論文特集「センサーと化学」

(日本化学会誌, 1980, (10), p. 1585~1590)

© 1980 The Chemical Society of Japan

金属-半導体接合型ガスセンサーとその作動機構

(1980年5月31日受理)

外村正一郎・松岡継文・山本直登・坪村 宏*

n型半導体である酸化チタン (TiO_2), 酸化亜鉛 (ZnO) にパラジウム (Pd) を蒸着して作成したダイオード (Pd-TiO_2 , Pd-ZnO) の整流特性は, 空気中に含まれる還元性ガスの濃度に応じて大きく変化するのを見だし, この素子がガスセンサーとして応用できることを指摘した。

Pd および TiO_2 , ZnO について, 仕事関数の測定を行ない, 還元性ガスによるその変化を調べた結果, Pd では仕事関数が表面にアニオンの吸着している酸素の量に応じて大きく変化することがわかった。このことから, 還元性ガスにより素子の整流特性が変化するのは, Pd 上の吸着酸素が還元性ガスと反応し消費されるため Pd の仕事関数が減少し, それにともなって Pd と半導体との界面の電位障壁の値が小さくなるためであると結論した。

Pt または Au を用いた金属-半導体接合素子でも, 還元性ガスに対して, 電気応答することがわかった。金属の種類により応答感度は異なるが, 金属に吸着した酸素の還元性ガスに対する反応性がそれぞれの金属で異なるとして説明できる。

金属酸化物焼結体でつくられた従来の半導体式ガスセンサーの作動機構および焼結体に触媒として添加された Pd や Pt の化学的, 電気的な役割は, 本研究で明らかにした, 金属-半導体界面に生ずる電位障壁が還元性ガスの存在により変化する機構と本質的には同じと考えて説明できる。

1 緒 言

環境保全や生産の自動制御・管理を円滑に行なううえで, 常時微量物質を選択的に検知することはきわめて重要である。気体成分の検出には種々の方法が考えられている。たとえば, 気体の赤外吸収を利用する方法や気体の化学反応による色変化から検出する方法(検知管)などがある。また, 気体検出法の一つとして, 気体分子の半導体素子表面への接触にともなう電気抵抗変化を利用する方法(半導体式ガスセンサー)があるが, この方法は気体の選択性には劣るが, 装置全体が非常に簡便にできており検出感度も高いために, いままでに多くのものが検討されている^{1)~7)}。

一般に, センサー素子に用いられる半導体には酸化亜鉛(ZnO), 酸化スズ(SnO_2), 酸化鉄(Fe_2O_3), 酸化タングステン(WO_3)な

どのn型半導体が多い。また, 白金(Pt), パラジウム(Pd)などの貴金属を少量添加すると, 素子のガスに対する感度や応答速度が改善されることが認められ^{8)~11)}, これらは活性化素子と呼ばれている。しかし, ガス検知の機構や, Pd, Pt のもつ活性化作用など不明確な問題点がまだ多い。また, 実用上, ガス選択性の悪さなど今後改善すべき問題点がいくつかある。

著者らは, これらの問題を解決するための基礎的研究, および新しい機能をもつ気体センサーの開発を目的として, 金属や半導体の表面電位や, 金属-半導体界面に形成される電位障壁におよぼすガス吸着の影響について詳しい研究を行ない, いくつかの有用と思われる結果を得てきた^{12)~19)}。その中で, Pd とn型半導体

8) P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 255(1967).

9) 清山哲郎, 二田穂積, 江良肇子, 山添 昇, 電化, 40, 244 (1972).

10) 一ノ瀬 昇, 大熊英夫, 応用物理, 45, 1183(1976).

11) 五百蔵弘典, エレクトロニクス・セラミクス, 6, 9(1975).

12) 松岡継文, 外村正一郎, 山本直登, 坪村 宏, 日本化学会第37春季年会講演予稿集, I, p. 495 (1978).

