

УДК 53.083.94
EDN: EDLGZZ

PACS: 07.07.Df

Электрофизические свойства структур (Pd-SiO₂)/InP в атмосфере водорода© Е. А. Гребенщикова^{1,*}, В. А. Шутаев¹, Ф. А. Добрычев¹, Н. Н. Губанова^{2,3},
Ю. П. Яковлев¹¹ ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия
* E-mail: lot160@mail.ru² Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова

НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Ленинградская обл., 188300 Россия

³ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, 199034 РоссияСтатья поступила в редакцию 16.12.2024; после доработки 24.03.2025; принята к публикации 11.08.2025
Шифр научной специальности: 1.3.11

Изучены электрофизические свойства структур (Pd-SiO₂)/InP в вакууме и в атмосфере водорода (100 % об.). Указанные структуры содержали наночастицы Pd в составе кремнеземных пленок SiO₂, синтезированных золь-гель методом на подложке n-InP. Показано, что в атмосфере водорода происходит уменьшение напряжения отсечки на величину 0,03 В по сравнению с напряжением отсечки структуры в вакууме, что связано с уменьшением работы выхода палладия в атмосфере водорода. При этом сопротивление потенциального барьера при $U = 10$ мВ в среде водорода уменьшается на порядок в интервале температур (80–300) К. Установлено, что в атмосфере водорода температурный диапазон туннельного механизма проводимости увеличивается от 80 до 200 К по сравнению с диапазоном туннельного механизма в вакууме (80–150) К.

Ключевые слова: наночастицы; палладий; водород; InP; золь-гель; механизм проводимости.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-4-81-86

Введение

Система палладий-водород вызывает большой интерес у исследователей в связи с уникальной способностью палладия (Pd) поглощать водород и высокой скоростью диффузии водорода в нем [1–3]. Растворение большого количества водорода в Pd деформирует кристаллическую решетку металла, что приводит к изменению электрических [2, 4], механических [5, 6] и оптических [3, 7, 8] свойств металла. Появляется возможность, используя изменения этих свойств, детектировать газообразный водород различными сенсорами. Чувствительными элементами в таких сенсорах чаще выступают структуры металл-полупроводник с барьером Шоттки [9] или металл-окисел-полупроводник (МОП) с ката-

литическими металлами, такими как Pd или Pt [10, 11].

Слой Pd в таких сенсорах формируется различными методами, среди которых термическое напыление в вакууме, осаждение из газовой фазы и др. [9, 12, 13]. В наших исследованиях наночастицы Pd, распределенные в матрице – тонкой кремнеземной пленке SiO₂, получались золь-гель методом [14]. Следует отметить, что гомогенизация исходных компонентов происходит на микро-уровне, что обеспечивает получение однородных по составу материалов [15].

Метод золь-гель синтеза отличается относительной простотой и доступностью используемых реактивов и оборудования, а также возможностью формировать функциональные слои на подложках различной геометрии [16].

Ранее мы сообщали о создании и исследовании электрических и фотоэлектрических характеристик структур, содержащих наночастицы Pd в кремнеземных пленках SiO₂, полученных методом золь-гель синтеза и нанесенных на подложку *n*-InP. Была показана перспективность использования таких структур для создания на их основе фотоэлектрических сенсоров водорода [17].

Данная статья продолжает цикл работ, предпринятых с целью создания сенсора водорода на основе диодов Шоттки с палладиевым контактом к полупроводникам типа A^{III}B^V. В статье будут рассмотрены электрофизические свойства структур: тонкая кремнеземная пленка SiO₂ с наночастицами Pd / полупроводник (диод Шоттки) для структуры (Pd-SiO₂)/InP в вакууме и в атмосфере водорода (100 % об.), так как в научной литературе такая информация отсутствует.

Эксперимент

Технология изготовления исследованных структур подробно изложена в работе [17]. Объектом исследования в настоящей работе служила структура (Pd-SiO₂)/InP, содержащая наночастицы Pd в составе кремнеземной SiO₂ пленки, синтезированной золь-гель методом на подложке *n*-InP (100), $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Прекурсором Pd служил хлорид палладия PdCl₂. Приготовленный до состояния воспроизводимого пленкообразования золь наносили на подложку InP методом центрифугирования, формируя таким образом тонкие пленки SiO₂ (spin-on-glass), после чего их отжигали при температуре не выше 250 °С в воздушной среде с целью придания механической прочности и превращения их в кремнеземную матрицу, содержащую равномерно распределенные наночастицы Pd. Мольное соотношение компонентов в кремнеземной пленке составляло 20 mol Pd на 100 mol SiO₂. Далее данные образцы обозначаются как (Pd-SiO₂)/InP. Размер кристаллитов Pd в пленке (Pd-SiO₂) составил

~8 нм, толщина синтезированных пленок, согласно данным рентгеновской рефлектометрии, не превышала 50 нм [17].

