

Генерация тока в диодах Шоттки Pd/InP в атмосфере водорода

© В.А. Шутаев¹, В.Г. Сидоров², Е.А. Гребенщикова¹, Ю.П. Яковлев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² ООО „АИБИ“,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 марта 2023 г.

В окончательной редакции 20 декабря 2023 г.

Принята к публикации 27 декабря 2023 г.

Исследованы электрические свойства структур Pd/InP и слоев палладия, нанесенных на стеклянную подложку методом термического испарения в вакууме и помещенных в водородную среду, содержащую 10–100 объемных% водорода. Генерация тока в структурах Pd/InP, а также уменьшение сопротивления слоев Pd наблюдались только в среде с водородом. Предполагается, что генерация тока в исследуемых структурах Pd/InP связана с образованием свободных электронов в результате ионизации атомов водорода в палладии. Ток, индуцированный этими электронами, существует в электрической цепи до тех пор, пока в окружающей среде присутствует водород.

Ключевые слова: палладий, Pd/InP, водород, ионизация.

DOI: 10.61011/FTP.2024.01.57633.4740

1. Введение

Металл платиновой группы — палладий, Pd, обладает уникальной особенностью — поглощать водород в огромных количествах. В многочисленных статьях обычно приводятся лишь численные значения объемов поглощенного водорода одним объемом палладия, причем эти значения в различных работах варьируются от 350 до 2400 и, как правило, приводятся без указания условий эксперимента [1–3]. Тогда как количество поглощенного водорода в палладии зависит от того, в каком состоянии находится палладий: объемный кристалл, поликристалл или аморфный. С увеличением дисперсности палладия, т.е. с уменьшением размеров кристаллитов в поликристалле, уменьшается растворимость водорода в нем. В кристаллическом палладии при увеличении количества растворенного водорода образуются гидриды палладия [4,5]: α -фаза и β -фаза, обладающая сверхпроводимостью при температуре 9 К и нормальном давлении [6,7]. При размерах частиц в поликристаллическом палладии, меньших 2,6 нм, и в аморфном палладии гидриды палладия не образуются [8].

Об изменении электрического сопротивления палладия в водородной среде в литературе приводятся различные сведения, причем в основном теоретические. В работе [9] авторы утверждают, что в палладии перекрытие зон $4d$ и $5s$ и большая плотность состояний в районе уровня Ферми приводят к преобладанию рассеяния носителей заряда на оптических фононах и, соответственно, к увеличению электрического сопротивления палладия. Тогда как увеличение в водородной среде концентрации электронов в палладии из-за возросшей плотности состояний в области уровня Ферми должно привести к увеличению проводимости палладия и со-

ответствующему уменьшению сопротивления. В работе [10] теоретически показано, что сопротивление гидрида палладия PdH_x до состава $x = 0.75$ увеличивается, а затем резко уменьшается. Электрическое сопротивление палладия в водороде как в объемных образцах, так и в пленках может увеличиваться из-за увеличения постоянной решетки в гидридах палладия и образования при этом микротрещин. В работе [11] показано, что при толщинах слоев палладия на стекле, превышающих 40 нм, в слоях, помещенных в водородосодержащую среду, образуются микротрещины, а при толщинах выше 100 нм в водороде слои разрушаются из-за больших внутренних механических напряжений.

Практически во всех работах, посвященных изучению влияния водорода на свойства структур, содержащих слой палладия, авторы используют предположение или утверждение об ионизации атомов водорода при его растворении в палладии [12–16], а теория предсказывает снижение энергии ионизации водорода в палладии до нуля при сближении их атомов на расстояния порядка боровского радиуса водорода [17].

Данная работа является продолжением работы [18] и посвящена изучению генерации тока в структурах Pd/InP и проводимости слоев палладия на стекле, помещенных в газовую среду с водородом.

2. Объекты исследования

Исследованы два типа образцов: структуры Pd/InP и слои палладия на стекле. Слои палладия создавались термическим напылением в вакууме в одинаковых для стекла и InP условиях [18,19]. Слой палладия в структурах Pd/InP (рис. 1) имел размеры 1×1 мм и толщину 250 Å. Кристаллы InP имели электронный тип

