

# ヘテロコア型表面プラズモン共鳴光ファイバ水素センサの開発と 実用化に関する研究

## Studies on a hetero-core structured optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance

11D5202 細木 藍

指導教授：渡辺 一弘 教授

### SYNOPSIS

This thesis presents a novel fiber optic surface plasmon resonance (SPR) hydrogen sensor based on hetero-core structured fiber optics with multi-layer films made of a gold (Au), a tantalum pentoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) and a palladium (Pd) layers on a cladding surface. This is first report to realize the detection of Pd hydrogenation at the near infrared wavelength of 850nm. We experimentally observed that the SPR resonant wavelength is shifted by 28 nm at 4% hydrogen concentration in nitrogen. In a light intensity-based experiment with an LED operation at 850 nm, it was presented that a transmitted loss change was induced to have approximately 0.23 dB with a response time of 15 s for 4% hydrogen for the case of Au 25 nm,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  60 nm and Pd 3 nm multi-layers. The proposed sensor has successfully detected hydrogen concentration with a high sensitivity in despite of the usage of a very thin Pd film such as Pd 3 nm. In a hydrogen curing effect on the response time and sensitivity of the annealed SPR hydrogen sensor, it is found that the rise time and sensitivity are 8 s and 0.27 dB, respectively, for 4% hydrogen in the case of the  $\text{H}_2$ -cured film after 600°C annealing process. The response time of this film shows to be two times faster without any degradation sensor sensitivity, than previous reported one using 25-nm Au, 60-nm  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and 3-nm Pd multi-layers film. In addition, the multi-point detection for hydrogen has been successfully realized using the combination of the SPR hydrogen tip sensor and interrogating system. The sensor gives the optical loss changes with and without hydrogen absorption, with showing the Pd hydrogenation process in real time with a high sensitivity such as about 0.3dB.

**Keywords :** Optical fiber sensor, Hetero-core structure, Hydrogen, Surface plasmon resonance, Multi-layer, Curing process, Multi-point detection

### 1. はじめに

水素は化石燃料に代わるクリーンで豊富なエネルギー源であり、特に水素燃料エンジンは二酸化炭素を発生しない無公害エンジンとして注目を集めている。そのため、自動車やロケットエンジンなどの分野で幅広く利用されている。一方で、水素は可燃性が高く、空気中での爆発下限界濃度は 4% であり、4%以上の環境下では容易に爆発を起こす。そのため、応答時間が速く、正確に水素の漏洩を検知できる水素センサが求められている。これまでに光ファイバを用いた水素センサが数多く報告されている<sup>[1-4]</sup>。光ファイバは細径、軽量、耐電磁誘導性の特徴を持つとともに、センサ部および信号の伝送路に電氣的接点を有しないためスパークによる爆発を引き起こす危険性がない。さらに、光ファイバセンサは波長の多重化や遠隔モニタリングも可能であるといった利点も持つ。光ファイバ水素センサの多くは水素に対して極めて吸収の選択性の高いパラジウム(Pd)を水素感応膜として用いている。Pd の特性として水素吸蔵に伴い体積の膨張や誘電率数の変化が起こる。これまでに提案されている光ファイバ水素センサの中には、Pd の屈折率の変化による外界境界面での光反射の変化を利用したテーパファイバ<sup>[1-2]</sup>、アングラッドファイバ<sup>[3]</sup>、または Pd が水素吸蔵したとき体積膨張を生じ、応力が発生することを利用した Fiber Bragg Grating (FBG)センサ<sup>[4]</sup>などが提案されている。

一方、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance; SPR)は微小な屈折率変化に対して鋭敏な反応を示すため、これまで様々な研究がなされてきた<sup>[5]</sup>。そのため、Pd の水素吸蔵による誘電率の変化を SPR で捉える試みがなされている<sup>[6-7]</sup>。しかしながら、実用的に利便性の高い近赤外 850nm 近傍で SPR を利用した水素センサはこれまでにない。

