九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

層状物質CuFeTe_2の酸素ガス応答におけるインピーダンス特性

井川, 幸昌
九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻 : 修士課程

栗焼, 久夫
九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻

https://doi.org/10.15017/1515764

出版情報：九州大学大学院システム情報科学紀要. 4 (2), pp.191-194, 1999-09-24. 九州大学大学院システム情報科学研究院
バージョン：
権利関係：

九州大学大学院
システム情報科学研究科報告
第4巻　第2号　平成11年9月

Research Reports on Information Science and
Electrical Engineering of Kyushu University
Vol.4, No.2, September 1999

層状物質 $CuFeTe_2$の酸素ガス応答におけるインピーダンス特性

井川　幸昌*・栗焼　久夫**

Impedance Characteristics in Oxygen Response of Layered Material $CuFeTe_2$

Yukimasa IKAWA and Hisao KURIYAKI

(Received June 21, 1999)

Abstract: The dc resistance of layered material $CuFeTe_2$ responds to oxygen concentration by intercalation. We have investigated oxygen response of the impedance in the frequency range of 20Hz ~ 1MHz. From analizing by the complex impedance plot, it has been found that the ac equivalent circuit parallel and perpendicular to the sintered sample surface represents a resistance $R_{/\!/}$, and the parallel circuit of a resistance $R_{\perp}$ and a capacitance $C_{\perp}$, respectively. The $R_{\perp}$ has been also found to linearly respond to the oxygen concentration at room temperature.

Keywords: Intercalation, Oxygen sensor, Layered material, Complex impedance plot

1. はじめに

酸素センサは製造プロセス，自動車，医療など幅広い範囲で利用されている．現在実用化されている酸素センサはTiO_2やSnO_2などの酸化物を用いる酸化物半導体式，安定化ジルコニアを用いるジルコニア限界電流式，ガルバニ電池式などがある．酸化物半導体式では酸素空孔の数により抵抗率が変化することを動作原理としているため動作温度が高い．現在，酸化物半導体に他の原子をドープするなどの研究が行われている[1),2)]．また，ジルコニア限界電流方式では，固体電解質中のイオン伝導を動作原理としているため動作温度が約400℃と高くなってしまう．現在，固体電解質を別の酸化物やフッ化物に変えるなど動作温度を下げる研究がなされている[3),4),5)]．唯一，ガルバニ電池式はセンサ素子部を加熱せずに室温で動作する．

我々は新しい酸素ガス検出方法として，層状物質への酸素インターカレーションを利用した室温動作型酸素センサの開発を行っている．層状物質$CuFeTe_2$はエネルギーギャップ約0.11eVのP型半導体と考えられる[6)]．また，その結晶構造は面心正方格子の位置にTe原子が配位し，単位格子の下半分のTeによってつくられる四面体の中心にCu及びFeが配位する．単位格子の上半分には陽イオンがないため，この上半分のTe面間がファンデルワールスギャップとなり，このギャップに沿って，即ち，c軸方向に垂直に劈開性を有する[7)]．この$CuFeTe_2$は雰囲気の酸素濃度に対応して，酸素インターカレーション量が可逆的に決定される．この酸素インターカレーションによってファンデルワールスギャップが広がり，層に垂直方向の抵抗率が増加することがわかった．これまで$CuFeTe_2$単結晶を粉末化したものを用いて焼結体とした試料の酸素ガス応答について研究してきた[8)]．その結果，$CuFeTe_2$の抵抗率は酸素に応答し，窒素，アルゴン，一酸化炭素には応答しないガス選択性を持つ[9)]．また，焼結体中の結晶粒径を小さくすることで酸素応答の感度及び応答時間を改善することができることなどがわかった[10)]．

これまでは，DC抵抗の酸素ガス応答について実験を行ってきた．今回，室温における$CuFeTe_2$焼結体試料のインピーダンスの酸素応答特性を調べるため，異なる酸素濃度に対するインピーダンスを測定した．そして，その複素インピーダンスプロットによる解析から，焼結体試料の交流酸素ガス応答，等価回路及びそのR，Cを求めた．

