

酸化銅超微粒子膜の電気的性質

尾島磨佐基,* 小澤 哲,** 檜村誠一,* 竹内 学,*** 長坂秀雄***

(昭和61年9月8日受理)

Electrical Properties of Copper Oxide Fine Particle Layers

Masaki OJIMA,* Satoru OZAWA,** Seiichi KASHIMURA,*
Manabu TAKEUCHI *** and Hideo NAGASAKA ***

Abstract — The variation in the electrical conductivity associated with the change in oxygen pressure and temperature have been studied for copper oxide fine particle layers. The copper oxide fine particle layers were prepared by heating of copper fine particle layers in air, which deposited on glass substrate by argon gas evaporation method.

It was found through X-ray diffraction that cupric oxide was reduced into cuprous oxide at the temperature range 150°~230°C in vacuum and that the cuprous oxide reduced to copper at about 300°C. These results indicate that reduction is easier to occur in copper oxide fine particles than in bulk material, suggesting that the oxygen dissociation energy decreases in the copper oxide fine particle layers.

The electrical conductivity of cuprous oxide fine particle layers increased with an increase in the oxygen pressure. The cuprous oxide fine particle layers showed the highest oxygen sensitivity at about 150°C. The oxygen pressure dependence of the conductivity agreed with the conventional law $\sigma \propto P_{O_2}^{(1/8 \sim 1/4)}$ above 1 Torr, while it departed from the law less than 1 Torr.

1. 緒 言

現在、研究が進み、実用化されている酸化物半導体ガスセンサーの大半は、化学組成の安定な n 型半導体を用いた表面制御型のものである。これに対し、p 型の酸化物半導体は雰囲気により半導体内部まで組成が変化してしまうものが多く、ガスセンサーとしてはバルク制御型と呼ばれるタイプになる。表面制御型ガスセンサーへのガス吸着は物理的吸着であるが、バルク制御型へのガス吸着は本質的には化学吸着であり、一般的に、

応答速度、作動温度などが表面制御型に比べて劣るといわれている¹⁾。しかし、p 型酸化物半導体は低温でも比較的大きな触媒活性を示し、可燃性ガスの酸化に関与するものが多く²⁾、可燃性ガス用センサーへの応用が期待されている。

ガスの検出感度向上のために、ガスとセンサーとの接触面積を大きくする工夫が考えられる。その一つとして物質を超微粒子化する試みがなされている³⁾。超微粒子化により、その物質の結晶構造や触媒活性などにかかわる物性が大きく変化する可能性が指摘されている。

酸化第一銅(以下 Cu₂O)は生成エネルギーが小さ

* 茨城大学大学院工学研究科電気工学専攻(日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学工学部共通講座(応用物理学)(日立市中成沢町)

Common Chairs (Applied Physics), Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

*** 茨城大学工学部電気工学科(日立市中成沢町)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

く、易還元性であり、非化学量論に基づく典型的な p 型半導体である^{2),5)}。本研究では、酸化銅超微粒子堆積膜を作製し、得られた膜の酸素に対する応答性を測定することにより、p 型半導体ガスセンサーとしての可能性を検討した。

2. 実験

2.1 銅および酸化銅超微粒子堆積膜の作製

超微粒子の生成には、アルゴン（以下 Ar）ガス中蒸発法⁶⁾を用いた。ただし、Cu₂O 超微粒子のガス中蒸発法による直接生成は、溶融した銅の表面に酸化銅が生成するため銅の蒸発が阻害され困難である。そこで本研究では、まず銅（Cu）超微粒子堆積膜を作製し、それを空气中で加熱して酸化第二銅（CuO）とし、さらにそれを還元して Cu₂O とする方法をとった。

Fig. 1 に超微粒子生成装置の構成を示す。Cu 超微粒子

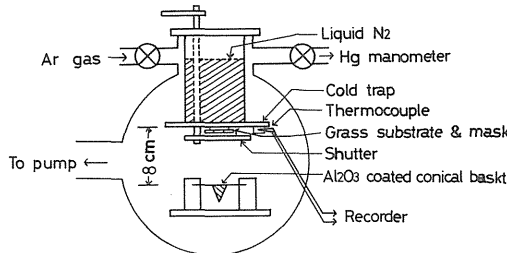


Fig. 1 Experimental apparatus for deposition of Cu fine particle layers.