そこで、本研究では、金 (Au)、五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、パラジウム (Pd) の多層膜を利用し、応答が速く、再現性の高い、近赤外光領域 850nm 近傍で水素吸蔵が可能なヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを実現する。ヘテロコ

ア型光ファイバセンサは簡便な構造であり、これまでにこの構造を利用した光ファイバ SPR センサの研究開発を行い、その有用性を示してきた<sup>[8-9]</sup>。本論文の主旨は、開発した SPR 水素センサの実用化に向けて、水素に対する応答時間の改善、リアルタイムに複数点のセンサを同時に計測するためのシステムを構築し、その有用性を明らかにすることである。本論文ではその研究成果を全 6 章にまとめ報告する。第 1 章は序論、第 2 章では、ヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサの構造と動作原理について、第 3 章では、Au/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /Pd の多層膜構造の SPR スペクトル特性について数値計算と実験結果を元に述べる。さらに、単一波長を用いた光強度ベースによる水素 4%に対する応答時間から SPR 水素センサとしての有効性について示した。第 4 章では、加熱した多層膜の水素で curing 処理した場合の水素に対する応答時間と感度への効果について考察する。第 5 章では、Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを新たに作製し、疑似ランダム符号相関方式を利用したインタロゲータシステムと組み合わせた多点計測手法について述べる。第 6 章ではこれまでに述べてきた結果を要約した結論である。

### 2. ヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサ

本研究で開発したヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサの構造を Fig. 1 に示す。ヘテロコア光ファイバセンサは伝送

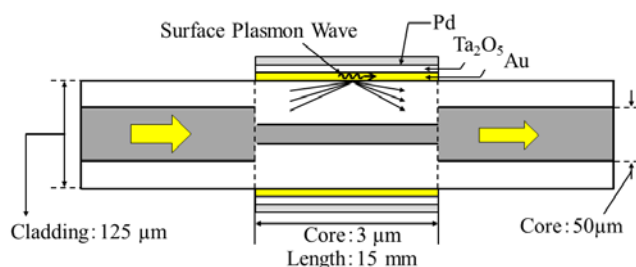


Fig. 1. Schematic of a hetero-core optical fiber SPR hydrogen sensor.

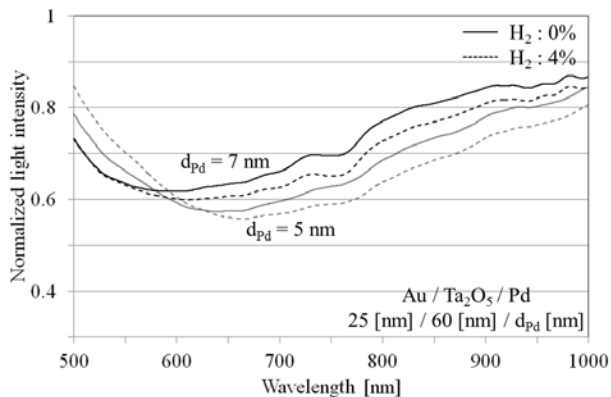


Fig. 2. Experimental SPR spectra for different thickness ( $d_{Pd}$ ) of Pd normalized with air spectra obtained by Au 25-nm layer. The lines and dashed lines is 100% nitrogen and 4% hydrogen, respectively. The sensor consists of Au 25 nm / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60 nm / Pd  $d_{Pd}$  nm.