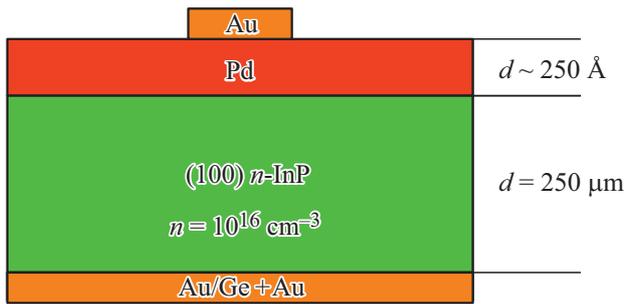


Рис. 1. Схема структуры Pd/InP. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

проводимости с концентрацией электронов 10^{16} см^{-3} . На слой палладия и тыльную сторону подложки InP наносились электрические контакты. Образцы на стекле имели форму прямоугольных параллелепипедов толщиной 350 Å, длиной 20 мм и шириной 1.5 или 2.0, или 5 мм с золотыми контактами по узким граням параллелепипедов.

Для изготовленных на стеклянных подложках слоев палладия изучена электрическая проводимость при температуре 300 К в вакууме и при атмосферном давлении на воздухе и в газовых смесях водорода с азотом при содержании водорода от 10 до 100 об%.

Для структур Pd/InP изучена генерация токов в газовых средах, содержащих от 10 до 100 об% водорода, при температуре 300 К и атмосферном давлении в темноте и при освещении структуры излучением светодиода с длиной волны в максимуме спектра 0.9 мкм, соответствующей краю поглощения в InP.

3. Экспериментальные результаты

Рассмотрим величину электронного тока, возникающего в короткозамкнутой структуре Pd/InP (без внешнего смещения), помещенной в кювету с газовой средой 10 об% водорода в азоте. Кювета откачивалась до остаточного давления 10^{-3} мм Hg, а затем заполнялась газовой смесью водорода с азотом. На рис. 2 показана кинетика токов в исследуемой структуре Pd/InP в темноте и при различных освещенностях излучением светодиода. Для пояснения процессов, происходящих в электрической цепи, на рис. 3 представлена зонная схема структуры Pd/InP, помещенной в водородосодержащую среду.

При напуске водородной смеси в кювету уже в темноте в электрической цепи, включающей структуру Pd/InP, появляется заметный ток короткого замыкания (рис. 2 и 3, ток I), равный 3–4 мкА в различных исследованных структурах. Этот ток назовем „водородным током“, так как он возникает только в водородосодержащей атмосфере. При освещении поверхности структуры Pd/InP излучением светодиода с длиной волны 0.9 мкм

в короткозамкнутой цепи возникает фототок неравновесных носителей заряда, который имеет отрицательное направление и увеличивается пропорционально увели-

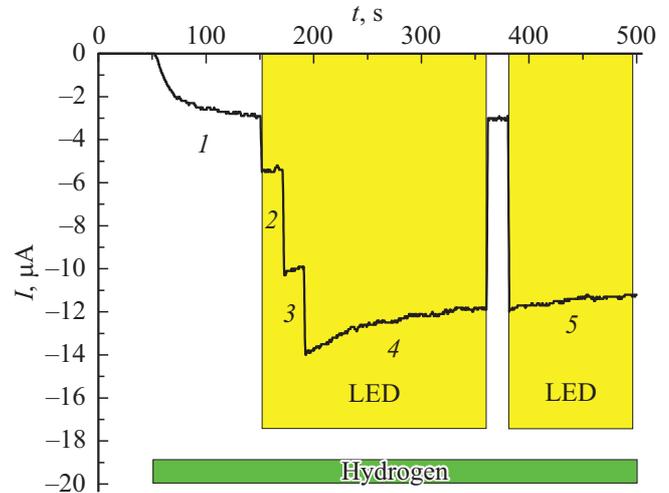


Рис. 2. Кинетика генерации тока в структуре Pd/InP при 300 К в газовой смеси с 10 об% водорода при различных интенсивностях освещения структуры излучением светодиода с длиной волны 0.9 мкм; I — „водородный ток“, 2–5 — сумма „водородного тока“ и фототока; поле „LED“ на рисунке указывает на то, что светодиод в этот период времени освещает структуру (ток через светодиод, мА: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30, 4 и 5 — 50); поле „hydrogen“ соответствует промежутку времени, когда структура находится в среде с водородом.

