

平成 30 年 4 月 23 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04638

研究課題名(和文) 共鳴格子による広範囲・高感度・高速検知可能な光学式水素センサー

研究課題名(英文) Optical hydrogen sensor capable of wide range, high sensitivity and high speed detection by resonant grating

研究代表者

水谷 彰夫 (Mizutani, Akio)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50400700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、将来の水素エネルギー社会に向けた安全性確保のために、水素濃度を広範囲で高感度・高速で検知できるパラジウム膜上共鳴格子型光学式センサーの開発に向けて研究を行った。高速に検知するために分光器を用いて共鳴波長シフトを0.1秒で測定した。水素濃度が1%から4%において最も感度が高く、既報のセンサーより高くなった。水素濃度分解能にすると0.13%となった。また、高感度・高速検知のための位相差測定法として、ラジアル偏光とカメラを用いた方法とグースヘンシェンシフトというビームの位置ズレを測定する方法について検討した。水素の測定にはいかなかったが、高感度化・高精度化できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have studied to develop a resonant grating type optical sensor on palladium surface which can detect hydrogen concentration in a wide range, high sensitivity and high speed, in order to ensure safety for future hydrogen energy society. In order to detect it at high speed, resonance wavelength shift using a spectrometer was measured, and a measurement time of 0.1 s was demonstrated. The highest sensitivity was obtained when the hydrogen concentration was from 1% to 4%, which was higher than the previously reported sensor. The hydrogen concentration resolution was 0.13%. In addition, as a phase difference measurement method for high sensitivity and high speed detection, a method using radially polarized light and a camera, and a method of measuring positional shift between P- and S-polarized beams called Goos-Hanchen shift were studied. Although it was not possible to measure hydrogen, it showed the possibility of high sensitivity and high accuracy.

研究分野：計測工学

キーワード：水素センサー 共鳴波長測定 位相差測定 グースヘンシェンシフト 共鳴格子 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

(1) 将来の水素エネルギー社会に向けた燃料電池の高効率化と安全性確保のために水素濃度センサが求められている。水素は4%以上になると静電気程度のエネルギーで爆発する恐れがあるため、防爆構造を簡単に実現できる光学式水素センサが望ましい。既に光学式センサの提案および実証はいくつかなされていたが、水素濃度を広範囲で高感度・高速に検知できるセンサは存在しなかった。

(2) 我々は、高感度水素センサとしてパラジウム膜上共鳴格子を用いた水素濃度センサシステムを試作した。このパラジウム膜上のサブ波長格子構造に光を入射すると、特定の波長・入射角において反射率が急激に下がる共鳴反射が生じる。格子の溝の間のパラジウム表面から水素が吸収されると、その濃度に応じたパラジウムの屈折率変化によって、共鳴の生じる波長や角度がシフトする、あるいは反射光の位相差が大きく変化する。特に、共鳴角度シフトや位相差を検出する方式で水素濃度センサシステムを試作したが、回転機構が必要であり、計測に時間を要していた。

2. 研究の目的

水素濃度を広範囲で高感度・高速で検知できるパラジウム膜上共鳴格子型光学式センサの開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 新規提案構造(水素検知部分であるパラジウム薄膜を光強度が集中する導波層中心部に設置した)とすることで、従来よりも共鳴角度あるいは共鳴波長のシフト量を増やす、つまり高感度化が可能であるかどうか検討する。

(2) 高速で検知できる方法として、共鳴波長検出を行う。光ファイバを用いて共鳴格子からの反射スペクトルを分光器で捉え、共鳴波長シフトから水素濃度を検出するセンサシステムを開発する。

(3) 高感度化のために位相測定を行う。さらに高速化のために、ラジアル偏光と呼ばれる中心から放射状に電場が振動する光を入射し、共鳴格子からの反射光の強度分布をカメラで計測し、位相差をワンショットで算出する。

4. 研究成果

(1) 新規提案構造(パラジウム薄膜を導波層中心部に設置した)とすることで、従来よりも共鳴角度あるいは共鳴波長のシフト量を増やす、つまり高感度化が可能であることが設計により確かめられた。しかし、検知分解能に関係する角度半値幅または波長半値幅が大きくなってしまおうというトレードオフの