の生成は次の手順で行った。まず、チャンパー内を 4×10^{-4} Torr まで排気し、装置上部のコールド・トラップを液体窒素で -150°C から -180°C まで冷却する。ついで、Ar ガス（99.9%）をチャンパー内に 10 Torr まで導入し、アルミナるつばから粉末銅（和光純薬工業 試薬 1 級）を加熱蒸発させた。蒸発源温度は 1200°C から 1300°C とした。コールド・トラップ表面にあらかじめ金電極を蒸着したガラス基板（コーニング 7059, $23\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ）を固定しておき、この基板の上に Cu 超微粒子を堆積させた。試料の形状を Fig. 2 に示す。

Cu 超微粒子の粒度をそろえるため、蒸発初期と蒸発終了時の超微粒子はシャッターで除去した。Cu 超微粒子の付着量、膜厚は制御が困難であるため、試料ごとによる変動は避けられなかった。X線回折用試料も同時に作製した。作製した Cu 超微粒子膜を空气中で加熱酸化

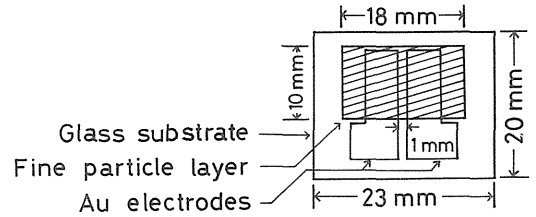


Fig. 2 The electrode structure for electrical measurements in Cu oxide fine particle layers.

して CuO 超微粒子膜とし、さらにそれを真空中で 200°C から 300°C に加熱することにより Cu₂O 超微粒子膜を得た。

2.2 CuO および Cu₂O 超微粒子膜の電気伝導度の温度依存性の測定

Fig. 3 に示した真空容器内で各種超微粒子膜の電気伝導度の温度依存性を測定した。試料はヒータを取りつけたステンレス鋼板上に固定し、リード線を金電極に銀ペーストで接続した。リード線の接続部は、さらにガラス板ではさみ補強した。測定は、チャンパー内を約 2×10^{-4} Torr に排気し、室温から 300°C または 400°C までの昇温・降温を 1 回ないし 2 回繰り返した。昇温速度は $10 \sim 15$ deg/min である。試料に加えたバイアス電圧は 0.01V である。また、酸素を圧力 0.1 Torr に保ってフローした雰囲気中においても、同様の測定を行った。

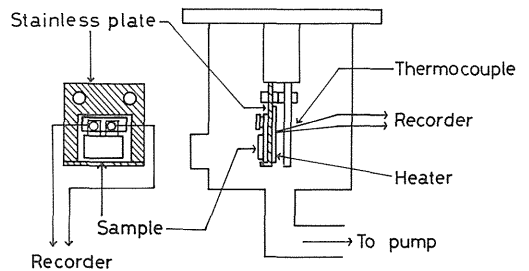


Fig. 3 Vacuum chamber for electrical measurements.

2.3 X線回折

X線回折用超微粒子膜試料を電気伝導度の測定用試料と同じ条件下に置き、昇温に伴う試料の状態変化を X線回折装置で調べた。

2.4 Cu₂O 超微粒子膜の酸素に対する応答性の測定

所定の温度に保持した Cu₂O 超微粒子膜試料が置かれている真空チャンバー内に所定量の酸素を導入し, 30 分後に排気する。酸素導入前, および導入後 30 分間, また, 酸素排出後 30 分間の酸素の吸・脱着に伴う電気伝導度の変化を測定した。実際には, 酸素圧力をパラメータとした応答の温度依存性と, 温度をパラメータとした応答の圧力依存性を測定した。酸素の導入前および酸素の排出後の真空度は約 2×10^{-4} Torr である。また, 測定電流値が十分に安定するまで酸素の導入は行わないものとした。酸素圧力の測定は, 圧力範囲により, マノメータ, ピラニゲージ, シュルツゲージ, BAゲージを使い分けた。また, 測定前には試料を約 2×10^{-4} Torr 中で 300 °C まで昇温し, 吸着ガスを十分脱離させた。比較のため Ar を用いて同様の測定を行った。

