貴金属-TiO₂ ショットキーダイオードの溶存水素 センサーとしての応用*

谷 純一**, 原 信義***, 杉本克久***

** 東北大学大学院工学研究科 (現在, 財団法人電力中央研究所)

*** 東北大学工学部金属工学科

Application of Noble Metal-TiO₂ Schottky Barrier Diodes as Dissolved Hydrogen Sensor*

Jun-ichi Tani**, Nobuyoshi Hara*** and Katsuhisa Sugimoto***

** Graduate School, Tohoku University (Present: Central Research
Institute of Electric Power Industry)

*** Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University

An application of noble metal-TiO₂ Schottky barrier diodes to dissolved hydrogen (DH) sensors was examined in aqueous solutions containing $2.9 \times 10^{-2} \sim 24.5$ mass ppb DH at 300 K. It was found that Pd-TiO₂ diodes showed quantitative relationship between their response voltages and DH concentrations in the range of 2.9×10^{-2} to 1.5 mass ppb and they could work as DH sensors. Their 90% response times to DH concentrations were less than 3 ks. They also had sensitivities to H⁺ ions, but the sensitivities were less than 10% of their sensitivities to DH. Pd-TiO₂ diodes suffered from serious hydrogen embrittlement in solutions having higher DH concentrations. To improve this fault, Pd-Au and Pd-Ag alloy-TiO₂ diodes were examined. As a result, a Pd-33 at% Ag alloy-TiO₂ diode was found to have a good resistance to hydrogen embrittlement. Its sensitivity to DH concentration, however, slightly deteriorated with alloying Ag.

Key words: dissolved hydrogen sensor, Schottky barrier diode, TiO₂ single crystal, Pd, Pd-Au alloy, Pd-Ag alloy, hydrogen embrittlement

1. 緒 言

水溶液中の溶存水素 (dissolved hydrogen; DH) 濃度は, 水素電極反応の平衡電位を決定する一因子であることから, 腐食の電気化学においては重要な意味を持っている。また, 沸騰水型原子炉においては, 炉心冷却水系の SUS 304 鋼製配管の粒界応力腐食割れを防止する目的で, 溶存酸素 (dissolved oxygen; DO) 濃度を低減するために冷却水中への H₂ 注入が実施されている^{1)~3)}。さらに, 最近では, 照射誘起応力腐食割れの抑制にも H₂ 注入は有効であると考えられている³⁾。このような H₂ 注入は装置材料の腐食電位をコントロールする目的でなされているが, そのような場合には, 水中の DH 濃度を厳

密に管理しなければならない。そのためには, 感度が高くかつ応答速度が速い DH センサーが必要不可欠である。

高温高圧の原子炉冷却水系における使用を念頭において DH センサーとしては, Macdonald ら⁴⁾によって作製された Pd 線抵抗式のものがある。このセンサーは検出体として Pd 線を用いており, Pd 線が水素を吸収したとき抵抗値が変化することを利用している。しかしながら, このセンサーは 1.47 mass ppm の DH に対する 90% 応答に約 5.4 ks を要し, さらに回復には約 72 ks も必要であるため, 実用的とはいえない。このように, 高温高圧水中で使用可能な DH センサーに対する必要度が高まっているにもかかわらず, 現在のところ, 満足できるセンサーは存在しない。

本研究の目的は, 感度が高く, 応答速度が速く, かつ

* 日本金属学会第 107 回大会 (仙台, 1990 年) で発表
,* 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉 (Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980 Japan).

水中での耐久性に優れた DH センサーを開発することである。このような目的を達成できる可能性があるセンサーとしては、Lundström ら⁵⁾によって研究された Pd-MOSFET などの半導体素子センサーがある。このタイプのセンサーは、構成材料が H_2O に対して安定、0.0003 mol ppb という極低濃度の H_2 を検出可能、定常値までの応答が 60~120 s、という特徴がある。そこで、本研究においては、このような半導体素子 H_2 センサーの一種である貴金属-TiO₂ ショットキーダイオード^{6)~8)}が、DH センサーとして使用可能であるか検討した。将来の目標は高温高圧水中での使用であるが、今回はそのための基礎として、常温の水溶液中で以下の項目について実験した。