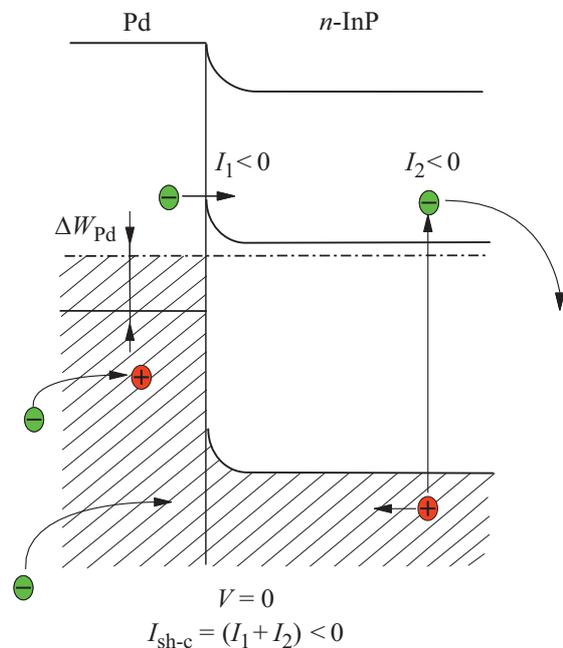


Рис. 3. Зонная схема структуры Pd/InP, помещенной в газовую среду с водородом; смещение на образце равно нулю, электрическая цепь коротко замкнута; I_1 — ток электронов, возникших при ионизации атомов водорода в Pd („водородный ток“); I_2 — ток неравновесных электронов, возникших при освещении образца излучением светодиода; ΔW_{Pd} — изменение работы выхода Pd в атмосфере водорода.

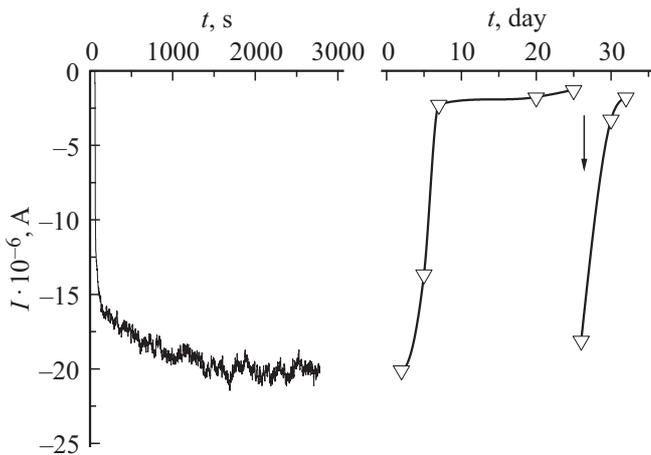


Рис. 4. Продолжительность существования тока в структурах Pd/InP, помещенных в газовую среду с водородом; стрелка указывает момент повторной подачи водорода в кювету с образцами на 26-й день испытаний.

чению интенсивности излучения светодиода. Из рис. 2 следует, что „водородный ток“ через структуру так же, как и фототок, имеет отрицательное направление. Это значит, что электроны „водородного тока“ переходят через потенциальный барьер на границе Pd–InP из палладия в фосфид индия (рис. 3). Здесь принято (как и в работе [18]), что положительное направление тока соответствует положительному потенциалу на палладии при измерении вольт-амперных характеристик структур (прямая ветвь ВАХ).

Ток в исследованных структурах, помещенных в кювету с азотно-водородной смесью, в темноте сохраняет свое значение без изменений в течение суток, а затем в течение шести–семи суток уменьшается до нуля. Повторная подача водорода в кювету восстанавливает ток до прежнего значения с последующим через сутки постепенным уменьшением тока до нуля также в течение шести–семи суток.

С целью определения длительности существования „водородного тока“ изготовлена электрическая цепь из пяти одинаковых диодов Pd/InP, соединенных параллельно, с общей площадью 5 мм^2 . Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Как и следовало ожидать, ток в цепи сохранил отрицательное направление и увеличился в ~ 5 раз, до 20 мкА , а кривая изменения тока во времени осталась прежней, как и для одиночных диодов. При повторной подаче водорода в кювету на 26-е сутки результат также остался прежним. Отсюда можно сделать вывод: пока в системе имеется в достаточном количестве водород, ток в короткозамкнутой цепи структуры Pd/InP остается неизменным.

Для проверки гипотезы об ионизации атомов водорода, растворенного в палладии, а значит, и причины генерации „водородного тока“ в структурах Pd/InP, были исследованы в водородосодержащей среде электрические

свойства осажденных на стекло слоев палладия. Чтобы исключить в слоях палладия образование микротрещин и их влияние на сопротивление палладия, толщина слоев палладия во всех исследованных образцах не превышала 35 нм , когда микротрещины в палладии еще не образуются [19].

