

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.3 酸化物エレクトロニクス

2024年9月20日(金) 13:00 ~ 17:00 会場 B3 (展示ホールB)

[20p-B3-1~15] 6.3 酸化物エレクトロニクス

内藤 泰久(産総研)、大野 武雄(大分大)

◆ 奨励賞エントリー

13:00 ~ 13:15

[20p-B3-1]

電極/Nb:SrTiO₃接合の光応答特性における表-裏面レーザー照射の比較○佐田 晋¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

13:15 ~ 13:30

[20p-B3-2]

ICTS法による金属/Nb:SrTiO₃接合の界面状態と電圧—電流特性の解明○鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東京理科大)

◆ 奨励賞エントリー

13:30 ~ 13:45

[20p-B3-3]

Pt/Nb:SrTiO₃接合における電流緩和特性の制御に向けた界面準位の評価○瀬戸 大雅¹、大谷 亮介¹、佐田 晋¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[20p-B3-4]

CeRAM応用に向けたNiO薄膜のミストCVD成膜と室温・高温におけるモット転移現象の電気特性評価

○池田 守¹、吾妻 正道¹、宮本 翼¹、西中 浩之¹ (1.京工繊電子)

◆ 奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[20p-B3-5]

第一原理計算によるルチル型TiO₂中の酸素空孔挙動及び剪断面構造の外部電場依存性解析○(M2)小泉 優紀¹、DIAO ZHUO¹、藤平 哲也¹、酒井 朗¹ (1.阪大院基礎工)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[20p-B3-6]

Pt/TiO₂薄膜モデル触媒における酸素空孔分布とPtの電子状態○鈴木 隆玄¹、北條 元¹、永長 久寛¹ (1.九大院総理工)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[20p-B3-7]

ミスト CVD 法によるサファイア基板上エピタキシャル VO₂ 薄膜の作製○森永 亞郎¹、池之上 卓己¹、三宅 正男¹ (1.京大院エネ科)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[20p-B3-8]

ミストCVDによるスマートウインドウに向けた石英基板上へのNドーピングVO₂薄膜の形成及び物性評価

○(M2)加納 大成¹、西中 浩之¹ (1.京工繊大)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

15:00 ~ 15:15

[20p-B3-9]

Detection of Kidney disorder based on pulsed laser deposited WO₃ nanowire gas sensor

○(M2)Keying Huang¹, Sankar Ganesh Ramaraj¹, Chuanlai Zang¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹ (1.Tokyo Univ.)

15:30 ~ 15:45

[20p-B3-10]

多元系n型酸化物半導体薄膜を用いる透明ReRAMにおけるZnO抵抗変化層へのドーピング効果の検討

○木村 京介¹、寺澤 楽徒¹、吉田 将真¹、宮田 俊弘¹ (1.金工大)

15:45 ~ 16:00

[20p-B3-11]

単結晶hBN上に作製したマイクロ狭窄 VO₂素子における局所的な電流誘起抵抗スイッチ

○(M2)富田 雄揮¹、中払 周²、若山 裕³、渡邊 賢治³、谷口 尚³、李 好博¹、服部 梓¹、田中 秀和¹ (1.阪大産研、2.東京工科大学、3.物質・材料機構)

16:00 ~ 16:15

[20p-B3-12]

CeRAMに向けたミストCVDによる炭素ドーピングHfO_x薄膜のモット転位スイッチング

○吾妻 正道^{1,2}、池田 守¹、宮本 翼¹、西中 浩之¹ (1.京都工繊大、2.シンメトリクス)

16:15 ~ 16:30

[20p-B3-13]

ナノギャップIGZO水素ガスセンサー

○矢澤 卓¹、井手 啓介^{1,2}、伊澤 誠一郎¹、神谷 利夫^{1,2}、真島 豊¹ (1.東工大フロ研、2.東工大元素セ)

16:30 ~ 16:45

[20p-B3-14]

原子拡散を用いたp-n接合CuOナノワイヤの作製とセンサ性能評価

○木村 由斉¹、燈明 泰成¹ (1.東北大院工)

16:45 ~ 17:00

[20p-B3-15]

Van der Waals Interactions Between Non-polar Alkyl Chains and Polar Oxide Surfaces Prevent Catalyst Deactivation in Aldehyde Gas Sensing

中村 健太郎¹、高橋 綱己¹、細見 拓郎¹、田中 航¹、○柳田 剛¹ (1.東大応化)

電極/Nb:SrTiO₃ 接合の光応答特性における表-裏面レーザー照射の比較

Differences Between Front and Rear Irradiation in Photoresponse Properties of Electrode/Nb:SrTiO₃ Junctions

東理大先進工¹, ○(M2)佐田 晋¹, 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci¹, °Shin Sata¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail: 8423526@ed.tus.ac.jp

【序論】電極/Nb:SrTiO₃ (NSTO)接合は電気・光の両刺激による学習が可能なニューロモルフィック素子として広範な応用が期待される[1]。しかし、光応答特性の機構は未解明である。機構解明へ向け、ショットキー障壁高さや空乏層幅などの界面状態のパラメーターを系統的に変えて光応答特性を評価することが有効である。しかし、先行研究のスズドープ酸化インジウム (ITO)/NSTO 接合デバイスでは、光透過率の低い高 Nb 濃度の NSTO 基板を使用しているため、動作領域である接合界面まで光を透過させるには、電極は透明電極(ITO)に制限され、電極側からの光照射(Front)が必須であった。NSTO 基板の Nb 濃度を下げ、光透過率を上げることで、NSTO 側からの光照射(Rear)が可能となり、電極材料の自由な選択が許されるようになると期待されるが、Rear が Front と同一の動作をする保証はない。本研究では、ITO/低 Nb 濃度の NSTO 接合を作製し、表裏照射の光応答特性を比較することで、Front と Rear の同等性を検証した。

【実験方法】素子構造及び Front と Rear 測定の概略図を Fig. 1(a)と(b)にそれぞれ示す。従来よりも低 Nb 濃度の 0.1 wt% Nb ドープ NSTO 基板に、200 μm のギャップを隔てて Al₂O₃ (150 nm)絶縁膜を DC スパッタリング法により成膜し、続いて、ITO (100 nm)透明電極を RF スパッタリングによりギャップを横切るように成膜した。ギャップ、即ち、NSTO 露出部と ITO の交差部 (200 × 200 μm²)に ITO/NSTO 接合が形成される。本構造により、接合領域を避けての ITO 電極への電気接触が可能となり、測定プローブにレーザー光を遮られることなく Front 測定を行うことができる。接合に一定の読み取り電圧 1.5V を印加し、電流の時間依存性 $I(t)$ を評価した。波長 450 nm、強度 50 mW のレーザーを 10 分間照射し、 $I(t)$ への影響を調べた。

【結果及び考察】Fig. 1(c)に $I(t)$ をレーザー ON 前の電流値 $I_{ON}(0)$ で規格化して示す。同図の黄色塗りの領域でレーザー光照射が行われた。Front、Rear とともにレーザー ON 時は I が単調に増加し、OFF 時は I が単調減少した。即ち、Front だけでなく Rear においても、先行研究(Nb0.5wt% [1])と類似の光誘起電流及び緩和過程が確認された。Front、Rear とともに、OFF 時の I 減少率は ON 時の I 増加率に比べて小さい。Fig. 1(d)に光 OFF 後の $I(t)$ を OFF 直前の電流値 $I_{OFF}(0)$ で規格化して示す。Front と Rear の規格化電流は一致した。分光光度計を用いて本研究に使用した Nb0.1wt% ドープ NSTO 基板(厚さ 500 μm)の波長 450 nm における透過率を評価したところ、25%程度と見積もられた。一方、同波長での ITO 薄膜の透過率は 80%程度[2]であることから、Front と Rear の光誘起電流強度の差は ITO/NSTO 界面に到達する光の強度差に起因すると考えられる。以上の結果は、光誘起電流の緩和過程が Front と Rear で同一の機構に支配されていることを示唆することから、今後の機構解明に電極の自由選択が許される Rear 構造を導入可能であることを示す。[1] Y. Yamazaki et al., Adv. Sci. 2304804 (2023). [2] Ahmad Hadi Ali et al., Applied Surface Science 443 (2018) 544-547.

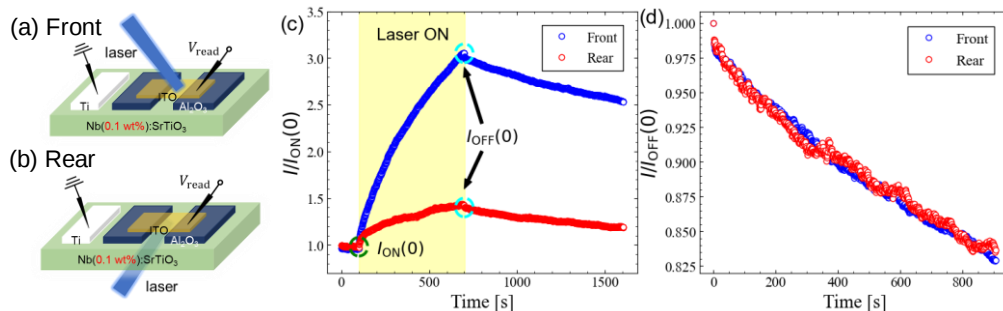


Fig.1 Schematic diagrams of (a) Front and (b) Rear measurement systems.