(1) Pb-TiO₂ ショットキーダイオードセンサーの DH および pH に対する応答特性、

(2) Pd の代りに Pd 合金を用いたセンサーの DH 応答特性および水素脆化に対する耐性。

2. 動作原理

Fig. 1 (a) および (b) に、 H_2 が存在しない環境および存在する環境中における Pd-TiO₂ ショットキーダイオードの接合界面のエネルギーバンド模型をそれぞれ示した。Pd, Pt などの H_2 に対する触媒作用の強い金属をダイオードの金属極として用いた場合、接合界面に吸着した H の双極子によって生じた電場の大きさに応じて Pd の仕事関数が変化し、それに伴って TiO₂ 半導体のショットキーバリアーの高さに変化する。このとき Pd-TiO₂ ショットキーダイオードの電流-電圧曲線を測定すると、 H_2 の有無によって Fig. 1 (c) に示すような整流

Fig. 1 Schematic energy diagrams for Pd-TiO₂ diode in atmospheres (a) without H_2 and (b) with H_2 , and (c) current-voltage curves for the diode in these atmospheres. E_c : lower limit of conduction band, E_v : upper limit of valence band, E_f : Fermi level, U_0 : vacuum level.

特性の変化が現れる。 H_2 の存在による曲線の電圧軸方向の変化量 ΔV は接合界面に吸着した H の双極子による電場の大きさに相当している。したがって、 ΔV の大きさから H の吸着量を知ることができる。

3. 実験方法

3.1 DH センサーの作製

本研究で用いた DH センサーは、Yamamoto ら^{6)~8)}の作製した Pd-TiO₂ ショットキーダイオードを参考にして作製した。半導体には Nb₂O₅ を 0.05 mass% ドープ (ドーピングレベル: $8.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$) した n 型のルチル単結晶を使用した。単結晶は (001) 面が露出するように切り出してあり、この面を使用した。単結晶のサイズは、 $\phi 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ である。単結晶は SiC 研磨紙 #800 まで研磨した後、ダイヤモンドペースト粒度 1 μm まで研磨して仕上げた。研磨後、503 $\pm 10 \text{ K}$ の濃 H_2SO_4 中で 3.6 ks エッチングを行った⁹⁾。

前処理を終えた TiO₂ 単結晶上に水素感应部として Pd, Pd-Ag 合金、および Pd-Au 合金の薄膜を真空蒸着法で形成した。また、この感应部を付けた面とは反対側の面にオーミックコンタクト用の Al 膜を真空蒸着した。水素感应部の金属薄膜の厚さは、Yamamoto ら^{6)~8)}のデータを参考にして、20~50 nm とした。

合金薄膜を形成する場合には 2 源蒸着法を用いた。すなわち、遮蔽板で仕切った 2 本のヒータに種類の異なる金属を取り付け、同時に蒸着を行った。形成した合金薄膜の組成は ICP 発光分光分析法により調べた。

Fig. 2 に、作製した DH センサー全体の構造を示す。金属薄膜を形成した TiO₂ 単結晶は、アクリル製のホルダーに取り付けられている。ホルダー本体はシリコンゴ

Fig. 2 Schematic diagram of the dissolved hydrogen sensor.

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup.

ムシートでシールされており、また、水素感応部の金属薄膜はパイトン製の O-リングでシールされている。リード線との導通のために、金属薄膜の表面には In のシートが圧着されている。

3.2 測定方法

測定装置の概略を Fig. 3 に示した。センサーの信号の制御には、ポテンシostatまたはガルバノスタットを用いた。ポテンシostatまたはガルバノスタットからの信号はデジタルマルチメータによって計測し、その値をパーソナルコンピュータに取り込めるようにした。

測定に用いた H_2 の濃度は、 H_2 と N_2 の混合比、すなわちガスの流量により制御した。 H_2 源には純 H_2 (99.9999 vol%) および標準ガス (H_2 濃度: 0.4 および 4 vol%, N_2 希釈) を用いた。 H_2 の希釈には高純度 N_2 (99.9995 vol%, $O_2 < 0.5$ vol ppm) を使用した。

