

03:06

Влияние водорода на термоэлектрический сигнал напряжения в слоистой структуре Pt/WO_x/6H-SiC/Ni/Pt

© В.В. Зуев¹, С.Н. Григорьев², В.Ю. Фоминский^{1,¶},
М.А. Волосова², А.А. Соловьев¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва

² Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“

¶ E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.

Установлена возможность детектирования H₂ по регистрации сигнала термоэдс, который возникал между поверхностями пластины 6H-SiC толщиной 400 μm. Рабочая поверхность пластины модифицировалась за счет нанесения газочувствительной пленки WO_x и каталитической Pt. На тыловой поверхности пластины создавался омический контакт (Ni/Pt), и эта поверхность поддерживалась при стабилизированной температуре 350°C. Градиент температуры по толщине пластины возникал за счет охлаждения рабочей поверхности воздушной средой. Подача H₂ в эту среду до концентрации 2% вызывала 15-кратный рост термосигнала, что заметно превышало отклик системы Pt/WO_x/SiC/Ni/Pt, регистрируемый традиционным способом измерения вольт-амперной зависимости. При этом для регистрации термоэдс не требовался дополнительный источник питания.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.17.44943.16619

Ускоренное развитие водородной энергетики и возникающие в связи с этим проблемы оперативной и эффективной регистрации водорода требуют поиска новых инновационных технических и конструктивных решений проблемы создания сенсоров водорода, работоспособных в различных по давлению и концентрации газа, а также температуре условиях эксплуатации. Полупроводниковые датчики водорода на карбидокремниевых подложках отличаются возможностью их применения в усложненных условиях регистрации водорода. В последнее время особенно активно разрабатываются датчики на платформе MOSiC

(металл—оксид металла—SiC) [1]. В таких датчиках H_2 оказывает в основном влияние на электрофизические свойства металлооксидной пленки и барьерных слоев и, как следствие, на токопрохождение через всю структуру при наложении внешнего поля [2,3]. Металлический слой создается из платиноидов, что обеспечивает эффективную диссоциацию H_2 и внедрение атомов водорода в объем газочувствительного элемента.

Известно, что на поверхности Pt в смеси воздуха и H_2 возможно также протекание экзотермической реакции окисления (возгорания) H_2 , что может обуславливать разогрев этой поверхности. Это явление используется для детектирования H_2 в O_2 -содержащих газовых смесях специальными термоэлектрическими сенсорами [4]. Такие сенсоры обладают хорошими техническими характеристиками, но термоэлементы и катализаторы имеют специальную архитектуру и относительно большие (миллиметровые) размеры, что создает проблемы их встраивания в многофункциональные датчики, изготавливаемые на одном чипе [5]. Представляет научный и практический интерес исследовать проявление эффекта термоэдс при функционировании тонкопленочных структур, создаваемых на монокристаллических подложках SiC, а также выявить возможность применения этого эффекта для регистрации H_2 . Результаты современных исследований указывают на большой потенциал применения этого материала в термоэлектрических приложениях [6].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния водорода на термоэлектрические характеристики тонкопленочной структуры, созданной на пластине n -6H-SiC и содержащей каталитический (Pt) и H_2 -чувствительный (WO_x) слой. Использовалась пластина n -6H-SiC без эпитаксиального слоя (ООО „Полупроводниковые кристаллы“). Согласно паспортным данным, удельное сопротивление исходных монокристаллов лежало в интервале 0.03 – $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$. Размер пластины составлял $15 \times 15 \text{ mm}$, толщина $\sim 400 \mu\text{m}$. Предварительно на тыловой поверхности пластины SiC создавался омический контакт. Для этого методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на всю поверхность наносилась пленка Ni, которая затем подвергалась термообработке в вакууме при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ в течение 15 min. Для защиты контактной поверхности от окисления на нее наносилась тонкая пленка Pt.

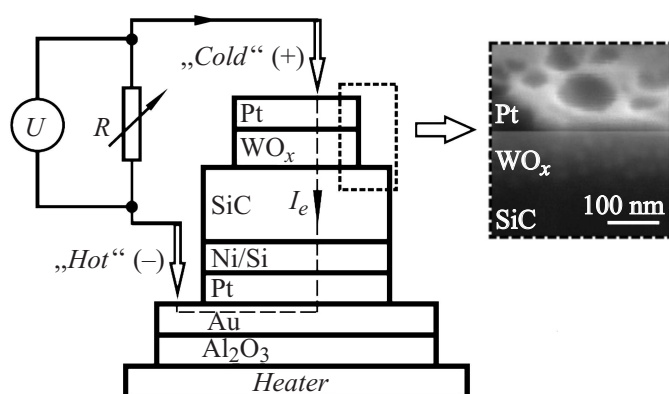


Рис. 1. Схематическое изображение тонкопленочной структуры Pt/WO_x/SiC/Ni/Pt и способа измерения термосигнала. На вставке показано изображение поперечного сечения этой структуры, полученное методом растровой электронной микроскопии.