(c) Time dependence of current, $I(t)$, normalized by I before laser ON ($t = 0$). (d) $I(t)$ after laser OFF normalized by I just before laser OFF.

ICTS 法による金属/Nb:SrTiO₃ 接合の界面状態と電圧—電流特性の解明

Clarification of Voltage–Current Characteristics and Interface States of

Metal/Nb:SrTiO₃ Junctions by ICTS Method

東理大先進工¹,[○]鄭 雨萌¹, 木下 健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail: yuzheng@rs.tus.ac.jp

[序論] 半導体 Nb-doped SrTiO₃ (NSTO) と Pt や Au などの高仕事関数金属からなるショットキー接合は、光・電応答両方を持ち、forming が必要ない界面型抵抗変化メモリーとして広く研究されている[1,2]。しかし、界面状態の変化とメモリー特性の関係は不明である。一方、我々は金属/NSTO(M/NSTO)界面の欠陥における電子の trap/de-trap が抵抗変化を引き起こすと考えている。そこで、我々は深い準位を測定できる等温過渡容量分光法 (ICTS) を用いて、金属/NSTO 界面状態と電気特性の関係の解明を目指す。

[実験方法] 各試料は Sputter 法で作製した。Table 1 に各試料の試料名、電極材料と基板の Nb 濃度を示す。電極面積は 100 μm x 200 μm である。ICTS 測定とは、0 s から一定時間のパルス (0.5 V) を印加し、パルス印加後 (Pulse off) の過渡容量 C(t) の変化から界面準位を分析する手法である。

Table 1 Sample name and device structure

Sample name	Nb concentration / wt%	electrode
S1	0.05	Pt
S2	0.1	Pt
S3	0.5	Pt
S4	0.1	ITO

[結果及び考察]

Fig.1 は各試料の電圧—電流特性 (*I*–*V*) とパルス on/off の容量—時間特性 (*C*(*t*)–*t*) を示している。

全ての ICTS 測定は baseline = 0 V、高抵抗状態 (HRS) で行った。Fig.1 (a) と (b) には、S1 の室温 (300 K) および低温 (200 K) の特性を示されている。Nb 濃度低い場合、室温では Pt/NSTO はメモリー特性を持ち、低温になるとメモリー特性が消失した。一方で、*C*(*t*)–*t* 特性の電圧印加瞬間①に急峻な容量増加が見られ、これは印加電圧による空乏層幅の減少が原因である。電圧印加中②の緩やかな容量増加は深いホール準位の変化と考えられるが、この変化は低温で消失した。Fig.1(c) は S3 の特性を示している。Nb 濃度は 0.5 wt% の場合、対称的な *I*–*V* 特性が観察された。一方で、電圧印加瞬間①に空乏層幅の減少に伴う瞬間的な容量増加が見られ、電圧印加中②の緩やかな容量減少が観察された。この減少は電子準位が電子を捕獲したことが原因と考えている。電圧 off 後③には、準位からの電子放出により容量は baseline の平均状態に戻る。Fig.1(d) は ITO/NSTO の特性を示している。S4 はダイオード特性が示し、電圧印加瞬間①の容量変化が見られない一方で、②の電子準位の捕獲は観察され、電圧 off 後③の電子放出過程が見られた。M/NSTO のメモリー動作は界面準位の状態と空乏層の変化が依存している。光応答に関する考察及び詳細のモデルについては当日に発表する予定である。

参考文献: [1] E. Mikheev, et.al., Nat. Commun. 5 (1), 3990 (2014). [2] Y. Yamazaki, K. Kinoshita, Adv. Sci. 2304804 (2023).

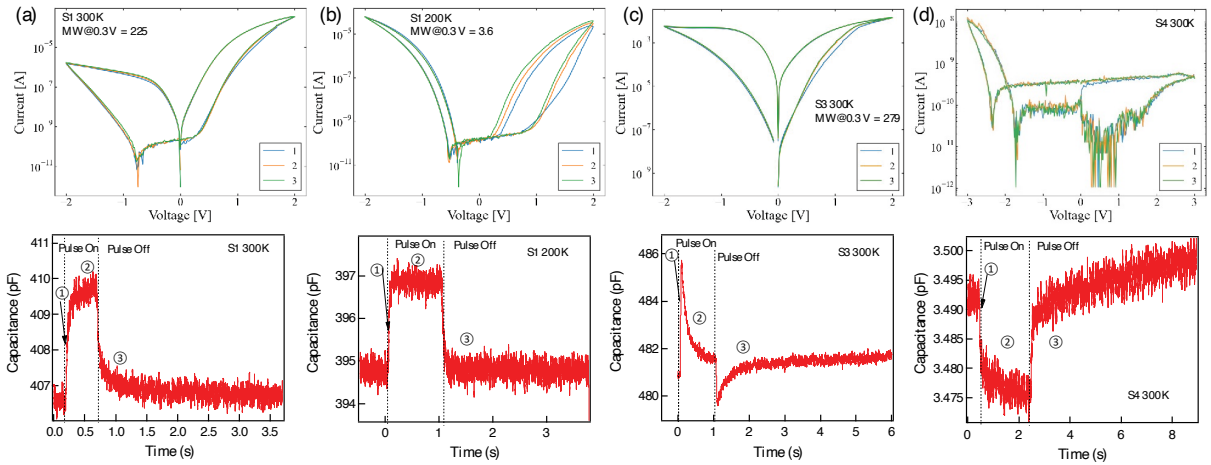


Figure 1 *I*–*V* characteristics and *C*(*t*)–*t* characteristics of (a) S1 at 300 K, (b) S1 at 200 K, (c) S3 at 300 K, (d) S4 at 300 K. ① marks the moment when pulse is just applied. ② indicates the period with the pulse. ③ marks the period after pulse is off.

Pt/Nb:SrTiO₃ 接合における電流緩和特性の制御に向けた界面準位の評価

Evaluation of interface states of Pt/Nb: SrTiO₃ junction to control the current relaxation process

東理大先進工^{1, ○}(M1)瀬戸 大雅¹, 大谷 亮介¹, 佐田 晋¹, 鄭 雨萌¹, 木下 健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, [○]Taiga Seto¹, Ryosuke Ohtani¹, Shin Sata¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail : 8424521@ed.tus.ac.jp

【序論】金属/Nb:SrTiO₃ (Nb:STO) 構造は電気[1]・光[2]の両刺激による学習が可能なニューロモルフィック素子として広範な応用が期待される。電気/光誘起電流の緩和時間が学習対象となる信号の時間スケールを決定することから、電流緩和現象を制御する方法の究明が急がれる。本研究では界面処理による界面状態（界面準位密度分布）の変化を ICTS 法を用いて評価し、電流緩和特性との関係を調査した。

【実験方法】Nb (0.5 wt%) -doped STO (100, 片面研磨) 単結晶表面にスパッタ法で上部電極 Pt (200 × 200 μm²), 下部電極 Ti/Pt を成膜した (As-Depo) 。比較のため、基板に800 °C, 10 分の大気アニールを施して同一条件で作製した素子 (Air-Anneal), 800 °C, 10 分の水素アニールを施した素子 (H₂-Anneal) を作製した。各素子で低抵抗状態での電流緩和特性を評価し、ICTS 法 (Pulse height : 0.25 V, width : 3 s) によって界面状態を評価した。

【結果及び考察】各素子での酸素欠陥量を O 1s の XPS 分析したところ、大気アニールによる酸素欠陥量の減少、水素アニールによる酸素欠陥量

の増加が確認された。

Fig.1(a) に各素子の $I - V$ 特性と 0.1 V での抵抗比を示す。全ての素子でメモリ動作が確認された。Fig.2 に低抵抗状態(LRS)を書き込んだ直後 ($t = 0$ s) から、100 秒までの電流緩和特性を、 $t = 0$ s における電流値で規格化して示す。As-Depo と比較すると、Air-Anneal はほとんど電流緩和が生じず、H₂-Anneal では急激な電流緩和が生じた。この結果は酸素欠陥量による、電流緩和特性の制御が可能であることを示唆する。Fig1. (b)に ICTS の結果を示す。As-Depo は電圧 OFF ($t = 0$) 直後に減少した容量が、その後緩やかに回復する。一方 Air-Anneal は容量の変化が見られない。これは界面容量の変化に寄与する浅い準位が As-Depo に比較して減った為であると考えられる。H₂-Anneal は電圧 OFF ($t = 0$) 直後に容量が急激に減少した容量が、その後も初期状態へと緩やかに減少する。この変化は H⁺などの正イオンの移動による界面容量の変化に起因すると考えられる。

【参考文献】 [1] Z.-H. Tan *et al.*, *Sci. Rep.*, 7:713 (2017). [2] Y. Yamazaki, K. Kinoshita, *Adv. Sci.*, 2304804 (2023).

