SiC/ZnO ヘテロ接触の NO_x 検知機構

中村吉伸・石川繁樹・小山竜二・柳田博明

東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

NO_x Sensing Characteristics of SiC/ZnO Heterocontact

Yoshinobu NAKAMURA, Shigeki ISHIKAWA, Ryuji KOYAMA and Hiroaki YANAGIDA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

[Received August 11, 1993; Accepted December 15, 1993]

The nitrogen oxide (NO_x) sensing mechanism of SiC/ZnO heterocontact is investigated by thermogravimetric analysis and temperature programmed desorption (TPD) of surface product on ZnO. It is known that the electric current through SiC-ZnO interface decreases by the introduction of NO_x gas with water vapor in atmosphere. However, a pronounced decrease in electric current was observed only when a SiC/ZnO heterocontact specimen was sufficiently exposed to NO_x with wet air. Since SiC surfaces are chemically inactive, the interaction between ZnO surface and NO_x+H₂O gas is thought to be responsible for the current decrease at the SiC/ZnO interface. TPD chromatogram of ZnO after exposure to NO_x showed two desorption peaks which were assigned to the desorption of -NO⁺ and -O-N=O. When the specimen was sufficiently exposed to NO_x with wet air, an additional TPD signal and marked weight-loss at around 180°C were observed. From these results, formation of zinc nitrite on the ZnO surface is suggested and it would affect the electron transfer process at the ZnO-SiC interface. In conclusion, formation-decomposition cycle of zinc nitrite or other nitrite compounds on the ZnO surface is suggested to be the origin of the reversible resistance variation of SiC/ZnO heterocontact by the introduction of NO_x gas with water vapor.

Key-words: Heterocontact, NO_x Sensor, TPD, Nitrite, SiC, ZnO

1. 緒 言

窒素酸化物 (NO_x) は高温高圧下における燃焼過程において生ずる有毒ガスであり, 高温高圧下で物質の製造が行われることの多い窯業の世界においては NO_x の発生は避けて通れぬ問題である。セメント焼成炉などの窯炉は, 高温反応を十分に進行させる目的から広い高温域をもち, また燃焼ガスの滞留時間も長いという性格上, 炉内の NO_x の濃度は高くなりやすいなど, 窯業と脱硝技術とは古くから密接な関係にあった¹⁾。一方, 大気中での NO_x の存在は光化学スモッグや酸性雨の原因となり, NO_x, Cl₂ などの強い酸化力を示すガスを検知するセンサーは, 最近の環境問題に対する感心の高まりなどによりその必要性はますます強まっている。NO_x センサーについては現在までに固体電解質²⁾, 半導体^{3)~5)}, 有機半導体膜^{6),7)}を用いたもの,

あるいは電気化学反応を用いたもの⁸⁾などが検討されているが, 各々の素子には安定性, 応答性, 選択性, 感度など解決が難しい問題も多くかかえており, 決定的なセンサー素子がいまだ見いだされていないのが現状である。

一方で, 半導体やセラミックスのような固体材料を用いて気相や液相中の特定分子を検出する化学センサーの研究開発は, 現状ではバイオセンサーなどごく特殊な例を除いては特定分子を認識, 検出する段階までは至っていない。これは特定分子の認識機能をもつ固体表面の設計, 物性制御が現状の技術においては難しいことに起因する。著者らは, セラミックス表面における特定分子の認識という機能発現のために, 2種類の異なる物質間で期待される非線形相互作用に着目し, その実現の場としてセラミックスのヘテロ接触系という特殊な反応場を設定し, 水蒸気, 一酸化炭素などの高感度, 高選択的検知を実現してきた⁹⁾。

これらの一連の研究のなかで著者らは既報において, 室温で酸化物-非酸化物系ヘテロ接触 (ZnO-SiC 系) 素子が Schottky ダイオード類似の整流性を示し, 順方向バイアス下 (SiC+, ZnO-) では界面を通過する電流が水蒸気存在下に限って Cl₂ や NO_x などの作用により減少することを報告している^{10),11)}。動作機構に関しては, 検知の際に水蒸気が必要であることなどから, 単純な電荷移動型吸着では現象を十分に説明できないことが分かり, SiC-ZnO 界面での NO_x の吸着とそれに伴う接合の電気的性質の変化はかなり複雑な様相を示していることが明らかになりつつある¹¹⁾。