На поверхности кремнеземной пленки формировался контактный слой Au в форме креста для обеспечения равномерного растекания тока по поверхности структуры. Активная область площадью 1 мм² была ограничена по периметру слоем нитрида кремния (Si₃N₄) для снижения токов утечки. На тыльной стороне подложки формировался сплошной омический контакт Cr/AuGe/Au. Чипы размером 1,4×1,7 мм монтировались на стандартных кристаллодержателях ТО-18. Схематическое изображение созданных и исследованных структур приведено на рис. 1.

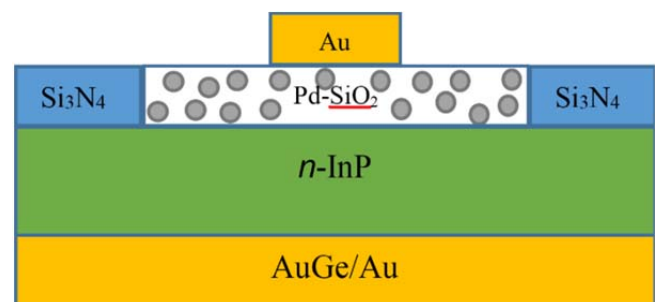


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры (Pd-SiO₂)/InP

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур были измерены в интервале температур 80–300 К с шагом 10 К сначала в откачанном до 10⁻³ Торр криостате, затем в заполненном водородом (100 % об.) криостате. При измерениях использовался источник-измеритель KEITLEY-2600A (Keithley Instruments, Inc.) с выводом данных на компьютер (положительный потенциал приложен к пленке с наночастицами Pd).

Результаты и их анализ

Рассмотрим вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур (Pd-SiO₂)/InP в диапазоне температур (80–300) К (рис. 2).