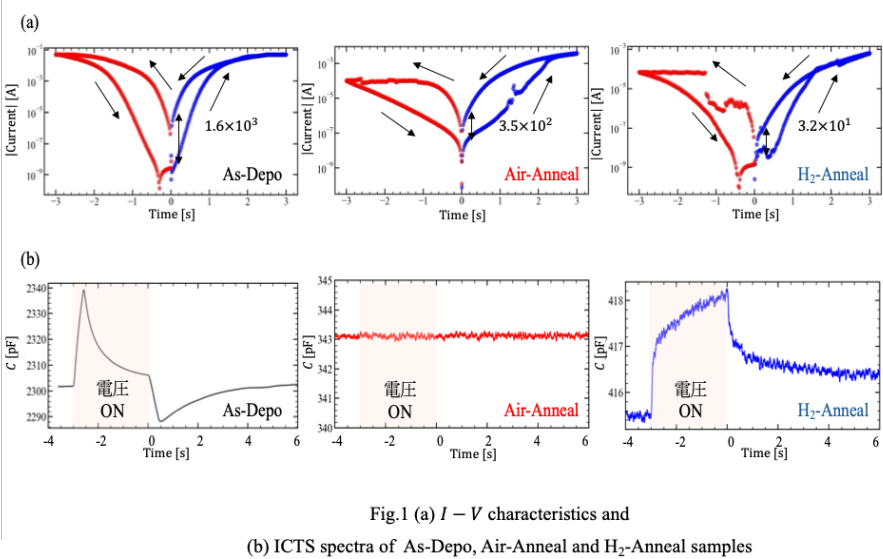


Fig.1 (a) $I - V$ characteristics and
(b) ICTS spectra of As-Depo, Air-Anneal and H₂-Anneal samples

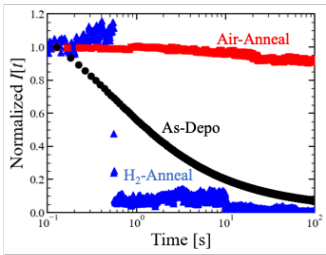


Fig.2 Current relaxation characteristics
after Set process

CeRAM 応用に向けた NiO 薄膜のミスト CVD 成膜と 室温・高温におけるモット転移現象の電気特性評価

Electrical Characterization of Mott Transition at Room and High Temperatures in Mist-CVD Deposited NiO Thin Films for CeRAM Applications

京都工芸繊維大学 ◯(M2)池田 守, 吾妻 正道, 宮本 翼, 西中 浩之

◯Mamoru Ikeda, Masamichi Azuma, Tsubasa Miyamoto, and Hiroyuki Nishinaka

Kyoto Institute of Technology

E-mail: m3621006@edu.kit.ac.jp

1. はじめに

強相関電子メモリ(Correlated electron Random Access Memory : CeRAM)は炭素をドーブした遷移金属酸化物薄膜により実現される電氣的制御によるモット転移を用いた次世代不揮発性メモリである[1]。本メモリは極低温から高温までの広い動作温度範囲、高速動作、CMOS プロセスとの互換性などの利点を有する。先行研究ではスピンコート法により CeRAM が実証されている。本研究では、三次元立体構造の被覆性に優れるミスト CVD により炭素ドーブした NiO 薄膜を形成し、デバイスを作製した。室温および 125℃での電流電圧測定から CeRAM の動作を確認したので報告する。

2. 実験方法

炭素ドーブした NiO を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に大気圧下で高品質な薄膜形成が可能なミスト CVD により形成した。また、上部電極として Pt をスパッタリングで堆積し、キャパシタサイズ 16 μmΦ の Pt/NiO/Pt 素子を作製した。作製したデバイスに関して、室温と 125℃での電流電圧測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に作製したデバイスの構造および室温での V = 0.1 V のときの抵抗値(R = V/I)の変化を示す。初期状態が低抵抗であり、これは先行

報告での CeRAM の動作と一致する。また、30 回以上のスイッチング動作にも成功し、メモリとして機能していることが分かる。次に Fig. 2 に室温および 125℃での電流電圧測定の結果を示す。室温および 125℃でのスイッチング動作を観測しており、先行報告でも述べられているように CeRAM は高い熱耐久性を有していることがわかる。以上の結果より、ミスト CVD で炭素ドーブした NiO を用いた CeRAM の実証に成功し、室温および 125℃でのスイッチング動作の確認に成功した。

参考文献

[1] C. A. Paz de Araujo et al., APL Mater. 10, 040904 (2022).

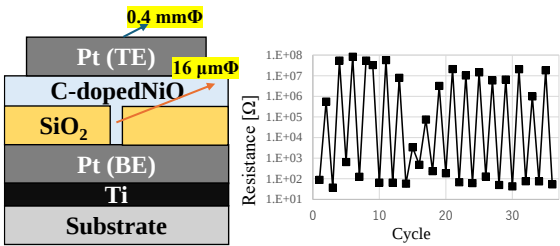


Fig. 1. Device structure and resistance change under applied voltage.

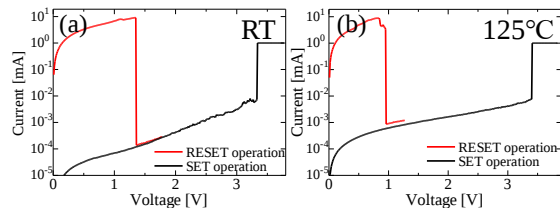


Fig. 2. IV characteristics of C-doped NiO at (a) Room Temperature and (b) 125°C

第一原理計算によるルチル型 TiO_2 中の酸素空孔挙動 及び剪断面構造の外部電場依存性解析

First principles calculations of oxygen vacancy behavior and shear plane structures
under electric field in rutile TiO_2

阪大院基礎工 〇(M2)小泉優紀, DIAO ZHUO, 藤平哲也, 酒井朗

Osaka Univ., 〇Yuki Koizumi, Zhuo Diao, Tetsuya Tohei, Akira Sakai

E-mail: tohei@ee.es.osaka-u.ac.jp

背景：ルチル型 TiO_2 は、抵抗変化型メモリやメモリスタへの応用が注目される材料の一つである。特に還元されたルチル型 TiO_2 素子では、電圧印加によって材料中の酸素空孔の分布を変化させることで抵抗を制御する[1]。また、酸素空孔が高濃度に凝集した面欠陥（剪断面）の形成が、その抵抗変化特性に影響を与えることが知られている[2]。しかし、これらの現象において、その素過程となる外部電場下での酸素空孔のドリフト・拡散や凝集の挙動の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、Berry phase 法[3]に基づく外部電場下における第一原理計算手法を用いて、ルチル型 TiO_2 内部及び剪断面構造とその近傍における酸素空孔挙動の外部電場依存性について理論的に解析した。

計算方法：計算モデルとしてルチル型 TiO_2 の $3 \times 3 \times 4$ スーパーセル (Fig. 1) を構築し、バルク結晶中の酸素空孔の形成と移動過程を計算した。また、ルチル型構造を剪断面に平行な方向に分割し、剪断面ベクトル $1/2[0\bar{1}1]$ によって片方の構造を平行移動させ、(121)及び(132)剪断面構造のモデルを構築した。零電場における全エネルギー及び構造最適化計算には平面波基底 PAW 法の VASP code を使用し、酸素空孔の移動経路は Nudged Elastic Band (NEB) 法により計算した。上記で求めた構造に対して、Berry phase 法に基づいて外部電場の効果を導入し、外部電場下における全エネルギーは CP2K code を用いた一点計算によって求めた。

計算結果：Fig. 2(a)(b)にルチル型 TiO_2 の[100]方向と[001]方向に沿った+2 価の酸素空孔の移動経路 (Path A, Path B) と電界の印加方向を示す。Fig. 2(c)に Path A に順方向電界 ([100]方向) を印加した時の拡散エネルギープロファイルを示す。電界の印加により、移動エネルギー障壁の値が変化している。Fig. 2(d)に Path A, Path B それぞれに順方向及び逆方向の電界を印加した時の拡散エネルギーの変化を示す。全体的に[100]方向の拡散エネルギーは [001]方向と比べて小さいことがわかる。この結果は[100]方向に酸素空孔が凝集しやすいという実験結果[2]と一致する。また、順方向に 10 MV/cm の電界を印加すると、Path A, Path B それぞれで拡散エネルギーが 14.9%、14.5%減少し、逆方向ではそれぞれ 14.7%、11.6%増加した。このような電界依存性の傾向は、剪断面内における電界下の拡散エネルギーの計算結果でも見られ、剪断面の伸長・消滅過程に寄与する可能性がある。講演では、実験による剪断面の伸長・消滅過程の観察結果とも比較し、そのメカニズムについて議論する。

<謝辞:本研究の一部は JSPS 科研費 JP23H01687、JP24K00926 の助成を受けた>

[1] R. Miyake *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 2326(2022). [2] S. Takeuchi *et al.*, Sci. Rep. **9**, 2601 (2019).