本研究においては, 昇温脱離法により SiC/ZnO 系の NO_x 検知機構を ZnO への NO_x の吸着, 反応という観点より詳細に検討を行った。

2. 実 験

本研究で用いたヘテロ接触試料は, 既報において Cl₂ または NO_x などの酸化性のガスに対して電気的性質の変化が観測された SiC/ZnO 系 n-n 型ヘテロ接触素子である^{10),11)}。

2.1 試料の作製

炭化ケイ素 (SiC) の焼結体は, セントラル硝子製純度 99%, 平均粒径 0.3 μm の β 型 SiC 粉体を出発原料とした。原料粉は静水加圧成形法にて 500 MPa の圧力で成形

し、窒素雰囲気下にて2100°C、1時間焼結して得た相対密度65%の多孔質体を用いた。X線回折の結果、焼成後も α 相への転移は認められなかった。試料は焼成過程における窒素の固溶のためn型の半導性を示し、その見掛けの導電率は 10^{-1} S/cm程度であった。

酸化亜鉛 (ZnO) 焼結体は高純度化学研究所製、純度99.99%の原料粉を同じく静水圧加圧成形法により成形し、900°C、3時間焼成して得た相対密度90%のものである。焼結体の導電率は 10^{-2} S/cm程度であり、SiCの見掛けの導電率の約1/10であった。酸化チタン (TiO₂) 焼結体は、富士チタン製、純度99.9%のアナターゼに五酸化ニオブ (Nb₂O₅) を0.001 mol%添加し、1200°C、窒素気流中3時間焼結して得たルチル型で相対密度90%のものである。比較実験のためZnO素子と抵抗値をそろえる必要性があるので、導電率が約 10^{-2} S/cmとなるようにNb₂O₅添加量を決定した。作製した焼結体試料は5×5×1 mmの大きさに切り出し、表面を粗さ23 μ mの研磨紙で研磨したのち、片面にインジウム電極を塗付することによりヘテロ接触素子構成材料とした。素子の作製方法は既報に記したとおり、約0.5 MPaの圧力で焼結体を機械的に圧着することで作製した¹¹⁾。素子作製法を図1に示す。

2.2 SiC/ZnO 接触素子の NO_x ガスセンサーとしての特性評価

SiC/ZnO ヘテロ接触素子による酸化性ガス (NO_x, Cl₂) の検知にあたっては水蒸気存在が必要不可欠であるので、センサーとしての特性評価に関しては、一定量の水蒸気を含ませることのできる測定系において素子両端に直流電圧を印加し、そのときの電流変化を記録している。測定系の概略図を図2に示す。キャリアガスは空気と同じ組成 (N₂:O₂=4:1) とし、必要に応じて相対湿度が0~60%となるように飽和水蒸気を含ませて雰囲気気を調整した。NOあるいはNO₂濃度は0~1600 ppmまで変化させてセンサーとしての感度の測定を行った。センサー素子部を通

過した雰囲気ガスは測定ライン出口にある真空天秤-昇温脱離装置に直結してあり、後述するガス吸着、昇温脱離実験にてセンサーとしての動作状態の素子表面と同じ状態の酸化亜鉛あるいは酸化チタン表面状態が観測できる構造になっている。

2.3 昇温脱離法による ZnO 表面の NO 吸着現象の観測

ZnO (又は TiO₂) 表面への NO (NO₂) ガスの吸着状態は昇温脱離法を用いて評価を行った。図2の右半分が前出のセンサー特性測定装置に接続した昇温脱離装置である。熱天秤による試料重量変化と脱離ガスの分析が同時に測定できる構造になっている。吸着実験を行う ZnO は焼結体を作製したときと同じ熟履歴が与えられている粉体試料であり、表面は接触素子の ZnO 表面と極めて近い状態であると考えられる。この粉体試料に NO を含むセンサー素子測定雰囲気を導入して NO を試料に吸着させ、圧力計の読みで 2.25×10^{-5} Pa になるまで排気したのち、昇温脱離スペクトルを観測した。昇温速度は0.5°C/sである。脱離 NO 分子の検出は日電アネルバ製 AQA-100MPX 型四極子ガス分析装置により $m/Z=30$ の信号をモニターすることで行った。また同時に試料の熱重量変化を昇温脱離装置に組み込まれた真空熱天秤を用いて観測した。

3. 結 果

3.1 SiC/ZnO 界面における電流輸送

前報で明らかにされたように SiC/ZnO ヘテロ接触系においては電流-電圧特性が整流性を示す¹¹⁾。SiCの電気的性質、とくに β 型については現在までに明らかにされている部分は少なく、窒素がドーピングされたSiCの仕事関数については信頼できるデータはほとんど存在していない。本実験においてはSiC側に正の電圧を印加したときのみ電流が大きく増加することから、n型の β -SiCの仕事関数

Fig. 1. Preparation of SiC/ZnO heterocontact specimen.

