

СЕНСОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ПАЛЛАДИЙ–ФОСФИД ИНДИЯ**

В. А. Шутаев^{1*}, Е. А. Гребенщикова¹, В. Г. Сидоров², Ю. П. Яковлев¹

УДК 535.215:546.11

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-714-718>¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской АН, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: vadimshutaev@mail.ru² ООО “АИБИ”, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 17 июня 2022)

Разработан фотоэлектрический сенсор водорода (фото-ЭДС), не требующий нагрева чувствительного элемента. Для чувствительного элемента сенсора созданы структуры Pd/n-InP (диод Шоттки) и Pd/оксид/InP (металл–диэлектрик–полупроводник) и проведены исследования их фототока и фото-ЭДС в зависимости от концентрации водорода в азотно-водородной газовой смеси в диапазоне 0.1–100 об.%. Установлено, что скорости спада фото-ЭДС и фототока связаны с концентрацией водорода в газовой смеси экспоненциальной зависимостью. Созданы лабораторные образцы сенсора водорода для измерения концентрации водорода в интервале 100–30000 ppm с быстроедействием (временем срабатывания) ~1–2 с, способные работать при комнатной температуре.

Ключевые слова: водород, палладий, фосфид индия, фотоэлектрический сенсор водорода, фототок.

The development of a photoelectrical hydrogen sensor without sensor element heating is presented. For the sensitive element of the hydrogen sensor the Pd/n-InP (Schottky diode) and Pd/oxide/InP (metal-insulator-semiconductor) structures were developed and investigations of the photovoltage and the photocurrent of the structures depending on the hydrogen concentration in the range 0.1–100 vol.% in a nitrogen–hydrogen gas mixture were carried out. It is shown that the photovoltage and photocurrent decay rate and the hydrogen concentration are exponentially related to each other. The laboratory samples of sensor for hydrogen determination in the range 100–30000 ppm which able to operate at room temperature with response rate of 1–2 s are developed.

Keywords: hydrogen, palladium, indium phosphide, hydrogen sensor, photocurrent.

Введение. Прогнозы показывают, что водородная энергетика является энергетикой ближайшего будущего. Ее развитие предполагает не только производство водорода, его хранение, транспортировку и использование в энергоустановках, но и надежный контроль за утечками взрывоопасного газа, т. е. возникает необходимость разработки эффективных сенсоров водорода, способных измерять концентрацию водорода в газовой среде.

В настоящее время предложен ряд конструкций таких сенсоров, использующих разнообразные активные элементы, чувствительные к водороду [1–10]. К наиболее типичным недостаткам многих известных сенсоров водорода можно отнести необходимость нагрева активного элемента, низкие чувствительность и быстродействие, большие времена восстановления рабочего состояния, сложность конструкции и высокую цену.

HYDROGEN SENSOR BASED ON Pd/InP STRUCTURES

V. A. Shutaev^{1*}, E. A. Grebenshchikova¹, V. G. Sidorov², Yu. P. Yuakovlev¹ (¹ Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia; e-mail: vadimshutaev@mail.ru; ² IBSG Co., Ltd., St. Petersburg, Russia)

** Доложено на 1-й международной конференции “Лазеры, полупроводниковые излучатели и системы на их основе”, 23–27 мая 2022 г., Минск, Беларусь.

Наиболее перспективными, на наш взгляд, являются водородные сенсоры, созданные на основе структур металл–полупроводник (МП), металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) и металл–диэлектрик–металл (МДМ) [11—15]. В качестве металлов в этих структурах использованы Pd, Pt, Ni, но наиболее часто — палладий, обладающий уникальной способностью обратимо поглощать водород в значительных количествах (на один объем Pd до 700—900 объемов H [16]). Насыщенный водородом Pd изменяет свои свойства [1, 7, 17], при этом изменяются характеристики структур с Pd, что и отражает присутствие водорода в окружающей среде.

