

07.2

## Влияние водорода на электрические и фотоэлектрические свойства тонкопленочных структур InP/Pd, полученных золь-гель методом

© Е.А. Гребенщикова<sup>1</sup>, В.А. Шутаев<sup>1</sup>, В.А. Матвеев<sup>2</sup>, Н.Н. Губанова<sup>2,3</sup>, О.А. Шилова<sup>2,4</sup>, Ю.П. Яковлев<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия<sup>3</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: lot160@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2022 г.

В окончательной редакции 18 марта 2022 г.

Принято к публикации 21 марта 2022 г.

Исследованы вольт-амперные характеристики и фотоэлектрические свойства полупроводниковых структур, содержащих наночастицы Pd в составе тонких пленок, синтезированных золь-гель методом на подложке *n*-InP. Показано, что в присутствии водорода изменяется напряжение отсечки, и при освещении структуры светодиодом ( $\lambda = 0.9 \mu\text{m}$ ) и импульсном воздействии водородом изменяются фотоэдс и фототок, что наблюдалось нами ранее для чувствительных к водороду диодов Шоттки Pd/*n*-InP. Обсуждается перспективность использования исследуемых структур в качестве чувствительных элементов для сенсора водорода.

**Ключевые слова:** наночастицы палладия, золь-гель метод, водород, диоды Шоттки, сенсор водорода.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.10.52549.19144

В настоящее время в качестве чувствительных элементов сенсоров водорода активно исследуются структуры, содержащие палладий в составе тонких пленок на поверхности полупроводников. Наибольшее распространение получили твердотельные сенсоры с оксидами металлов в качестве газочувствительного слоя на кремниевой или керамической подложке с тонким каталитическим слоем наночастиц палладия, осажденным непосредственно на слой оксидов металлов. Эта группа сенсоров характеризуется низким порогом детектирования, в основном малым временем отклика порядка  $t = 1-10$  s и длительным восстановлением. Время восстановления варьируется от 10 s до 20 min в зависимости от технологии изготовления. К недостаткам следует отнести необходимость нагрева чувствительного элемента до 300–550°C [1].

Другую группу представляют сенсоры на основе полупроводников с чувствительным слоем палладия (структуры металл–диэлектрик–полупроводник, полевые транзисторы или структуры с барьером Шоттки). Основными преимуществами таких сенсоров являются возможность детектирования водорода при комнатной температуре, высокая чувствительность к водороду и низкое энергопотребление.

В основу работы сенсоров положены различные физические явления. Принцип действия большинства датчиков водорода основан на регистрации изменений их электрических характеристик в присутствии водорода [1–3] или фотоэлектрических характеристик [4–6]. Важное для практических приложений значительное преимущество использования фотоэлектрических характеристик для

регистрации водорода в окружающей среде показано в работе [4] (см. также ссылки в ней). Слой палладия в таких газосенсорных устройствах формируется, как правило, различными методами.

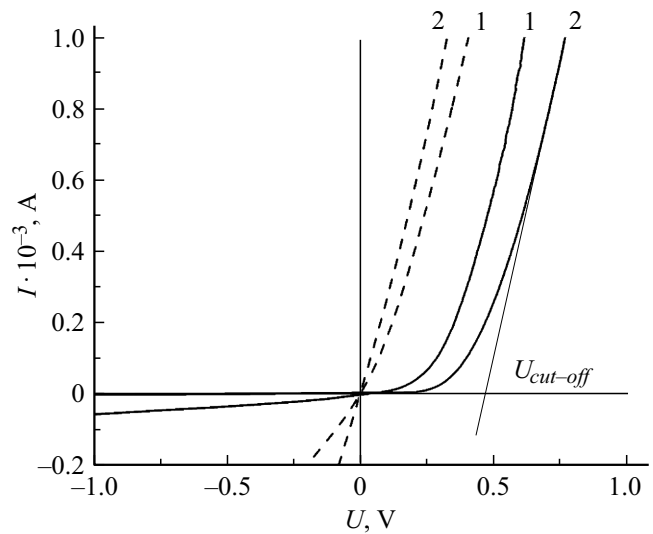
Одним из перспективных направлений технологии материалов является золь-гель технология, методами которой сравнительно легко возможно проведение синтеза нанокompозитных материалов и модифицирование поверхности чувствительных слоев. Для нанесения наноразмерных пленок на поверхность полупроводниковых материалов используют специально приготовленные золи, например золи на основе тетраэтоксисилана. Тетраэтоксисилан кремния  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) — основной традиционный компонент, используемый в золь-гель технологии. ТЭОС относительно недорогой реактив и успешно применяется в качестве прекурсора при формировании кремнеземной матрицы, в которой равномерно распределяются металлические наночастицы. Золи на основе ТЭОС легко модифицируются различными соединениями. Использование данного метода позволяет получить планарные пленочные структуры, в которых наночастицы Pd распределены равномерно в кремнеземной матрице ( $\text{SiO}_2@\text{Pd}$ ) [7]. Применение золь-гель технологии открывает возможность увеличения удельной площади поверхности чувствительного элемента сенсора, варьирования содержания палладия в каталитическом слое за счет дозирования соединений Pd в кремнезоль, а также позволяет формировать газочувствительные слои на подложках различной геометрии.