Пленка WO_x наносилась методом реактивного ИЛО из мишени W в атмосфере O₂ при давлении 10 Па. Осаждение проводилось при комнатной температуре через маску диаметром 3 мм, которая плотно прижималась к подложке 6H-SiC. После осаждения оксидной пленки наносилась пленка Pt. Полученная структура Pt/WO_x/SiC/Ni/Pt подвергалась дополнительному отжигу при 500°C на воздухе в течение 1 h. На вставке к рис. 1 показано электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения этой структуры, полученное после распыления поверхностного слоя сфокусированным ионным пучком. Установлено, что пленка Pt имела небольшую толщину (~ 10 nm) и не образовывала сплошного слоя на поверхности образца. Толщина пленки WO_x составляла ~ 150 nm. Неоднородный контраст поперечного сечения мог быть обусловлен наноструктурными особенностями пленок субоксида WO_x, получаемых методом ИЛО [3]. Измерения методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что в различных участках пленки отношение атомных концентраций $x = O/W$ изменялось в интервале $2.5 \leq x \leq 2.8$.

Исследуемый образец устанавливался на специальном нагревателе, обеспечивающем стабилизированные значения температуры в интервале 22–350°C. Между нагревателем и образцом располагалась изолирующая сапфировая пластина с нанесенным слоем Au. Электрические соединения к структуре осуществлялись через графитовые стержни, которые прижимались к Pt с внешней стороны образца и к контакту Au на сапфировой пластинке (рис. 1). Нагреватель с исследуемым образцом размещался в достаточно объемной камере ($\sim 10^4 \text{ см}^3$), изготовленной из нержавеющей стали, что обеспечивало достаточно стабильные теплофизические условия в процессе эксперимента. В этой камере можно было создавать воздушно-водородную смесь с контролируемой концентрацией H_2 . При этом камера экранировала исследуемую тонкопленочную структуру от внешних электрических помех. Для полученных образцов проводились также измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) по традиционной методике [2].

Расчеты температурного поля в пластине SiC, одна из сторон которой нагрета до 350°C, а другая охлаждается за счет излучения и контакта с воздушной средой (включая конвекцию), показали, что градиент температуры может составлять 0.2–0.4°C на толщине 400 μm в зависимости от степени черноты поверхности. В результате по мере нагрева пластины возникал заметный термосигнал, величина которого оценивалась по падению напряжения на последовательно соединенном со структурой сопротивлении R (рис. 1). На „горячем контакте“ накапливался отрицательный заряд. С ростом R измеряемое напряжение возрастало (рис. 2, *a*). При больших R уменьшался поток уходящих через внешнюю цепь электронов, нагоняемых на соответствующий электрод движущей их силой неэлектрической природы. В пределе очень больших R напряжение должно достигать насыщения, определяемого величиной термоэдс, которая возникала в заданных физических условиях.

Из рис. 2, *a* видно, что в смеси воздуха с H_2 величина сигнала возрастала, а его знак не изменялся. Сублиннейность в зависимости U от величины сопротивления нагрузки R указывала на приближение значения U к величине реальной термоэдс. На воздухе величина напряжения на нагрузке 800 Ω составляла $\sim 14 \mu\text{V}$, а после напуска H_2 до концентрации 2% напряжение возрастало примерно в 15 раз (до 217 μV).