2. 試料作製及び実験

2.1 試料作製

$CuFeTe_2$単結晶をブリッジマン法により作製した．モル比Cu:Fe:Te=1:1:2の割合でCu片（5N），Fe線（4N），Te片（6N）を内径10mmの石英管に真空封入（~10^6Torr）する．最高温度1000℃の温度分布を持つブリッジマン炉内を6mm/hの速度で石英管を降下させる．得られた$CuFeTe_2$単結晶は金属光沢と強い劈開性を有していた．また，電気抵抗率は異方性を持ち，c軸方向（劈開面に垂直）の抵抗率を$\rho^*_{\perp}$，c面内方向（劈開面に平行）の抵抗率を$\rho^*_{/\!/}$とすると，$\rho^*_{\perp}/\rho^*_{/\!/}$は$10^3$~$10^4$と大きい．

$CuFeTe_2$単結晶を微細化し，3ton/cm^{2}で一軸加圧成型した．これを内径8mm，長さ15cmのパイレックス管に真空封入し，350℃，10h焼結したものを試料とした．この時，試料は矩形状で約2mm×3mm×0.2mmである．ここ

平成11年6月21日受付
* 電子デバイス工学専攻修士課程
** 電子デバイス工学専攻

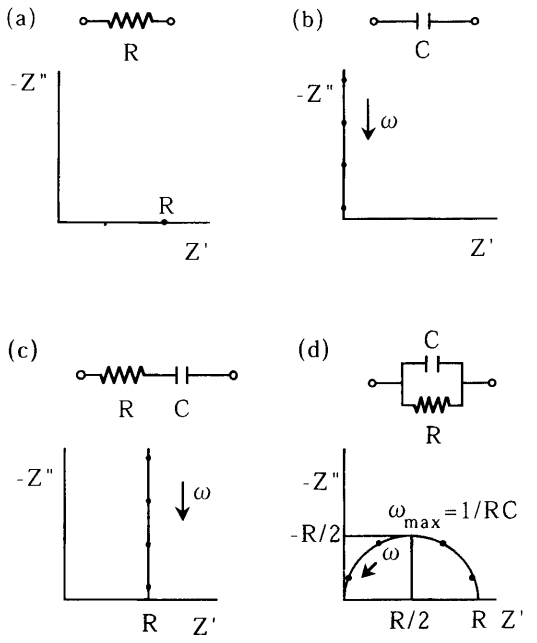

Fig.1 Complex impedance plot of the circuit which consists of R and C

で，微細化された微結晶は，層状構造を反映して形状異方性を持ち，板状である．これを一軸加圧すると，微結晶が試料面に平行に配向する．このため，試料面に対して垂直方向の抵抗率を$\rho_{\perp}$，平行方向の抵抗率を$\rho_{/\!/}$とすると，それぞれ微結晶の$\rho^*_{\perp}$，$\rho^*_{/\!/}$に対応した電気的振る舞いを示す．実際，焼結体試料の電気的異方性$\rho_{\perp}/\rho_{/\!/}$も10^3～10^4で，単結晶の$\rho^*_{\perp}/\rho^*_{/\!/}$とほぼ同じ値を示す．

2.2 実験方法

導電性ペースト（藤倉化成　ドータイトSH-1A）により銅線を焼結体試料に端子付けした．この焼結体試料のインピーダンスをLCRメータ（HP-4284A）を用いて四端子法で測定した．周波数f=20Hz～1MHzの範囲で48点のデータから複素インピーダンスプロットを行った．また，全圧1気圧下で窒素ガスと酸素ガスの混合ガスを流速100ml/minで流しながら測定を行う．試料室内の酸素濃度はジルコニア限界電流式酸素センサ（Fujikura FCX-SWα）によりモニタしている．酸素濃度は，空気組成比近くの２０％，１８％，１６％及び０％で実験を行った．

2.3 複素インピーダンスプロット

一般に，ある系に交流電圧を印加すると流れる電流は位相差θを持つ[11]．この時，複素インピーダンスは$Z^* = |Z|\,\mathrm{e}^{(-j\theta)} = Z' + jZ''$となる．ここで$Z'$はレジスタンス，$Z''$はリアクタンスである．