Цель настоящей работы — создание сенсора водорода с высокой чувствительностью и избирательностью к водороду, работающего при комнатной и более высокой температурах, с высоким быстродействием и малым временем восстановления рабочего состояния, позволяющего измерять концентрацию водорода в газовой среде в диапазоне ≤ 100 об.%. Для активного элемента сенсора необходимо обеспечить минимальные габариты, простоту в изготовлении, низкие энергопотребление и стоимость.

Эксперимент. В процессе создания сенсора водорода исследованы структуры МП с металлами Pd, Pt и Ni и рядом полупроводников A^3B^5 . Для создания структур МП выбраны палладий и полупроводники InP, GaAs и GaP. Критерии выбора: работа выхода электронов из металла должна быть больше электронного сродства полупроводника, а ширина запрещенной зоны полупроводника и высота потенциального барьера в структуре должны обеспечивать устойчивую работу сенсора при комнатной и более высокой температурах.

Наилучшую чувствительность к водороду показала структура Pd/*n*-InP, что связано с близкими значениями высоты потенциального барьера в структуре и изменением работы выхода Pd в атмосфере водорода [18]. При исследовании электрических свойств структур Pd/InP в вакууме и водороде в диапазоне температур 90—350 К установлено, что высота потенциального барьера на границе Pd–InP при 300 К не превышает нескольких мэВ, что недостаточно для надежной работы датчика при комнатной и тем более повышенной температуре. В связи с этим для обеспечения работоспособности датчика в соответствующих температурных условиях создана структура Pd/оксид/InP с высотой потенциального барьера 0.55 эВ при $T = 300$ К [19]. При температурах 90 и 340 К высота потенциального барьера 0.74 и 0.45 эВ, что достаточно для использования структур Pd/оксид/InP в сенсорах водорода при температурах ≤ 100 °С. Поперечный разрез структуры представлен на рис. 1.

В исследуемых структурах слой Pd наносился термическим напылением в вакууме, а оксид изготавливался анодным окислением InP. Используются стандартные азотно-водородные газовые смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0, 4.0, 10 и 100 об.%. Выбор оптимальных толщин слоя Pd осуществлен при изучении оптических свойств слоев, термически напыленных на стеклянные подложки в тех же режимах, что и при изготовлении структур. Установлено, что при толщинах слоев > 450 Å нарушается структура слоя Pd из-за увеличения внутренних механических напряжений в слое при увеличении его толщины, а в атмосфере водорода при толщине 1200—1300 Å слои разрушаются [20]. Так что в структурах Pd/InP и Pd/оксид/InP рекомендуется использовать напыленные термическим способом слои Pd толщиной 100—400 Å. Структуры Pd/оксид/InP с толщиной анодного оксида ~ 1000 Å показали наибольшую стабильность своих характеристик. Технология изготовления структур и их параметры приведены в [21, 22].

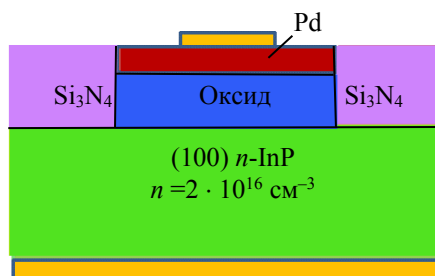


Рис. 1. Схема структуры Pd/оксид/InP

Результаты и их обсуждение. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Pd/InP и Pd/оксид/InP при различных температурах в водороде и без него достаточно хорошо аппроксимируются классической функцией

$$j = j_0[\exp(eU/\varepsilon) - 1], \quad (1)$$

где j_0 , ε и их температурные зависимости характеризуют различные механизмы проводимости в структурах с потенциальным барьером. Анализ (1) показывает, что в вакууме при температурах <200—250 К, как правило, имеют место два механизма проводимости — туннельный при малых прямых смещениях на структуре и термотуннельный при больших смещениях. При повышении температуры термотуннельный механизм становится преобладающим при всех прямых смещениях. В присутствии водорода проводимость структур при всех напряжениях и температурах смещается в сторону преобладания туннельного механизма. С увеличением концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

Оксид в структурах Pd/оксид/InP в исследуемом интервале температур ведет себя как омическое сопротивление [21]. Величина этого сопротивления для различных образцов находится в диапазоне 200—400 Ом и незначительно увеличивается с повышением температуры. В присутствии водорода сопротивление оксида увеличивается на 15—20 % при всех температурах.