Образцы со слоями палладия на стекле помещались в кювету, которая откачивалась до давления 10^{-3} мм Hg , а затем наполнялась водородом. Измерялся ток через образцы и их сопротивление. На воздухе по сравнению с вакуумом сопротивление образцов, как правило, увеличивалось на $(0.2–0.5)\%$, тогда как в атмосфере водорода сопротивление образцов всегда уменьшалось, причем наблюдаемые изменения мало отличались для газовой среды с 10 и 100 об% водорода. Это подтверждает ранее обнаруженное свойство палладия — насыщаться водородом до определенного предела независимо от концентрации водорода в окружающей среде в пределах 10–100 об% [18,19]. При этом с увеличением концентрации водорода в окружающей среде увеличивалась лишь скорость насыщения палладия водородом.

На рис. 5 представлено изменение сопротивления исследуемого образца палладия на стекле, помещенного в среду 100 об% водорода. При подаче водорода в кювету при напряжении на образце 0.1 В сопротивление образца, имеющего размеры $2 \text{ см} \cdot 0.2 \text{ см} \cdot 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, уменьшилось на 1260 Ом . Такое резкое изменение сопротивления тонкой пленки Pd-слоя, по мнению авторов, связано с ионизацией атомов водорода, растворенных в палладиевом слое. Появление дополнительных электронов

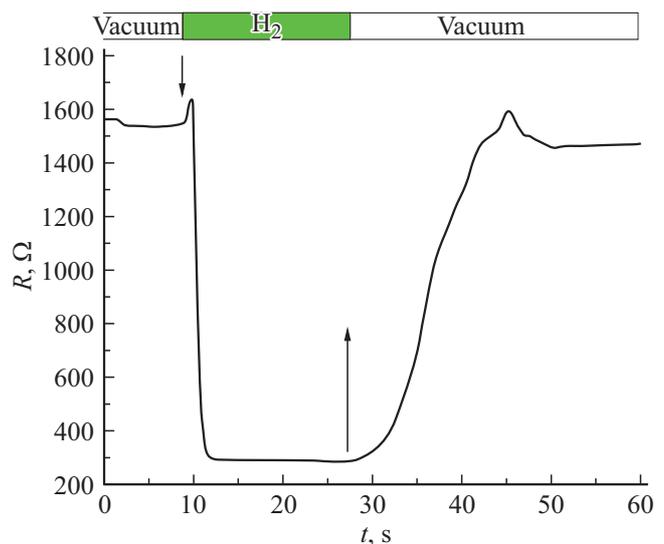


Рис. 5. Изменение сопротивления слоя палладия на стекле в среде 100 об% водорода; размеры образца $20 \text{ мм} \times 2 \text{ мм} \times 350 \text{ \AA}$; напряжение на образце 0.1 В ; зеленое поле соответствует промежутку времени, когда образец находится в водороде; стрелки указывают моменты подачи и удаления водорода. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

в цепи, вероятно, приводит к резкому (пятикратному) уменьшению сопротивления Pd-слоя.

Длительное протекание тока в короткозамкнутой системе Pd/InP предполагает наличие внешнего источника энергии. Таким источником энергии является водород. Авторы предполагают, что взаимодействие водорода с Pd-слоем можно условно разбить на две фазы. Первая фаза — насыщение палладия молекулами водорода (при подаче H_2 в откачанную герметичную камеру), которая занимает 1–3 с. За это же время устанавливается постоянный ток в короткозамкнутой системе. Вторая фаза — это реакция взаимодействия водорода с палладиевым слоем (образование гидридов PdH_x α - и β -фазы [20]). И эта реакция идет с выделением энергии (экзотермическая реакция [21–23]). Образование кристаллитов PdH_x было подтверждено рентгеновскими исследованиями в нашей работе [24]. Начало образования кристаллитов PdH_x начинается с момента контакта H_2 с Pd-слоем. Таким образом, водород из газовой фазы будет постепенно переходить в твердую фазу гидрида палладия. Количество водорода в газовой фазе будет постепенно уменьшаться, и мы будем наблюдать уменьшение тока в системе (кроме того, утечка водорода через резиновые уплотнения измерительной камеры будет дополнительно уменьшать количество водорода в измерительной системе). В условиях герметичной системы количество атомов водорода будет постоянным, будет изменяться только соотношение количества водорода в газовой и твердой фазах. В случае диода Шоттки Pd/InP, в котором имеется тонкий Pd-слой, образованные электроны и протоны при контакте водорода с Pd-слоем будут разделяться на барьере Шоттки и создавать ЭДС. В случае короткого замыкания диода Шоттки Pd/InP в системе возникнет электрический ток, который будет зависеть от концентрации водорода в системе.

