

CuO-SnO₂系硫化水素センサにおける p-n 接合の形成と役割[†]

玉置 純[‡]・三浦 則雄・山添 昇

九州大学大学院総合理工学研究科 816 福岡県春日市春日公園6-1

(1996年3月29日受付, 1996年6月7日掲載決定)

Formation and Role of p-n Contacts in CuO-SnO₂ Based H₂S Sensor

Jun TAMAKI[‡], Norio MIURA and Noboru YAMAZOE

Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
6-1, Kasuga-shi, Fukuoka 816

(Received March 29, 1996; Accepted June 7, 1996)

The sensitivity of a semiconductor sensor using SnO₂ to H₂S in air could be enormously promoted by loading SnO₂ with a small amount of CuO. However, response kinetics began to deteriorate rather sharply as the H₂S concentration decreased below a certain limit, which depended on CuO loadings. XPS measurements on a series of CuO-SnO₂ samples calcined in air revealed that the binding energies (BEs) for O1s and Sn3d_{5/2} levels shifted downward from those of pure SnO₂, while Cu2p_{3/2} level showed an upward shift from that of pure CuO. With increasing CuO loading, the shifts in BE increased or decreased linearly for O1s and Sn3d_{5/2} levels or Cu2p_{3/2} level, respectively, indicating continuous shifts in Fermi levels of SnO₂ and CuO. For a fixed CuO loading, the magnitudes of the BE shifts were dependent on the methods of CuO loading, reflecting differences in the dispersion of CuO particles on SnO₂ grains. These phenomena were well consistent with the formation of p-n contacts between the finely dispersed CuO (p) and the underlying SnO₂ (n) grains. The sensitivity to H₂S was shown to be well correlated with the magnitudes of the BE shifts, indicating that the formation of the p-n contacts in air and the rupture of them upon exposure to H₂S are the origin of the high H₂S sensitivity.

1. 緒 言

硫化水素 (H₂S) は, 20 ppb~数 ppm の極低濃度で人間に不快感を与える代表的な悪臭ガスとして知られているだけでなく, 数 10 ppm 以上の濃度で存在すれば神経系を冒しはじめ, 800~1000 ppm では 30 分の暴露により死に至らしめる毒性ガスでもある。近年, 生活環境の快適化の要望とも関連して, H₂S を検知するための全固体型センサは, 自動換気, 脱臭装置制御, 歯科医療診断, 防災などにおいて強く望まれている。現在までに SnO₂ や WO₃ などを用いた半導体センサ^{1~23)}, 安定化ジルコニアと WO₃ 電極を組み合わせた固体電解質型センサ²⁴⁾,

WO₃ 膜を感応膜とした SAW 型センサ²⁵⁾, などが報告されているが, ppm レベルの低濃度の H₂S を高感度で検知している報告は少ない。したがって, 悪臭検知用 H₂S センサとしては, 今後のさらなる研究開発が待たれるところである。

我々は, SnO₂ に CuO を担持した半導体センサが, H₂S に対して特異的に高い感度と選択性を示すことを見出している⁶⁾。この CuO-SnO₂ 系センサの優れた H₂S 検知特性は, CuO (p 型) と SnO₂ (n 型) 間の p-n 接合の生成に起因する強い電子的相互作用と, CuO の H₂S に対する高い反応性により発現する⁶⁾。すなわち, センサが H₂S と接触すると CuO は硫化されて CuS となるが, CuS は金属的な電気伝導体であるために p-n 接合が壊れ, CuO-SnO₂ センサの電気抵抗が大きく減少する。このような変化は CuO の硫化反応が進むときのみ起こるので, H₂S 選択性