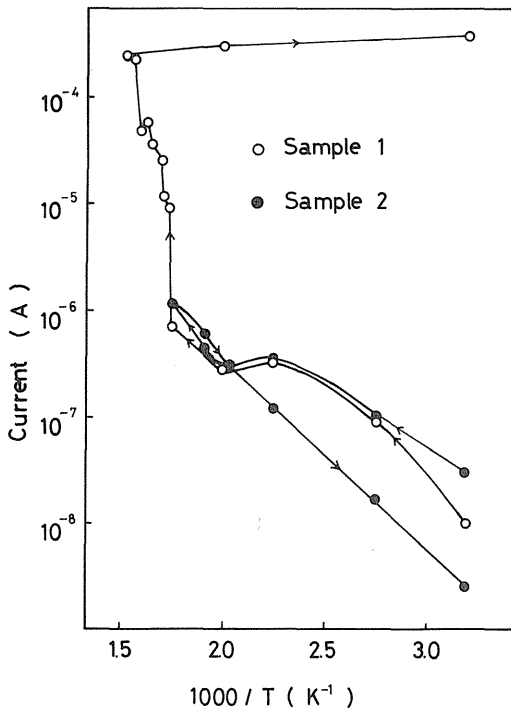


Fig. 4 Variation of current with heat cycle for thick layers.

- (○); Currents for a thick layer (sample 1) of which temperature was increased up to about 400°C.
- (●); Currents for a thick layer (sample 2) of which temperature was increased up to about 300°C.

3. 結果および考察

3.1 昇温による電気伝導度と状態の変化

約 2×10^{-4} Torr の真空中における試料の室温から約 400 °C (sample 2 においては 300 °C) までの電気伝導度の変化を Figs. 4, 5 に示す。Fig. 4 は比較的堆積量の多い(厚い)膜における結果であり, Fig. 5 は堆積量の少ない(薄い)膜における結果である。

試料により多少異なるが, 1 回目の昇温時には大まかには次の 4 つの状態が出現した。

- 状態 1 室温～150 °C 付近まで。電気伝導度は, 温度の上昇につれて増加する。
- 状態 2 150°～230 °C の温度範囲(試料により多少異なる)。電気伝導度は, 温度の上昇につれて減少する。

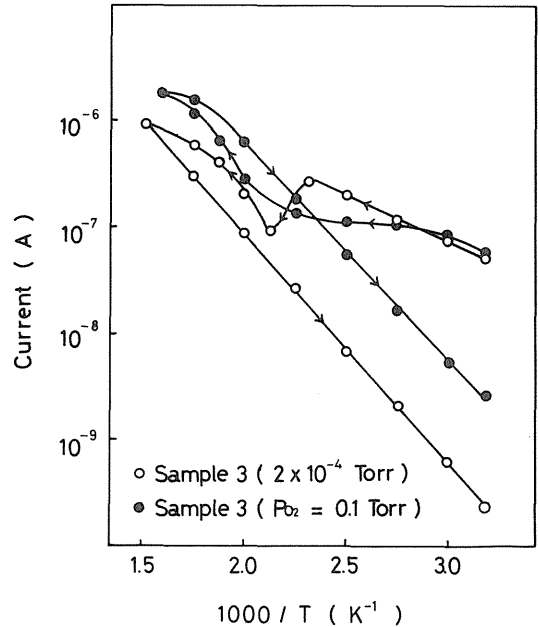


Fig. 5 Variation of current with heat cycle for thin layer.

- (○); Currents for a thin layer (sample 3) in a vacuum of about 2×10^{-4} Torr.
- (●); Currents for a thin layer (sample 3) under an oxygen pressure of about 0.1 Torr.