DH の計測には、pH の変動による測定値の変動を避けるため緩衝溶液を用いた。特に断りがない場合は、pH 6.86 のリン酸塩標準液 ($25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{KH}_2\text{PO}_4 + 25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Na}_2\text{HPO}_4$) を用いた。溶液は、測定前にリザーバー中において 1.8 ks 程度 N_2 脱気を行った。測定中は、所定の濃度に希釈した H_2 を溶液中に連続的に注入した。注入ガスを均一に溶解させるため、スターラーによる溶液の攪拌を行った。測定中溶液の温度は 300 K に保った。

本文中においては、DH 濃度は質量濃度によって表示した。溶液中の H_2 の溶解度は、Henry 則に従って気相中の H_2 濃度に比例する。大気圧の純 H_2 と平衡している純水中の DH 濃度は 1.53 mass ppm であるので¹⁰⁾、これより H_2 濃度 $[H_2]$ (mol%) のガスと平衡している溶液中の DH 濃度 $[DH]$ (mass ppb) は次の式で表すことができる。

$$[DH] = 15.3 [H_2] \quad (1)$$

4. 結果および考察

4.1 DH に対する応答特性

Pb-TiO₂ ショットキーダイオードの DH に対する応答特性を調べた。Fig. 4 に、DH 濃度の変化に伴う電流-電圧曲線の変化を示した。 N_2 脱気した溶液中での曲線を基準にすると、DH 濃度 2.9×10^{-2} mass ppb (ガス濃度にして 19 mol ppm) という低い濃度から応答が得られることが分かる。

Fig. 5 は、 N_2 脱気溶液中における電流-電圧曲線を基準として、各 DH 濃度における曲線の電圧軸方向の変

Fig. 4 Current-voltage curves for Pd-TiO₂ diode in pH 6.86 solutions having various DH concentrations.

Fig. 5 Value of ΔV as a function of DH concentration in a pH 6.86 solution at 300 K.

Fig. 6 Current response of Pd-TiO₂ diode to change in DH concentration.

化量 ΔV を Fig. 4 から求め、 ΔV と DH 濃度との関係を描いたものである。この場合、 ΔV は電流密度が $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となる電圧の大きさから求めた。図より、応答が飽和する DH 濃度 1.5 mass ppb までの間は、DH 濃度の対数と ΔV との間には比例関係に近い定量的な関係が存在することが分かる。

Fig. 6 は、バイアス電圧 0.4 V として DH 濃度を段階的に上昇させたときの応答電流値の時間変化を記録したものである。これより、いずれの DH 濃度に対する 90% 応答も 3 ks 以内であることが分かる。ただし、溶液中への H_2 注入を開始してから DH 濃度が目標値に達するまでの時間的遅れを考慮すると、実際の応答はもう少し速いものと思われる。また、DH 濃度を 24.5 mass ppb まで上昇させた時点で Pd 薄膜が水素脆化を起こして崩壊した。このように、Pd 薄膜には水素脆化を起こしやすいという欠点がある。この欠点に対する対策については、後の項で検討する。

4.2 溶液の pH の影響

Pd-TiO₂ ショットキーダイオードは、溶液中の H_2 以外に H^+ にも感受性を有する可能性がある。そこで pH 1.68, 4.01, 6.86, 9.18, および 10.01 の各緩衝溶液中において、DH 濃度 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mass ppb}$ の条件下で電流-電圧曲線を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。このように、Pd と TiO₂ ショットキーダイオードは DH と同様に H^+ に対しても応答を示すことが分かる。しかし、Fig. 4 の結果と比較すると明らかなように、 H^+ 濃度 1 けたあたりの信号変化 ΔV の値は DH 濃度 1 けたあたりのその $1/10$ 程度である。pH 変化に対する曲線の変化の様子から H^+ に対する応答の機構は DH に対する

Fig. 7 Current-voltage curves for Pd-TiO₂ diode in solutions having various pH.