В работах [4,5] нами были исследованы фотоэлектрические характеристики структур Pd/InP и

Pd-оксид-InP, в которых слой Pd осаждался методом термовакuumного напыления. Цель настоящей работы — исследование электрических и фотоэлектрических характеристик структур, содержащих наночастицы Pd в кремнеземных пленках, полученных методом золь-гель синтеза на подложке *n*-InP.

Синтез золь осуществлялся путем медленного кислотного (в присутствии HCl) гидролиза тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , его объемная доля в золе составляла 3 vol.%. Хлорид палладия  $\text{PdCl}_2$  предварительно переводили в  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  путем растворения в этаноле, подкисленном HCl [8]. Затем необходимое количество этого раствора вносили в раствор ТЭОС, в качестве растворителей использовали смесь этанола с бутанолом-1. Результирующий золь созрел до состояния воспроизводимого пленкообразования в течение нескольких недель. Золь наносили на подложку InP с помощью центрифуги при скорости вращения центрифуги 1700 rpm в течение 30 s, формируя таким образом тонкие пленки (spin-on-glass), после чего их „термофиксировали“ путем отжига при температуре 130°C в течение 50 min в воздушной среде. После термообработки полисилоксановая пленка механически упрочнялась по мере превращения в кремнеземную матрицу [9], содержащую наночастицы палладия, мольное соотношение компонентов в которой составляло 20 mol Pd на 100 mol  $\text{SiO}_2$ . Далее данные образцы обозначаются как *n*-InP/ $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$ . Толщина пленок после термообработки определялась исходя из результатов рентгеновской рефлектометрии. Рентгеновские исследования проводились с помощью дифрактометрического комплекса Rigaku SmartLab (ПИЯФ, Гатчина), оснащенного комплектом оптики и гониометром, позволяющим проводить рефлектометрические исследования. В качестве источника рентгеновского излучения дифрактометра использовался вращающийся медный анод ( $\text{CuK}_\alpha$ , 45 kV, 200 mA). Толщина синтезированных пленок, согласно данным рентгеновской рефлектометрии, составила  $46.8 \pm 0.3$  nm.

Фазовый состав пленок был определен по дифрактограммам, полученным в геометрии скользящего падающего рентгеновского пучка (GiXRD). Было установлено, что легирующая примесь — соединения палладия — равномерно распределяется в полисилоксановой пленке в виде нановключений уже на стадии нанесения [10,11]. Под влиянием спиртов в процессе термообработки происходит восстановление  $\text{Pd}^{2+}$  до  $\text{Pd}^0$  и образование рентгеноразличимых металлических наночастиц палладия. При этом наблюдалось, как после термофиксации при  $T = 130^\circ\text{C}$  на дифрактограммах возникают пики гранецентрированной кубической решетки палладия. Параметр решетки, полученный из данных рентгеновской дифракции, составил  $a = 3.89 \pm 0.01$  Å, что хорошо согласуется с данными кристаллографической базы ICDD:  $a = 3.890$  Å (card N 00-005-0681). Размер кристаллитов соотносился с размером области когерентного рассеяния, расчет которой проводился по формуле Дебая–Шеррера [12,13]. Размер кристаллитов



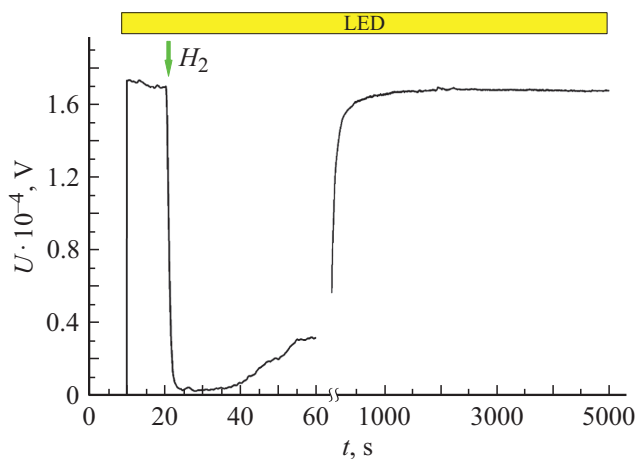
**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики структуры *n*-InP/ $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$ , измеренные при  $T = 300$  K в воздушной атмосфере (сплошные линии) и в атмосфере азотно-водородной газовой смеси с содержанием водорода 10 vol.% (штриховые линии).

