

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу **В.А. Шутаева**
**«СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ДИОДНОЙ СТРУКТУРЫ Pd/ОКСИД/InP»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.10 – физика полупроводников

Актуальность работы

В настоящее время мировой рынок коммерческого водорода и водородных технологий является одним из самых быстрорастущим. Как показывают предварительные оценки, к 2050 г. потребление водорода в качестве источника энергии может возрасти десятикратно, и в глобальном энергетическом балансе “зеленый” водород должен занять 15-20%, постепенно вытесняя углеродную энергетику.

В рамках развития водородных технологий важное место занимает разработка датчиков и сенсоров водорода, которые бы обеспечивали требования безопасности при его хранении и транспортировке. Анализ литературы, представленный автором диссертации, свидетельствует, что фотоэлектрический способ детектирования водорода с применением диодов Шоттки с палладиевым слоем является одним из наиболее эффективных и перспективных. Поэтому детальное изучение электрических и фотоэлектрических характеристик, а также механизмов токопрохождения в структурах на основе диодов Шоттки с палладиевым слоем, выполненное автором, представляется весьма актуальным и представляющим практический интерес.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из 3 глав и приложения, ее объем занимает 124 страницы.

Структура пояснительной записки диссертации построена по традиционному плану:

Глава 1 – Литературный обзор по современным сенсорам водорода.

Глава 2 – Разработка технологии создания газочувствительного элемента.

Глава 3 – Экспериментальные исследования чувствительности разработанных полупроводниковых сенсоров к водороду.

Первая часть диссертационной работы посвящена анализу и экспериментальному подбору пары металл-полупроводник с точки зрения максимальной чувствительности к парам водорода. Здесь автором было показано, что наилучший эффект достигается при небольшом различии работ выхода металла и полупроводника. В присутствии паров водорода величина барьера еще понижается, что потенциально обеспечивает высокую чувствительность и выходной ток газовых датчиков. Такими свойствами и обладает система Pd-InP.

Далее в работе были изготовлены экспериментальные образцы диодов Шоттки Pd/InP на основе InP *n*-типа проводимости. Установлены основные механизмы проводимости полученных диодов Шоттки при комнатной и в диапазоне пониженных температур (до 90 К). Показано, что в присутствии водорода туннельный механизм проводимости становится преобладающим. При этом происходит существенное снижение

высоты потенциального барьера диода. Проанализирована и объяснена очень малая величина напряжения отсечки, полученная на изготовленных структурах Pd/InP, а также возможность и перспективы изготовления на них датчика водорода с учетом узкого (не более 0 - 1%) диапазона чувствительности.

В последующем автор сконцентрировал внимание на разработке газочувствительных структур Pd/Оксид/InP с промежуточным слоем оксида, как более перспективных для изготовления датчиков водорода. Слой оксида получался методом анодного окисления и представлял собой, как показано в диссертации, сложную аморфную смесь оксидов индия и фосфора. С помощью такого промежуточного слоя удастся значительно уменьшить взаимопроникновение атомов Pd и полупроводника, снизить интерфейсную плотность состояний и тем самым устранить пиннинг уровня Ферми, присущее чистому барьеру Шоттки Pd/InP. Были также проведены электрические исследования изготовленных МОП-структур Pd/Оксид/InP, которые по аналогии с Pd/InP выявили преобладание туннельного механизма проводимости с увеличением концентрации водорода в газовой смеси в этом типе приборов. Обнаружено, что напряжение отсечки в структурах Pd/Оксид/InP имеет величину выше теоретической высоты барьера в диодах Шоттки. Дано объяснение этому факту с точки зрения наличия промежуточного диэлектрического слоя (с. 58).

Автором подробно изучался импеданс структур Pd/Оксид/InP в атмосфере воздуха и в парах водорода, в рамках чего были выполнены детальные измерения вольт-фарадных характеристик диодов Шоттки и МОП-структур на воздухе и в газовой среде с содержанием водорода 4% в диапазоне частот 33 Гц...100 кГц. В результате изучения и моделирования характеристик определена величина сопротивления оксидного слоя без/и в присутствии паров водорода.

