

金属酸化物半導体の微量酸素欠損の準大気圧硬 X 線光電子分光による その場生成と評価

In Situ Formation and Characterization of a Small Number of Oxygen Vacancies in Metal Oxide Semiconductors by Near-Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

兵庫県大高度研¹, マツダ (株)² 中村 雅基¹, 住田 弘祐², ◯鈴木 哲¹

LASTI, Univ. of Hyogo¹, Mazda Motor Corp.², Masaki Nakamura¹, Hirosuke Sumida²,

◯Satoru Suzuki¹

E-mail: ssuzuki@lasti.u-hyogo.ac.jp

金属酸化物半導体は、ガスセンサー、透明電極、触媒の担持体などとして様々な分野で利用されている。これらの酸化物の物理的・化学的特性は酸素欠損によって大きな影響を受けることが知られているが、微量な酸素欠損量の評価は一般に容易ではない。本研究では準大気圧硬 X 線光電子分光 (NAP-HAXPES) を用い、還元性ガス雰囲気中で SnO₂ および WO₃ 中に酸素欠損をその場生成した。酸素欠損量は Sn と W の内殻光電子スペクトルでは検出できないほどの微量であった。しかし、その微量な酸素欠損の影響を価電子帯スペクトルに観測することができた。また観測したスペクトル強度から欠損量の見積もりを行った。

実験は SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン BL24XU の NAP-HAXPES ステーションで行った。入射 X 線のエネルギーは約 8 keV である。酸化、還元性ガスとして O₂、1% H₂ (N₂ ベース) をそれぞれ用いた。

酸素欠損により SnO₂ では 2 価の Sn 成分が生成すると考えられるが、H₂ 雰囲気中でも内殻スペクトルにこれらの成分は観測されなかった。従って酸素欠損量は内殻スペクトルによる分析の検出限界以下である。一方 H₂ 雰囲気中の価電子帯スペクトルには図 1 に示すように 2 価の Sn で占有される Sn 5s ピークが明瞭に観測された。このピーク強度から SnO_{2-x} の x を見積もったところ約 0.007 という値が得られた。同様に WO₃ においても酸素欠損の影響は価電子帯スペクトルのみで観測され、WO_{3-y} の y は約 0.008 と見積もられた。硬 X 線領域では、これら酸化物の価電子帯を主に形成する O 2p に対して、Sn 5s や W 5d の励起断面積が極めて大きくなる。これにより価電子帯 HAXPES が微量な酸素欠損の検出に非常に有効になっていると考えられる。

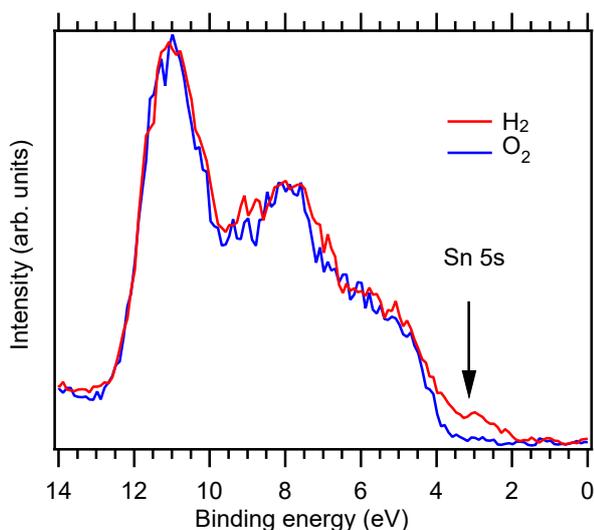


図 1 各ガス雰囲気中の SnO₂ の価電子帯 HAXPES。試料温度: 300°C。