13) 外村正一郎, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 日本化学会第37春季年会講演予稿集, I, p. 453 (1978).

14) 外村正一郎, 柴田健司, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 日本化学会第38秋季年会講演予稿集, III, p. 864 (1978).

15) 外村正一郎, 柴田健司, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 電気化学協会第46回大会講演要旨集, p. 75 (1979).

16) 外村正一郎, 武智 敏, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 電気化学協会'79年秋季大会講演要旨集, p. 7 (1979).

17) 外村正一郎, 武智 敏, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 日本化学会第41春季年会講演予稿集, I, p. 12 (1980).

* 大阪大学基礎工学部化学教室, 560 豊中市待兼山町

1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, 34, 1502(1962).2) T. Seiyama, S. Kagawa, *ibid.*, 38, 1069(1966).3) H. Obayashi, Y. Sakurai, T. Gejō, *J. Solid State Chem.*, 17, 299(1976).

4) 中谷吉彦, 中谷誠一, 松岡道雄, 飯田義男, 粉体粉末冶金協会昭和52年度秋季大会講演概要集, p. 114 (1977).

5) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura, Unpublished work.

6) E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Meitzler, K. R. Laud, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 209(1975).7) H. Windischmann, P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 627(1979).

である TiO_2 とを接合させて作成した、Pd- TiO_2 接合ダイオードは水素に対して非常に敏感であり、常温で水素が数 ppm 以下であっても選択的に検知できることを明らかにした¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁹⁾。Pd と半導体との界面を利用して水素を検知しようとする試みは、Lundström らによる、Pd をゲート金属にした MOS トランジスタ^{20)~22)}、Steele らの Pd-CdS ショットキーダイオード²³⁾ などがある。

著者らは Pd と TiO_2 半導体との接合界面の電気的性質を詳しく研究し、素子の整流特性が水素により敏感に変化するの、Pd- TiO_2 界面に形成される電位障壁が空气中に存在する水素によって影響をうけるためであり、Pd に吸着している酸素が水素と反応することによって消費され、Pd の仕事関数が変化することを明らかにした¹⁹⁾。

本論文では、Pd, Pt, Au などと TiO_2 や ZnO とでつくった多種類の金属-半導体接合についての電気特性を調べ、接合界面の電位障壁の水素、一酸化炭素、エタノール、プロピレンなどの還元性ガスによる影響について調べた結果を報告する。また、上述の抵抗値の変化を利用した従来の半導体式ガスセンサーの作動機構や、この素子への Pd や Pt による活性化作用などとの関連についても考察する。

2 実 験

半導体として、単結晶の TiO_2 、ZnO、および焼結体の ZnO を用いた。 TiO_2 単結晶は真空中、500°C で 1 時間、還元処理を行ない電気伝導性をもたせた。使用した ZnO 単結晶はとくにドーピングの処理は行っていない。またその比抵抗は約 $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$

Fig. 1 Schematic diagrams of a metal-semiconductor junction (a) and the apparatus for the measurement of I - U curve (b)

- 18) 外村正一郎, 武智 敏, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 電気化学協会第 47 回大会講演要旨集, p.66 (1980).
- 19) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura, *Surf. Sci.*, 92, 400(1980).
- 20) I. Lundström, S. Shivarāman, C. Svensson, L. Lundkvist, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 55(1975).
- 21) K. I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. M. Svensson, *J. Appl. Phys.*, 46, 3876(1975).
- 22) I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson, *Surf. Sci.*, 64, 497(1977).
- 23) M. C. Steele, B. A. MacIver, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 687(1976).