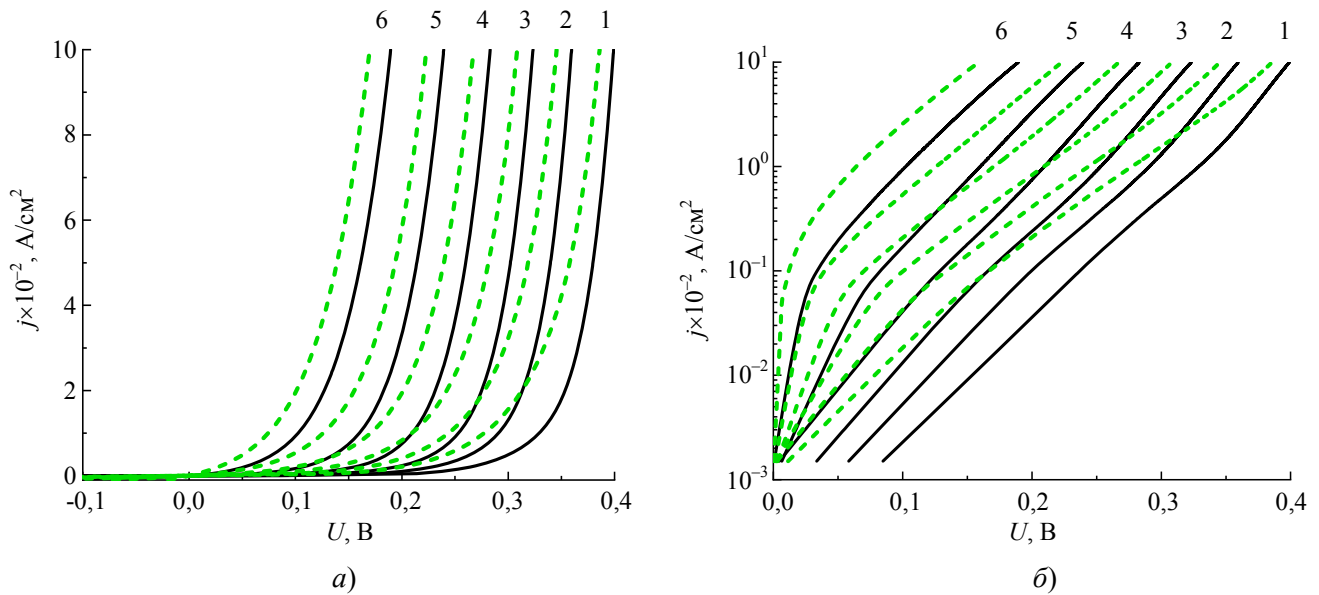


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структуры $(Pd-SiO_2)/InP$, измеренные в вакууме (сплошные линии) и в водороде 100 об. % (пунктирные линии). Температура, К: 1 – 80, 2 – 130, 3 – 170, 4 – 210, 5 – 250, 6 – 300

Из рисунка видно, что ВАХ имеют диодный характер. Представленные прямые ветви вольт-амперных характеристик структур достаточно хорошо аппроксимируются функцией вида:

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

где $\varepsilon = \beta kT$ характеризует различные механизмы проводимости в структурах с потенциальным барьером, j_0 – ток насыщения.

Следует отметить, что $I-U$ характеристики претерпевают существенные изменения в атмосфере водорода (100 %, об.) по сравнению с $I-U$ характеристиками в вакууме (рис. 2а и 2б). Характерно, что во всем исследованном диапазоне температур (80–300) К прямые ветви $I-U$ характеристик смещаются влево к более низким значениям напряжения, как это имело место в структурах Pd/InP со сплошным слоем Pd.

На рис. 3 представлен график зависимости величины напряжения отсечки $U_{cut-off}$ от температуры исследуемой структуры в вакууме и в атмосфере водорода (100 %, об.).

Данный параметр определяется по ВАХ экстраполяцией прямых зависимостей к нулевому току при больших прямых смещениях. Видно, что при увеличении температуры от 80 К до 300 К напряжение отсечки практически линейно уменьшается как в вакууме, так и

в среде водорода. При этом напряжение отсечки в среде водорода меньше на $\sim 0,03$ В во всем исследованном интервале температур (80–300) К по сравнению с напряжением отсечки в вакууме.

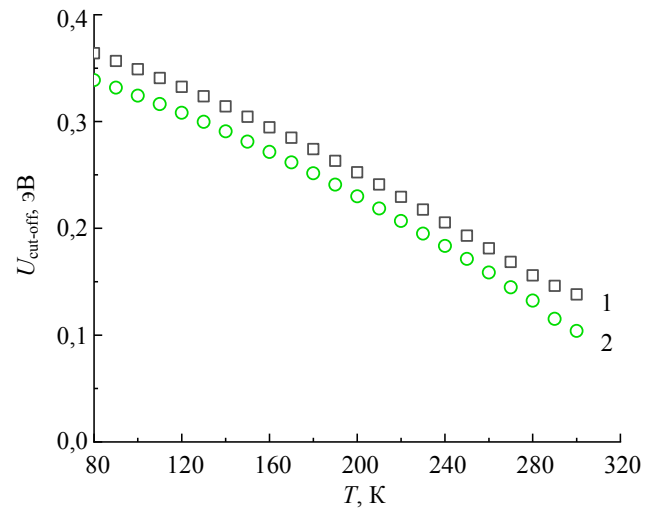


Рис. 3. Зависимость величины напряжения отсечки структуры $(Pd-SiO_2)/InP$ от температуры; 1 – в вакууме, 2 – в среде водорода

Сопrotивление R_{sol} пленки, состоящей из кремнеземной матрицы с равномерно распределенными в ней наночастицами палладия $(Pd-SiO_2)$, определяемое при больших прямых смещениях, в интервале температур 80 К–300 К в вакууме ведет себя как омическое и изменяется с повышением температуры от 30 до 44 Ом (рис. 4).

