

Научная статья

Original article

УДК 681.586.732



ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА
PHOTOELECTRIC HYDROGEN SENSOR

Стоянов Николай Деев, канд. физ.-мат. наук, ген. директор ООО «ЛЕД Микросенсор НТ», Россия, г. Санкт-Петербург

Стоянова Татьяна Вячеславовна, канд. тех. наук, доцент Санкт-Петербургского государственного горного института, Россия, г. Санкт-Петербург

Малинин Юрий Гордеевич, канд. физ.-мат. наук, с.н.с. Академии наук Республики Татарстан, Россия, г. Казань

Тагиров Ленар Рафгатович, докт. физ.-мат. наук, г.н.с. Академии наук Республики Татарстан, Россия, г. Казань, Itagirov@mail.ru

Салахов Мякзюм Халимулович, докт. физ.-мат. наук, г.н.с. Академии наук Республики Татарстан, Россия, г. Казань

Салихов Хафиз Миргазямович, докт. физ.-мат. наук, г.н.с. Академии наук Республики Татарстан, Россия, г. Казань

Stoyanov Nikolai Deev, cand. Phys.-Math. Sciences, Gen. Director of LED Microsensor NT LLC, Russia, St. Petersburg

Stoyanova Tatyana Vyacheslavovna, cand. those. Sciences, Associate Professor, St. Petersburg State Mining Institute, Russia, St. Petersburg,

Malinin Yury Gordeevich, cand. Phys.-Math. Sciences, senior researcher Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Russia, Kazan

Tagirov Lenar Rafgatovich, doc. Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Russia, Kazan, ltagirov@mail.ru

Salakhov Myakzyum Halimulovich, doc. Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Russia, Kazan

Salikhov Khafiz Mirgazyamovich, doc. Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Russia, Kazan

Аннотация. Рассмотрен подход к разработке сенсора водорода, основанный на регистрации фотоэлектрических характеристик диодов Шоттки. Зависимость высоты барьера Шоттки на основе полупроводников A^3B^5 и кремния с палладиевым контактом от концентрации абсорбированного водорода обеспечивает высокую фоточувствительность к присутствию водорода в анализируемой смеси газов при комнатной температуре. Фотоотклик на присутствие водорода в анализируемой смеси газов оказывается на порядки выше изменения электрических характеристик того же самого диода Шоттки.

Annotation. An approach to the development of a hydrogen sensor based on recording the photoelectric characteristics of Schottky diodes is considered. The dependence of the height of the Schottky barrier based on A_3B_5 semiconductors and silicon with a palladium contact on the concentration of absorbed hydrogen ensures high photosensitivity to the presence of hydrogen in the analyzed gas mixture at room temperature. The photoresponse to the presence of hydrogen in the analyzed gas mixture turns out to be orders of magnitude higher than the change in the electrical characteristics of the same Schottky diode.

Ключевые слова: Водородная энергетика, сенсор водорода, диод Шоттки, фотоэлектрический отклик

Keywords: Hydrogen energy, hydrogen sensor, Schottky diode, photoelectric response

Введение

В последнее десятилетие, в связи с проблемой глобального изменения климата, значительное внимание мировой научной общественности обращено к поискам альтернативных источников энергии. Среди них важнейшее место занимает водород [1,2]. Водородная энергетика в целом включает в себя крупнотоннажное производство чистого водорода, его транспортировку, хранение и конвертацию в другие виды энергии для их использования. Поскольку водород – горючий и взрывоопасный газ, на всех этапах работы с ним необходимо контролировать возможные утечки для предотвращения техногенных катастроф. Это делает чрезвычайно актуальным поиск и реализацию сенсоров водорода на высокоэффективной, быстродействующей и энергосберегающей физике, взрывобезопасной в потоке водородсодержащего газа по самому принципу действия.

