

原子価制御した p 型半導体((Sm,Ca)CoO₃)と n 型半導体(ZnO,Fe₂O₃,WO₃) より作製したヘテロ接合ガスセンサ

持永 良一

The Gas Sensor Having a Hetero Junction of (Sm,Ca)CoO₃ Prepared by Valence Control
and ZnO,Fe₂O₃,WO₃

Ryoichi MOCHINAGA

(Received September 29,2006)

Abstract Sensor elements of (Sm, Ca)CoO₃/MO_x(M=transitiom metal, Zn, Sn,Fe) were made by mechanically two sintered pellets. (Sm, Ca)CoO₃ were prepared by valence control. In these sensor elements, (Sm, Ca)/WO₃ elements showed low sensitivities to ethanol, hydrogengas,benzene,but (Sm, Ca10, 20%)CoO₃/ZnO elements showed high sensitivities at 100, 200°C to ethanol.And (Sm, Ca10%)CoO₃/ZnO showed high sensitivity to benzene at 100°C.

Keywords [Hetero junction, Valence control, Gass sensor]

1 緒言

ガスセンサにはガス漏れ警報機として可燃性ガスセンサが、自動車エンジンの空燃比制御や製鉄工程の管理に酸素センサがすでに多くの使用実績を持っている。最近ではガスセンサの用途も防災、保安用のみならずプロセス制御、環境計測、省エネルギー、家電機器の知能化などの諸分野へ拡大、発展している。半導体ガスセンサは、半導体に被検ガスが接触したときに生じる電気的性質の変化を検出して、被検ガスの種類、濃度を計測するものである。p 型半導体の性質を示す LnMO₃(Ln=希土類、M=遷移金属) と n 型半導体の性質を示す MO_x をヘテロ接合させた素子はガス(特に可燃性ガス)を検知する能力^{1,2)}がある。今回は SmCoO₃^{3~5)}中の Sm を Ca と置換する原子価制御を行うことで p 型半導体の特性を変化させセンサの改善を試みた。

2 実験

2.1 半導体の調整

Sm₂O₃(特級、キシダ化学)、CoO(99.9%、和光純薬)と CaCO₃(一級、関東化学)を混合し、これをペレット状に 10ton/cm² の圧力で加圧成型した。ペレットは直径 10mm 厚さ 1mm である。次にペレットを 1100°C で 10 時間焼成し、再び粉碎・混合して加圧成型後 1100°C で 10 時間焼成した。このように処理した焼結体を p 型半導体として使用した。

原子価制御は SmCoO₃ 中の Sm に対して Ca が 10,20,30,40mol%となるように混合することで行った。遷移金属の Co は一般に Co²⁺,Co³⁺,Co⁴⁺として酸化物中に存在可能である。一方アルカリ土類金属の Ca は 2 価の値しかとらない。Sm を Ca で置換した Sm_{1-x}Ca_xCoO₃ のペロブスカイト型酸化物では、Sm を Ca で置換した分、電気的中性を保つため Co⁴⁺が生成し、Sm_{1-x}Ca_xCo^{3+1-x}Co⁴⁺となる。しかし本来 Co³⁺があるところに+1 だけ価数の多い Co⁴⁺が形成するため室温でも熱エネルギーにより Co⁴⁺はホールを形成して Co³⁺にもどろうとする。すなわち原子価制御より本来のイオン価数より高いイオンにすれば一般にそのイオンはアクセプターになり p 型半導体になる。SmCoO₃ は本来金属不足による p 半導体の

性質を示すので、本研究での原子価制御は p 型半導体としての性質を変化させ、キャリアーの量を調節することにある。n 型半導体として ZnO, Fe₂O₃, WO₃ (特級、キシダ化学) を 10ton/cm² で加圧成型後 650℃ で 5 時間焼成したものをを用いた。

2.2 センサ素子の作製

(Sm,Ca)CoO₃ と ZnO ペレッシの接触面の片面に銀線を銀ペーストでつけ、測定用リード線とした。これをステンレス円板に耐熱性無機接着剤(スミセラム-S、朝日化学工業)で接着した。半導体ペレットの表面をエミリーペーパー(400#)で磨いて、被検ガスが接触面に触れやすいようにした。p,n 型半導体をバネで機械的に接触させて素子(Fig.1)を作製した。