[3] Al. M. El-Sayed *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 064102(2018).

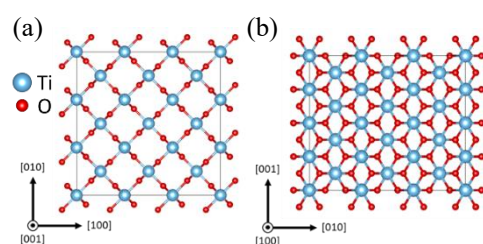


Fig. 1. $3 \times 3 \times 4$ supercell model (216 atoms) of rutile TiO_2 (a) 001 plane, (b) 100 plane

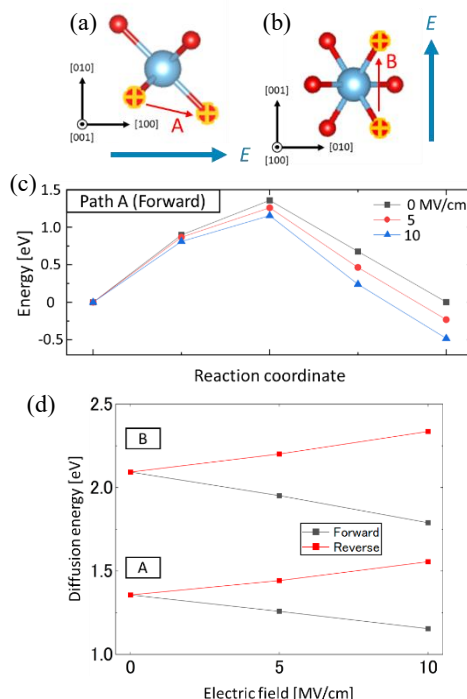


Fig. 2. (a, b) Migration paths of oxygen vacancy and directions of external electric field (c) Migration energy profiles for the oxygen vacancy under forward electric field (d) Values of migration energy under electric field.

Pt/TiO₂ 薄膜モデル触媒における酸素空孔分布と Pt の電子状態

Distribution of oxygen vacancies and charge state of Pt for Pt/TiO₂ model catalysts

九大院総理工 [○]鈴木 隆玄, 北條 元, 永長 久寛

Kyushu Univ. [○]Ryugen Suzuki, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga

E-mail: hojo.hajime.100@m.kyushu-u.ac.jp

【はじめに】酸化物上に金属粒子を担持した担持金属触媒では担体とナノ粒子間との相互作用（金属担体相互作用）が触媒特性に大きな影響を与えることが知られている[1]。代表的な相互作用として、ナノ粒子と担体間の電荷移動とナノ粒子周りの担体上への欠陥生成が挙げられる。本研究では Pt/TiO₂ 薄膜モデル触媒を作製し、走査透過原子顕微鏡(STEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、X線光電子分光(XPS)を用いて、Pt/TiO₂ モデル触媒の原子・電子構造を調べた。

【実験方法】パルスレーザー堆積法を用いて *r*-Al₂O₃(012)基板上に(101)配向のルチル型 TiO₂ 薄膜を作製した。プランビュー方向から薄片化した TiO₂ 試料上に光還元法により Pt を担持し、大気中および水素雰囲気下で熱処理を行った。STEM 観察には Titan G2 cubed (TFS inc., 300 kV) を用い、XPS 測定には AXIS-ULTRA (Shimadzu)を用いた。

【結果と考察】Figure 1 に PT/TiO₂ の STEM-EELS 結果を示す。EEL スペクトルは、Figure 1(a)に示すように、(a)Pt 粒子直下領域、(b)Pt 粒子周辺領域の二つの領域から取得した。Ti-L 端の二つの領域で EELS スペクトルに明らかな変化は見られなかった一方、Figure 1(b)に示すように、O-K 端では低エネルギーにおける二つのピークの強度比の変化が観測された。詳細な解析のために、異なる 16 箇所の Pt ナノ粒子について EELS 測定を行い、統計的なデータを得た。この比が小さいほど Ti の価数が 3 価に近いことが報告されている[2]。これを領域(a)と(b)に分けて強度比をプロットした (Figure 1(c))。y = x の点線より下の領域は Pt 直下の方が Pt 周辺に比べて強度比が小さい、すなわち Ti の価数が 3 価に近い領域である。領域(a)と(b)の強度比を比較すると、多くの Pt ナノ粒子の直下では周囲に比べて Ti の価数が 3 価に近い傾向にあることがわかった。また XPS 測定の結果、TiO₂(101)上の Pt ナノ粒子は Pt^{δ-}として存在することがわかった。

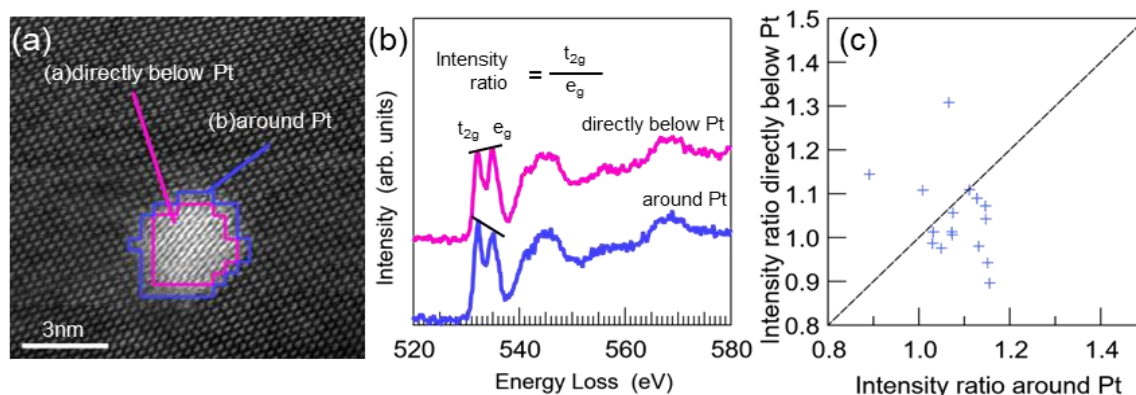


Figure 1 . (a) ADF image (b) EEL spectra Pt/TiO₂ model catalyst at O-K edge (c) Intensity ratio of I_{t2g}/I_{eg}

【参考文献】

- [1] A.R. Puigdollers et al., ACS Catal. 7, 6493 (2017).
- [2] M.Tian et al., ACS Nano 9, 10482 (2015).

ミスト CVD 法によるサファイア基板上

エピタキシャル VO₂ 薄膜の作製

Epitaxial growth of VO₂ thin films on Al₂O₃ substrates by mist chemical vapor deposition

京大院エネ科 ○森永 亜郎, 池之上 卓己, 三宅 正男

Kyoto Univ. ○Aro Morinaga, Takumi Ikenoue, Masao Miyake (Kyoto Univ.)

E-mail: ikenoue.takumi.4m@kyoto-u.ac.jp

二酸化バナジウム (VO₂) 配向膜は、室温に近い約 68°C で金属絶縁体相転移を生じ、電気抵抗値が 3–5 桁可逆的に変化する性質を持つため、スイッチング素子への応用が期待されている^[1]。酸化バナジウムは様々な酸化数を取りうるため、成膜雰囲気制御が必要な VO₂ 薄膜の多くは真空プロセスで作製されてきた。我々は、前駆体溶液の溶質や溶媒によって主に H₂ と H₂O の分圧比を制御することで、酸素分圧 p_{O_2} が約 10⁻³⁰ [atm] 以下で安定な V₂O₃ であっても、大気圧下の溶液プロセスであるミスト CVD 法で成膜できることを報告してきた^[2]。本研究では、550 °C、10⁻¹² < p_{O_2} < 10⁻⁹ [atm] で安定となる VO₂ について、溶媒に水を用いることでミスト CVD 法によるエピタキシャル成長が可能になったので報告する。

前駆体溶液に VO(acac)₃ (Vanadyl(IV) acetylacetonate) 水溶液を用いて、C 面サファイア基板上に VO₂ 薄膜を成膜した。成膜温度 550–650°C で成膜すると、 θ -2 θ 測定 (Fig. 1a) に示すように a 軸配向した VO₂ 膜が得られることが確認された。また、VO₂ (101) 極点図 (Fig. 1b) から、VO₂(100)[010]//Al₂O₃(001)[100] の方位関係で成長しており、3 回回転対称のドメインがあることがわかった。得られた VO₂ 膜の比抵抗の温度依存性を Fig. 1c に示す。成膜温度の高い VO₂ 膜ほど金属絶縁体相転移に伴う電気抵抗変化が大きかった。