抵抗Rと容量Cからなる簡単な回路の複素インピーダンスプロットを**Fig.1**に示す．RとCの直列回路の場合（**Fig.1(c)**）のインピーダンスは

$$Z^* = R - \frac{j}{\omega C} \tag{1}$$

となり，そのインピーダンスプロットは実軸に垂直にRで交わる直線となる．また，RとCの並列回路の場合（**Fig.1(d)**）のインピーダンスは

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} - j\frac{\omega CR^2}{1+(\omega CR)^2} \tag{2}$$

となり，そのインピーダンスプロットは実軸上の$R/2$を中心とする半径$R/2$の半円となる．ここで，半円の頂点となる角周波数は$\omega_{\max} = \dfrac{1}{RC}$となる．

以上のことから各周波数に対するZ'，Z''を測定することで，複素インピーダンスプロットを行い，その軌跡から等価回路，及びRとCの値を推定できる．

3. 結果及び考察

室温における酸素濃度０％の時の複素インピーダンスプロットを**Fig.2**に示す．**Fig.2(a)**の焼結体試料面に平行方向の複素インピーダンスプロット$Z_{/\!/}$は，周波数に依らずほぼ実軸上の１点に集中している．従って，平行方向の交流に対する等価回路は**Fig.1(a)**のように抵抗$R_{/\!/}$（1.99Ω）のみで表すことができる．一方，**Fig.2(b)**の試料面に垂直方向の複素インピーダンスプロット$Z_{\perp}$はほぼ実軸上に中心を持つ半円を描く．従って，垂直方向の交流に対する等価回路は**Fig.1(d)**のように抵抗$R_{\perp}$と容量$C_{\perp}$の並列回路で表すことができる．この時，半円の半径より抵抗$R_{\perp}$は191KΩ，頂点の角周波数$\omega_{\max}$より容量$C_{\perp}$は21.4pFであることがわかる．この値を用いた計算結果を**Fig.2(b)**の実線で示しており，よく実験データを再現していることがわかる．

室温における酸素濃度０％，１６％，１８％，２０％の時の試料面に平行方向，及び，垂直方向の複素インピーダンスプロット$Z_{/\!/}$，$Z_{\perp}$をそれぞれ**Fig.3(a)**，**(b)**に示す．**Fig.3(a)**から，平行方向の複素インピーダンスプロット$Z_{/\!/}$は，いずれの酸素濃度に対しても周波数に依らず実軸上の１点に集中することから，等価回路は$R_{/\!/}$であることがわかる．また，酸素濃度が変化しても$R_{/\!/}$の値は変わっていないこともわかる．一方，**Fig.3(b)**から，垂直方向の複素インピーダンスプロット$Z_{\perp}$は，いずれの酸素濃度に対してもほぼ実軸上に中心を持つ半径の異なる半円を描くことから，等価回路は$R_{\perp}$と$C_{\perp}$の並列回路であることがわかる．また，酸素濃度が大きくなるにつれて，その半径も大きくなっている．ただ，０％以外の複素インピーダンスプロットは，原点が実軸よりもわずかに正のリアクタンス側にずれている．これは，試料内部で部分的に緩和時間RCがばらつきを持ち，等価回路が１つのRC並列回路では表せない，などによるものと考えら