関係があることが判明した。その理由は、光強度が集中する部分に金属膜を設置した結果、光吸収が増え、導波層中の横方向伝搬距離が減り、Q値が下がった(半値幅が大きくなった)ためである。これを解決するには、プラズモンの長距離伝搬モードあるいは金属材料の検討のような何らかの工夫が必要であり、容易には解決できない。そこで、下記(3)、(4)に示すように、入射角度または波長のシフト量を増やすのではなく、半値幅を細くすることで高感度計測が可能な位相差検出方法について研究をすすめた。ただし、入射波長と入射角を固定すると、位相差を用いて高感度に検知可能な水素濃度範囲は狭くなるため、広範囲で高感度にするには工夫が必要となる。

(2) 高速で検知できる方法として、共鳴波長検出を行った。垂直入射でできるだけ共鳴波長シフトが大きくなる構造を設計・作製した。パラジウム膜は光が透過しない十分な厚さとして50nm蒸着した。透明密閉容器内に作製した格子を設置し、光ファイバを用いて共鳴格子からの反射スペクトルを分光器で捉え、共鳴波長シフトから水素濃度を検出するセンサシステムを開発した。図1に概略図を示す。偏光子によって、PまたはS偏光で入射した。分光器は、光ファイバを用いてセンシング部である格子から離れたところに設置することで、簡単に防爆構造が得られる。

水素濃度は、密閉容器に接続した水素ポンベと窒素ポンベからの流量比によって調節した。図2に水素0%のときのS偏光を垂直入射に対する反射スペクトルを示す。共鳴波長は628nm、半値幅は24nmである。計算値とよく一致した値が得られた。また、水素濃度を変えて、共鳴波長の時間変化を測定した。図3に水素4%を5分から15分後に導入したときのS偏光に対する共鳴波長の時間応答を示す。共鳴波長付近の反射スペクトルデータから近似曲線を求め、その最小値から共鳴波長を決定した。立ち上がり時間(水素吸収時間)は約3分、立ち下がり時間(水素放出時間)は約5分で、水素を放出するとともに共鳴波長に戻ることから繰り返し使用可能なことが分かる。1点の計測時間は0.1秒である。引用文献より、パラジウム膜を数nmまで薄くすることで反応時間を15sと短くす

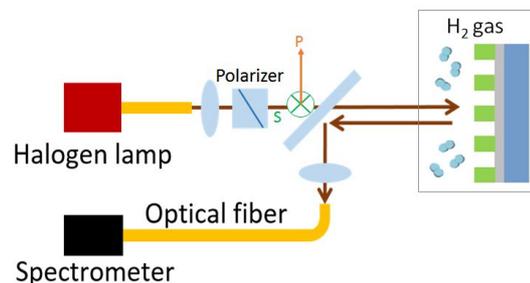


図1 パラジウム膜上共鳴格子を用いた水素センサシステムの概略図

ることが可能である。P 偏光のほうが波長シフトが大きかったため、図 4 に、P 偏光入射時の水素濃度に対する共鳴波長シフトのグラフを示す。傾きが感度を表す。図より、水素濃度が 1% から 4% において最も感度が高くなることが分かる。分光器の波長分解能を 0.5nm とすると、このときの水素濃度分解能は 0.13% となる。1% 未満と 4% 以上の水素濃度で、パラジウムの屈折率変化が小さくなり、感度が悪くなった。これは、純粋なパラジウムの水素吸蔵特性による。広範囲で検知するには、引用文献より、酸化タンゲステンのような別の水素検知膜あるいはニッケルなどで合金化したパラジウムが必要である。