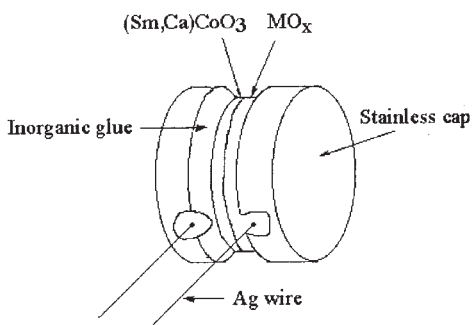


Fig.1 The structure of (Sm,Ca)/MO_x sensor element

2.3 実験方法

測定は、センサホルダーを環状炉に挿入し、100℃～500℃の間で温度を変化させて行った。ホルダーは長さ 50cm、直径 5cm の硬質ガラス管で、中に直径 7mm の熱電対を内蔵したガラス管とその先に作製したセンサ素子がある。ガラス管内部の熱電対温度をセンサ温度としている。センサからの銀線を白金線に繋ぎ、ホルダーの外に出している。

キャリアガスには、乾燥空気を用いた。乾燥空気は窒素と酸素を空気組成に調整した混合ガスで流量は 60ml/min である。

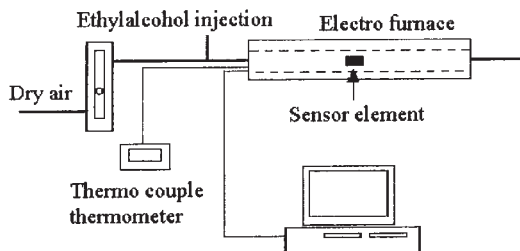


Fig.2 The scheme of experimental equipment

被検ガスは水素、エタノール、ベンゼンの 3 種で、

水素は、10ml、エタノールとベンゼンはマイクロシリンジで 3μl 注入し、加温により気体とした。センサの空気中での抵抗に対する被検ガス中での抵抗の割合をその被検ガスに対する感度とする。実験装置全体を Fig.2 に示す。

3 実験結果と考察

3.1 (Sm,Ca)CoO₃ の X 線回折

X 線回折では CaO が 30% と 40% の試料(Fig.3, Fig.4)において大きな変化が見られた。ペロブスカイト構造はほぼ CaO30%までは保たれているが CaO30%から 40%の間で結晶構造に大きな変化があることが分かる。

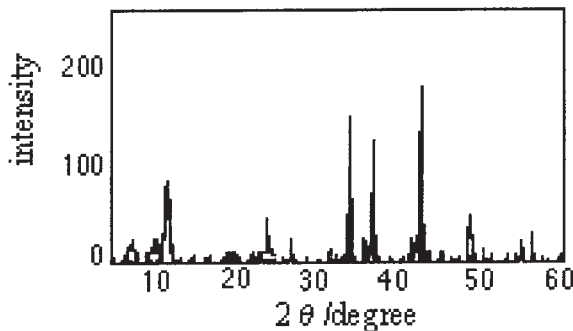


Fig.3 X-ray diffraction pattern of (Sm,Ca:0%)CoO₃

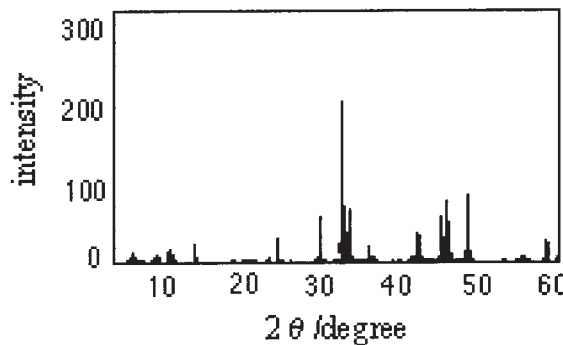


Fig.4 X-ray diffraction pattern of (Sm,Ca:40%)CoO₃

3.2 ガス感度測定結果

ガス感度測定結果を Fig.5～Fig.9 に示す。Fig.5～Fig.7 は n 型半導体が Fe₂O₃ である。

Fig.5 は水素ガスに対する Sm を Ca に置換した各センサ素子の感度である。LnCoO₃/MO_x(Ln:希土類、M:遷移金属)センサ素子は一般に水素ガスに対する感度が高いのでセンサの性能を確認する時に便利である。Ca40%の素子が高い感度を示してい