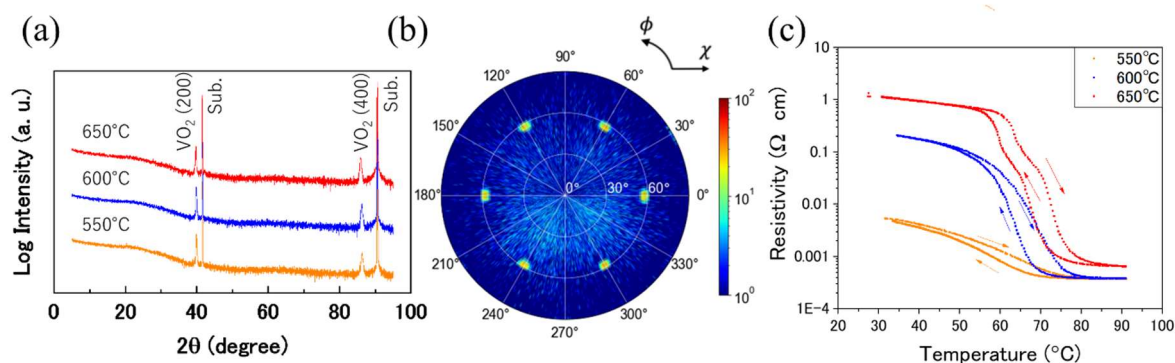


Fig. 1 (a) XRD θ -2 θ patterns of VO₂ films (b) XRD VO₂ {101} pole figure of VO₂ thin film grown at 600°C (c) Temperature-dependent resistivity of VO₂ thin films.

References [1] Zhou, J., Gao, Y., Zhang, Z. et al., *Sci Rep*, **3** 3029 (2013), [2] H. Nishii et al., *Journal of Crystal Growth*, **626** 127484 (2024)

ミスト CVD によるスマートウインドウに向けた石英基板上への N ドープ VO₂ 薄膜の形成及び物性評価

Growth and characterization of N-doped VO₂ thin films on a quartz substrate
for the smart windows by the mist chemical vapor deposition.

京工繊大¹, °加納 大成¹, 西中 浩之¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, °Taisei Kano¹, and Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m3621018@edu.kit.ac.jp

Morin によって二酸化バナジウム(VO₂)は金属絶縁体転移が約 67°C で発生すると報告[1]されて以来、数多くの研究がなされてきた。金属絶縁体転移を引き起こすトリガーとして、熱や電気、光等があり、転移によって光学的特性及び電気特性が大幅に変化する。そのため、転移による赤外領域の透過率の変化を利用し、外気温が高いときに室内への赤外線侵入を防ぐことができるスマートウインドウへの注目が近年集まっている。しかし、転移温度が約 67°C と室温よりやや高温であることや低い可視光透過率、低い赤外光変調能力がスマートウインドウの実用化の課題となっている。そのため、転移温度を変調する試みとして、VO₂ への N,W,Mo ドープなどの様々な試みや理論計算がなされてきた。

そこで、本研究では数多くの理論計算及び、ミスト CVD での無機酸化物へのドーピング報告例[2]がある窒素(N)ドープに注目し研究を行った。先行報告[3]では真空系である PLD により N ドープ VO₂ を成膜し転移温度を 50°C まで減少させているが、外気温に比べ依然高い結果である。しかし、本研究グループではミスト CVD を用いて合成雲母上に N ドープ VO₂ を成長させることで、転移温度を外気温近くの 29.5°C まで低下させることに成功している[4]。そこで、本研究ではスマートウインドウへの応用に向けてミスト CVD を用いて石英基板上に N ドープ VO₂ を成膜し、転移温度を外気温近くまで大幅に低下させることを目標とし、電気的特性及び光学的特性について評価を行った。

まず、合成雲母基板上に成膜した N ドープ VO₂ 薄膜の成長条件を参考にし、低温域でも VO₂ を成長させるために VO₂ の高温相と同じルチル構造を持つ SnO₂ をバッファ層として石英基板上に成膜し、SnO₂ バッファ層上に N ドープ VO₂ 薄膜を成長させた。GIXRD 測定よりアンドープ及び N ドープの両条件において、425-450°C の範囲でバッファ層に用いた SnO₂ 及び VO₂ が多結晶で成長していることが明らかとなった。これらの結果は PLD によって石英基板上に成膜した N ドープ VO₂ の結果と一致する。

次に転移温度の変化を調査するために温度-抵抗特性を計測した。425°C で薄膜成長を行ったサンプルでは、アンドープに比べ抵抗値の変化は小さいものの低温側で変化が見られた(Fig.1)。一方で、分光透過率特性において 425°C で成膜したサンプルでは吸収端が低波長側にシフトしており(Fig.2)、VO₂ とは異なる価数もしくはアモルファスに成長している可能性がある。当日の発表ではこれらの結果を踏まえ、詳細に報告予定である。

[1] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34-36 (1959).

[2] J. G. Lu et al, Chem. Phys. Lett. 441 68–71 (2007).

[3] S. Chouteau et al, Appl Surf Sci. 554, 149661 (2021).

[4] T. Kano et al, Adv. Mater. Interfaces 2400038 (2024).

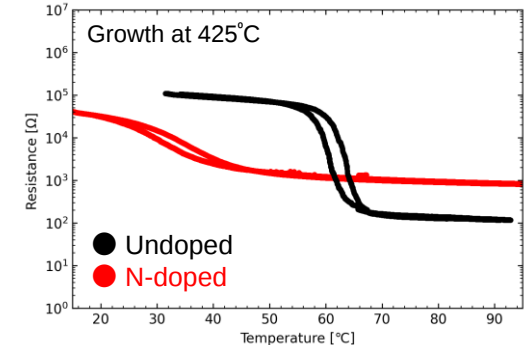


Fig.1. Resistance - Temperature characteristics of Undoped and N-doped VO₂ thin films.

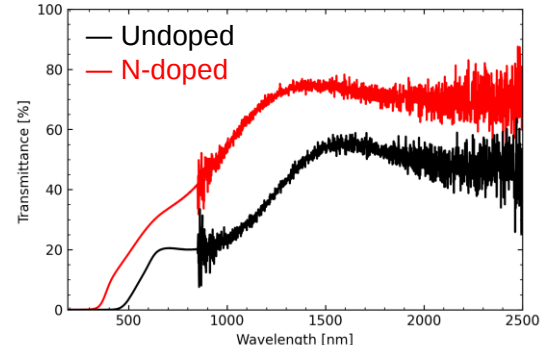


Fig.2. Spectral transmittance characteristics of Undoped and N-doped VO₂ thin films growth at 425°C

Detection of p-cresol as a body gas marker for Kidney disorder by WO₃ nano-structural patterned gas sensor

Tokyo Univ.¹, °(M2C) Keying Huang¹, Sankar Ganesh Ramaraj¹, Chuanlai Zang¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹

E-mail: huang@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

In recent decades, biomarker gas detection has become crucial for early disease diagnosis and environmental monitoring. Various VOCs, such as acetone for diabetes, are key indicators of physiological and pathological states, necessitating reliable detection methods. Among these, p-cresol is a significant biomarker for chronic kidney disease (CKD) [1]. Monitoring these biomarkers in exhaled breath or skin gas is vital for early detection and management. Skin gas sensors, in particular, offer non-invasive, continuous monitoring, providing real-time data without the discomfort of blood tests. Traditional metal oxide semiconductor (MOS) gas sensors are valued for their high sensitivity, compact size, and affordability [2], but they suffer from poor selectivity and characteristic drift. Our study addresses these issues by introducing a highly sensitive WO₃ nano-structural patterned sensor, developed through PLD and lithography processes, optimized for detecting p-cresol, thus enhancing accurate health monitoring.

Figure 1(a) shows the schematic representation of fabricated WO₃ nanowire gas sensor towards p-cresol gas molecules. Figure 1(b) shows the X-ray Diffraction (XRD) patterns of WO₃ thin films (thickness≈100nm) deposited at 200°C~600°C using a pulsed laser deposition method. The results indicated that thin film deposited at 500 °C and 600 °C, showed sharp peaks of (200), indicating optimal crystalline formation. Fig 1(c) demonstrates the gas response of the WO₃-based sensor to exposures of p-cresol and acetone. The sensor exhibits a distinct gas response towards 100 ppm of p-cresol at 300 °C, as depicted by the black curve, which shows a rapid increase in resistance. In our study, we are further modifying the sensor to enhance its response to p-cresol, aiming for higher sensitivity and selectivity in detecting this specific biomarker.

