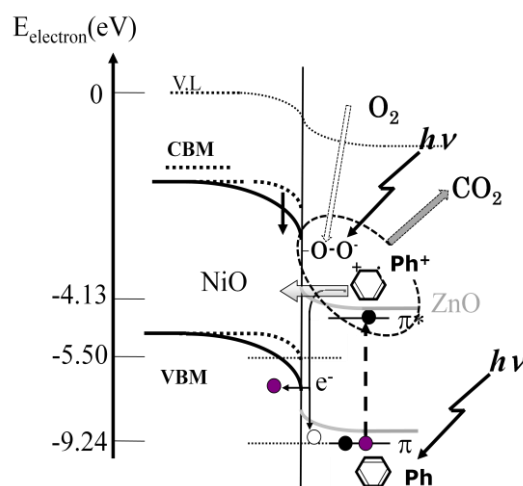


Fig.5 Photo-driven electron transport suggested the the transition metal oxide (NiO-ZnO) interface under deep UV light irradiation

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① Y.Nakamura, H.Takagi, and S.Fujitsu, Oxide Hetero-interface for Combustible Gas Molecule Detection, Progress in Natural Science : Materials International 査読有, 24 2014, in press

② Y.Miyoshi, Y.Nakamura, T.Endo, et.al., Bonding Effect of Plasma-irradiated PET Films can be Preserved after Soaking in Various Liquid Reagents, Jpn.J.Appl. Phys., 査読有, 53, 2014, 05FB21

Doi: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FB21>

③ Y.Nakamura, Y.Ishikura, Y.Morita, H.Takagi, and S.Fujitsu, Photo-assisted VOC Sensing by *p*-NiO/*n*-ZnO Transparent Heterojunction Sensor Element, Sensors and Actuators B, 査読有 187, 2013, pp. 578-85

Doi: 10.1016/j.snb.2013.04.105

④ G.U.Reddy, K.Seshamaheswaramma, Y.Nakamura, S.L.Reddy, R.L.Frost and T.Endo, Electron Paramagnetic Resonance, Optical Absorption and Raman Spectral Studies on a Pyrite/Chalcopyrite Mineral, Spectrochimica Acta Prat A Moleculra and Biomolecular Spectroscopy, 査読有, 96, 2012, pp. 310-15

Doi: 10.1016/j.saa.2012.04.093

⑤ G. U. Reddy, Y.Nakamura, T.Endo, et al., Molecular Structure of Halotrichite using Selected Spectroscopic Methods, Journal of Molecular Structure, 査読有, 994, 2011, pp.238-41, Doi: 10.1016/j.molstruc.2011.03.025

⑥ K.Fujiwara, Y.Nakamura, H.Takagi, et al., Observation of Local Electrochemical Phase Change in Resistive Switching Devices, 査読有, World. J. Eng., 8 2011, pp.339-40 Doi:なし

⑦ T.Yajima, Y.Nakamura, H.Takagi et al., Spatial Redistribution of Oxygen Ions in Oxide Resistance Switching Device after Forming Process, Jpn.J.Appl. Phys., 査読有, 40 2010, 060215 1—3 Doi: 10.1143/JJAP.49.060215

⑧ S.L.Reddy, Y.Nakamura, T.Endo, et al., Electron paramagnetic resonance, NIR studies on zoisite, clinozoisite and chrom-zoisite minerals, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc., 査読有, 78, 2011, pp.1240-44 Doi: 10.1016/j.saa.2010.12.021

⑨ Y.Nakamura, Y.Ishikura, S.Fujitsu and H.Takagi, Photo-Enhanced VOC sensing of the pn Junction Diode Composed of Wide gap Oxide Semiconductor, World J. Engineering, 査読有, 7 suppl.-2, 2010, P530, 1-2 Doi: なし

[学会発表] (計 5 件)

① Y.Nakamura, Oxide Hetero-Interfacier for Combustible Gas Detection, IUMRS-ICAM 2013, 2013.9.24, Qingdao, China

② Y.Nakamura, Y. Ishikura, Y.Morita and S.Fujitsu, Photo-assited Organic Pollutants Sensing by an Oxide Semiconductor Pn Junction, 2013.9.17, Kyoto, Japan (Invited)

③ K.Fujiwara, Y.Nakamura, H.Takagi, et al., Observation of Local Electrochemical Phase Change in Resistive Switching Devices, 19<sup>th</sup> International Conference on Composite and nano-Structure (ICCE-19), 2011.7.26, Shanghai, China, (Invited)

④ 石倉 唯, 森田祐介, 中村吉伸, 高木英典, 藤津 悟, 雰囲気感応性ワイドギャップ pn ヘテロ接合における UV 光アシスト VOC 検知特性, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010.9.14, 長崎

⑤ Y.Nakamura, H.Takagi, S.Fujitsu, et al., Photo-Enhanced VOC sensing of the pn Junction Diode Composed of Wide gap Oxide Semiconductor, 18<sup>th</sup> International Conference of Composite and Nano-Engineering(ICCE-18), 2010.7.8, Anchorage,USA (Invited)

[図書] (計 1 件)

① Y.Nakamura, H.Takagi, and S.Fujitsu, Advances in Chemical Sensors, Edited by Wen Wang, InTech Open Access Publisher. 2011, Chapter 11 (Total 346 pages) <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-sensors>

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://www.crm.rcast.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村吉伸 (NAKAMURA YOSHINOBU)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号 : 30198254

(2) 研究分担者

— ( )  
研究者番号 : —

(3) 連携研究者

— ( )  
研究者番号 : —