路となるコア径  $50\mu\text{m}$  のマルチモードファイバの途中に、センサ部となるコア径  $3\mu\text{m}$  のシングルモードファイバ小切片を挿入融着した構造となっている。この構造では、センサ部となるコア径と伝送路用ファイバのコア径が大きく異なるため、伝送路を伝搬してきた光の大部分はセンサ部のクラッド層へ漏れる。この漏れた光はクラッド層と外界との境界面において、全反射を満たし、エバネッセント波を励起する。そのため、センサ部クラッド層表面に厚さ数十 nm 程度の金属薄膜を形成することで、金属薄膜表面に存在する表面プラズモン波とエバネッセント波を相互作用することができ、SPR 励起法で代表的なクレッチマンの光学配置に類似した構成を持たすことができる。その後、センサ部を伝搬してきた光は一部後段の伝送路用光ファイバに再結合される。提案するヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサは Fig. 1 に示すように Au, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pd の多層膜構造である。金薄膜をヘテロコア部周囲に蒸着することで、金薄膜表面に SPR を励起し、Pd の水素吸蔵・放出による誘電率の変化を捉えることができる。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のような高屈折率な絶縁体の膜を金属薄膜上に付加することで、SPR の共鳴波長を長波長側にシフトさせることが可能である [10]。

### 3. Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd の多層膜構造による SPR 特性

提案する Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd の多層膜構造の水素に対する SPR 特性評価を行うために、Au25nm の層上に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の膜厚 60nm、さらに、その上に Pd の膜厚 5-7nm を円筒状に蒸着したファイバを作成した。実験には、波長範囲 400-1800nm の白色光源と光スペクトルアナライザを用いた。ヘテロコア光ファイバ SPR センサは容積 15ml のアクリル容器にファイバが直線状になるように設置した。窒素と水素の流量はそれぞれ 1000ml/min とし、容器内が気体で満たされている状態でそれぞれのスペクトル計測を行う。Fig. 2 に Pd の膜厚を 5, 7nm に変化させた場合の窒素と水素 4% に対する SPR スペクトルを示す。これらの結果はあらかじめ取得した Au25nm の空気中のスペクトルを基準として正規化している。Fig. 2 に示すスペクトルはどれも水素吸蔵により、波長が長波長側にシフトすることが確認できた。Fig. 2 から、Au25 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60 / Pd5nm の波長のシフト量は 28nm、Au25 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60 / Pd7nm では 17nm の波長シフト量を確認できた。これは、

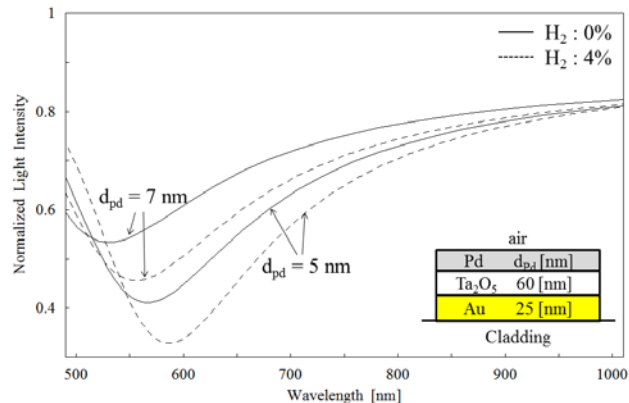


Fig. 3. Theoretical SPR spectra for different thickness ( $d_{Pd}$ ) of Pd. The lines and dashed lines is 0% of H<sub>2</sub> and 4% H<sub>2</sub>, respectively. The sensor consists of Au 25 nm / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60 nm / Pd  $d_{Pd}$  nm.

水素吸蔵によって Pd の誘電率が変化し、それを SPR の変化として捉えられているためであると言える。また、Pd の膜厚は厚くすることで共鳴波長は短波長側にシフトすることが確認できた。Fig. 3 は Pd の膜厚を 5nm から 7nm に変化させた場合の SPR のシミュレーションによるスペクトルである。Pd の膜厚を厚くすることで、SPR のピークは広がり、ディップも浅くなっている。さらに Pd の膜厚増加は共鳴波長を短波長側にシフトさせる役割を担っていることが確認できた。Fig. 3 は Fig. 2 の実験結果と同様のスペクトル特性であることが読み取れる。本センサは波長ベースでの水素検知は SPR 共鳴波長に着目することで可能になると考えられる。一方で、SPR スペクトル計測実験の結果から、スペクトルは広帯域になっているため、光強度の変化に着目した LED とパワーメータによる安価な計測構成が可能であると考えられる。そこで、波長 850nm の LED とパワーメータを用いた水素濃度 4% に対する透過光強度変化の計測実験を行う。実験では、窒素の流量は 1000ml/min とし、水素の流量は必要な濃度に応じてフローメータを用いて調節した。また、使用するセンサは Au25nm, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60nm, Pd3nm または 5nm とした 2 種類のセンサを新たに作成し、水素 4% に対する応答時間とセンサ感度に関する検討を行う。