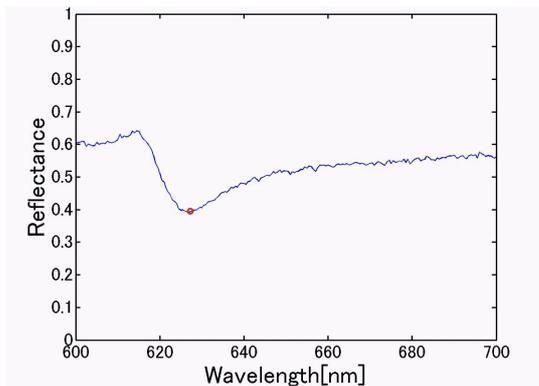


図 2 水素 0% に対する S 偏光を垂直入射したときの反射スペクトル

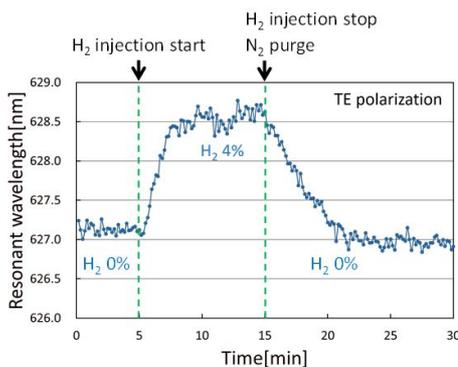


図 3 S 偏光入射時の共鳴波長の時間応答

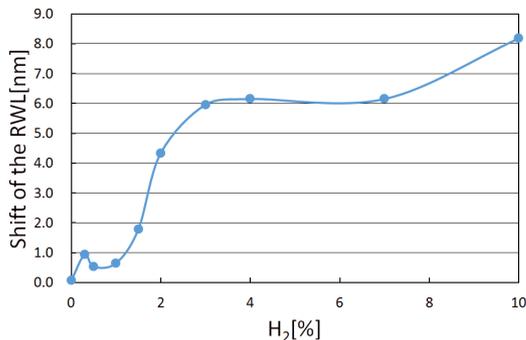


図 4 P 偏光入射時の水素濃度に対する共鳴波長シフト

(3) ラジアル偏光と呼ばれる中心から放射状に電場が振動する光を入射し、反射光の強度分布をカメラで計測し、位相差をワンショットで算出する方法について検討を行った。ここでは、簡単のために、金膜を成膜した高屈折率材料の三角プリズム、いわゆる表面プラズモン屈折率センサを用いて、位相を算出した。図 5 に概略図を示す。ラジアル偏光を入射することで、回転偏光子法と同じ構成となる。また、カメラを用いることで、ワンショットで撮影でき、画像というデータ量の多さから位相検出の精度の向上が期待できる。図 6 に位相検出のためのフローチャートを示す。取得画像と未知数から算出したビームプロファイルの仮想画像とのマッチングを取り、最も高い相関が得られるパラメータを探す。未知数は、偏光パラメータ ( $\theta, \varphi$ ), ビーム中心 ( $X, Y$ ), ドーナツビーム強度分布 ( $a$ ) の計 5 つである。ドーナツビームの強度分布は、ラゲールガウスの最低次の LG01 モードで表現できる。また、正規化相互相関をとるため、相対的な強度分布しか関係しないため、ビーム半径に相当する  $a$  という 1 つのパラメータで表現できる。最適化には Matlab の `fminunc`, 最適化のアルゴリズムには準ニュートン法を用いた。計算時間は数分かった。エタノール水溶液の濃度 0%, 25%, 50%, 75% のときの位相差を測定した。比較のために、従来の測定方法である回転検光子法の結果と比較した。両者はよく一致し、計算値とも一致した。位相差の繰り返し測定をすることで、ばらつきより精度を評価した。10° ずつ回転させた回転検光子法の標準偏差は 0.19°, ビームイメージマッチングの標準偏差は 0.06° であり、3 倍の精度が得られた。今後は、共鳴格子を用いてビームイメージマッチングによる位相差の測定を行う。