Сенсоры газообразного водорода известны (см. например, обзор [3] и ссылки в нем), и они строятся на различных химических и физических принципах, таких, как катализ, электрохимия, теплопроводность, изменение электрического сопротивления, изменение работы выхода, механический отклик, оптика, акустика. В последнее время появились современные реализации этих принципов, использующие либо комбинации известных материалов (см., например, [4]) либо новые материалы, как графен (см., например, обзор [5]), либо новые конструкции, значительно усиливающие оптический отклик сенсора на присутствие водорода в анализе (см., например, обзоры [6,7]). Выбор подходящего сенсора для применений, несомненно, должен учитывать условия его работы, в первую очередь, в помещении или на открытом воздухе в определенной климатической зоне.

В настоящей работе мы обсуждаем оригинальный фотоэлектрический принцип работы сенсора водорода (см. монографию [8] и ссылки в ней), основанный на регистрации фототока диодов Шоттки на основе полупроводников A^3B^5 и кремния с палладиевым контактом. Фотоотклик на наличие водорода в анализируемой смеси газов оказывается на порядки выше

изменения электрических характеристик того же самого диода Шоттки. Кроме того, предлагаемый принцип работы сенсора обладает большим быстродействием и низким энергопотреблением, что практически исключает возможность общего или локального перегрева и/или возгорания сенсора, обеспечивая его пожаробезопасность.

Принцип работы фотоэлектрического сенсора водорода

Физической основой фотоэлектрического сенсора водорода является так называемый диод Шоттки [9,10]. Он образуется при нанесении металлического электрода (контакта) на поверхность полупроводника.

При наличии проводящего контакта между металлом и полупроводником, энергия Ферми в объединенной системе должна быть общей, тогда как в металле и полупроводнике по-отдельности энергии Ферми не совпадают. Тогда, для уравнивания энергий Ферми контактирующих материалов должен произойти переток электронов из одного материала в другой. Например, из зоны проводимости полупроводника *n*-типа, лежащей по энергии выше уровня Ферми в металле, электроны перетекут в металл, пока образующееся при этом электрическое поле встречного направления не остановит процесс перетока. Равновесие достигается после выравнивания энергий Ферми в обоих материалах, т.е. образования единой фермиевской энергии объединенной системы металл-полупроводник. При этом, вблизи интерфейса с металлом, образуется положительно заряженная область, потенциальная энергия которой выше окружающих областей. Т.е. результатом перетекания электронов из полупроводника в металл является образование потенциального барьера, называемого барьером Шоттки.

Если к такой бислойной гетероструктуре приложить напряжение, полярность которого совпадает с полярностью электрического поля на границе металл-полупроводник, высота барьера увеличится, а его проводимость уменьшится. Если полярность приложенного напряжения изменить на противоположную, внешнее электрическое поле компенсирует внутреннее, барьер Шоттки

понижается, а проводимость через него увеличится. Это есть не что иное, как диодный эффект, т.е. зависимость проводимости структуры от полярности приложенного напряжения. Гетероструктура металл-полупроводник, таким образом, представляет собой диод Шоттки.

В качестве сенсора водорода используются диоды Шоттки с палладиевым электродом, так как палладий активно реагирует с газообразным водородом. Впервые механизм влияния водорода на ток диодов Шоттки и транзисторов с Pd-контактами описан в [11,12]. В ряде работ других авторов [13,14] механизмы чувствительности к водороду и другим газам были дополнены и уточнены.

На качественном уровне картина выглядит следующим образом. Переходные металлы, и особенно палладий, катализируют диссоциацию молекул водорода на ионы водорода. Последние диффундируют от поверхности слоя палладия в его глубину к интерфейсу между металлом и полупроводником, образуя в последнем положительно заряженный слой и понижая работу выхода металла. В диодах Шоттки этот процесс приводит к уменьшению высоты барьера Шоттки для полупроводников *n*-типа и к его увеличению для полупроводников *p*-типа. В результате, ток и емкость диода изменяются пропорционально концентрации водорода в окружающей среде. В структурах на основе полупроводника *n*-типа ток увеличивается, а в структурах *p*-типа ток уменьшается. Изменение тока при нагрузке водородом регистрируется, и после калибровки может быть использовано для измерения содержания водорода в газовой смеси. В таком варианте сенсор водорода имеет короткое время реакции порядка нескольких секунд на подачу водорода в газовый поток, однако, при комнатной температуре его чувствительность невысока, она повышается с ростом температуры, что увеличивает энергопотребление и уменьшает срок службы сенсора.

