

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

ШУТАЕВ Вадим Аркадьевич

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ДИОДНОЙ СТРУКТУРЫ Pd/ОКСИД/InP

специальность

01.04.10 – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Гребенщикова Е.А.

Санкт-Петербург

2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Современные сенсоры водорода (Литературный обзор)	12
1.1 Электрические сенсоры	12
1.1.1 Каталитический сенсор водорода	12
1.1.2 Сенсор на основе массива нанопроволок	14
1.1.3 Электрохимический сенсор	16
1.1.4 Полимерный сенсор водорода	17
1.1.5 Твердотельный сенсор водорода	18
1.2 Оптоволоконный сенсор водорода	19
1.3 Ультразвуковой сенсор водорода	21
1.4 Сенсоры водорода с энергетическим барьером	22
1.4.1 Сенсоры на основе диодов Шоттки	22
1.4.2 Сенсоры на основе полевого транзистора	24
1.4.3 Сенсор на основе структуры металл-диэлектрик-металл....	28
1.5 Фотоэлектрический способ детектирования водорода	30
Выводы к главе 1	31
Глава 2 Разработка технологии создания чувствительного элемента	33
2.1 Выбор материалов для создания чувствительного элемента	33
2.1.1 Выбор металла	33
2.1.2 Выбор полупроводника	33
2.2 Создание чувствительного элемента	35
2.2.1 Изготовление диодов Шоттки Pd/InP	35
2.2.2 ВАХ диодов Шоттки Pd/InP	35
2.2.3 Изготовление структур Pd/Оксид/InP	37
2.2.4 ВАХ структур Pd/Оксид/InP	38
Глава 3 Влияние водорода на свойства структур Pd/Оксид/InP и Pd/InP	39
3.1 ВАХ структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP	39
3.1.1. Влияние водорода на механизмы проводимости диодов Шоттки Pd/InP	42
3.1.2 Влияние водорода на механизмы проводимости структур Pd/Оксид/InP	51

3.1.3 Сравнительный анализ электрических характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP	56
Выводы к пункту 3.1	61
3.2 Амплитудно-фазовые частотные характеристики структур Pd/Оксид/InP	61
3.2.1 Импеданс структур Pd/Оксид/InP в атмосфере воздуха и в атмосфере водорода.....	62
3.2.2 Влияние водорода на ВФХ диодов Шоттки Pd/InP	65
3.2.3 Влияние водорода на ВФХ структур Pd/Оксид/InP	66
3.2.4 Сравнительный анализ частотных характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP	67
Выводы к пункту 3.2	70
3.3 Влияние водорода на оптическую прозрачность пленок палладия	71
Выводы к пункту 3.3	79
3.4 Фотоэлектрические свойства структур Pd/Оксид/InP	80
3.4.1 Спектры чувствительности структур Pd/Оксид/InP	80
3.4.2 Влияние водорода на фототок диодов Шоттки Pd/InP	84
3.4.3 Влияние водорода на фотоэдс структур Pd/Оксид/InP	88
3.4.4 Сравнительный анализ фотоэлектрических характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP	94
Выводы к пункту 3.4	98
3.5 Разработка опытного образца	98
3.5.1 Оптопара.....	98
3.5.2 Сенсорный модуль.....	101
Выводы к Главе 3	103
Заключение	104
Список публикаций по теме диссертации	106
Список литературы	108
ПРИЛОЖЕНИЕ	116

ВВЕДЕНИЕ

Водород – самый распространенный элемент во Вселенной (75%) и один из самых распространенных элементов на Земле. Если рассматривать водород как источник энергии, то запасы его неисчерпаемы: при сжигании водорода в двигателе внутреннего сгорания продуктом сгорания является вода, из которой вновь может быть получен водород с использованием простых технологических маршрутов.

В последнее время уделяется повышенное внимание проблемам, связанным с использованием углеводородного сырья в качестве одного из основных источников энергии [1,2]. Непрерывный рост мегаполисов и увеличение количества транспорта, работающего на углеводородном топливе, в ближайшем будущем может привести не только к экологическому, но и к энергетическому кризису. Поэтому все большую актуальность приобретают промышленные энергетические установки и технические средства, силовые агрегаты которых работают на альтернативных источниках энергии, таких как, например, водородное топливо. Энергия, выделяемая при переработке водорода в современных двигателях на основе протонообменных мембран, почти в 3 раза больше, чем при сгорании углеводородного топлива. Безопасное хранение водорода в таких топливных системах возможно в форме гидридов палладия [3], в 1 объеме палладия может раствориться до 700-900 объемов водорода [4-6]. Это свойство делает палладий основным претендентом на его использование в качестве накопителей водорода при производстве элементов топливных систем для его хранения. Следовательно, отпадает необходимость использования баллонов с высоким давлением. Это же свойство делает палладий наиболее перспективным из группы платиновых металлов для использования в чувствительном элементе сенсора водорода [7].

Помимо разработок в области наземного транспорта ведутся работы в ракетостроении. Разрабатывается сверхтяжелая ракета-носитель Ангара-7 с разгонными блоками второй ступени, использующими водородно-кислородные смеси. В Германии создан первый в мире поезд с водородным

двигателем. В августе 2019 г. в Санкт-Петербурге был протестирован первый в России трамвай на водородных топливных элементах. Научными группами ведутся разработки портативных водородных источников энергии. Учитывая факторы экологичности, эффективности и доступности водорода развитие водородной энергетики имеет огромные перспективы. Однако, принимая во внимание высокую взрывоопасность водорода (при концентрации 4–74 об.% в воздухе [8]), необходимо решать вопросы, связанные с безопасностью его хранения, транспортировки и эксплуатации. Именно поэтому сегодня важное место отводится разработке сенсоров водорода, способных регистрировать утечки водорода, обеспечивая безопасность его использования.

Большинство производимых в настоящее время сенсоров водорода имеют ряд недостатков: низкие быстродействие и селективность к водороду, необходимость нагрева чувствительного элемента до 200-800°C, сложную конструкцию, высокую стоимость или большой вес прибора. Альтернативой для вышеупомянутых сенсоров являются сенсоры на основе диодов Шоттки с чувствительным элементом, содержащим палладий [9-25]. Детектирование водорода такими сенсорами осуществляется по изменению электрических или фотоэлектрических характеристик диодов Шоттки. Важнейшими преимуществами сенсоров данного типа являются воспроизводимость характеристик и возможность определения концентрации водорода при воздействии на данные структуры водородом. Несмотря на большое количество исследований, проведенных различными научными группами и направленных на изучение физики процессов, происходящих в этих структурах при взаимодействии с водородом, до сих пор отсутствует четкое понимание явлений, оказывающих влияние на изменение характеристик в исследуемых структурах. Поскольку к сенсорам, обеспечивающим безопасность при хранении, использовании и транспортировке водорода, предъявляются строгие требования, то для улучшения рабочих характеристик этих приборов необходимо детальное изучение электрических и

фотоэлектрических свойств и механизмов токопрохождения в структурах с барьером Шоттки при воздействии на них водородом.

На основе вышеизложенного тема работы, посвященная созданию и исследованию сенсора водорода на основе диодной структуры Pd/Оксид/InP является актуальной и представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью работы являлась разработка технологии создания структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP и развитие модельных представлений о процессах, протекающих в структурах при воздействии на них водородом для создания оптоэлектронного сенсора водорода.

Для достижения намеченной цели решались следующие задачи:

1. Разработать технологию создания диодных структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP на основе n-InP (100).
2. Исследовать электрические свойства структур при температурах 90-300К в атмосфере воздуха и в атмосфере азотно-водородной смеси с содержанием водорода 0,1-100% и установить зависимость между изменением высоты потенциального барьера в структурах и концентрацией водорода в анализируемой газовой смеси.
3. Исследовать импеданс и вольт-фарадные характеристики структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP.
4. Разработать методику измерений фотоэлектрических характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP при воздействии на них азотно-водородной смесью с содержанием водорода 0.1-100%.
5. Создать макетный образец оптоэлектронного сенсора водорода.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного материала использовались монокристаллические пластины n-InP (100) $n \approx (2-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Объектами исследования являлись структуры Pd/InP и Pd/Оксид/InP, где под термином Оксид понимается оксидный слой, выращенный методом анодного окисления в электролите на поверхности полупроводниковой пластины InP и состоящий в основном из оксидов индия и оксидов фосфора. Экспериментальные образцы изготавливались с использованием методов низкотемпературного плазменного осаждения диэлектрика Si_3N_4 на InP, химического травления и электрохимического анодирования поверхности в растворе электролита, термовакuumного напыления металлов. Рельеф и морфология поверхности оксидных слоев исследовались при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); структура пленок палладия исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА), АСМ, толщина пленок – методом профилометрии и СЭМ.

Исследовались вольтамперные (ВАХ), вольт-фарадные (ВФХ) и фотоэлектрические характеристики структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP в диапазоне температур 90-300 К в атмосфере газовой смеси азот-водород различных концентраций.

Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения OriginPro 2018.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено исследование влияния водорода на сигнал фотоответа в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP и установлено, что скорости изменения фототока в структуре Pd/InP и фотоэдс в структуре Pd/Оксид/InP экспоненциально зависят от концентрации водорода. Данная закономерность может быть использована для количественного определения концентрации водорода в окружающей среде.

2. Исследованы вольт-амперные характеристики структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP и показано, что в данных структурах реализуются два механизма проводимости: туннельный и термотуннельный. Повышение концентрации водорода в азотно-водородной смеси приводит к преобладанию туннельного механизма.
3. Показано, что электрофизические характеристики структур Pd/Оксид/InP в воздушной среде и в атмосфере водорода описываются моделью параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением.
4. Обнаружено, что изменение высоты барьеров в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP экспоненциально зависит от концентрации водорода в интервале значений (0.1-4%).
5. Впервые исследованы вольт-фарадные характеристики структур Pd-/Оксид/InP в воздушной среде и в атмосфере водорода на разных частотах ($f=10^{-1}$ - 10^5 Гц). Обнаружено возникновение гистерезиса в вольт-фарадных характеристиках структур Pd/Оксид/InP в атмосфере водорода, что свидетельствует о наличии связанного заряда в слое оксида или на границе раздела Pd/Оксид.

Практическая значимость работы

1. На основе полученных научных результатов создан макетный образец оптоэлектронного сенсора водорода на основе структуры Pd-/Оксид/InP для количественного определения концентрации водорода в диапазоне 0,1-100 об.%.
2. Оптимальная фоточувствительность сенсора водорода достигается при использовании пленок Pd толщиной 100-450 Å. Показано, что пленки указанной толщины не разрушаются под воздействием водорода.

3. Показано, что наличие оксидного слоя в структурах Pd/Оксид/InP приводит к повышению фотоэдс и повышению чувствительности фотоэлектрического метода детектирования водорода, соответственно. Структуры с промежуточным оксидным слоем позволяют расширить интервал рабочих температур сенсора.

4. Разработана архитектура структуры Pd/Оксид/InP, в которой на подложке InP последовательно сформированы слои анодного оксида и палладия, ограниченные по периферии подложки диэлектриком Si_3N_4 для снижения поверхностных токов утечки. Лицевой омический контакт к Pd выполнен из золота и имеет крестовидную форму для равномерного растекания тока по поверхности Pd.

Научные положения, выносимые на защиту

1. При освещении структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP светодиодом с $\lambda=0.9$ мкм со стороны палладиевого слоя и воздействии на них водородом в интервале концентраций 0.1-100 об.% скорость изменения фотоответа и концентрация водорода связаны между собой экспоненциально.

2. В воздушной среде и в атмосфере водорода электрофизические характеристики структур Pd/Оксид/InP описываются моделью параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением.

3. Изменение высоты барьера в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP определяется изменением работы выхода палладия в атмосфере водорода. При этом, определение концентрации водорода возможно в диапазоне 0-1 об.%, до выхода экспоненциальной характеристики на насыщение.

4. В атмосфере водорода в оксидном слое структур Pd/Оксид/InP образуется связанный положительный заряд, величина которого соответствует числу атомов водорода, растворенного в структуре.

Личный вклад автора

Все новые результаты, сформулированные в диссертации, получены лично диссертантом. Вклад диссертанта состоит в том, что им была собрана установка для измерения фотоэлектрических характеристик исследуемых структур, разработано программное обеспечение для управления установкой с выводом данных на компьютер. Диссертант принимал участие в разработке технологии создания структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP, проводил экспериментальные исследования, анализировал их результаты, формулировал выводы.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

1. Шутаев В. А., Именков А. Н., Гребенщикова Е. А., Яковлев Ю. П. *Фотоэлектрические свойства чувствительных к водороду диодов Шоттки Pd-Оксид-InP*. Тезисы докладов международной молодёжной конференции Физика.СПб. Санкт-Петербург, 2015
2. Шутаев В.А. Именков А.Н., Вирко Д.В., Сидоров В.Г., Яковлев Ю. П., Гребенщикова Е.А. *Оптоэлектронный сенсор водорода на основе оптопары Pd-Оксид-n-InP – светодиод*. Международная научно-практическая конференция «Sensorica - 2015».
3. В.А. Шутаев, Д. В. Вирко, В.Г. Сидоров, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев, Е.А. Гребенщикова. *Оптоэлектронный датчик водорода*. 17-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Санкт-Петербург, 2015.
4. Шутаев В.А. *Фототок и фотоэдс чувствительных к водороду структур Pd – Оксид – n-InP*. Международная зимняя школа по физике полупроводников, С.-Петербург–Зеленогорск 26 февраля – 1 марта 2016 г.
5. В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев, Е.А. Гребенщикова. *Оптоэлектронный сенсор водорода*. 18-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. 28 ноября–2 декабря 2016 года.
6. E. Grebenschikova, A. Imenkov, V. Shutaev, A. Kapralov, Yu. Yakovlev. *Optoelectronic hydrogen sensor based on Pd-Оксид-InP structure*. Eurosensors 2016, the 30th edition of Conference series, held in Budapest, Hungary, from 4 september to 7 september, 2016

7. В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, А.Н. Именков, А.М. Оспенников, В.Г. Сидоров, Ю.П. Яковлев, *Фотоэлектрический сенсор водорода*. Semiconductors lasers and systems, 11th Belarusian-Russian Workshop, Minsk, Belarus 22-26 May 2017
8. V.A. Shutaev, E.A. Grebenshchikova, A.N. Imenkov, A.M. Ospennikov and Yu.P. Yakovlev. *Photoelectrical hydrogen sensor based on Pd–Оксид–InP Schottky diode*, Nanostructures: Physics and Technology, 25th International Symposium, St Petersburg Academic University, 26-30 June, 2017
9. V.Shutaev, A.Imenkov, E.Grebenshchikova, V.Sidorov, D.Virko, S.Makarov, and Yu.Yakovlev, *Photoelectrical Hydrogen Sensor Based on Pd-Оксид-InP Structure*, Paris, France, 3-6 September 2017
10. V.A. Shutaev, E.A. Grebenshchikova, A.M. Ospennikov and Yu.P. Yakovlev. *Photoelectrical hydrogen sensor based on Pd–Оксид–InP Schottky diode*, Nanostructures: Physics and Technology, 26th International Symposium, Minsk, Belarus, 18-22 June, 2018

Достоверность результатов

Полученные результаты в разных экспериментах хорошо согласуются с расчетными данными.

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, из них - индексируемых Scopus и Web of Science 6 статей и РИНЦ 1 статья, а также 10 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях; получено 3 патента (2 на полезную модель, 1 на изобретение).

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 124 страниц. Работа содержит 96 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы составляет 70 наименований.

Глава 1 Современные сенсоры водорода (Литературный обзор)

В настоящее время для обнаружения утечек водорода при его хранении, транспортировке и использовании разработано большое количество сенсоров водорода, отличающихся по принципу действия, устройству и быстродействию. К таким сенсорам предъявляются следующие требования: селективность к водороду, высокое быстродействие, простота в изготовлении и использовании, возможность работы при комнатной температуре, портативность, низкое энергопотребление, надежность и долговечность. Рассмотрим сенсоры, которые максимально удовлетворяют перечисленным требованиям и принципы их работы.

1.1 Электрические сенсоры

1.1.1 Каталитический сенсор водорода

Типичный каталитический сенсор [30] состоит из чувствительного элемента, который представляет собой проволоку, покрытую оксидом алюминия с нанесённым сверху слоем палладиевого катализатора. Условная схема такого сенсора водорода представлена на рис. 1.1.

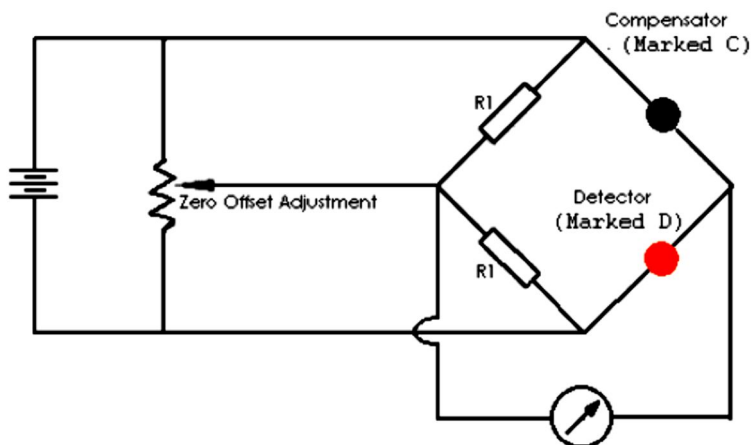


Рис. 1.1 Электрическая схема каталитического сенсора водорода

Водород, попадая на поверхность чувствительного элемента, вступает в каталитическую реакцию с участием палладия, что приводит к сгоранию газа без образования пламени. Принцип действия данного сенсора основан на прямой зависимости тепла, выделяемого при сгорании детектируемого газа, от

его концентрации. При этом выделившееся количество тепла приводит к изменению сопротивления чувствительного элемента. По изменению этого сопротивления, а значит и напряжения измерительного моста можно определить концентрацию водорода.

Для компенсации параметров каталитического сенсора при изменении температуры, влажности или давления окружающей среды используются два идентичных по параметрам чувствительных элемента, один из которых реагирует на присутствие водорода, второй, покрытый тонким слоем стекла, пассивен и изменением своих параметров компенсирует влияние изменений окружающей среды.

Скорость реакции типичного каталитического сенсора на присутствие водорода – менее 10 секунд, а восстановление сенсора происходит менее чем за 30 секунд.

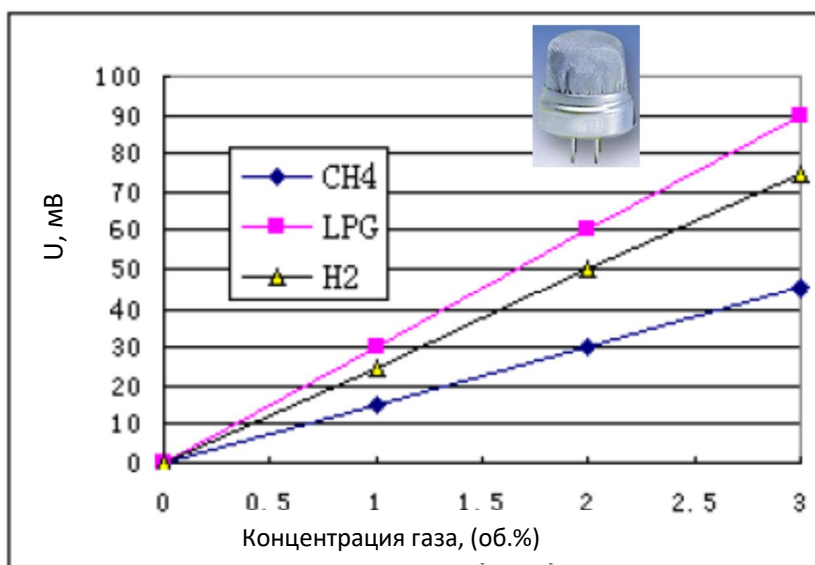


Рис. 1.2 Зависимость выходного напряжения сенсора от концентрации водорода в окружающей среде

Каталитические сенсоры чувствительны к вибрациям и скачкам напряжения, проявляют чувствительность к метану (CH₄) и сжиженному углеводородному газу (LPG), т.е. имеют низкую селективность по отношению к водороду (рис. 1.2). На сенсоры данного типа оказывает сильное влияние влага, снижая их чувствительность при длительном воздействии.

1.1.2 Сенсор на основе массива нанопроволок

Одна из возможных конструкций чувствительного элемента сенсора водорода – массив нанопроволок из палладия [31]. Данный тип сенсора водорода содержит ряд из 20-200 параллельно расположенных поликристаллических нанопроволок из палладия, расположенных между серебряными контактами (рис. 1.3). Нити имеют диаметр 100-300 нм и длину от 100 до 500 мкм.

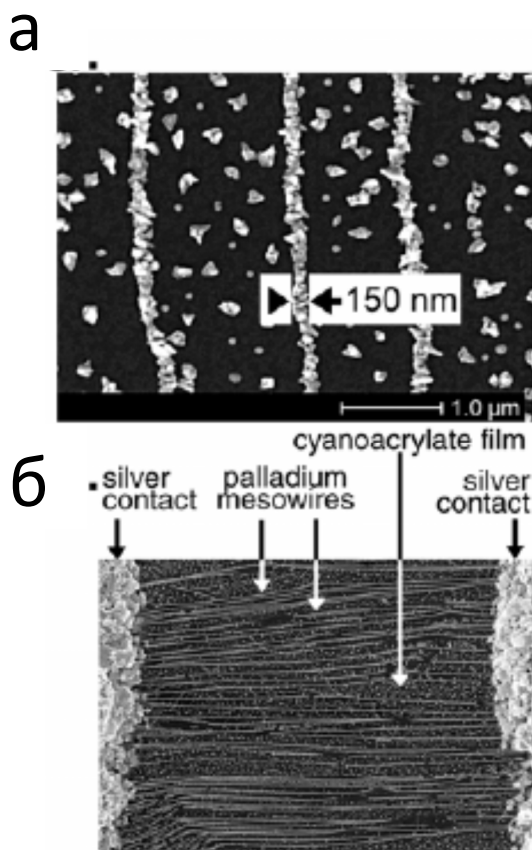


Рис. 1.3 Нанопроволоки из палладия (а); нанопроволоки из палладия с серебряными контактами (б)

Принцип действия сенсора поясняет рис. 1.4. При приложении напряжения между серебряными контактами массива через нанопроволоку начинает течь ток. Находясь в воздушной атмосфере, проволоки имеют пустоты в своей структуре, которые проявляются как высокое сопротивление. При воздействии водородом на проволоки пустоты зарастают и проводимость проволок увеличивается.

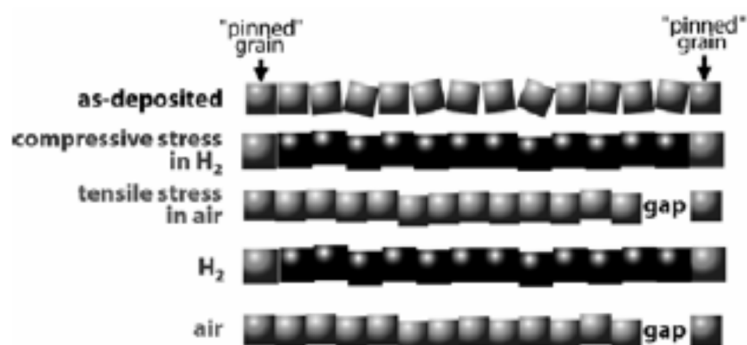


Рис. 1.4 Формирование пустот и их зарастание в нанопроволоках

На рис. 1.5 (а) показана зависимость тока от времени при подаче напряжения на массив проволок и воздействии на проволоки разных концентраций водорода. Видно, что величина тока зависит от концентрации водорода. Причем, чем выше концентрация водорода, тем быстрее происходит нарастание тока (увеличение проводимости).

По мере увеличения концентрации водорода от 2.25 до 10% сопротивление сенсора уменьшается в 10 раз (рис 1.5 а).

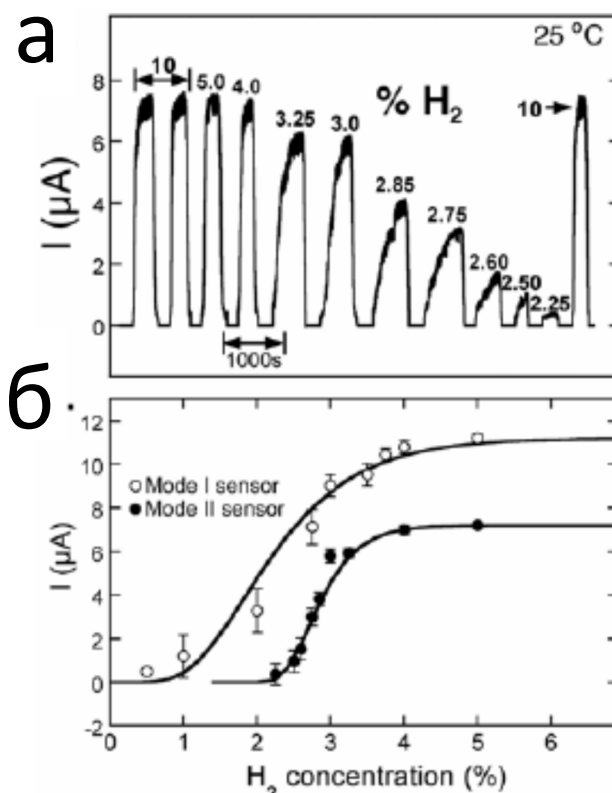


Рис. 1.5 Время реакции сенсора на водород различных концентраций в азото-водородных смесях (а); зависимость величины тока от концентрации водорода (b)

Два разных образца демонстрируют различные пороги детектирования минимального количества водорода, 1 и 2.5 об.% (рис. 1.5 б). Различия, по-видимому, связаны с разным количеством проволок в массиве.

Чувствительный элемент данного сенсора не требует предварительного подогрева, но для детектирования взрывоопасных концентраций водорода (более 4%) время детектирования составляет минуты. Сенсор на основе массива из нанопроволок изготавливается с применением комплексных технологических операций, дорогостоящего оборудования и использованием растворов сложного химического состава.

1.1.3 Электрохимический сенсор

Типичный электрохимический сенсор содержит твердый или жидкий электролит [32]. При попадании водорода на чувствительную область сенсора происходит окислительно-восстановительная реакция, что приводит к появлению разности потенциалов на электродах сравнения. Величина изменения потенциала пропорциональна концентрации анализируемого газа.

Одна из возможных конструкций электрохимического сенсора водорода с электродом сравнения из диоксида свинца и рабочим электродом из платины представлена в виде схемы на рис. 1.6.

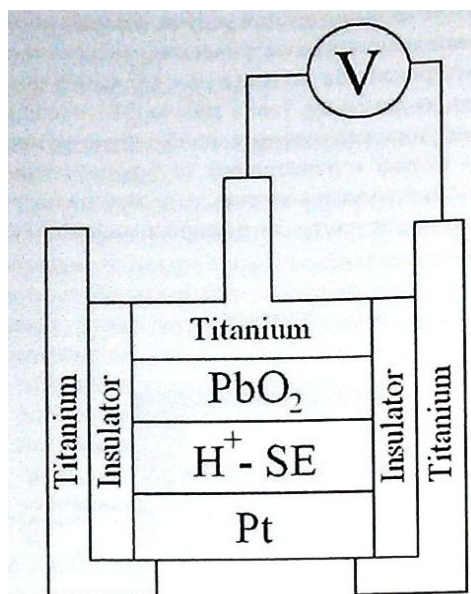
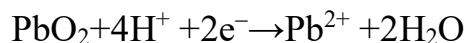


Рис. 1.6 Схема электрохимического сенсора водорода

Появление потенциала между электролитом и электродом сравнения возможно по следующей реакции [33]:



Электрохимический сенсор имеет кросс-чувствительность к CO, отсутствие чувствительности к верхнему порогу взрывоопасности водорода (40-74 об.%), низкую скорость срабатывания при воздействии водородом на сенсор (≤ 30 секунд). Срок службы – 2 года.

1.1.4 Полимерный сенсор водорода

Полимерные сенсоры водорода в какой-то степени являются разновидностью электрохимических сенсоров, но детектирование водорода в них осуществляется по изменению тока, протекающего через контакты [34].

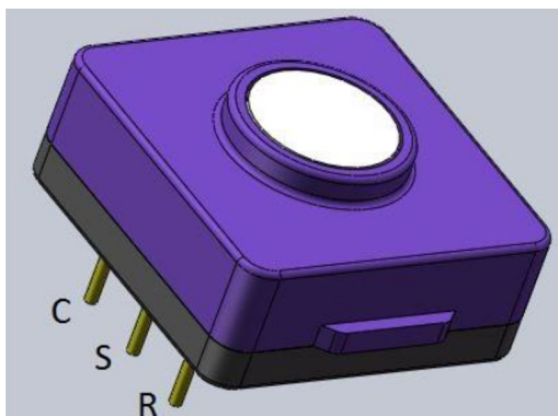


Рис. 1.7 Полимерный сенсор водорода

Предлагаемые полимерные сенсоры обладают линейной зависимостью тока от концентрации водорода. Имеют малые габариты 12x12x0,8 мм и вес всего 0,7 г. Точность детектирования водорода составляет ~ 10 nA/ppm.

Полимерные сенсоры водорода показывают не лучшие характеристики в плане быстродействия – 30 с. Кроме того, характеристики сенсора сильно зависят от температуры окружающей среды и, несмотря на заявленный длительный срок службы (5 лет), могут изменяться с течением времени. Требуется подогрев чувствительного элемента в течение 20 с. Неселективны к водороду.

1.1.5 Твердотельный сенсор водорода

В твердотельных сенсорах используют чувствительные элементы из оксидов металлов: SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , Co_3O_4 [35-39] (рис. 1.8).

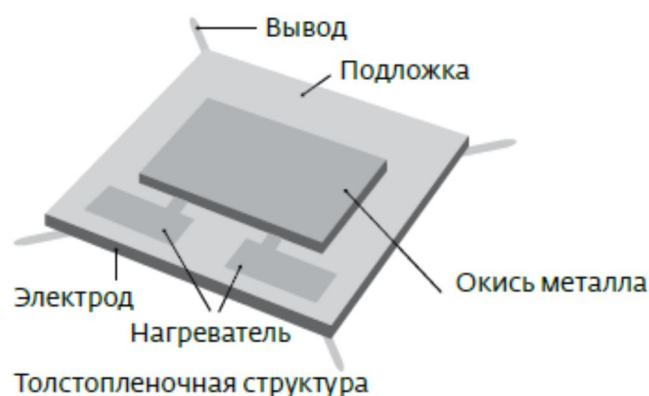


Рис. 1.8 Модель твердотельного сенсора водорода

В зависимости от хемосорбируемого газа на поверхности оксидной пленки образуется положительный или отрицательный заряд, при этом увеличивается или уменьшается проводимость пленки. Рассмотрим твердотельный сенсор фирмы Figaro, содержащий пленку оксида олова, нанесенную на подложку, которая имеет высокое сопротивление на воздухе. При попадании детектируемых газов на поверхность пленки, таких как метан, CO или водород, происходит химическая реакция и сопротивление пленки уменьшается (рис. 1.9).

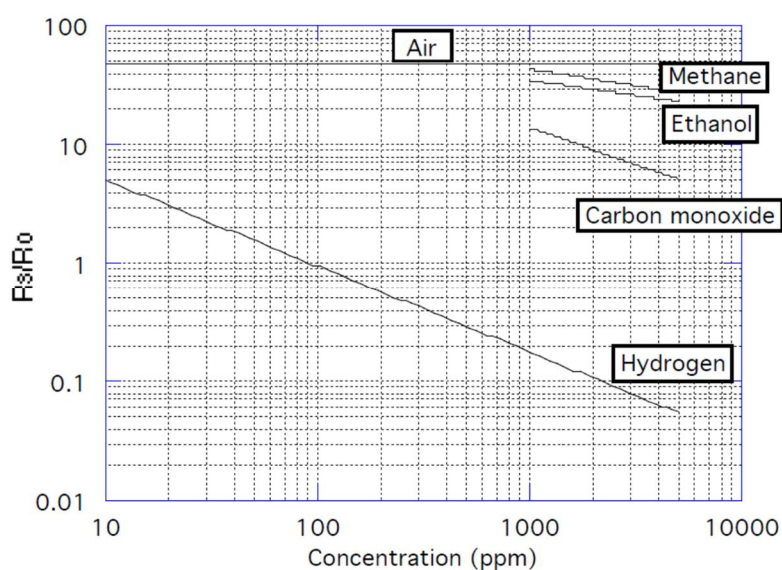


Рис. 1.9 Зависимость сопротивления от концентрации водорода и других газов

Для ускорения процесса детектирования пленку необходимо нагреть до 450-500 °С. Чтобы обеспечить цикличность процесса детектирования пленку также необходимо восстанавливать с помощью нагрева. Потребляемая нагревателем мощность - 660 mW. Рекомендуется предварительный прогревочный период в течение 7 дней перед использованием. Срок службы - 10 лет.

1.2 Оптоволоконный сенсор водорода

В качестве альтернативы электрическому способу детектирования водорода существует детектирование посредством измерения изменений оптической прозрачности материала при его контакте с водородным газом [40,41].

В конструкцию сенсора входит оптическое волокно, на срез которого наносится слой оксида вольфрама или оксида ванадия и слой палладия (рис. 1.10).

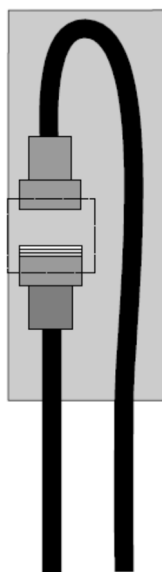


Рис. 1.10 Конструкция оптоволоконного сенсора водорода

Основными материалами в данном сенсоре являются чувствительные к водороду оксиды металлов, а палладий используется для возникновения процесса диссоциации молекул водорода на атомы. Атомы водорода проникают через пленку палладия к границе раздела Pd/WO₃ или Pd/VO_x и изменяют оптические свойства оксидов металлов. В данном сенсоре

сравниваются два сигнала: свет, прошедший через оксид металла и свет, отраженный от него. По разнице этих двух сигналов оценивается содержание водорода в окружающей среде.