Fig. 2. Diagram of the measuring system for NO_x sensing properties under controlled atmosphere. TPD and TG system are added to the sample holder for the characterization of the surface of the specimen.

が ZnO のそれと比べて大きいことが示唆される。接触を形成することにより仕事関数の大きい SiC 側に ZnO 表面の電子が移動し、ZnO 表面に電子空乏層が生じることが予想される。このとき、SiC 表面は ZnO から輸送された電子のため電荷蓄積層となるが、SiC の導電率が ZnO のそれと比べて1けた程度大きいので、理想的な接合を仮定した場合、電圧降下はほとんど ZnO 側にかかっていると考えてよい。このような関係下では、SiC 電極はあたかも、金属電極のようにふるまい、接触部は金属-半導体接合類似のエネルギーダイアグラムをとることが予測できる。もちろん本実験のような多孔質セラミックスの接触系の電流輸送現象を説明するにあたって理想的な接合を仮定することは危険ではある。電荷移動を議論するにあたってとくに問題となる酸化亜鉛表面状態については酸素吸着に伴う吸着準位の形成、表面電子状態の変化等があるが^{12),13)}、酸化亜鉛上の吸着酸素はほかの酸化物に比べて吸着量の絶対値が小さいことが明らかにされている¹⁴⁾ことなどを考慮すると、界面におけるエネルギー相関に支配的な影響をあたえる（例えば、フェルミレベルピンング）ほどの量は存在しないと考えてよい¹⁵⁾。ただし、ヘテロ接触素子の場合、計測電流が界面と垂直の方向であるので、わずかな ZnO の表面状態変化でも界面での電子のやりとりに影響し、このことがセンサー特性発現のもとになる。一方、表面に電荷蓄積層を形成していることが予測される SiC 表面については、表面状態が接合部の電氣的性質に与える影響は少ない。実際に電流-電圧特性を測定してみると金属-半導体接合型、Schottky ダイオードと類似の特性、すなわち順方向の印加電圧と電流値の対数がほぼ直線関係にあり、その立ち上がり電位は約0.7 V である¹⁰⁾。

図3は SiC/ZnO 及び比較実験としての SiC/TiO₂ ヘテロ接触素子の順方向（SiC 側を+、印加電圧+2.0 V）の電流の湿度依存性である。順方向の電流は相対湿度が増加すると増加しており、とくに SiC/ZnO 接触系では電流は湿度に対して直線的に変化することが明らかになっている¹⁰⁾。一般に n 型半導性物質に水蒸気が吸着すると導電

率が増加することが知られている¹⁶⁾。SiC/ZnO, SiC/TiO₂ ヘテロ接触は、構成する物質がいずれも n 型物質であるので、高水蒸気分圧下では SiC, ZnO, TiO₂ とも低抵抗化する。共有結合性の強い SiC にあっても表面は酸化され一部 SiO₂ になっているものと考えられ、水蒸気吸着の効果は抵抗を下げる¹⁷⁾方向に働くものと考えられる。接触面において順バイアス印加時の SiC 表面は電荷蓄積層であり、表面抵抗は十分に小さくなっていることから、水蒸気吸着によって SiC 表面の電氣的性質が大きく変わることは考えにくい。SiC/ZnO 接触系における湿度による抵抗変化は、吸着水による ZnO 表面の低抵抗化と判断される。更にヘテロ接触系の場合、計測電流の方向が表面状態の変化を反映しやすい界面垂直方向であるため、効果が増幅された結果、図3のようなはっきりとした湿度依存性が現れたものと考えられ、吸着水分が SiC/ZnO 系ヘテロ接触界面の電流輸送を支配していることが示唆される。一方で SiC/TiO₂ 接触においては、相対湿度が0~60%の範囲で電流値の湿度依存性が SiC/ZnO 接触に比べて小さく、電流-電圧特性における整流性も観測されなかった。