[†] 第 15 回表面科学講演大会 (1995 年 11 月 28 日~11 月 30 日) にて発表

[‡] 現住所 立命館大学理工学部 603 京都市北区等持院北町 56-1

が非常に高く、CuOはH₂Sに対する特異的なレセプター
の役割を果たしているといえる。

以上のように、CuO-SnO₂系素子のH₂S検知特性はp-n
接合と密接に関係していることは疑いないが、その詳細
はまだ明らかになっていないとはいえない。本研究では、
CuOの担持方法や担持量によってCuOおよびSnO₂の電
子状態がどのように変化するかをXPSを用いて調べ、p-
n接合の形成挙動を明らかにするとともに、それとセン
サ特性との相関を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料調製

SnO₂粉末試料は、常法²⁶⁾に従い、SnCl₄水溶液にアン
モニア水を加えて加水分解する方法により調製した。そ
の際、焼成温度を600あるいは900°Cとし、粒子径(表
面積)の異なる2種類の試料を得た。CuOの担持は、含
浸法あるいは固定化法により行った。含浸法では、所定
量の塩基性炭酸銅をアンモニア水(28%)に溶かした
後、SnO₂粉末(600°C焼成)を加えて蒸発乾固し、空気
中650°Cで5 h焼成した⁹⁾。このときのCuOの担持量は
1~5 wt%とした。固定化法では、塩化銅と酢酸アンモ
ニウムの水溶液を混合して[CuCl₂(OAc)₂]⁻錯体水溶液と
した後、SnO₂粉末(600あるいは900°C焼成)を加えて
一昼夜攪拌し、銅錯体をSnO₂表面に固定化した^{11, 14)}。粉
体を濾別、乾燥後、600°C・3 h焼成した。CuO担持量は
錯体水溶液のpHを2から6までの範囲で変化させるこ
とにより調整した。

2.2 センサ特性の測定

CuOを担持したSnO₂粉末を水で練ってペースト状に
したものを、2本のPt電極を備えたアルミナ管に塗り、
700°Cで4 h焼成することにより焼結体型センサ素子を作
製した。Pt電極間の電気抵抗を空気中(R_a)あるいは
H₂Sを含む雰囲気中(R_g)で測定し、それらの比
(R_a/R_g)をガス感度とした。測定温度は160°C、H₂S濃
度は1~50 ppmの範囲で変化させた。

2.3 XPS測定

CuO-SnO₂系試料のXPS測定は、島津製作所製ESCA-
k1 X線光電子分光装置を用いて行った。X線源はMgKα
線であり、電子の束縛エネルギーはC1s=285.0 eVとし
て補正した。

3. 結果および考察

3.1 CuO-SnO₂ センサのH₂S検知特性

CuO-SnO₂素子の低濃度H₂Sに対する検知特性を改善す
るため、固定化法によりCuO微粒子をSnO₂上に高分散
担持させた素子を作製した。Fig. 1には、固定化時のpH

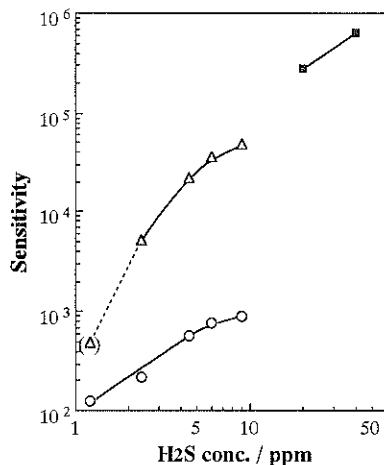


Fig. 1 H₂S sensitivities of impregnated and fixated CuO-SnO₂ sensor elements as a function of H₂S concentration. ■: 5 wt% CuO-SnO₂ (Impregnated), △: 0.31 wt% CuO-SnO₂ (Fixated), ○: 0.052 wt% CuO-SnO₂ (Fixated).