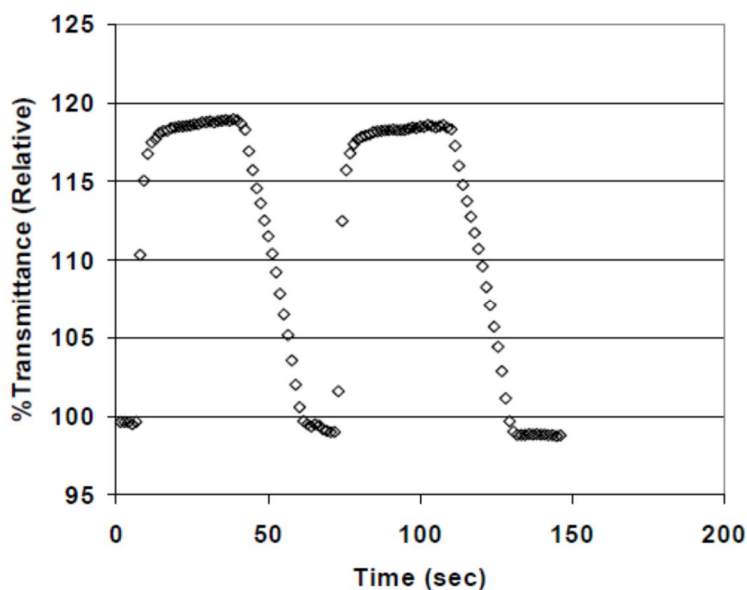


Рис. 1.11 Кинетика прозрачности оптоволоконного сенсора водорода при подаче 4% водорода

Время реакции сенсора на появление 4% водорода в азотно-водородной смеси составляет около 5 с (рис. 1.11). Прозрачность изменяется на 20-40% от ее начального значения.

Авторы [40] отмечают появление сложностей при использовании чистого палладия, которые проявляются в его разрушении при взаимодействии с водородом, а также ухудшение параметров сенсора, связанное с постепенным отравлением палладия веществами из окружающей среды. В качестве повышения стабильности, улучшения характеристик и увеличения срока службы сенсора технология его создания значительно усложняется: используются защитные покровные слои для палладия из запатентованных материалов, а при создании оксида вольфрама используют пары воды, вследствие чего чувствительный элемент становится более пористым.

1.3 Ультразвуковой сенсор водорода

В ультразвуковом сенсоре детектирование осуществляется по изменению скорости звука в атмосфере [26]. Скорость звука в газе зависит от его молекулярной массы и определяется выражением:

$$v = \sqrt{\frac{kRT}{M}}$$

где R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса газа, T – температура, k – показатель адиабаты. Поскольку скорость ультразвука в водороде значительно выше, чем в других газах или воздухе, то изменение концентрации водорода в атмосфере можно детектировать по изменению этой скорости (см. таблицу 1).

Таблица 1. Скорость звука и температурный коэффициент газов

Газы	Скорость звука (м/сек), 20°C	Температурный коэфф. (м/с·°C)
Водород	1310	2.2
Воздух	344	0.607
Азот	349	0.85
Кислород	327	0.57
Метан	442	0.62

Измерительная система содержит источник и приемник ультразвука, а также термистор для расчета поправки на скорость звука от температуры окружающей среды (рис. 1.12).

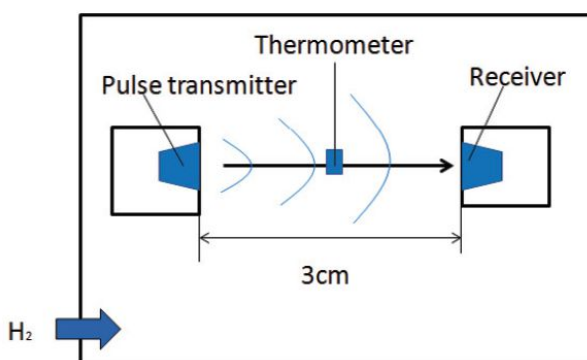


Рис. 1.12 Схема ультразвуковой измерительной системы

Общий вид ультразвукового сенсора показан на рис. 1.13. Такой сенсор работает несколько месяцев на трех батарейках типа «А». Скорость детектирования составляет 1 мс, нижний порог детектирования водорода 100 ppm.



Рис. 1.13 Прототип ультразвукового сенсора водорода

Несмотря на очевидные преимущества по сравнению с другими существующими и разрабатываемыми сенсорами, ультразвуковой сенсор обладает некоторыми недостатками. В отличие от электромагнитной волны, ультразвуковая волна не распространяется в вакууме, а значит применение данного сенсора ограничено атмосферой. Данный сенсор может срабатывать при попадании других газов в область чувствительного элемента, что может привести к ложному срабатыванию, например: метан в высокой концентрации может быть распознан, как водород низкой концентрации. Также отсутствует информация о вибрационных испытаниях сенсора, которые могут вносить помехи в сигнал.

1.4 Сенсоры водорода с энергетическим барьером

1.4.1 Сенсоры на основе диодов Шоттки

Достаточно большую долю сенсоров водорода составляют сенсоры на основе диодов Шоттки с палладием в качестве контактирующего металла [9-

24]. Основные преимущества таких сенсоров – относительная простота изготовления, возможность детектирования водорода при комнатной температуре без предварительного подогрева чувствительного элемента, селективность к водороду, надежность.

Появление в окружающей среде водорода регистрируется по изменению электрических характеристик, таких как прямой или обратный ток, емкость, напряжение отсечки. Изменение этих характеристик при взаимодействии структуры с водородом объясняется уменьшением высоты потенциального барьера, обусловленного либо уменьшением работы выхода палладия при взаимодействии структуры с водородом, либо формированием на границе раздела Pd/полупроводник дипольного слоя, образованного атомами водорода после его диссоциации на поверхности палладия. Благодаря экспоненциальному характеру зависимости проходящего через диод тока от концентрации водорода такие приборы демонстрируют превосходные характеристики по сравнению с приборами, обладающими линейными зависимостями, рассмотренными в разделах 1.1-1.2.

На рис. 1.14 представлены в полулогарифмическом масштабе вольт-амперные характеристики диода Шоттки с палладиевым контактом в атмосфере водорода разных концентраций.

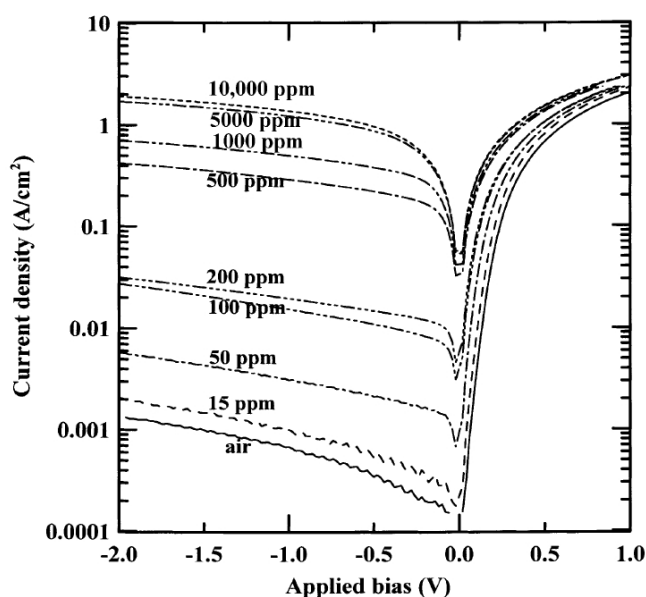


Рис. 1.14 ВАХ диода Шоттки Pd/InP

Приведенные характеристики диодов Шоттки демонстрируют достаточно низкий порог чувствительности - 15 ppm (рис. 1.14) [14]. Тем не менее, вольт-амперные характеристики таких сенсоров испытывают насыщение при концентрациях водорода больше 1 об.%, что ограничивает их использование при детектировании более высоких концентраций водорода. Информация по быстродействию таких сенсоров отсутствует.

1.4.2 Сенсоры на основе полевого транзистора

Сенсоры на основе полевого транзистора детектируют водород по изменению тока через образующийся в полупроводнике канал, либо по изменению тока через встроенный канал при воздействии водородом на них [27-28].

В первом типе сенсора чувствительный к водороду металл используется в качестве затвора, в рассматриваемом случае это платина (рис. 1.15).

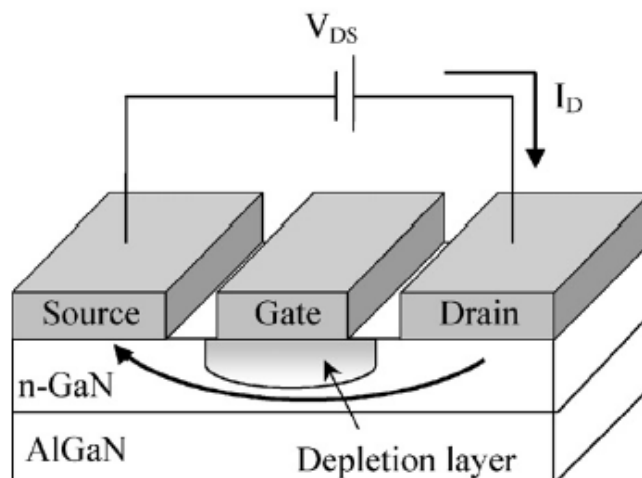


Рис. 1.15 Модель полевого транзистора с затвором из платины

Под затвором, в слое n-GaN формируется область объемного заряда (ООЗ) определенной ширины образованная после контакта с металлом, а широкозонный слой AlGaIn создает барьер для электронов, находящихся в области n-GaN. Ширина этой области зависит от концентрации водорода: чем выше концентрация водорода, тем больше ширина ООЗ в n-GaN и тем больше

ток между истоком и стоком. Энергетическая диаграмма на рис. 1.16 поясняет физику процесса изменения тока, протекающего через канал в n-GaN.

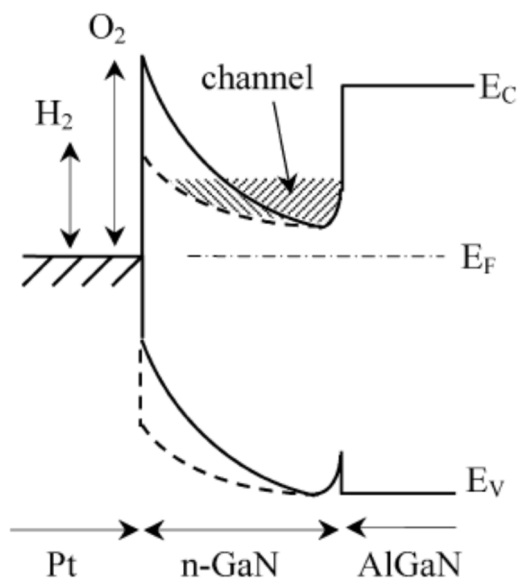


Рис. 1.16 Энергетическая диаграмма полевого транзистора

Измерение влияния водорода проводилось при постоянном токе 5 мА по изменению напряжения между: стоком и истоком (а); истоком и затвором (б) (рис. 1.17). Наблюдается насыщение характеристик при концентрациях водорода выше 10000 ppm (1 об.%).

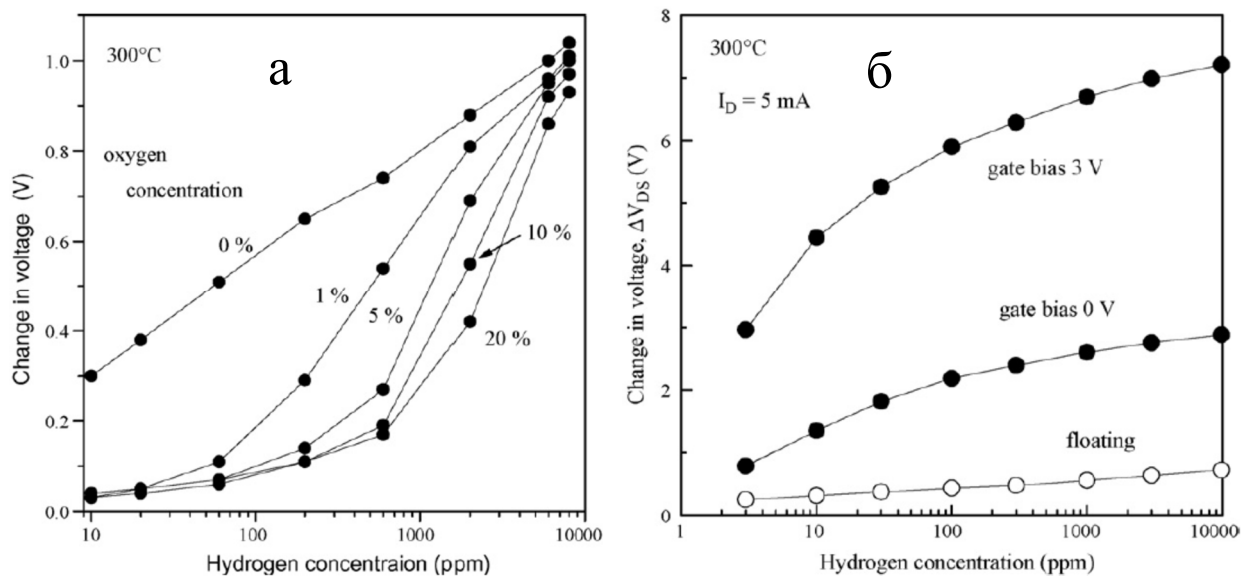


Рис. 1.17 Влияние концентрации водорода на изменение напряжения между:
(а) стоком и истоком; (б) истоком и затвором

Исследования данного сенсора проводились при 300°C , что предполагает использование сенсора при такой же температуре. Информация по быстродействию данного сенсора отсутствует.

Для создания вышеупомянутого типа сенсора необходимо строго контролировать толщину полупроводника, в котором создаётся канал, и концентрацию примеси, т.к. от этих параметров зависит образование и ширина канала, а значит и его сопротивление.

Во втором типе сенсора водорода используется встроенный канал из кремниевых нанопроволок [28]. В воздушной среде при приложении напряжения между стоком и истоком через канал течет ток. При воздействии водородом на структуру из-за изменения работы выхода палладия и образовании дипольного слоя на границе раздела Pd/Si образуется барьер для носителей заряда – ток уменьшается (рис. 1.18). Присутствие водорода в среде характеризуется повышением сопротивления.

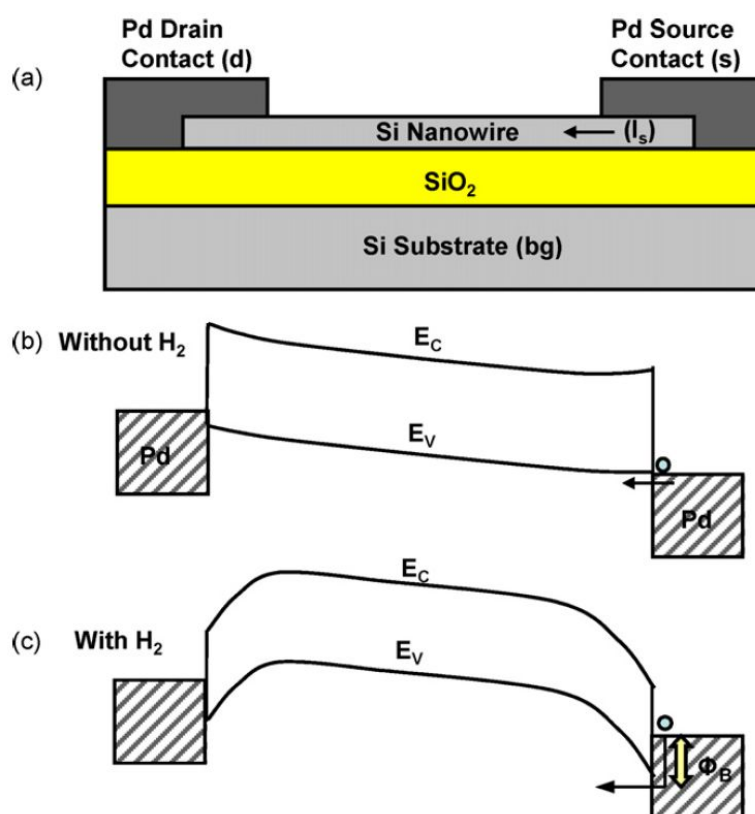


Рис. 1.18 Схема полевого транзистора (a); энергетическая диаграмма без водорода (b); энергетическая диаграмма при воздействии водородом (c).

Сопротивление канала при воздействии 4% водородом на структуру может изменяться почти на 4 порядка (рис. 1.19).

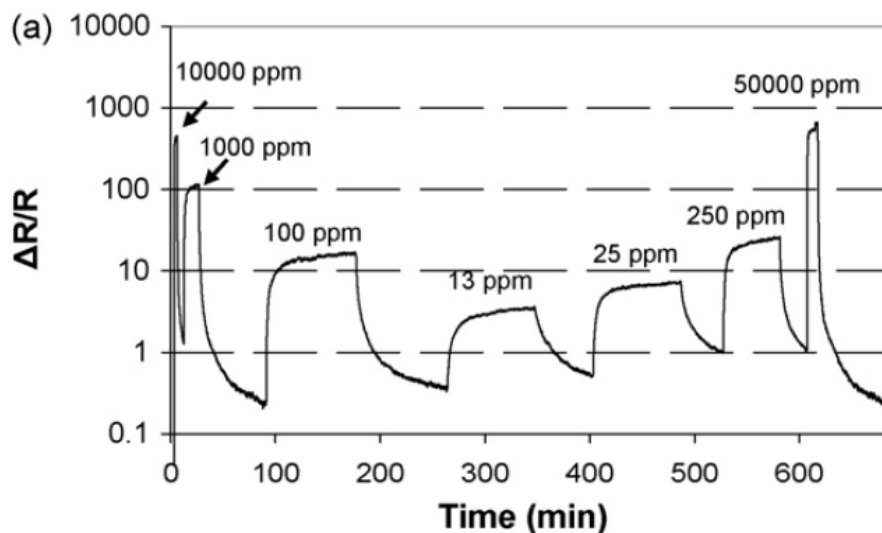


Рис. 1.19 Кинетика сопротивления при воздействии водородом разных концентраций в полевом транзисторе

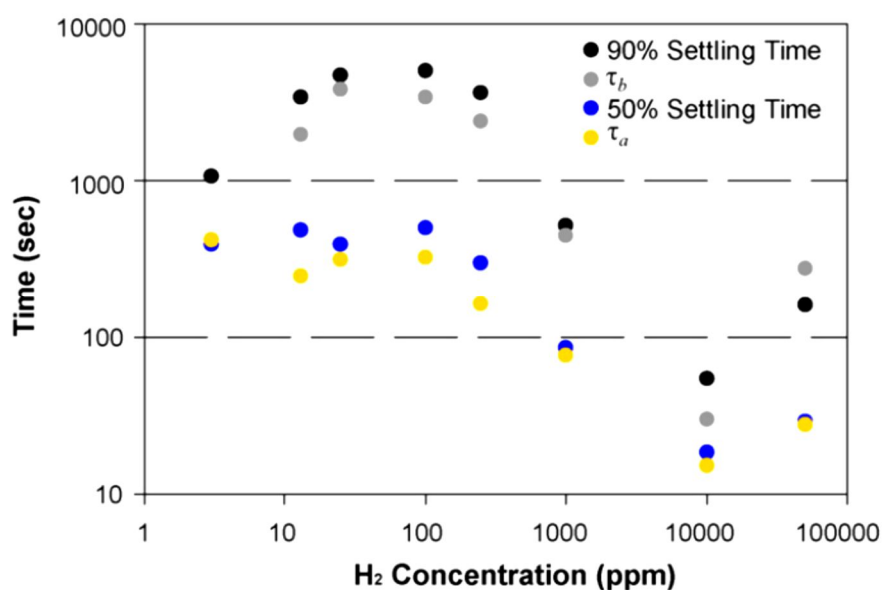


Рис. 1.20 Влияние концентрации водорода на постоянную скорости изменения сопротивления (τ)

Данный сенсор водорода может работать при комнатной температуре. Однако скорость реакции сенсора на появление 4% водорода в окружающей среде составляет десятки секунд (рис. 1.20). Авторы отмечают, что контакт Pd/Si вызывает образование силицидов на границе раздела и прикреплению уровня Ферми в Si, что негативно сказывается на чувствительности сенсора.

Создание обоих типов сенсоров связано со сложными технологическими процессами.

1.4.3 Сенсор на основе структуры металл-диэлектрик-металл

В работе [29] исследуется контакт Al-Al₂O₃-Pd с туннельно тонким (60 Å) промежуточным диэлектрическим слоем, энергетическая диаграмма которого показана на рис. 1.21. Зависимость тока от приложенного напряжения к структуре описывается экспоненциальной функцией:

$$J = \frac{6.2}{(\Delta s)^2} \times 10^{10} \left\{ \Phi \exp \left(-1.025 \cdot \Delta s \cdot \Phi^{\frac{1}{2}} \right) - (\Phi + V) \exp \left[-1.025 \cdot \Delta s \cdot (\Phi + V)^{1/2} \right] \right\}, (1)$$

где Φ – средняя высота барьера, Δs – эффективная толщина барьера.

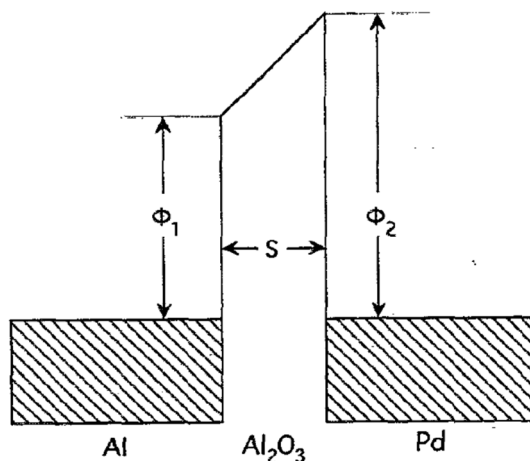


Рис. 1.21 Энергетическая диаграмма структуры Al-Al₂O₃-Pd

Принцип работы сенсора основан на зависимости высоты барьера от работы выхода палладия при контакте с газовой смесью, содержащей водород. Работа выхода алюминия и палладия составляют 4,2 и 4,95 эВ, соответственно. Предполагается, что при поглощении водорода работа выхода палладия уменьшается на 0,5 эВ, что приводит к уменьшению высоты барьера для электронов в структуре. С учетом этого изменения и на основании (1) был выполнен теоретический расчет ВАХ в атмосфере водорода и без него, результат которого представлен на рис. 1.22 а. На рис. 1.22 б показаны экспериментально полученные ВАХ в вакууме и в атмосфере водорода.

Наблюдается смещение вольт-амперных характеристик в сторону меньших напряжений в атмосфере водорода на $\sim 0,5$ В.

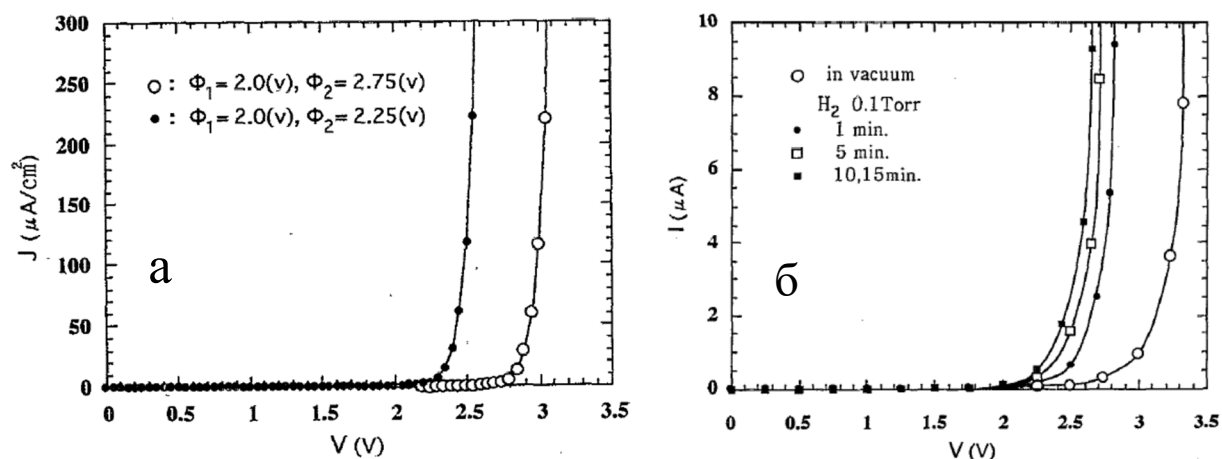


Рис. 1.22 ВАХ структуры Al-Al₂O₃-Pd в воздушной среде и в атмосфере водорода; а – теоретический расчет по (1), б – эксперимент.

На рис. 1.23 показаны изменения тока от времени при постоянном напряжении на структуре $U=2.75$ В и воздействии водородом разных концентраций, измеренные при комнатной температуре. Использовались смеси воздух-водород с содержанием водорода 0.1, 0.2 и 0.3 об.%, а также азотно-водородная смесь с содержанием водорода 0.2 об. %. Наличие водорода в окружающей среде осуществляется по насыщению тока, протекающего через структуру.

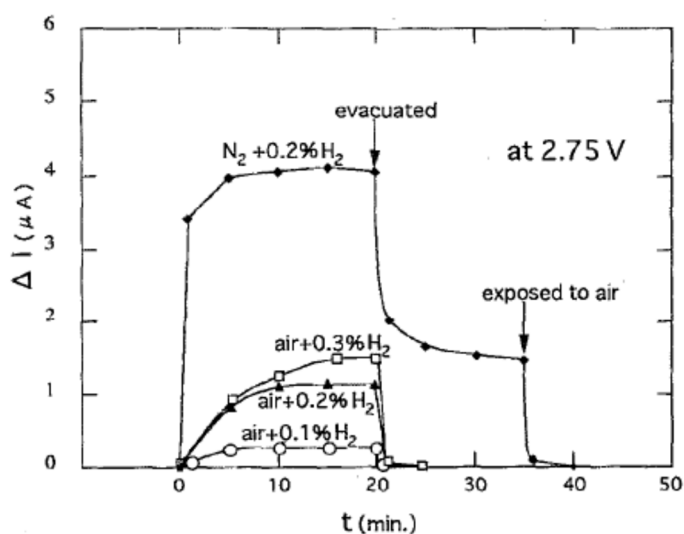


Рис. 1.23 Изменения тока при напряжении смещения на структуре Al-Al₂O₃-Pd $U=2.75$ В и воздействии водородом

Наибольшее изменение тока наблюдается при воздействии на структуру азотно-водородной смесью с 0.2 об.% водорода и составляет всего 4 мкА. Исследование влияния более высоких концентраций водорода на электрические характеристики в данной работе не представлено. Время восстановления структуры после воздействия на нее водородом составляет 5 мин в воздушной среде.

1.5 Фотоэлектрический способ детектирования водорода

Известен фотоэлектрический способ детектирования водорода по изменению фотоэдс или фототока структур на основе диода Шоттки с чувствительным слоем из палладия [40-43].

На рис. 1.24 показан график спектральной чувствительности типичной структуры Pd/n-InP. Максимальная чувствительность находится на длине волны ~ 0.85 мкм, что соответствует ширине запрещенной зоны InP (1.43 эВ, 300К). Из графика, в частности, видно, что фотоэдс в атмосфере 1% водорода уменьшается на 2 порядка.

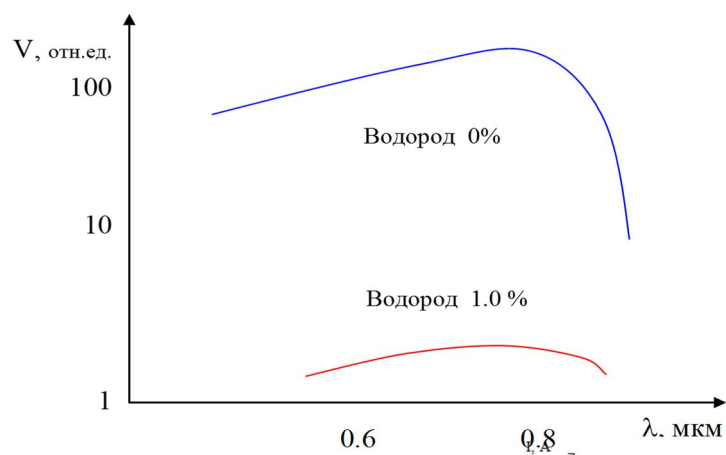


Рис. 1.24 Спектральная зависимость фотоэдс диода Шоттки Pd/n-InP в воздухе и в атмосфере водорода

В структурах Pd-SiO₂-n-Si в атмосфере водорода наблюдается увеличение фототока в атмосфере водорода преимущественно при больших смещениях. В области малых смещений (~ 1 В) наблюдается уменьшение фототока (рис. 1.25).

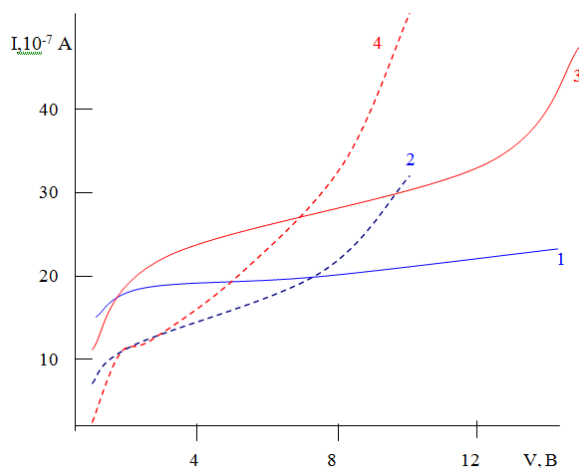


Рис. 1.25 Изменение фототока от обратного смещения МДП структуры Pd – SiO₂ – n-Si; 1,2 – без H₂; 3,4 – n-Si с H₂

С помощью изменений фотоэлектрических свойств рассмотренных структур также можно детектировать водород, но исследования по определению концентрации водорода с помощью данных методов детектирования не проводились.

Выводы к главе 1

1. В большинстве рассмотренных методов регистрации водорода используется измерение изменения электрических характеристик приборов при воздействии на них водородом, степень изменения которых не обеспечивает необходимую чувствительность. Для повышения чувствительности сенсоров используется подогрев чувствительного элемента, что увеличивает вероятность детонации водорода. Это самый серьезный недостаток в рассмотренных сенсорах. Отдельные виды сенсоров демонстрируют низкую селективность к водороду, сложность конструкции, большое время реакции на появление водорода в окружающей атмосфере и долгое восстановление после прекращения воздействия водородом, малый срок службы, большое энергопотребление при их эксплуатации.

2. Сенсоры на основе полупроводниковых структур имеют ряд преимуществ по сравнению с другими сенсорами водорода. Преимущество состоит, в первую очередь, в экспоненциальном характере зависимости

измеряемой величины (ток, напряжение) от концентрации водорода. Преимущество также заключается в возможности их работы при комнатной температуре и относительной простоте их изготовления и использования.

3. Фотоэлектрический способ детектирования водорода является альтернативным и одним из самых эффективных. Изменение сигнала фотоэДС или фототока составляет 2 порядка при воздействии водородом, при этом не требуется нагрев чувствительного элемента, а повышение чувствительности в оптопаре «источник излучения – чувствительный элемент в качестве фотоприемника» можно осуществить увеличением мощности светодиода.

Глава 2 Разработка технологии создания чувствительного элемента

В данной главе рассмотрена технология создания чувствительного элемента на основе диода Шоттки Pd/InP и структуры Pd/Оксид/InP для сенсора водорода, а также представлены предварительные измерения вольт-амперных характеристик созданных структур.

2.1 Выбор материалов для создания чувствительного элемента

2.1.1 Выбор металла

Для создания чувствительного элемента на основе диода Шоттки для сенсора водорода различными научными группами использовались разные металлы, способные эффективно поглощать водород: палладий [14], платина [15], никель [25]. Из них наибольшей способностью взаимодействовать с водородом обладает палладий, 1 объем которого способен растворить до 700-900 объемов водорода [4].

Металл палладий имеет кубическую гранецентрированную решетку со структурой каменной соли NaCl. Растворенный в палладии водород вызывает деформацию кубической структуры металла с увеличением постоянной решетки от 3.891 Å до 4.026 Å [46]. Очевидно, что при этом должны существенно изменяться электрические характеристики материала, которые могут быть использованы в структурах для детектирования водорода.

2.1.2 Выбор полупроводника

При выборе полупроводникового материала для создания диодов с барьером Шоттки учитывается ширина запрещенной зоны полупроводника и величина его сродства к электрону. По нашему мнению, такие полупроводники группы A^3B^5 , как GaAs, GaP, InP, GaSb удовлетворяют необходимым требованиям, поскольку, как видно из энергетической диаграммы (рис. 2.1), на их основе возможно создание диодов Шоттки с образованием энергетического барьера.

В работе [40] было показано, что для детектирования малых концентраций водорода наиболее удобны структуры с полупроводником n-

InP, а для детектирования больших концентраций – p-InP. Поскольку нижний порог взрывоопасности водорода составляет 4.7 об.% в воздухе, то целесообразно использовать именно n-InP для сенсора водорода.

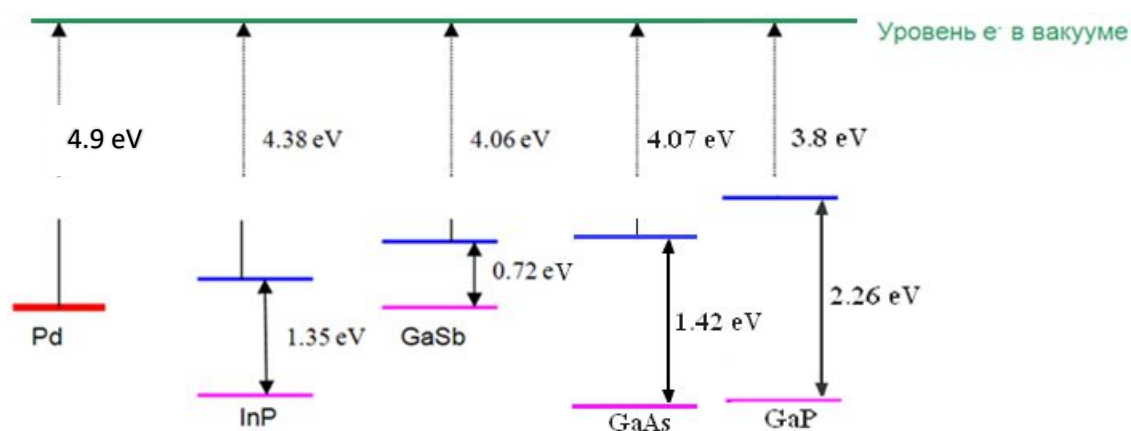


Рис. 2.1 Работа выхода Pd, электронное сродство и ширина запрещенной InP, GaSb, GaAs, GaP

InP прямозонный полупроводник, экстремумы зоны проводимости и валентной зоны которого находятся в точке $k=0$ (рис. 2.2) [64]. InP обладает высокой подвижностью носителей заряда $\sim 5400 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ и имеет оптимальную ширину запрещенной зоны (1.4 эВ) для возможности использования этого полупроводника при комнатной температуре. Следовательно, InP является наиболее перспективным соединением среди других полупроводников группы A^3B^5 для создания приборов для детектирования водорода.