状態3 約200℃以上。電気伝導度が再び温度の上昇につれて増加するようになる。試料によっては、300℃以上で状態4に移る場合がある。温度が上がるにつれ電気伝導度の変化率が減少する。

状態4 300℃以上で電気伝導度が不連続的に急上昇する。再び温度を室温まで下げても伝導度はほとんど変化しない。400℃までの測定では厚い試料のみに見られた。

Fig.6に、加熱酸化前の試料、状態1、状態3、状態

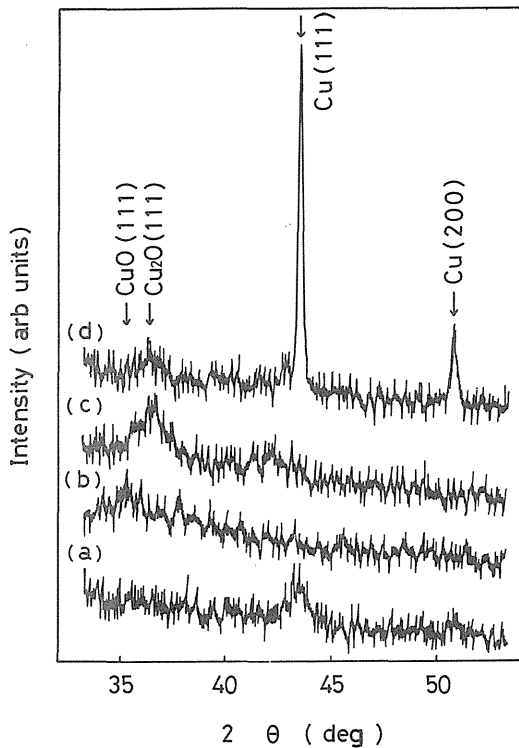


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of fine particle layers.

(a) Cu fine particle layer, (b) state 1, (c) state 3, (d) state 4.

4のX線回折の結果を示す。空気中での加熱酸化により膜の組成は、CuからCuOに変化したことがわかった。さらに、このCuO超微粒子膜を約 2×10^{-4} Torrの真空中で加熱するとCuOからCu₂Oへ、さらにCuへ還元されることが判明した。また、状態2のX線回折では、明確な回折線が見られなかった。

状態2では、CuOからCu₂Oへの還元が進行している。

電流の温度変化が連続的なことから、この還元は滑らかに進行していると考えられる。通常のパルク試料の場合にはCuOからCu₂Oへの還元は800℃以上で緩慢に進行するといわれているが⁷⁾、Figs. 4, 5の結果は、超微粒子状態では格子内酸素まで容易に脱離してしまうほどCuOの生成エネルギーが低下していることを示唆している。

状態3では、試料はほぼ完全にCu₂Oとなっている。Cu₂Oの組成は、常に化学量論的な理想組成から酸素過剰側にずれている。このため結晶内部に銅イオン空孔が生じてアクセプタとなるため、Cu₂Oはp型半導体の挙動を示す。高温になるに従い、電気伝導度の増加率が鈍るのは結晶内部の過剰酸素が脱離して行き、銅イオン空孔が減少するためと考えられる。2回目以後の昇温・降温に伴う電気伝導度の変化は、1回目の昇温時の最高温度を大きく超えない限り1回目の降温時の変化とほぼ一致する。このことから、Cu₂O超微粒子内部の酸素の量は、それまでに試料が経験した最高温度によって決まることが結論される。

1回目の降温時の測定から求めた各試料の電気伝導の活性化エネルギーをTable. 1に示す。活性化エネルギーは0.33~0.46 eVの範囲に分布している。通常のパルク状態のCu₂Oの電気伝導に対する活性化エネルギーは0.62~0.65 eV、銅イオン空孔の生成エネルギーは0.32 eV、銅イオン空孔からの正孔の電離エネルギーが0.3 eVと報告されている⁷⁾。Cu₂O超微粒子では酸素の吸着面積が非常に広いことから、銅イオン空孔の生成エネルギーが低下しているものと思われる。

Table 1 Weights and activation energies for conduction for fine particle layers.

Sample	1	2	3	
Weight of Cu fine particle layer [mg]	1.0	0.7	< 0.5*	
Pressure [Torr]	2×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}	0.1(O ₂)
Activation energy for conduction for Cu ₂ O fine particle layer [eV]	—	0.33	0.41	0.40

* Weight of Cu fine particle layer was less than 0.5 mg.