を変化させてCuO担持量を変えた素子(CuO担持量:
0.31および0.052 wt%)について1~9 ppm H₂Sに対する
感度のH₂S濃度依存性を示す。比較のために、含浸法に
よりCuOを5 wt%担持したSnO₂素子に対する結果も図
中に示した。含浸担持した場合には、20~50 ppmのH₂S
に対して高感度で検知できる。H₂S濃度がそれ以下にな
ると応答が急激に緩慢になり、検知が難しくなることが
わかった。一方、固定化担持した場合には、H₂Sの検出
下限界は1 ppm近くまで拡大した。含浸、固定化のいづ
れの担持方法を用いた場合にも、H₂S濃度の増加ととも
に感度は増大し、担持量の大きい方が高い感度が得られ
ることがわかった。

実用的な観点からのこのセンサの最大の問題点は、上
記のようにH₂Sが低濃度になると応答速度が急激に低下
し、検知が困難になることである。応答性の低下は、
CuO担持量が大きいほど高いH₂S濃度であらわれる。こ
のような挙動は、H₂SとCuOとの反応性が高いことに由
来すると考えられる。すなわち、CuOはセンサ素子中に
分散しているが、H₂S濃度が低くなるとセンサ素子の表
面近傍のCuOと優先的に反応し、内部のCuOまで到達
しにくくなるためである。担持量の異なる2つの素子に
ついて、70%応答時間とH₂S濃度との関係をFig. 2に示
した。応答時間はH₂S濃度が低くなるほど、またCuO担
持量が多いほど長くなることがわかる。0.31wt%担持の
素子では、1.2 ppm H₂Sに対して70%応答時間は20分近
くもかかる。しかし、4~9 ppmのH₂Sに対しては5分以
内で応答するとともに感度も20000~50000と非常に高
いため、この濃度以上のH₂Sは非常に高感度で検知する

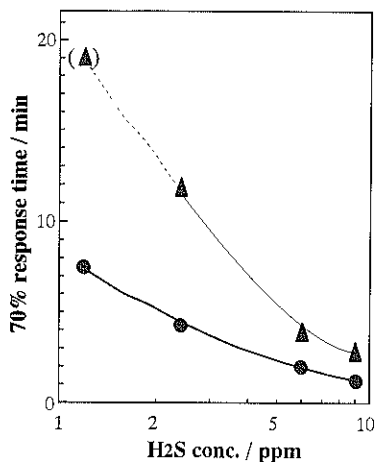


Fig. 2 70% response times of fixated CuO-SnO₂ sensor elements as a function of H₂S concentration. ▲: 0.31 wt% CuO-SnO₂, ●: 0.052 wt% CuO-SnO₂

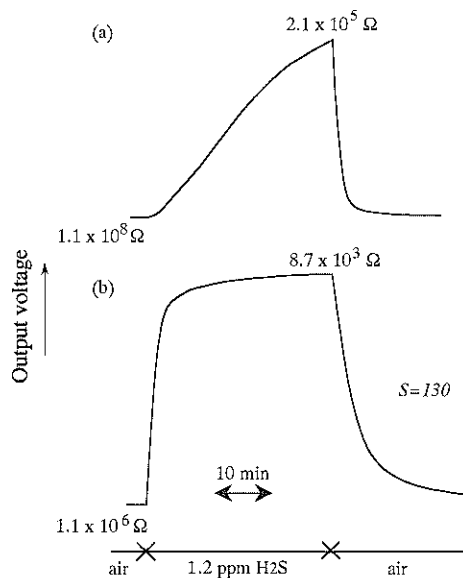


Fig. 3 Response transients of fixated CuO-SnO₂ sensor element to 1.2 ppm H₂S at 160 °C. CuO loading: (a) 0.31 wt%, (b) 0.052 wt%.

ことができる。一方、0.052 wt%担持の素子では、1.2 ppm H₂Sに対しても70%応答時間は約7分であり、応答性がかなり改善されている。このことは、Fig. 3に示した1.2 ppm H₂Sに対する両素子の応答曲線の比較から明らかであろう。