場合と同様であると考えられるが、 H^+ の影響は比較的小さいと言える。

4.3 合金薄膜の組成と DH 感受性の関係

Pd は高濃度 H_2 雰囲気中では水素化物を形成し、非常に脆くなることが知られている¹¹⁾。Pd ゲート半導体素子 H_2 センサーにおいてもこの問題が指摘され、対策が検討されている^{12), 13)}。その一つとして、Pd の代りに Pd-Ag 合金を水素感応部に用いることが水素脆化の防

止に有効であるとされている^{14),15)}。本研究で用いたDHセンサーも、4.1で述べたように、Pd薄膜の損傷により機能が損なわれた。そこで、水溶液中における水素脆化に対する耐性を向上させるために、Pd-Ag および Pd-Au 合金薄膜を形成したセンサーを作製し、DH 応答特性を調べた。

Fig. 8 (a) および (b) は、それぞれ Pd-Ag および Pd-Au 合金薄膜の組成と DH 濃度 1.5 mass ppb および 8.0×10^{-2} mass ppb に対する信号変化 ΔV の値の関係を示す。 ΔV は、一定電流密度 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の下で求めた電圧変化量である。いずれの合金薄膜についても、各 DH 濃度に対する信号変化 ΔV の値は合金元素の添加量の増加と共に減少する。図中の実線は、それぞれのデータについて 1 次の回帰計算を行った結果を示している。直線の傾きは DH=1.5 mass ppb では Pd-Ag 系で -4.3×10^{-8} 、Pd-Au 系では -4.5×10^{-8} (V/at%) であり、また、DH= 8.0×10^{-2} mass ppb ではそれぞれ -2.3×10^{-8} 、 -1.9×10^{-8} (V/at%) である。これらの値から、DH 濃度に対する感受性は合金元素の種類によってあまり変わらないように思われる。

4.4 合金薄膜の組成と DH に対する応答速度の関係

Fig. 9 (a) および (b) は、バイアス電圧 0.4 V としたときの DH 濃度 0.78 mass ppb に対する 90% 応答時

Fig. 9 90% response time as a function of (a) Pd-Ag and (b) Pd-Au alloy composition in a pH 6.86 solution containing 0.78 mass ppb DH at 300 K.

間と Pd-Ag および Pd-Au 合金薄膜の組成との関係をそれぞれ示す。図中の直線は、測定データを 1 次回帰計算した結果を示す。これより、合金元素の添加量の増加と共に応答時間が長くなることが分かる。しかし、合金元素添加量が少ない範囲 (<30 at%) では、合金元素の種類による応答速度の違いは小さい。

4.5 Pd および Pd 基合金薄膜の水素脆化への耐性

Fig. 10 は、Pd, Pd-38 at% Au, および Pd-33 at% Ag をそれぞれ TiO_2 上に形成したダイオードの 24.5 mass ppb DH に対する電圧応答の時間的变化を一定電流密度 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の下で調べた結果を示す。測定セルに DH センサーを取り付けた後に N_2 脱気した溶液をセル内に導入した (この時点をと $t=0$ s)。これより 300 s 後に H_2 注入を開始し、DH 濃度を 24.5 mass ppb とした。Pd 薄膜では H_2 注入後 300 s ほど経過すると水素脆化によるものと考えられる膜の変質が始まり、膜表面の金属光沢が消失した。このような膜の変質の開始と同時に、電圧-時間曲線には矢印で示したような小さな上昇変化が観察された。Pd-Au 合金薄膜では、 H_2 注入開始後 700 s ほど経過した時点で Pd 薄膜と同様な電圧-時間曲線の小さな上昇変化が認められた。この時点で外観には水素脆化の徴候は見られなかったが、1.7 ks 後の表面には軽い水素脆化が認められた。したがって、電圧-時間曲

Fig. 8 Value of ΔV as a function of (a) Pd-Ag and (b) Pd-Au alloy composition in a pH 6.86 solution at 300 K.

Fig. 10 Voltage response of Pd- and Pd alloy-TiO₂ diode to 24.5 mass ppb DH in a pH 6.86 solution at 300 K.

