原料交互供給による SnO₂ナノワイヤーの気相-液相-固相成長

Vapor-liquid-solid Growth of SnO₂ Nanowires under Alternate Source Supply

愛媛大院理工¹,愛媛大工²,香川高専³

^O寺迫 智昭¹, 大西 航輝², 岡田 英之², 小原 翔平², 河野 幸輝², 矢木 正和³

Grad. School Sci. Eng., Ehime Univ.¹, Fac. Eng., Ehime Univ.², Natl. Inst. Technol., Kagawa Coll.³,

°Tomoaki Terasako¹, Kohki Ohnishi², Hideyuki Okada², Shohei Obara²,

Kohki Kohno², Masakazu Yagi³

E-mail: terasako.tomoaki.mz@ehime-u.ac.jp

【序論】酸化スズ(SnO₂)は、室温で3.5~3.6 eVの バンドギャップエネルギー、可視域での高い透過 率、10³~10⁴ Ω cm の低抵抗率を有する n型半導体 であり、透明導電膜[1]やガスセンサ[2]等に応用さ れている。特にガスセンサ応用に注目すると、擬 一次元ナノ構造化による結晶粒サイズの低下が、 センシング性能の向上に寄与するとされている [3]. SnO₂の一次元ナノ構造については、これまで に様々な合成方法が報告されている。我々も、ス ズ(Sn)粉末と水(H₂O)を原料、金(Au)薄膜及びAu ナノ微粒子を触媒に用いた大気圧 CVD(AP-CVD) 法での気相-液相-固相 (VLS)成長機構による SnO₂ ナノワイヤー(NWs)の成長と構造特性やフォトル ミネッセンス(PL)特性について報告した[4].

本講演では、Sn とO源となる H₂O とを時間的 に分離して供給する原料交互供給下での SnO₂ NWs の AP-CVD 成長の可能性とこの手法による NWs の形状制御性について報告する.

【実験方法】 基板には c 面サファイアを用い、 Au 薄膜をスパッタリング法で 30 nm 厚で堆積後, 成長装置の反応管内に導入された. Sn 粉末の原 料ボートは反応管内の基板上流側に置かれ、基板 とともに電気炉で加熱された(以下,電気炉温度を 成長温度(T_s)と呼ぶ). O 原料の H₂O は専用蒸発器 内で気化(蒸発器温度を TH20 と呼ぶ)され, N2 キャ リアガスによって反応管内に輸送された. パージ 用 N₂ガス, Sn 及び H₂O 用 N₂キャリアガス(流 量をそれぞれ F_{NH2}, F_{Sn}, F_{H20}と呼ぶ)の供給系 統には空圧弁が取り付けられており、電磁弁を介 して供給される圧縮空気により開閉される. 電磁 弁の開閉はリレーボードを介して、プログラム制 御可能である.①Sn 用キャリアガスをtsn間供給, ②Sn 用キャリアガスの供給を停止, ③パージ用窒 素ガスを tw2 間供給,④パージ用窒素ガスの供給を 停止, ⑤H₂O 用キャリアガス t_{H2O} 間供給, ⑥H₂O 用キャリアガスの供給を停止, ⑦パージ用窒素ガ スを th2 間供給, ⑧パージ用窒素ガスの供給を停止,



Fig. 1. NWs average diameters plotted as a function of $1000/T_g$. The inset shows the SEM image of the NWs grown at $T_g=925$ °C.

これを300~800 サイクル繰り返した.

【結果と議論】Fig.1 には原料供給条件を一定 (F_{sn} =40 [sccm], t_{sn} =3 [s], T_{H20} =54 °C, F_{H20} =30 [sccm], t_{H20} =3 [s], F_{N2} =112 [sccm], t_{N2} =10 [s], 300 サイクル) のもと成長温度 T_g のみを変えて成長した試料の 走査型電子顕微鏡(SEM)観察の一例(挿入図)と 1000/ T_g とNWs平均直径との関係を図示している. 原料交互供給下においても NWs が可能であり, NWs の平均直径は T_g の増加, すなわち 1000/ T_g の 減少とともに増加している. T_g の増加に伴う平均 直径の増加割合は, 原料同時供給下に比べて低い. NWs 成長時には, VLS 成長機構による軸方向成 長と気相-固相(VS)成長機構による直径方向成長 とが同時に進行するとされている. したがって Fig.1 は, 原料交互供給が直径方向の VS 成長機構 の抑制に有効な手法であることを示唆している.

【謝辞】本研究は、科学研究費補助金(26390029) の助成のもと行われた.

【参考文献】[1] C. Ferekides and J. Britt, Sol. Energy Mat. Sol. Cells <u>35</u> (1994) 255. [2] W. Göpel and K. D. Schierbaum, Sens. Actuators B <u>26</u> (1995) 1. [3] E. Comini, Analytica chimica Acta. <u>568</u> (2006) 28. [4] T. Terasako *et al.*, IWGO 2015 (Kyoto, Japan), E32 (2015).