るが、この素子はペロプスカイト構造とは異なる結晶系と思われ、このセンサ能も 30%以下のセンサ

が Ca 置換により感度が大きく増大している。Ca 10%の素子が 100℃でも大きな感度を示しているの

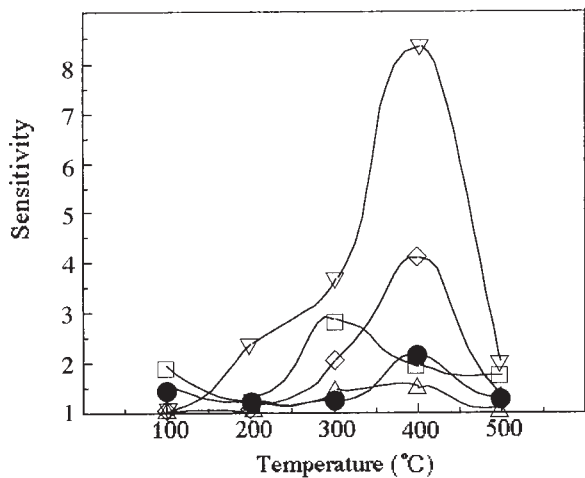


Fig.5 Sensitivity to hydrogen gas Vs temperature curves for (Sm,Ca)CoO₃/Fe₂O₃ element(Ca %: ●0% ◇10% □20% △30% ▽40%)

素子と異なる感度機構を持っていると考える。Fig.6 はエタノールに対する感度曲線で感度最高は Ca 0%のセンサが示すが、Ca 20 %センサには 100℃の低温でも感度の発現がある。

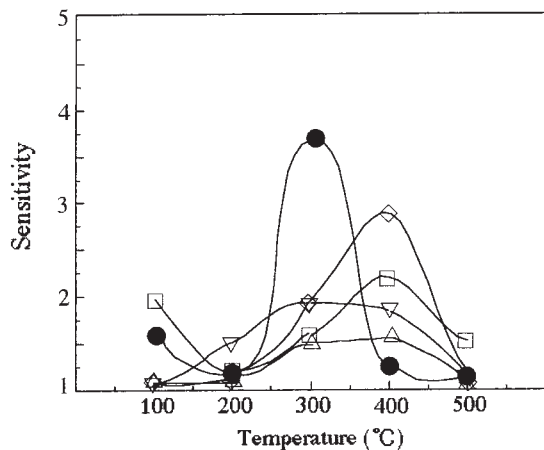


Fig.6 Sensitivity to ethanol Vs temperature curves for (Sm,Ca)CoO₃/Fe₂O₃ element(Ca %: ●0% ◇10% □20% △30% ▽40%)

Fig.7 はベンゼンに対する感度曲線である。ヘテロ接合を持つセンサはベンゼンに対して感度が一般的に低い、この Ca 30%の素子では低温でも高い感度を示した。

Fig.8, Fig.9 は n 型半導体が ZnO の素子の感度曲線である。Fig.8 はエタノールに対する感度である

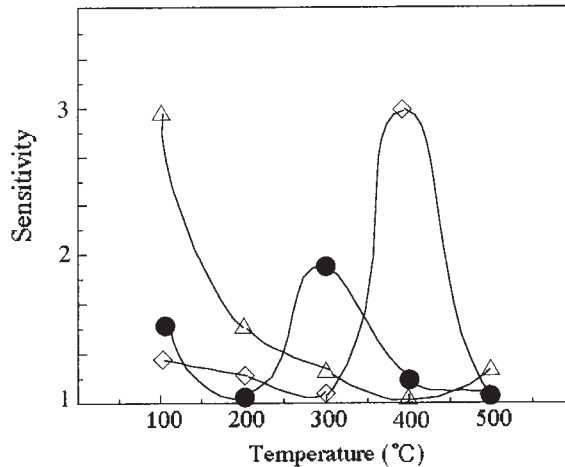


Fig.7 Sensitivity to benzene Vs temperature curves for (Sm,Ca)CoO₃/Fe₂O₃ element(Ca %: ●0% ◇10% □20% △30% ▽40%)