Fig. 5の黒丸で示した曲線は、 2×10^{-4} Torrの真空中で測定した試料を酸素雰囲気中で加熱し、再酸化してCuO状態としたものを、酸素をフローし、その圧力を0.1

Torrに保った雰囲気中で昇温・降温し、それに伴う電気伝導度の変化を測定した結果である。この結果より、試料は、 2×10^{-4} Torrの真空中で測定した場合と同様の状態変化をしていることがわかる。ただし、降温測定より求めた電気伝導度の活性化エネルギーは、真空中の測定によるものと変わらないが、電気伝導度の値は、1ケタほど増加している。これは、酸素圧力 0.1 Torr 以下の雰囲気中では超微粒子のCu₂O構造は安定しており、酸素圧力に比例してキャリアが増加することを表わしている。

状態4では、Cu₂OからCuへの最終的な還元が起こっている。堆積量の多い膜では、還元されたCu超微粒子が、電極間を結ぶフィラメントを形成するため、電気伝導度が不連続的に急上昇すると推察される。状態4を経験した試料では、X線回折図 (Fig.6 参照)において強いCuの回折ピークが見られることより、還元されたCu超微粒子が結合成長していることがわかる。

3.2 Cu₂O超微粒子膜の酸素に対する応答性の温度依存性

導入酸素の圧力を 0.1 Torrとし、試料温度を50°~300 °Cの範囲で変化させて、Cu₂O超微粒子膜の電気伝導度の酸素に対する応答性を測定した。その結果を Fig.7 に示す。縦軸は、酸素導入前(すなわち真空中)に対する酸素導入後の電流増加率である。酸素導入直後は電流値が安定しないため、導入後10~30分の平均値と電流値の変動幅を示した。なお測定前には、試料を 2×10^{-4} Torr中で300°Cまで加熱し、吸着ガスの脱離を十分に行った。

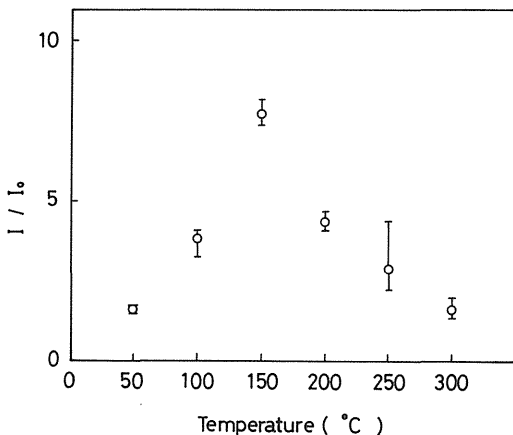


Fig. 7 I/I_0 v.s. temperature. I/I_0 ; The rate of current in oxygen to that in vacuum.

酸素の導入に伴う電気伝導度の増加率が最大となるのは150 °C付近である。150 °Cより低温側ではCu₂O超微粒子の酸素の吸脱着に関する活性が小さく、高温側では酸素の脱離が徐々に強くなり吸着と平衡してしまうため、酸素に対する応答が減少すると考えられる。酸素の排出30分後の電流値は、導入前の電流値の40%以内に回復した。

3.3 Cu₂O超微粒子膜の酸素に対する応答性の圧力依存性

200 °CにおけるCu₂O超微粒子膜の酸素に対する応答性の圧力依存性を Fig.8 に示す。酸素吸着以外の効果

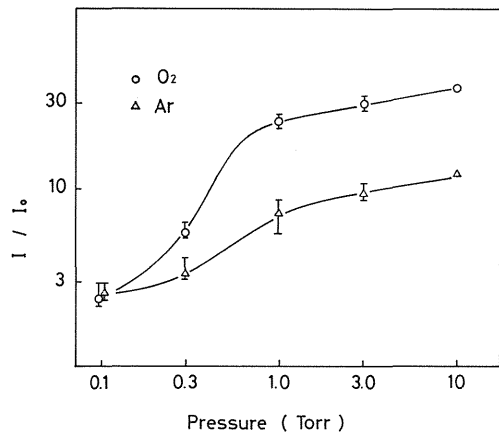
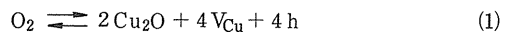


Fig. 8 I/I_0 v.s. gas pressure. I/I_0 ; The rate of current in oxygen to that in vacuum.