3.2 SiC/ZnO 界面での電流輸送現象に対する NO_x ガスの効果

前報¹¹⁾において、著者らは SiC/ZnO 接触素子が NO_x ガスに対して感度を持つことを見だし、そのガスによる抵抗変化には水蒸気存在が不可欠であることを明らかにした。本報における導入被検ガスは NO ガスであるが、実際には NO が SiC/ZnO 接触面に到達するまでに雰囲気に含まれている酸素と反応して NO₂ に変化しているものと判断される。よって、酸素を過剰に含む雰囲気下での NO 検知能とは、実際には NO₂ に対する感度を計測していることになる。本報では、未反応 NO の存在も考慮し導入ガスを NO_x と表記するが、室温においては実際に残留する NO はほとんど存在しないものと考えてよい。

基本的な NO_x 検知挙動を把握すべく、最初に SiC/ZnO ヘテロ接触素子の NO_x による電流変化を異なる湿度雰囲気下にて測定を行った。その結果、NO_x による順方向電流の変化が再現よく起こるためには、素子を十分 NO_x+H₂O の雰囲気にとらしておく必要があることが見いだされた。図4(A)は相対湿度をそれぞれ0, 10, 60%に調節し、SiC/ZnO 接触素子の接合形成直後に NO_x ガス1000 ppmを導入したときの電流変化（直流順方向バイアス（2 V）印加）を示したものである。雰囲気中に水蒸気が存在するしないにかかわらず、NO_x の導入を行っても著しい抵抗変化は示さなかった。図4(B)は同じ素子を一定湿度下で15分ずつ2回、1時間間隔で1000 ppmの NO_x 雰囲気にとらしたのちの NO_x に対する順方向電流変化を示したものである。相対湿度10%では、前報¹¹⁾に示した結果と同様に NO_x の導入で著しい電流減少が観測される。高湿度時には、NO_x の導入とともに電流値が増大し、NO_x 導入を止めても電流値はもとの値に回復することではなく、低湿度時とは全く異なる挙動を示す。これらの結果から分かるように、雰囲気中の水蒸気濃度とガス感度には密接な関係が

Fig. 3. Relation between the forward current (SiC+, ZnO-) at 2.0 V and relative humidity at SiC/ZnO and SiC/TiO₂ heterocontact at 20°C.

Fig. 4. Current-time behavior of SiC/ZnO heterocontact under various relative humidity. (A) SiC/ZnO specimen just after making a heterocontact, (B) SiC/ZnO specimen after being exposed to NO_x gas (1000 ppm) with water vapor for 15 min $\times$ 2.

あり、更にセンサー素子を動作状態にするためには、水蒸気存在下で NO_x 処理により表面を活性化させる必要があることが分かる。逆方向 (ZnO+, SiC-) 電圧印加では電流は著しく小さく、また水蒸気存在下においても NO_x に対する感度はなかった。NO 感度の発現には印加電圧の方向に依存性があることから、順方向の電圧印加による界面への電荷注入が NO_x 検知機構に大きな役割をはたしていることが示唆される。本系のようなダイオード型ガスセンサーはその検知特性は電流の方向に依存する場合がある¹⁸⁾。ガス検知特性の電流の方向依存性は検知機構が電気化学反応によっていることを示唆させるものであるが、