程度であった。ZnO 焼結体は ZnO 粉末をプレス成型後、1300°C で約 1 時間焼結して作成した。

これら半導体の一つの面をインジウム (In) によりオーミックコンタクトを得、もう一方の面に Pd, Pt, Au などの金属薄膜を真空蒸着により約 200 Å 程度の厚さほどつけて素子を作成した (図 1 (a) 参照)。なお、さらに詳しい作成方法については文献 19) を参照されたい。素子を一定容積の容器に固定し、水素などの特定ガスを一定量注射器にとり、容器に注入した。ファンでかきまぜ、各濃度での電流電位曲線をポテンシオスタットを用いて測定した (図 1 (b) 参照)。また、場合によっては、ヒーターで加熱することにより素子温度を変化させて測定した。金属および半導体の仕事関数変化の測定は、自作の振動容量型接触電位差計を用いた¹²⁾¹³⁾。

3 結果と考察

3.1 Pd- TiO_2 ダイオードの作動特性とその機構

Pd- TiO_2 ダイオードの空气中および水素を含む空气中での電流電位 (I - U) 曲線を図 2 に示す。素子温度は 70°C である。横軸は TiO_2 に対する Pd の電位である (以下、 I - U 曲線の横軸は半導体に対する表面金属の電位とする)。

図 2 に示すように、Pd- TiO_2 ダイオードの I - U 曲線は空气中に含まれる水素の濃度に応じて大きく変化する。また、これらの変化に要する時間は、素子温度 70°C では約 1 分程度であり、水素濃度に応じて可逆的に変化する。そのため、一定バイアス下での電流値を測定することにより水素濃度を定量的に検知できる。定量できる濃度範囲は素子温度およびバイアス電圧により変わるが、条件を選ぶことにより約 0.1 ppm から 2% 前後まで定量的に検知することが可能であった。素子温度が 60°C 以下では水素以外の還元性ガスに対して電気的特性はまったく変わらず、応答しない (図 5 参照)。このような結果から、Pd- TiO_2 ダイオードは低温において非常に選択性にすぐれた水素センサーとなり得ることが示唆される。

つぎに、 I - U 曲線の水素による影響 (図 2) がどのような原因によるものかを調べるため、振動容量型接触電位差計を用い、Pd と TiO_2 の仕事関数を種々の水素濃度のもとでそれぞれ測定した。その結果、Pd の仕事関数は水素によっていちじるしく変化するが、 TiO_2 では変化が認められなかった。したがって、Pd-

Fig. 2 The I - U curves for the Pd- TiO_2 diode at 70°C

a : In air, b, c : In hydrogen-containing air.
The concentrations of hydrogen are 70 ppm (b) and 1400 ppm (c).

Fig. 3 The energy level diagrams for the Pd-TiO₂ junction in air (a) and in hydrogen-containing air (b).

W and W' : Work functions of Pd

ϕ_B and ϕ'_B : Potential barriers between Pd and TiO₂

E_c : The lower limit of the conduction band

E_v : The upper limit of the valence band

E_f : Fermi level

U_{vac} : Vacuum level

TiO₂ 接合の I - U 曲線の変化は Pd の仕事関数が変わることによって起こることがわかった。

この関係をエネルギーレベル図 (図 3) を用いて説明する。Pd と TiO₂ の接触界面には両者の仕事関数の差に相当する電位障壁 (ϕ_B) が形成されていて、整流作用を示す (図 3(a))。空気中に水素が導入されると、Pd の仕事関数は W から W' に減少し、障壁は $W - W'$ だけ小さくなり ϕ'_B となる (図 3(b))。TiO₂ を負に分極していくと、TiO₂ のバンドがフラットになるところから電流は急激に増加する。そのため、順方向電流の立ち上がり電位は水素濃度増加にともない、低い電位にシフトして行く。 I - U 曲線を解析し、立ち上がりの値を求めることにより界面の電位障壁の値を実験的に求めることができるが、その変化は Pd の仕事関数の変化とほぼ一致する。