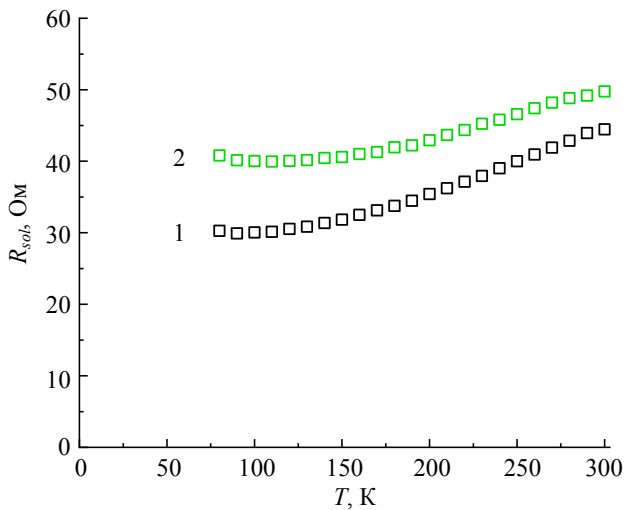


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления кремнеземной пленки, содержащей наночастицы Pd: 1 – в вакууме, 2 – в среде водорода

В среде водорода R_{sol} увеличивается от 40 до 50 Ом в этом же интервале температур. Увеличение R_{sol} может быть связано с увеличением сопротивления кремнеземной матрицы при взаимодействии с водородом.

На рис. 5 изображена температурная зависимость сопротивления потенциального барьера структуры R_0 .

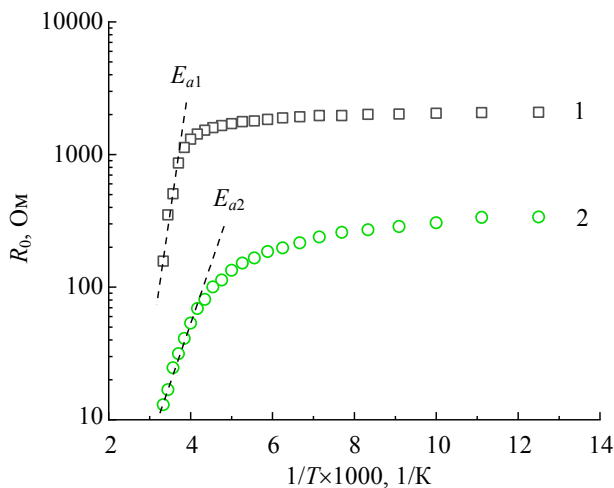


Рис. 5. Зависимость сопротивления потенциального барьера структуры (Pd-SiO₂)/InP от температуры: 1 – в вакууме, 2 – в среде водорода

Его величина определяется по наклону ВАХ при значениях напряжения $U = 10$ мВ. Сопротивление R_0 в среде водорода уменьшается примерно на порядок по сравнению с сопротивлением в вакууме. В интервале 80 К–200 К сопротивление R_0 в вакууме и в среде водорода слабо зависит от температуры. Такое поведение характерно для туннельного меха-

низма проводимости. При повышении температуры выше 200 К сопротивление R_0 в вакууме экспоненциально уменьшается с энергией активации $E_{a1} = 0,3$ эВ. Этот параметр по величине соответствует высоте барьера $U_{cut-off}$ при температуре 150 К. Указанная температура может характеризовать переход от туннельного механизма проводимости к термотуннельному.

В среде водорода при повышении температуры более 200 К сопротивление потенциального барьера изменяется с энергией активации $E_{a2} = 0,23$ эВ, что соответствует, определенной по зависимости на рис. 3, высоте барьера при температуре 200 К, что также может характеризовать температуру перехода от туннельного механизма проводимости к термотуннельному. Одним из признаков увеличения туннельной составляющей тока является увеличение интервала температуры преобладания туннельного механизма [18]. В исследованных структурах в вакууме этот интервал температур составляет $\Delta T = (80–150)$ К, а в среде водорода $\Delta T = (80–200)$ К. Таким образом, в среде водорода проводимость в исследуемых структурах смещается в сторону туннельного механизма.

Заключение

Установлено, что в присутствии водорода (100 % об.) происходит изменение $I-U$ характеристики структуры (Pd-SiO₂)/InP по сравнению с $I-U$ характеристикой в вакууме. Показано, что напряжение отсечки $U_{cut-off}$ уменьшается на 0,03 В по сравнению с $U_{cut-off}$ в вакууме.

Показано, что полное электрическое сопротивление структуры можно рассматривать как последовательное сопротивление кремнеземной матрицы с наночастицами палладия и сопротивления потенциального барьера в InP, обусловленного присутствием наночастиц Pd в кремнеземной пленке на поверхности InP. Сопротивление потенциального барьера при $U = 10$ мВ в среде водорода уменьшается на порядок в интервале температур от 80 до 300 К.