その推定される機構については、吸着の実験結果とあわせて後に考察する。

3.3 水蒸気存在下での ZnO 表面の NO 吸着

3.2節で議論したように、SiC/ZnO 接触素子が NO_x ガスの存在で抵抗値が増大する、すなわち NO_x センサーとして動作状態になるためには、水蒸気存在下にて十分に NO_x で処理する必要があることが明らかとなった。NO_x は強い電子吸引性の分子であり、特に水蒸気が含まれる雰囲気下では NO(NO₂) は強力な酸化力をもつことが知られている¹⁹⁾。動作機構の解明を行うにあたっては NO(NO₂) の ZnO 表面への吸着現象の解析を行う必要がある。図 5 (A) は、相対湿度 0 % 下における NO_x (1000 ppm) 導入 1 回目の昇温脱離スペクトル ($m/Z=30$) 及び熱重量変化である。380°C と 460°C 付近に NO 由来の吸着種の脱離ピークが観測される。湿度 0 % においては NO 導入を繰り返しても昇温脱離スペクトルに変化はみられなかった。熱重量変化については、吸着水の脱離及び吸着 NO の脱離等が考えられるが、脱離 NO の質量分析の曲線と重量変化の変曲点が必ずしも一致していないことから NO 脱離以外の要因、すなわち吸着水等の脱離によるものが主であると考えられる。吸着種の同定については排気条件等の差があるものの、山添らの報告 (SnO₂ において低温側がニトロシル型吸着種 (Zn-NO⁺), 高温側がニトリト型吸着種 (Zn-O-N=O)) と同様に同定を行うのが妥当であろう²⁰⁾。図 5 (B) は相対湿度 10 % 下における NO_x (1000 ppm) 導入 1 回目における ZnO 表面の昇温脱離スペクトルである。この状態では、湿度 0 % 時の結果とほぼ同様の 280°C と 420°C 付近に NO 脱離のピークが観測された。このとき図 4 (A) に示したごとく SiC/ZnO 素子は NO_x を系内に導入しても抵抗変化を示さなかった。図 5 (C) は 10 % 相対湿度下での NO_x 導入 4 回目における ZnO 表面の NO の昇温脱離スペクトルである。センサーとして動作状態にある ZnO 表面の昇温脱離スペクトルには 280°C, 420°C のピークに加えて、より低温の 180°C 付近に脱離ピークが観測される。このピークは 0 % 時の 1 回目, 4 回目, 10 % 時の 1 回目のように、NO_x に対する電流変化が観測されない状態では観測されないものである。

Fig. 5. The results of thermogravimetric analysis and temperature programmed desorption (TPD) for (A) ZnO powder which was exposed to NO_x at 0 % relative humidity, (B) ZnO powder which was exposed to NO_x at 10 % relative humidity, (C) ZnO powder which was exposed to NO_x after exposure to NO_x (1000 ppm) for 15 min $\times$ 3 at 10 % relative humidity.

一方180°C付近の脱離ピークは、相対湿度60%下における4回目のNO_x導入時の試料の昇温脱離スペクトルにおいても観測されており、水蒸気存在下でNO_xとZnO表面が十分に反応することで、生成するZnを含む表面化合物に由来するものであると考えられる。またこのとき、180°C付近のNOの脱離ピークが観測された温度域において、熱天秤が著しい重量減少を観測した。この180°C付近のNOの脱離ピークと重量減少のSiC/ZnO素子の電流変化との対応が、NO_x検知機構の解明の鍵となるものと思われる。

3.4 SiC/TiO₂ 界面におけるNO_x検知能とNO_x吸着

SiC/ZnOヘテロ接触素子のNO_x検知特性は、ZnO表面の性質に依存するものか、また特性発現に必ずしもZnOの存在が必要であるわけではなく、単に電氣的な界面障壁の性質に依存するものかを明らかにするため、化学的に安定なTiO₂を用いてSiCとの接触系を構成し、SiC/ZnO系と同様のセンサー特性の実験、昇温脱離実験を行った。SiC/TiO₂ヘテロ接触素子においては相対湿度0, 10, 60%のいずれの場合も接合形成直後のNO_xによる電流変化はほとんど観測されず、SiC/ZnO系の挙動とほとんど同じであった。しかしSiC/TiO₂系においてはNO_x処理を十分に行った試料(NO_x導入3回目)においてもNO_xに対する著しい電流の減少は観測されなかった(図6)。図7はNb⁵⁺を0.001 mol%添加のTiO₂(ルチル)粉体試料

Fig. 6. Current-time behavior of SiC/TiO₂ heterocontact under various relative humidity. After being exposed to NO_x (1000 ppm) gas with water vapor for 15 min × 2.

Fig. 7. The results of thermogravimetric analysis and temperature programmed desorption (TPD) for TiO₂ with 0.001 mol% Nb⁵⁺ powder which was exposed to NO_x after being exposed to NO_x (1000 ppm) for 15 min × 3 at 10% relative humidity.