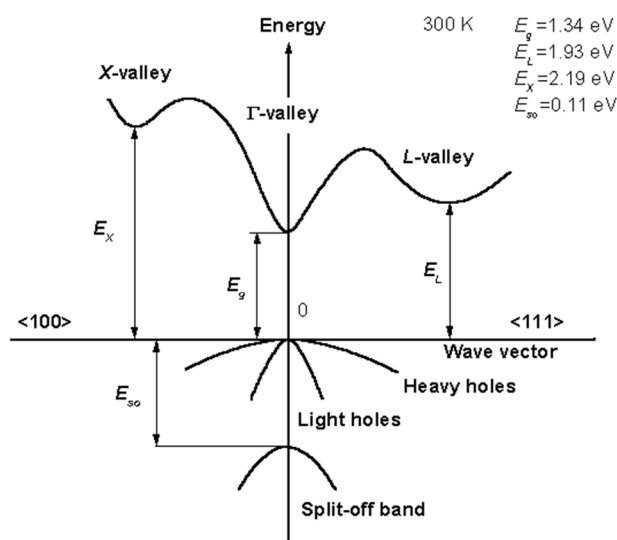


Рис. 2.2 Зонная структура фосфида индия

2.2 Создание чувствительного элемента

2.2.1 Изготовление диодов Шоттки Pd/InP

Кристаллы n-InP с ориентацией (100) и концентрацией носителей заряда $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ использовались как подложки в структуре металл-полупроводник (МП). После шлифования, полирующего травления и очистки в органических растворителях тыльной стороны подложки, на ней был создан сплошной омический контакт (Au:Ge/Au). Лицевая сторона подложки была защищена слоем Si_3N_4 , осажденным на поверхность InP методом низкотемпературной плазмы для уменьшения поверхностных токов утечки. В центральной области подложки слой Si_3N_4 был удален травлением через маску из фоторезиста и в образовавшееся окно площадью $1 \times 1 \text{ мм}^2$ был нанесен методом термовакuumного напыления слой палладия толщиной 20 нм. Верхний омический контакт из золота располагался на слое палладия и имел форму креста для обеспечения равномерного растекания электрического тока по поверхности контактирующего металла. Созданные структуры монтировались на столик ТО-18 (рис. 2.3).

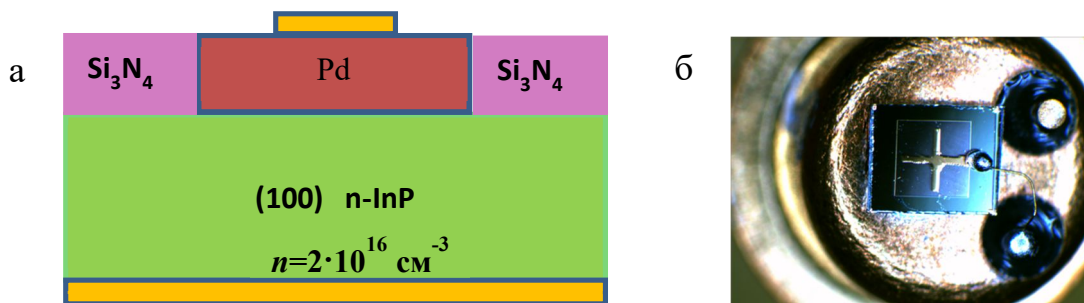


Рис. 2.3 Схема структуры (а); фото чипа на столике ТО-18 (б)

2.2.2 ВАХ диодов Шоттки Pd/InP

Вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных диодов измерялись в интервале температур 90-300 К. Исследование характеристик показало, что они имеют диодный характер, с величиной напряжения отсечки не более 0.1 В при комнатной температуре (рис. 2.4).

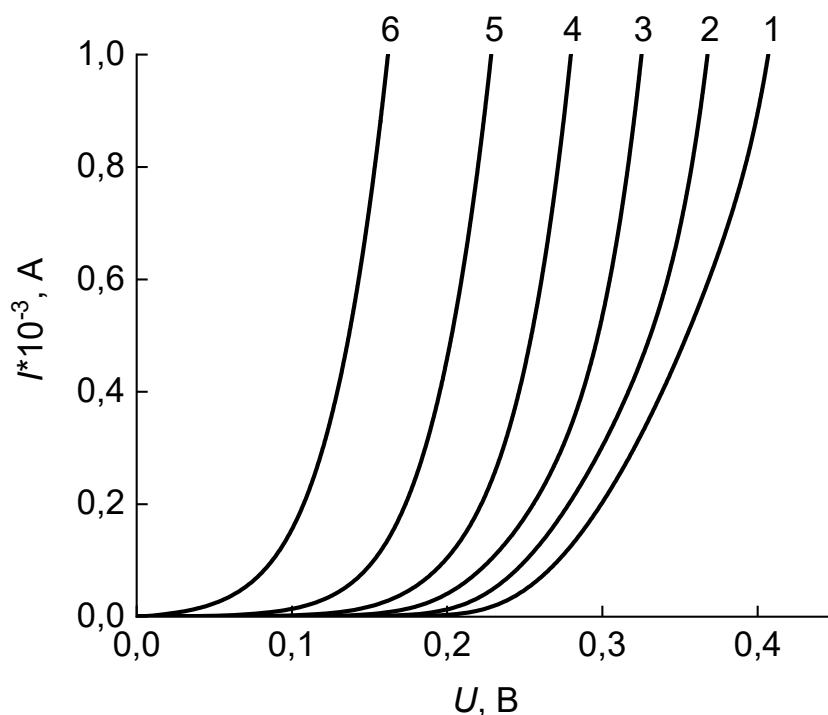


Рис. 2.4 ВАХ диодов Шоттки Pd/InP; 1 – 90K, 2 – 130K, 3 – 170K, 4 – 210K, 5 – 250K, 6 – 300K

Экспериментально высота потенциального барьера в структурах МП и МДП обычно отождествляется с величиной напряжения отсечки (выраженного в эВ), определяемого путем экстраполяции к нулевому току линейного участка ВАХ при больших прямых смещениях на структуре. Исходя из анализа энергетической диаграммы на рис. 2.1 высота потенциального барьера в диодах Шоттки должна быть не менее 0,4 эВ. Однако, при комнатной температуре вольт-амперная характеристика диодов Шоттки Pd/InP имеет величину напряжения отсечки 0,1 эВ. Диоды Шоттки, получаемые методом термовакuumного напыления металла, могут иметь отклонения в характеристиках от теоретически рассчитанных, в отличие, например, от метода нанесения металла посредством холодного осаждения на поверхность полупроводника [14,54]. Это связано, прежде всего, с высокой энергией образования химической связи на границе раздела металла с полупроводником [50]. В результате может произойти закрепление уровня Ферми и высота барьера в структуре будет определяться энергетическими состояниями на

поверхности полупроводника [51,53,55]. Высота барьера в этом случае не будет зависеть от работы выхода металла и какие-либо измерения с помощью такого диода будут затруднительны.

Для устранения эффекта закрепления уровня Ферми в полупроводнике обычно используется промежуточный слой между металлом и полупроводником [50,52]. Напряжение отсечки в этом случае будет зависеть от толщины этого слоя и его химического состава. Создание промежуточного слоя на поверхности полупроводника в том числе позволяет улучшить рабочие характеристики приборов: увеличить напряжение отсечки, повысить температурный режим работы, уменьшить туннельные токи, увеличить фотоэдс [45]. Наиболее простой способ оптимизации свойств промежуточного слоя – отжиг структуры после ее изготовления в лабораторной печи. В [50,56] показано, что для получения максимальной высоты барьера в структурах на основе диода Шоттки рекомендуемая температура отжига составляет 100 °С.

2.2.3 Изготовление структур Pd/Оксид/InP

Структуры Pd/Оксид/InP создавались аналогичным образом, как и диоды Шоттки Pd/InP, но с этапом выращивания анодного оксидного слоя в вытравленном окне Si_3N_4 площадью $1 \times 1 \text{ мм}^2$ и отжигом в лабораторной печи при температуре 100 °С в течение 1 часа.

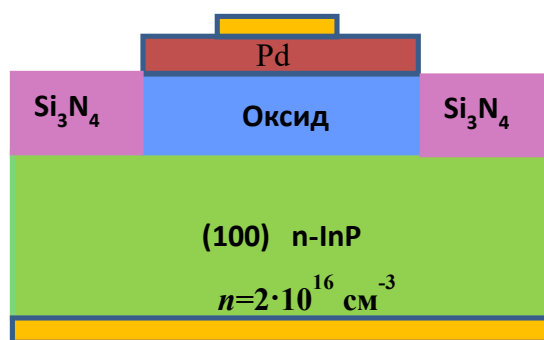


Рис. 2.5 Схема структуры Pd/Оксид/InP

Затем на поверхность оксидного слоя наносился слой палладия (рис. 2.5).

2.2.4 ВАХ структур Pd/Оксид/InP

В структурах с оксидным слоем ВАХ имеют диодный характер во всем измеренном температурном диапазоне. По сравнению с диодами Шоттки, рассмотренными в подразделе 2.2.2, напряжение отсечки в структурах Pd/Оксид/InP составляет 0.55 В при комнатной температуре (рис. 2.6).

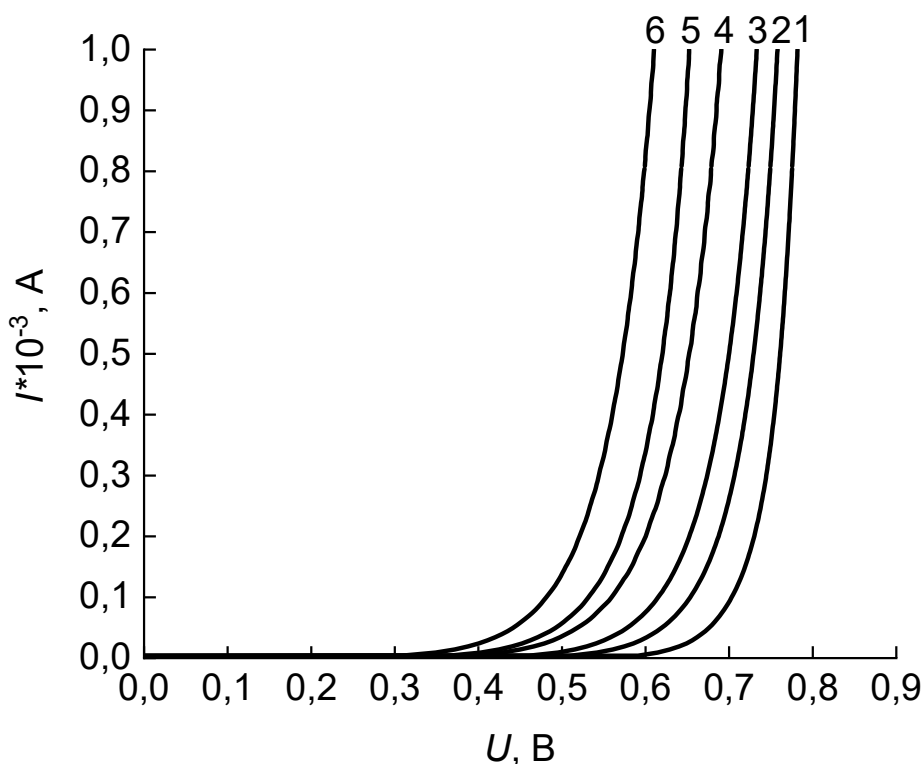


Рис. 2.6 ВАХ структур Pd/Оксид/InP; 1 – 90К, 2 – 170К, 3 – 210К, 4 – 250К, 5 – 270К, 6 – 300К

Выводы к главе 2

1. Использование промежуточного слоя в структурах Pd/Оксид/InP обеспечивает более высокое напряжение отсечки, что позволяет применять эти структуры для детектирования водорода при комнатной температуре.

2. Наличие промежуточного слоя сдерживает взаимодействие палладия и InP при нанесении металла методом термовакuumного напыления на поверхность полупроводника.

Глава 3 Влияние водорода на свойства структур Pd/Оксид/InP и Pd/InP

3.1 ВАХ структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP

В настоящее время диоды Шоттки (ДШ) с палладиевым контактом и структуры на их основе исследуются для изучения электрофизических процессов, протекающих на границе раздела металл-полупроводник (МП) при воздействии на них водородом [14-24]. Изменение электрических характеристик в таких приборах происходит из-за изменения высоты потенциального барьера, что можно использовать в прикладных целях для детектирования водорода. Однако к настоящему времени отсутствует единая модель механизма, оказывающего влияние на изменение высоты барьера при воздействии водородом на структуры МП. Основные модели, используемые для описания этих механизмов, включают в себя: 1) уменьшение работы выхода Pd, 2) образование дипольного слоя на границе раздела МП или 3) изменение плотности поверхностных состояний полупроводника.

В данном разделе приводятся результаты исследования влияния концентрации водорода на диоды Шоттки и структуры Pd/Оксид/InP для определения основного механизма, влияющего на изменение высоты барьера в них.

Для измерения ВАХ использовались приборы, представленные на блок-схеме:

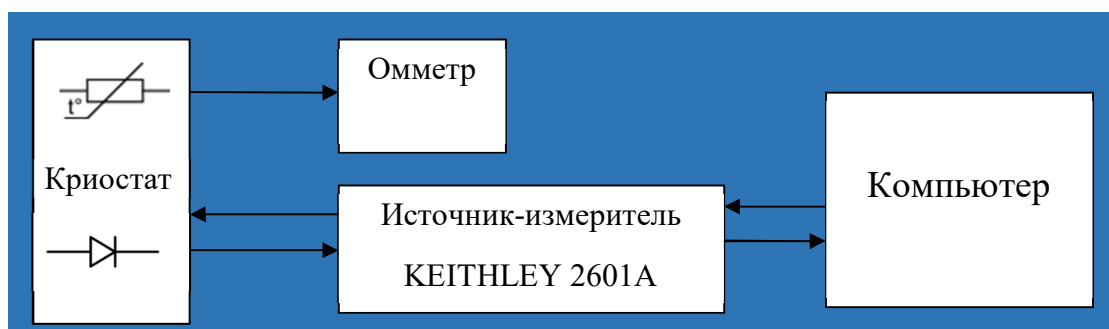


Рис. 3.1 Блок-схема измерительной установки

Вольт-амперные характеристики диода, помещенного в криостат, измерялись с помощью программируемого источника-измерителя KEITLEY-2600A (рис. 3.2).

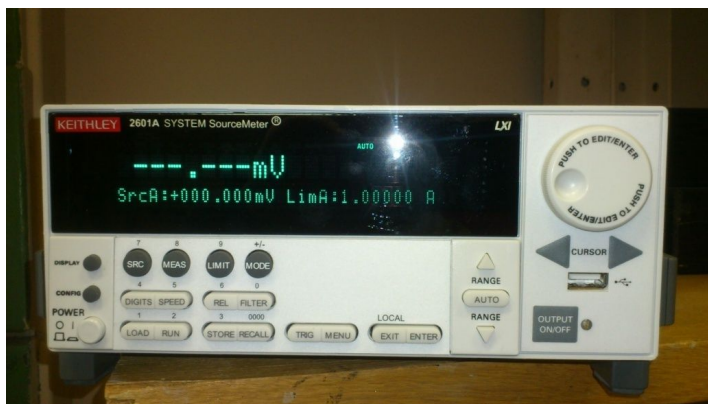


Рис. 3.2 Источник-измеритель Keithley 2601A

Связь с устройством осуществлялась с помощью программного обеспечения Test Script Builder и специально созданного для исследований зависимости тока от напряжения скрипт-кода. Команды, посылаемые на измерительное устройство, включали в себя необходимое количество шагов (200), минимальные и максимальные токи (от $-1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ А). Полученные данные сохранялись на компьютере для дальнейшей обработки в программе OriginPro 2018.

Измерение ВАХ диодов проводилось в интервале температур 90-300К. Диоды помещались в криостат (рис. 3.3), после этого проводилось вакуумирование и охлаждение криостата жидким азотом до 90К.

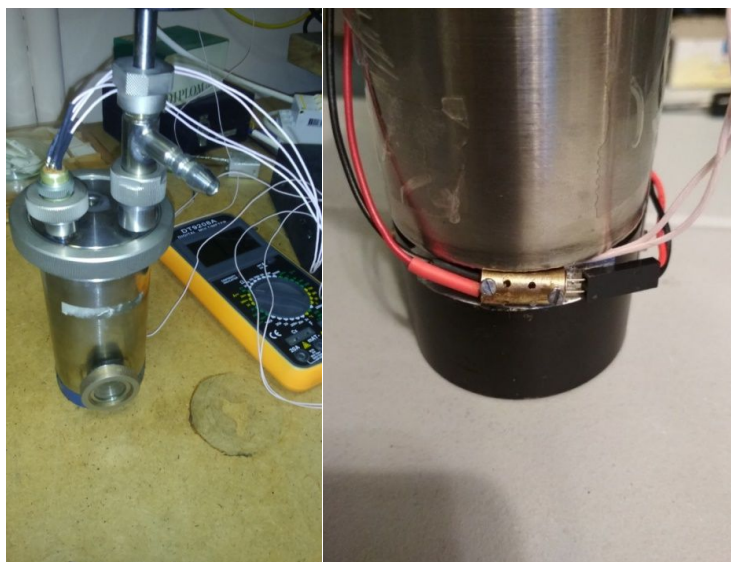


Рис. 3.3 Криостат (слева) и оптопара светодиод–фотодиод (структура),
встроенная во внутреннюю колбу криостата (справа)

Измерения проводились в вакууме и в атмосфере водорода разных концентраций.

Контроль температуры осуществлялся с помощью омметра и термистора HEL-705-U-0-12-00, встроенного в криостат. На рис. 3.4 изображена градуировочная характеристика термистора, рассчитанная по формуле из спецификации температурного элемента:

$$R_T = R_0(1 + AT + BT^2 - 100CT^3 + CT^4),$$

где $R_0 = 1000 \text{ Ом}$, $A = 3.908 \cdot 10^{-3}$, $B = -5.775 \cdot 10^{-7}$, $C = -4.183 \cdot 10^{-12}$.

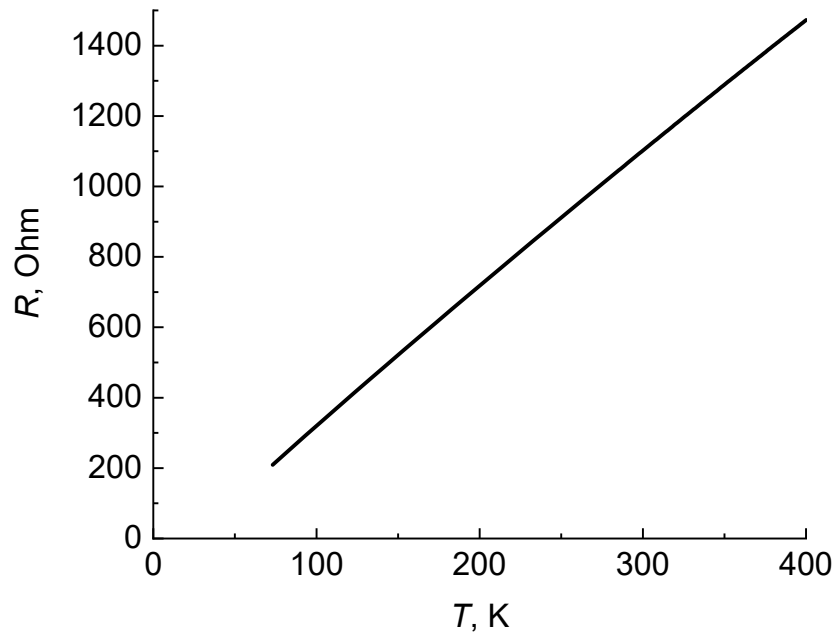


Рис. 3.4 Градуировочная характеристика термистора

3.1.1. Влияние водорода на механизмы проводимости диодов Шоттки Pd/InP

На рис. 3.5 показаны ВАХ диодов Шоттки, измеренные в интервале температур 90-300 К в вакууме и в азотно-водородной смеси с содержанием водорода 4 об. %. Прямые ветви ВАХ диодов Шоттки Pd/InP достаточно хорошо аппроксимируются функцией

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{eU}{\varepsilon} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

где величины j_0 и ε и их температурные зависимости характеризуют механизмы проводимости в диодах.

Анализ согласно (2) показал, что в вакууме при температурах ниже 200К, как правило, наблюдаются два механизма проводимости: туннельный при малых прямых смещениях на структуре и термотуннельный при больших смещениях. При повышении температуры термотуннельный механизм становится преобладающим при всех прямых смещениях. В присутствии водорода проводимость структур при всех напряжениях и температурах смещается в сторону преобладания туннельного механизма. С увеличением

концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

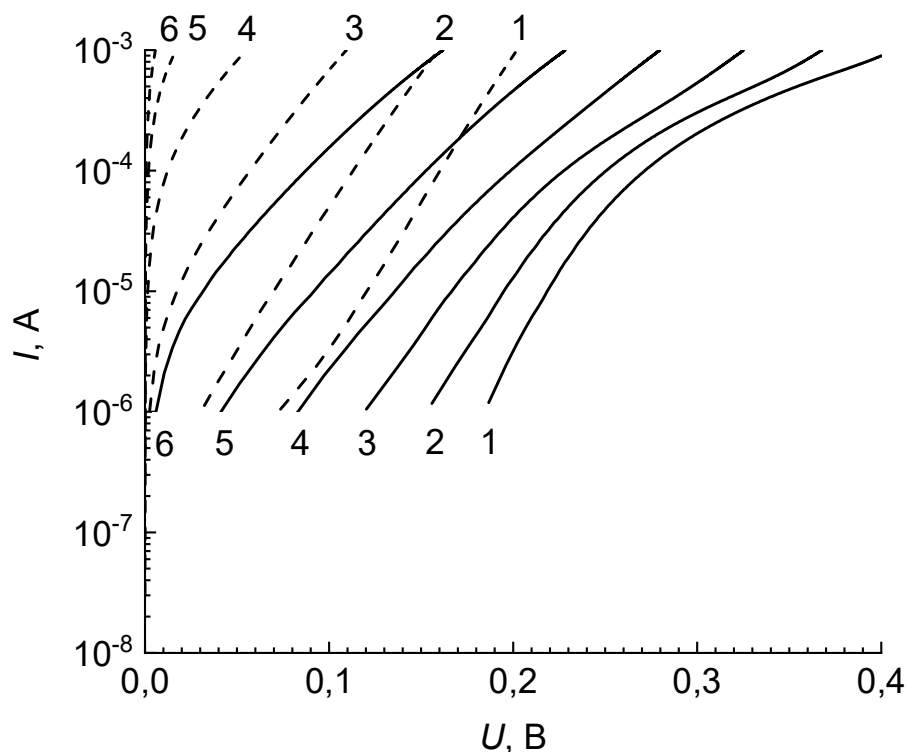


Рис. 3.5 Прямые ветви ВАХ диодов Шоттки Pd/InP, измеренные в вакууме (сплошные кривые) и в азотно-водородной смеси с 4 об.% водорода (штриховые кривые) при температурах, К: 1 — 90, 2 — 130, 3 — 170, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300.

Обычно высота потенциального барьера в МП и МДП структурах отождествляется с напряжением отсечки, определяемого путем экстраполяции линейного участка характеристики при больших прямых смещениях к нулевому току. Напряжение отсечки, а значит и высота потенциального барьера в диодах Шоттки уменьшались с увеличением температуры и концентрации водорода (рис. 3.6).

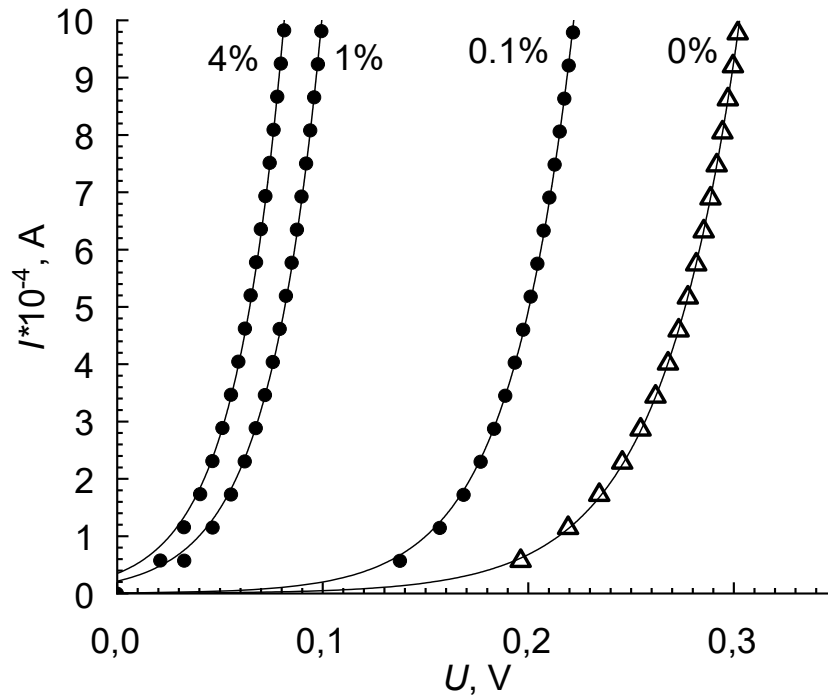


Рис. 3.6 Прямые ветви ВАХ структур Pd/InP, измеренные при 200К в вакууме и в азото-водородной смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0 и 4 об%; символы ● и Δ — эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация согласно (1).

На рис. 3.7 представлена зависимость сопротивления контактов типичного диода Шоттки Pd/InP от температуры при различных концентрациях водорода, вычисленные при больших прямых токах по формуле:

$$R_S = \frac{dU}{dI}.$$

Наблюдается незначительное уменьшение сопротивления контактов при повышении концентрации водорода в газовой смеси, что может быть обусловлено улучшением качества приконтактной области Pd/InP в атмосфере водорода.

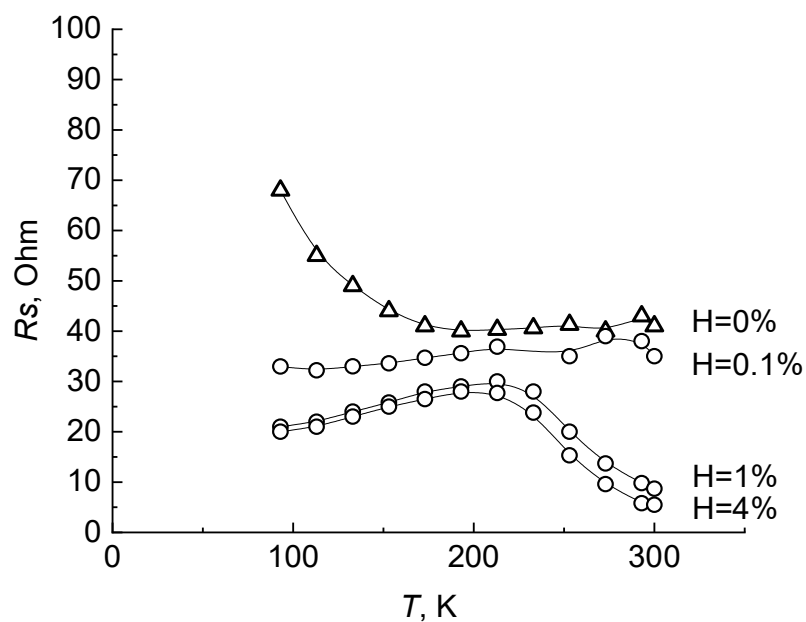


Рис. 3.7 Сопротивление контактов от температуры при разных концентрациях водорода

Температурная зависимость параметра $\varepsilon = f(T)$ представлена на рис. 3.8.

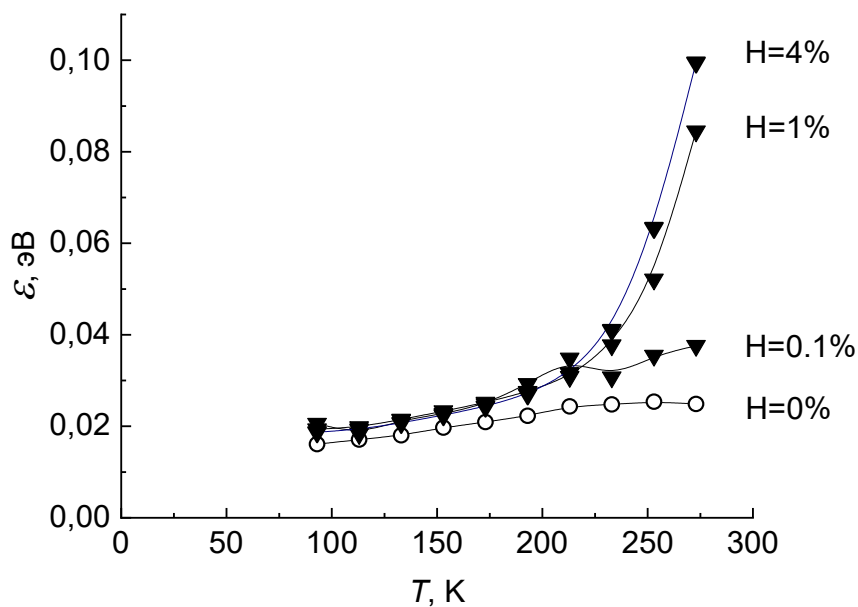


Рис. 3.8 Зависимость параметра ε от температуры.

В области низких температур в вакууме параметр $\varepsilon = \text{const}(T) \approx \varepsilon_0 = 0.17$ эВ, что характерно для туннельного тока. В атмосфере водорода параметр

ε увеличивается до 0,2 эВ. При более высоких температурах наблюдается монотонное увеличение параметра ε в сторону преобладания термотуннельного механизма проводимости. При концентрациях водорода 1 и 4 об.% наблюдается резкий рост параметра ε , что в данном случае связано с омической проводимостью достаточно низкого потенциального барьера при температурах 250-270 К.

Анализ зависимости $j_0 \sim \exp(mT)$ показал, что температурный коэффициент m практически не зависит от температуры и присутствия водорода в атмосфере (рис. 3.9). При низких температурах $m\varepsilon_0 = \frac{d\varepsilon_{g0}}{dT} = 6 \cdot 10^{-4}$ совпадает со значением для температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны InP.

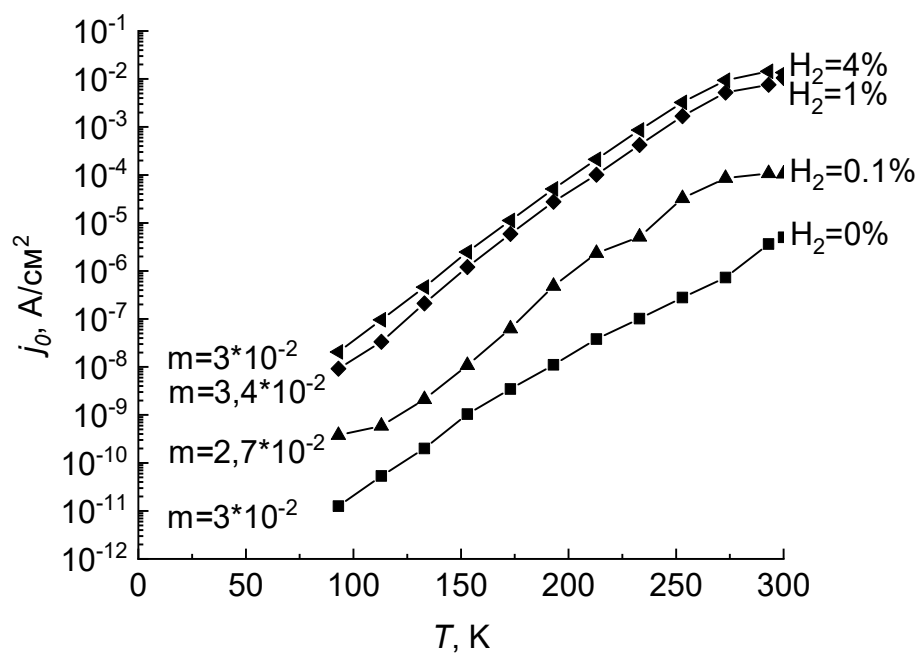


Рис. 3.9 Зависимость j_0 от температуры T

На рис. 3.10 представлена зависимость напряжения отсечки от концентрации водорода при разных температурах. Видно, что величина высоты барьера изменяется в основном от присутствия водорода в газовой

смеси, причём заметно изменяется только при концентрациях водорода 0 – 1 об. %.

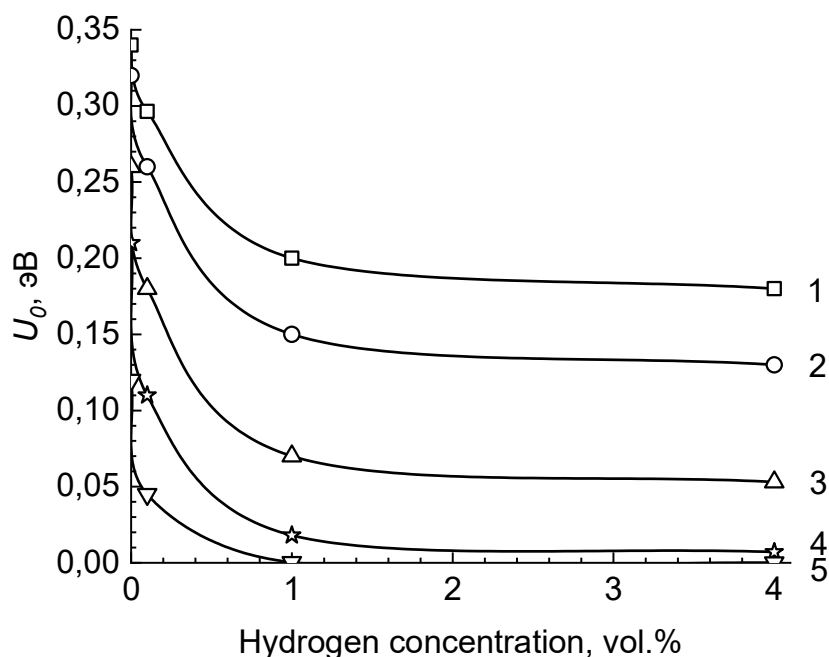


Рис. 3.10 Зависимость напряжения отсечки от концентрации водорода при температурах, К: 1 — 90, 2 — 130, 3 — 200, 4 — 230, 5 — 300.

При более высоких концентрациях водорода и температурах, близких к комнатной напряжение отсечки насыщается. Отсюда следует вывод — по ВАХ структуры Pd/InP можно измерить концентрацию водорода в газовой среде только от 0 до 1 об. %.

На рис. 3.11 показаны изменения напряжения отсечки от температуры и в атмосфере разных концентраций водорода. На этом же графике представлена зависимость изменения ширины запрещенной зоны InP от температуры. Видно, что температурные изменения напряжения отсечки лишь частично связаны с изменением ширины запрещенной зоны InP.