Установлено, что в исследуемых структурах (Pd-SiO₂)/InP в присутствии водорода и в вакууме при температурах (80–300) К реализуются туннельный и термотуннельный механизмы проводимости.

Сопротивление R_{sol} пленки, состоящей из кремнеземной матрицы с равномерно распределенными в ней наночастицами палладия (Pd-SiO₂) ведет себя как омическое. В среде водорода R_{sol} увеличивается на 10–20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ndaya C. C., Javahiraly N., Brioude A. / Sensors. 2019. Vol. 19. № 4478. P. 1–34.
2. Ube T., Hasegawa S., Horie T., Ishiguro T. / J. Mater. Sci. 2021. № 56. P. 3336.
3. Maier R. R. J., Jones B. J. S., Barton J. S., McCulloch S., Allsop T., Jones J. D. C., Bennion I. / J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2007. № 9. P. 45.
4. Walter E. C., Favier F., Menke E. J., Penner R. M. / Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. Vol. 47. № 2. P. 828.
5. Товбин Ю. К., Вотяков Е. В. / ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
6. Kawasaki A., Itoh S., Shima K., Yamazaki T. / Mater. Sci. and Engin.: A. 2012. № 551. P. 231.
7. Шутаев В. А., Матвеев В. А., Гребенищикова Е. А., Щелоков В. Г., Яковлев Ю. П. / Опт. и спектр. 2021. Т. 129. № 9. С. 1183.
8. Avila J. I., Matelon R. J., Trabol R., Favre M., Lederman D. et al. / J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. № 023504. P. 1–5.
9. Huey-Ing Chen, Yen-I Chou, Chin-Yi Chu / Sensors and Actuators B. 2002. Vol. 85. P. 10–18.
10. Šrobár F., Procházková O. / Phys. Status Solidi C. 2012. Vol. 9. № 7. P. 1687–1689 (2012). doi: 10.1002/pssc.201100578]
11. Wen-Chau Liu, His-Jen Pan, Huey-Ing Chen, Kun-Wei Lin, Shiou-Ying Cheng, Kuo-Hui Yu / IEEE Transactions on Electron Devices. September 2001. Vol. 48. Is. 9. P. 1938–1944.
12. Шутаев В. А., Сидоров В. Г., Гребенищикова Е. А., Власов Л. К., Пивоварова А. А., Яковлев Ю. П. / ФТП. 2019. Т. 53. № 10. С. 1427.
13. Singh V., Dhall S., Kaushal A., Mehta B. R. / International journal of Hydrogen Energy. 2018. № 43. P. 1025.
14. Gubanova N., Matveev V., Grebenshchikova E., Kirilenko D., Sazonova Y., Shilova O. / Physchem. 2023. № 3. P. 259–269. <https://doi.org/10.3390/physchem3020018>].
15. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
16. Шилова О. А., Губанова Н. Н., Матвеев В. А., Байрамуков В. Ю., Кобзев А. П. / Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 112.
17. Гребенищикова Е. А., Шутаев В. А., Матвеев В. А., Губанова Н. Н., Шилова О. А., Яковлев Ю. П. / Письма ЖТФ. 2022. Т. 48. № 10. С. 12.
18. Гребенищикова Е. А., Евстропов В. В., Ильинская Н. Д., Мельников Ю. С., Серебренникова О. Ю., Сидоров В. Г., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. / ФТП. 2015. Т. 49. № 3. С. 376.

PACS: 07.07.Df

Electrophysical properties of (Pd-SiO₂)/InP structures in hydrogen medium

E. A. Grebenshchikova^{1,*}, V. A. Shutaev¹, F. A. Dobrychev¹, N. N. Gubanova^{2,3}
and Yu. P. Yakovlev¹

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

* E-mail: lot160@mail.ru

² Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of NRC «Kurchatov Institute», Gatchina, 188300 Russia

³ Institute of Silicate Chemistry named by I. V. Grebenshchikov of PNPI of NRC «Kurchatov Institute», Saint-Petersburg, 199034 Russia

Received 16.12.2024; revised 24.03.2025; accepted 11.08.2025

Electrophysical properties of (Pd-SiO₂)/InP structures in vacuum and in 100 % hydrogen medium have been studied. The specified structures contained palladium nanoparticles in composition of a silica film synthesized by the sol-gel method on an n-InP substrate. It was shown that in hydrogen medium a decrease in cut-off voltage takes place by an amount of 0.03 V comparing to that in vacuum. Herewith the potential barrier resistance at $U = 10$ mV is decreased by about one order of magnitude in the temperature range 90–300 K. It is established

that in hydrogen medium the tunneling conduction mechanism temperature range of the structure is increased from 90 to 200 K comparing to that in vacuum (90–150 K).