Fig. 4 に Pd3nm の水素 4% に対する応答時間を示す。Fig.

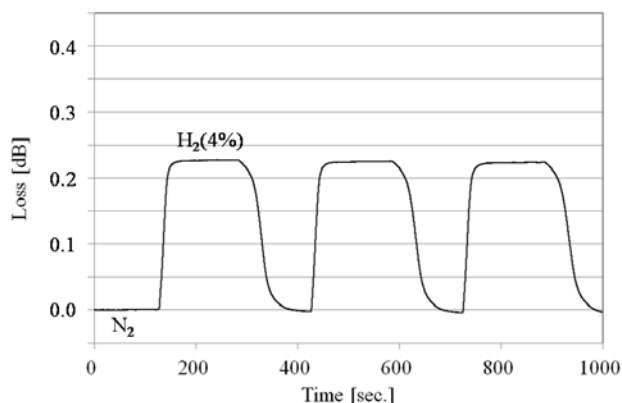


Fig. 4. Response time in optical loss for 4% hydrogen. Given thickness Au, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pd are 25nm, 60nm and 3nm.

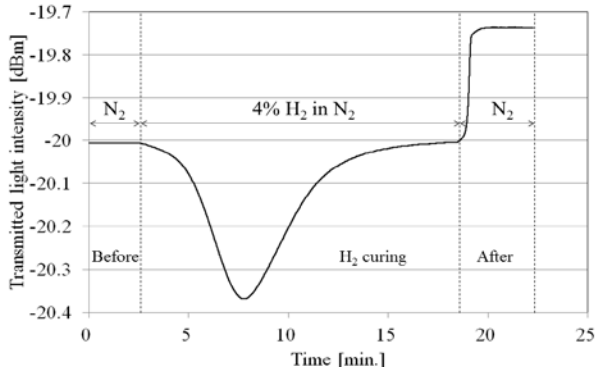


Fig. 5. H<sub>2</sub> response properties in the light intensity change of annealed Au 25 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60 / Pd 10 nm annealed at a temperature of 600°C when exposed to pure N<sub>2</sub> and 4% H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> mixture.

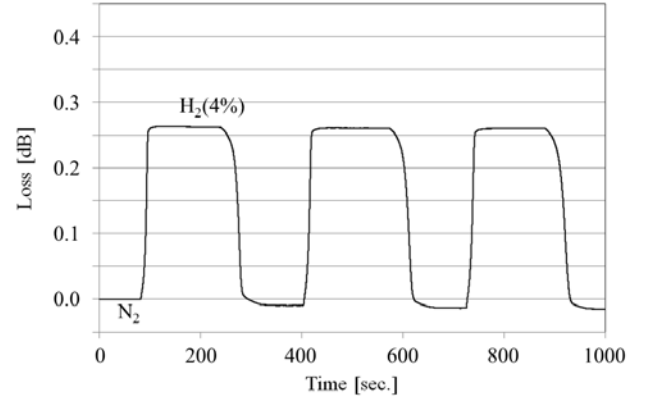


Fig. 7. Optical loss changes of the hetero-core hydrogen SPR sensor with H<sub>2</sub>-cured multi-layers film after 600°C annealing process.