Реализация фотоэлектрического сенсора водорода на гетероструктурах Шоттки

С конца 2000-х годов в ФТИ им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук проводились работы по созданию и исследованию датчиков водорода и водородсодержащих газов на основе фотоэлектрического метода регистрации [8,15]. При освещении гетероструктуры со стороны палладиевого электрода, генерируются электронно-дырочные пары. Диссоциация молекул водорода в Pd и диффузия ионов водорода H^+ в заряженный слой при интерфейсе полупроводника влияют на фототок через посредство:

- изменения высоты барьера Шоттки;
- изменения напряженности электростатического поля на поверхности полупроводника.

Установлено, что при комнатной температуре фоточувствительность диодов Шоттки может быть на порядки выше, чем изменение электрических характеристик гетероструктуры за счет влияния растворенного в ней водорода. Данный факт обуславливает преимущество фотоэлектрического метода регистрации водорода в сравнении с детектированием по изменению электрических параметров.

Действительно, исследование кремниевых структур *n*- и *p*-типа с палладиевым контактом показало, что в структурах *n*-типа наблюдается снижение фотоиндуцированного тока более порядка в присутствии 300 ppm H_2 в окружающей сенсор атмосфере. В структурах *p*-типа наблюдалось увеличение фотоиндуцированного тока. При этом время релаксации после выключения потока водородсодержащего газа составляло 1-2 минуты.

Дальнейшее продвижение было достигнуто в структурах с контактом Pd на основе полупроводников A^3B^5 . GaSb *p*-типа и InAs *n*-типа практически не образуют барьеров Шоттки с палладием. Наиболее эффективным материалом для детектирования водорода оказался фосфид индия, образующий барьеры Шоттки разного знака для *n*-InP и *p*-InP.

Для повышения эффективности генерации и разделения зарядов были выращены высококачественные гетероструктуры на основе InGaAsInP с малой концентрацией дефектов в эпитаксиальных слоях. Для n -InP/ n -GaInAs/Pd структуры величина фотоиндуцированного тока сенсора в потоке газа с концентрацией водорода 300 ppm уменьшилась на два порядка по сравнению со значением без водорода (см. Рис. 1а). Снижение фотоотклика слабо зависит от длины волны излучения в широком диапазоне. В полупроводнике n -типа положительно заряженный слой ионов H^+ притягивает электроны и уменьшает толщину области, обедненной носителями тока. По этой причине небольшое уменьшение концентрации водорода может привести к сильному уменьшению фотоиндуцированного тока. Такая гетероструктура удобна для измерения малых концентраций водорода.

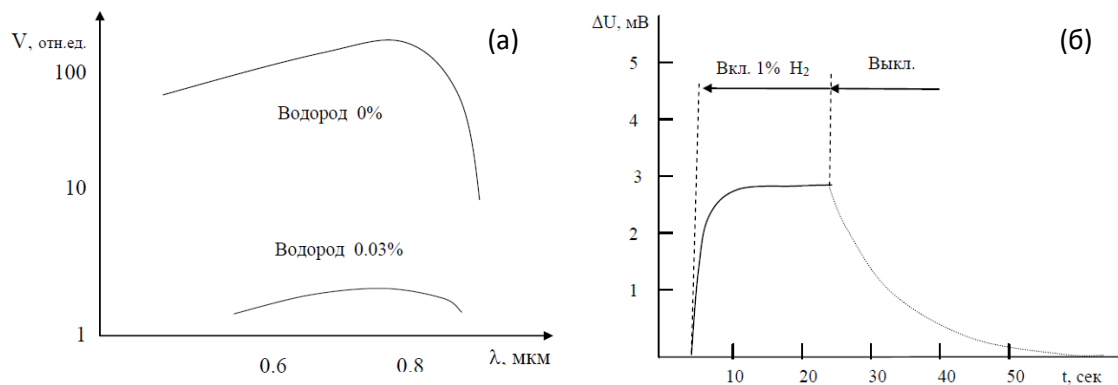


Рисунок 1. (а) Спектры фотоотклика диода Шоттки n -InP/ n -GaInAs/Pd в воздухе и в газовой смеси с 300 ppm H_2 . (б) Сигнал фотоэлектрического датчика водорода при включении и выключении потока газа с концентрацией водорода 10000 ppm (1%).