в пленках ( $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$ ), согласно данным, полученным из уширения брэгговских пиков, составил  $\sim 8$  nm.

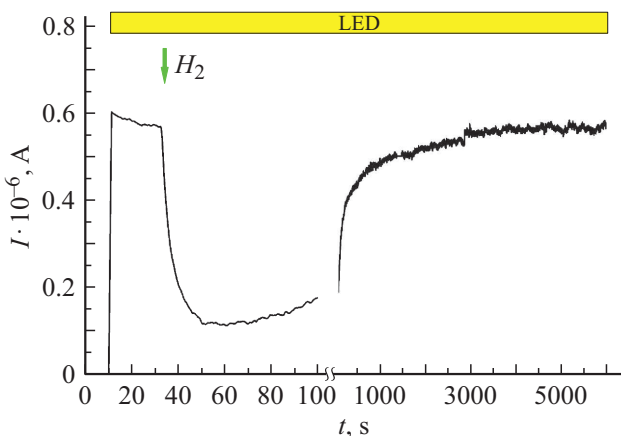
Исследуемые образцы изготовлены на подложке *n*-InP ( $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), толщина подложки  $d \approx 300 \mu\text{m}$ . Перед нанесением пленки подложка обезжиривалась кипячением в органических растворителях и промывалась в деионизованной воде. Контакты (Au) в форме квадрата со стороной  $100 \mu\text{m}$  к пленке  $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$  и контакты (Cr/AuGe/Au) к тыльной стороне подложки создавались методом термического напыления в вакууме. Структура *n*-InP/ $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$  была разделена на отдельные чипы площадью  $1.4 \times 1.7 \text{ mm}$ , которые монтировались на стандартных корпусах TO-18. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) изготовленных диодов исследовались в воздушной среде и в атмосфере водорода (10 vol.% в азотно-водородной газовой смеси) при температуре 300 K (положительный потенциал приложен к пленке с Pd) с использованием источника/измерителя KEITHLEY-2600A (Keithley Instruments, Inc.). Фотоэлектрические свойства изучались при освещении структуры излучением светодиода с длиной волны  $\lambda = 0.9 \mu\text{m}$ , соответствующей краю поглощения в InP, и при импульсной подаче водорода.

Из структуры *n*-InP/ $\text{SiO}_2@20\text{Pd}$  было изготовлено десять диодных структур, ВАХ которых впоследствии были измерены. Характеристики двух типичных диодов представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что исследованные диоды имеют выпрямляющий характер ВАХ с напряжением отсечки 0.3 V (1) и 0.45 V (2). Экспериментально высота потенциального барьера в структурах металл–полупроводник и металл–диэлектрик–полупроводник обычно отожд-



**Рис. 2.** Кинетические изменения фотоэдс структуры  $n\text{-InP/SiO}_2@20\text{Pd}$  при освещении излучением светодиода ( $\lambda = 0.9 \mu\text{m}$ ) и импульсной подаче водорода.



**Рис. 3.** Кинетические изменения фототока структуры  $n\text{-InP/SiO}_2@20\text{Pd}$  при освещении излучением светодиода ( $\lambda = 0.9 \mu\text{m}$ ) и импульсной подаче водорода.

дествляется с величиной напряжения отсечки  $U_{cut-off}$  (выраженного в eV), определяемого путем экстраполяции к нулевому току линейного участка ВАХ при больших прямых смещениях на структуре [5]. Мы исследовали также влияние водорода на ВАХ диодных структур  $n\text{-InP/SiO}_2@20\text{Pd}$  (штриховые линии на рис. 1). Из рис. 1 видно, что характеристики структур изменяются в присутствии водорода: происходит уменьшение напряжения отсечки для исследованных диодов на величину  $\sim 0.2\text{--}0.35\text{ V}$ . Такой результат мы связываем с уменьшением работы выхода электронов из Pd, что приводит к уменьшению высоты потенциального барьера в структуре [5].