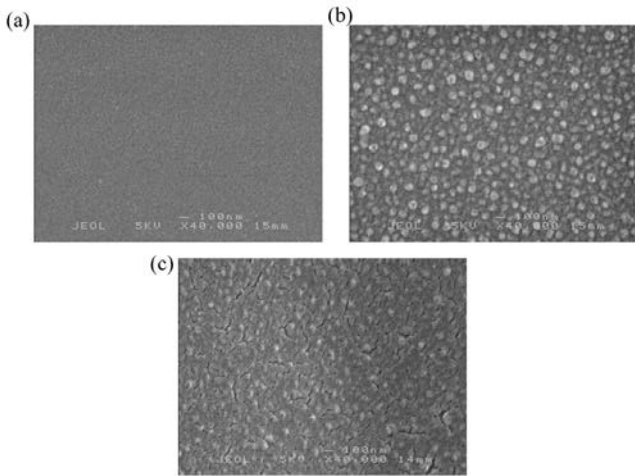


Fig. 6. SEM images of (a) only sputtering before annealing, (b) after 600°C annealing and (c) H<sub>2</sub>-cured multi-layers film.

4 から分かる通り、水素の吸蔵・放出に伴って光損失が変化し、Pd の水素吸蔵過程をリアルタイムに十分な感度をもって捉えられていることがわかる。Pd5nm と Pd3nm の水素 4% に対する応答時間（光損失の変化が安定した値の 10% から 90% までの時間）はそれぞれ約 40s, 15s となり、回復時間（光損失変化が 90% 変化した時間）は約 70s, 40s であった。Pd の膜厚が薄いほど、水素吸蔵放出が速いため、応答時間、回復速度ともに、Pd3nm の方が速い結果となった。また、水素 4% に対する光損失量は、Pd5nm の場合 0.4dB, Pd3nm においては 0.13dB となった。従って、Pd の膜厚が薄くても、SPR を利用することによって、十分な光損失変化が得られていることを確認した [11]。

#### 4. SPR 水素センサの応答時間の改善

開発したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサは、Pd の膜厚を薄くすると応答は速くなるが、一方で、水素 4% に対する感度の低下が問題となる。そこで、Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd の多層膜を加熱し、その加熱した膜に対して水素による curing 処理を施すことで、水素 4% に対する応答時間の改善を図った。実験では、Au25 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60 / Pd10nm の多層膜を 400, 600, 800 度の温度で加熱し、水素による curing 処理に対する光強度変化を調べることによって、センサの応答時間と感度への効果についてそれぞれ検討した。

Fig. 5 に空气中で 600 度で加熱した Au25 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60 / Pd10nm を窒素と水素 4% に露呈したときの光強度変化を示す。Fig. 5 から加熱した膜は水素を吸蔵すると、光強度が大きく減少することが確認できる。その後、容器内に水素を最初に晒してから 12 分以内に安定した光強度を示した。さらに、curing 処理を施した後の膜の光強度は curing 処理を施す前と光強度が異なることが確認できる。一般的に、Pd は水素に晒されると、水素分子が Pd 表面の吸収され、水素原子へと分離する。分離した水素原子は Pd の格子間に入り込み、PdH を形成することが知られている。また Pd の  $\alpha$  相から  $\beta$  相への相転移では、Pd の格子間隔が広がるため、水素による curing 処理を施すことで、Pd の構造が変化したこと考えられる [12]。そこで、その変化を調べるために、SEM 画像を用いて、curing 処理の前後による膜の状態を観察した。その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) は加熱する前のスパッタリング装置で蒸着した状態、(b) は 600 度で加熱した状態、(c) は水素で curing 処理を施した後の状態を示す。まず、Fig. 6(a) から加熱前の多層膜は均一に蒸着されていることが読み取れる。一方、Fig. 6(b) では加熱した膜の表面に多数の粒塊が生じていることが確認できる。これは Z. Zhao<sup>[13]</sup> も示すようにアルゴン雰囲気下で Au / Pd の合金を 1 時間、350 度または 400 度で加熱することで現れた粒塊と同様の現象であると考えられる。このことから、Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd の多層膜の表面上に生じた粒塊は加熱温度の影響によるものだと推測できる。Fig. 6(c) から、水素による curing 処理後では多数のナノサイズのクラックが膜表面上に生じていることがわかる。Fig. 5 に示す curing 処理では、加熱した膜が水素原子を吸蔵することで、相転移した Pd 層の誘電率の増加によって SPR 共鳴波長が長波長側にシフトし、結果的に光強度が減少した。さらに、PdH の形成を伴う  $\alpha$  相から  $\beta$  相への相転移では、Pd 格子が拡張し、同時に多数のナノサイズのクラックを発生させたことによって、光強度が再び増加したと推察できる。これは、PdH とナノクラックの発生によって変化した Pd 層の誘電率が変化したことによって SPR 共鳴波長が短波長側にシフトしたためであると考えられる。