さきに述べたように、Pd-TiO₂ ダイオードは室温付近では、水素以外の導入ガスにはまったく感応しないが、素子温度を上げると他の還元性ガスに対しても同様の变化を示すようになる。図 4 に、一酸化炭素を例にとり、その変化のようすを示す。素子温度は 100°C である。一酸化炭素の存在下では、 I - U 曲線は水素の場合と同様な変化を示し、界面の電位障壁が小さくなるのがわかる。図 5 に、Pd-TiO₂ ダイオードの、水素、一酸化炭素、エタノール、プロピレンに対する電気応答感度の温度依存性を示す。縦軸は、一定のバイアスを接合素子に与えて、一定量のガスを導入したときの電流値の増加の割合、 $\Delta I/I$ (I は還元性ガスが存在しないとときの電流値、 ΔI は還元性ガス導入にともなう電流の増加分を示す)、素子の感度に対応している。

図 5 の a は水素を 140ppm、b は一酸化炭素を 3600ppm、c はエタノールを 700ppm、d はプロピレンを 380ppm 導入したときの感度を示す。エタノール、プロピレンの場合にも、Pd-TiO₂ ダイオードの I - U 特性は、図 2, 4 と定性的には同じような変化を示した。したがって、これらの気体では、いずれも Pd の仕事関数変化がダイオードの特性を変える要因と考えられる。

3.2 Pd の仕事関数変化の原因

つぎに、Pd の仕事関数変化の機構を明らかにするために、

Fig. 4 The I - U curves for the Pd-TiO₂ diode at 100°C in air (a) and in air containing 2800ppm carbon monoxide (b)

Fig. 5 The sensitivities $\Delta I/I$ of the Pd-TiO₂ diode against various reducing gases

I is the current in air and ΔI is the increase in current due to the reducing gases.

a: 140ppm hydrogen at 0.5V bias

b: 3600ppm carbon monoxide at 0.5V bias

c: 700ppm ethanol at 0.1V bias

d: 380ppm propylene at 0.1V bias

Pd-TiO₂ ダイオードの挙動を真空中や窒素雰囲気中で詳しく測定した。その結果、Pd に前もって吸着している酸素が重要な役割をしていることが明らかとなった。すなわち、Pd が空気にさらされると、Pd 表面に酸素がアニオンのように吸着し、一度も空気にさらされたことのない清浄な表面の場合にくらべて、その仕事関数は大きく増加している。水素などの還元性ガスを接触させると、その吸着酸素が還元性ガスと反応するため、吸着酸素量が減少し、Pd の仕事関数が小さくなる。もっとも、Pd-TiO₂ 界面の電位障壁が変化するためには、TiO₂ に接している側の Pd の表面でも、水素と吸着酸素の反応が進行しなければならない。Pd は膜厚 200Å 程度の蒸着膜であるが、このような膜では、全体が Pd の粒子からなり立っており、かなりのすき間が存在し、水素や酸素は十分速く Pd 膜を透過して、Pd-TiO₂ 界面に到達し、両者の反応が内部でも Pd 表面と同様に進行するものと考えられる。表面の吸着酸素量は、このような還元性ガスとの反応による消費と、気相酸素の吸着による補充とによって決まる。すなわち、Pd 表面の吸着酸素の定常濃度はつぎの反応 (1), (2) で決まる。

ここで、 $\text{Pd}(\text{O}_{\text{ads}})$ は Pd 表面の吸着サイトに酸素が吸着した状態で、 $\text{Pd}(\)$ は酸素が脱離している状態を示す。(1), (2)式は便宜的に記したもので、詳しい素過程は明かでない。

これらの式から Pd 表面の吸着酸素の定常濃度 θ を求めることはできないが、定性的には水素および酸素の濃度と、反応速度定数 k_1 , k_2 とに依存することがわかる。吸着酸素は常温で真空中に引く程度では脱離せず、化学吸着していると考えられ、一度空気にさらした Pd-TiO_2 ダイオードを真空中に置いても、その前後での整流特性に変化はみられない。しかし、真空系に水素を導入すると、(2)式で示した気相からの酸素の補充がないために、ごく少量の水素でもオーミックな挙動を示す。また、真空にして素子を加熱し、吸着酸素を脱離させた素子や、Pd 蒸着後一度も空気に接していない素子は同様にオーミックな挙動を示す。これらの素子が酸素あるいは空気と接触すると、ただちに整流作用を示すようになる。

