

ゾルーゲル法で作製した SnO₂ を n 型とするヘテロ接合半導体ガスセンサ

持永 良一

The Gas Sensor Having a Hetero Junction of SnO₂ prepared by Sol-Gel Method
and (Sm,Gd:Ca)CoO₃

Ryoichi MOCHINAGA

(Received September 1, 2007)

Abstract Tin oxide thin layer as n type semiconductor was prepared by Sol-Gel method. The thickness of tin oxide layer was about 1 μ m. SmCoO₃ and GdCoO₃ as p type semiconductor were controlled valence used Ca (2%, 4%, 8%). Sensor element of (Gd:Ca2%)CoO₃ / SnO₂ showed remarkable rectification. In measurements used alternating current 1KHz, (Gd:Ca4%)CoO₃/SnO₂ sensor element showed sensitivity(1.75) for Hydrogen gas at 200°C and sensitivity(2.33) for Ethanol at 300°C. (Gd:Ca2%, 8%)CoO₃/SnO₂ element showed partially rectification in low temperature range. Sensor element of GdCo₃/SnO₂ showed partially rectification in high temperature range. (Gd:Ca8%)CoO₃/SnO₂ element showed sensitivity (4.5) for hydrogen gas and 3.6 for ethanol. There was not the clear connection with rectification of sensors and sensitivity in measurements used alternating current 1KHz.

Keywords [Gas sensor, Hetero-junction, Rectification, Sol-Gel method, Valence control]

1 結言

本研究室では p 型半導体を LnMOx (Ln: 希土類元素、M: 遷移金属元素) とし、n 型を SnO₂, Fe₂O₃, ZnO とするヘテロ接合を持つ半導体ガスセンサの開発、特性改善¹⁻⁴⁾を行ってきた。昨年まで n 型の SnO₂ は粉末を成型し、焼成する固相焼結法で作製⁵⁻⁶⁾していた。今回、ゾルーゲル法で作製した SnO₂ を使用したガスセンサを作製し I-V 曲線を測定したところ整流作用が顕著に出た。整流作用があるとコンデンサーとして機能することも考えられるので交流を使用してガス検出特性を調べた。

2 実験

2.1 半導体の作製

2.1.1 p 半導体の作製

Sm₂O₃ (特級、キシダ化学)、Gd₂O₃ (99.9%、関東化学) と CoO (99.9%、和光純薬工業) の粉末を混合して SmCoO₃, GdCoO₃ を焼成する。また

SmCoO₃, GdCoO₃ 中の Sm, Gd に対して Ca の mol% がそれぞれ 2, 4, 8mol% となるように CaCO₃ を加えることで原子価制御を行っている。これをペレット状に 10ton/cm² の圧力で加圧成型した。ペレットの直径と厚さはそれぞれ 10mm, 1mm である。次に、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。これらのペレットの片面に電極として銀ペーストを塗り銀線も取り付け。更に銀ペースト面に耐熱性の無機接着剤でステンレス板を貼り付けた。

2.1.2 n 型半導体の作製

ゾルーゲル法はアルミナ板にゾル液をスピニングすることで行った。金属アルコキシドとしては Sn-2-ethylhexanoate を用いた。これをブタノールで 0.7M に希釈し蒸留水、硝酸を加えてゾル溶液とした。ゾル溶液を 3000rpm で回転しているアルミナ板に滴下しコーティングを行った。次に 150°C で 10 分間乾燥、500°C で 10 分間加熱した。この操作を 10 回繰り返し最後に 800°C で 1 時間熱処理を行い SnO₂ 膜を作った。SnO₂ 膜の厚さは約 1 μ になる。

アルミナ板にはあらかじめ電極として金膜をスパッ

タリングし、銀線を取り付けてある。

2.2 センサ素子の作製

センサ素子の構造を Fig.1 に示す。p 型、n 型の接合にはバネで機械的に接触させている。p 型半導体の接触面はサンドペーパーで粗くしガスが接触面に進入しやすくしてある。

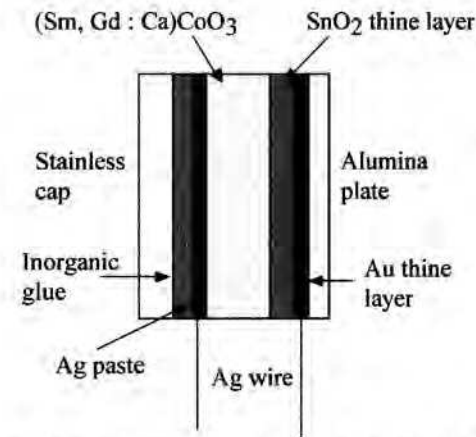


Fig.1 The structure of (Sm,Gd:Ca)CoO₃/SnO₂ sensor element

2.3 実験方法

実験装置を Fig.2 に示す。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、中には熱電対を内蔵した直径 7mm のガラス管があり、その先端にガスセンサが取り付けられている。ガラス管内部の熱電対の温度をセンサ温度としている。