Экспериментально обнаружено увеличение емкости на 3-4 порядка при помещении МОП-структур в атмосферу водорода с концентрацией водорода более 1%. Этот эффект объясняется автором как результат образования связанного положительного заряда в объеме оксида или вблизи границы раздела Pd/Оксид, который связан с проникновением в рыхлый аморфный слой оксида атомов водорода.

Наибольшую чувствительность полупроводниковые датчики водорода продемонстрировали в режиме фотоотклика, поэтому во второй части работы проводились исследования фотоэлектрических свойств изготовленных структур. Здесь были выяснены преобладающие механизмы токопрохождения в зависимости от температуры, приложенного смещения и присутствия водорода в атмосфере.

Проведенные измерения фоточувствительности структур Pd/InP (в режиме фототока короткого замыкания) позволили определить минимальную концентрацию водорода, которую можно зарегистрировать с помощью предлагаемого датчика, в 0.7%. При этом быстрота реакции структуры на появление водорода с концентрацией 4% в окружающей среде оценена в 10 с, что нельзя рассматривать как приемлемое время.

В то же время измерения фоточувствительности МОП-структур Pd/Оксид/InP (в режиме фото-эдс холостого хода) дали существенно лучшие показатели, соответственно, 0.05% и 0.5 с. На данных структурах показана возможность количественного определения концентрации водорода в газовой среде по измерениям фото-эдс.

Практическая значимость

В диссертационной работе продемонстрировано, что созданные МОП-структуры перспективны для использования в оптоэлектронном сенсоре водорода. Создан опытный образец газового датчика, включающий оптопару, состоящую из светодиода и фоточувствительной структуры Pd/Оксид/InP. Подобрано соотношение спектральных диапазонов светодиода и датчика для получения максимальной чувствительности.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в работе результатов и сформулированных выводов подтверждается использованием для измерений современного прецизионного оборудования, высоким уровнем методической проработки экспериментальных исследований, а также удовлетворительным согласием результатов эксперимента с теоретическими данными и с данными других авторов, опубликованными в литературе.

Результаты исследований, представленных в диссертации, опубликованы в научных журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах цитирования, были доложены на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1) Имеет место некорректное сопоставление кубической гранцентрированной решетки, которую имеет металл палладий, со структурой каменной соли NaCl (с. 33). Если первый состоит из одинаковых атомов и обладает металлической химической связью, то вторая описывается решеткой Браве с базисом и характеризуется существенной долей ионности.

2) Зарегистрирована значительная температурная зависимость напряжения отсечки диода Шоттки на основе Pd/InP, намного превосходящая температурный дрейф ширины запрещенной зоны InP. Однако объяснения этому факту не сделано.

3) По выводам к главе 2. Наличие промежуточного слоя сдерживает взаимодействие палладия и InP при нанесении металла. Нужно было бы сказать, что тем самым устраняется эффект пиннинга уровня Ферми. Именно об этом и говорится в тексте главы.

4) В выводах по п. 3.1 утверждается, что основным механизмом в изменении высоты барьера Pd в структурах на InP при воздействии на них водородом является изменение работы выхода палладия. А почему не изменение работы выхода n -InP, которая легко модифицируется с изменением концентрации дефектов в полупроводнике?

5) В чем причина различия на три порядка постоянной Ричардсона в вакууме, определенной из эксперимента, и известной теоретической величины (с. 50)? Можно ли здесь пользоваться формулой для тока насыщения со с. 49?

б) Сбита нумерация цитированной литературы (с. 37, 49 и др.).

Приведенные замечания ни в коей мере не снижают значимости и научной новизны диссертационной работы. Диссертационная работа В.А. Шутаева является законченным

научным исследованием, она полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук» от 19.08.2019 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Шутаев Вадим Аркадьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Профессор, доктор физико-математических наук,
профессор кафедры «Микро- и наноэлектроника»
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Зубков Василий Иванович

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Адрес: 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

Раб. т.: (812) 234-3164, факс: (812) 346-2758

моб. т. +79216597464

e-mail: vzubkovspb@mail.ru