反応式(1), (2) から、 k_1 が大きいほど θ は小さくなり、また k_2 が大きいほど θ は大きくなることを期待される。図 5-a に示すように、水素ガスに対する感度は温度により大きく変化するが、これは k_1 , k_2 が温度に強く依存していることを示している。他の還元性ガス(図 5-b, c, d)についても同様のことがいえる。還元性ガスの種類により、 Pd-TiO_2 ダイオードの挙動は大きく異なるが(図 5), これは吸着酸素と各種ガスとの反応性が異なるため、プロピレンではかなり高温にしないと(1)式に相当する反応は進行しないことを示している。常温で、吸着酸素と反応するのは水素ガスのみであり、 Pd-TiO_2 素子の温度を液体窒素温度(77K)から常温までの範囲で変え、 $I-U$ 特性を調べた結果、200K より高い温度領域で水素と吸着酸素との反応が起こることがわかり、ほとんど活性化エネルギーを要しないことが明らかになった¹⁸⁾。

図 5 で、いずれの気体も高温側で感度が低下するが、これは還元性ガスが存在しないときの電流値 I が温度とともに増加することによる影響がまず考えられる。しかし、さらに重要なことには、還元性ガスの吸着酸素との反応過程において、還元性ガス分子は Pd 表面に吸着したのち、吸着酸素と反応すると考えられる。この吸着過程が温度上昇で減少し、このような結果を示す要因となっていると考えられる。図 5 に示したのと同様な高温側でのガスに対する応答感度の低下が、直接 Pd の仕事関数を測定した場合にも見られる。

Pd-TiO_2 ダイオードの水素に対する応答は、Pd 上での吸着酸素と水素との反応で Pd の仕事関数が小さくなるために起こることが以上の実験結果から明らかになった。水素と吸着酸素の反応により仕事関数が変化することが、 $\text{Ir}^{(24)(25)}$, $\text{Pt}^{(26)(27)}$, $\text{Pd}^{(28)}$ について報告されている。

3.3 金属の種類による影響

いくつかの金属を用い作成した金属-半導体素子について同様

24) V. A. Sobyenin, V. V. Gorodetskii, N. N. Bulgakov, *Dokl. Phys. Chem.*, 238, 36(1978).

25) V. V. Gorodetskii, V. A. Sobyenin, N. N. Bulgakov, *Surf. Sci.*, 82, 120(1979).

26) R. Duš, F. C. Tompkins, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 343, 477(1975).

27) P. T. Dawson, Y. K. Peng, *Surf. Sci.*, 92, 1(1980).

28) R. Duš, *J. Catal.*, 42, 334(1976).

Fig. 6 The $I-U$ curves for the Pt-TiO_2 diode at 25°C in air (a) and in hydrogen-containing air (b~f)

b: 700ppm, c: 2800ppm, d: 1%, e: 2.8%, f: 4.3%

Fig. 7 The change in work function of Pd (a), Pt (b) and Au (c) against hydrogen concentration in air at 70°C

な測定を試みた。その結果、Pt や Au の場合でも Pd の場合と同様な応答を示すことがわかった。図 6 に Pt-TiO_2 ダイオードでの結果を一例として示す。素子温度は 25°C である。Pd と同様、Pt の仕事関数は水素導入により減少し、 $I-U$ 曲線は大きく変化する。しかし、水素に対する感度は $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au}$ の順に低下する。図 7 に、 $I-U$ 曲線の変化から求めた Pd, Pt, Au の仕事関数の変化量と水素濃度との関係を示す。ただし、素子温度はすべて 70°C である。このように、金属の種類により大きな差がみられるのは、金属によって吸着酸素の反応性が異なるためと考えられる。Pd や Pt 表面の酸化層は水素と接触すると、室温でも容易に取り除かれるが、Ni や Co では 300°C 以上にしないと除かれしないと報告されている²⁹⁾。