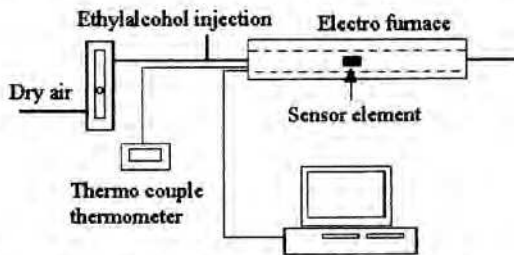


Fig.2 The scheme of experimental equipment

被検ガスを流すキャリアガスには乾燥空気を用い、流量は 60ml/min である。被検ガスは水素ガスとエタノールである。水素ガスは 10ml、エタノールは 3μl で加温により気体にした。センサの抵抗を調べる電流に交流を使用し、交流の周波数は 1KHz で電圧は 3V である。被検ガスに対する感度は乾燥空気のみをの時のセンサの抵抗を被検ガス中での抵抗で割ったものとしている。

3 実験結果と考察

3.1 電流-電圧特性

センサの電流-電圧特性を Fig.3～6 に示す。Fig.3 は Ca を添加していない GdCoO₃ を p 型とし、ゾルーゲル法で作製した SnO₂ を n 型とするヘテロ接合センサ素子での電流-電圧曲線である。