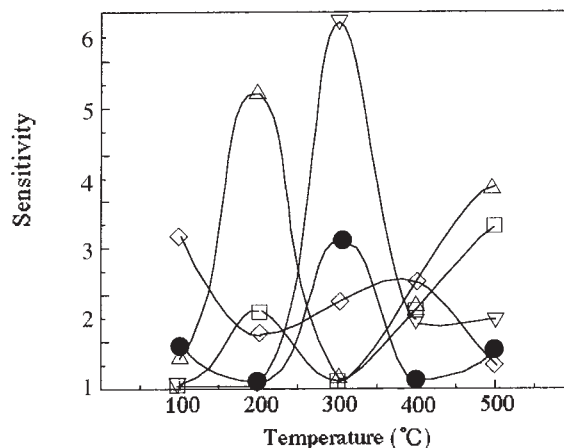


Fig.8 Sensitivity to ethanol Vs temperature curves for (Sm,Ca)CoO₃/ZnO element(Ca %: ●0% ◇10% □20% △30% ▽40%)

が分かる。Fig.9 はベンゼンに対する感度で同じく Ca 10%の素子が 100℃で高い感度を示した。

n 型半導体が WO₃ の時は全般に感度が低く特記すべき感度は現れなかった。

4 結論

SmCoO₃ の Sm を Ca で置換していくと Ca 30mol%~40mol%の間で結晶構造がペロプスカイト型から変化することが分かった。エタノールに対

して n 型が ZnO の時 Ca 置換の効果が現れ高い感

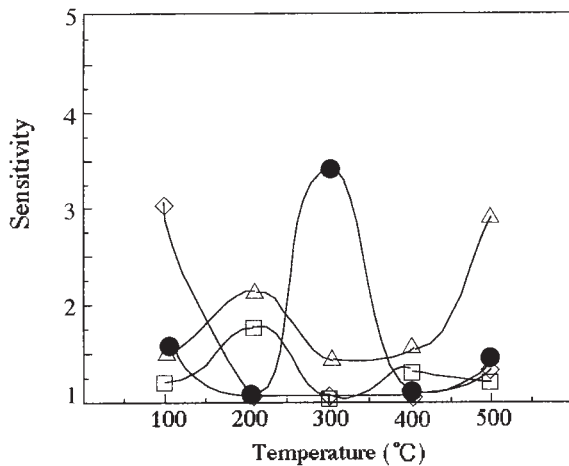


Fig.9 Sensitivity to benzene Vs temperature curves for (Sm,Ca)CoO₃/ZnO element(Ca %: ●0% ◇10% □20% △30% ▽40%)

度を示した。また Fe₂O₃ の場合と同様、Ca 10%の時ベンゼンに対して 100℃でも高い感度を示した。

参考文献

- 1) T.Arakawa, H.Kurachi and J.Shiokawa: Physicochemical properties of earth perovskite oxides used as gas sensor material. *J.Mater.Sci.*, 20, pp.1207-1210, 1985
- 2) M.Nitsuoka, A.Otofuji and T.Arakawa: Sensing properties of LnMO_x/SnO₂ (Ln=rare earth, M=Cr, Co, Mn, Fe) having heterojunction, *Sensors and Actuators B*, 9, pp.205-207, 1992
- 3) E.Tersa, A.Beartotti, M.Miyama and H.Yamagida: Study of the conduction mechanism of La₂CuO₄-ZnO teterocontacts at different relative humidities, *Sensors and Actuators B*, 24-25, pp.714-715, 1995
- 4) R.Mochinaga, T.Yamasaki and T.Arakawa: The gas-sensing of SmCoO_x/MO_x (M=Fe, Zn, In, Sn) having a heterojunction, *Sensors and Actuators B*, 52, pp.96-99, 1998
- 5) R.Mochinaga, T.Yamasaki and T.Arakawa: Effects of water vapor on gas-sensing properties of SmCoO₃/MO_x (M=transition metal, In, Sn) having a heterojunction, *Electrochem.Soc.Proceeding*, 9-23, pp.183-186, 1999