Pt ナノドットを用いた抵抗変化型水素センサの検出特性

Resistive Hydrogen Sensors Consisting of Platinum Nanoparticles

慶應大理工 電子工¹, JST CREST²○星野 伸介¹, 竹内 豪¹, 高橋 綱己^{1,2}, 内田 建^{1,2}Dept. Electronics and Electrical Eng., Keio Univ.¹,CREST, Japan Science and Technology Agency²○Shinsuke Hoshino¹, Go Takeuchi¹, Tsunaki Takahashi^{1,2}, and Ken Uchida^{1,2}

E-mail: s.hoshino@ssn.elec.keio.ac.jp, uchidak@elec.keio.ac.jp

【背景および目的】 従来の Pd ナノドットを用いた抵抗変化型センサ[1, 2]は、小型かつ室温で動作し低濃度水素に対して高感度という特徴を持つため、今後の水素需要の増加に伴い実用化が期待されている。しかし、このセンサは Pd ナノドットの水素吸蔵に伴う膨張、ナノドット同士の物理的接触を利用するため、Pd が水素化物となったことによる抵抗増加の影響も含んでしまう。そのため、水素検出後に特性が安定しないという問題があった。また、水素以外の検出の報告例は、我々の知る限りメタンのみ[3]である。本研究では、水素検出後の特性の安定性向上を図るとともに、検出報告例がほとんど無い揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) を検出することを目的とした。Pd と同様に水素に対して高い触媒能力を持つ Pt に着目し、Pt ナノドットセンサを作製した。従来型センサとの水素検出特性の比較調査を行い、エタノールの検出を試みた。

【実験方法】 EB 蒸着法により SiO₂ 基板上に Pt ナノドットが密集した細線を形成し、コンタクト用電極としてパッド領域にのみ Al を堆積させた (図 1)。デバイス作製後、デバイスをバークすることによりセンサ特性の再現性を向上させた。センサ部であるナノドット細線を標的ガスに暴露し、細線間の抵抗値の時間依存性を測定した。参照用のベースガスは窒素を用い、窒素をベースとして水素 0.1%・エタノール 7% を含有するガスを標的ガスとして用いた。ベースガス 5min, 標的ガス 20 min と切り替え測定し、Pd 及び Pt ナノドットセンサの検出特性について比較を行った。

【結果および考察】 Pd ナノドットでは、水素に暴露する時間が長くなるにつれ、抵抗が増大する傾向が観察された。これは Pd が水素化物になることに起因すると考えられる。一方、Pt ナノドットを用いたセンサの方が水素 0.1% に対して感度、回復特性ともに優れている結果となった。また、感度がピークに達した後一定となり特性が安定した (図 2)。これは、バルク Pt は水素吸蔵量が少なく水素化物とはならず、Pt 表面に解離吸着した水素イオンのみが電気特性に影響を及ぼしているためと考えられる。水素検出時には、Pt 表面に水素イオンが吸着することでクーロン力により Pt ナノドット間の真空準位が引き下げられ、エネルギー障壁が小さくなる。それにより抵抗が減少したと考えられる。Pt ナノドットでの水素検出は水素化物による抵抗増加を含まないため、安定したセンサ特性が得られる。また、エタノールの検出に成功し、感度、応答時間が Pt ナノドットで良い結果となった (図 3)。

【結論】 Pt ナノドットを用いることで従来のナノドット抵抗変化型水素センサの検出特性の不安定性を改善した。Pt ナノドット抵抗変化型センサで揮発性有機化合物であるエタノールを初めて検出した。今後、高感度水素センサの実現のため Pt ナノドットの利用が期待できる。

【参考文献】

- [1] Igor Pavlovsky., *Nanotech.*, (2008) 211.
 [2] Bo Xie *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **115** (2011) 16161.
 [3] D. Gupta *et al.*, *Sens. Actuators B.*, **196** (2014) 215.

図 1 : デバイス構造

図 2 : 水素 0.1% の検出特性

図 3 : エタノール 7% の検出特性