のNO導入3回目の10%相対湿度雰囲気下でのNOの昇温脱離スペクトルである。350~380°Cの高温側のピークと200°C近傍の小さな低温ピークが重なった形になっている。このTiO₂試料においては昇温脱離スペクトルは、相対湿度、NO_x処理の有無に関係なくほぼ同様の傾向を示し、ZnOの場合と異なり新たなNOの脱離ピークは出現しなかった。また、ZnOで観測された180°C付近の著しい重量減少も見られなかった。

4. 考 察

SiC/ZnOヘテロ接触系に関しては、SiC側の詳しい電気物性について明らかにされている部分が少ない²¹⁾という現状、また本実験では不純物を多量に含む多孔質体を用いていることから、接触部分の詳細な電氣的性質を明らかにすることは難しい。著者らは既報²²⁾にてSiC/ZnOヘテロ接触のSiC側の結晶形を変えてα-SiCとし、β-SiC/ZnO接触との整流性、塩素ガス検知特性を比較検討している。その結果、仕事関数、バンドギャップがβ型とは異なるα型SiCを用いても、β-SiC/ZnO接触と同様にSiC側に正の電圧を印加したときのみ大きな電流を生じる整流性を示し、SiC-ZnO間の電位障壁や電流輸送は、SiC側の仕事関数などの電気物性にほとんど無関係であるという結論を得ている²²⁾。このときα-SiC/ZnO系、β-SiC/ZnO系の塩素ガス検知特性も同時に測定したが、両者とも、水蒸気存在下で塩素ガスにより電流値が減少する傾向を示した²²⁾。SiC/ZnO系ヘテロ接触の整流性などの電氣的性質、またガス検知特性がSiC側の性質にほとんど依存しないという事実は、SiC/ZnO系ヘテロ接触のNO_xなどの酸化性ガス検知機構を解明するにあたって、ZnO表面の性質及びNO_xガスとの相互作用を重点的に検討すればよいことが分かる。

図4のNO_x検知特性によると、適度の水蒸気存在下においてNOガスに長時間素子进行处理することにより初めてNO_x検知機能が発現する。すなわち、雰囲気中でのNO_xの存在により順バイアス印加時の接合を通過する電流が減少し、NO_xの除去により電流値は元の値にまで回復する。このとき推測されることはZnO又はSiC表面がH₂O+NO_xと反応して別の化合物が生成している可能性である。水蒸気存在下におけるNO、NO₂は強力な酸化能をもつことが知られている。測定雰囲気中には過剰の酸素が含まれていることから、導入したNOはほとんどNO₂になっている。

NO₂はH₂Oと反応し、硝酸及び亜硝酸になる。

亜硝酸は不安定な化合物であり、希薄溶液中のみ安定して存在する。亜硝酸は酸化剤としても還元剤としても機能する。通常は

として分解する¹⁹⁾。さて、これらの反応がSiC-ZnO接触点近傍で行われたとすると、ZnOあるいはSiC表面では

HNO₃, HNO₂, H₂O, NO などが生成し、酸化物である ZnO が硝酸または亜硝酸と反応して化合物をつくる可能性も考えられる。一方、非酸化物であり共有結合性の強い SiC 表面においては NO_x ガスとの反応は起こりにくいうえ、先に述べたように SiC の電気的性質が SiC-ZnO 界面の電流輸送やガス検知機能に影響することはほとんどないと考えてよい。よって本研究においてはとくに ZnO 表面と NO_x との相互作用と NO_x の検知特性との相関について議論を進めても差しつかえない。

SiC/ZnO 接触において、NO_x センサーとして動作状態にある ZnO 表面の昇温脱離スペクトル (図 5 (C)) によると、単純な NO の脱離ピークに加えて 180°C 付近に小さなピークが存在する。一方、この 180°C のピークは、水蒸気存在下で十分長い時間、ZnO 粉体を処理することによって生じるものであるから、ZnO 表面と NO_x との反応により別の化合物が生成し、その第 2 相が動作機構と密接な関わりをもっているものと考えられる。NO₂ と ZnO との反応でまず考えられるものは、硝酸亜鉛 (Zn(NO₃)₂)、亜硝酸亜鉛 (Zn(NO₂)₂) 又はそれに由来するオキシ亜硝酸亜鉛 (ZnO·Zn(NO₂)₂) などが考えられる。硝酸亜鉛六水塩 (Zn(NO₃)₂·6H₂O) の昇温脱離スペクトルと熱重量変化においては、硝酸亜鉛の熱分解によるものと思われる NO の脱離ピークは 380°C 付近に認められたが、図 5 (C) で観測された 180°C 付近のピークとは明らかに異なるものであった。熱重量変化のパターンも図 5 (C) とは異なっており、導入 NO₂ と ZnO 表面が反応してできる化合物は、硝酸亜鉛ではないことが確認された。図 8 は標準的な製法で合成した亜硝酸亜鉛水和物²³⁾の昇温脱離スペクトルと熱重量変化である。NO の脱離ピークは 220°C 付近の低温域に観測され、そのとき熱天秤の大きな重量減少が観測された。低温域における NO の脱離ピークと同時に著しい重量減少が観測されたことは、図 5 (C) における NO_x ガスセンサーとして動作状態にある SiC/ZnO ヘテロ接触の ZnO 表面の昇温脱離スペクトルと類似しており、素子がセンサーとして動作状態にあるためには、ZnO 表面に亜硝酸亜鉛類似の化合物が生成していることが示唆される。標準物質である亜硝酸亜鉛の NO の脱離ピークが 220°C と図 5 (C) に比べて若干高いのは、標準物質では脱離が急激