Keywords: nanoparticles; palladium; hydrogen; InP; sol-gel; conduction mechanism.

REFERENCES

1. Ndaya C. C., Javahiraly N. and Brioude A., *Sensors* **19** (4478), 1–34 (2019).
2. Ube T., Hasegawa S., Horie T. and Ishiguro T., *J. Mater. Sci.* **56**, 3336–3345 (2021).
3. Maier R. R. J., Jones B. J. S., Barton J. S., McCulloch S., Allsop T., Jones J. D. C. and Bennion I., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, № 9, 45 (2007).
4. Walter E. C., Favier F., Menke E. J. and Penner R. M., *Fuel Chemistry Division Preprints* **47** (2), 828–829 (2002).
5. Tovbin Yu. K. and Votyakov E. V., *Physics of the Solid State* **42**, 1192 (2000).
6. Kawasaki A., Itoh S., Shima K. and Yamazaki T., *Mater. Sci. and Engin. A*. № 551, 231 (2012).
7. Shutaev V. A., Matveev V. A., Grebenshchikova E. A., Shchelokov V. G. and Yakovlev Yu. P., *Opt. i. spectr.* **129** (12), 1306 (2021).
8. Avila J. I., Matelon R. J., Trabol R., Favre M., Lederman D. et al., *J. Appl. Phys.* **107** (023504), 1–5 (2010).
9. Huey-Ing Chen, Yen-I Chou and Chin-Yi Chu, *Sensors and Actuators B* **85**, 10–18 (2002).
10. Šrobár F. and Procházková O., *Phys. Status Solidi C* **9** (7), 1687–1689 (2012). doi: 10.1002/pssc.201100578]
11. Wen-Chau Liu, His-Jen Pan, Huey-Ing Chen, Kun-Wei Lin, Shiou-Ying Cheng and Kuo-Hui Yu, *IEEE Transactions on Electron Devices* **48** (9), 1938–1944 (September 2001).
12. Shutaev V. A., Sidorov V. G., Grebenshchikova E. A., Vlasov L. K., Pivovarova A. A. and Yakovlev Yu. P., *Semiconductors* **53** (10), 1427 (2019).
13. Singh V., Dhall S., Kaushal A. and Mehta B. R., *International journal of Hydrogen Energy*, № 43, 1025 (2018).
14. Gubanova N., Matveev V., Grebenshchikova E., Kirilenko D., Sazonova Y. and Shilova O., *Physchem*, № 3, 259–269 (2023). [https:// doi.org/10.3390/physchem3020018](https://doi.org/10.3390/physchem3020018)].
15. Shabanova N. A. and Sarkisov P. D. *Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyj kremnezem. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy*, 2012 [in Russian].
16. Shilova O. A., Gubanova N. N., Matveev V. A., Bajramukov V. Yu. and Kobzev A. P., *Glass Physics and Chemistry* **42** (1), 78 (2016).
17. Grebenshchikova E. A., Shutaev V. A., Matveev V. A., Gubanova N. N., Shilova O. A. and Yakovlev Yu. P., *Technical Physics Letters* **48** (5), 54 (2022).
18. Grebenshchikova E. A., Evstropov V. V., Il'inskaya N. D., Melnikov Yu. S., Serebrennikova O. Yu., Sidorov V. G., Sherstnev V. V. and Yakovlev Yu. P., *Semiconductors* **49**, 364 (2015).

Об авторах

Гребенщикова Елена Александровна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26). E-mail: lot160@mail.ru Author ID 116448

Шутаев Вадим Аркадьевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26). E-mail: vadimshutaev@mail.ru

Добрычев Фёдор Андреевич, студент, лаборант, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26).

Губанова Надежда Николаевна, к.х.н., ученый секретарь ОНИ, заведующая лабораторией, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» (188300, Россия, Гатчина, Ленинградская обл., ул. Орлова роща, 1), НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС (199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2). E-mail: gubanova_nn@npri.nrcki.ru SPIN-код РИНЦ 2488-5747, Author ID 771184

Яковлев Юрий Павлович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26). E-mail: yakovlev.iropto@mail.ioffe.ru SPIN-код РИНЦ 3394-1498, Author ID 20496