

高屈折率プリズムを使った Otto 配置型表面プラズモン水素センサ

Otto-type surface plasmon sensor elements for hydrogen gas detection

秋田県産業技術センター ○山根 治起, 柴田 寿人

Akita Industrial Technology Center, ○H. Yamane, H. Shibata, E-mail: yamane@aitc.pref.akita.jp

脱炭素社会の実現に向けて、水素エネルギーへの期待が高まっている。爆発の危険性が高い水素の活用には、安定かつ信頼性の高い水素センサが不可欠である。著者の一人は、水素感応性を有する光干渉素子(キャビティセンサ)にて、広濃度水素の計測について報告している[1]。本研究では、新たなセンサ素子として、高屈折率プリズム基板上に水素感応光学積層膜を形成した Otto 配置型表面プラズモンセンサの水素応答について報告する。

センサ素子は、[水素感応金属層/低屈折率誘電体層]/高屈折率プリズムを基本構造として、水素感応層と誘電体層との積層界面における表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用することで水素検知を行う。このとき、水素感応層を、図 1 に示すように、[表面触媒層/水素透過層/水素検知層]積層膜で構成して機能分割を図ることで、検知感度や応答速度といった要求性能に応じた材料設計が可能となる。特に、水素透過層の厚さを 100 nm 以上とすることで、表面媒質の屈折率変動やコンタミの影響などが低減でき、水素のみを選択的、かつ安定に検知できる。

図 2 に、[Pt (5 nm)/PdCuSi (150 nm)/Pd (5 nm)/SiO₂ (172 nm)]/基板で構成された Otto 配置型表面プラズモンセンサの光学シミュレーションの結果を示す。Pt、PdCuSi、および、Pd が、それぞれ、表面触媒層、水素透過層、水素検知層として機能する。積層膜を構成する各材料の誘電率(屈折率&消衰係数)は、分光エリプソメーターにて測定し、また、基板の屈折率は、Ohara S-TIH57 を想定して $n=1.95504$ として計算を行った。水素検知では、センサ表面に接触した水素分子が、Pt 触媒層にて原子状に解離され、PdCuSi アモルファス層を通して積層膜の内部に拡散・固溶して、Pd 層の光学特性を変化させる。図 2 に示すように、反射スペクトルは、Pd 層の光学特性に敏感であり、Pd の水素化(Pd-H_xの生成)にともなって、大きく変化することが期待される結果となった。一方、表面プラズモン共鳴角($\theta_1=52.3$ deg.)での反射率の急峻な減少は、表面媒質の屈折率を変えても変化は見られなかった。

水素センサを、スパッタ法を用いて実際に作製して、室温大気中での検知実験を行った。なお、水素検知層には、水素脆化の防止を目的として PdAg 合金膜を用いた。図 3 に示すように、水素-窒素混合ガス(H₂/N₂=4%, 200 ml/min.)の暴露にともなって、検知信号の明瞭な変化が確認された。一方、PdAg を形成していない試料では水素応答は見られなかった。本研究は、科研費(23K04619)の助成を受けて実施した。

[1] 山根他, 電気学会論文誌 E 144, 117 (2024).

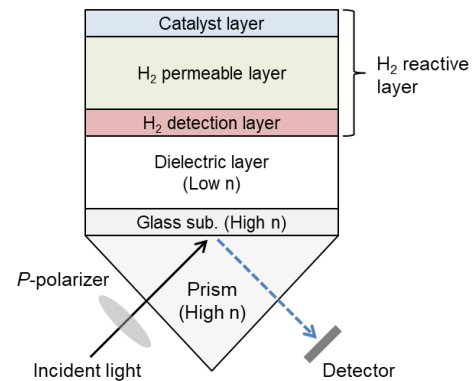


Fig. 1. Schematic for Otto-type SPR sensor element consisting of hydrogen-sensitive stacked film.

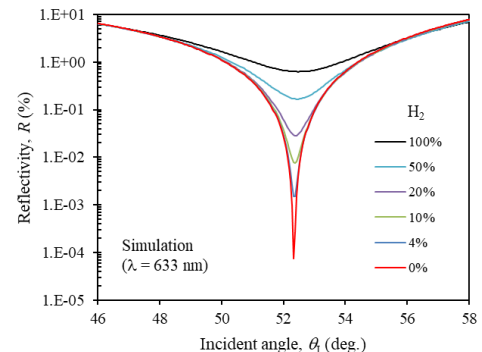


Fig. 2. SPR simulation for [Pt/PdCuSi/Pd/SiO₂] stacked film formed on high refractive substrate.

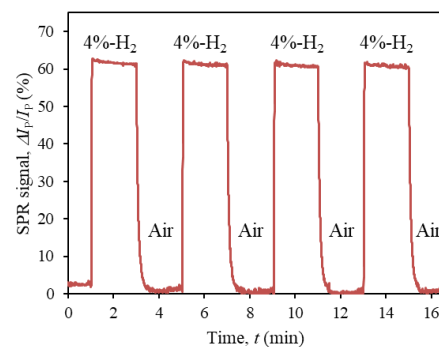


Fig. 3. Optical response in Otto-type SPR sensor to H₂-N₂ mixture gas.