4. Заключение

Исследованы генерация токов в диодах Pd/InP и изменение сопротивления слоев палладия на стеклянных подложках, помещенных в газовую среду, содержащую водород.

Авторы предполагают, что при контакте водорода с палладиевым слоем происходит ионизация атомов водорода с образованием протонов и электронов, что приводит к изменению сопротивления палладиевого слоя. В случае диода Шоттки Pd/InP вновь образованные электроны и протоны разделяются на барьере Шоттки и создают электрический ток в короткозамкнутой системе. Величина тока будет зависеть от концентрации водорода в системе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Я.И. Михайленко. Курс общей и неорганической химии (М., Высш. шк., 1966) с. 384.
- [2] К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд. перераб. и доп. (М., Химия, 1990) с. 19.
- [3] Т.Т. Бакуменко, А.А. Белая, В.Я. Вольфсон, Ю.И. Пятницкий и др. *Каталитические свойства веществ* (Киев, Наук. думка, 1968) с. 1002.
- [4] Г.И. Жиров. Физика и техника высоких давлений, **13** (2), 71 (2003).
- [5] Ю.К. Товбин, Е.В. Вотяков. ФТТ, **42** (7), 1158 (2000).
- [6] P. Hertel. Z. Physic, **268**, 111 (1974).
- [7] M. Yussouf, B.K. Rao, P. Jena. Solid State Commun., **94** (7), 549 (1995).
- [8] M.W. Tew, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven. J. Phys. Chem. C, **113** (34), 15140 (2009).
- [9] Shun Dekura, Hirokazu Kobayashi, Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa. ChemPhysChem., **20**, 1158 (2019). DOI: 10.1002/cphc.201900109
- [10] Л.Ю. Немирович-Данченко, О.В. Лопатина, Л.А. Святкин, И.П. Чернов. ФТТ, **63** (8), 1015 (2021).
- [11] В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, Е.А. Гребенщикова, Ю.П. Яковлев. Опт. и спектр., **128** (5), 603 (2020).
- [12] K. Zdansky. Nanoscale Res. Lett., **6** (1), 490 (2011).
- [13] K. Zdansky, M. Muller, O. Cernohorsky, R. Yatskiv. Conf. Proceedings Nanocon, **51** (2011).
- [14] K. Skucha, Zh. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser. Sensors Actuators B, **145**, 232 (2010).
- [15] Kh.M. Salikhov, S.V. Slobodchikov, B.V. Russu. SPIE, **3122**, 494 (1997).
- [16] Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов. ФТТ, **53** (5), 842 (2011).
- [17] О.В. Константинов, В.Д. Дымников, М.А. Митцев. ФТП, **42** (8), 947 (2008).
- [18] В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.Г. Сидоров, Ю.П. Яковлев. ФТП, **55** (12), 1236 (2021).
- [19] В.А. Шутаев. Автореф. канд. дис. (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2020).
- [20] В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.А. Матвеев, Н.Н. Губанова, Ю.П. Яковлев. Опт. и спектр., **131** (3), 419 (2023).
- [21] H.-I. Chen, Y.-I. Chou. Semicond. Sci. Technol., **19**, 39 (2004).
- [22] C.C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude. Sensors, **19** (20), 4478 (2019).
- [23] Л.Э. Барьюдин. ФТТ, **37** (5), 1484 (1995).
- [24] В.А. Шутаев, В.А. Матвеев, Е.А. Гребенщикова, В.Г. Щелоков, Ю.П. Яковлев. Опт. и спектр., **129** (9), 1183 (2021).

Редактор Г.А. Оганесян

Current generation in Pd/InP structures in hydrogen medium

V.A. Shutaev¹, E.A. Grebenshchikova¹, V.G. Sidorov²,
Yu.P. Yakovlev¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² LLC „Independent Business & Scientific Group“,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electrical properties of Pd/InP diodes and Pd-layers deposited on glass substrate by thermal evaporation in vacuum, and placed in hydrogen medium containing 10–100 vol.% of hydrogen, were studied. The current generation in Pd/InP diodes, as well as the decrease in resistance of Pd layers were observed in hydrogen medium. It is proposed that the current generation in the structures under study is related to free electrons as a result of hydrogen atoms ionization. The current induced by these electrons exists in electric circuit until hydrogen is present in the environment.