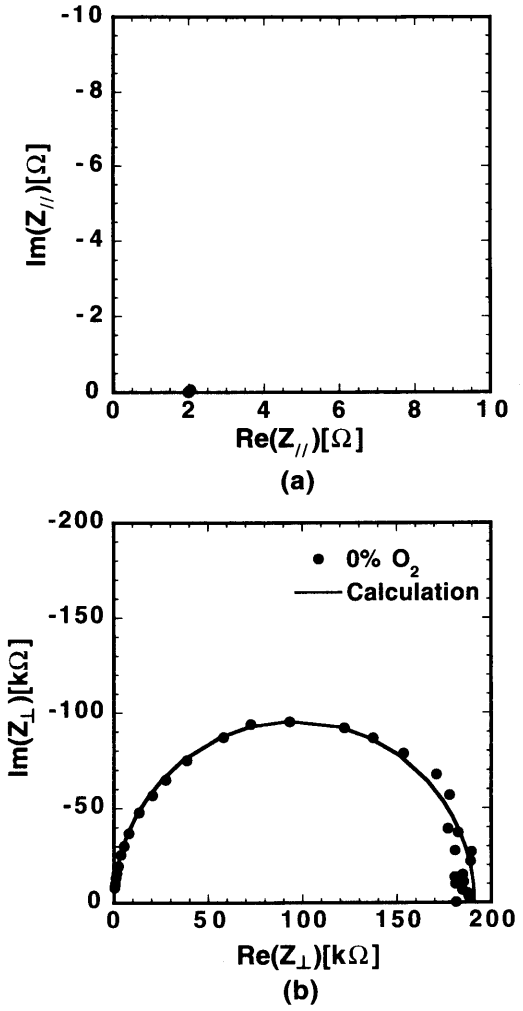

Fig.2 Complex impedance plot of (a) $Z_{/\!/}$ and (b) $Z_{\perp}$ at 0% O_2

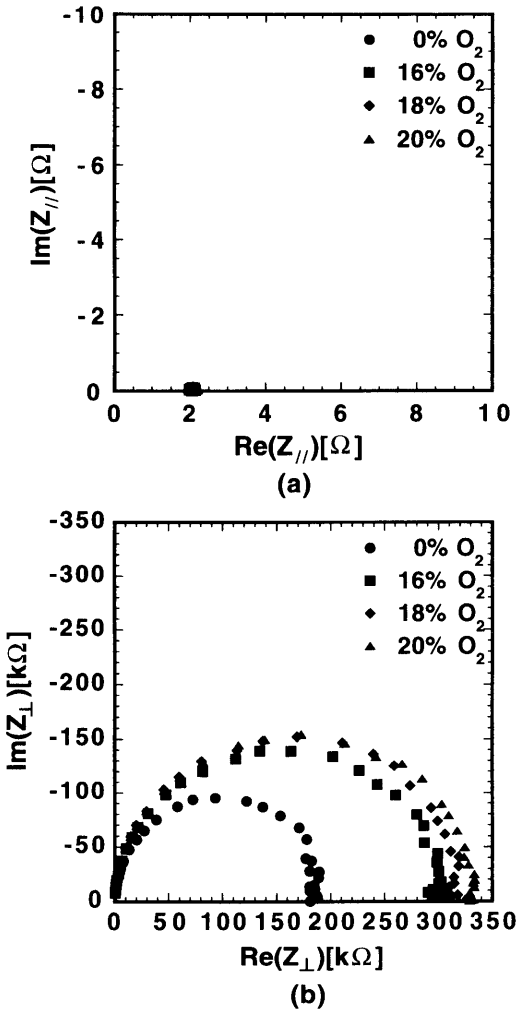

Fig.3 Complex impedance plot of (a) $Z_{/\!/}$ and (b) $Z_{\perp}$ at 0%, 16%, 18%, 20% O_2

れる[12].

以上の複素インピーダンスプロットから求めたそれぞれの酸素濃度における平行方向の抵抗$R_{/\!/}$を**Fig.4(a)**に，垂直方向の抵抗$R_{\perp}$と容量$C_{\perp}$を**Fig.4(b)**に示す．**Fig.4(a)**から，平行方向の抵抗$R_{/\!/}$は，酸素濃度に関係なくほぼ一定であることがわかる．一方，**Fig.4(b)**から，垂直方向の抵抗$R_{\perp}$は，酸素濃度の増大とともに直線的に増大することがわかる．このように酸素濃度の増大に対して$R_{/\!/}$は不変であるが，$R_{\perp}$が増大していくのは，先に報告した[8]DC法による抵抗$\rho_{/\!/}$，$\rho_{\perp}$の測定においてもその関係が見られる．これは，以下のように考えられる．一軸加圧成型によって得た高c軸配向性を持つ焼結体試料において，その微結晶中への酸素インターカレーション量に対応して，ファンデルワールスギャップが広がる．その結果，微結晶の$\rho^{*}_{\perp}$が増大し，高c軸配向性のため，$R_{/\!/}$に変化は見られないが，$R_{\perp}$に増大が見られると考えられる．