半導体の電気測定のさいに、Pt や Au は電極としてよく使用される。還元性ガスの存在により、これらの金属の仕事関数は図 7 のように大きな変化を示すので、半導体などの電気的性質を調べる場合、電極との電気的接合については十分注意しなければならない。また、これまで半導体バルクの抵抗が変化すると考えられていたものにも、電極と半導体界面の電位障壁の変化に由来しているものもあると考えられる。このことは、後でも述べるが、いわゆる半導体式ガスセンサーの作動原理とも密接に関係しており興味もたれる。

3.4 半導体の種類による影響

単結晶および焼結体の ZnO を用いても同様の実験を行なった。

29) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, London (1962) p. 32.

Fig. 8 The I - U curves for the Pd-ZnO (sinter) diode at 25°C in air (a) and in hydrogen-containing air

b : 550 ppm, c : 1800 ppm

Fig. 9 The current-time behavior for the Pd-ZnO (single crystal) diode at 0.1V forward bias at 25°C with the feeding and removal of hydrogen (1850 ppm)

Pd-ZnO (焼結体) ダイオードの I - U 曲線の水素濃度依存性を図 8 に示す。単結晶の場合でも焼結体とほぼ同一の I - U 曲線が得られた。Pd-ZnO (単結晶) ダイオードの水素ガスに対する応答の時間変化を図 9 に示す。素子温度は 25°C である。このほか、Si, CdS, GaP などの半導体についても実験を行なった¹⁶⁾。その結果、酸化物半導体では TiO_2 の場合と同様な導入ガス依存性がみられた。しかし、障壁の絶対値は仕事関数が異なるため、半導体の種類により異なる。また、P 型半導体では n 型とは逆に、還元性ガスと接触すると Pd の仕事関数が減少するのにもない界面の電位障壁は大きくなり、整流作用が強くなるのがわかった¹⁶⁾¹⁷⁾。

3.5 従来の半導体式ガスセンサーとの関連性

ここで、以上の結果をもとに、従来の焼結半導体式ガスセンサーの作動原理について考えてみたい。これらのガスセンサーは図 10 に示したように、焼結酸化物半導体とそこに埋めこまれた Pt や Pd などの電極からなり立っている。そして、電極は伝導度測定のためにヒーターを兼ねる場合が多い。また、Pd や Pt などが半導体中に触媒として添加されている場合もある。この素子の作動原理を説明するために、酸素などの吸着、脱離により半導体粒子界面の電位障壁の高さ (V) が変化するという機構が報告されている¹¹⁾ (図 11 参照)。

しかし、温度によって素子の電気特性を与える機構は変わって

Fig. 10 A schematic view of a conventional metal oxide gas sensor

Fig. 11 An energy band model at the grain boundary of metal oxide explaining the change of the electric conductivity of gas sensors

The potential barrier between metal oxide grains is sensitive to reducing gases in ambient changing V to V' on introduction of reducing gases at high temperatures.

くることも考えられる。すなわち、高温では、酸化物半導体粒子に吸着した酸素は還元性ガスとの反応で消費され、図 11 に示すように障壁は V から V' と低くなるが、低温では、半導体表面でのそのような反応は起こらず、Pt 電極の表面のみで反応が進行すると考えられる。触媒として Pd や Pt などを添加すると、室温付近まで感度をもたせることができる⁹⁾。これは、触媒添加で新たに半導体-Pd(触媒)-半導体界面が生じ、触媒表面で低温でも吸着酸素と還元性ガスとの反応が進行すると考えると、本研究で述べた金属-半導体素子と本質的にはまったく同じ機構でその電気特性を説明することができる。すなわち、触媒表面で吸着酸素と還元性ガスが反応するのにともない触媒の仕事関数は減少し、電流の流れを妨げている触媒-半導体界面の電位障壁は小さくなる (図 12)。