このように低濃度H₂Sの検知にはCuO担持量を低くするほど応答性が良くなるが、これは一方では感度を犠牲にすることにつながり、これにはおのずと限界がある。

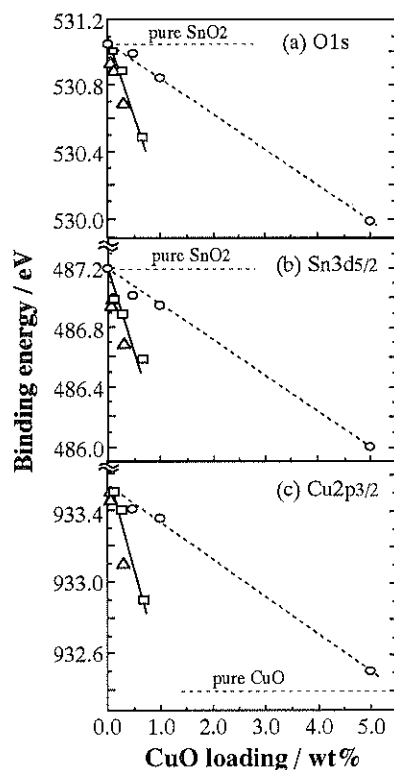


Fig. 4 Binding energies of O1s (a), Sn3d_{5/2} (b), and Cu2p_{3/2} (c) levels for CuO-SnO₂ as a function of CuO loading. ○: Impregnated CuO-SnO₂ (SnO₂ preparation: 600 °C), □: Fixated CuO-SnO₂ (600 °C), △: Fixated CuO-SnO₂ (900 °C).

検出すべきH₂S濃度に合わせて、CuO担持量を選択することが必要であると考えられる。また、センサ形状をこのような焼結体素子から、薄膜素子に変えるのが有効であることを見出し、報告している¹⁹⁾。

3.2 CuO-SnO₂間の電子的相互作用

著者らは以前に、5 wt%のCuOを担持したSnO₂試料のXPS測定を行い、Sn3d_{5/2}およびO1s軌道の束縛エネルギー (BE) に顕著な異常が観測されることを見出し、報告した⁹⁾。すなわち、酸化状態 (調製後あるいは酸素処理後) では、これらがいずれもSnO₂単独の試料に比べて低エネルギー側にシフトしており、H₂S処理によりこのBEシフトが消滅する。しかし、Cu2p_{3/2}については未測定であり、また、CuO担持量や担持方法の影響についても不明であった。

今回、これらを明らかにするために、3種類の調製法によって得た一連のCuO-SnO₂試料について行ったXPS測定の結果をまとめてFig. 4に示した。Sn3d_{5/2}およびO1sのBEについては、SnO₂単独試料における値 (それぞれ

487.2および531.1 eV)より低い値を示し、そのシフト幅は試料調製法にもよるが、CuO担持量の増加とともにいずれも直線的に増大した。一方、Cu₂p_{3/2}についてはCuO担持量が小さいときはCuO単独試料のBE値より高い値を示すが、担持量の増加とともにこのシフト幅が減少した。このようにCuO担持によってSnO₂のスペクトルは低BE側にシフトし、CuOのそれは高BE側にシフトし、それらのシフト幅はCuO担持量により連続的に変化することがわかった。なお、このように各XPSシグナルのBE値はCuO担持量によりシフトするものの、シグナルの分裂や半価幅の増大は観測されなかった。このことはCuOの担持状態が均一であることを示している。CuO担持方法の影響を見てみると、固定化法は、同じ担持量と比較すると含浸法よりはるかに大きなBEシフトを与え、小さな担持量でも大きなBEシフトが得られた。これは固定化法がCuOをより高分散させるためであると考えられる。また、固定化試料については2種類のSnO₂粉末への担持を行ったが、900°C焼成のSnO₂粉末に担持した方が、わずかではあるが大きなBEシフトが得られた。粒子径の大きい900°C焼成粉末の方が、1個のSnO₂粒子に担持されているCuO粒子数が多いためであると考えら