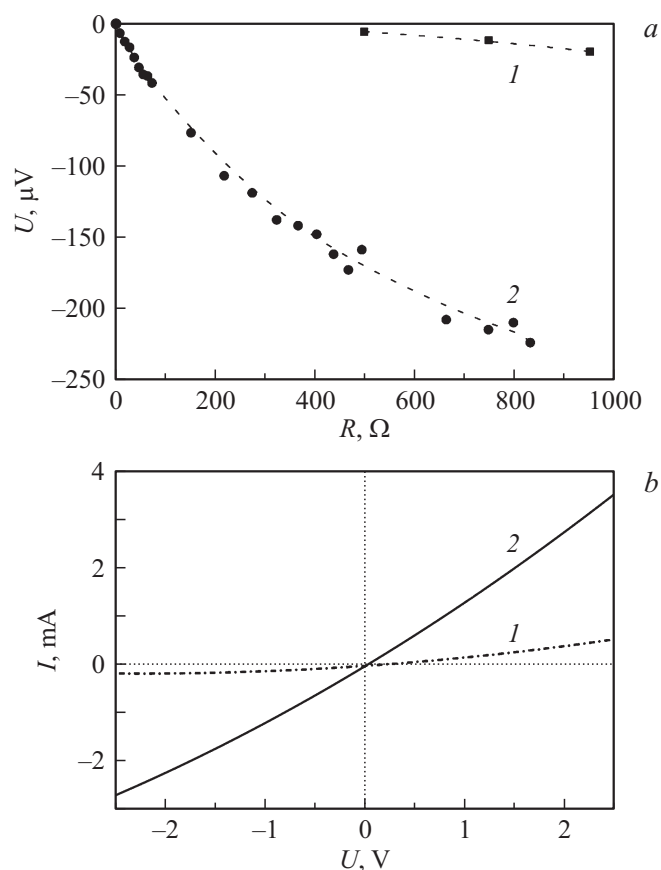


Рис. 2. *a* — зависимость напряжения на нагрузке от ее сопротивления при измерении термосигнала, *b* — ВАХ структуры Pt/WO_x/SiC/Ni/Pt. Измерения проводились на воздухе (1) и в смеси воздуха с H₂ (2%) (2) при 350°C. Величина нагрузочного сопротивления при измерении ВАХ составила 50 Ω .

На рис. 2, *b* представлены результаты исследования реакции на H₂ структуры Pt/WO_x/SiC/Ni/Pt, проведенного по измерениям ВАХ. Напуск H₂ вызвал существенные изменения ВАХ, так что при фиксированном токе 0.5 mA напряжение на прямой ветви уменьшилось

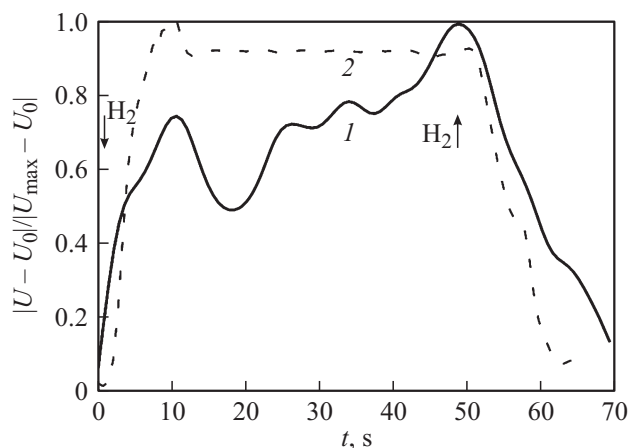


Рис. 3. Временная эволюция сигнала при напуске и удалении H_2 при измерении термосигнала (1) и ВАХ (2) в структуре Pt/ WO_x /SiC/Ni/Pt при $350^\circ C$. U_0 — величина напряжения на нагрузке в воздушной среде без H_2 .

с 2.5 до 0.45 V, а величина тока при напряжении 2.5 V вырастала от 0.5 до 3.5 mA, т.е. примерно в 7 раз. Временная эволюция сигналов, регистрируемых по ВАХ и термоэдс, оказалась во многом аналогичной (рис. 3), что указывало на доминирование одного и того же эффекта, определяющего изменение токопрохождения в структуре Pt/ WO_x /SiC/Ni/Pt и ее термоэдс под влиянием H_2 . Этим эффектом может быть изменение проводимости пленки WO_x из-за внедрения атомов водорода и последующей диффузии по пленке оксида с изменением состояния атома W [1–3].

При измерениях термоэлектрического сигнала в цепи протекал стационарный сквозной электронный поток. В самой структуре Pt/ WO_x /SiC/Ni/Pt поток электронов должен проходить от холодного контакта к горячему, а во внешнем участке цепи — от горячего к холодному. При этом движению электронов по структуре должно препятствовать электрическое поле от разделенных зарядов на контактах. Чтобы преодолеть это поле, должен действовать механизм переноса носителей зарядов из-за различия температур на концах структуры. В нашем случае на основе экспериментального факта накопления элек-

тронов на горячем контакте следует предполагать, что доминирующим механизмом является увеличение рассеяния носителей на фононах с температурой T . В самом деле, рост этого рассеяния уменьшает величину подвижности (μ_n) и величину коэффициента диффузии электронов $D_n \approx (kT/e)\mu_n$ (k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона). Обычно в электронных полупроводниках $\mu_n \sim T^{-\gamma}$, так что $D_n \sim T^{-\gamma+1}$. Электроны на холодном конце более подвижны и перемещаются за счет диффузии к горячему, создавая на последнем отрицательный заряд при $\gamma > 1$. При этом концентрация электронов в SiC не должна сильно зависеть от T .