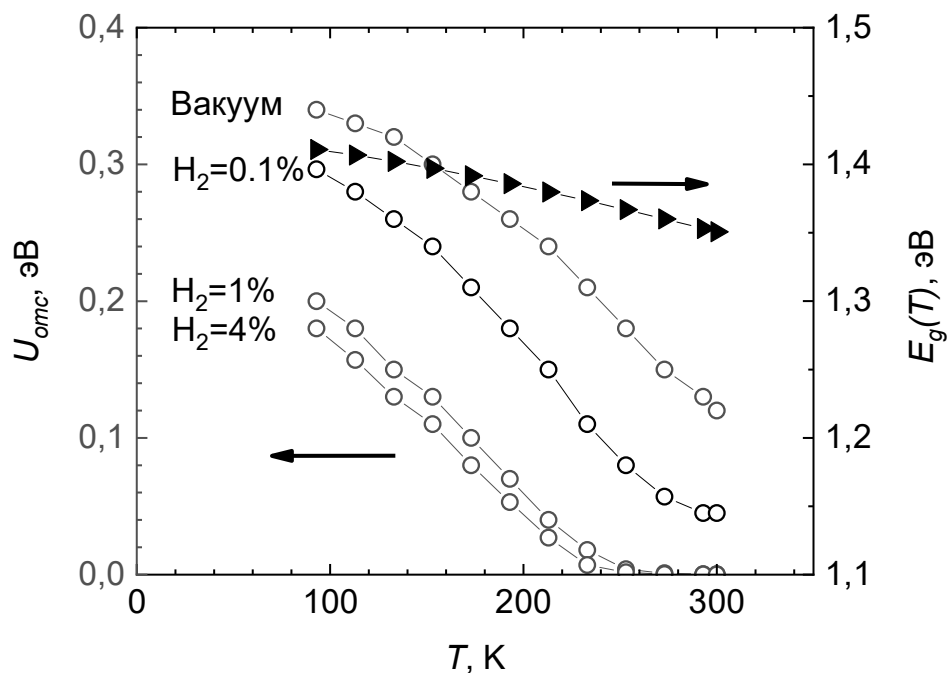


Рис. 3.11 Напряжение отсечки для типичной структуры Pd/InP в зависимости от температуры и концентрации водорода в газовой смеси (левая шкала) и температурная зависимость ширины запрещенной зоны InP (правая шкала).

Сопротивление структур в вакууме при отсутствии на них смещения при температурах ниже 200 К практически не зависит от температуры, т.е. характеризуется туннельной проводимостью (рис. 3.12). С повышением температуры начинает проявляться термотуннельный механизм проводимости. В атмосфере водорода наблюдается значительное уменьшение сопротивления барьера при всех температурах. Сопротивление структур при отсутствии на них смещения при температурах ниже 200К почти не зависит от температуры, а при более высоких температурах изменяется экспоненциально с энергией активации порядка ширины запрещенной зоны InP.

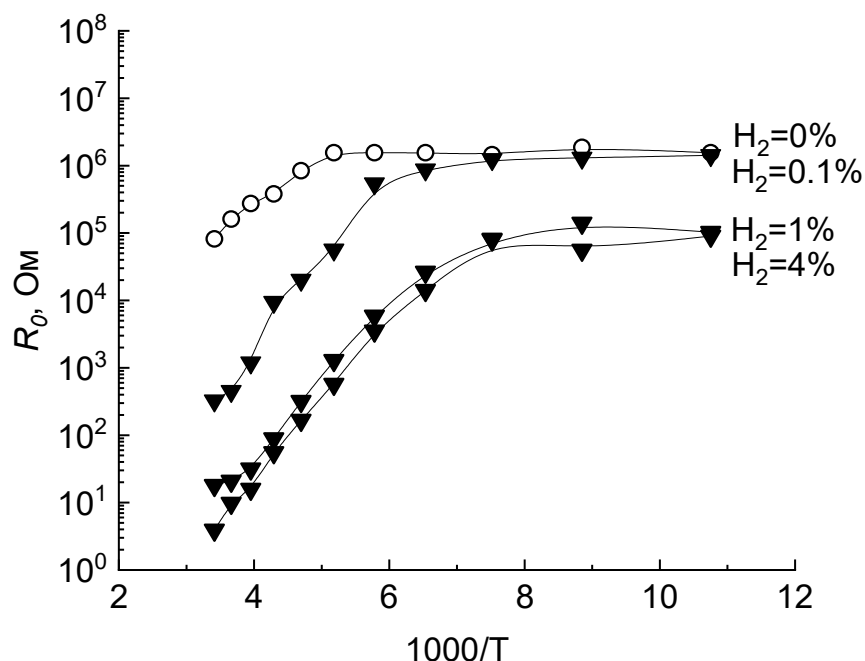


Рис. 3.12 Зависимость сопротивления потенциального барьера от температуры

Согласно теории термоэлектронной эмиссии, величина тока, протекающего из полупроводника в металл $I_{s \rightarrow m}$, определяется выражением [57]:

$$I_{s \rightarrow m} = [A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)] \left[\exp\left(\frac{eU}{\varepsilon}\right) - 1\right]. \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой плотность полного тока, в которое входит плотность тока насыщения:

$$I_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad (4)$$

где A^* - эффективная постоянная Ричардсона:

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$$

Здесь q – заряд, m^* - эффективная масса электрона, k – постоянная Больцмана, h - постоянная Планка.

Прологарифмируем выражение (4) и построим график зависимости $\ln(\frac{I_0}{T^2}) \sim (\frac{1}{T})$ (рис. 3.13). Тогда по пересечению зависимостей при высоких температурах с осью ординат можно определить эффективную постоянную Ричардсона. Из анализа графика на рис. 3.13 видно, что постоянная Ричардсона при $1/T=0$ имеет величину 0,003 в вакууме, что на три порядка меньше, чем теоретическая величина для $\ln P$ (9,3). С увеличением концентрации водорода до 4 об.% A^* увеличивается до 2.

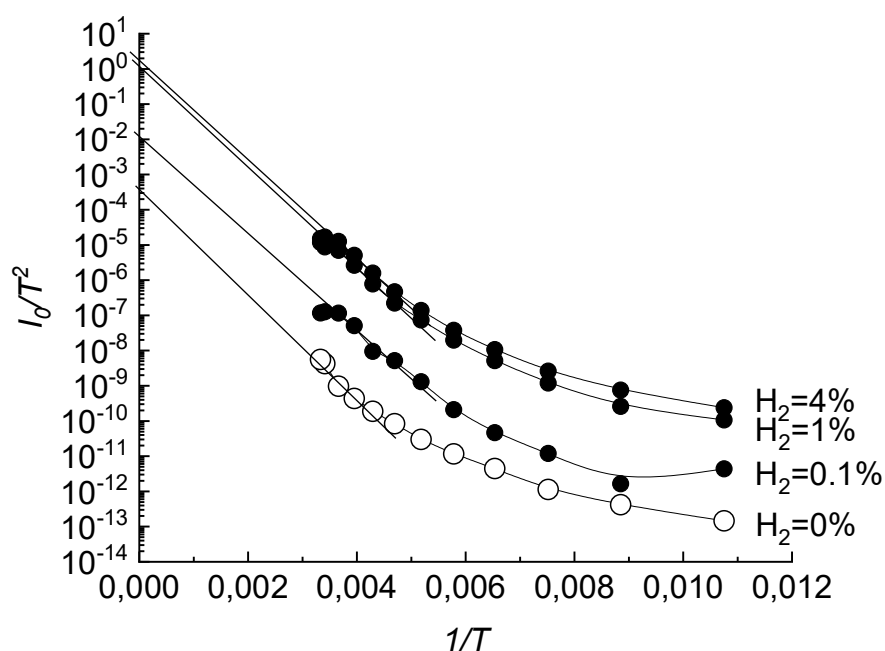


Рис. 3.13 Зависимость $\frac{I_0}{T^2}$ от $\frac{1}{T}$ при концентрации водорода 0, 0.1, 1 и 4 об. %.

При этом зависимость постоянной Ричардсона от концентрации водорода имеет экспоненциальный вид (рис. 3.14).

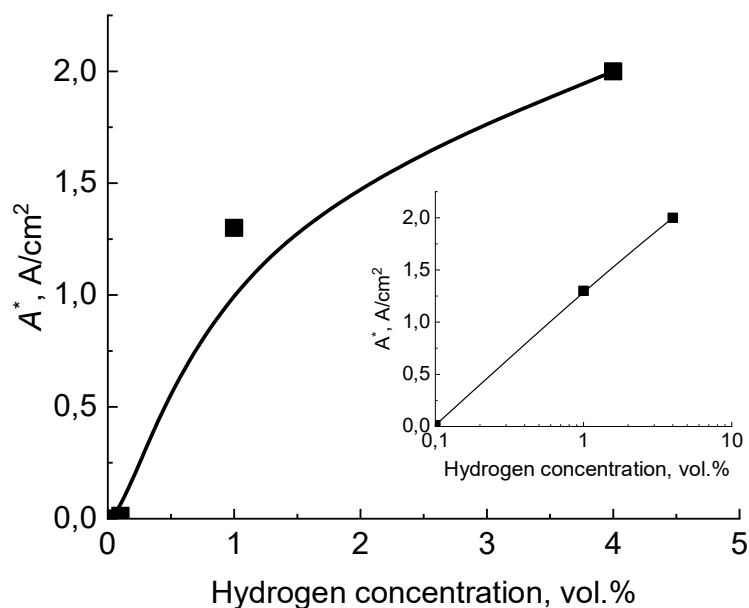


Рис. 3.14 Зависимость постоянной Ричардсона от концентрации водорода

В работе [59] предполагается, что подобные отклонения в диодах Шоттки Pd/n-InP происходят при неравномерном распределении потенциала по поверхности приконтактной области. Ток при этом начинает протекать через дефекты, характеризующие области с более низкой высотой барьера.

3.1.2 Влияние водорода на механизмы проводимости структур Pd/Оксид/InP

Вольт-амперные характеристики структур Pd/Оксид/InP, измеренные в вакууме и в атмосфере водорода в интервале температур 90-300К, продемонстрированы на рис. 3.15. Из вольт-амперных зависимостей видно, что напряжение отсечки имеет не нулевую величину во всем интервале измеренных температур – в вакууме и в атмосфере 4% водорода. Прямые ветви ВАХ в вакууме и атмосфере водорода так же, как и для диодов Шоттки, аппроксимируются классической функцией (2). Анализ показал, что при температурах 90-250 К в структурах Pd/Оксид/InP проявляются два механизма проводимости: туннельный при малых смещениях и термотуннельный при больших смещениях.

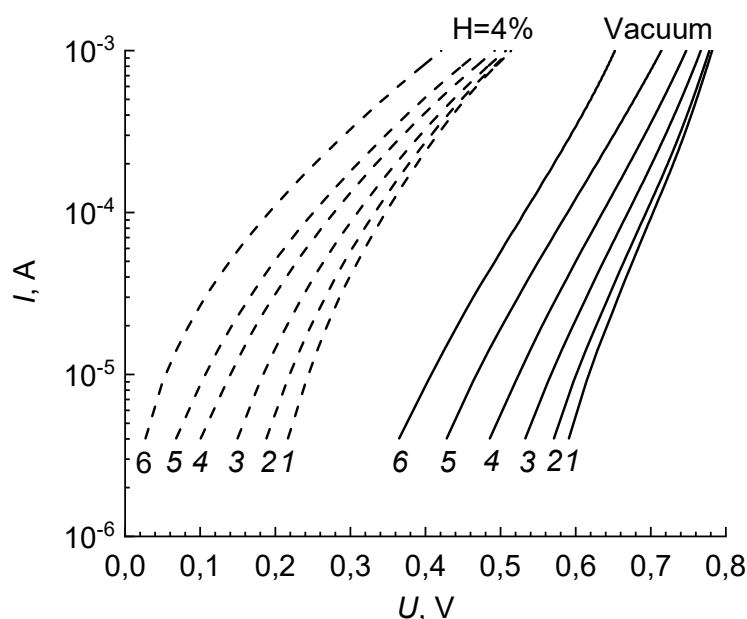


Рис. 3.15 Прямые ветви ВАХ структур Pd/Оксид/InP, измеренные в вакууме (сплошные кривые) и в азотно-водородной смеси с 4 об% водорода (штриховые кривые). Температура, К: 1 — 90, 2 — 130, 3 — 170, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300.

При повышении температуры термотуннельный механизм становится преобладающим. С увеличением концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

Эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP состоит из сопротивлений палладия R_{Pd} , оксидного слоя R_S , потенциального барьера R_D и подложки n-InP R_{InP} (Рис. 3.16). При больших прямых токах, ~ 1 мА, сопротивление всей структуры определяется сопротивлением оксидного слоя. Сопротивлениями подложки n-InP и палладия в этом случае можно пренебречь, т.к. они составляют 1% от полного сопротивления структуры.

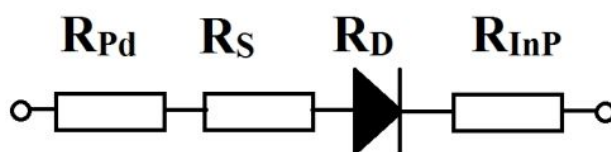


Рис. 3.16 Эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP

Как и в диодах Шоттки Pd/InP, изменение температуры незначительно влияет на изменение высоты барьера в структурах Pd/Оксид/InP, и основной вклад в его изменение вносит концентрация водорода (рис. 3.17 и 3.18).

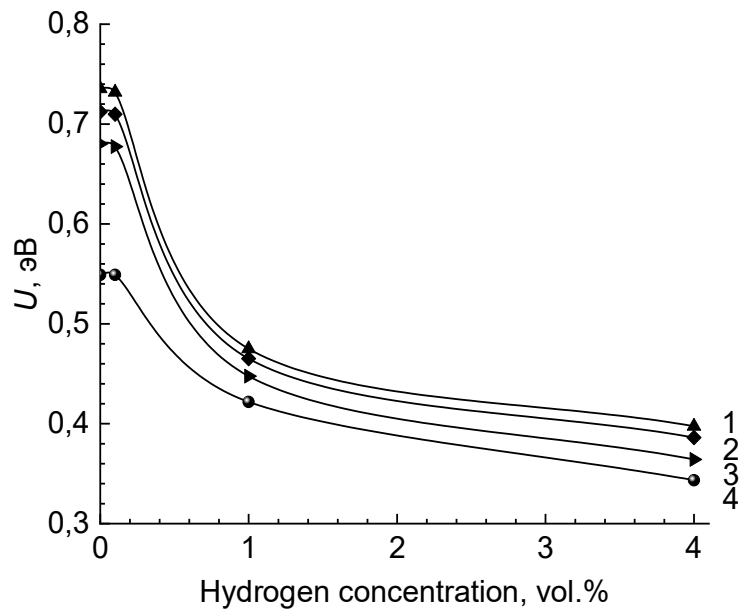


Рис. 3.17 Зависимость напряжения отсечки структуры Pd/Оксид/InP от концентрации водорода при температурах, К: 1 — 130, 2 — 170, 3 — 210, 4 — 300.

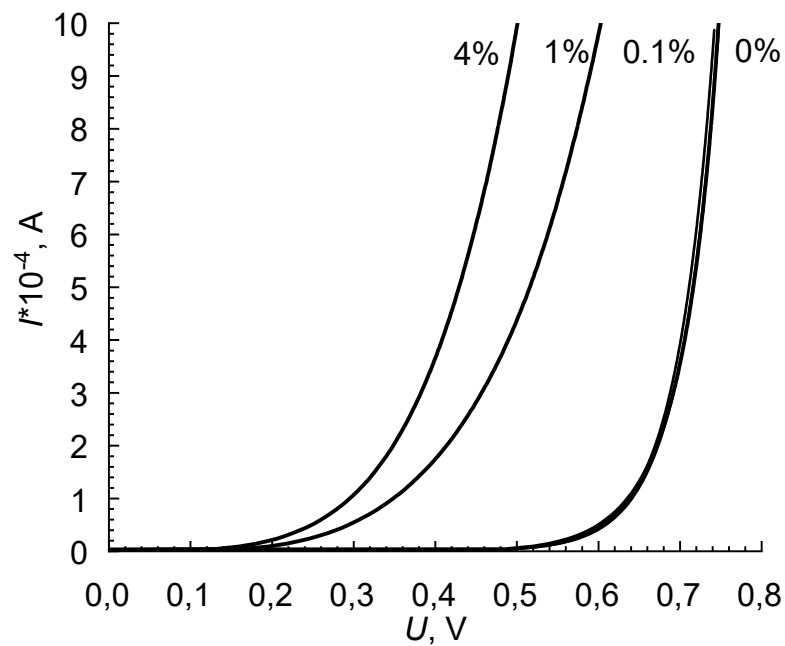


Рис. 3.18 ВАХ структур Pd/Оксид/InP в атмосфере водорода

Сопротивление R_s оксидного слоя можно определить из ВАХ при больших прямых токах ~ 1 мА, когда сопротивление барьера R_0 стремится к 0 по формуле:

$$R_s = \frac{dU}{dI}$$

Оксид в структурах Pd/Оксид/InP в исследованном интервале температур ведет себя как омическое сопротивление. Для различных образцов его величина находится в диапазоне 80–200 Ом и незначительно увеличивается с увеличением температуры. В присутствии водорода сопротивление оксида увеличивается на 15–20% при всех температурах. (рис. 3.19).

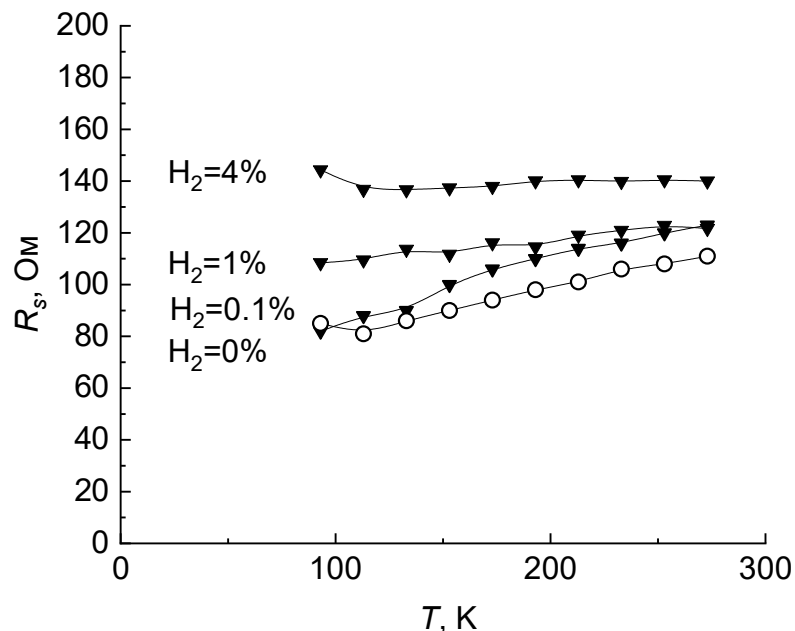


Рис. 3.19 Температурная зависимость последовательного сопротивления структуры Pd/Оксид/InP от температуры

Дифференциальное сопротивление структур при отсутствии на них напряжения R_0 ($U=0$) характеризуется высотой барьера и определяется по наклону ВАХ при значениях напряжения $V < \frac{kT}{e}$. Это сопротивление при температурах ниже 200К практически не зависит от температуры, т.е. соответствует туннельному механизму проводимости. При более высоких

температурах R_0 изменяется экспоненциально с энергией активации порядка ширины запрещенной зоны InP . В газовой среде с водородом при высоких температурах R_0 изменяется на 2-3 порядка.

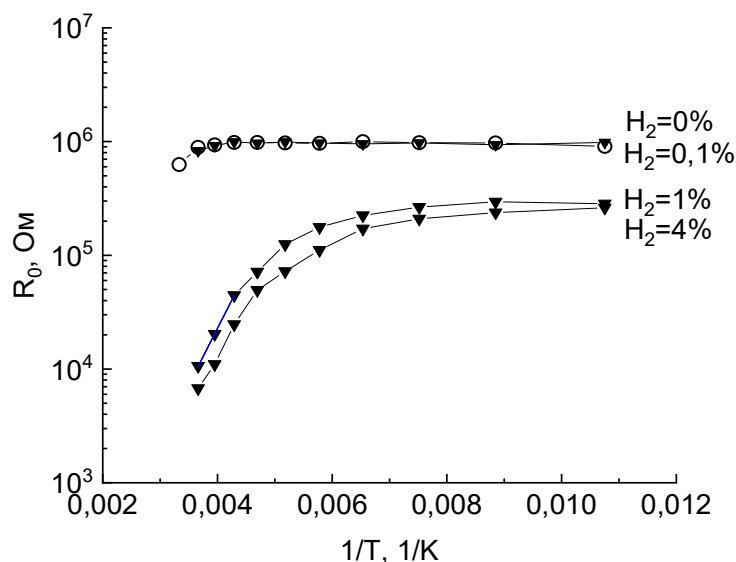


Рис. 3.20 Зависимость дифференциального сопротивления структуры Pd/Оксид/InP от температуры

На рис. 3.21 представлен график зависимости параметра ε структуры Pd/Оксид/InP от температуры.

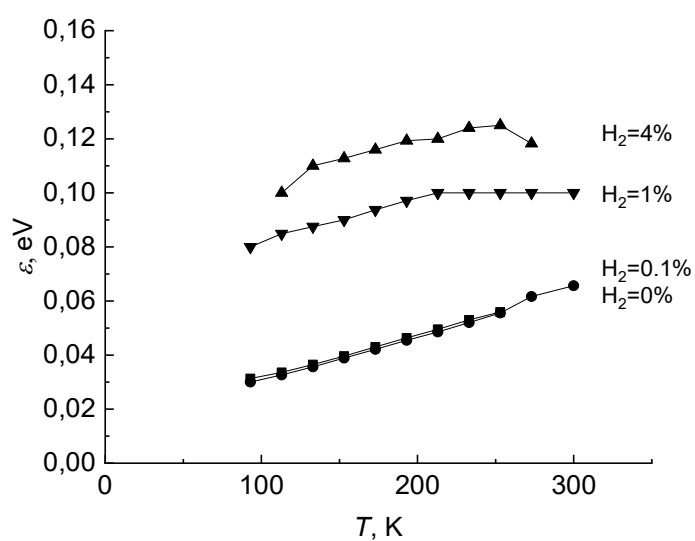


Рис. 3.21 Зависимость характеристического параметра ε структуры Pd/Оксид/InP от температуры

Видно, что в вакууме при низкой температуре ε стремится к постоянному значению 0,02 эВ. При повышении концентрации водорода в азотно-водородной смеси этот параметр увеличивается в 3-4 раза, что свидетельствует о преобладании туннельного механизма проводимости. Постоянная Ричардсона A^* при концентрациях водорода 1 и 4% имеет значения $1 \cdot 10^{-6}$. В вакууме и в атмосфере водорода 0,1% A^* имеет значение $2,8 \cdot 10^{-7}$ (рис. 3.22).

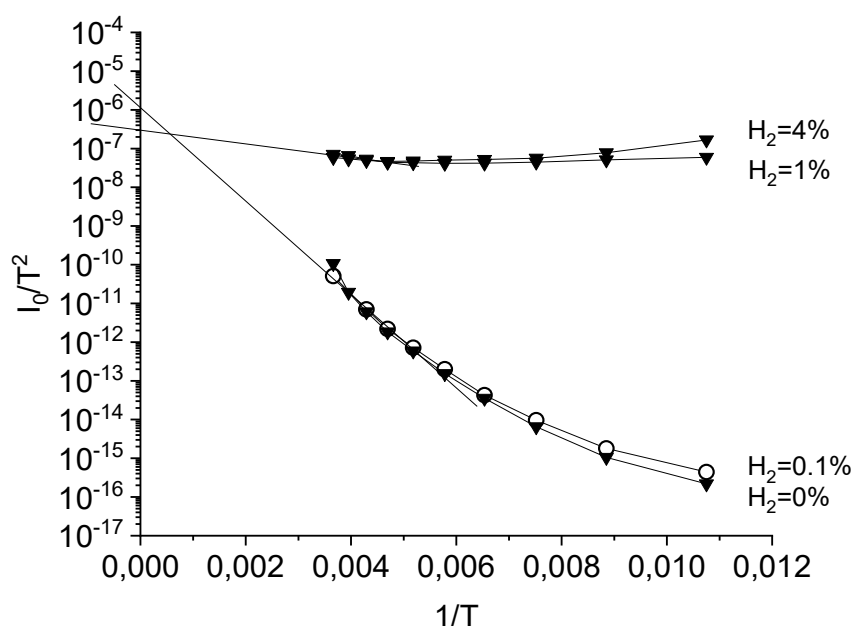


Рис. 3.22 Температурная зависимость постоянной Ричардсона от концентрации водорода

3.1.3 Сравнительный анализ электрических характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP

Анализ показывает, что в структурах Pd/Оксид/InP и в диодах Шоттки в вакууме при температурах ниже 200 К, как правило, реализуются два механизма проводимости: туннельный при малых смещениях и термотуннельный при больших смещениях. По величине температуры перехода от туннельного механизма к термотуннельному можно судить о степени дефектности структуры, т.к. дефектность приконтактного слоя определяет диапазон температур, где преобладает туннелирование. При более

высоких температурах туннельные ограничения токопрохождения становятся несущественными. С увеличением температуры термотуннельный механизм становится преобладающим при всех смещениях. В атмосфере водорода проводимость структур при всех температурах смещается в сторону преобладания туннельного механизма.

Рассчитаем высоту потенциального барьера для идеального диода Шоттки Pd/InP. Эффективная плотность состояний зоны проводимости InP имеет величину $N_c = 5.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а концентрация донорной примеси $n_n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Уровень химического потенциала рассчитаем по формуле:

$$E_F = kT \cdot \ln\left(\frac{n_n}{N_c}\right) = 0.026 \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot 10^{16}}{5.7 \cdot 10^{17}}\right) = -0,087 \text{ эВ}$$

Уровень химического потенциала при концентрации донорной примеси $2 \cdot 10^{16}$ расположен в запрещенной зоне InP на величину $-0,087$ эВ от зоны проводимости.

Работа выхода электронов из InP определяется как сумма электронного сродства и уровня химического потенциала:

$$W_{InP} = \chi + E_F = 4.38 - (-0.087) = 4.467 \text{ эВ}$$

Высота потенциального барьера в диодах Шоттки определяется как разность работ выхода металла и полупроводника $\varphi_0 = \chi_m - \chi_n$. Работа выхода палладия $W_{Pd}=4,9$ эВ [29]. Высота потенциального барьера контакта Pd/InP составит:

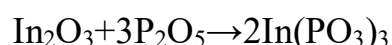
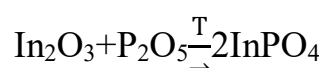
$$\varphi_b = W_{Me} - W_{InP} = 0.43 \text{ эВ}$$

Обычно такие величины характерны для диодов Шоттки Pd/n-InP при определении высоты барьера методом ВФ, ВА или с помощью фотоэлектрического метода [50,53].

Как упоминалось в разделе 2.2.2, отклонение величины высоты барьера в меньшую сторону может быть связано с закреплением уровня Ферми в

полупроводнике, обусловленное использованием высокотемпературного метода нанесения металла на поверхность полупроводника. Для сдерживания высокоэнергетичного взаимодействия металла с полупроводником используется промежуточный слой, который наносится низкотемпературным электрохимическим анодированием InP.

Напряжение отсечки в структурах Pd/Оксид/InP имеет величину выше теоретической высоты барьера в диодах Шоттки. Возможная причина для такого явления может заключаться в том, что промежуточный слой, получаемый методом анодного окисления, может иметь сложный состав. В [50,53] приводятся такие сведения о составе анодных оксидов:



Т.е. конечный состав может иметь смесь окислов индия и фосфора, которая после термообработки может преобразоваться в InPO_4 или $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Причиной, приводящей к увеличению высоты барьера, может служить накопление фосфора на поверхности полупроводника. Преобладание индия в слое оксида приводит к металлизации промежуточного слоя и высота барьера в этом случае становится ниже. Это может произойти, например, при испарении фосфора из оксидного слоя во время высокотемпературной обработки структуры в процессе изготовления.

На рис. 3.23 для сравнительного анализа представлены ВАХ структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP. Для всех исследованных структур напряжение отсечки $V_{\text{отс}}$, а значит и высота потенциального барьера, уменьшались с увеличением температуры и концентрации водорода.

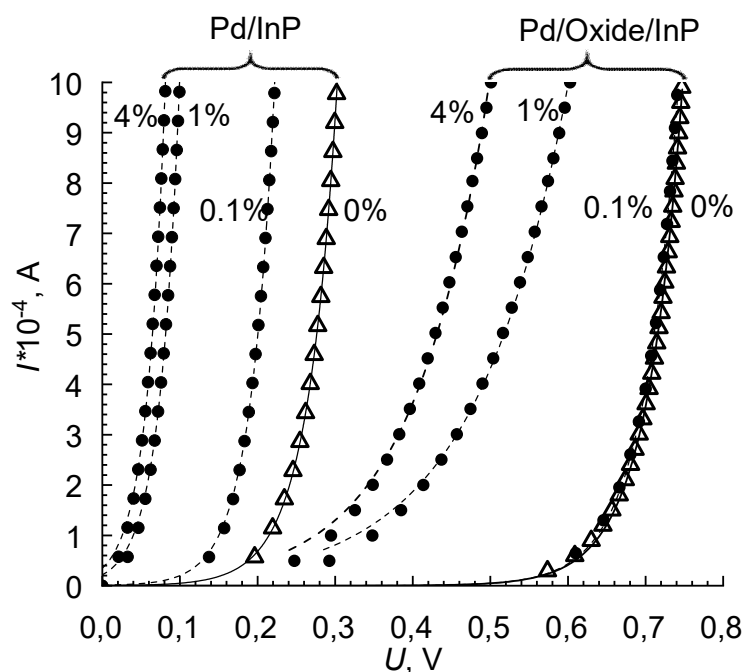


Рис. 3.23 Прямые ветви ВАХ структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP, измеренные при 200К в вакууме и в азотно-водородной смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0 и 4 об%; точки— эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация согласно (2).

На рис. 3.24 представлены не сами напряжения отсечек, а их изменения $\Delta U_{\text{отс}}$ в зависимости от температуры и концентрации водорода в азотно-водородной смеси. Видно, что величина $\Delta U_{\text{отс}}$ слабо зависит от температуры и изменяется преимущественно от присутствия водорода, причем заметно изменяется только при концентрациях водорода в пределах 0–1 об.%. При более высоких концентрациях водорода зависимости $\Delta U_{\text{отс}}$ насыщаются. Отсюда следует, что по ВАХ структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP можно измерить концентрацию водорода в газовой среде только в пределах до 1 об%, о чем и сообщается в большинстве известных работ. При больших концентрациях водорода исследования почти не проводились.

Изменение величины напряжения отсечки $\Delta U_{\text{отс}}$ в зависимости от концентрации водорода в газовой среде в интервале температур 90–300К для структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP хорошо аппроксимируется функцией

$$\Delta U_{\text{отс}} = a[1 - \exp(-b \cdot N_H)] \quad (5)$$

где N_H — концентрация водорода в об. %. Коэффициенты a и b по величине определяются типом структур. Аналогичной зависимости подчиняется изменение работы выхода палладия ΔW_{Pd} от концентрации водорода (кривая 3 на рис. 3.24 построена по результатам работы [59]).

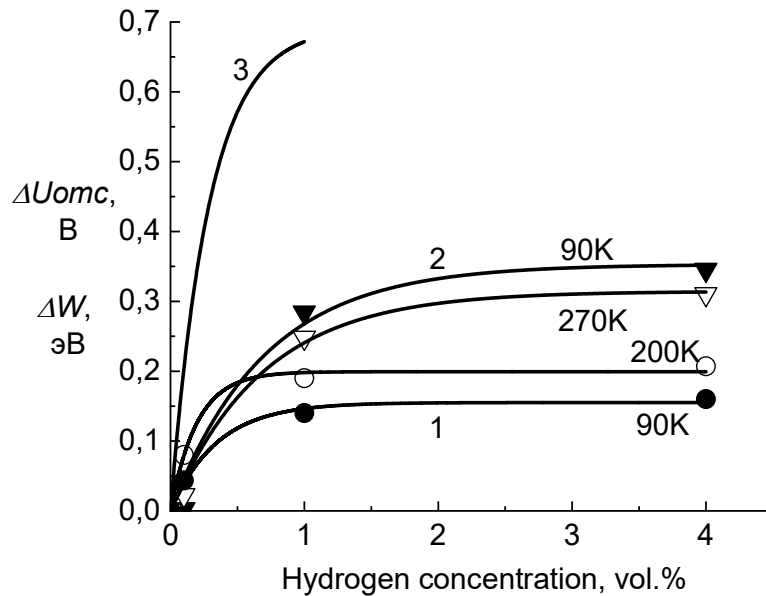


Рис. 3.24 Изменение $\Delta U_{отс}$, В для ВАХ структур Pd/InP (1) и Pd/Оксид/InP (2) и изменение работы выхода палладия ΔW_{Pd} , эВ (3) [59] в зависимости от концентрации водорода в газовой среде; символы $\blacktriangledown$, Δ , $\bullet$ — эксперимент, сплошные кривые — $\Delta U_{отс}$ (или ΔW_{Pd}) = $a[1 - \exp(-b \cdot NH)]$.

Идентичность законов изменения $\Delta U_{отс}$ и работы выхода палладия ΔW_{Pd} в зависимости от концентрации водорода в газовой среде указывает на существенное влияние изменения работы выхода Pd на изменение высоты потенциальных барьеров в структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP. Количественное различие изменений $\Delta U_{отс}$ в структурах по сравнению с изменением ΔW_{Pd} может быть связано с образованием дипольных слоев на гетерограницах в структурах при их изготовлении [60].

Следует отметить экспоненциальную зависимость изменения высоты барьера от концентрации водорода в отличие от линейной зависимости при использовании, например, пленки палладия или нанопроволоки.

Выводы к пункту 3.1

1. В структурах Pd/InP и Pd/Оксид/InP в атмосфере водорода и в вакууме реализуются туннельный и термотуннельный механизмы проводимости. Повышение концентрации водорода в газовой смеси смещает проводимость структур в сторону преобладания туннельного механизма.
2. По ВАХ структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP возможно измерить концентрацию водорода до 1 об.%. При больших концентрациях возможно детектировать лишь наличие водорода, но не его концентрацию.
3. Установлена экспоненциальная зависимость изменения напряжения отсечки от концентрации водорода. Такая же зависимость характеризует изменение работы выхода палладия в водородосодержащей смеси. Идентичность этих законов позволяет предположить, что одним из основных механизмов в изменении высоты барьера в структурах при воздействии на них водородом является изменение работы выхода палладия. Количественные различия высот потенциальных барьеров в структурах могут быть связаны с влиянием глубоких центров, образующихся при диссоциации водорода в палладии или с образованием дипольного слоя в структуре.