れる。

このようなBEシフトおよびその挙動は、CuO(p)とSnO₂(n)間にp-n接合が形成されるとすれば良く説明することができる。よく知られているように、p-n接合界面付近では、n型のSnO₂側およびp型のCuO側にそれぞれ電子およびホールが欠損した空間電荷層が形成され、エネルギーバンドは界面に近づくほど上方および下方に曲がる (Fig. 5)。したがって、空間電荷層内の原子のBE値 (フェルミレベルEF基準) は、SnO₂側では低エネルギー側に、CuO側では高エネルギー側にそれぞれシフトすることになる。SnO₂およびCuOに関係したスペクトルのBEが上述のように反対方向にシフトするのはp-n接合の形成とよく合致している。なお、XPSの情報は、表面から光電子の脱出深さ以内に存在する原子からのものである。光電子の脱出深さは通常空間電荷層の厚さより小さいので、XPSシグナルには表面空間電荷層内のより表面に近い原子が関与していると考えてよい。

各BE値は、上述のようにCuO担持量とともに連続的にシフトするが、これもSnO₂粒子の単位表面に形成されるp-n接合の数 (表面密度) を考えれば説明できる (Fig. 5)。p-n接合形成においては電子がnからp、ホール

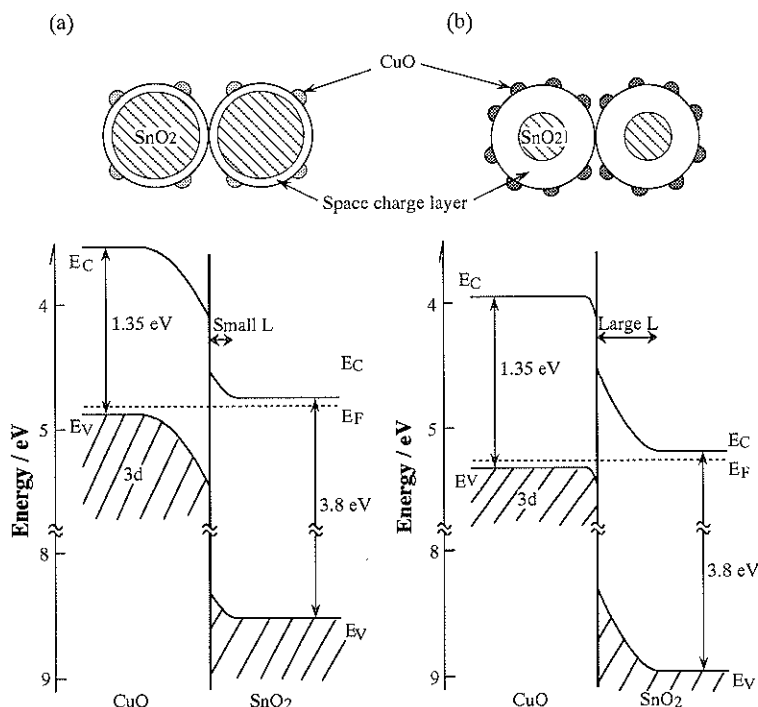


Fig. 5 Schematic drawings of contacting SnO₂ grains dispersed with CuO and band bending in the vicinity of CuO (p)-SnO₂ (n) contact. Band structure of both CuO and SnO₂ were cited from ref. 27 and 28, respectively. (a) Small CuO loading, (b) Large CuO loading.

がpからnへ移行するが、本研究のように1個のn型粒子の上に複数個のp型小粒子が分散し、それぞれがp-n接合を形成する場合には、表面密度によって電荷移行の程度も異なってくるであろう。すなわち、CuO担持量が少なく、p-n接合の表面密度が小さいとき (Fig. 5 (a)) には、SnO₂側の電子欠損率は小さいが、CuO側のホール欠損率は大きい。一方、CuO担持量が増加したとき (b) は、SnO₂の電子欠損率は増大するが、CuOのホール欠損率は減少する。SnO₂側から見れば、CuO担持量の増加とともにバンドの湾曲が大きくなり、BEシフトも大きくなる。CuO側から見れば、CuO担持量が少ないときはバンド湾曲が大きく、担持量増加とともにフラットバンド構造に近づくことになる。実際、CuO担持量を5 wt%と大きくした場合には、Fig. 4からわかるように、CuOのBEシフトはわずかであり、CuOのバンド構造はほぼ平坦に近いと考えられる。