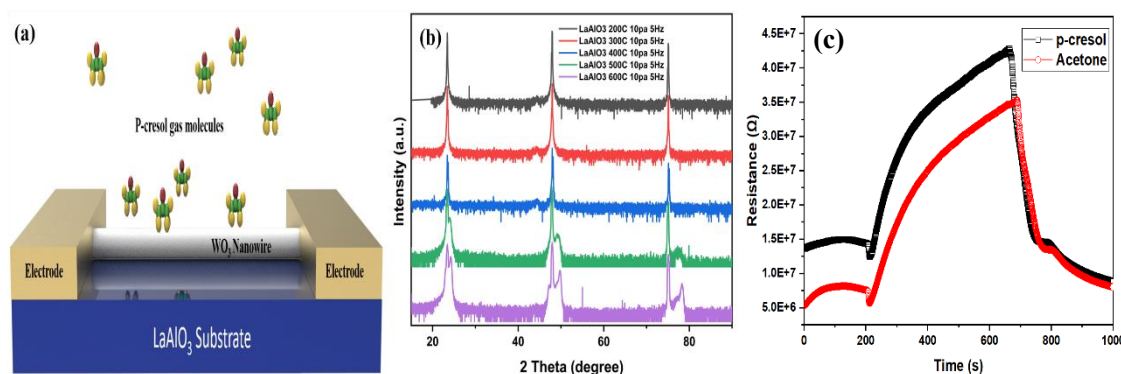


Fig.1(a) Schematic representation of fabricated WO₃ gas sensor, **(b)** XRD patterns of WO₃ thin films at different deposition temperatures. **(b).** **(c)** Response curves showing the sensor's performance in detecting p-cresol and acetone.

Acknowledgments: This research was supported by Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099.

Reference [1] Poesen, R., Viaene, L., Verbeke, K. *et al.* cardiovascular disease relates to intestinal uptake of p-cresol in patients with chronic kidney disease. *BMC Nephrol* 15, 87 (2014).

[2] Shendage, S. S., et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* 240 (2017): 426-433.

多元系 n 型酸化物半導体薄膜を用いる透明 ReRAM における ZnO 抵抗変化層へのドーピング効果の検討

Doping effects on ZnO layer in transparent ReRAM

with multi-component n-type oxide semiconductor thin films

金沢工大¹, [○](M2) 木村 京介¹, (B) 寺澤 楽徒¹, (B) 吉田 将真¹, 宮田 俊弘¹

KIT¹, [○]Kyosuke Kimura¹, Gakuto Terasawa¹, Soma Yoshida¹, Toshihiro Miyata¹

E-mail: tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】本研究室では、長年にわたり多元系(複合)酸化物透明導電膜に関する研究を行ってきており、多元系酸化物透明導電膜は、その構成元素の組み合わせや組成を制御することにより、電気的特性、仕事関数、化学的特性等を変化させることができることを明らかにしている。[1]

これまでの先行研究において、ZnO ベース多元系酸化物半導体薄膜を抵抗変化層として採用し、透光性を持つ透明 ReRAM を実現している。[2]しかしながら、ノンドーピング ZnO 薄膜を抵抗変化層として用いる ReRAM においては、高抵抗と低抵抗時の十分な抵抗変化幅が得られないといった問題があった。そこで今回、抵抗変化幅の増大を目的として、抵抗変化層である ZnO 層への Li ドーピングを試み、透明 ReRAM のメモリ特性への影響について詳細に検討したので報告する。

【実験方法】基板には、下部透明電極として、SnO₂:F 薄膜が形成されたガラス板を用いた。抵抗変化層薄膜である ZnO および Li ドープ ZnO 薄膜は、粉末ターゲットを採用する高周波マグネトロンスパッタリング(rf-MSD)法を用いて作成し、成膜温度:室温(RT)、Ar ガスおよび Ar と O₂ の混合ガス雰囲気中、スパッタガス圧 0.6Pa で形成した。Li-ドープ ZnO 薄膜の作製においては、ZnO 粉末に Li₂CO₃ 粉末を混合したターゲットを用いた。上部電極として Al ドープ ZnO(AZO)透明導電膜を採用し、直径を 0.1 から 1.0[mm]と変化したメタルマスクを用いて rf-MSD 法で形成した。作成した抵抗変化層薄膜は、X 線回折法により結晶学的特性をした。また、透明 ReRAM のメモリ特性は I-V ヒステリシス特性及びパルス電圧を用いた各種特性により評価した。

【結果と考察】一例として、Fig.1 及び Fig.2 に、ノンドーピング ZnO 薄膜及び ZnO に Li₂CO₃ 粉末を 12at%混合した粉末ターゲットを使用して作成した Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いて作製した透明 ReRAM の I-V ヒステリシス特性をそれぞれ示す。Fig.2 に示すように、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM は ZnO 透明 ReRAM と同様に、3.5 [V]で低抵抗状態となる set 動作、-3.5 [V]で高抵抗状態となる reset 動作を実現できた。また、Fig.1 及び Fig.2 から分かるように Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM はノンドーピング ZnO 薄膜を用いた ReRAM と比較して、高抵抗幅と低抵抗幅の変化幅は約 4 倍となり、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM によって、抵抗変化幅の大幅な増加を実現できた。

【まとめ】Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM は、I-V ヒステリシス特性やパルス電圧を用いた各種特性から、ZnO 透明 ReRAM と同様に、ReRAM として正常な動作を実現できた。また、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM では、I-V ヒステリシス特性から、ZnO 透明 ReRAM より、大きく抵抗変化をすることを実現できた。

【参考文献】

- 1) T.Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", MRS Bulletin, Volume 25, No.8, Aug.2000
- 2) 木村 京介,他, 第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会, 23p-A307-4, (2023)

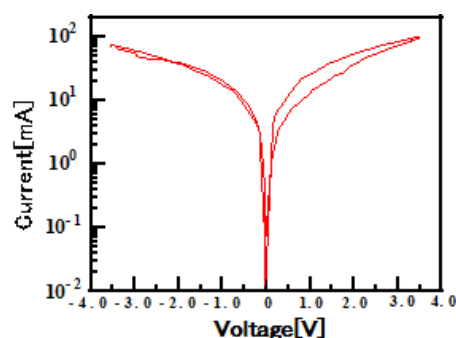


Fig.1 I-V characteristics of ZnO transparent ReRAM

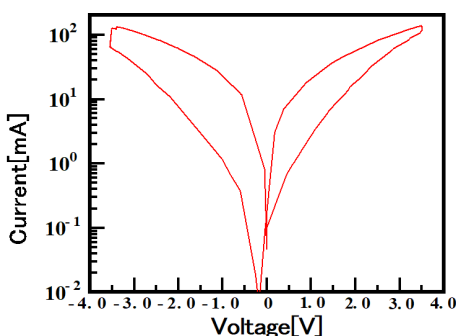


Fig.2 I-V characteristics of Li-doped ZnO transparent ReRAM

単結晶 hBN 上に作製したマイクロ狭窄 VO₂ 素子 における局所的な電流誘起抵抗スイッチ

Local current induced resistive switching in micro-constriction VO₂ on hBN single crystal.

阪大産研¹、東京工科大学²、物質・材料機構³、[○](M2) 富田雄揮¹、中弘周²、若山裕³、
渡邊賢治³、谷口尚³、李好博¹、服部梓¹、田中秀和¹

Osaka Univ.¹, Tokyo University of Technology², NIMS³, [○]Yuki Tomita¹, Shu Nakaharai²,
Yutaka Wakayama³, Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Haobo Li¹, Azusa N. Hattori¹,
Hidekazu Tanaka¹

E-mail : yuki.tomita051677@sanken.osaka-u.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は室温近傍で絶縁体-金属相転移に伴う数桁の抵抗変化を示し、スイッチ素子等の展開が期待されている。これまで我々は、フレキシブルデバイス応用が期待される2次元層状材料の六方晶窒化ホウ素(hBN)の単結晶上で界面格子ミスマッチに制限されず高品質 VO₂ 薄膜の成長が可能であり、その絶縁体-金属を発現するドメインはサブマイクロサイズであることを報告してきた[1]。化学気相成長法(CVD 法)で成長させた大面積 hBN [2]上の VO₂ 薄膜でもこの特性は観察され得るため、VO₂ ドメイン一つ一つを電流誘起によって抵抗スイッチさせることができれば、多段階的なスイッチ特性を持つフレキシブル機能性酸化物薄膜の作成が可能となる。本研究ではマイクロスケールの狭窄構造を有する VO₂ を hBN 単結晶上に形成し、電流による局所的なドメインスイッチの制御を試みた。