また**Fig.4(b)**から，空気組成比以下の酸素濃度の増大に対して，$C_{\perp}$は変化せずにほぼ一定であることがわかる．このことから，以下のように考えられる．焼結体試料全体の容量Cを主として担うのは，粒界の空隙C_p及び微結晶（結晶粒）の容量C_gであると考えられる．酸素インターカレーションによるファンデルワールスギャップの変化によりC_gも変化していると予想される．しかし，結果としてCは変化しないことから，CはC_gに影響されず，ほとんどC_pにより決定されていると推測される．

4. ま と め

$CuFeTe_2$焼結体試料の酸素ガス応答に対するインピーダンス測定を行った．複素インピーダンスプロットによ

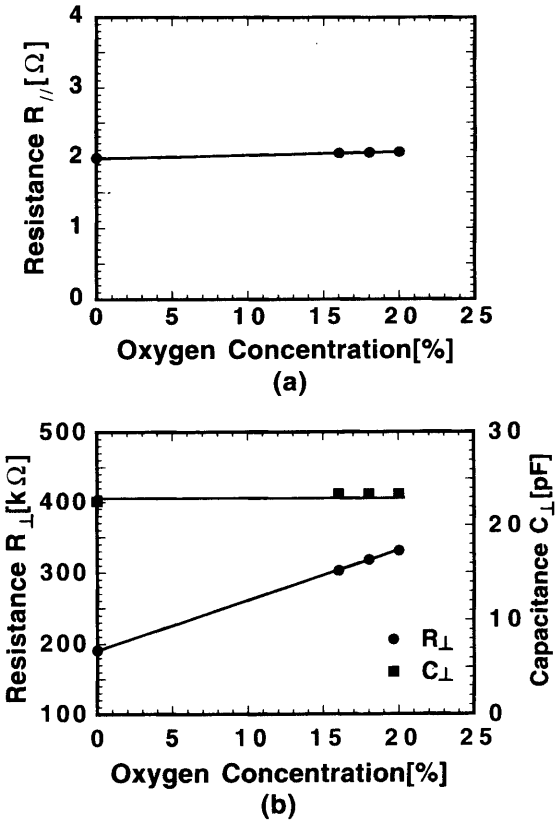

Fig.4 The oxygen concentration dependence of (a) $R_{/\!/}$ and (b) $R_{\perp}$, $C_{\perp}$

る解析から，焼結体試料の交流に対する等価回路は，試料面に平行方向は抵抗$R_{/\!/}$のみで，一方，垂直方向は抵抗$R_{\perp}$と容量$C_{\perp}$の並列回路で表すことができることがわかった．このことは実際に酸素センサを構成する上で，周辺回路との整合性を考える指針となる．また，室温における空気組成比以下の酸素濃度の変化に対して，平行方向の$R_{/\!/}$，垂直方向の$C_{\perp}$は変化せず，垂直方向の$R_{\perp}$のみが変化することがわかった．

参　考　文　献

1) K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rejas : Thin Solid Films **310** (1997) 161
2) D. S. Vlachos, C. A. Papadopoulos, J. N. Avaritsiotis : Sens. Actuator **B44** (1997) 458
3) A. Q. Pham, R. S. Glass : J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 3929
4) K. Yamamoto, T. Kasuga, M. Nogami : Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3297
5) N. Taniguchi, E. Yasumoto,Y. Nakagiri, T. Gamo : J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 1744
6) 栗焼久夫, 石田清, 金子義行, 平川一美：九大工学集報 **60** 巻 (1987) 629
7) H. Kuriyaki, K. Kishiro, S. Nishioka, K. Hirakawa : Proc. of Int. Conf. on Electronic Components and Materials (1992) 493
8) H. Kuriyaki, K. Kishiro, K. Hirakawa : J. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1604
9) 木城耕一, 栗焼久夫, 平川一美：九大工学集報 **65** 巻 (1992) 607
10) K. Kishiro, H. Kuriyaki, K. Hirakawa : J. J. Appl. Phys. **32** (1993) 674
11) 緒方直哉：“導電性高分子”講談社サイエンティフィク (1990) 30
12) 逢坂哲彌, 小山昇：“電気化学測定法”講談社 (1996) 256