3.3 BEシフトとガス感度の相関

以上のようなBEシフトがガス感度とどのように関係しているかを明らかにすることは、センサのガス検知機構を解明する上で重要であると考えられる。Fig. 6には固定化法により調製したCuO-SnO₂素子について、BEシフト (ΔBE) と9 ppm H₂Sに対する感度との相関を示した。 ΔBE には、O1sおよびSn3d_{5/2}軌道についてBEシフト (SnO₂単独試料基準) を求め、その平均値を用いた。 ΔBE とガス感度の対数との間にはほぼ直線的な相関が見られ、 ΔBE の増加とともにガス感度が指数関数的に増大することがわかる。また、粒子径の異なるSnO₂粉末の結果が同じ直線上にあることから、CuO粒子径や分散度がほぼ同じであれば、 ΔBE とガス感度の相関はSnO₂粒子径に依存しないものと考えられる。

前述のように、 ΔBE が大きいほど、SnO₂のバンド湾

曲が大きく電子欠損率が大きい。このことはSnO₂粒子間の粒界ポテンシャル (Schottky障壁) が高く、センサ素子が高抵抗状態にあることを意味する。一方、素子がH₂Sに接触すると、CuOの一部あるいは全部がCuSに変化し、p-n接合が壊れ、BEシフトが減少あるいは消滅する。したがって、素子中のCuO全部が反応に参加するような濃度域のH₂Sに対しては ΔBE が大きいほどH₂Sによる抵抗変化率 (感度) が大きくなるものと考えられる。固定化素子は、より低濃度のH₂Sに対しても優れた特性を示すが、これはCuOが高分散担持されるため、少量のCuOでも高い表面密度のp-n接合が形成される一方、CuO担持量が少ないためより低濃度のH₂Sであっても素子全域にわたってCuO→CuSの変化を進め、有効にp-n接合を消失させることができるためと考えられる。CuO粒子の分散度が悪い含浸試料では、担持量が増大してもp-n接合の表面密度があまり高くない。したがって、CuO担持量の多い素子を用いれば、比較的高濃度のH₂Sは感度よく検知できるが、低濃度のH₂Sの検知は難しくなると考えられる。

4. 結 論

CuO-SnO₂系試料について、p-n接合の形成およびそれとH₂S検知特性との相関を明らかにした。Sn3d_{5/2}およびO1s軌道のXPSのBE値は、SnO₂に比べて低エネルギー側に、Cu2p_{3/2}のBE値はCuOに比べて高エネルギー側にそれぞれシフトし、そのシフト幅はCuO担持量によって連続的に変化した。これは、p-n接合界面付近のエネルギーバンドが上方 (SnO₂) および下方 (CuO) に湾曲し、担持量によって湾曲の程度が連続的に変化することを示している。CuOの高分散担持ができる固定化法では、p-n接合が有効に形成され、低担持量でも大きな相互作用が得られた。さらに、SnO₂側のBEシフト幅 (ΔBE) とセンサ特性 (H₂S感度) との間には良い相関が見られ、 ΔBE の増加とともにH₂S感度は指数関数的に増大することがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、重点領域研究「特殊反応場の触媒化学」における「極低濃度硫化水素を検知するための半導体ガスセンサの開発に関する研究」(07242257) および基盤研究 (A) 「セラミックスガスセンサにおける高度分子認識界面の設計に関する基礎研究」(07405058) によった。

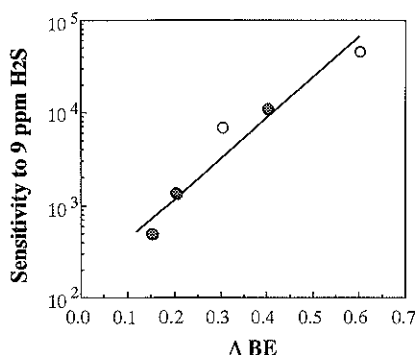


Fig. 6 Sensitivities of CuO-SnO₂ elements with various amounts of CuO to 9 ppm H₂S in air at 200 °C as a function of ΔBE . ○: Fixed CuO-SnO₂ (SnO₂ preparation: 600 °C), ●: Fixed CuO-SnO₂ (900 °C).