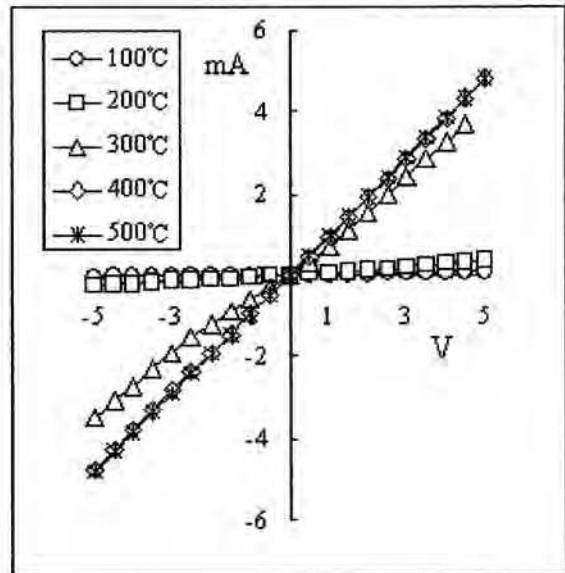


Fig.3 The I-V curves of GdCoO₃/SnO₂ element

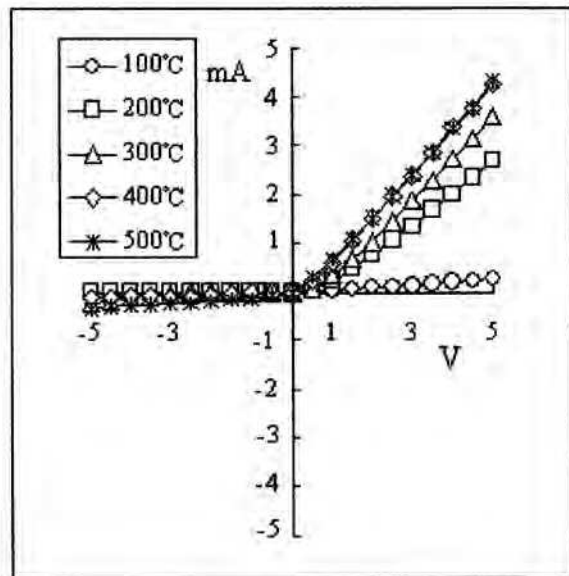


Fig.4 The I-V curves of (Gd:Ca2%)CoO₃/SnO₂ element

この素子では整流作用は現れていないが、Fig.4 の GdCoO₃ を Ca で 2%原子価制御した素子では顕著な整流作用が認められる。

Fig.5 は p 型が SmCoO₃ で Ca を添加していない素子の

もので、低温よりも 300℃～500℃での整流作用が認められる。Fig.6 は SmCoO₃ を Ca 8% 添加した素子で低温 100℃で整流作用が見られる。

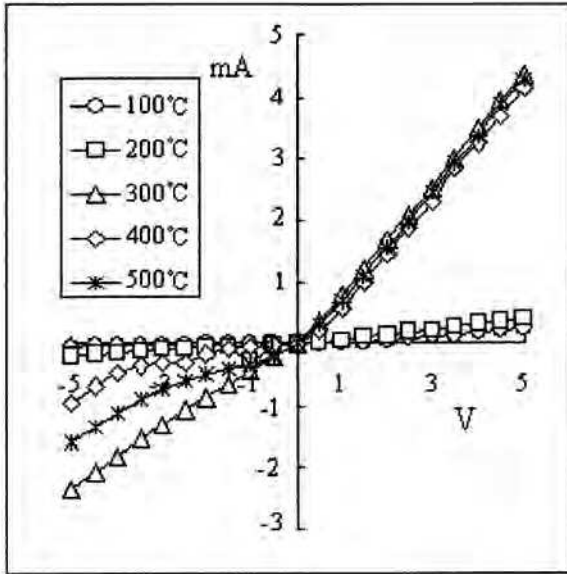


Fig.5 The I-V curves of SmCoO₃/SnO₂ element

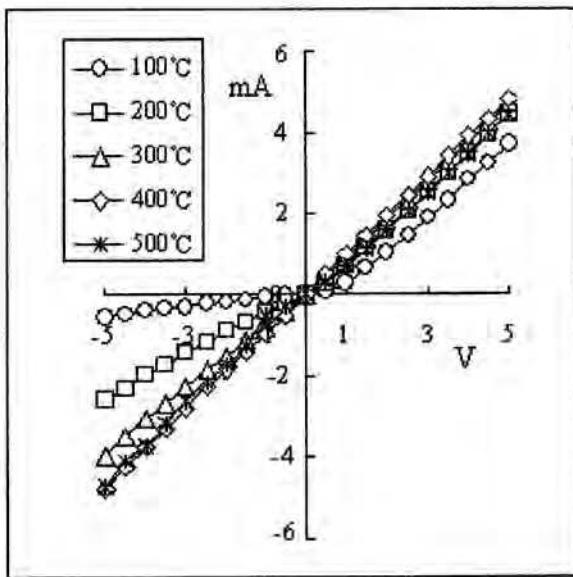


Fig.6 The I-V curves of (Sm:Ca8%)CoO₃/SnO₂ element

3.2 感度曲線

センサの感度を Fig.7～10 に示す。Fig.7,8 は Ca を加えていない GdCoO₃, SmCoO₃ を p 型半導体、ゾルーゲル法で作製した SnO₂ を n 型とするセンサの水素、エタノールに対する感度曲線である。Fig.9,10 は Ca を加えて原子価制御した GdCoO₃, SmCoO₃ を p 型半導体とする素子での感度曲線である。

Fig.7 で GdCoO₃ の p 型半導体を使用した時、エタノ

ールに対して 300 度で 1.71 の感度を示した。p 型半導体が Gd のペロブスカイト型である場合、Ca を添加して原子価制御を行った素子でも水素よりエタノールに対して高い感度を示す傾向があった。