3.2 Амплитудно-фазовые частотные характеристики структур Pd/Оксид/InP

В предыдущем разделе было показано, что на изменение высоты барьера в исследуемых структурах оказывает влияние изменение работы выхода в палладии при воздействии на структуру водородом. Однако наблюдались количественные различия в изменениях высоты барьера в структурах Pd/Оксид/InP и диодах Шоттки Pd/InP по сравнению с изменениями работы выхода самого палладия. В данном разделе приводятся результаты исследования электрофизических свойств структуры Pd/Оксид/InP при

воздействии на них водородом для выяснения механизмов, которые могут вносить дополнительный вклад в изменение характеристик исследуемых структур. Для понимания роли анодного оксида в структурах Pd/Оксид/InP их свойства исследованы в сравнении со свойствами диодов Шоттки Pd/InP.

3.2.1 Импеданс структур Pd/Оксид/InP в атмосфере воздуха и в атмосфере водорода

Амплитудно-частотные (АЧХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики структур исследовались с помощью анализатора амплитудно-фазовых частотных характеристик Solartron 1260 и электрохимического интерфейса Solartron 1287. Измерения импеданса проводились при переменном напряжении на структурах +/- 0,02 В в интервале частот 10^{-1} - 10^5 Hz. Вольт-фарадные характеристики измерялись в интервале частот 33 Hz – 100 kHz.

Для исследований в атмосфере водорода структуры помещались в замкнутый объем с контролируемой атмосферой и возможностью контроля температуры. Все измерения проводились в воздушной атмосфере и в азотно-водородной смеси с 4% водорода при комнатной температуре.

Соотношение мнимой и вещественной частей импеданса представляет собой комплексное сопротивление исследуемой структуры, где радиус-вектор каждой точки характеристики определяет фазу и амплитуду импеданса системы и определяется выражением:

$$|Z| = \sqrt{\text{Im}^2 + \text{Re}^2}.$$

Известно [62], что графику в виде полуокружности, расположенной в области отрицательных значений мнимой части импеданса с центром на оси абсцисс, соответствует простая параллельная RC-цепочка:

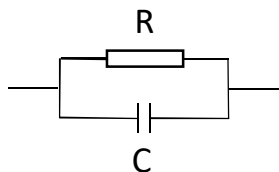


Рис. 3.25 Схема параллельной RC-цепочки

На рис. 3.26 представлены диаграммы Найквиста структуры Pd/Оксид/InP в воздушной среде (рис. 3.26 а) и в азотно-водородной газовой смеси с 4 % водорода (рис. 3.26 б).

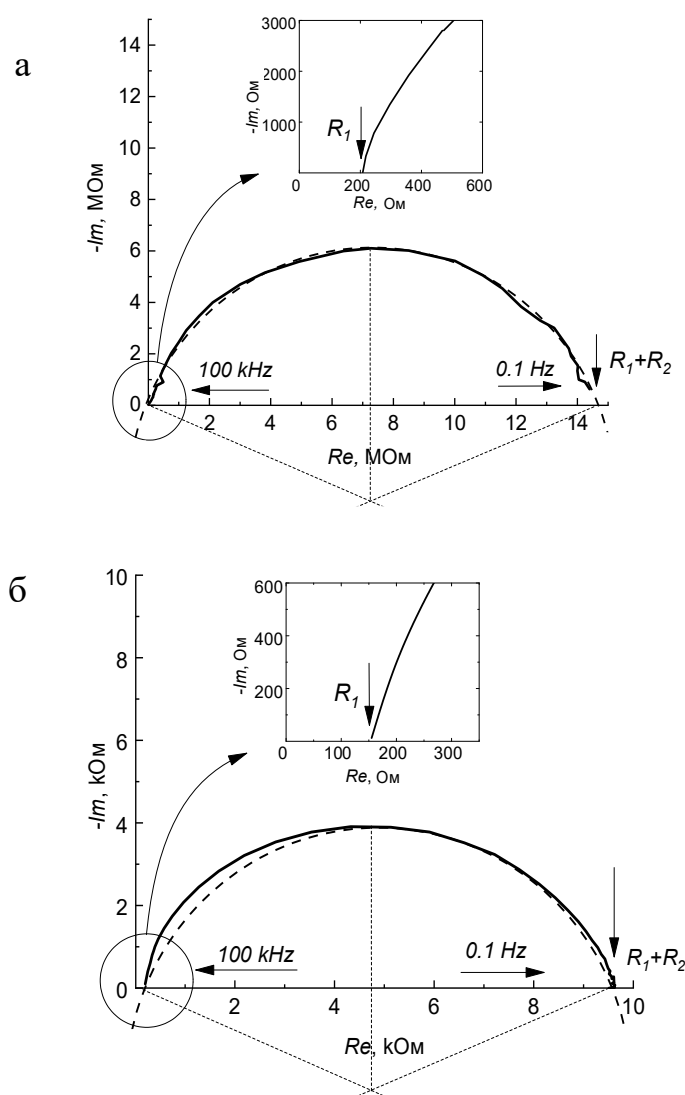


Рис. 3.26 Амплитудно-фазовые частотные характеристики для структуры Pd/Оксид/InP на воздухе (а) и в азотно-водородной газовой смеси с 4 % водорода (б). Сплошные линии — эксперимент, штриховые — аппроксимация окружностью. На вставках — кривые в увеличенном масштабе в начале координат.

Зависимости вещественной и мнимой частей импеданса структур Pd/Оксид/InP от частоты отличаются от строгих полуокружностей. Центры экспериментально полученных полуокружностей лежат ниже оси абсцисс. Высокочастотный край полуокружностей начинается не от начала координат

(см. вставки на рис. 3.35 а,б), что соответствует наличию последовательного (с параллельной RC-цепью) сопротивления R_1 . Также на зависимостях можно выделить участки с различной кривизной. Эти особенности экспериментальных кривых могут быть связаны с неоднородностью свойств объекта исследования.

Вещественная ось Re соответствует активному сопротивлению структуры. На низких частотах это сопротивление равно сумме сопротивления оксидного слоя R_1 и сопротивления слоя объемного заряда в InP R_2 . На воздухе это сопротивление в различных образцах составляет 14–15 МОм, а в водороде уменьшается до 8–10 кОм. Такие же значения сопротивления R_2 были рассчитаны из ВАХ при нулевом напряжении на структурах в разделе 3.1.2. Поскольку на высоких частотах сопротивление плоского конденсатора стремится к нулю, то сопротивление структуры на этих частотах характеризуется только сопротивлением оксидного слоя R_1 , т.к. сумма сопротивлений слоя Pd, электрически нейтральной части InP и контактов составляет менее 1% от сопротивления слоя анодного оксида. Как видно на вставках из графиков на рис. 3.26, это сопротивление равно примерно 200 Ом. В газовой смеси с 4 % водорода сопротивление оксидного слоя уменьшается до 150 Ом (см. вставки на рис. 3.26 а,б). Для других аналогичных структур сопротивление R_1 изменялось в пределах 100–200 Ом. Такие же величины для сопротивления слоя анодного оксида как на воздухе, так и в водороде получены из ВАХ структуры при больших прямых напряжениях, когда сопротивление потенциального барьера R_2 в InP стремится к нулю.

Таким образом, полная эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP будет иметь вид:

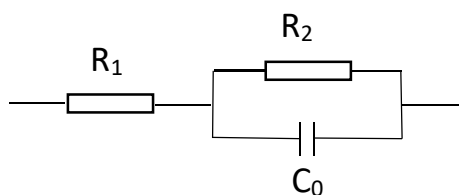


Рис.3.27 Эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP

Тогда, полное сопротивление структуры будет определяться выражением:

$$Z = \left(R_1 + \frac{R_2}{\omega^2 R_2^2 C_0^2 + 1} \right) - \frac{j\omega R_2^2 C_0}{\omega^2 R_2^2 C_0^2 + 1}$$

где первый член выражения характеризует вещественную компоненту импеданса Re, а второй мнимую Im.

Импеданс диодов Шоттки из-за низкого сопротивления потенциального барьера имеет вид флуктуаций, сконцентрированных на вещественной оси диаграммы Найквиста в области 50 Ом, что соответствует контактному сопротивлению диода, определенному по ВАХ. В данной работе эти характеристики не рассматриваются из-за отсутствия информативности.

Величины сопротивлений потенциального барьера, полученные из анализа измеренных вольт-амперных и амплитудно-фазовых частотных характеристик структур, сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Сопротивление потенциального барьера R_0 определенное из частотных (АФЧХ) и вольт-амперных характеристик (ВАХ) для трех структур.

R_0 , кОм	S6		S8		S9	
	Air	H ₂	Air	H ₂	Air	H ₂
ВАХ	1000	12	7000	6	10000	15
АФЧХ	1500	15	7000	5	15000	10

3.2.2 Влияние водорода на ВФХ диодов Шоттки Pd/InP

ВФХ диодов Шоттки измерялись при переменном напряжении на них с частотой 33 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц (рис. 3.28).

В атмосфере воздуха емкость структур уменьшается с увеличением частоты переменного напряжения.

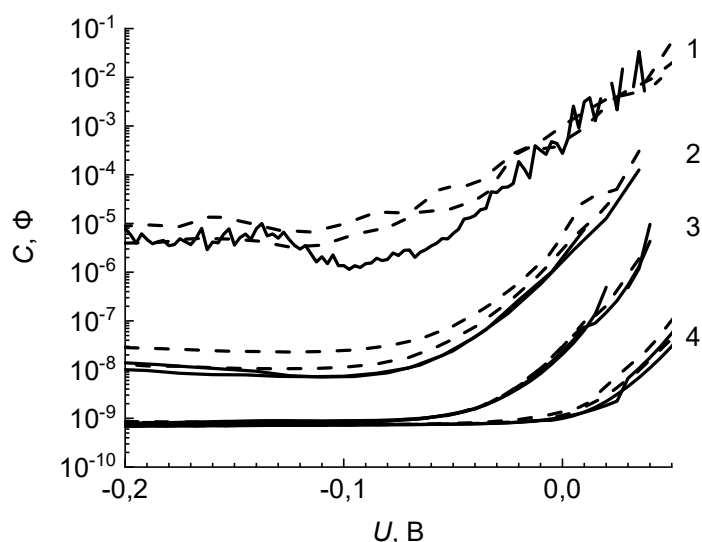


Рис. 3.28 Вольт-фарадные характеристики диодов Шоттки Pd/InP при разных частотах измерения: 1 — 33 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц; сплошные кривые — на воздухе, пунктирные — в газовой среде с 4 % водорода.

В атмосфере водорода емкость диодов увеличивается в пределах одного порядка по сравнению с емкостью диодов Шоттки в воздушной среде. На низких частотах наблюдается гистерезис, площадь которого уменьшается с повышением частоты.

3.2.3 Влияние водорода на ВФХ структур Pd/Оксид/InP

Полная ёмкость структуры $C_0 = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$ соответствует последовательному соединению ёмкости слоя анодного оксида $C_1 = \epsilon_1 / d_1$ (ϵ_1 и d_1 — диэлектрическая проницаемость и толщина слоя оксида) и ёмкости слоя объемного заряда в InP $C_2 = \epsilon_2 / d_2$ (ϵ_2 и d_2 — диэлектрическая проницаемость InP и толщина обеднённого слоя). В итоге имеем эквивалентную схему для структуры Pd/Оксид/InP, представленную на рис. 3.29.

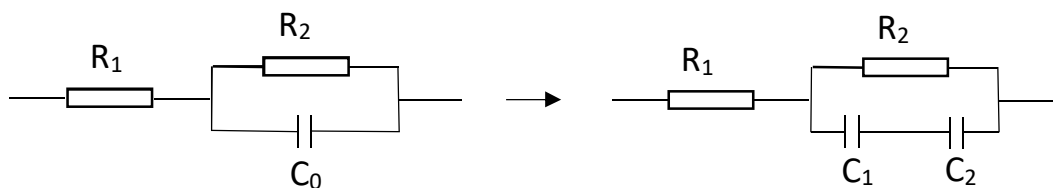


Рис.3.29 Эквивалентная схема структуры Pd/Оксид/InP

Полная дифференциальная ёмкость структуры C_0 в водороде увеличивается на несколько порядков по сравнению с ёмкостью структуры в воздушной среде, причём, чем ниже частота измерения, тем наблюдается большее увеличение ёмкости (рис. 3.30).

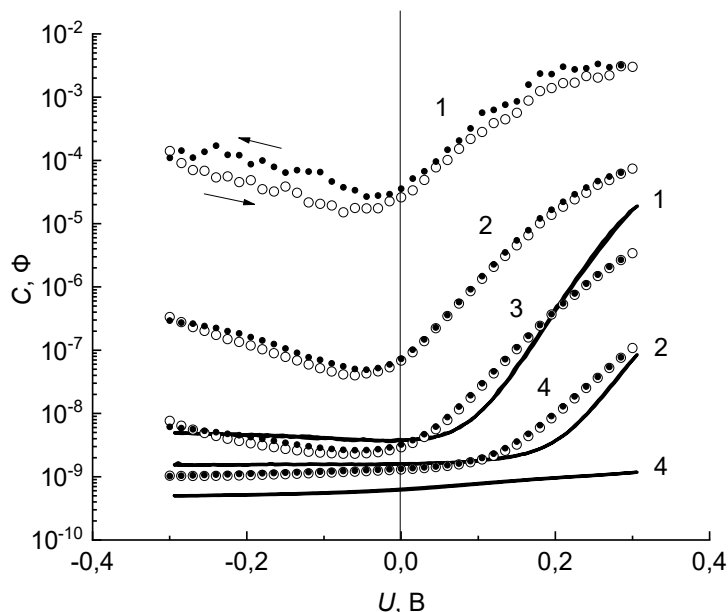


Рис. 3.30 Вольт-фарадные характеристики структуры Pd/Оксид/InP при разных частотах измерения: 1 — 33 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц; сплошные кривые — на воздухе, другие обозначения — в газовой среде с 4 % водорода. Стрелками указано направление изменения напряжения.

С увеличением частоты емкость структур уменьшается в обеих средах. На низких частотах в ВФХ структур проявляется гистерезис, площадь которого уменьшается с увеличением частоты.

3.2.4 Сравнительный анализ частотных характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP

Взаимодействие водорода и палладия приводит к уменьшению работы выхода последнего. Это приводит к тому, что уменьшается высота потенциального барьера и его сопротивление в структурах Pd/Оксид/InP и диодах Шоттки Pd/InP. Уменьшение высоты барьера, в свою очередь, приводит к уменьшению толщины области объемного заряда в InP и

увеличению носителей заряда в этом слое, что должно являться основной причиной для увеличения ёмкости структур или диодов Шоттки. Рассмотрим изменение емкости в структурах в зависимости от высоты барьера в них.

Теоретически сопротивление барьера r_0 экспоненциально зависит от его высоты [63]. Это значит, что чем больше величина барьера в структурах Pd/Оксид/InP, тем больше его сопротивление

$$r_0 \sim \exp \frac{\varphi_b}{kT},$$

больше ширина области объемного заряда

$$X_n = \left(\frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{InP} \cdot \varphi}{e^2 \cdot N_{InP}} \right)^{1/2}$$

и меньше емкость

$$C = \frac{\varepsilon_{InP}}{X_n}.$$

Оценим изменение емкости при уменьшении высоты барьера. При исследовании вольт-амперных характеристик было показано, что при помещении структур и диодов Шоттки в атмосферу водорода изменение высоты барьера насыщается при превышении концентрации водорода 1 об.%. Максимальное изменение высоты барьера при этом составляет 0,35 эВ. При изменении высоты барьера на 0,35 эВ, ширина области объемного заряда должна измениться на 0,06 мкм, а емкость увеличиться на 0,3 мФ. Наблюдаемое в эксперименте увеличение ёмкости составляет 3-4 порядка, что невозможно объяснить только уменьшением толщины и высоты потенциального барьера на границе анодный Оксид/InP. Поскольку на вольт-фарадных характеристиках диодов Шоттки Pd/InP в газовой среде с водородом на всех частотах до 100 кГц практически не наблюдалось изменений ёмкости, в отличие от изменений ёмкости диодов в воздушной среде, то изменение ёмкости структуры Pd/Оксид/InP в водороде можно связать с влиянием водорода, в основном, на свойства слоя оксида. Можно предположить, что наблюдаемые изменения ёмкости вызваны образованием

связанного заряда в объёме оксида или вблизи границы раздела Pd/Оксид, причём заряда положительного, т.к. «водородные» вольт-фарадные характеристики сдвинуты по отношению к «воздушным» в сторону отрицательных напряжений на структуре. Заряженные центры, образовавшиеся в оксиде, в области частот до 30 кГц поляризуются во внешнем поле. При этом изменяется диэлектрическая проницаемость оксида, что приводит к появлению гистерезиса на вольт-фарадных характеристиках (см. рис. 3.28 и 3.29). Диапазон частот, в котором наблюдается гистерезис, соответствует механизму ионной поляризации центров в твёрдом теле. Природа образующихся в оксиде положительно заряженных центров может быть связана с проникновением в достаточно рыхлый аморфный слой оксида атомов водорода.

Оценим количество зарядов при обратном смещении на структуре -0,1 В и -0,3 В в зависимости от частоты в воздушной среде и в атмосфере водорода. Один фарад равен ёмкости конденсатора, при которой заряд в один кулон создаёт между его обкладками напряжение в один вольт:

$$C = \frac{Q}{U}$$

На частоте 100 kHz в атмосфере воздуха при $U=-0,1\text{В}$ ёмкость структуры составляет $C = 5,48 * 10^{-10}\text{Ф}$. Тогда количество зарядов составит: $Q = CU = 5,48 * 10^{-11}$. Разделив количество зарядов на элементарный электрический заряд $e = 1.6 * 10^{-19}\text{Кл}$ получим концентрацию ионов:

$$\frac{Q_e}{e} = \frac{5,48 * 10^{-11}\text{Ф}}{1.6 * 10^{-19}\text{Кл}} = 3.43 * 10^8$$

Аналогично рассчитав концентрацию зарядов при других частотах и в атмосфере водорода, получим зависимость, представленную на рис. 3.30:

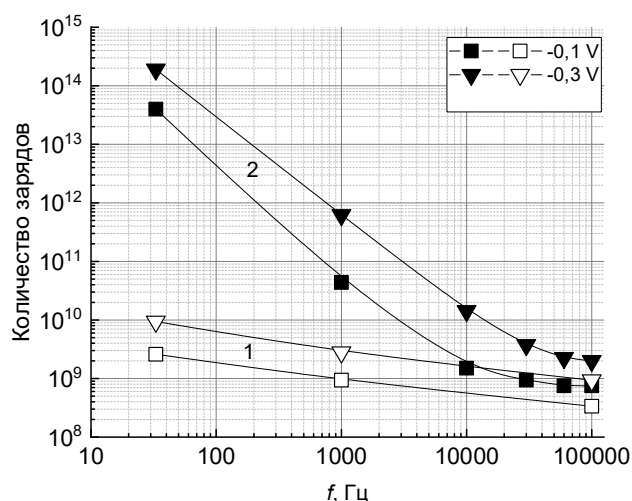


Рис. 3.30 Частотная зависимость количества зарядов (в единицах электронов), определённого из ёмкости структуры Pd/Оксид/InP, на воздухе (1) и в среде с 4 % водорода (2)

Из графика видно, что при частотах выше 10 кГц наблюдается насыщение характеристики. При этих же частотах наблюдается исчезновение гистерезиса на ВФХ в обеих структурах Pd/Оксид/InP и Pd/InP.

В работе [40] были исследованы вольт-фарадные характеристики диода Шоттки Pd/p-InP и было показано, что высота барьера в атмосфере водорода увеличивается, при этом увеличивается и емкость. Следовательно, увеличение емкости, как в Pd/p-InP, так и в Pd/n-InP не может быть связано с уменьшением ширины области объемного заряда, а только с накоплением зарядов в структурах.

Оценка растворимости водорода в палладии при комнатной температуре согласно [4] показывает значение в количестве 10^{14} атомов, что численно равно заряду (по числу электронов на обкладке конденсатора), определённому из ёмкости структуры Pd/Оксид/InP на частоте 33 Гц (рис. 3.30).

Выводы к пункту 3.2

1. Созданы структуры Pd/Оксид/InP и исследован их импеданс в атмосфере воздуха и в азотно-водородных газовых смесях. Показано, что свойства

структур могут быть описаны с помощью эквивалентной схемы, состоящей из параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением. Полная ёмкость структуры определяется последовательно включёнными емкостями слоя оксида и барьера на границе Оксид/InP.

2. В области частот до 30 кГц наблюдается гистерезис на вольт-фарадных характеристиках при отрицательных напряжениях на структуре, что может быть связано с ионной поляризацией центров, образовавшихся в анодном оксиде.

3.3 Влияние водорода на оптическую прозрачность пленок палладия

В исследованиях [15-24], направленных на создание сенсора водорода с чувствительным слоем из палладия, высказывается предположение, что изменение характеристик структур, попадающих в атмосферу водорода, происходит за счет изменения работы выхода палладия при воздействии на него водородом. Известно также, что с увеличением концентрации водорода в палладии изменяется фазовый состав материала, образуются гидриды палладия PdH_x [46-48]. При $x < 0.02$ образуется α -фаза, при $x \geq 0.60$ образуется β -фаза, и скачкообразно изменяется постоянная решетки, что характерно для фазовых переходов первого рода. При промежуточных значениях x имеет место смесь фаз.

Воздействие водорода на палладиевый электрод сенсора может приводить к его деградации. Для повышения прочности палладиевого электрода в [49] предлагается увеличение его толщины до 60 нм.

Поскольку при взаимодействии водорода и палладия происходит изменение постоянной решетки последнего, то необходимо учитывать также изменение его плотности, что может проявляться в оптических свойствах металла. Оптимизация характеристик фотоэлектрического сенсора водорода, создаваемого на основе структур Pd/Оксид/InP, требует знания оптических свойств тонких слоев Pd.

Слои палладия изготовлены методом термического вакуумного напыления в замкнутом объеме при остаточном давлении 10–6 torr на стеклянных подложках толщиной 1.5 mm (предметное стекло). Технология аналогична созданию слоев Pd при изготовлении структур Pd/Оксид/InP, исследуемых в данной работе. Толщина слоев Pd варьировалась от 100 до 1300 Å в разных экспериментах. Контроль толщины слоев палладия осуществлялся на профилометре и на электронном сканирующем микроскопе. Прозрачность слоев измерялась в диапазоне длин волн 0.5–1.1 мкм с помощью монохроматора МДР-2 с кремниевым фотоприемником. Спектральная чувствительность фотоприемника учитывалась. Поглощение излучения в стеклянной подложке также учитывалось при обработке спектров и составляло не более 2%. Зависимость прозрачности слоев от времени была измерена на длине волны 0.95 мкм. Все измерения проводились на воздухе и в азотно-водородных смесях с содержанием водорода 0.1; 1.0; 4.0; 10 и 100 объемных % при комнатной температуре.

На рис. 3.31 показаны спектры прозрачности T слоев Pd различной толщины. Характер спектров и положение максимума прозрачности при 0.95 мкм не изменяются от толщины пленки палладия.

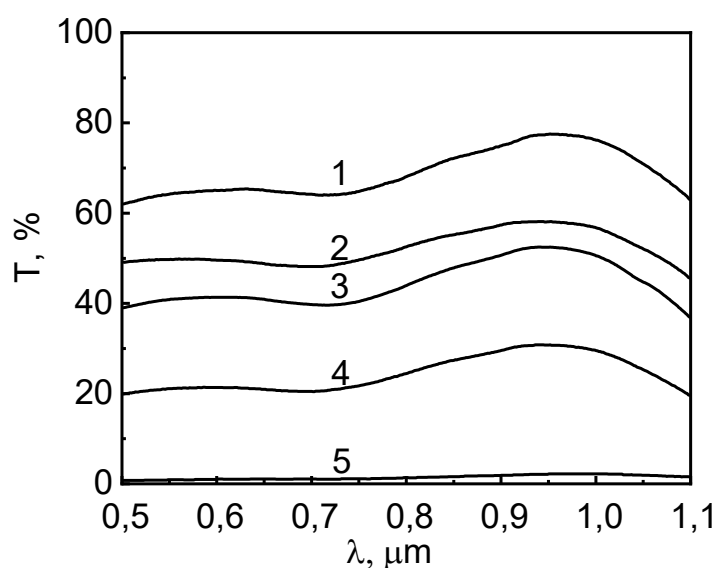


Рис. 3.31. Спектры прозрачности слоев Pd различной толщины, Å:

1 – 110, 2 – 370, 3 – 440, 4 – 620, 5 – 780

На рис. 3.32 представлена измеренная на воздухе зависимость прозрачности слоев палладия от их толщины в максимуме прозрачности в соответствии с классическим законом Бугера

$$I = I_0 \exp(-\alpha d),$$

где I_0 и I – интенсивность света, падающего на образец и прошедшего через него, соответственно; d – толщина образца; α – коэффициент поглощения для исследуемого вещества. В нашем случае закон Бугера используется в виде:

$$U = U_0 \exp(-\alpha d),$$

где U_0 и U – показания фотоприемника без образца и при прохождении света через него, соответственно; d и α – толщина слоя Pd и коэффициент поглощения света в Pd. При этом предполагается, что показания фотоприемника пропорциональны интенсивностям падающего и прошедшего через образец света.

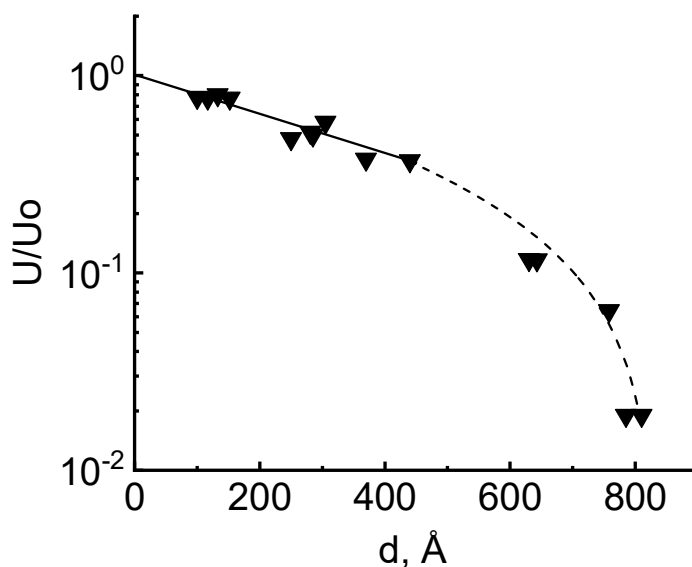


Рис. 3.32 Зависимость прозрачности слоев палладия от их толщины на длине волны 0.95 мкм

Видно, что закон Бугера выполняется при толщинах слоев примерно до $d=450$ Å с постоянным коэффициентом поглощения $\alpha \sim 2.3 \cdot 10^5$ см⁻¹. При увеличении толщины слоя Pd более 450 Å прозрачность слоев уменьшается нелинейно, закон Бугера не выполняется, а коэффициент поглощения

монотонно увеличивается до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при $d=800 \text{ \AA}$. Это, по-видимому, связано с накоплением упругих напряжений в слоях при увеличении их толщины. Внешне это никак не проявляется, поверхность слоев на воздухе при всех толщинах остается зеркальной.

В 100% водороде поверхность слоев остается зеркальной лишь до толщины $450 \text{ \AA}$ и становится матовой при $d > 450 \text{ \AA}$. При толщинах слоев больших $1200 \text{ \AA}$ наблюдаются эффекты вспучивания и растрескивания слоя, а при толщине порядка $1300 \text{ \AA}$ слои разрушаются (рис. 3.33). Отсюда следует, что можно ввести два параметра, две критические толщины для слоев палладия, термически осажденных в вакууме на стеклянные подложки: при толщине более $450 \text{ \AA}$ нарушается закон Бугера, при толщине более $1200 \text{ \AA}$ слои разрушаются.

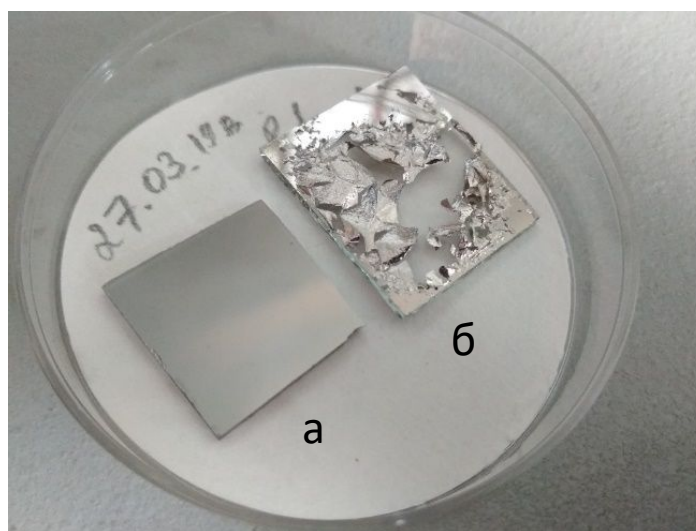


Рис. 3.33 Слои палладия, термически осажденные в вакууме на стеклянных подложках, после воздействия на них 100% водорода; толщина слоев, $\text{\AA}$: a – 370, b – 1300

Слои палладия с толщинами из области выполнения закона Бугера не изменяют своих свойств при многократном воздействии 100% водородом. Спектры прозрачности этих слоев в газовой среде с различным содержанием водорода группируются на двух уровнях (рис. 3.34): при концентрациях водорода $0.1\text{--}1.0\%$, когда прозрачность слоев практически не отличается от их прозрачности на воздухе, и при концентрациях водорода $10\text{--}100\%$, когда

прозрачность также остается практически постоянной, но увеличенной на 15% при некоторой концентрации водорода из области между 1.0 и 10% (рис. 3.35). Такого рода скачкообразные изменения свойств вещества характерны для фазовых переходов первого рода. В нашем случае резкое изменение оптической прозрачности палладия при подаче газовой среды, содержащей водород в концентрации 0.1–10 об. %, можно объяснить скачкообразным преобразованием гидридов α -фазы в β -фазу, хотя полученная концентрация водорода, соответствующая изменению фаз, отличается от сообщаемой в литературе – 60% [46].

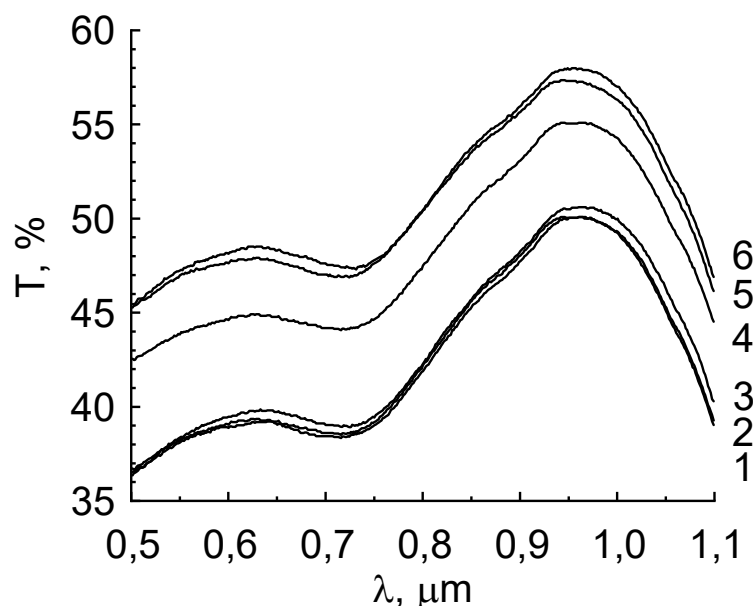


Рис. 3.34 Спектры прозрачности слоя Pd толщиной 370 Å, измеренные в газовых средах с концентрациями водорода, об. %: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 1.0; 4 – 4.0; 5 – 10; 6 – 100

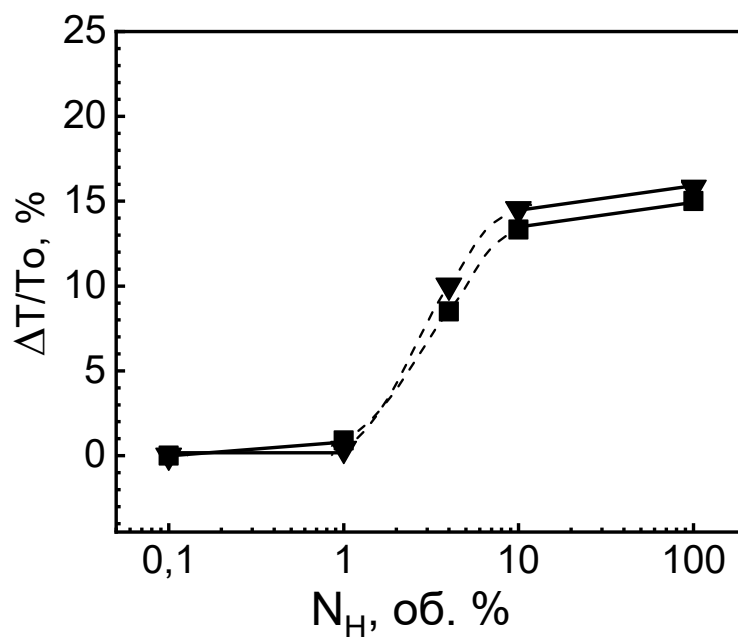


Рис. 3.35 Изменение прозрачности слоев Pd толщиной 120 и 370 Å на длине волны 0.95 мкм, T_0 – прозрачность слоев на воздухе

Причина различия может быть связана с аморфной структурой исследованных слоев Pd, характерной для метода термического напыления в вакууме.

На рис. 3.36 приведены результаты рентгенофазового анализа (РФА) пленок палладия, выполненного на дифрактометре ДРОН-3. На рентгенограмме видны три четких пика соответствующих кристаллическому палладию (а) и пики от аморфного стекла (б). Кристалличность проявлялась только при толщинах более 1000 Å. Пленки из области выполнения закона Бугера имели аморфную структуру.