Fig. 7 に水素による curing の効果を調べるために水素 4% に対する光損失変化を計測した結果を示す。Fig. 7 から水素 4% に対する応答時間は 8 秒、回復時間は 20 秒となり、感度は 0.27dB となった。この結果は先に述べた Pd3nm の SPR 水

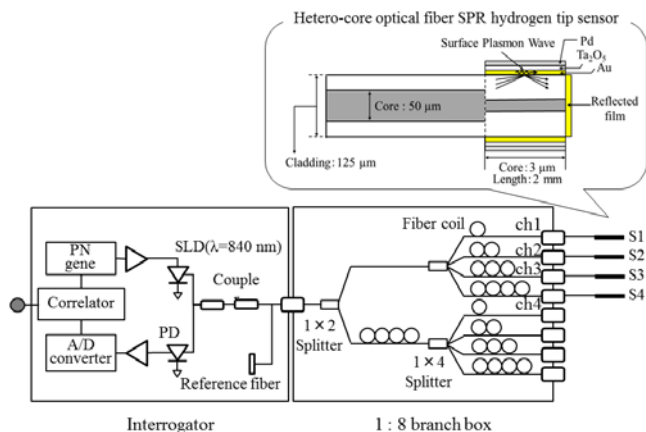


Fig. 8. Interrogating system for detecting the hydrogen

素センサと比べて、感度を高く保ちながら、応答時間・回復時間ともに約半分という時間応答の結果となった。400度で加熱した膜を curing 処理した場合、水素4%に対する応答時間、回復時間はそれぞれ、17秒と35秒となり、感度は0.45dBとなった。さらに、curing時の光強度変化では、水素に晒したときには光強度が大きく変化し、水素を晒してから3分以内に光強度はほぼ変化しなくなった。一方、800度で加熱した膜は水素に晒しても僅かな変化しか示さなかった。これは加熱したときの粒塊が僅かしか生成されなかったためであると考えられる。これらの結果から、水素による curing 処理がPdの $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移を起し、結果として応答時間の改善に繋がったと考えられる

### 5. 多点計測への応用

開発した SPR 水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測手法を提案する。これまでの研究から同一光ファイバ線路上に複数点のヘテロコア光ファイバ SPR センサを配置すると、後段にいくほどセンサの感度が低下するということが明らかとなっている<sup>[14]</sup>。そこで、本研究では、終先端反射型 (Tip 型) ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを採用した。Fig. 8 に時分割多重を利用して光ファイバ線路上の光強度分布を実時間で計測可能なインタロゲータシステムを示す。このインタロゲータシステム<sup>[15]</sup>は疑似ランダム符号相関方式による時間領域の反射分布計測を行うことにより、光ファイバ線路上に配置した複数の SPR 水素センサを識別し、水素検知を可能とするセンサシステムである。このインタロゲータと Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR センサを組み合わせることで、高感度でリアルタイムな複数点同時計測が可能になると考えられる。実験では、Au25/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>60/Pd5nm、挿入長 2mm の Tip 型 SPR 水素センサを 4 本 (Sensor 1-4) 作製し、インタロゲータの ch1 から ch4 にそれぞれ接続した。窒素または水素の流量は最大 1000ml/min とし、容器内にガスが供給されるようにガスは 4 分岐させた。1つあたりの容器内の最大流量は 250 ml/min となる。Fig. 9 に窒素または水素 4% に対する光損失変化を示す。Fig. 9 より本システムを用いることで、Tip 型 SPR センサは水素吸蔵・放出を鋭敏にかつ再現性よく捉えていることが確認できる。水素 4% に対する感度は 0.3 dB、応答時間は約 20 秒となった。