を考慮するため、Arガスによる同様の実験も行った。縦軸は、ガス導入前の真空中に対する導入後の電流増加率である。ガス導入直後は電流値が安定しないため、導入後10~30分の平均値と電流値の変動幅を示した。CuからCu₂Oへの生成エネルギーは比較的に小さいため、吸着酸素は容易に格子間酸素となる。通常、Cu₂Oは常に酸素過剰状態にあるため、酸素の吸脱着機構は次式に従う^{2), 5), 7)}。



ここで、 V_{Cu} は銅イオン空孔、 h は正孔を示す。質量作用の法則から、

$$[\text{h}] \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (2)$$

銅イオン正孔がすべて電離するならば, $[V_{Cu}] = [h]$ が成立するため, 質量作用の法則から,

$$[h] \propto P_{O_2}^{1/8} \quad (3)$$

が成立する。単純には, 電気伝導度は正孔濃度に比例するため, 電気伝導度も $P_{O_2}^{1/8}$ に比例する。実際には, 正孔が銅イオン空孔に対して自由でないなどの理由から, 電気伝導度は $P_{O_2}^{1/5} \sim P_{O_2}^{1/7}$ に比例すると報告されている⁷⁾。

Fig.8 に示した結果においては, 酸素圧力 1 Torr を境に低圧側と高圧側で異なる酸素圧力依存性が見られる。本研究で作製した Cu_2O 超微粒子膜も, 高圧側では前述の報告 ($P_{O_2}^{1/5} \sim P_{O_2}^{1/7}$ に比例する) にほぼ一致する酸素圧力依存性を示すことがわかった。一方, 1 Torr より低圧側における挙動は次のように解釈できる。 Cu_2O 超微粒子が高温下 (300 °C 程度) で酸素を脱離し続け, 酸素過剰であった組成が逆転して Cu 過剰となった場合には, 酸素の吸着量が少ないと (酸素圧力が 0.1~1 Torr の範囲では) 式(1)の過程に従うような銅イオン空孔が生じるとは限らず, また, この過程で直接生成される正孔も銅の酸化に消費されてしまうと考えられる。このため酸素分子 1 個の吸着で生成される正孔は著しく減少し, 酸素圧力に対する電気伝導度の依存性が増すと推定される。

4. 結 言

p 型半導体である酸化銅超微粒子膜を作製し, 真空中

における昇温に伴う電気伝導度と超微粒子の化学的な状態変化, および酸素吸着による電気伝導度の変化を調べた。真空中における昇温により, 酸化銅超微粒子は CuO から Cu_2O へ, さらに Cu への還元を, 通常のパルク状態の試料に比べかなり低温で速やかにうけることがわかった。真空中, 300°C で処理した Cu_2O 超微粒子膜は, 酸素圧力が 1 Torr 以下の雰囲気中では通常 $P_{O_2}^{1/8} \sim P_{O_2}^{1/4}$ に比例する電気伝導度の酸素圧力依存性に従わない。これは昇温に伴う酸素の脱離によって, Cu_2O 超微粒子が Cu 過剰状態となっているためと考えた。

本研究の一部は, 機械工業振興助成財団の援助によるものであること記し, 感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 山添 昇: 電気化学 50 (1982) 29~37.
- 2) 清山哲郎: 金属酸化物とその触媒作用 (講談社, 1978) 97~102.
- 3) 阿部 惇: 超微粒子 (固体物理・別冊特集号, 1984) 131~135.
- 4) 荒井弘通: 表面 17 (1979) 675~692, 746~757.
- 5) 前田正雄: 表面物性工学入門 (朝倉書店, 1970) 163~166.
- 6) 上田良二: 粉粒体工学 (槇書店, 1985) 24~35.
- 7) 田部浩三他: 金属酸化物と複合酸化物 (講談社, 1978) 7~10.