Для структуры p -InP/ p -GaInAs/Pd наблюдалась противоположная ситуация, в которой было получено увеличение фотоиндуцированного тока в присутствии водорода. В этом случае, притяжение электронов положительно заряженным слоем H^+ увеличивает область обеднения в полупроводнике p -типа. Такая гетероструктура удобна для измерения больших концентраций водорода.

Кинетика отклика фотоэлектрического сенсора водорода на добавление и исключение подачи 1 об.% (10 000 ppm) водорода в анализируемую газовую смесь приведена на рис. 1б.

Также было исследовано влияние температуры и влажности на фотоиндуцированный ток для *n*-InP/*n*-GaInAs/Pd и *p*-InP/*p*-GaInAs/Pd гетероструктур.

Выводы

Сверхвысокая чувствительность фотоэлектрического способа детектирования сигнала сенсора водорода позволяет уменьшить время уверенно детектируемого отклика сенсора на присутствие водорода до 1-3 секунд и время релаксации после выключения подачи водорода в газовую смесь до 40-50.

Фотоэлектрический сенсор водорода обладает конкурентными характеристиками перед другими типами сенсоров в части стабильной работы при комнатной температуре, низкого энергопотребления, дешевизны и простоты в эксплуатации, миниатюризации с перспективой его использования в интегрированных схемах, легкости сопряжения с цифровыми системами контроля и управления современными транспортными средствами и энергетическими установками.

Литература:

1. Яруллин, Р.С. Водород – топливо будущего: аналитический обзор [Текст] / Р.С. Яруллин, О.В. Угрюмов, С.И. Васюков, В.Э. Ткачева. – Изд-во Казан. Университета, 2018. – 544 с. – ISBN 978-5-00130-030-4.
2. Митрова, Т. Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию [Текст] / Т. Митрова, Ю. Мельников, Д. Чугунов. – Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО, 2019. – 62 с. – DOI: 10.13140/RG.2.2.15540.91524.
3. Hübert, T. Hydrogen sensors – A review [Текст] / T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – V.157. – P. 329-352.

4. Luo, Y. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A Review / Y. Luo, Ch. Zhang, B. Zheng, X. Geng, M. Debliquy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V.42. – P. 20386-20397.
5. Ilnicka, A. and Lukaszewicz, J.P. Graphene-Based Hydrogen Gas Sensors: A Review [Text] // Processes. – 2020. – V.8. – P. 633.
6. Dai, J. Optical Fiber Grating Hydrogen Sensors: A Review [Text] / J. Dai, L. Zhu, G. Wang, F. Xiang, Y. Qin, M. Wang and M. Yang // Sensors. – 2017. – V.17. – P. 577.
7. Wang, G. Fiber-Optic Hydrogen Sensors: A Review [Text] / G. Wang, J. Dai, and M. Yang // IEEE Sensors Journal. – 2021. – V.21. – P.12706-12718.
8. Салихов, Х.М. Оптоэлектронные сенсоры водорода на основе диодов Шоттки на кремнии и гетероструктурах полупроводников A^3B^5 [Text] / СПб: Издательство Политехнического университета, 2010. – 101 с.
9. Родерик, Э.Х. Контакты металл – полупроводник [Text] / Пер. с англ. под ред. Г.В. Степанова. – М.: Радио и связь, 1982. – 208 с. – ББК 31.233.
10. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов / В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с. – ББК 82.852.
11. Lundstrom, I. A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor [Text] / I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V.26. – P. 55-57.
12. Lundstrom, I. Chemical reactions on palladium surfaces studied with Pd-MOS structures / I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, C.Svensson [Text] // Surface Science. – 1977. – V.64. – P. 497-519.
13. Monch, W. Electronic properties of semiconductor interfaces [Text] / Springer. – 2004. – 264 p.
14. Zdansky, K. / Layers of Metal Nanoparticles on Semiconductors Deposited by Electrophoresis from Solutions with Reverse Micelles [Text] / K. Zdansky, P. Kacerovsky, J. Zavadil, J. Lorincik, A. Fojtik // Nanoscale Res. Lett. – 2007. – V.2. – P. 450-454.