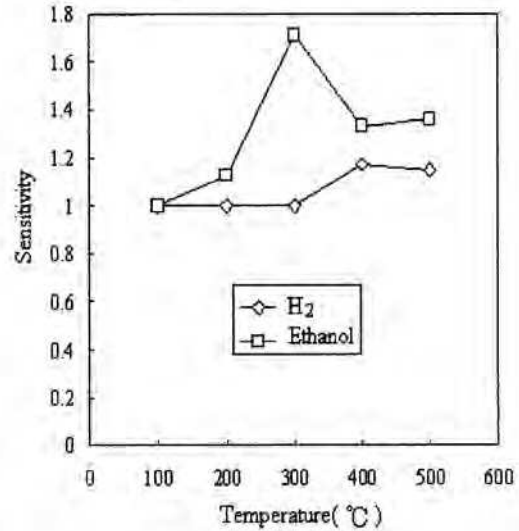


Fig.7 Sensitivity curves of GdCoO₃/SnO₂ element

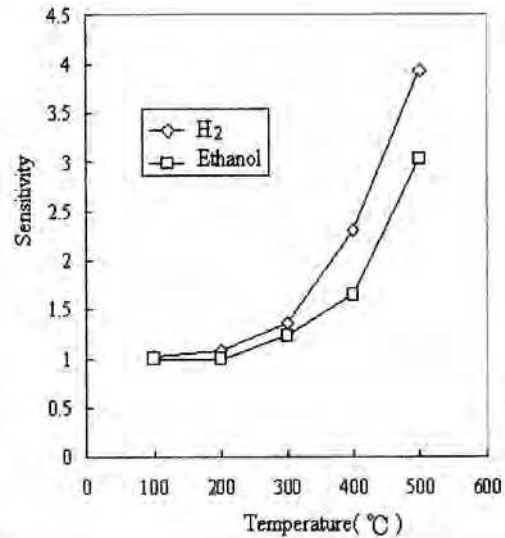


Fig.8 Sensitivity curves of (Sm:Ca8%)CoO₃/SnO₂ element

Fig.8 は p 型が SmCoO₃ の場合で感度は温度と共に上昇している。SmCoO₃ に対して Ca を添加して原子価制御を行った場合、Ca 2%,4%では温度、組成、被検ガスにかかわらず極めて感度が低かった。Fig.9 は (Gd:Ca2%)CoO₃ を使用した素子の感度曲線で水素、エタノールに対して 200 度においてそれぞれ 1.23, 1.8 の感度を示した。この素子は電気整流性が最も顕著なものであったが感度においては Ca 4%の素子より低くなった。

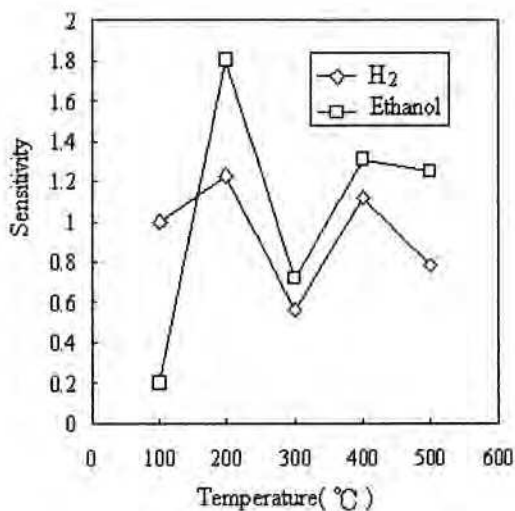


Fig.9 Sensitivity curves of (Gd:Ca2%)CoO₃/SnO₂ element

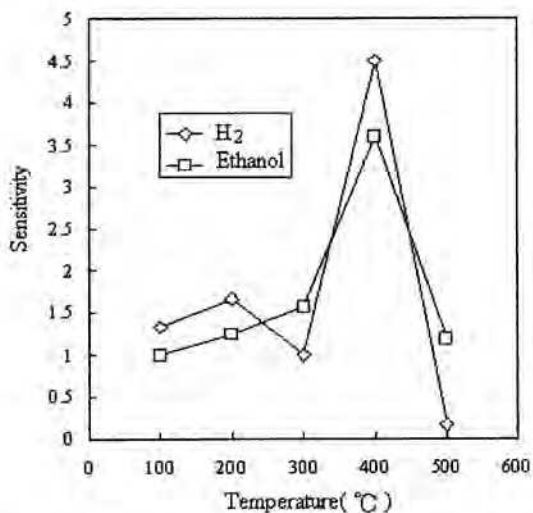


Fig.10 Sensitivity curves of (Sm:Ca8%)CoO₃/SnO₂ element

Fig.10はSmCoO₃にCa 8%を添加したp型半導体を使用した素子で水素、エタノールに対して4.5、3.5と良い感度をしめした。

4 結論

SmCoO₃, GdCoO₃中のSm, Gdに対してCaのmol%がそれぞれ2, 4, 8mol%となるようにCaCO₃を加えることで原子価制御を行って作製したp型半導体とゾルゲル法で作製したSnO₂をn型とするセンサ素子を作製した。測定電流には1KHzの交流を用いた。(Gd:Ca2%)CoO₃/SnO₂素子は明確な整流作用があり、SmCoO₃/SnO₂素子ではCa 0%, 2%, 8%のものに部分的整流作用があった。

水素、エタノールに対する感度ではSmCoO₃にCa 8%の素子が最も高い感度を示した。GdCoO₃ではCa 4%の素子が最も高かった。整流作用と感度との関係は明確でなかった。

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=rareearth, 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 tetrocontacts 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
- 6) 持永良一: 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, 都城工業高等専門学校研究報告, 第41号, pp.41-44, 2006