文 献

- 1) S. Kanefusa, M. Nitta and M. Haradome: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1770 (1985).
- 2) V. Lantto and P. Romppainen: *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2550 (1988).
- 3) K. Takahata: *Chem. Sens. Technol.* **1**, 39 (1989).
- 4) V. Lantto, P. Romppainen, T.S. Rantala and S. Leppavuori: *Sens. Actuators B* **4**, 451 (1991).
- 5) V. Lantto and J. Mizsei: *Sens. Actuators B* **5**, 21 (1991).
- 6) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: *Chem. Lett.* **1991**, 575 (1991).
- 7) A. H. Mattila, T. S. Rantala, V. Lantto and S. Leppavuori: *Sens. Actuators B* **6**, 248 (1992).
- 8) J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura and N. Yamazoe: *Sens. Actuators B* **9**, 197 (1992).
- 9) Q.-H. Wu, K.-M. Lee and C.-C. Liu: *Sens. Actuators B* **13-14**, 1 (1993).
- 10) G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, C. Perego, G. Valdré and A. Camanzi: *Sens. Actuators B* **15-16**, 86 (1993).
- 11) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: *Proc. of the Symposium on Chemical Sensors II, Honolulu* (1993) p.287.
- 12) M. Ando, S. Suto, T. Suzuki, T. Tsuchida, C. Nakayama, N. Miura and N. Yamazoe: *J. Mater. Chem.* **4**, 631 (1994).
- 13) I. Ruokamo, T. Kärkkäinen, J. Huusko, T. Ruokanen, M. Blomberg, H. Torvela and V. Lantto: *Sens. Actuators B* **18-19**, 486 (1994).
- 14) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: *J. Mater. Chem.* **4**, 1259 (1994).
- 15) T. Mochida, K. Kikuchi, T. Kondo, H. Ueno and Y. Matsura: *Sens. Actuators B* **24-25**, 433 (1995).
- 16) M. Lebeau, U. Schmatz, G. Delabouglise, J. Roman, M. Vallet-Regi and A. Gaskov: *Sens. Actuators B* **26-27**, 49 (1995).
- 17) G. S. Devi, S. Manorama and V. J. Rao: *Sens. Actuators B* **28**, 31 (1995).
- 18) G. S. Devi, S. Manorama and V. J. Rao: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2754 (1995).
- 19) D. J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura and N. Yamazoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L455 (1995).
- 20) P. J. Smith, J. F. Vetelino, R. S. Falconer and E. L. Wittman: *Sens. Actuators B* **13-14**, 264 (1993).
- 21) M. Ando, S. Suto, T. Suzuki, T. Tsuchida, C. Nakayama, N. Miura and N. Yamazoe: *Chem. Lett.* **1994**, 335 (1994).
- 22) H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Lee and C.C. Yang: *Sens. Actuators B* **22**, 63 (1994).
- 23) D.H. Dawson, G.S. Henshaw and D.E. Williams: *Sens. Actuators B* **26-27**, 76 (1995).
- 24) Y. Yan, N. Miura and N. Yamazoe: *Chem. Lett.* **1994**, 1753 (1994).
- 25) J.F. Vetelino, R. Lade and R.S. Falconer: *Proc. 2nd Int. Meeting on Chem. Sensors, Bordeaux* (1986) p.688.
- 26) S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1798 (1988).
- 27) F.P. Koffyberg and F.A. Benko: *J. Appl. Phys.* **53**, 1173 (1982).
- 28) M.A. Butler and D. S. Ginley: *J. Electrochem. Soc.* **125**, 228 (1978).