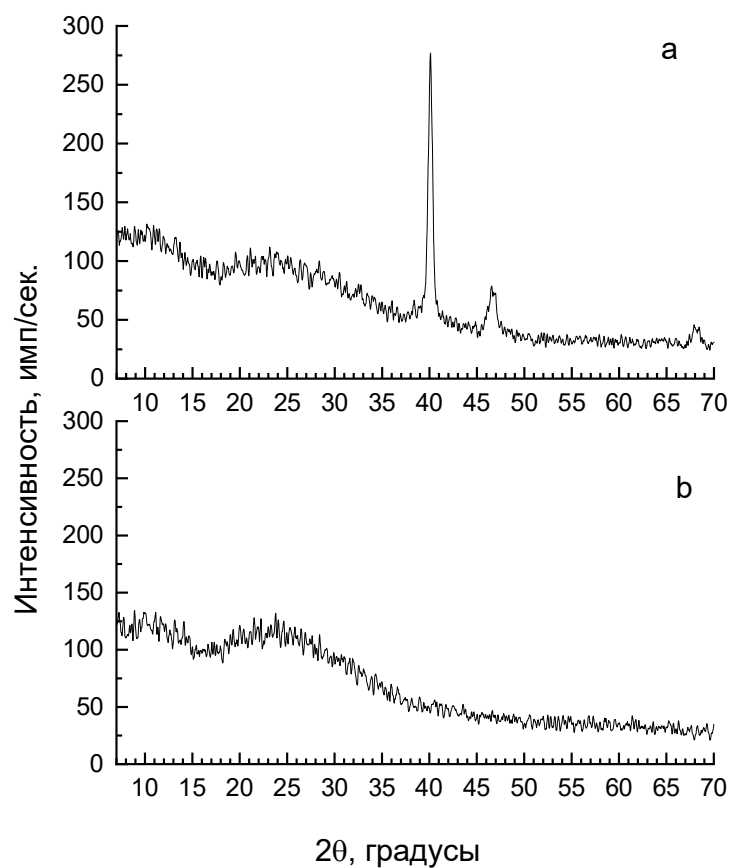


Рис. 3.36 Рентгенограмма пленки палладия толщиной 1000 Å (а) и предметного стекла (б)

В спектрах прозрачности слоев палладия с толщинами из области, где не выполняется закон Бугера, наблюдаются аномалии (Рис. 3.37). Прозрачность слоев в водороде не увеличивается, а уменьшается, и четкой зависимости от концентрации водорода в газовой среде не наблюдается (см. вставку на рис. 3.37).

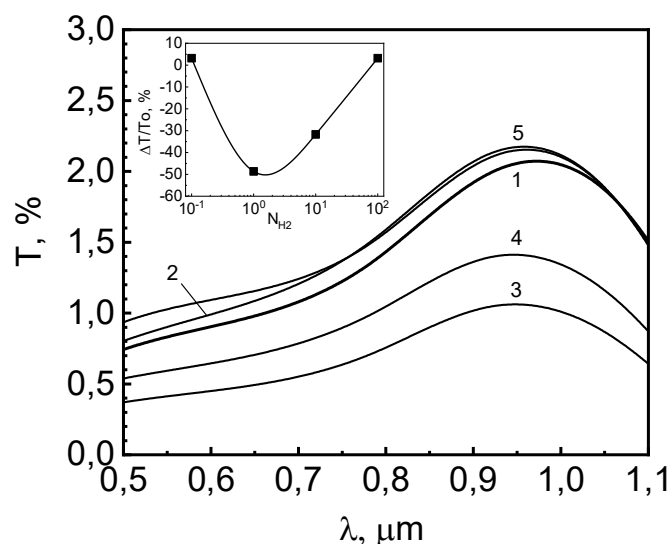


Рис. 3.37 Спектры прозрачности слоя палладия толщиной 780 Å при различных концентрациях водорода, об. %: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 1.0; 4 – 10; 5 – 100; на вставке – изменение прозрачности на длине волны 0.95 мкм

Отсюда следует важный вывод, что слои палладия толщиной более 450 Å не рекомендуется использовать в структурах, предназначенных для детектирования водорода.

На рис. 3.38 представлены зависимости, характеризующие изменение прозрачности слоя палладия толщиной 370 Å от времени при подаче газовых смесей с разной концентрацией водорода.

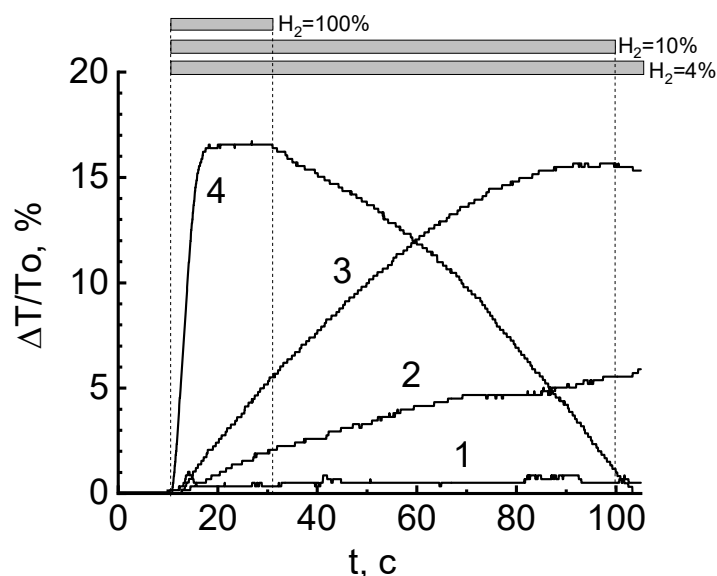


Рис. 3.38 Изменение прозрачности слоя палладия толщиной 370 Å от времени при различных концентрациях водорода, об. %: 1–1.0; 2–4.0; 3–10; 4–100

Концентрация водорода (N_H , об. %) в газовой смеси и скорость увеличения прозрачности (S , с^{-1}) слоя палладия связаны между собой линейной зависимостью (рис. 3.39).

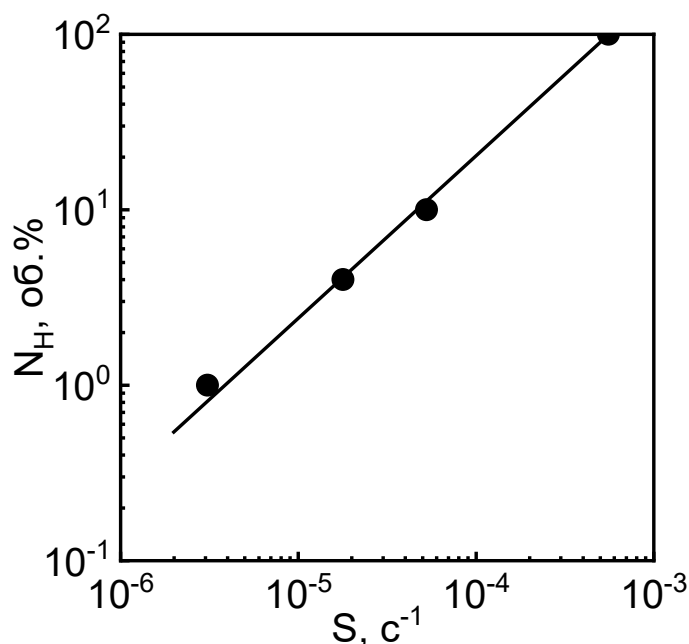


Рис. 3.39 Зависимость концентрации водорода в газовой среде от скорости изменения прозрачности

Детектирование водорода по изменению оптической прозрачности пленок палладия актуально только при высоких (более 10 об.%) концентрациях водорода в окружающей среде. При обдуве пленки азотно-водородной смесью, содержащей менее 10% водорода, время, за которое происходит изменение прозрачности пленки на 1%, занимает 10 и более секунд (см. рис. 3.38).

Выводы к пункту 3.3

1. На стеклянных подложках изготовлены слои Pd с толщинами от 100 до 1300 Å методом термического напыления в вакууме. Исследована оптическая прозрачность слоев палладия в интервале длин волн 0.5–1.1 мкм на воздухе и в азотно-водородных газовых смесях с содержанием водорода от 0.1 до 100 об. %. Установлено, что закон Бугера выполняется для слоев с толщиной меньше 450 Å. Коэффициент поглощения при этом

равен $2.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. В атмосфере 100% водорода пленки толщиной более 1200 Å разрушаются. Слои с толщинами более 450 Å, имеющие аномальные оптические характеристики, не рекомендуется использовать в структурах сенсоров водорода.

2. Для слоев палладия с толщинами из области выполнения закона Бугера обнаружено скачкообразное увеличение оптической прозрачности при некоторой концентрации водорода между 1.0 и 10%, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода.
3. Скорость изменения оптической прозрачности слоев палладия от концентрации водорода характеризуется линейной зависимостью.

3.4 Фотоэлектрические свойства структур Pd/Оксид/InP

3.4.1 Спектры чувствительности структур Pd/Оксид/InP

На рис. 3.40 изображена блок-схема для измерения спектральной чувствительности структур. Измерения проводились с использованием спектральной установки МДР-2, синхронного детектора SR-810 и компьютера.

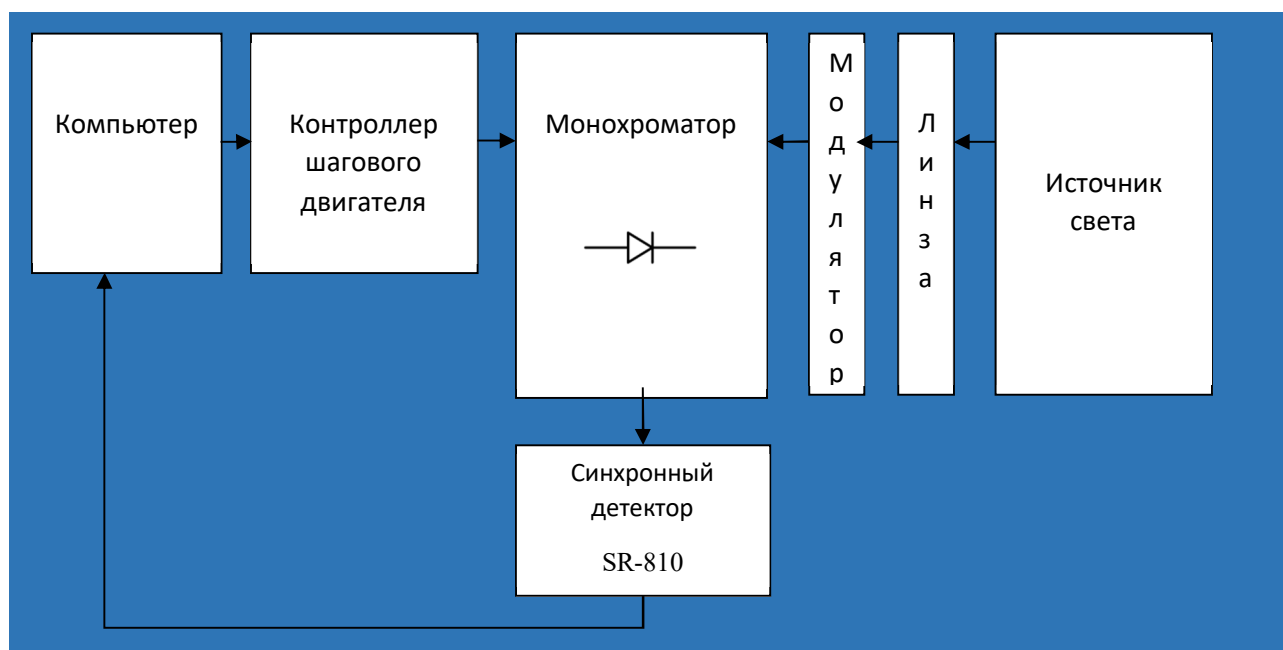


Рис. 3.40 Блок-схема установки для измерения спектральной чувствительности структур

Свет, испускаемый лампой накаливания, проходит через линзу, модулятор, входную щель монохроматора, систему зеркал и дифракционную решетку монохроматора. На выходе из щели монохроматора свет имеет длину волны в зависимости от угла поворота дифракционной решетки. В установке автоколлиматорного типа МДР-2 (рис. 3.41) дифракционная решетка имеет число штрихов 600 шт/мм и дает преимущественную концентрацию света в области 0,5-1мкм.

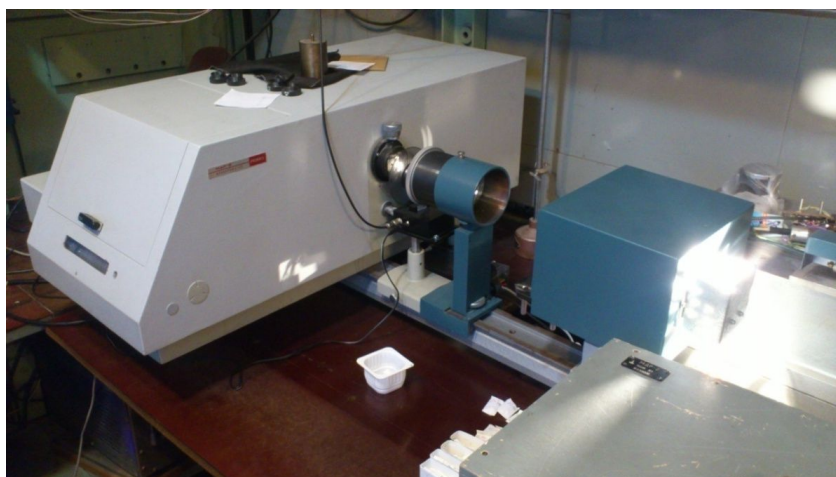


Рис. 3.41 Спектральная установка МДР-2 с оптической системой

Сигналы, получаемые с исследуемой структуры, передавались на синхронный детектор Stanford Research System SR810 (рис. 3.42) с последующей передачей данных на компьютер. Для подавления шумов и сетевых наводок модулятор оптического сигнала был настроен на частоту не кратную частоте напряжения сети $f=167.9\text{Гц}$.

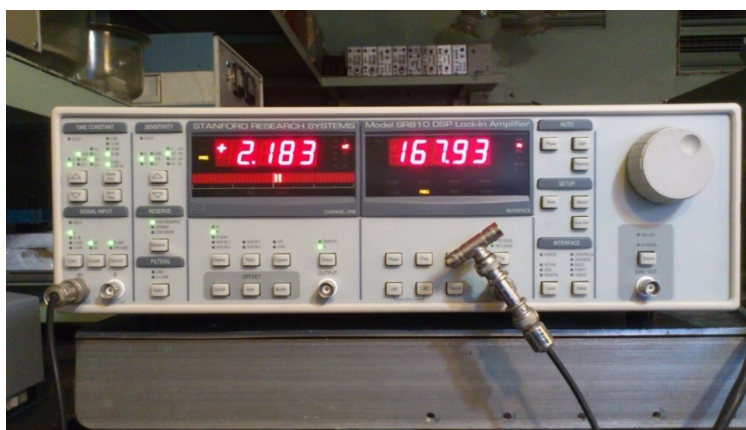


Рис. 3.42 Синхронный детектор SR-810

Специально созданный для наших измерений скрипт-код содержит инструкции для автоматического управления контроллером шагового двигателя спектральной установки через LPT-порт компьютера (см. приложение). Шаговый двигатель поворачивает дифракционную решетку спектральной установки на угол, который соответствует изменению длины волны на 1.4 нм. После каждого поворота компьютер считывает текущее значение фотоэда с синхронного детектора и выводит данные на экран компьютера (рис. 3.43).

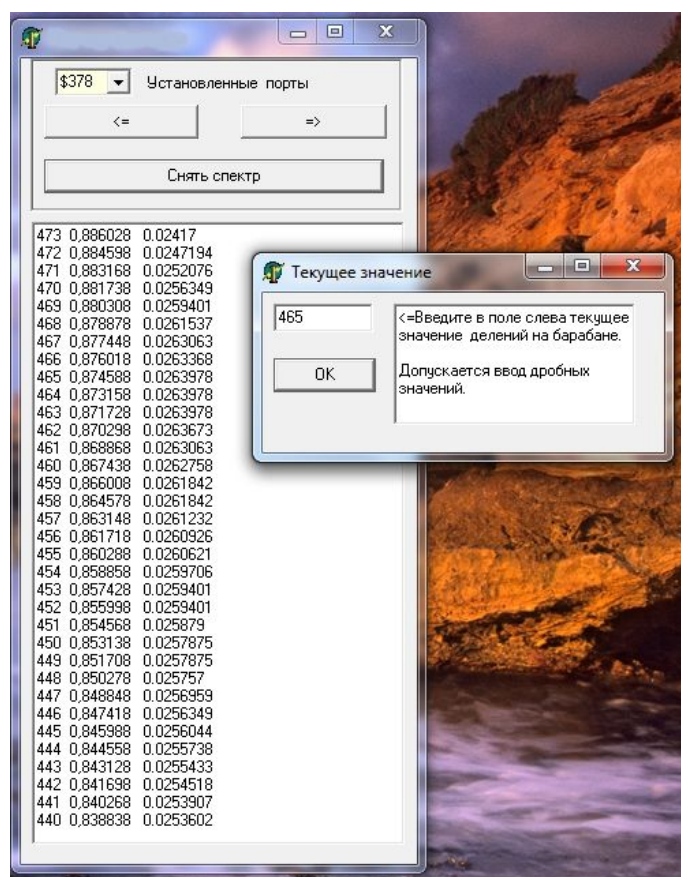


Рис. 3.43 Интерфейс программы для управления спектральной установкой (в первой колонке – шаг; во второй – длина волны излучения, падающего на структуру, мкм; в третьей – величина фотоответа, В)

На рис. 3.44 представлен спектр чувствительности типичной структуры Pd/Оксид/InP. В исследованиях фотоэлектрических свойств структур при воздействии на них водородом образцы освещались светодиодом с энергией

излучения фотонов в области края поглощения InP. Спектр используемого светодиода также представлен на графике спектральной чувствительности.

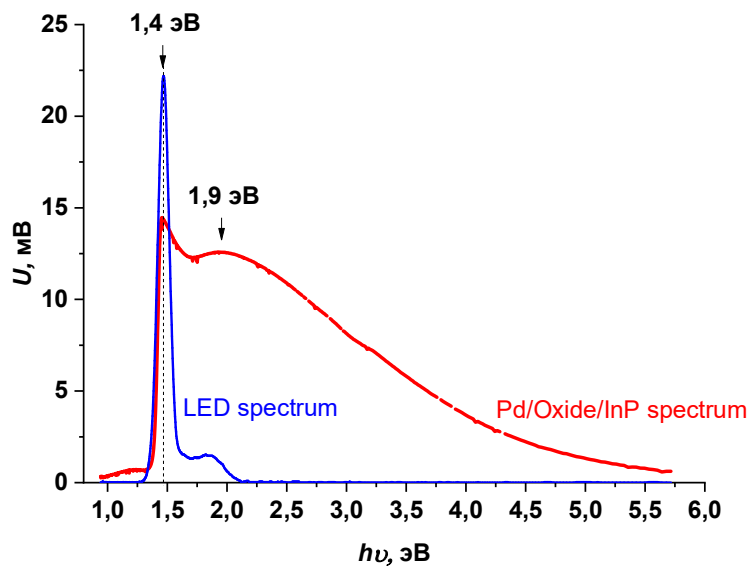


Рис. 3.44 Спектр чувствительности структуры Pd/Оксид/InP

Из рис. 3.44 видно, что максимум спектра чувствительности приходится на энергию фотона 1,4 eV и соответствует ширине запрещенной зоны InP в долине Г (Рис. 3.45) [64]. Второй пик с энергией 1,9 eV соответствует ширине запрещенной зоны InP в долине L.

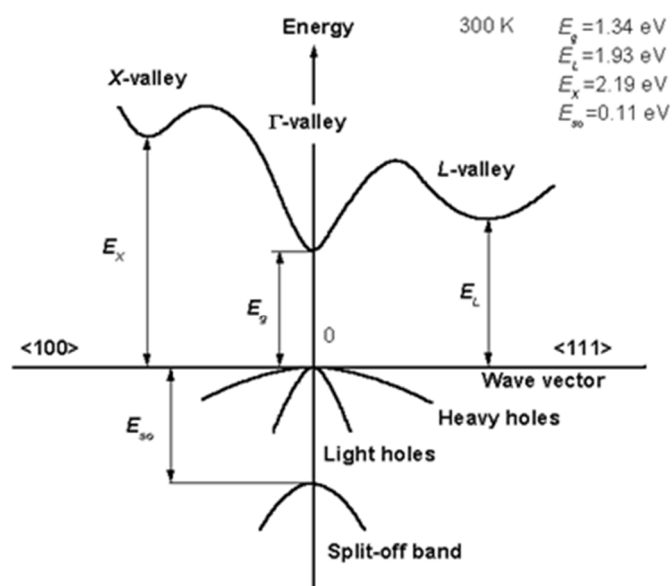


Рис. 3.45 Зонная диаграмма InP

На рис. 3.46 изображена схема измерения чувствительности структуры к водороду. Слева изображена исследуемая структура, подключенная к измерительному устройству, справа светодиод с длиной волны излучения $\lambda=0,9$ мкм.

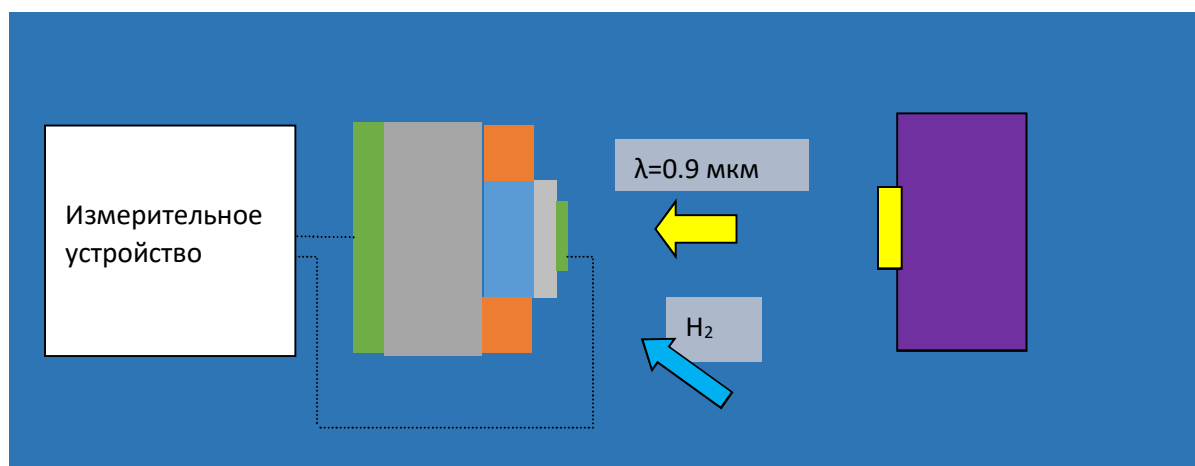


Рис. 3.46 Схема измерения чувствительности структуры к водороду

В экспериментах были использованы стандартные азотно-водородные поверочные газовые смеси с содержанием водорода 0.1; 1.0; 4.0; 10 и 100 объёмных %.

После подачи короткого импульса водорода на структуру сигнал, считываемый со структуры, передавался на синхронный детектор SR810 и записывался в виде цифрового кода на компьютере со скоростью 25 значений/с, по результатам которого были построены динамические характеристики.

3.4.2 Влияние водорода на фототок диодов Шоттки Pd/InP

В структурах Pd/InP из-за низкой высоты барьера сигнал фотоэдс был слишком мал, поэтому в данных структурах исследовался фототок короткого замыкания.

На рис. 3.47 изображена зависимость фототока короткого замыкания I от времени t для диода Шоттки Pd/InP, освещаемого светодиодом. При включении светодиода на 10 секунде, в диоде появляется ток. На 25 секунде после подачи короткого импульса водорода происходит спад фототока. Видно,

что с увеличением концентрации водорода в газовой смеси увеличивается скорость спада фототока короткого замыкания.

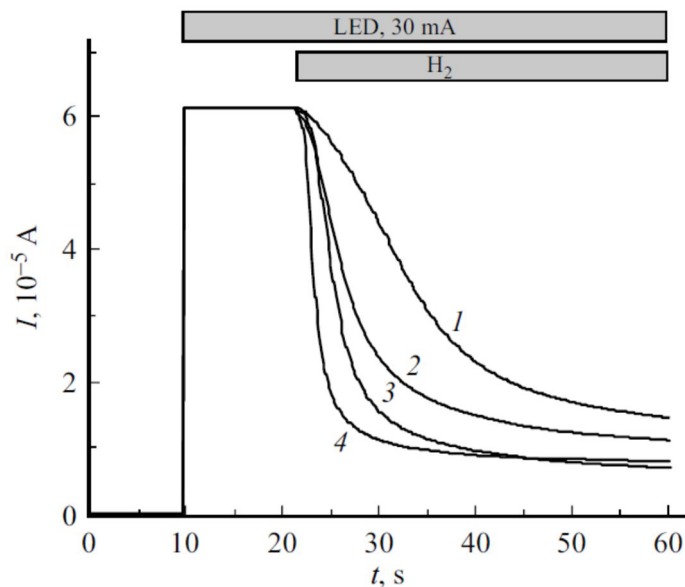


Рис. 3.47 Фототок короткого замыкания для типичного диода Pd/n-InP при его освещении (ток через диод 30 мА) и подаче газовой смеси с различной концентрацией водорода (в об.%): 1 – 1, 2 – 4, 3 – 10, 4 – 100.

Зависимость, связывающая концентрацию водорода и скорость изменения фототока, имеет экспоненциальный вид (рис. 3.48):

$$N_H(\%) = a[\exp(b \cdot S)]$$

где N_H – концентрация водорода в газовой смеси в об.%; S – скорость изменения фототока короткого замыкания через диод Шоттки Pd/InP на начальном участке зависимости «фототок-время», начиная с момента контакта диода с газовой смесью; a и b – постоянные, зависящие от освещенности диода Шоттки.

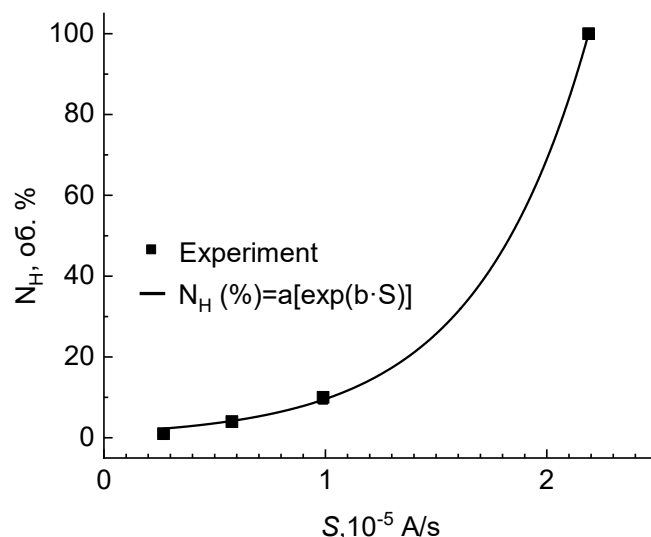


Рис. 3.48 Аппроксимация зависимости «концентрация водорода – скорость изменения фототока». Точки – эксперимент, кривая – экспоненциальная зависимость

С увеличением интенсивности освещения структуры увеличиваются как скорость изменения фототока короткого замыкания при контакте диода с водородом, так и скорость реакции диода на присутствие водорода в газовой смеси (рис. 3.49).

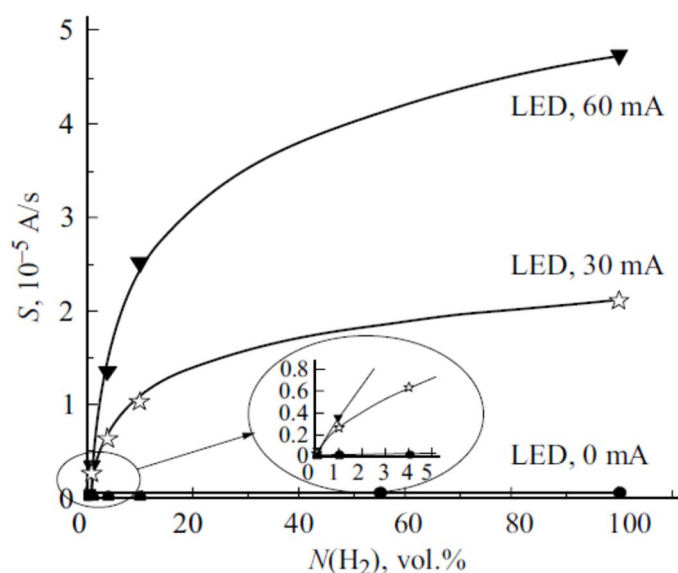


Рис. 3.49 Зависимость скорости изменения фототока короткого замыкания от концентрации водорода в газовой смеси для типичного диода Шоттки Pd/InP при токах через светодиود, освещающий структуру: 0, 30, 60 мА.

Это значит, что в перспективе чувствительностью и быстродействием фотоэлектрического сенсора можно управлять с помощью освещенности его активного элемента.

На рис. 3.50 представлена зависимость концентрации водорода от скорости изменения фототока в полулогарифмических координатах. Аппроксимация экспериментальных точек прямой линией подтверждает экспоненциальность определенной зависимости.

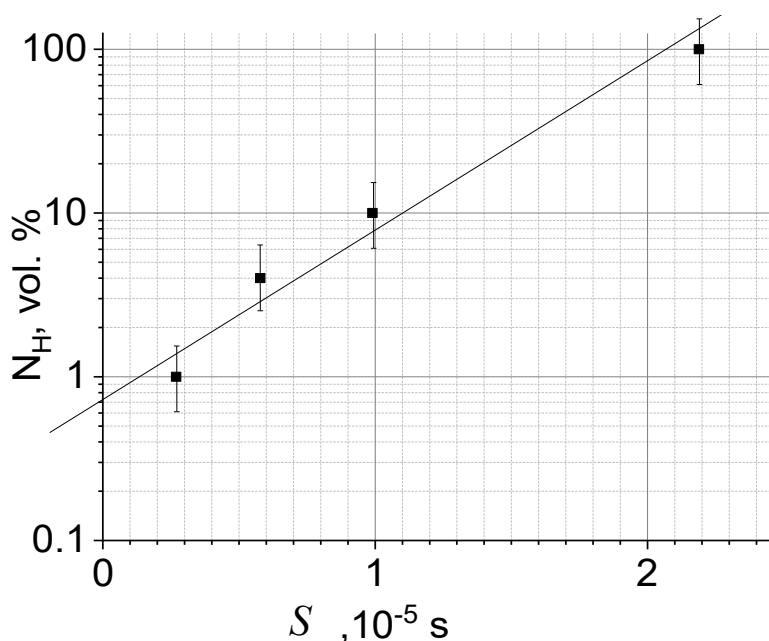


Рис. 3.50 Зависимость скорости спада фототока диода Шоттки Pd/InP от концентрации водорода

По пересечению аппроксимирующей прямой с осью ординат, можно определить входящий в экспоненциальную зависимость коэффициент a . В данном случае он равен 0.7% и характеризует минимальную концентрацию водорода, которую можно определить с помощью данного метода.

Если выполнить интерполяцию начального участка спада фототока до пересечения с осью абсцисс на рис. 3.47, то получим зависимость постоянной времени спада фототока от концентрации водорода (рис. 3.51).

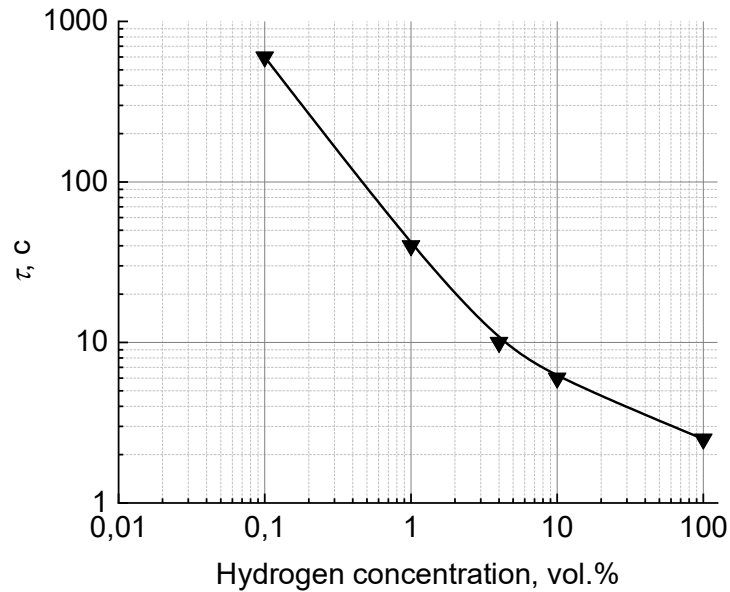


Рис. 3.51 Зависимость постоянной времени спада фототока от концентрации водорода

Данный параметр характеризует быстроту реакции структуры на появление водорода в окружающей среде. Так, для детектирования нижнего порога взрывоопасной концентрации водорода (4%) с помощью данного метода требуется 10 с.

3.4.3 Влияние водорода на фотоэдс структур Pd/Оксид/InP

При исследовании влияния водорода на структуры Pd/Оксид/InP измерялась величина фотоэдс, т.к. была более информативной по сравнению с величиной фототока.

На рис. 3.52 представлены зависимости фотоэдс U от времени t при воздействии на структуру азотно-водородной смесью с различным содержанием водорода. При включении светодиода в структуре Pd/Оксид/InP появляется фотоэдс холостого хода, обусловленная генерацией электронно-дырочных пар в полупроводнике. Подача водорода приводит к спаду фотоэдс. Эксперимент показал, что с увеличением концентрации водорода в газовой смеси увеличивается скорость спада фотоэдс.

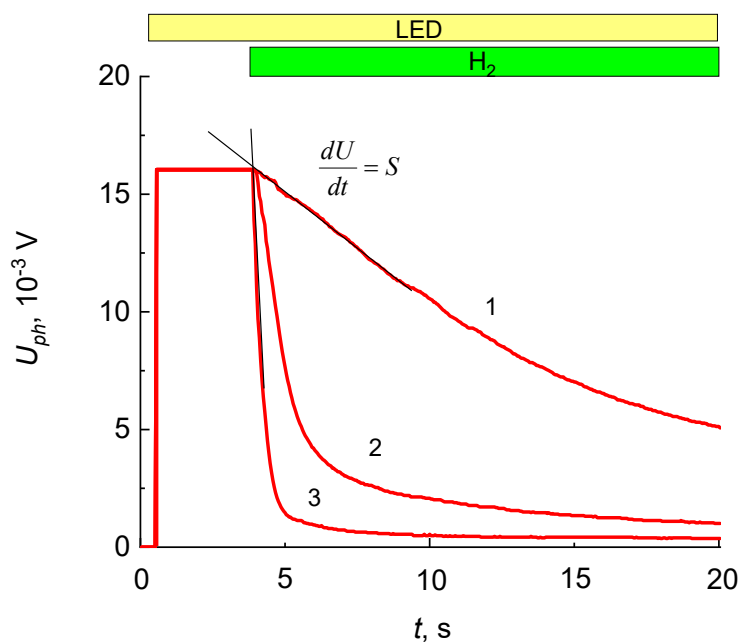


Рис. 3.52 Фотоэдс структуры Pd/Оксид/InP при подаче на структуру газовой смеси с различным содержанием водорода, N_H , об%: 1 — 0.1, 2 — 1.0, 3 — 10.0.