SiO₂/Si(001)基板上へ転写した単結晶 hBN フレーク上に、膜厚 60 nm の VO₂ をパルスレーザ推積法により成膜し、フォトリソグラフィにより位置選択的に2端子 Pt/Cr 電極を取り付けた。6 μm の電極間に狭窄構造を有する VO₂ デバイス(Fig.1(a), (b))を狭窄幅を変えて作製し、基板温度 51 °Cで電流-電圧(*I-V*)特性測定を行った(Fig.1(c))。その結果、狭窄幅が狭くなると微小な抵抗小スイッチを低電圧で観測し、狭窄幅が VO₂ ドメインサイズに比べて非常に大きくなると小スイッチを起こしにくくなることがわかった。これは狭窄部分に、ごく少数の VO₂ ドメインを閉じ込めた高抵抗領域が形成され、部分的にジュール加熱を誘発した結果であると考えられ、狭窄構造を制御することで多段階スイッチを可能にすることを示唆している。

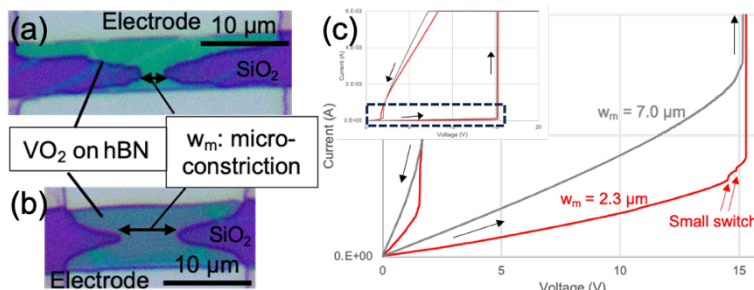


Fig.1: Optical microscope images of the micro-constriction VO₂ on hBN devices. ((a) $w_m = 2.3 \mu\text{m}$, (b) $w_m = 7.0 \mu\text{m}$) (c) *I-V* curves of both devices. (red: $w_m = 2.3 \mu\text{m}$, gray: $w_m = 7.0 \mu\text{m}$.)

参考文献 [1] Genchi, S. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 2857 [2] Ago, H. *Nature Electronics* **2023**, 6, 126

CeRAM に向けたミスト CVD による炭素ドーブ HfO_x 薄膜のモット転位スイッチング

Mott transition switching of carbon-doped HfO_x thin films by mist CVD for CeRAM applications.

京都工芸繊維大学¹, Symetrix², [○](D3)吾妻 正道^{1,2}, (M2)池田 守¹, (M1)宮本 翼¹,
西中 浩之¹

Kyoto Institute of Technology¹, Symetrix Corporation², [○]Masamichi Azuma^{1,2}, Mamoru Ikeda¹,
Tsubasa Miyamoto¹, Hiroyuki Nishinaka¹
E-mail: d2822001@edu.kit.ac.jp

1. はじめに

遷移金属酸化物薄膜に炭素をドーブすることでバンド構造が変化してバンドギャップが大きく減少する。これにより、電氣的にモット転移による金属-絶縁体の非極性スイッチング現象が可能となる。この現象を利用した抵抗変化メモリとして、強相関電子ランダムアクセスメモリ (CeRAM) が提案されている[1]。CeRAM は電子の状態密度の変化による相互作用を利用することから、高速、低消費電力、広範な動作温度で、数 nm のプロセスノードでの超高集積混載メモリを実現することが期待されている。本研究では、大気圧下で成膜が可能なミスト CVD 法[2]を用いて炭素をドーブした HfO_x 薄膜を作成し、CeRAM 素子の動作を確認したので報告する。

2. 実験

Pt/Ti の電極をイオンビーム蒸着で SiO₂/Si 基板上に形成し、ファインチャネル方式のミスト CVD 法により炭素ドーブした HfO_x 薄膜を最大温度 400°C の低温プロセスで成膜した。HfO_x 膜は 20 nm 厚で、AFM 観察による表面の RMS 粗さは 1.1 nm と平坦である。また CVD の原料は Tetrakis(acetylacetonate)hafnium(IV)で溶媒は Methanol を用いている。上部電極は Pt 薄膜をスパッタで形成した。なお SiO₂ をスペーサとして直径 16 μm の素子を形成している。断面の構造を図 1 の中に示す。

3. 結果と考察

図 1 の XRD データによると炭素をドーブした HfO_x 薄膜は微結晶と考えられる。図 2 (a)(b) は室温および 160°C での炭素をドーブした HfO_x 薄膜による素子の I-V 特性で非極性スイッチング曲線であり、温度依存性がない事を示している。本研究では炭素をドーブした HfO_x 薄膜をミスト CVD 法により形成し、極性に依

存しない高抵抗から低抵抗へのスイッチングを観察した。またスイッチング特性は 160°C の高温でも室温と変わらず、先行報告では 1.5 K での動作も確認されていることから CeRAM の幅広い温度での応用の可能性を示している。
[謝辞] 多くの助言を頂いたコロラド大学名誉教授の C. A. Paz de Araujo 博士に感謝します。

参考文献

[1] C. A. Paz de Araujo et al., APL Mater. 10, 040904 (2022)
[2] D. Tahara, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 58, pp. SLLB10(2019)

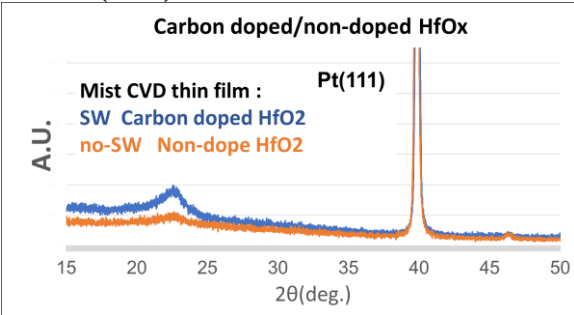


Fig. 1. HfO_x の XRD 2θ-ω 結果

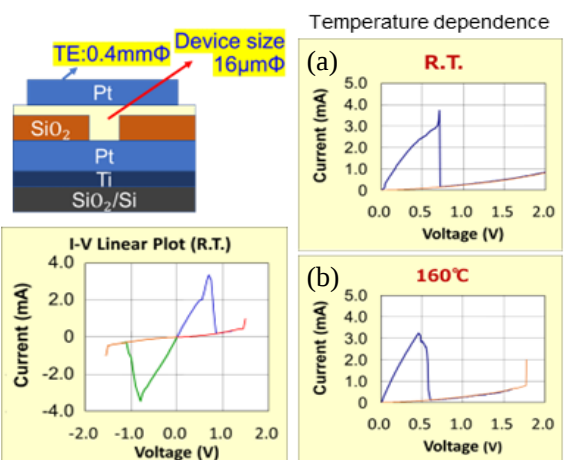


Fig. 2. 試料の断面構造図、および炭素をドーブした HfO_x の I-V 特性

ナノギャップ IGZO 水素ガスセンサー Nanogap IGZO hydrogen gas sensor

矢澤卓¹, 井手啓介^{1,2}, 伊澤誠一郎¹, 神谷利夫^{1,2}, 真島豊¹

Taku Yazawa¹, Keisuke Ide², Seiichiro Izawa¹, Toshio Kamiya², Yutaka Majima¹

¹東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

²東京工業大学 国際先駆研究機構 元素戦略 MDX 研究センター

¹Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

²International Research Frontiers Initiative, MDX Research Center for Element Strategy,
Tokyo Institute of Technology

E-mail: yazawa.t.ac@m.titech.ac.jp

近年、半導体ガスセンサーのセンシング材料として、In、Ga、Zn からなる n 型の酸化物半導体である a-IGZO が注目を集めている^[1]。a-IGZO は、柔軟性に優れ、室温近傍での低温成膜、低消費電力などといった特徴がある^[2]。一般に、酸化物半導体を用いたガスセンサーは、広いガス濃度検知範囲を有し、高感度、長期間動作が可能であるが、室温での動作が困難であり、ガスセンシング時の回復速度が遅いという課題がある。著者の一部はこれまでに抵抗変化型酸化物半導体ガスセンサーのギャップ長をナノギャップ化すると、ガスセンサー特性が向上することを報告してきた^[3]。本研究では、a-IGZO ナノギャップ水素ガスセンサーを作製し、優れた応答・回復特性を得たので報告する。

電子線リソグラフィ(EBL)により白金ナノギャップ電極を作製した。作製した Pt ギャップ電極のギャップ長は 50 nm と 1 μm 、電極幅は 50 μm である。RF スパッタリングにより、膜厚 30 nm の IGZO を白金ナノギャップ上に成膜した。ギャップ長が 50 nm と 1 μm における水素ガスセンシング特性をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す (動作温度 300°C)。ギャップ長 50 nm のナノギャップガスセンサーは、1 μm ギャップ長と比較して、応答・回復時間が早く、感度が優れている。

本研究は、文科省 MDX プロジェクト D²MatE (JPMXP1122683430)の支援により行われた。

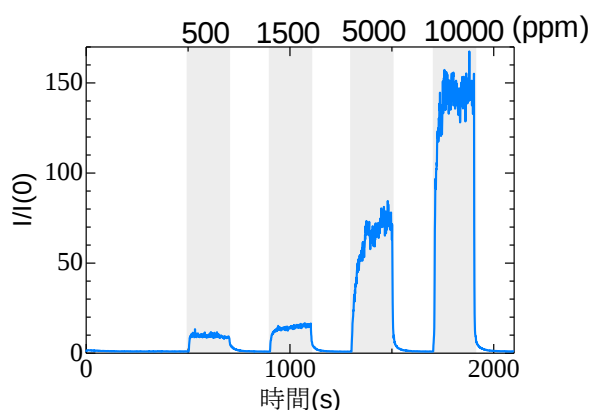


Fig. 1 Hydrogen sensing on 50 nm nanogap gas sensor.