При исследовании в вакууме и водороде ВАХ структур Pd/InP и Pd/оксид/InP с оптимальными параметрами (Pd 100 Å, оксид 1000 Å, *n*-InP 350 мкм, $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) установлено, что изменение высоты потенциального барьера в структурах в газовой среде с водородом происходит в основном за счет изменения работы выхода Pd (рис. 2), а также показано, что при изменении ВАХ структур в среде с водородом измерить концентрацию водорода в газовой среде можно лишь до ~1 об.% [19]. При более высоких концентрациях водорода характеристики насыщаются, что свидетельствует о насыщении слоя Pd водородом до некоторого предела, не зависящего от концентрации водорода в окружающей среде. Это связано с тем, что при концентрации водорода 1—10 об.% происходит фазовый переход от палладия к гидриду палладия PdH_x. Наличие фазового перехода в Pd проявляется и в оптических свойствах слоев Pd. Прозрачность слоя Pd скачком изменяется в этом диапазоне концентраций водорода и при больших концентрациях остается практически постоянной до 100 об.% водорода [20].

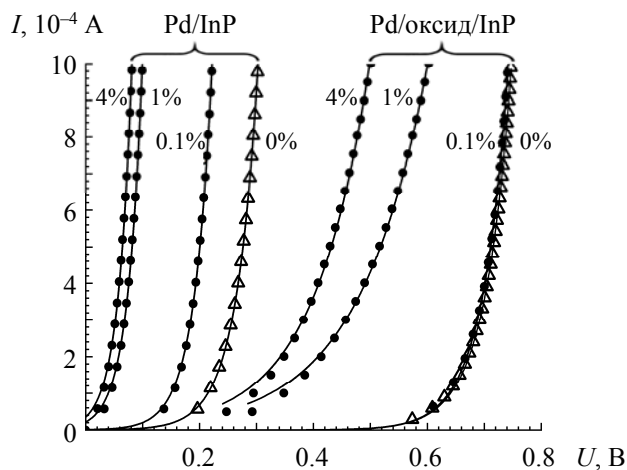


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ структур Pd/InP и Pd/оксид/InP, измеренные при 200 К в вакууме и азотно-водородной смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0 и 4 об.%; точки — эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация согласно (1)

Экспериментально обнаружена зависимость скорости насыщения палладия водородом от его концентрации в окружающей среде, которая использована при разработке датчика водорода, способного измерять концентрацию водорода в газовой среде >1 об.%. Наиболее ярко это проявляется в кинетике изменения фотоэлектрических параметров исследуемых структур — фототока для Pd/InP [23] и фото-ЭДС для Pd/оксид/InP [24]. Фототок и фото-ЭДС изучались при возбуждении структур излучением светодиода с длиной волны 0.9 мкм, соответствующей краю поглощения в InP. Установлено,

что скорости изменения как фототока в структурах Pd/InP, так и фото-ЭДС в структурах Pd/оксид/InP (рис. 3) экспоненциально связаны с концентрацией водорода в газовой среде:

$$N_H = a \exp(bS), \quad (2)$$

где N_H — концентрация водорода в газовой смеси, об.%; $S = dI/dt$ (А/с) — скорость изменения фототока в Pd/InP; $S = dU/dt$ — скорость изменения фото-ЭДС в Pd/оксид/InP (В/с); a и b — постоянные, зависящие от освещенности структур излучением светодиода и температуры чувствительного элемента. Скорости изменения фототока и фото-ЭДС измеряются на начальных участках кинетических характеристик, начиная с момента контакта структур с газовой смесью, содержащей водород.