Для рассеяния на акустических фононах $\gamma = 1.5$. По мере роста средней энергии носителей с увеличением T к рассеянию на акустических фононах добавляется рассеяние на оптических, что еще более увеличивает γ , а хаотизация в движении электронов возрастает. Если взять для оценки температуры энергию оптического фонона на уровне 0.05 eV, то соответствующая температура T , при которой будет существенно сказываться рассеяние на оптических фононах, составит примерно 330°C. Это значение T хорошо согласуется с экспериментальным, при котором наблюдалось накопление электронов на горячем контакте структуры.

При подаче H_2 при 350°C происходило легирование пленки WO_x атомами водорода, образующимися в результате диссоциации молекулы H_2 на катализаторе Pt. Эти атомы проникали в оксид и, соединяясь с O в решетке оксида, возвращали электроны решеточному атому W ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$). Вольфрам W^{5+} передавал электрон под действием тепловой энергии кристалла в зону проводимости по реакции $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$, что увеличивало электронную проводимость за счет увеличения концентрации электронов в зоне проводимости. Это в свою очередь изменяло и энергетические барьеры на границах Pt/ WO_x и WO_x /SiC, что отражалось в суммарном изменении сопротивления оксидного слоя. Поскольку созданная структура представляет собой последовательно расположенные слои WO_x и SiC по отношению к направлению протекания тока, сопротивления слоев складываются и общее определяется бóльшим, которое в нашем случае связано с WO_x . Уменьшение общего сопротивления структуры относительно внешнего сопротивления выражалось в увеличении напряжения, измеряемого на нагрузке, что наблюдалось также для обычных ВАХ при том же расположении контактов.

Если определять коэффициент термоэдс (α) по выражению $U \approx \alpha \Delta T$, то при величине термосигнала $U \sim 14 \mu\text{V}$ и расчетной $\Delta T \sim 0.3 \text{ K}$ получим $\alpha \sim 47 \mu\text{V/K}$. Изменение ΔT за счет охлаждения внешней поверхности пластины при напуске H_2 представляется маловероятным. Не исключено, что величина термосигнала могла возрастать в том числе из-за изменения α . Увеличение α под влиянием H_2 возможно лишь при эффективном насыщении холодного контакта электронами из дополнительного источника, которым могла оказаться пленка оксида, легированная водородом. Характер ВАХ (рис. 2, *b*) указывает также на изменение параметров энергетического барьера на границе $\text{WO}_x/6\text{H-SiC}$ и соответственно на возможность более эффективной миграции электронов из оксида в SiC.

Следует отметить, что проведенные исследования не выявили существенного влияния Pt-активированных процессов окисления H_2 на формирование теплового поля в системе Pt/ $\text{WO}_x/6\text{H-SiC}/\text{Ni}/\text{Pt}$. Действительно, при нагреве внешнего контакта Pt за счет экзотермической реакции окисления H_2 температурный градиент должен был уменьшаться при напуске H_2 , подавляя термоэдс. Однако такой эффект не наблюдался в эксперименте.

Таким образом, исследования на слоистой структуре Pt/ $\text{WO}_x/6\text{H-SiC}/\text{Ni}/\text{Pt}$, созданной методом ИЛО, показали возможность достаточно эффективного использования ее для детектирования H_2 на воздухе в режиме измерения термоэлектрического сигнала, т. е. в условиях отсутствия внешнего источника напряжения. При работе в экстремальных условиях повышенных температур наличие температурного градиента в сенсорной структуре может оказаться обычным условием эксплуатации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] *Soo M.T., Cheong K.Y., Noor A.F.M.* // *Sensors Actuators*. В. 2010. V. 151. Iss. 1. P. 39–55.
- [2] *Зуев В.В., Демин М.В., Фоминский В.Ю.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. В. 17. С. 18–26.
- [3] *Zuev V.V., Grigoriev S.N., Romanov R.I.* et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 747. N 1. P. 012050 (1–5).

- [4] *Palmisano V., Weidner E., Boon-Brett L.* et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. Iss. 35. P. 11740–11747.
- [5] *Park N.-H., Akamatsu T., Itoh T.* et al. // *Sensors*. 2014. V. 14. Iss. 5. P. 8350–8362.
- [6] *Huang Z., Lü T.-Y., Wang H.-Q.* et al. // *AIP Adv.* 2015. V. 5. Iss. 9. P. 097204 (1–8).