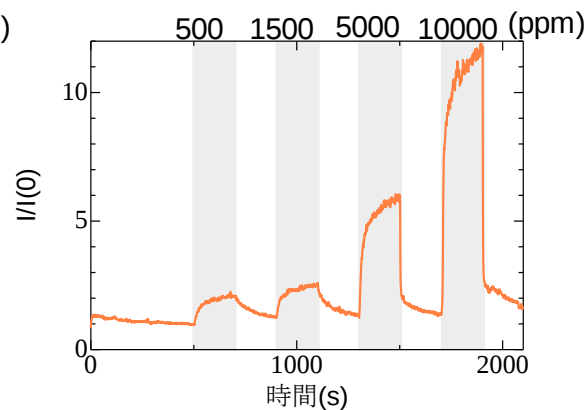


Fig. 2 Hydrogen sensing on 1 μm gap gas sensor.

[1] K. Ide, K. Nomura, H. Hiramatsu, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 111, 073513 (2012).

[2] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi A*, 216, 1800372 (2019).

[3] T. T. Phan, T. Tosa, Y. Majima, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 342, 130098 (2021)

原子拡散を用いた p-n 接合 CuO ナノワイヤの作製とセンサ性能評価

Evaluation of CuO Nanowire Sensors with p-n Junctions Prepared by Atomic Migration

東北大学大学院工学研究科 ○木村 由斉, 燈明 泰成

Graduate School of Engineering, Tohoku University, °Yoshinari Kimura and Hironori Tohmyoh

E-mail: yoshinari.kimura.a5@tohoku.ac.jp

酸化物半導体ナノ構造を用いた化学センサは、小型・集積化が容易、高感度・高速な分子検知が可能などの利点を持つ一方、実用化には検知分子選択性の改善が求められる。p-n 接合は酸化物半導体化学センサの性能向上に貢献するが、複数のプロセスを経て作製されることが一般的である[1]。他方、我々は原子拡散現象を利用して、加熱により簡単に CuO ナノワイヤを作製できることを報告した[2]。このプロセスでは初期に形成される酸化層が重要となるが、そこに酸化物半導体層を使用することで、p-n 接合とナノワイヤを実現できうる[3, 4]。そこで本研究では、原子拡散現象を用いて p-n 接合 CuO ナノワイヤを作製し、その溶液センサ性能を評価した。

図 1 に CuO/TiO₂ を有する CuO ナノワイヤのセンサ測定模式図を示す。熱酸化膜付きシリコン基板の上に Ta(密着層), Cu, TiO₂ をスパッタリングにより成膜した。その後、電気炉を用いて 400°C, 5 時間で加熱することによりナノワイヤを形成した。最後に Ag 電極を導電性ペーストにより塗布することにより、CuO センサと CuO/TiO₂ センサを作製した。センサ測定は測定温度 30°C にて、センサ表面に 100 μL のエチレングリコール(EG)溶液を滴下した際の、電流変化を測定した。

図 2 に 0.2, 10 vol%濃度の EG 溶液を滴下した際の、大気中(I_{Air})と溶液中(I_{EG})の電流比の時間応答を示す。CuO/TiO₂ の有無によらず、EG 溶液滴下後に電流は減少し、その後飽和した。EG 溶液による電流変化は、CuO センサでは 0.2 vol%濃度、CuO/TiO₂ センサでは 10 vol%濃度の方が大きかった。センサ性能の EG 濃度依存性を図 3 に示す。溶液滴下後、電流が飽和するまでに要した応答時間は、CuO センサでは EG 濃度増加により 330 秒から 134 秒に減少した一方、CuO/TiO₂ センサでは約 200 秒であり EG 濃度に依存しなかった。対照的にセンサ感度は CuO センサでは約 1.3 と EG 濃度によらず一定であり、CuO/TiO₂ センサでは EG 濃度に対して 1.2 から 1.5 に増加した。CuO ナノワイヤ形成時に TiO₂ を用いることで、EG 溶液に対するセンサ性能を変調することができた。これらのセンサ性能の違いを利用した溶液分子の識別や濃度同定について、当日報告する。

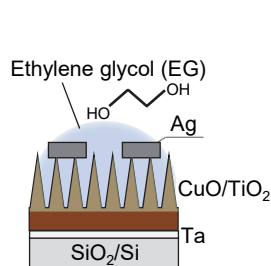


Fig. 1 Schematic diagram of a CuO/TiO₂ sensor.

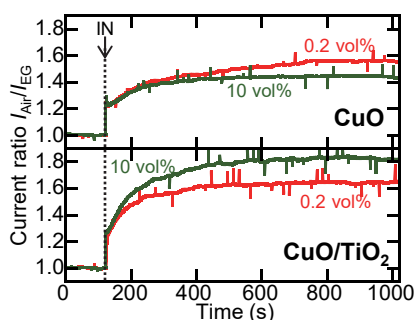


Fig. 2 Time responses of CuO and CuO/TiO₂ sensors for EG solutions.

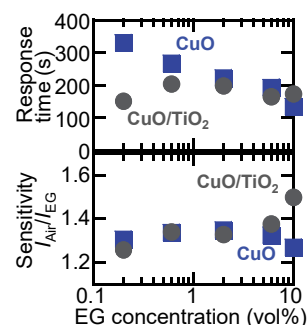


Fig. 3 Response time and sensitivity for EG solutions.

【謝辞】本研究が科学研究費補助金 22H01350, 23K13360 によったことを記し、敬意を表します。

【参考文献】 [1] M. Mathew, *et al.*, J. Mater. Sci., **56**, 9575 (2021). [2] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *Scr. Mater.*, **210**, 114469 (2022). [3] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *J. Appl. Phys.*, **133**, 114302 (2023). [4] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *Langmuir*, **40**, 1079 (2024).

Van der Waals Interactions Between Non-polar Alkyl Chains and Polar Oxide Surfaces Prevent Catalyst Deactivation in Aldehyde Gas Sensing

Univ. Tokyo.¹, Kentaro Nakamura, Tsunaki Takahashi, Takuro Hosomi, Wataru Tanaka, and
○Takeshi Yanagida¹,
E-mail: yanagida@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Catalysis-based electrical sensing of various volatile organic compounds (VOCs) on metal oxide surfaces is a powerful method for electrical molecular discrimination. However, it suffers from catalyst deactivation caused by the poisoning of catalytic sites by residual analytes and/or catalyzed products on the surface during sensing operations. This study highlights the underestimated role of van der Waals interactions between hydrophobic aliphatic alkyl chains and hydrophilic ZnO surfaces in catalytic molecular sensing. These interactions significantly mitigate catalyst deactivation during the electrical sensing of aliphatic aldehydes on ZnO sensor surfaces. To achieve this, hydrophobic aliphatic phosphonic acids (octadecylphosphonic acid-ODPA) were immobilized on ZnO nanowire sensor surfaces. Electrical sensing measurements indicated that ODPA surface modification significantly reduced the recovery time of sensor responses to nonanal molecules by an order of magnitude without compromising sensitivity. Spectroscopic measurements revealed that nonanal molecules directly coordinated with surface Zn ions as oxidized carboxylates by penetrating *trans*-zigzag ODPA self-assembled monolayers (SAMs). Temperature-programmed measurements demonstrated a significant reduction in the desorption temperature of carboxylates as reaction products on ODPA-modified ZnO surfaces to below 150 °C, whereas the carboxylates on bare ZnO nanowires remained above 300 °C, indicating a significant decrease in catalyst deactivation. IR *p*-polarized multiple-angle incidence resolution spectroscopy using deuterated SAMs revealed changes in the conformation and orientation of alkyl chains within the SAMs caused by aldehyde adsorption. Density functional theory calculations revealed that accumulated van der Waals interactions between hydrophobic long aliphatic alkyl-chains and hydrophilic ZnO surfaces significantly contributed to adsorption molecular kinetics. Consequently, a model is proposed based on alkyl-chain-driven dynamic surface-covering behavior to destabilize catalytically oxidized product carboxylic acids on sensor surfaces.