Отсюда следует, что по скорости спада фотоэдс можно количественно определить концентрацию водорода в газовой смеси. Скорость спада фотоэдс экспоненциально зависит от концентрации водорода (рис. 3.53):

$$N_H = a[\exp(bS)] \quad (6)$$

где: N_H — концентрация водорода в газовой смеси в об%, $S = dU/dt|_{t=0}$ — скорость изменения сигнала на начальном участке спада фотоэдс начиная с момента контакта структуры с газовой смесью, измеренная в В/с.

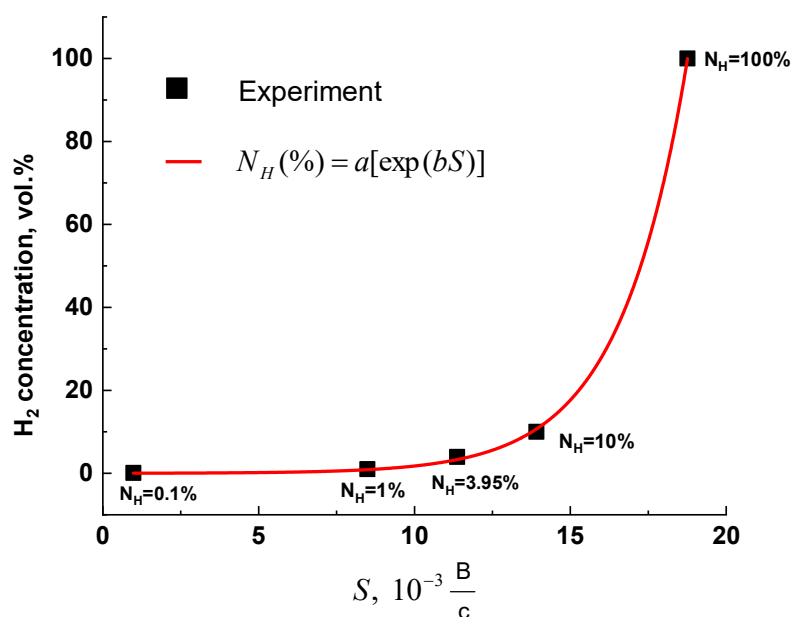


Рис. 3.53 Зависимость скорости спада фотоэдс структуры Pd/Оксид/InP от концентрации водорода в газовой смеси.

На рис. 3.54 представлена зависимость скорости спада фотоэдс в структуре Pd/Оксид/InP от концентрации водорода в газовой смеси, построенная в полулогарифмических координатах.

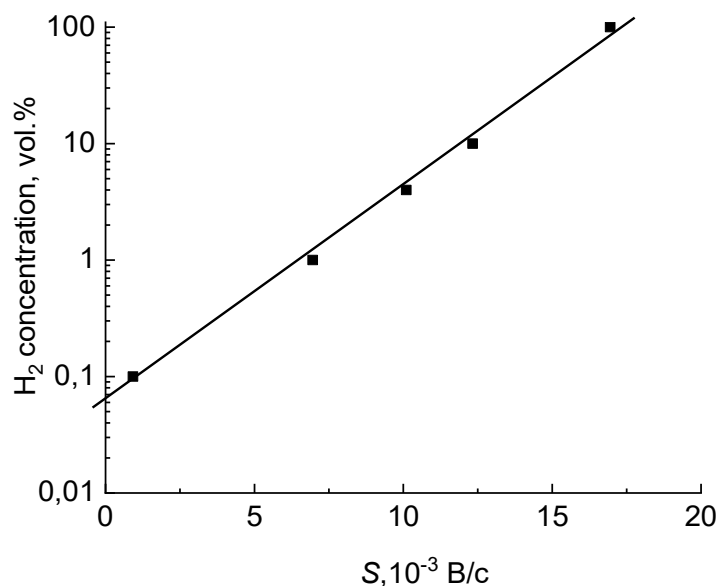


Рис. 3.54 Зависимость скорости спада фотоэдс в структуре Pd/Оксид/InP от концентрации водорода в газовой смеси, построенная в полулогарифмических координатах.

Аппроксимация зависимости прямой линией подтверждает экспоненциальный характер установленного закона. Пересечение прямой с осью абсцисс позволяет определить параметр a в формуле (6), характеризующий минимальную концентрацию водорода, которую можно определить с помощью данного метода и структур Pd/Оксид/InP. В данном случае она составляет 0,05 об.%. Экспоненциальная зависимость при воздействии на структуру водородом также была получена при определении постоянной Ричардсона в разделе 3.2.1. Необходимо отметить, что скорость спада фотоэдс значительно выше скорости спада фототока при воздействии на структуру той же концентрацией водорода.

Спад фотоэдс во времени (см. рис. 3.52) имеет неэкспоненциальное поведение. Если выполнить аппроксимацию экспериментальных кривых на начальном участке спада фотоэдс экспонентами, получим зависимость постоянной времени спада фотоэдс (τ) от концентрации водорода в газовой смеси. Данная постоянная времени характеризует быстроту реакции структуры на появление водорода в окружающей среде (рис. 3.54).

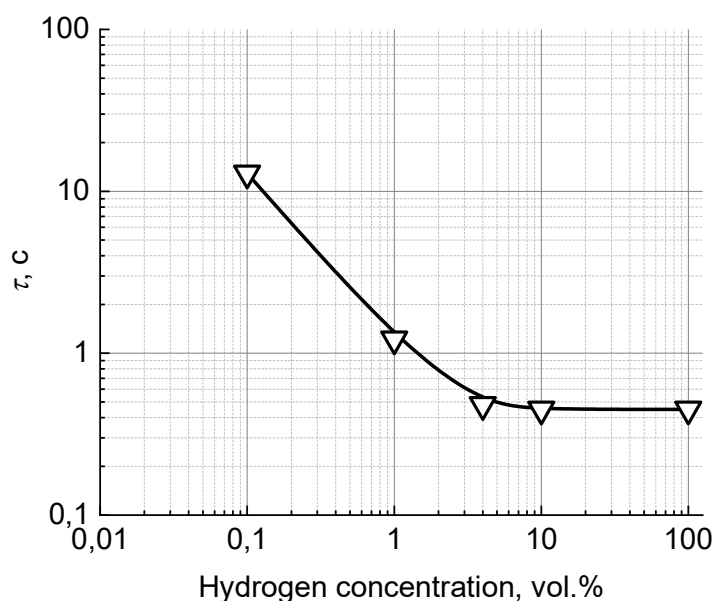


Рис. 3.54 Зависимость постоянной времени спада фотоэдс от концентрации водорода в окружающей среде для структур Pd/Оксид/InP — характеристика быстрой реакции.

Для детектирования концентрации водорода 4-100% с помощью структур Pd/Оксид/InP требуется 0,5 с. Таким образом, для детектирования низких концентраций водорода необходима как можно большая величина фотоответа структуры.

На рис. 3.55 представлена кинетика фотоэдс при многократной подаче коротких импульсов 100% водорода на структуру с интервалом 10 сек.

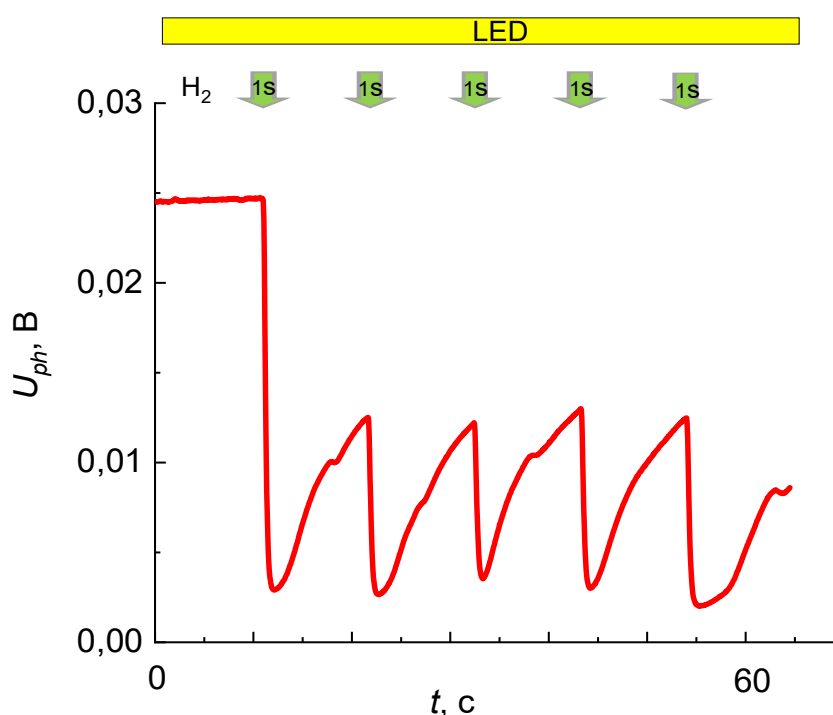


Рис. 3.55 Кинетика фотоэдс при многократной подаче водорода на структуру

Из сравнения фотоэлектрических характеристик структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP ясно, что с повышением величины фотоответа увеличивается чувствительность, повышаются скорость и точность детектирования водорода. Рассмотрим возможность измерения концентрации водорода с помощью исследуемых структур при низких температурах. Измерения спектров fotocувствительности структур показали, что фотоэдс увеличивается с уменьшением температуры чувствительного элемента до 160-200 К (рис. 3.56).

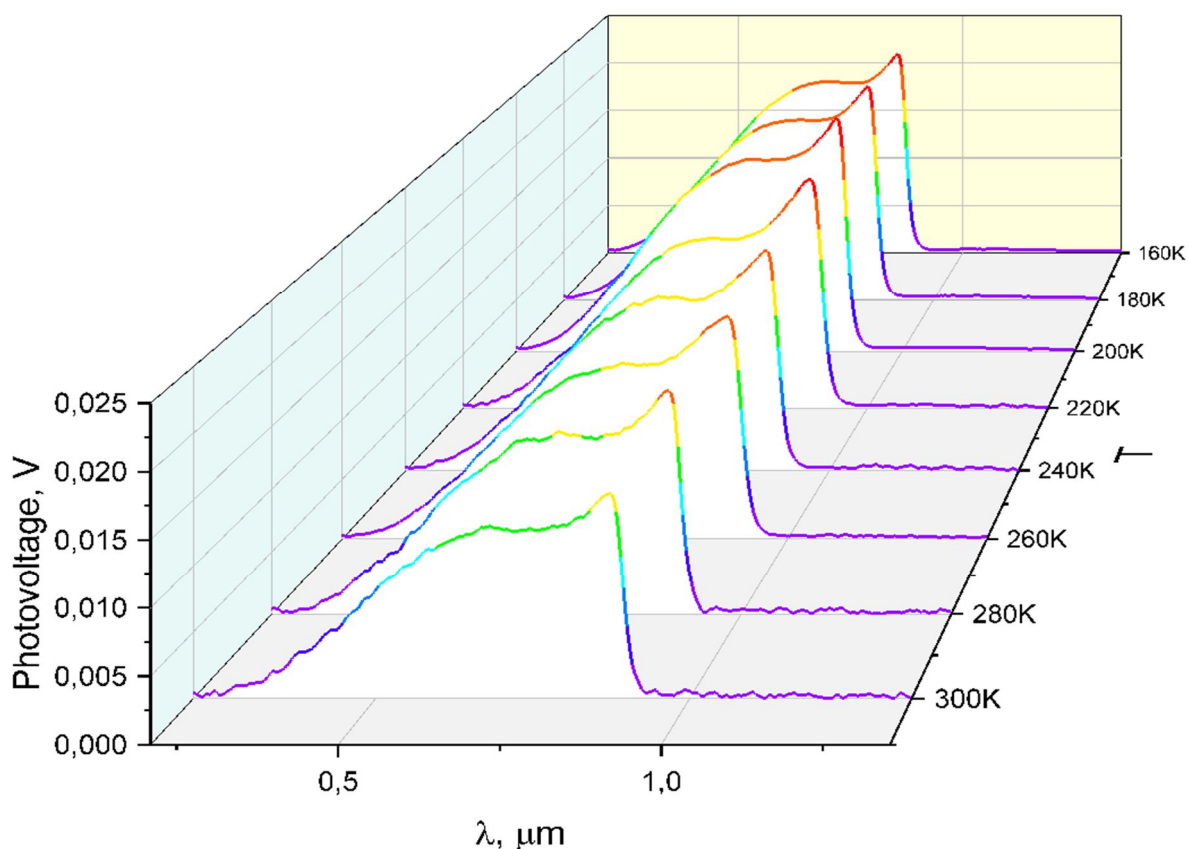


Рис. 3.56 Спектр фоточувствительности структуры Pd/Оксид/InP в зависимости от температуры

На рис. 3.57 показана зависимость скорости спада фотоэдс от температуры при воздействии на структуры концентрацией водорода 4 об.%. Из этой зависимости видно, что скорость спада фотоэдс S изменяется с $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $3,6 \cdot 10^{-4}$ В/с с понижением температуры с 300К до 270К, соответственно. Т.е. при 270К можно эффективно детектировать нижний порог взрывоопасной концентрации водорода с помощью данного метода без подогрева чувствительного элемента.

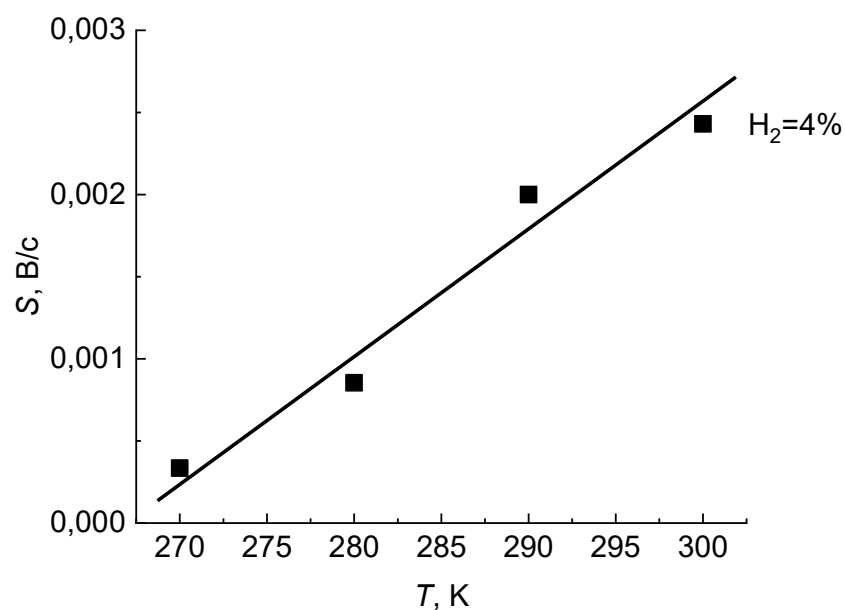


Рис. 3.57 Температурная зависимость скорости спада фотоэдс S структуры Pd/Оксид/InP при воздействии на нее водородом концентрации 4 об.%

3.4.4 Сравнительный анализ фотоэлектрических характеристик структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP

На рис. 3.58 показан спектр чувствительности диода Шоттки Pd/InP.

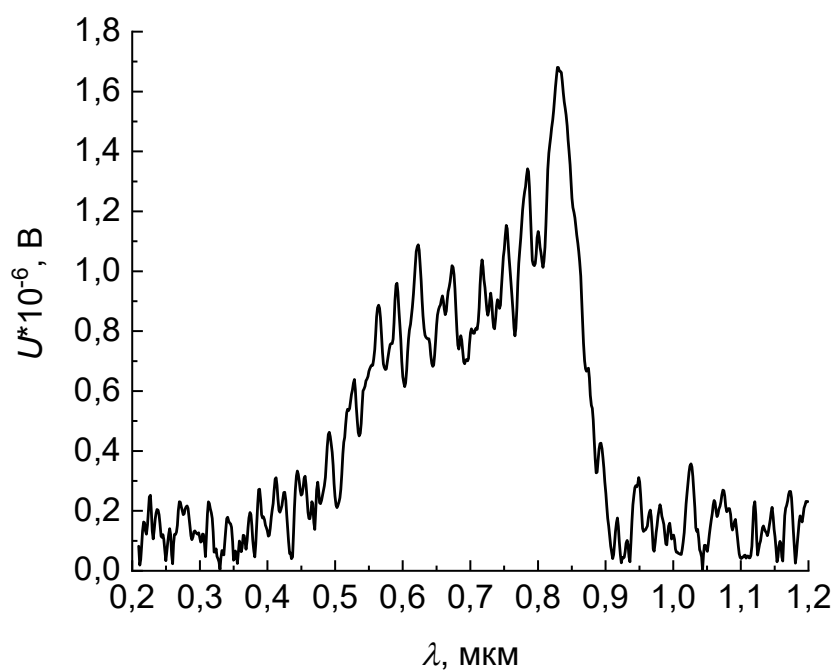


Рис. 3.58 Спектр чувствительности диода Шоттки Pd/InP

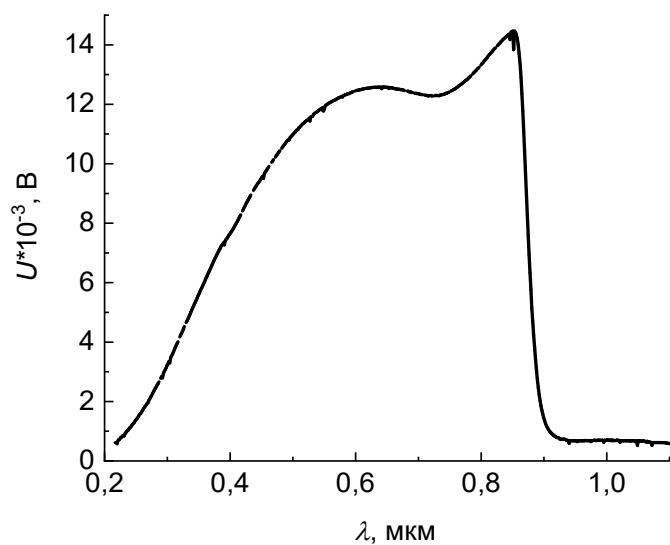


Рис. 3.59 Спектр чувствительности структуры Pd/Оксид/InP

Из сравнения спектров фоточувствительности (рис. 3.58 и 3.59) видно, что использование промежуточного слоя позволяет повысить фотоэдс в структуре на три порядка. Как было показано в разделах 3.4.2 и 3.4.3 большие величины фотоответа важны для повышения точности и чувствительности структур и их быстроедействие (рис. 3.60).

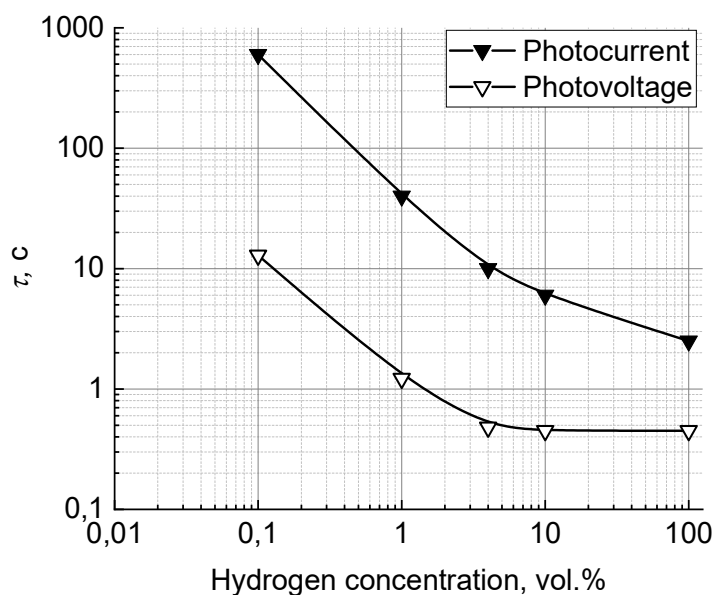
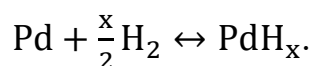


Рис. 3.60 Зависимость постоянной времени спада фотоэдс от концентрации водорода в окружающей среде для структур Pd/InP и Pd/Оксид/InP

Температурные измерения спектров чувствительности структур показали, что фотоэдс увеличивается с понижением температуры. При этом скорость спада фотоэдс с понижением температуры уменьшается. Можно предположить, что уменьшение скорости спада фотоответа связано с уменьшением степени диссоциации молекул водорода в слое палладия при понижении температуры. В исследуемых в данной работе структурах уменьшение скорости диссоциации водорода в палладии при понижении температуры частично компенсируется повышением фотоэдс структур. Подобные измерения по фототоку диодов Шоттки невозможны, т.к. при понижении температуры чувствительного элемента, а значит, повышении барьера ток через диод будет понижаться.

Минимальная температура детектирования нижнего порога взрывоопасной концентрации водорода (4%) с помощью рассмотренных структур Pd/Оксид/InP составляет 270 К. При этом не требуется подогрев чувствительного элемента. Это одно из главных преимуществ использования данного метода детектирования.

Рассмотрим механизм изменения фотоэдс и фототока. При освещении структуры светодиодом ($\lambda \approx 0.9$ мкм) в ней появляется фотоэдс холостого хода обусловленная генерацией электроно-дырочных пар в InP. Толщина слоя Pd имеет толщину $d \approx 20$ нм, а коэффициент диффузии D водорода в палладии достаточно большой $D = 4 \cdot 10^{-7}$ см²·с⁻¹ [65-66]. Т.е. время распределения водорода по слою палладия ($t_d = d^2/8D = 3 \cdot 10^{-6}$ с) значительно меньше постоянной времени спада фототока и фотоэдс. После импульсного воздействия водородом, молекулы водорода, попадая на поверхность палладия взаимодействуют с атомами металла за счет сил Ван дер Ваальса и диссоциируют на атомы [68,70]. При комнатной температуре взаимодействие водорода и палладия обратимо и происходит по следующей формуле:



Если величину фотоэдс V_{oc} в отсутствие водорода связать с фототоком I_{sc} и током насыщения I_s формулой

$$V_{oc} = \frac{\varepsilon}{e} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1 \right),$$

то фотоэдс при воздействии на структуру водородом можно выразить формулой [40]:

$$V_{ocH_2} = \frac{\beta kT}{e} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_s} \exp \frac{-\Delta}{\beta kT} + 1 \right) \quad (7)$$

где V_{oc} – фотоэдс холостого хода, Δ – изменение уровня Ферми в палладии, j_{sc} – фототок, j_s – ток насыщения в отсутствие водорода.

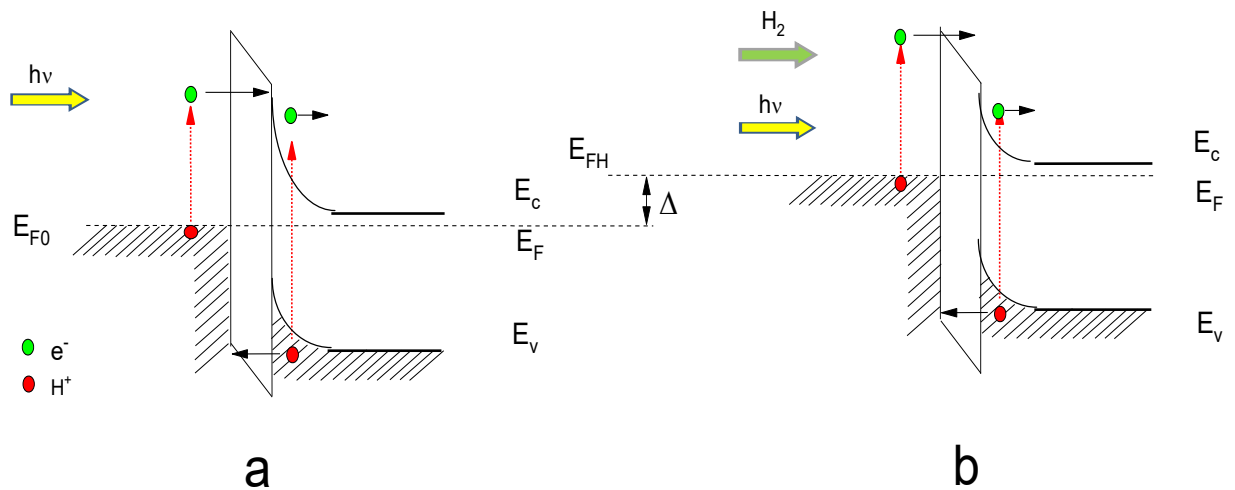


Рис. 3.61 Энергетическая диаграмма структуры Pd/Оксид/InP

Растворенные в палладии атомы водорода уменьшают его работу выхода на величину Δ (см. рис. 3.61). Из формулы (7) видно, что с увеличением Δ фотоэдс должна спадать, стремясь к нулю при $\Delta \gg kT$, как реально и осуществляется.

Выводы к пункту 3.4

1. При одновременном воздействии на диод Шоттки Pd/InP освещения и водорода скорость спада фототока и концентрация водорода связаны между собой экспоненциально: $N_H(\%) = a[\exp(b \cdot S)]$

2. При одновременном воздействии на структуру освещения и водорода скорость спада фотоэдс структуры Pd/Оксид/InP и концентрация водорода связаны между собой экспоненциально: $N_H(\%) = a[\exp(b \cdot S)]$

3. На основе структур Pd/Оксид/InP могут быть созданы быстродействующие сенсоры водорода, способные количественно определять концентрацию водорода в окружающей среде по изменению фотоэдс.

4. С помощью структур Pd/Оксид/InP возможно детектирование взрывоопасной концентрации водорода (4%) при 270К.

3.5 Разработка опытного образца

3.5.1 Оптопара

Светодиод, используемый в оптопаре со структурой Pd/Оксид/InP, имеет характеристики, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики светодиода, используемого в оптопаре со структурой Pd/Оксид/InP

Ток питания светодиода I , mA	Прямое напряж. U , V	Пиковая длина волны $\lambda_{\text{реас}}$, nm	Полуширина $\Delta\lambda$, nm	Оптич. мощность P , mW	Квантовый выход EQE, %
10	1,4	809	33	4,2	27,9
20	1,5	812	33	8,9	29,2
30	1,5	813	34	13,3	29,1
40	1,6	815	35	17,4	28,6
50	1,6	817	36	21,0	27,8
60	1,7	820	37	24,2	26,8

На рис. 3.62 показана зависимость интенсивности излучения светодиода от тока, протекающего через диод. Наблюдается незначительный сдвиг длины волны при увеличении тока через диод с 10 до 60 мА.

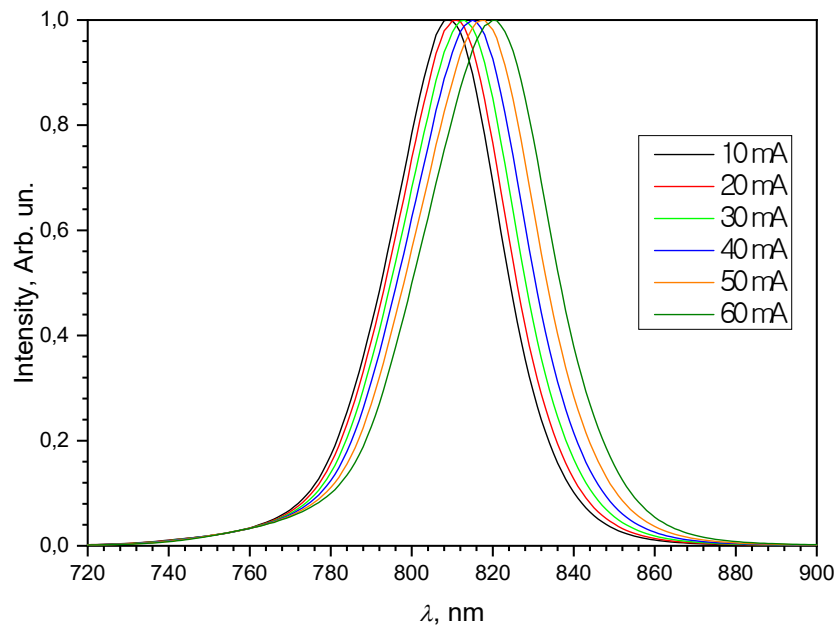


Рис. 3.62 Зависимость интенсивности излучения светодиода от тока, протекающего через диод

Рассчитаем количество фотонов на единицу площади при токе через светодиод $I_{LED}=60$ мА с учетом характеристик, представленных в таблице 3 и характеристик, указанных в спецификации светодиода. Угол излучения светодиода составляет $\alpha=40^\circ$. Расстояние от светодиода до структуры $d=10$ мм $=0,01$ м. Площадь чувствительного элемента $S=1$ мм².

Рассчитаем освещаемую светодиодом площадь.

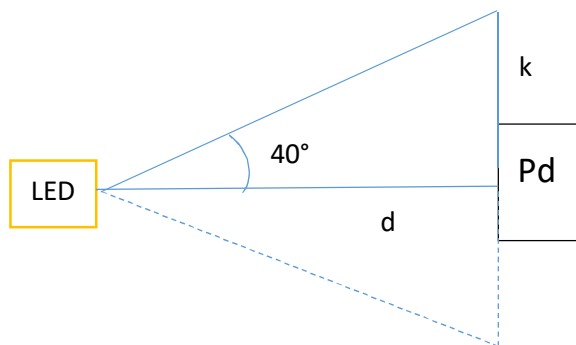


Рис. 3.63 Схема оптопары светодиод–структура Pd/Оксид/InP

$$tg\alpha = \frac{k}{d}$$

$$k = tg\alpha \cdot d = 0.76 \cdot 0.01 = 0.0076 \text{ м} = 7.6 \text{ мм}$$

$$\text{Площадь круга } S = \pi R^2$$

Освещаемая светодиодом площадь составит

$$S = 3.14 \cdot 0.0076^2 = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 = 180 \text{ мм}^2$$

Отношение площади чувствительного элемента к площади освещаемой области:

$$\frac{1 \text{ мм}^2}{180 \text{ мм}^2} = 0.005 \quad (7)$$

Определим количество фотонов, попадающих на освещаемую область чувствительного элемента.

Энергия n фотонов $E = nh\nu$.

Мощность источника излучения $P = \frac{nh\nu}{t} = \frac{nE}{t}$.

Освещенность поверхности

$$E = \frac{P \cos\alpha}{r^2}.$$

Выразим P через энергию фотонов.

$$P = \frac{E r^2}{\cos\alpha} = \frac{n E r^2}{\cos\alpha \cdot t}$$

$$\frac{P \cdot \cos\alpha}{E r^2} = \frac{n}{t}$$

$$h\nu = \frac{1.24}{\lambda} = \frac{1.24}{0.82} = 1.51 \text{ eV}$$

Переведем электронвольты в Джоули и рассчитаем количество фотонов в СИ.

$$1,51 \text{ eV} = 2.4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$\frac{n}{t} = \frac{0.242 \cdot 0.76}{2.4 \cdot 10^{-19} \cdot 0.0001} \approx \frac{10^{22}}{c}$$

С учетом (7)

$$\frac{n}{t} = \frac{10^{22} \cdot 0,005}{c} = \frac{5 \cdot 10^{19}}{c}$$

За 1 секунду на чувствительный элемент площадью mm^2 упадет $5 \cdot 10^{19}$ фотонов.

3.5.2 Сенсорный модуль

В сенсорный модуль (рис. 3.65) входят:

Блок управления. Основная задача - управление работой источника (1) ближнего ИК света. Содержит генератор тока (4), управление которым осуществляется микроконтроллером (7).

Блок измерения. Для усиления сигнала фотодс чувствительного элемента (3) используется усилитель (5), выполненный на основе малошумящего операционного усилителя. Фильтр (6) нижних частот служит для подавления импульсных и высокочастотных помех и наводок. Далее сигнал поступает на АЦП, входящий в состав микроконтроллера (7).

Главный элемент устройства - прецизионный аналоговый микроконтроллер (7) ADuC7026. Микроконтроллер (7) задает режим работы блока управления, а именно: частоту, скважность (блоком ШИМ) и амплитуду импульсов тока, поступающих на источник (1); производит оцифровку сигнала, поступающего от чувствительного элемента (3), и производит расчет концентрации водорода в газовой смеси по полученным данным; производит индикацию результата на индикаторе (8), осуществляет передачу данных в компьютер.

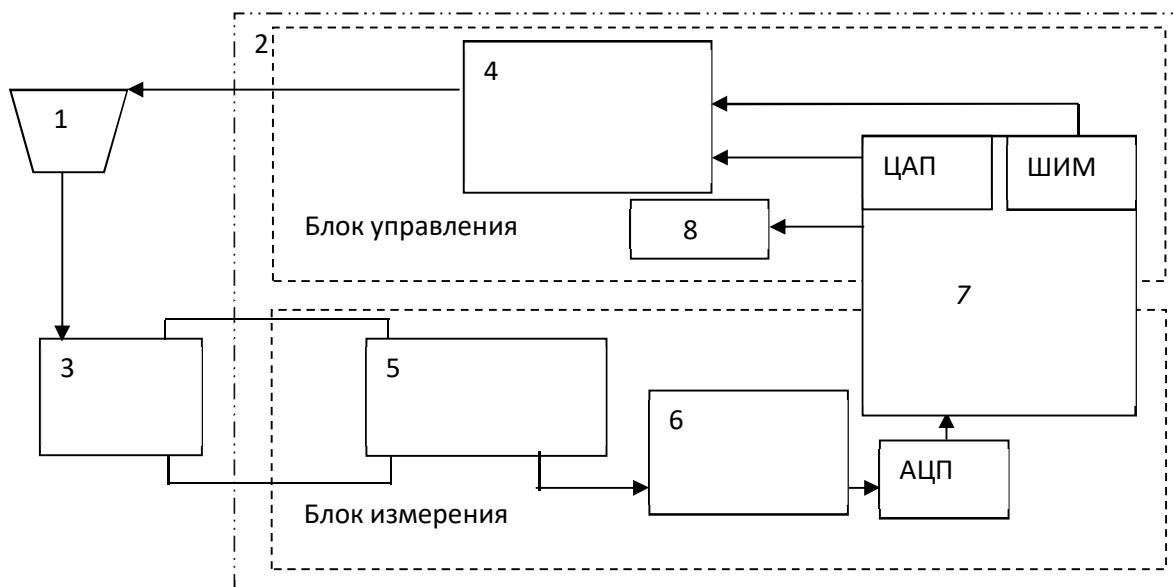


Рис. 3.64 Блок-схема предлагаемого устройства

При контакте газовой смеси с чувствительным элементом фотоэда элемента резко уменьшается, а предлагаемое устройство измеряет зависимость фотоэда от времени и вычисляет скорость изменения фотоэда на начальном участке этой зависимости, в соответствии с экспоненциальным законом, установленным в подразделе 3.4.3.

На рис. 3.65 изображена схема оптопары светодиод–структура Pd/Оксид/InP (а) и сенсорный модуль (б).