Спад фото-ЭДС во времени после контакта структуры с газовой смесью имеет неэкспоненциальный вид. Аппроксимация экспериментальных кривых на начальных участках экспонентами дает постоянные времена, характеризующие быстроту реакции структуры на появление водорода в окружающей среде (рис. 4). По быстроте действия структуры Pd/InP уступают структурам Pd/оксид/InP. Полученные результаты показывают, что на основе структур Pd/оксид/InP могут быть изготовлены сенсоры водорода с быстротой реакции ~0.5 с на появление взрывоопасной газовой среды, содержащей 3—100 об.% водорода. При понижении температуры ниже комнатной чувствительность структур Pd/оксид/InP к присутствию водорода не уменьшается, несмотря на уменьшение скорости спада фото-ЭДС [25], поскольку при этом с уменьшением температуры линейно увеличивается абсолютная величина фото-ЭДС. Снижение скорости спада фото-ЭДС при уменьшении температуры может быть связано с уменьшением степени диссоциации молекул водорода в палладии.

Для структур Pd/InP при уменьшении температуры снижается не только скорость спада фототока, но и величина фототока из-за увеличения высоты потенциального барьера в структурах, поэтому чувствительность этих структур к водороду снижается.

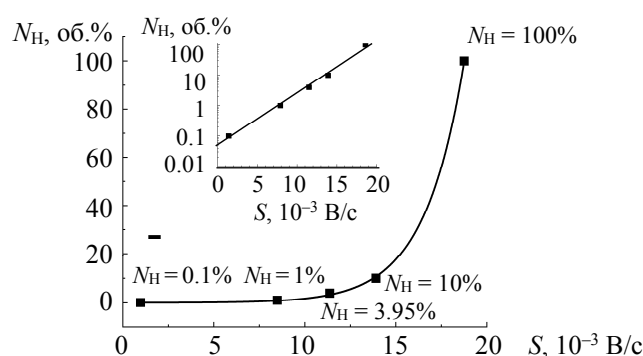


Рис. 3. Зависимость скорости спада фото-ЭДС в структуре Pd/оксид/InP от концентрации водорода; точки — эксперимент, линия — расчет $N_H(\%) = a \exp(bS)$

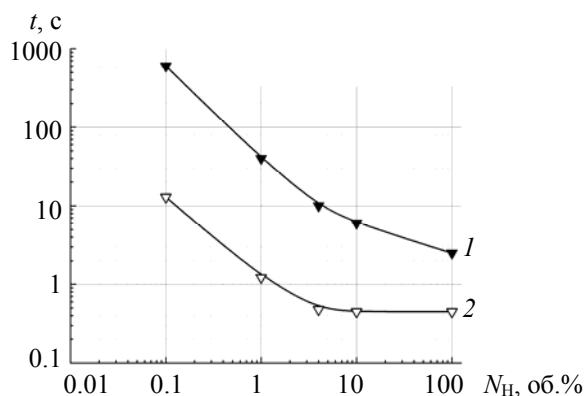


Рис. 4. Зависимости постоянной времени спада фототока (1) в структуре Pd/InP и фото-ЭДС (2) в структуре Pd/оксид/InP от концентрации водорода в окружающей среде

Заключение. На основе структур металл–диэлектрик–полупроводник Pd/оксид/InP могут быть созданы быстродействующие сенсоры водорода, работающие при комнатной и более высокой температурах, также не снижающие своей чувствительности к присутствию водорода при понижении температуры, позволяющие количественно определять концентрацию водорода в окружающей газовой среде до 100 об.%. Преимущество нового сенсора заключается в том, что он позволяет не только обнаруживать присутствие водорода, но и измерять его концентрацию в окружающей среде.

Авторы выражают благодарность Н. В. Власенко и С. С. Евдокимову за техническую помощь в изготовлении сенсора водорода.

