Pd 修飾グラフェンセンサの水素感度の Pd サイズ依存性

Pd-Size Dependence of Graphene Hydrogen Sensors Decorated with Pd Nano Particles 慶應大理工 電子工¹, 九州大 先導研²

○後藤 瑛人¹,山口 公平¹,下川 慶久¹,山知 亮介¹,竹内 豪¹, 田中 貴久¹,高橋 綱己^{1,2},内田 建¹

Dept. Electrical and Electronics Engineering, Keio University¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University² ^OAkihito Goto¹, Kohei Yamaguchi¹, Yoshihiko Shimokawa¹, Ryosuke Yamachi¹, Go Takeuchi¹, Takahisa Tanaka¹, Tsunaki Takahashi^{1,2}, and Ken Uchida¹

E-mail: a.goto@ssn.elec.keio.ac.jp, uchidak@elec.keio.ac.jp

【背景および目的】 水素は比較的低濃度(4%程)で爆発の危険性があるため,安全上リークの初期段階で迅速に検出する必要がある.また呼気中の水素濃度は数 ppm から数百 ppm 程度であり,その濃度から小腸の健康状態をチェックできることが知られている[1].このような応用上の要請から,高速かつ高感度な水素センサの必要性が高まっている. Pd 修飾をしたグラフェンは高感度水素センサとして知られ,水素雰囲気下では,電流が低下することは知られている[2]が,そのメカニズムについては詳しく調べられていない.今回,ホール効果測定によってキャリア密度と移動度の値を調べ,センシングのメカニズムを明らかにすることを目指した.

【実験方法】 図1に示すような単層 CVD グラフェンをチャネルとし、バックゲート構造のトランジ スタである Pd ナノドット・グラフェンセンサを作製した. グラフェン上に Pd を電子線蒸着によって 蒸着し、400℃の N₂アニールを 30 分行って Pd をナノドット化した. ホール効果測定はドレイン電圧 を 100 mV、磁場を 0.43 T として行なった. N₂100%のガスと N₂中に H₂を 1000 ppm 含むガスを、それ ぞれ 3 分ずつ交互に導入した雰囲気下で、ドレイン電流 (I_D)、キャリア密度 (N_s)、ホール移動度 ($\mu_{\rm H}$) の変化を評価した. Pd 膜厚が 0.1 nm, 0.5 nm の 2 種類のセンサについて評価した.

【実験結果と考察】 水素雰囲気下で Pd グラフェンに流れる I_{D} および N_{S} の低下を確認した(図 2,3). Pd 0.5 nm の方が I_{D} 変化率は大きいが, Pd 0.1 nm の方が水素に対する反応が速く I_{D} 変化率が安定している. N_{S} が減少しているのは, 今回使用しているグラフェンは正孔伝導であるので,水素雰囲気下では多数キャリアである正孔が減少することを示している. Pd と H_{2} が反応して Pd H_{X} が形成されるが, Pd H_{X} は Pd より仕事関数が低いためグラフェンに電子が供与された(正孔が消滅した)と考えられる. そのため Pd 被覆率が高い Pd 0.5 nm の方が,キャリア密度が大きく減少した. なお, Pd 被覆率は AFM 像によって確認した. 続いて Pd 0.5 nm で μ_{H} が減少した理由について考える(図 4). Pd と反応した H_{2} が Pd/酸化膜界面で H⁺となり Pd 中の電子とダイポールを形成することが知られている[3]. この H⁺が クーロン散乱源になり, グラフェン中のキャリアの移動度が抑制されたと考える. Pd 被覆率が高い Pd 0.5 nm の方が, クーロン散乱源が多いためこの効果が顕著に見られた. また Pd 0.1 nm と, Pd 0.5 nm の 水素導入 2 度目以降で移動度が上昇しているが,これは有効質量を考えたときの移動度とキャリア密

度の増加量の関係式 $d\mu \propto -N_s^{\frac{3}{2}} dN_s$ より、キャリア密度減少に伴って移動度が増加したと考えている. 【結論】 Pd 膜厚によって水素導入に対する電流変化の大きさや反応の速さが異なることが分かった. Pd 0.1 nm では水素に対して速く反応し、電流の変化率が安定しているため安全を管理する水素センサ として有効であると考える.一方で Pd 0.5 nm の方は水素に対する感度が大きく、低濃度の水素を検出 することが可能である.

謝辞:本研究は、JST, CREST の支援を受けたものである.

- [1] T. Kondo et al., Journal of Gastronterogy, 29, 715-720, 1994.
- [2] R. Kumar et al., Sensors and Actuators B, 209, 919-926, 2015.
- [3] K. I. Lundstrom et al., Journal of Applied Physics, 46, 3876-3881, 1975.