線の変化は、Pd 薄膜の場合から察して、水素脆化の開始を示していると思われる。Pd-Ag 合金薄膜の電圧-時間曲線には、Pd および Pd-Au 合金薄膜の場合のような、膜の水素脆化によると考えられる変化は認められなかった。

H₂ 注入後 1.7 ks 経過した時点で望遠レンズを使用して撮影したセンサーの水素感応膜表面の写真を Fig. 11 に示す。Pd 薄膜の場合は、激しい水素脆化によって膜に膨れや亀裂が生じている。Pd-Au 合金薄膜では、電極面の周辺のホルダーと接する部分に水素脆化による損傷が生じている。Pd-Ag 合金薄膜では、このような損傷は極めて小さく、電極面の下部のホルダーと接する部分にごくわずかに認められるだけである。前述のように、Pd-Ag 合金薄膜をダイオードの金属極に使用するとセンサーの DH に対する感度および応答速度は Pd 薄膜極の場合よりも少し悪くなるが、水素脆化に対する耐性は格段に良くなるので、実用的には有利であると考えられる。

5. 結 論

(1) Pd-TiO₂ ショットキーダイオードは、DH 濃度 $2.9 \times 10^{-2} \sim 1.5$ mass ppb の範囲で DH 濃度と応答電圧との間に定量的な関係を示し、DH センサーとして使用可能である。

(2) Pd-TiO₂ ショットキーダイオードの DH 対

Fig. 11 Photographs of (a) Pd, (b) Pd-38 at% Au, and (c) Pd-33 at% Ag films after immersion in pH 6.86 solution of 24.5 mass ppb DH for 1.7 ks.

する 90% 応答時間は、いずれの濃度においても 3 ks 以内である。

(3) Pd-TiO₂ ショットキーダイオードは、H⁺ に対しても DH と同様の応答を示す。しかし、H⁺ による信号変化は、DH の場合の 1/10 程度である。

(4) Pd-Ag および Pd-Au 合金薄膜をダイオードの金属極に用いると、合金元素の添加量の増加と共に DH に対する感度および応答速度が低下する。しかし、合金

元素の種類による影響の違いは小さい。

(5) Pd に Ag または Au を約 30% 添加した合金薄膜をダイオードの金属極に用いると、水素脆化に対する耐性が著しく改善される。Pd-Au 合金よりも Pd-Ag 合金の方が水素脆化に対する耐性は大きい。

(Received April 30, 1991)

文 献

- 1) L. G. Ljungberg, D. Cubicciotti & M. Trolle: *Corrosion*, **42**, 263 (1986).
- 2) B. M. Gordon, R. L. Cowan, C. W. Jewett & A. E. Pickett: Proc. Int. Symp. Environ. Degradation Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 893, NACE (1983).
- 3) 水野孝之: 電気化学, **59**, 282 (1991).
- 4) D. D. Macdonald, M. C. H. McKubre, A. C. Scott & P. R. Wentrcck: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 290 (1981).
- 5) K. I. Lundström, M. S. Shivaraman & C. M. Svensson: *J. Appl. Phys.*, **46**, 3876 (1975).
- 6) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka & H. Tsubomura: *Surf. Sci.*, **92**, 400 (1980).
- 7) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka & H. Tsubomura: *J. Appl. Phys.*, **52**, 6227 (1981).
- 8) N. Yamamoto, S. Tonomura & H. Tsubomura: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 444 (1982).
- 9) H. O. Finklea: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2003 (1982).
- 10) H. Stephen & T. Stephen: "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", p. 80, Pergamon Press (1963).
- 11) R. J. Smith & D. A. Otterson: *J. Less-Common Met.*, **24**, 419 (1971).
- 12) M. Armgarth & C. Nylander: *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-3**, 384 (1982).
- 13) S.-Y. Choi, K. Takahashi & T. Matsuo: *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-5**, 14 (1984).
- 14) P. Janega & L. Young: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 252 (1987).
- 15) R. C. Hughes, W. K. Schubert, T. E. Zipperian, J. L. Rodriguez & T. A. Plut: *J. Appl. Phys.*, **62**, 1074 (1987).