Кинетические изменения фотоэдс и фототока для типичных образцов из структуры  $n\text{-InP/SiO}_2@20\text{Pd}$  приведены на рис. 2 и 3. Измерения проводились в криостате ( $T = 300\text{ K}$ ) как в воздушной атмосфере, так и в атмосфере водорода (в газообразной поверочной

смеси 90 vol.%  $\text{N}_2 + 10\text{ vol.}\% \text{H}_2$ ). Наполнение криостата азотно-водородной смесью проводилось после его вакуумирования. Импульсная подача водорода осуществлялась следующим образом: после вакуумирования криостата, в котором размещалась исследуемая структура, производили напуск водорода в криостат. После выдерживания структуры в криостате в течение  $t = 1\text{--}3\text{ s}$  производилась принудительная разгерметизация криостата с последующей продувкой воздухом.

После включения светодиода фотоэдс появляется в течение долей секунды и остается почти неизменной до подачи водорода. После импульсного воздействия водородом наблюдается резкое падение фотоэдс (в течение  $\sim 1\text{ s}$ ) и затем через 10 s начинается медленное возвращение сигнала фотоответа к исходному уровню (рис. 2).

Фототок также понижается после импульсной подачи водорода на  $\sim 80\%$  от первоначальной величины. Затем величина фототока возвращается к исходному уровню (рис. 3).

Таким образом, впервые созданы полупроводниковые структуры  $n\text{-InP/SiO}_2@20\text{Pd}$ , в которых методом золь-гель технологии сформированы тонкие кремнеземные пленки, содержащие наночастицы палладия. Размер кристаллитов палладия в полученных пленках составил  $\sim 8\text{ nm}$ .

Проведенные предварительные испытания созданных структур показали результаты, сопоставимые с полученными для ранее созданных сенсоров на основе структур Pd/InP и Pd-оксид-InP, в которых Pd осаждался методом термического напыления в вакууме. Следовательно, созданные с использованием золь-гель технологии тонкопленочные структуры перспективны для создания на их основе сенсоров водорода.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude, *Sensors*, **19**, 4478 (2019). DOI: 10.3390/s19204478
- [2] A. Salomonsson, M. Eriksson, H. Dannelun, *J. Appl. Phys.*, **98**, 014505 (2005). DOI: 10.1063/1.1953866
- [3] B. Podlepetsky, M. Nikiforova, A. Kovalenko, *Sensors Actuators B*, **254**, 1200 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.156
- [4] Е.А. Гребенщикова, Х.М. Салихов, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев, *ФТП*, **52** (10), 1183 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46458.8854 [Е.А. Grebenschikova, Kh.M. Salikhov, V.G. Sidorov, V.A. Shutaev, Yu.P. Yakovlev, *Semiconductors*, **52** (10), 1303 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618100044].
- [5] В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, Е.А. Гребенщикова, Л.К. Власов, А.А. Пивоварова, Ю.П. Яковлев, *ФТП*, **53** (10), 1427 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48302.9152 [V.A. Shutaev, V.G. Sidorov, E.A. Grebenschikova,

- L.K. Vlasov, A.A. Pivovarova, Yu.P. Yakovlev, *Semiconductors*, **53** (10), 1389 (2019). DOI: 10.1134/S106378261910018X].
- [6] С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, В.В. Подольский, С.Б. Левичев, *ЖТФ*, **73** (2), 87 (2003). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7910> [S.V. Tikhov, E.L. Shobolov, V.V. Podol'skiy, S.B. Levichev, *Tech. Phys.*, **48** (2), 219 (2003). DOI: 10.1134/1.1553564].
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic Press, Inc., San Diego, 1990). <https://www.researchgate.net/publication/334139961>
- [8] E. Negishi, D. Choueiry, in *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*, ed. by E. Negishi (Wiley, N.Y., 2002), vol. 1, ch. II.2.3. <https://doi.org/10.1002/0471212466.ch6>
- [9] T. Shimizu, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chemistry — A Eur. J.*, **23**, 5176 (2017). DOI: 10.1002/chem.201782261
- [10] N.N. Gubanova, V.A. Matveev, O.A. Shilova, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **92**, 367 (2019). DOI: 10.1007/s10971-019-04971-y
- [11] O.A. Shilova, N.N. Gubanova, V.A. Matveev, A.G. Ivanova, M.Y. Arsentiev, K.E. Pugachev, E.M. Ivankova, I.Yu. Kruchinina, *J. Mol. Liq.*, **288**, 110996 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110996
- [12] A. Taylor, H. Sinclair, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 126 (1945). [https://en.wikipedia.org/wiki/Proceedings\\_of\\_the\\_Physical\\_Society](https://en.wikipedia.org/wiki/Proceedings_of_the_Physical_Society)
- [13] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Addison–Wesley, San Francisco, 1978). <https://www.worldcat.org/title/elements-of-x-ray-diffraction/oclc/3672627>