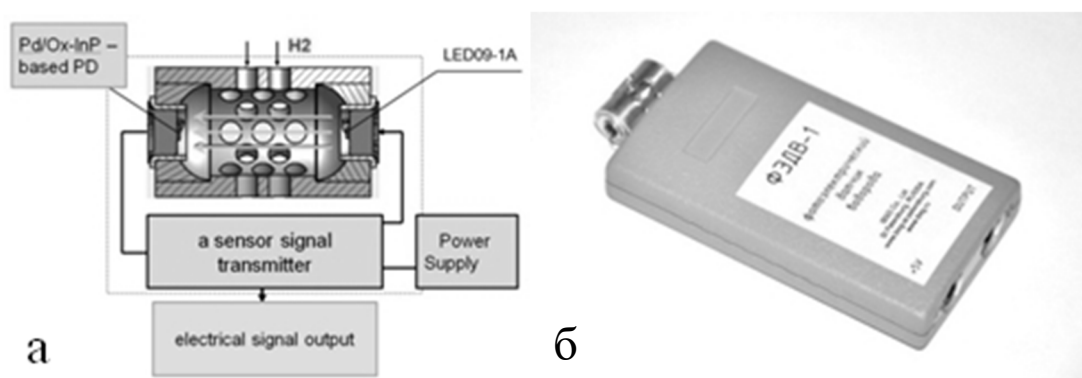


Рис. 3.65 Оптопары светодиод–структура Pd/Оксид/InP (а) и сенсорный модуль (б).

Таким образом, исследование структур Pd/Оксид/InP показало, что фотоэлектрический способ регистрации водорода является более предпочтительным по сравнению с электрическим и данные структуры перспективны для создания быстродействующих сенсоров водорода.

Выводы к Главе 3

1. Исследованы электрические свойства структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP в воздушной среде и в атмосфере водорода. Установлено, что в структурах реализуются два механизма токопрохождения: туннельный и термотуннельный. В атмосфере водорода туннельный механизм токопрохождения становится преобладающим.
2. Характеристики структур описываются на основе модели параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением, как в воздушной среде, так и в атмосфере водорода.
3. Изучены оптические свойства пленок палладия при воздействии на них разными концентрациями водорода. Определен диапазон толщин пленок палладия, в котором пленки не разрушаются при воздействии на них водородом.
4. Исследованы фотоэлектрические характеристики структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP. Установлен экспоненциальный закон изменения фототока в структурах при воздействии на них водородом. Показано, что для детектирования водорода наиболее перспективны структуры Pd/Оксид/InP, поскольку имеют большую величину фототока по сравнению с диодами Шоттки.
5. Разработан опытный образец оптоэлектронного сенсора водорода.

Заключение

В диссертации представлены результаты комплексного исследования электрических и фотоэлектрических свойств структур Pd/Оксид/InP и диодов Шоттки Pd/InP в воздушной среде и в атмосфере водорода 0,1-100%.

Разработана технология создания структур на основе диодов Шоттки Pd/Оксид/InP, предусматривающая уменьшение поверхностных токов утечки по поверхности структуры и повышение напряжения отсечки.

В структурах обнаружены два механизма проводимости - туннельный и термотуннельный, определены основные параметры, характеризующие эти механизмы. Продемонстрировано влияние водорода на ВАХ структур. Показано, что водород смещает проводимость структур в сторону туннельного механизма.

Установлено, что изменение напряжения отсечки $\Delta U_{\text{отс}}$ на ВАХ диода Шоттки Pd/InP и структуры Pd/Оксид/InP в диапазоне концентраций водорода 0–1 об. % подчиняется экспоненциальной зависимости $\Delta U = a * (1 - \exp(-b * N_H))$. Аналогичная зависимость характеризует изменение работы выхода палладия в водородосодержащей газовой среде. Дополнительный вклад в изменение высоты барьера вносит образование связанного заряда на границе раздела Pd/Оксид или в оксидном слое. По вольт-амперным характеристикам структуры Pd/InP можно измерить концентрацию водорода в окружающей среде только в пределах до 1 об. %. При больших концентрациях водорода по ВАХ можно зарегистрировать лишь наличие водорода в среде, но не его концентрацию.

Характеристики структуры Pd/Оксид/InP описываются моделью параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением. Сопротивление потенциального барьера уменьшается на три порядка в атмосфере водорода, по сравнению с сопротивлением барьера в воздушной среде. Сопротивление оксидного слоя уменьшается на 30 Ом в атмосфере водорода по сравнению с сопротивлением оксидного слоя в воздушной среде.

Скорость изменения фотоответа в диодах Шоттки и структурах Pd/Оксид/InP при воздействии на них водородом экспоненциально зависит от концентрации водорода. Показана возможность количественного определения концентрации водорода в газовой среде по фотоэдс структур Pd/Оксид/InP.

При испытаниях сенсора была обнаружена селективность по отношению к водороду и высокое быстродействие (0,5 с). Показано, что фотоэлектрическая регистрация присутствия водорода в среде эффективнее электрической. Установленная экспоненциальная зависимость может быть использована в приборах для детектирования водорода, использующих структуры на основе диодов Шоттки Pd/InP в качестве чувствительного элемента.

Таким образом, созданные структуры перспективны для использования в оптоэлектронном сенсоре водорода, на основе которых был создан опытный образец, включающий оптопару (светодиодный излучатель ($\lambda=0.9\text{мкм}$) и фоточувствительную структуру Pd/Оксид/InP).

Список публикаций по теме диссертации

- 1А. А.Н. Именков, Е.А. Гребенщикова, В.А. Шутаев, А.М. Оспенников, В.В. Шерстнёв, Ю.П. Яковлев. Фотоэдс и фототок в структурах Pd–оксид–InP в атмосфере водорода // ФТП. – 2016. – т. 50, вып. 7. – С. 946-951.
- 2А. Гребенщикова Е.А., Именков А.Н., Шутаев В.А., Оспенников А.М., Яковлев Ю.П. Оптоэлектронный датчик водорода на основе структуры Pd/n-InP. // Датчики и системы. – 2017. – № 5. – С. 15-20.
- 3А. Е.А. Гребенщикова, Х.М. Салихов, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. Определение концентрации водорода по фотоэдс МДП структур Pd–оксид–InP. // ФТП. – 2018. – т. 52, вып. 10. – С. 1183-1186.
- 4А. Е.А. Гребенщикова, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. Влияние концентрации водорода на фототок диодов Шоттки Pd-n-InP. // ФТП. – 2019. – т. 53, вып. 2. – С. 246-248.
- 5А. Шутаев В.А., Гребенщикова Е.А., Пивоварова А.А., Сидоров В.Г., Власов Л.К., Яковлев Ю.П. Влияние водорода на электрические свойства структур палладий–фосфид индия. // ФТП. – 2019. – т. 53, вып. 10. – С. 1427-1430.
- 6А. Шутаев В.А., Гребенщикова Е.А., Сидоров В.Г., Яковлев Ю.П., Влияние водорода на оптическую прозрачность слоев палладия. // Оптика и спектроскопия. – 2020. – т. 128, вып. 5. – С. 603-606.
- 7А. Шутаев В.А., Гребенщикова Е.А., Сидоров В.Г., Компан М.Е., Яковлев Ю.П. Влияние водорода на импеданс структур Pd/Oxide/InP. // ФТП. – 2020. – т. 54, вып. 6, С. 547-551.
- 8А. Патент на полезную модель №166907 «Устройство для обнаружения водорода», приоритет полезной модели 21 июня 2016, авторов: Гребенщикова Е.А., Именков А.Н., Шутаев В.А., Ильинская Н.Д., Оспенников А.М., Яковлев Ю.П.

- 9А. Патент на изобретение №2621879 «Электролит для анодного окисления полупроводниковых соединений на основе $A^{III}B^V$ », приоритет изобретения 08 августа 2016, авторов: Гребенщикова Е.А., Шутаев В.А., Капралов А.А.
- 10А. Патент на полезную модель №181295 «Устройство и способ определения концентрации водорода в газовой среде», приоритет изобретения 09 июля 2018, авторов: Гребенщикова Е.А., Капралов А.А., Сидоров В.Г., Шутаев В.А., Яковлев Ю.П.

Список литературы

1. Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 3024–3033.
2. Л.П. Падалко, Альтернативные энергоносители на автотранспорте: эффективность и перспективы / Л. П. Падалко, Ф. Ф. Иванов, В. И. Кузьменок; под науч. ред. А. Е. Дайнеко ; НАН Беларуси, Ин-т экономики. — Минск : Беларуская навука, 2017. — 262 с.
3. Мокрушин А.С., Радченко Р.В., Тюльпа В.В. / Водород в энергетике. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — с. 156
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии, т.2. Издание 3-е, исправл. и доп. — М.: Химия, 1973. — 688 с.
5. F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre *J. of Phase Equilibria*, **15**, 1994, p. 62-83.
6. Li, J.; Fan, R.; Hu, H.; Yao, C. Hydrogen sensing performance of silica microfiber elaborated with Pd nanoparticles. *Mater. Lett.* 212, 2018, p. 211–213.
7. Hubert T., Boon-Brett L., Banach G. Hydrogen sensors – a review// *Sensors and Actuators B*, 157 (2), 2011, p. 329 – 352.
8. Гамбург Д.Ю. и др., Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина.— М.: Химия, 1989. — 276 с.
9. W.M. Tang, C.H. Leung and P.T. Lai. A study on hydrogen reaction kinetics of Pt/HfO₂/SiC Schottky-diode hydrogen sensors // in book: *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter*, Ed. Dr. Alessio Innocenti, 2012, p. 263-282. doi:10.5772/33297. ISBN: 978-953-51-0512-1, InTech,

10. V.M. Aroutiounian. Hydrogen detectors // Альтернативная энергетика и экология 2005, **3** (23), p. 21 - 27.
11. B. Podlepetsky, M. Nikiforova, A. Kovalenko. Chip temperature influence on characteristics of MISFET hydrogen sensors // Sensors and Actuators B, 2018, 254, p. 1200-1205.
12. P. Sun, Y. Yu, J. Xu, Y. Sun, J. Ma, G. Lu. One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO₂ nanorods modified by Pd loading // Sensors and Actuators B, 2011, **160** (1), p. 244-250.
13. W.C. Liu, H.J. Pan, H.I. Chen, K.W. *et al* Comparative Hydrogen-Sensing Study of Pd/GaAs and Pd/InP Metal-Oxide-Semiconductor Schottky Diodes // Jpn. J. Appl. Phys, 2001, vol. 40, part 1, num. 11, p. 6254 - 6259.
14. Chou YI, Chen CM, Liu WC, Chen HI. A new Pd-InP Schottky hydrogen sensor fabricated by electrophoretic deposition with Pd nanoparticles//IEEE Electron Device Lett, 2005, vol. 26, № 2, p.62-65.
15. K. Zdansky, M. Muller, O. Cernohorsky, *et al.*: Graphite Schottky barriers on n-InP and n-GaN with deposited Pd, Pt or bimetallic Pd/Pt nanoparticles for H₂ sensing // тезисы докладов в сборнике *Conference proceedings Nanocon 2011*, место издания *TANGER Ltd. Czech Society for New Material and Ttechnologies Brno Czech Republic*, , с. 51-57.
16. *Baguoli P.E., Navvini A.* // Sol. St. Electron. 1987. Vol. 30. N 10. P. 1005-1012.
17. J. Grym, *et al.*: Hydrogen sensors based on electrophoretically deposited Pd nanoparticles onto InP// Nanoscale Res. Lett. 2011(6), p.392 (5 pages).
18. Kh. M. Salikhov, S.V. Slobodchikov and B.V. Russu. The hybrid isotypic p-InP-p-InGaAs heterostructure with a Pd-InP Schottky barrier as a detector of infrared radiation and hydrogen // Proc. of SPIE, 2011, Vol. 3122, p. 474-482.

19. С.В. Тихов, В.П. Лесников, В.В. Подольский, М.В. Шилова. Барьер Шоттки Pd/n-GaAs как фотодетектор водорода // ЖТФ, 1995, том. 65, вып.11, с. 120-125.
20. И.А. Карпович, С.В. Тихов, ЕЛ. Шоболов и др. Влияние водорода на свойства диодных структур с квантовыми ямами Pd/GaAs/InGaAs // ФТП, 2002, том 36, вып. 5, с. 582-586.
21. Л.И. Кикоин, А.А. Терентьев, В.И. Филиппов и др. Изменение структуры палладиевого электрода МДП сенсора при циклическом воздействии водорода // ЖТФ, 1994, том 64, вып.7, с. 131-136.
22. С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Б.Е. Саморуков и др. Механизм токопереноса в диодных структурах на основе n-GaP с напыленным палладием // ФТП, 1994, том 28, вып. 2, с. 237-241.
23. В.И. Гаман, В.И. Балюба, В.Ю. Грицык и др. Механизм формирования отклика газового сенсора водорода на основе кремниевого МОП диода // ФТП, 2008, том 42, вып. 3, с. 341-345.
24. Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, А.В. Пенцов и др. О механизмах влияния водорода на электрические и фотоэлектрические свойства диодных структур Pd-p(n)-InP и Pd-nGaP. // ЖТФ, 1991, том. 61, вып. 9, с. 173-175.
25. Lu Chi, "Micro-Fabricated Hydrogen Sensors Operating at Elevated Temperatures": University of Kentucky Doctoral Dissertations. Paper 767, 2009. – 176 p.
26. H. Fukuoka, J. Junga, M. Inoue. Absolute Concentration Measurement for Hydrogen // Energy Procedia, 2012, vol. 29, p. 283-290.
27. T. Higuchi, S. Nakagomi, Y. Kokubun. Field effect hydrogen sensor device with simple structure based on GaN // Sensors and Actuators B, 2009, vol. 140, p. 79-85.

28. K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, et. al. Palladium/silicon nanowire Schottky barrier-based hydrogen sensors // *Sensors and Actuators B* 2010, 145, p. 232–238.
29. K. Okuyama, N. Takinami, Y. Chiba, S. Ohshima and S. Kambe. Al-Al₂O₃-Pd junction hydrogen sensor // *J. Appl. Phys.* 1994, 76 (I), p. 231-235.
30. <https://www.nemoto.co.jp/images/sites/3/2015/12/NCP-170S1.pdf>
31. E. C. Walter, F. Favier, R. M. Penner et. al. Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches // *Anal Chem.* 2002 , 74(7), p. 1546–1553.
32. <https://euro-gasman.com/media/wysiwyg/GasSensors/SOLIDSENSE>
33. https://studref.com/361776/tehnika/elektrohimicheskie_sensory
34. <http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen/ES4-H2-20000.pdf>
35. Агеев О.А., Мамиконова В.М., Петров В.В. и др. Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин: Учебное пособие. –Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2000. –153 с.
36. <http://www.gassensor.ru/data/files/hydrogen/TGS821.pdf>
37. Kim, H. S., Moon, W. T., Jun, Y. K. & Hong, S. H. (2006). High H₂ sensing performance in hydrogen trititanate-derived TiO₂. *Sensors and Actuators B*, 120, pp. 63-68
38. Smith, D., Falconer, R., Wittman, E. L. & Vetelino, J. F. (1993). Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications. *Sensors and Actuators B*, Vol. 13-14, pp. 264-268
39. Tomchenko, A. A., Harmer, G. P., Marquis, B. T. & Allen, J. W. (2003). Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sensors and Actuators B*, Vol. 93, pp. 126-134

40. R. D. Smith II, Ping Liu, Se-Hee Lee, *et al.* Low-Cost Fiber Optic Hydrogen Sensors // *Fuel Chemistry Division Preprints 2002*, 47(2), 825-827.
41. Butler, M. A. (1984). Optical fiber hydrogen sensor. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 45, pp.1007-1009
42. Салихов Х.М. Электрические и фотоэлектрические явления в гетероструктурах и диодах Шоттки на основе полупроводников A^3B^5 и кремния и их применение в сенсорах водорода: дисс. докт. физ.-мат. наук: 01.04.10. Физика полупроводников /ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2010. – 277 с.
43. С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, В.В. Подольский, С.Б. Левичев. Влияние водорода на фотоэлектрические свойства диодов Шоттки палладий/анодный окисел/арсенид галлия // ЖТФ, 2003, том. 73, в.2, с. 87-92.
44. С.В. Слободчиков, Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов и др. Фотодетектор на основе InGaAs как детектор водорода // Письма в ЖТФ, 1991, том 17, вып. 15, с. 1-4.
45. Г.Г. Ковалевская, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. Фотоэдс структур Pd–n-InP с промежуточным слоем в атмосфере водорода или водяных паров. ЖТФ, 1989, т.59, в. 11, с. 155-158.
46. Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов // ФТТ, 2011 том 53, вып.5, с. 842-846.
47. Ю.К. Товбин, Е.В. Вотяков. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия // ФТТ, 2000, т.42. вып. 7, с. 1158 -1160.
48. Г.И. Жиров. Отожженный и Водородофазонаклепанный Гидрид Палладия: Методики Получения И Механические Свойства. Физика и техника высоких давлений 2003, том 13, № 2, с. 71-82.

49. Л.И. Кикоин, А.А. Терентьев, В.И. Филиппов и др. Изменение структуры палладиевого электрода МДП сенсора при циклическом воздействии водорода // ЖТФ, 1994, том 64, вып.7, с. 131-136.
50. Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Г.С. Коротченков, и др. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs. // Под общей редакцией докт.техн. наук, профессора Р.В. Конаковой и докт. физ.-мат. наук, профессора Г.С. Коротченкова. Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев: ОАО "КТНК" 1999. 230 с.
51. В.П. Воронков, Л.С. Хлудкова. Влияние водорода на вольт-амперные характеристики барьерных структур Pd/p-InGaAsP и Pd/n-InGaAs. ФТП, 1999, т. 9, в. 10, с. 1220-1223
52. Ching-Yuan Wu. Interfacial layer theory of the Schottky barrier diodes. Journal of Applied Physics **51**, 3786 (1980); doi: 10.1063/1.328115
53. Wilmsen C.W. Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces // Edited by C. W. Wilmsen, 1985, N.Y.-London: Plenum Press, 465 p.
54. K. Zdansky, P. Kacerovsky, J. Zavadil, J. Lorincik, A. Fojtik. Layers of Metal Nanoparticles on Semiconductors Deposited by Electrophoresis from Solutions with Reverse Micelles. Nanoscale Res. Lett. (2007) 2, p.450–454
55. K. Zdansky. Highly sensitive hydrogen sensor based on graphite-InP or graphite-GaN Schottky barrier with electrophoretically deposited Pd nanoparticles// Nanoscale Res. Lett. 2011(6), p.490 (10 pages).
56. S. Sankar Naik, V. Rajagopal Reddy, C.-J. Choi and J.-S. Bae, “Electrical and Structural Properties of Pd/V/n-Type InP (111) Schottky Structure as a Function of Annealing Temperature // Surface and Interface Analysis, 2012, Vol. 44, No. 1, p. 98-104.

57. G.S. Korotchenkov, N.P. Bejan. The influence of oxidation and annealing on InP native chemical oxides. In: Proc. of International Semiconductor Conf. 5-9 October, Sinae, Romania, 1998, V.1, p.301-304.
58. 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.
59. V.Rajagopal Reddy. Temperature dependence of current-voltage characteristics of the Pd/InP Schottky contacts // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 2007, vol. 9, p. 3877-3880.
60. N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura. Effect of various substrates on the hydrogen sensitivity of palladium-semiconductor diodes// Appl. Phys., 1981, **52** (10), 6227-6230.
61. Гаврикова Т.А., Ильин В.И., Полухин И.С. Твердотельная электроника. Расчеты полупроводниковых гетеропереходов: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013.–79с.
62. E. Barsoukov, J.Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 3rd Edition, Hoboken, NJ : Wiley, 2018.– 547p.
63. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников М.: Наука, 1977. – 672с.
64. http://www.matprop.ru/InP_bandstr
65. Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах (М., ИЛ, 1948) гл. 5, с. 246.
66. В. Зайт. *Диффузия в металлах*. М.: Издательство иностранной литературы, 1958. — 381 с.
67. Völkl, J.;Wollenweber, G.; Klatt, K.-H.; Alefeld, G. Notizen: Reversed Isotope Dependence for Hydrogen Diffusion in Palladium. Zeitschrift für Naturforschung A 1971, 26, 922–928.

68. С.М. Репинский. *Введение в химическую физику поверхности твердых тел* (Новосибирск, Наука, 1993), с.94
69. Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков, В.М. Фетисова. Электрические и фотоэлектрические свойства диодных структур $\text{Pd-p-p}^+\text{-InP}$ и изменение их в атмосфере водорода // ФТП, 1992, т. 26, в. 10, с. 1750-1754.
70. C. C. Ndaya, N. Javahiraly and A. Brioude, Recent Advances in Palladium Nanoparticles-Based Hydrogen Sensors for Leak Detection, *Sensors* 2019, 19, 4478; doi:10.3390/s19204478

ПРИЛОЖЕНИЕ

Программное обеспечение для управления спектральной установкой

```
unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, LPTIO,
  ExtCtrls, Enter_CPOS, StdCtrls, Spin, ShellAPI, ComCtrls, ConnectionUtils;
Type
  TNewData = procedure (AData: AnsiString ) of Object;
Type
  TConnectionThread = class(TThread)
  private
    RS_Connection: TRS232_Connection;
  public
    IsConnected: boolean;
    FOnNewData: TNewData;
    procedure Execute; Override;
    Constructor CreateThread( AConnectionParams: TConnectionParamsList );
    Destructor Destroy; Override;
    Property OnNewData: TNewData Read FOnNewData Write FOnNewData;
  End;
type
  TForm1 = class(TForm)
    Timer1: TTimer;
    Panel1: TPanel;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    ComboBox1: TComboBox;
    Button5: TButton;
    Button7: TButton;
    Button2: TButton;
    Memo1: TMemo;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure FormDestroy(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
    procedure Button4Click(Sender: TObject);
    procedure Button5Click(Sender: TObject);
    procedure Button7Click(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private { Private declarations }
    RS_Connection: TRS232_Connection;
    Lpt : TLptPortConnection;
    ConnectionThread: TConnectionThread;
    Procedure GetConnectionParams( Var AConnectionParams: TConnectionParamsList );
  public
    { Public declarations }
    function GetCurrentPort : byte;
    function GetCurrentRegister : byte;
```

```

//*****PIN*****
function Pin2 : boolean;
function Pin3 : boolean ;
function Pin4 : boolean ;
function Pin5 : boolean ;
function Pin6 : boolean ;
function Pin1 : boolean ;
function InMode : boolean ;
//*****
procedure ButtonPin2;
procedure ButtonPin3;
procedure ButtonPin4;
procedure ButtonPin5;
procedure ButtonPin6;
procedure InOut;
//*****
end;

var
Form1: TForm1;
speed, CPOS,NPOS:real;
N: integer;
DataWrite, DataRead: byte;
CharWrite, CharRead:Char;

implementation
{$R *.DFM}
Constructor TConnectionThread.CreateThread( AConnectionParams: TConnectionParamsList );
Begin
Create( TRUE );
IsConnected := FALSE;
FreeOnTerminate := FALSE;
RS_Connection := TRS232_Connection.Create( AConnectionParams );
If not RS_Connection.OpenConnection( NIL ) then
IsConnected := FALSE
Else
Begin
IsConnected := TRUE;
End;
End;

Destructor TConnectionThread.Destroy;
Begin
RS_Connection.CloseConnection( NIL );
RS_Connection.Free;
End;

procedure TConnectionThread.Execute;
Var
AString: AnsiString;
AData_1, AData_2, AData_3: AnsiString;
AAnswer_1: AnsiString;

```

```

    AIntData,i: Byte;
    AStream: TMemoryStream;
Begin
    AString := 'OUTR?'#13;
    RS_Connection.WriteData( AString, NIL );
    RS_Connection.ReadData( 500, AString, NIL );
    Form1.Memo1.Lines.add ('Execute'+AString);
End;
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var msg : AnsiString;
    ConnectionParams: TConnectionParamsList;
begin
    Lpt := TLptPortConnection.Create;
    if not Lpt.Ready then
    begin
        msg := 'Ошибка при создании объекта Lpt, ERROR, = ' + IntToStr(GetLastError());
        Application.MessageBox(PChar(msg),'ERROR',MB_OK);
    end;
    ComboBox1.Items.Clear;
    ComboBox1.Text := "";
    if Lpt.IsPortPresent(LPT1) then ComboBox1.Items.Add('$3BC');
    if Lpt.IsPortPresent(LPT2) then ComboBox1.Items.Add('$378'); //-: $378 LPT2!
    if Lpt.IsPortPresent(LPT3) then ComboBox1.Items.Add('$278');

    if 0<>ComboBox1.Items.Count then ComboBox1.ItemIndex := 0;
    msg:='OUTX0'#13;
    GetConnectionParams( ConnectionParams );
    ConnectionThread := TConnectionThread.CreateThread( ConnectionParams );
    If ConnectionThread.IsConnected = TRUE then
    Begin
        Memo1.Clear;
        Memo1.Lines.Add( '=====');
        Memo1.Lines.Add( 'OK!' );
        ConnectionThread.Resume;
    End
    Else
    Begin
        ConnectionThread.Free;
        ConnectionThread := NIL;
        Memo1.Lines.Add( '=====');
        Memo1.Lines.Add( 'FAIL!' );
    End;
end;
Procedure TForm1.GetConnectionParams( Var AConnectionParams: TConnectionParamsList );
Begin
    AConnectionParams.TimeOut := 0;
    AConnectionParams.ICMPOnConnect := FALSE;
    AConnectionParams.PortName := 'COM1';
    AConnectionParams.BaudRate := CBR_19200;
    AConnectionParams.StopBits := ONESTOPBIT;
    AConnectionParams.ByteSize := 8;
    AConnectionParams.Parity := NOPARITY;

```

```

End;
procedure TForm1.FormDestroy(Sender: TObject);
begin
    Lpt.Destroy;
end;
function TForm1.GetCurrentPort : byte;
begin
    if '$3BC' = ComboBox1.Text then
        GetCurrentPort:=LPT1
    else
        if '$378' = ComboBox1.Text then
            GetCurrentPort:=LPT2    else
            GetCurrentPort:=LPT3;
end;
function TForm1.Pin2 : boolean ;
Var
    d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (1 = (1 and Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0))) ;
    Pin2 := d;
end;
function TForm1.Pin3 : boolean ;
Var
    d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (2 = (2 and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,0))) ;
    Pin3 := d;
end;
function TForm1.Pin4 : boolean ;
Var
    d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (4 = (4 and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,0))) ;
    Pin4 := d;
end;
function TForm1.Pin5 : boolean ;
Var
    d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (8 = (8 and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,0))) ;
    Pin5 := d;
end;
function TForm1.Pin6 : boolean ;
Var
    d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (16 = (16 and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,0))) ;

```

```

    Pin6 := d;
end;
function TForm1.Pin1 : boolean ;
Var
d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d xor (STROBE = (STROBE and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,2))) ;
    Pin1 := d;
end;
function TForm1.InMode : boolean ;
Var
d : boolean;
begin
    d := true;
    d := d and (DIRECTION = (DIRECTION and Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,2))) ;
    if Lpt.IsPortBidirectional(GetCurrentPort)= true then InMode := d else InMode := false;
end;

procedure TForm1.ButtonPin2;
begin
Lpt.WritePort (GetCurrentPort,0,(1 xor Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0) ));
end;
procedure TForm1.ButtonPin3;
begin
Lpt.WritePort (GetCurrentPort,0,(2 xor Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0) ));
end;
procedure TForm1.ButtonPin4;
begin
Lpt.WritePort (GetCurrentPort,0,(4 xor Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0) ));
end;
procedure TForm1.ButtonPin5;
begin
Lpt.WritePort (GetCurrentPort,0,(8 xor Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0) ));
end;
    procedure TForm1.ButtonPin6;
    begin
Lpt.WritePort (GetCurrentPort,0,(16 xor Lpt.ReadPort( (GetCurrentPort) ,0) ));
end;

{Регистр контроля}

procedure TForm1.InOut;
begin
if Lpt.IsPortBidirectional(GetCurrentPort)= true then
begin
Lpt.WritePort(GetCurrentPort,2, (DIRECTION xor Lpt.ReadPort(GetCurrentPort,2))) ;
end else
    MessageBox(Handle,PChar(INTEGRATED PERIPHERALS, PARALLEL PORT
MODE:/EPP.),
    PChar('не доступен EPP режим'),MB_ICONINFORMATION + MB_OK
+MB_DEFBUTTON2);
end;

```



```

Procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
Var a:Real;
    b,i:integer;
    AString: AnsiString;
    x:string;
    ConnectionParams: TConnectionParamsList;
Begin
    AString := 'OUTX0'#13;
    Form2.ShowModal;
    CPOS:=StrToFloat(Form2.Edit1.Text);
    RS_Connection := TRS232_Connection.Create( ConnectionParams );
    If (400>CPOS) THEN
        Begin
            a:=CPOS+1;
            b:=Trunc(a);
            for i:=0 to b*305 do
                begin

                    if Pin2 = true then ButtonPin2;//8: 1001
                    if Pin3 = false then ButtonPin3;
                    if Pin4 = false then ButtonPin4;
                    if Pin5 = true then ButtonPin5;

                    if Pin2 = false then ButtonPin2;//6: 0101
                    if Pin3 = true then ButtonPin3;
                    if Pin4 = false then ButtonPin4;
                    if Pin5 = true then ButtonPin5;

                    if Pin2 = false then ButtonPin2;//4: 0110
                    if Pin3 = true then ButtonPin3;
                    if Pin4 = true then ButtonPin4;
                    if Pin5 = false then ButtonPin5;

                    if Pin2 = true then ButtonPin2;//2: 1010
                    if Pin3 = false then ButtonPin3;
                    if Pin4 = true then ButtonPin4;
                    if Pin5 = false then ButtonPin5;
                end;
            For i:=0 to 800*305 do
                Begin
                    CPOS:=0;
                    if Pin2 = true then ButtonPin2;//1: 1000
                    if Pin3 = false then ButtonPin3;
                    if Pin4 = false then ButtonPin4;
                    if Pin5 = false then ButtonPin5;

                    if Pin2 = false then ButtonPin2;//3: 0010
                    if Pin3 = false then ButtonPin3;
                    if Pin4 = true then ButtonPin4;
                    if Pin5 = false then ButtonPin5;
                end;
            end;
        end;
    end;
end;

```

```

if Pin2 = false then ButtonPin2;//5: 0100
if Pin3 = true then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;

if Pin2 = false then ButtonPin2;//7: 0001
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = true then ButtonPin5;
    if (i mod 305)=0 then
        Begin
            AString := 'OUTR?'#13;
            connectionthread.RS_Connection.WriteData(AString,nil);
            connectionthread.rs_connection.ReadData(100,AString,nil);
            Memo1.Lines.Add(FloatToStr(CPOS+i/305)+'
'+FloatToStr((CPOS+i/305+146.6)*0.00143)+' '+AString);
        End;
    End;
End
ELSE
Begin
    a:=800-CPOS;
    b:=Trunc(a);
    for i:=0 to b*305 do
        begin
if Pin2 = true then ButtonPin2;//1: 1000
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;

if Pin2 = false then ButtonPin2;//3: 0010
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = true then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;

if Pin2 = false then ButtonPin2;//5: 0100
if Pin3 = true then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;

if Pin2 = false then ButtonPin2;//7: 0001
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = true then ButtonPin5;
            end;
            For i:=0 to 800*305 do
                Begin
                    CPOS:=800;
if Pin2 = true then ButtonPin2;//8: 1001
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = true then ButtonPin5;

```

```

if Pin2 = false then ButtonPin2;//6: 0101
if Pin3 = true then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = true then ButtonPin5;

if Pin2 = false then ButtonPin2;//4: 0110
if Pin3 = true then ButtonPin3;
if Pin4 = true then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;

if Pin2 = true then ButtonPin2;//2: 1010
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = true then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;
    if (i mod 305)=0 then
        Begin
            AString := 'OUTR?'#13;
            connectionthread.RS_Connection.WriteData(AString,nil);
            connectionthread.rs_connection.ReadData(100,AString,nil);
            Memo1.Lines.Add(FloatToStr(CPOS-i/305)+' '+FloatToStr((CPOS-
i/305+146.6)*0.00143)+' '+AString);
        End;
    End;
End;
End;
End;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
begin
Timer1.Destroy;
Application.Terminate;
end;
procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);
begin
if Pin6 = false then ButtonPin6;
end;
procedure TForm1.Button7Click(Sender: TObject); //BACKWARD
var i:integer;
begin
if Pin2 = false then ButtonPin2;
if Pin3 = false then ButtonPin3;
if Pin4 = false then ButtonPin4;
if Pin5 = false then ButtonPin5;
for i:=1 to 305 do
    Begin
        if Pin2 = true then ButtonPin2;//8: 1001
        if Pin3 = false then ButtonPin3;
        if Pin4 = false then ButtonPin4;
        if Pin5 = true then ButtonPin5;

        if Pin2 = false then ButtonPin2;//6: 0101
        if Pin3 = true then ButtonPin3;
        if Pin4 = false then ButtonPin4;

```

```

    if Pin5 = true then ButtonPin5;

    if Pin2 = false then ButtonPin2;//4: 0110
    if Pin3 = true then ButtonPin3;
    if Pin4 = true then ButtonPin4;
    if Pin5 = false then ButtonPin5;

    if Pin2 = true then ButtonPin2;//2: 1010
    if Pin3 = false then ButtonPin3;
    if Pin4 = true then ButtonPin4;
    if Pin5 = false then ButtonPin5;
End;
End;

Procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject); //FORWARD
Var i:integer;
Begin
    if Pin2 = true then ButtonPin2;
    if Pin3 = false then ButtonPin3;
    if Pin4 = false then ButtonPin4;
    if Pin5 = true then ButtonPin5;
for i:=1 to 305 do
    Begin
        if Pin2 = true then ButtonPin2;//1: 1000
        if Pin3 = false then ButtonPin3;
        if Pin4 = false then ButtonPin4;
        if Pin5 = false then ButtonPin5;

        if Pin2 = false then ButtonPin2;//3: 0010
        if Pin3 = false then ButtonPin3;
        if Pin4 = true then ButtonPin4;
        if Pin5 = false then ButtonPin5;

        if Pin2 = false then ButtonPin2;//5: 0100
        if Pin3 = true then ButtonPin3;
        if Pin4 = false then ButtonPin4;
        if Pin5 = false then ButtonPin5;

        if Pin2 = false then ButtonPin2;//7: 0001
        if Pin3 = false then ButtonPin3;
        if Pin4 = false then ButtonPin4;
        if Pin5 = true then ButtonPin5;
    End;
End;
Procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
Begin
    Form2.ShowModal;
    CPOS:=StrToFloat(Form2.Edit1.Text);
    Label2.Caption:=FloatToStr(CPOS)+' текущая позиция ';
End;
END.

```