Fig. 8. The results of thermogravimetric analysis and temperature programmed desorption (TPD) of Zn(NO₂)₂·xH₂O.

に大量に起こったので系内の圧力が増加し、その影響で脱離ピークが高温側にシフトしたものとも考えられる。

一方、ZnO と単体の電気抵抗の値がほぼ等しい TiO₂ を酸化物極として用いた比較実験において、TiO₂ 表面においても NO の吸着が確認されたにもかかわらず、センサーとして動作しないことが明らかとなった。これは、NO_x 検知機能が酸化物への単純な電荷移動吸着では説明しきれないことを示唆するものである。また化学的に安定な TiO₂ は、ZnO のように水蒸気との反応で亜硝酸塩を生成しないことから、亜硝酸塩の存在が動作機構に密接なかわりをもつことが示唆される。

ZnO, SiC 単体の NO_x に対する検知特性は動作機構推定、異物質接触の効果を議論するうえで押さえておかなければならないことの一つであるが、ZnO 単体では NO_x 吸着に起因すると考えられる抵抗の増加が観測される。しかし、変化した抵抗値は NO_x を除去しても元の値に回復せず、NO_x 導入時の抵抗値を維持する。SiC においては NO_x 導入による抵抗変化は全く示さなかった。すなわち、NO_x を除去したときの電流の回復性は、ZnO と SiC の接合を形成したときにはじめて発現する特性である。

動作機構を推定するにあたって、これまでの考察の結果をまとめると以下のとおりとなる。

(1) SiC/ZnO 系ヘテロ接触素子において、NO_x の検知が可能な場合は、雰囲気中に水蒸気を含む場合に限られる。

(2) TPD 測定の結果より接触素子の ZnO 側表面に NO が吸着しただけでは素子はセンサーとして動作しない。SiC/ZnO 系ヘテロ接触素子が NO_x センサーとして動作を説明するためには、単純な吸着だけを考えるのは不十分である。

(3) 水蒸気と NO_x との相互作用により、ZnO 表面に生成するのは、化学的に不安定な亜硝酸塩である。

(4) SiC 結晶形、電気的性質はセンサー特性に影響を与えない。

一方、化学的に不安定な亜硝酸亜鉛は空気中では分解することが知られており

と反応が進行することが推測される。この反応は可逆反応であるが、空気中では生成した NO は直ちに酸化されて NO₂ となる。水蒸気存在下で NO_x 処理し、NO_x センサーとして動作状態にある ZnO-SiC の界面近傍では、亜硝酸亜鉛が存在するが、順バイアス (SiC+, ZnO-) 印加下では ZnO 表面には ZnO バルクより過剰の伝導電子が供給されるので (4) 式の反応は右に進行し、亜硝酸化合物分解が促進されている状態にある。界面に NO_x が供給されれば亜硝酸亜鉛の生成反応

により界面における亜硝酸化合物濃度が増加する。この状態では SiC-ZnO 接触界面に亜硝酸化合物がはさまる形となるので、ヘテロ接触の接触点における電子の輸送が阻害され高抵抗化の原因となる。NO_x 除去により (4) 式の界面

における $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ 分解が促進され、抵抗値は元に復する。すなわち、(4)式、(5)式の組み合わせにより、 ZnO 表面への NO_x の作用は見掛け上可逆的になり、 NO_x の導入、除去による可逆的な電気抵抗変化が説明される。