15. Hydrogen optoelectronic sensor based on heterostructures and Schottky diodes of III-V semiconductors [Text] / Kh. Salikhov, N.D. Stoyanov // *Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*. – 2009. – N10. – P. 15-21.

References:

1. Yarullin, R.S. Hydrogen is the fuel of the future: an analytical review [Text] / R.S. Yarullin, O.V. Ugryumov, S.I. Vasyukov, V.E. Tkachev. - Kazan Publishing House. University, 2018. - 544 p. – ISBN 978-5-00130-030-4.
2. Mitrova, T. Hydrogen economy - the path to low-carbon development [Text] / T. Mitrova, Y. Melnikov, D. Chugunov. - Energy Center of the Moscow School of Management SKOLKOVO, 2019. - 62 p. – DOI: 10.13140/RG.2.2.15540.91524.
3. Hübert, T. Hydrogen sensors – A review [Text] / T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2011. - V.157. - P. 329-352.
4. Luo, Y. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A Review / Y. Luo, Ch. Zhang, B. Zheng, X. Geng, M. Debliquy // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V.42. – P. 20386-20397.
5. Ilnicka, A. and Lukaszewicz, J.P. Graphene-Based Hydrogen Gas Sensors: A Review [Text] // *Processes*. – 2020. – V.8. – P. 633.
6. Dai, J. Optical Fiber Grating Hydrogen Sensors: A Review [Text] / J. Dai, L. Zhu, G. Wang, F. Xiang, Y. Qin, M. Wang and M. Yang // *Sensors*. - 2017. - V.17. – P. 577.
7. Wang, G. Fiber-Optic Hydrogen Sensors: A Review [Text] / G. Wang, J. Dai, and M. Yang // *IEEE Sensors Journal*. – 2021. – V.21. – P.12706-12718.
8. Salikhov, Kh.M. Optoelectronic hydrogen sensors based on Schottky diodes on silicon and A3V5 semiconductor heterostructures [Text] / St. Petersburg: Polytechnic University Publishing House, 2010. - 101 p.
9. Roderick, E.X. Metal-semiconductor contacts [Text] / Per. from English. ed. G.V. Stepanova. - M.: Radio and communication, 1982. - 208 p. - BBK 31.233.
10. Zee, S. Physics of semiconductor devices / In 2 books. Book. 1. Per. from English. – 2nd revision. and additional ed. – M.: Mir, 1984. – 456 p. - LBC 82.852.

11. Lundstrom, I. A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor [Text] / I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist // Appl. Phys. Lett. - 1975. - V.26. – P. 55-57.
12. Lundstrom, I. Chemical reactions on palladium surfaces studied with Pd-MOS structures / I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, C. Svensson [Text] // Surface Science. - 1977. - V.64. - P. 497-519.
13. Monch, W. Electronic properties of semiconductor interfaces [Text] / Springer. - 2004. - 264 p.
14. Zdansky, K. / Layers of Metal Nanoparticles on Semiconductors Deposited by Electrophoresis from Solutions with Reverse Micelles [Text] / K. Zdansky, P. Kacerovsky, J. Zavadil, J. Lorincik, A. Fojtik // Nanoscale Res. Lett. - 2007. - V.2. - P. 450-454.
15. Hydrogen optoelectronic sensor based on heterostructures and Schottky diodes of III-V semiconductors [Text] / Kh. Salikhov, N.D. Stoyanov // Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). - 2009. - N10. – P. 15-21.

© *Стойанов Н.Д., Стоянова Т.В., Малинин Ю.Г., Тагиров Л.Р., Салахов М.Х., Салихов Х.М., 2023* Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №2/2023

Для цитирования: Стоянов Н.Д., Стоянова Т.В., Малинин Ю.Г., Тагиров Л.Р., Салахов М.Х., Салихов Х.М. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ВОДОРОДА// Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №2/2023