- [1] **W. M. Tang, C. H. Leung, P. T. Lai.** In “Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter”, Ed. Dr. Alessio Innocenti, London, IntechOpen (2012) 263—282
- [2] **B. Podlepetsky, M. Nikiforova, A. Kovalenko.** Sens. Actuat. B, **254** (2018) 1200—1205
- [3] **P. Sun, Y. Yu, J. Xu, Y. Sun, J. Ma, G. Lu.** Sens. Actuat. B, **160**, N 1 (2011) 244—250
- [4] **Lu Chi.** Micro-Fabricated Hydrogen Sensors Operating at Elevated Temperatures, University of Kentucky Doctoral Dissertations, paper 767 (2009) 40—134
- [5] **H. Fukuoka, J. Junga, M. Inoue.** Energy Proc., **29** (2012) 283—290
- [6] **T. Higuchi, S. Nakagomi, Y. Kokubun.** Sens. Actuat. B, **140** (2009) 79—85
- [7] **K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser.** Sens. Actuat. B, **145** (2010) 232—238
- [8] <https://www.nemoto.co.jp/images/sites/3/2015/12/NCP-170S1.pdf>
- [9] <https://euro-gasman.com/media/wysiwyg/GasSensors/SOLIDSENSE>
- [10] <http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen/TGS821.pdf>
- [11] **W. C. Liu, H. J. Pan, H. I. Chen, K. W. Lin, C. K. Wang.** Jpn. J. Appl. Phys., **40**, N 11 (2001) 6254—6259
- [12] **Y. I. Chou, C. M. Chen, W. C. Liu, H. I. Chen.** IEEE Electron. Device Lett., **26**, N 2 (2005) 62—65
- [13] **Kh. M. Salikhov, S. V. Slobodchikov, B. V. Russu.** Proc. SPIE, **3122** (2011) 474—482
- [14] **В. И. Гаман, В. И. Балюба, В. Ю. Грицык, Т. А. Давыдова, В. М. Калыгина.** ФТП, **42**, вып. 3 (2008) 341—345
- [15] **С. В. Тихов, Е. Л. Шоболов, В. В. Подольский, С. Б. Левичев.** ЖТФ, **73**, № 2 (2003) 87—92
- [16] **А. С. Мокрушин, Р. В. Радченко, В. В. Тюльпа.** Водород в энергетике, Екатеринбург, Урал. гос. ун-т (2014)
- [17] **E. C. Walter, F. Favier, R. M. Penner.** Anal. Chem., **74**, N 7 (2002) 1546—1553
- [18] **K. Okuyama, N. Takinami, Y. Chiba, S. Ohshima, S. Kambe.** J. Appl. Phys., **76** (1994) 231—235
- [19] **В. А. Шутаев, Е. А. Гребенщикова, А. А. Пивоварова, В. Г. Сидоров, Л. К. Власов, Ю. П. Яковлев.** ФТП, **53**, вып. 10 (2019) 1427—1430
- [20] **В. А. Шутаев, Е. А. Гребенщикова, В. Г. Сидоров, Ю. П. Яковлев.** Опт. и спектр., **128**, вып. 5 (2020) 603—606
- [21] **В. А. Шутаев, Е. А. Гребенщикова, В. Г. Сидоров, М. Е. Компан, Ю. П. Яковлев.** ФТП, **54**, вып. 6 (2020) 547—551
- [22] **В. А. Шутаев, Е. А. Гребенщикова, В. Г. Сидоров, Ю. П. Яковлев.** ФТП, **55**, вып. 12 (2021) 1236—1239
- [23] **Е. А. Гребенщикова, В. Г. Сидоров, В. А. Шутаев, Ю. П. Яковлев.** ФТП, **53**, вып. 2 (2019) 246—248
- [24] **Е. А. Гребенщикова, Х. М. Салихов, В. Г. Сидоров, В. А. Шутаев, Ю. П. Яковлев.** ФТП, **52**, вып. 10 (2018) 1183—1186
- [25] **В. А. Шутаев.** Создание и исследование сенсора водорода на основе диодной структуры Pd/Оксид/InP, дис. ... канд. физ.-мат. наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург (2020) 92—94