いまだ不明な点も存在することは事実であるが、単純な吸着モデルでは、 NO_x 除去時の抵抗値の回復性は説明できず、現時点では、この亜硝酸亜鉛の生成、分解を動作機構とする動作モデルが、 SiC/ZnO ヘテロ接触における NO_x による、可逆的な抵抗変化を説明できる最も妥当なものであると考えている。

5. 総 括

室温、水蒸気存在下で NO_x を検知できる SiC/ZnO ヘテロ接触素子の動作機構を、 NO_x の吸着と反応という観点から検討した。 SiC/ZnO 接触素子が、 NO_x ガスに対して可逆的な抵抗変化をするためには、水蒸気存在下に長時間さらしておくことが必要であった。昇温脱離法を用い、 ZnO への NO 吸着を検討した結果、動作状態にある素子の ZnO 表面においては通常の電荷移動型の吸着種のほか、昇温脱離スペクトルにおいて、より低温側に NO の脱離ピークが観測され、これは表面に生成した亜鉛の亜硝酸塩に由来する脱離ピークであると推定された。化学的に不安定な亜硝酸塩は、 SiC との接触界面において注入される電子のために分解が促進され、界面は見掛け上低抵抗化されているが、 NO_x の導入により亜硝酸塩が新たに界面で生成し、高抵抗化する。雰囲気中からの NO_x の除去により再び界面の亜硝酸塩が分解され低抵抗化する。これが NO_x の導入による SiC/ZnO 接触の見掛けの抵抗増大を最も良く説明するモデルであると考えられる。

謝 辞 本研究に用いた昇温脱離装置の設計、製作に当たり多大なるご指導、ご援助を頂いた、湘南工科大学・藤津 悟助教授、元上智大学非常勤講師・安藤 滋氏に感謝致します。

文 献

- 1) 安藤淳平, セラミックス, 12, 827-36 (1977).
- 2) M. Liu, L. Li and A. Joshi, Proc. of the Symposium on Chemical Sensors 11, Ed. by M. Butler, A. Ricco and N. Yamazoe, The Electrochem. Soc. Inc. (1993) pp. 421-27.
- 3) A. G. Abdullayev, A. V. Evdokimov, M. N. Murshudly and M. I. Scheglov, *Sensors and Actuators*, 2, 343-47 (1982).
- 4) M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators*, B13-14, 619-20 (1993).
- 5) S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, *Sensors and Actuators*, B13-14, 621-22 (1993).
- 6) N. Koshizaki, K. Yasumoto and K. Suga, *Sensors and Actuators*, B9, 17-23 (1992).
- 7) S. Dogo, J. P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly, *Sensors and Actuators*, B8, 257-59 (1992).
- 8) 春田正毅, “センサ実用辞典”, フジテクノシステム (1986) pp. 233-58.
- 9) H. Yanagida, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 155, 199-204 (1989).
- 10) M. Miyayama, H. Yatabe, Y. Nakamura and H. Yanagida, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 1145-47 (1987).
- 11) Y. Nakamura, R. Koyama, K. Koumoto and H. Yanagida, *Seramikkusu Ronbunshi*, 99, 823-25 (1991).
- 12) T. Seyama and N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 40, 196-201 (1972).
- 13) R. Williams and A. Willis, *J. Appl. Phys.*, 39, 3731-37 (1968).
- 14) 南 直樹, 中西和美, 電気化学, 54, 522-23. (1983).
- 15) G. Nogasubramanian, B. L. Wheeler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1680-87. (1983).
- 16) J. G. Fagan and V. R. W. Amarakoon, *Am. Ceam. Soc. Bull.*, 72[3], 119-30 (1993).
- 17) J. H. Anderson and G. A. Parks, *J. Phys. Chem.*, 72, 3662-68 (1968).
- 18) Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani and Y. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 940-43 (1990).
- 19) K. Jones, “Comprehensive Inorganic Chemistry”, Ed. by J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, D. Van Nostrand Co., Inc. (1973) pp. 147-388.
- 20) J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriya and Y. Nakamura, *Surf. Sci.*, 221, 183-96 (1989).
- 21) 前田邦裕, “ファインセラミックス事典”, 技報堂 (1987) pp. 578-612.
- 22) 小山竜二, 中村吉伸, 宮山 勝, 柳田博明, 日本セラミックス協会第1回秋季シンポジウム講演予稿集 (1987) pp. 25-26.
- 23) 化学大事典編集委員会編, “化学大事典”, 共立出版 (1960) p. 77.