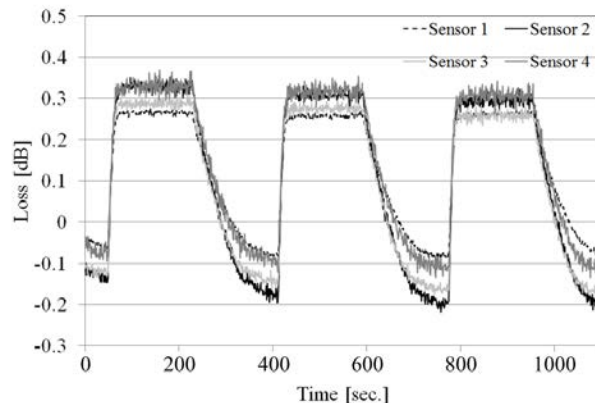


Fig. 9. Real-time responses in the optical loss changes of the SPR hydrogen Tip sensor, for hydrogen 0- and 4% H<sub>2</sub> contained N<sub>2</sub>.

### 6. おわりに

本研究では、応答が速く、再現性の高い、近赤外光領域 850nm 近傍で水素吸蔵が可能なヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを実現するために、Au / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Pd の多層膜構造を利用したヘテロコア型光ファイバ SPR 水素センサを提案し、その性能について明らかにした。Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pd の多層膜構造による SPR 観測では、波長 850nm 近傍での SPR スペクトルの計測に成功し、単一波長を用いた光損失変化の計測実験から、応答が早く感度の高い SPR 水素センサの実現が可能であることが明らかとなった。さらに実用化に向けた応答時間の改善のために、加熱処理した多層膜に対して水素による curing 処理を施すことで、水素 4% に対する感度を損なうことなく、応答時間の改善が可能であることを示した。また、SPR 水素センサを用いてリアルタイムに計測可能な多点計測を実現するために、Tip 型ヘテロコア光ファイバ SPR 水素センサを新たに作製し、疑似ランダム符号相関方式を利用したインタロゲータシステムと組み合わせることで、リアルタイムに多点同時計測が実現可能であることが明らかとなった。本センサは簡便な手法でセンサ機能を付与できることから、実用的な計測システムと成り得ると言える。

### 参考文献

1. J. Villatoro, et al., Sens. Actuators B 110, 23-27 (2005).
2. J. Villatoro, et al., Opt. Express 13(13), 5087-5092 (2005).
3. M. Tabib-Azar, et al., Sens. Actuators B 56, 158-163 (1999).
4. C. L. Tien, et al., Thin Solid Films 516, 5360-5363 (2008).
5. J. Homola, Sens. Actuators B 29, 401-405 (1995).
6. B. Chadwick, et al., Sens. Actuators B 17, 215-220 (1994).
7. C. Perrotton, et al., Opt. Express 19, A1175-A1183 (2011).
8. M. Iga, et al., Sens. Actuators B 101, 368-372 (2004).
9. M. Iga, et al., Sens. Actuators B 106, 363-368 (2005).
10. J. Dostálek, et al., Sens. Actuators B 76, 8-12 (2001).
11. A. Hosoki, et al., Sens. Actuators B 185, 53-58 (2013).
12. Bevenot, et al., Sens. Actuators B 69, 57-67 (2000).
13. Z. Zhao, et al., J. Appl. Phys. 97, 124301 (2005)
14. 高木, 2013 博士論文(創価大学大学院工学研究科), (2013)
15. 斧田他, 2006 信学総大, C-5-12, (2006).