触媒を TiO_2 粉末に担持させた素子の抵抗を測定することにより、触媒の仕事関数変化を触媒反応条件下で測定する試みが、Morrison よりなされている³⁰⁾。本研究では、仕事関数との関連において、金属-半導体接合素子の電気特性について詳しい記述を行なったが、物質の電気的性質と界面での化学反応の諸過程との相互の関係を明らかにしていくことは、センサーとしての応用のみならず、触媒反応の機構を究明するうえからもきわめて重要なものと考えられる。

30) S.R. Morrison, *J. Catal.*, 34, 462(1974).

Fig. 12 A schematic diagram of energy bands at the interfaces between catalyst (Pd or Pt) and semiconductor grains for the activated metal oxide gas sensor

The potential barrier between the catalyst and the semiconductor is reduced by the action of reducing gases according to the mechanism shown in Fig. 3

Special Article on Sensors in Chemistry

Metal-Semiconductor Junctions for the Detection of Reducing Gases and the Mechanism of the Electrical Responses

Shoichiro TONOMURA, Tsugufumi MATSUOKA, Naoto YAMAMOTO
and Hiroshi TSUBOMURA

*Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka
University; Machikaneyama-cho Toyonaka-shi 560 Japan*

The current-potential (I - U) curves for a Pd-TiO₂ diode, prepared by the vacuum evaporation of Pd on TiO₂ (Fig. 1-a), are sensitive to hydrogen in the ambient (Fig. 2). The diode is capable of monitoring hydrogen quantitatively from *ca.* 0.1 ppm to 2% in the air.

It is confirmed from both the I - U measurements and the work function measurements that the introduced hydrogen decreases the work function of Pd metal and consequently reduces the Schottky barrier height at the Pd and TiO₂ interface. The decrease in the work function of Pd is brought about by the reaction of hydrogen with the preadsorbed oxygen on the surface of Pd, resulting in its removal from the surface as water. Below 60°C, the diode has no sensitivity for other reducing gases such as hydrocarbons, but becomes sensitive to CO, C₂H₅OH and C₃H₆ at higher temperatures (Fig. 5). The Pt-TiO₂ (Fig. 6) and Au-TiO₂ diodes show I - U behavior similar to that of the Pd-TiO₂ diode. The sensitivity to hydrogen decreases in the following order; Pd > Pt > Au (Fig. 7). The Pd-ZnO (single crystal or sinter) diode is also sensitive to hydrogen (Figs. 8 and 9).

4 ま と め

Pd や Pt などの金属を酸化物半導体に蒸着して作成した金属-半導体接合素子の電気特性は、還元性ガスによっていちじるしく影響され、空気中に含まれるこれらのガスを接合素子を用いて定量できることがわかった。また、室温付近では水素ガスにのみ感度を持ち、水素ガスだけを選択的に定量できることがわかった。Pd と半導体との接合による水素ガスセンサーがこれまでにいくつか報告されているが^{(20)~(23)}、その作動原理は Pd の水素吸蔵にともなう仕事関数の変化であると考えられてきた。

しかし、本実験により、Pd の仕事関数の変化は Pd 表面の吸着酸素と還元性ガスとの化学反応に起因しており、温度によっては水素原子を含まない還元性物質にも素子が感度をもつことを明らかにした。この素子は、その電気的性質が表面で進行する化学プロセスにより規定されるという点で興味をもたれるとともに、金属や触媒表面で起こるガス吸着や化学反応にともなう仕事関数の変化を、その反応条件下で観測するのに利用でき、気体センサーだけでなく、触媒反応の研究にも応用できると考えられる。