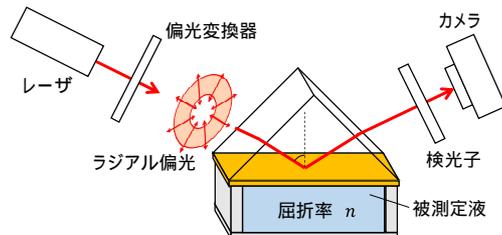


図 5 ラジアル偏光とカメラを用いた位相検出型表面プラズモン屈折率センサ

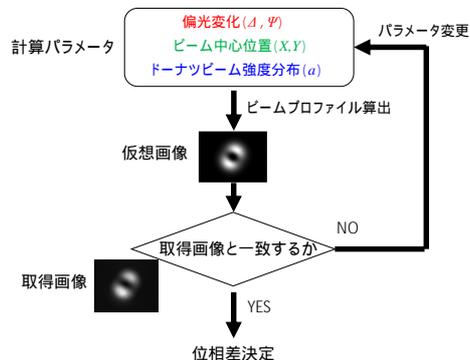


図 6 ビームイメージマッチングのフローチャート

(4) 共鳴が生じるときに、反射光が大きな位置ズレ、つまりグースヘンシェンシフトを起こすことが知られている。そこで、この位置ズレを測定することで、より簡易な光学系で同じオーダーで位相の代替測定ができる可能性を数値計算で示した(学会発表と)。次に、実際にグースヘンシェンシフトを測定可能かどうか実験で確かめた。簡単のために、石英ガラス上に Cr/Au を 3nm/50nm の厚さで蒸着した基板と BK7 製三角プリズムを樹脂で接着したものをサンプルとした。表面プラズモン共鳴による P 偏光(共鳴光)と S 偏光(参照光)の反射ビームの位置ズレの差を、位置検出素子を利用して測定した。P 偏光と S 偏光は液晶リターダーを用いて、100ms 間隔で切り替えた。入射角を変化させながら、位置ズレの差を記録したところ、入射角 43.4° のとき最大 12.2 $\mu\text{m}$  シフトした。計算値では入射角 44.6° のとき最大 33.3 $\mu\text{m}$  シフトしたが、Cr の厚さが 6nm とすると 13.7 $\mu\text{m}$  と実験値と近い値となり、定量的な測定が行えた。共鳴角のずれについては、プリズムの側面の平面度の精度不足が原因として考えられる。また、位置検出素子の出力にはバラツキが含まれており、標準偏差は 0.68 $\mu\text{m}$  だったが、5 点の単純移動平均をとることで 0.30 $\mu\text{m}$  まで低減できた。今後は、共鳴格子でもグースヘンシェンシフトの測定を行う。

本研究の研究成果は、2018 年に論文投稿予定である。

#### <引用文献>

Perrotton 他, A reliable, sensitive and fast optical fiber hydrogen sensor based on surface plasmon resonance  
Opt. Exp. 21 巻, 2013, 382-390

Nikolai Strohfeldt 他, Long-term stability of capped and buffered palladium-nickel thin films and nanostructures for plasmonic hydrogen sensing applications  
Opt. Mat. Express 3 巻, 2013, 194-204

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [学会発表](計 7 件)

水谷彰夫, 佐藤慶英, 菊田久雄,  
パラジウム表面上共鳴格子型水素センサのグースヘンシェンシフト計測による高感度化の検討,  
2016 年春季 第 63 回応用物理学会学術講演会, 2016 年 3 月 21 日, 東京工業大学(東京)

佐藤 慶英, 水谷 彰夫, 菊田 久雄,  
パラジウム表面上共鳴格子における水素暴露による共鳴波長シフトの観察,

Optics & Photonics Japan 2016, 2016 年 11 月 2 日 筑波大学東京キャンパス(東京)

Akio Mizutani,  
Guided-mode resonant grating on a metal surface for optical sensing (Invited),  
IEEE PS Kansai and KIT Symposium on Photonics, 2016 年 11 月 5 日, 京都工芸繊維大学(京都)

水谷彰夫, 佐藤慶英, 菊田久雄,  
共鳴波長シフト検出によるパラジウム表面上共鳴格子型水素センサの性能評価,  
2017 年春季 第 64 回応用物理学会学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜(神奈川)

A. Mizutani, Y. Sato, T. Tsuyama, H. Kikuta, Highly Sensitive Hydrogen Sensor Using a Guided-Mode Resonant Grating,  
ICO-24 The 24th Congress of the International Commission for Optics 2017 年 8 月 22 日, 京王プラザホテル(東京)

水谷彰夫, 上田景太, 菊田久雄, グースヘンシェンと角度シフト測定によるパラジウム表面上共鳴格子型水素センサの高感度化の検討  
2017 年秋季 第 78 回応用物理学会学術講演会, 2017 年 9 月 7 日, 福岡国際会議場(福岡)

津山拓也, 水谷 彰夫, 菊田 久雄, ラジアル偏光とイメージセンサーによる位相測定を用いた表面プラズモン共鳴型屈折率センサー,  
Optics & Photonics Japan 2017, 2017 年 11 月 2 日 筑波大学東京キャンパス(東京)

#### [その他]

ホームページ等

<http://www.me.osakafu-u.ac.jp/optlab/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

水谷 彰夫 (MIZUTANI, Akio)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 50400700