УДК 681.586.57, 621.383.52

Т.В. СТОЯНОВА, *канд. техн. наук, доцент, Stoyanova_tv@list.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
Х.М. САЛИХОВ, *докторант, ns@iropt6.ioffe.ru*
К.В. КАЛИНИНА, *аспирант, ns@iropt6.ioffe.ru*
Н.Д. СТОЯНОВ, *старший научный сотрудник, ns@iropt6.ioffe.ru*
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

T.V. STOYANOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, Stoyanova_tv@list.ru*
Sain Petersburg State Mining Institute (Technical University)
Kh. M. SALIKHOV, *the doctoral candidate, ns@iropt6.ioffe.ru*
K.V.KALININA, *post-graduate student, ns@iropt6.ioffe.ru*
N.D. STOYANOV, *senior research assistant, ns@iropt6.ioffe.ru*
Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Предложен новый фотоэлектрический метод детектирования водорода, в основе которого лежит использование сильной зависимости фотоЭДС гетероструктур A^3B^5 с Pd-контактом от концентрации водорода. Данное влияние при комнатной температуре на несколько порядков сильнее, чем лежащее в основе существующих сенсоров влияние водорода на электрические характеристики твердотельных элементов. Разработана оригинальная конструкция малогабаритного сенсорного модуля на основе фоточувствительного элемента и инфракрасного светодиода, отвечающая требованиям водородной энергетики.

Ключевые слова: водородная энергетика, детектирование водорода, фотоэлектрический метод.

PHOTOELECTRIC METHOD OF HYDROGEN DETECTION

The new photoelectric method of the detection of hydrogen is proposed, based on strong dependence of the photo induced current on concentration of hydrogen in III-V heterostructures with Pd contact. The given influence at a room temperature is stronger on few orders than influence of hydrogen on electric characteristics of solid-state elements in existing sensors. The original design of portable sensor module was developed on the base of photosensitive element and infrared light-emitting diode that meet demands of hydrogen power engineering.

***Key words*:** hydrogen power engineering, detection of hydrogen, photoelectric method.

В последние годы в связи с проблемой уменьшения запасов газа и нефти внимание мирового научного сообщества все чаще обращается к поиску альтернативных источников энергии, при этом возникает устойчивый интерес к развитию водородной энергетики. Значимость этой проблемы была отмечена в 2006 г. В Столетнем Меморандуме, обращенном к главам ведущих держав (Великобритания, Германия, Италия, Канада, Россия, США, Франция) и подписанном ведущими учеными и специалистами в области водородной энергетики [2]. Меморандум призывает обратить серьезное внимание на развитие и поддержку

водородной энергетики и включить ее в рабочие программы правительств. В рамках этого направления ведутся работы по разработке топливных элементов, решаются проблемы транспортировки и хранения водорода, а также создаются сенсоры, способные регистрировать утечки водорода. Особое внимание уделяется детектированию взрывоопасной концентрации H_2 (около 4,7 %). Основные требования к таким сенсорам: стабильность работы при комнатной температуре, низкое энергопотребление, низкая цена и простота в эксплуатации. Миниатюрность датчиков открывает перспективу использования их в компактных приборах. Однако на сегодняшний день промышленное производство сенсоров, отвечающих всем требованиям водородной энергетики, не налажено.

В настоящее время имеется значительное количество публикаций о сенсорах водорода основанных на полевых транзисторах, МОП-структурах, диодах Шоттки с контактами из Pd и Pt, оксидах металлов, электрохимических, термоэлектрических, полимерных сенсорах и т.п. [3, 4, 5, 8]. Такие исследования ведутся в США, Германии, Англии, Японии, Китае, Испании, Чехии, Армении и России. Основным способом детектирования в этих сенсорах является регистрация изменения электрических параметров в присутствии водорода (изменение проводимости или емкости чувствительного элемента) [6, 7, 9]. Главным недостатком таких сенсоров является необходимость нагрева чувствительного элемента (рабочие температуры в интервале 200-800 °C).

В частности, уже разработаны или разрабатываются сенсоры водорода, основанные на следующих физических принципах:

1. Каталитические и электрохимические сенсоры водорода. Такие сенсоры производят, например «RKI Instruments» (http://www.rkiinstruments.com) и «Figaro» (http://www.figaro.co.jp).

Эти сенсоры обладают хорошей чувствительностью и приемлемой ценой, но имеют ряд существенных недостатков: высокая рабочая температура (до 400-450 °C), плохое быстродействие, что связано с протеканием медленных химических процессов, срок службы до 3 лет с заменой чувствительных ячеек раз в 6 месяцев.

На практике данный тип сенсоров сложно использовать для регистрации утечек водорода из топливных элементов, а также при его транспортировке и хранении, прежде всего, в связи с плохим быстродействием и недостаточной надежностью.

2. Твердотельные сенсоры водорода. Чаще всего в таких сенсорах используется пленка на основе SnO_2, напыленная на керамике или кремнии (http://h2scan.com), изготавливаются японской фирмой «Figaro», американской H2SCAN, «RKI Instruments» и рядом других.* Обычно используется также конструкция со встроенным нагревателем. Быстродействие таких сенсоров существенно лучше (ограничивается диффузией водорода к поверхности чувствительного слоя). Срок службы достигает 5 лет, а чувствительные ячейки могут работать без замены до одного года. Основными недостатками сенсоров данного типа также являются высокая рабочая температура (до 300-400° C), нестабильность работы (их показания сильно зависят от температуры, влажности среды, наличия в среде углеводородов), плохая селективность.

3. Водородные сенсоры на основе полевых транзисторов и диодов Шоттки с палладиевым слоем (фирмы «General Monitors Inc.», «Nippon Soken Inc.», «Argonne National Laboratory», «SenTech Corporation» и др. В данном типе сенсоров адсорбция молекул водорода на поверхности палладиевого слоя приводит к изменению тока через канал полевого транзистора или через диод Шоттки. Такие приборы могут работать при комнатной температуре, но чувствительность увеличивается только при нагреве. Быстродействие достаточно хорошее. В настоящий момент информация о разработке сенсоров водорода на основе регистрации изменения фотоэлектрических характеристик отсутствует.

В ряде работ, посвященных исследованиям структур с контактным слоем из палладия [6, 8], отмечается, что в этом слое происходит диссоциация молекул водорода на положи-

* См. вэб-сайты: http://h2scan.com; http://general-monitors.com; http://www.nipponsoken.com.

тельные ионы: $H_2 \rightarrow H^+ + H^+$. Вблизи поверхности полупроводника формируется положительно заряженный слой. В МДП-структурах этот слой меняет ток между истоком и стоком, в диодах Шоттки меняет высоту барьера, и, как следствие, емкость, и ток через переход металл – полупроводник. При комнатной температуре в большинстве случаев степень изменения электрических характеристик не обеспечивает необходимой чувствительности. Влияние водорода на электрические характеристики диодов и МДП-транзисторов усиливается при увеличении температуры, прежде всего, из-за увеличения степени диссоциации молекул. Наши исследования показали, что изменение фотоЭДС диодов Шоттки на основе полупроводников A^3B^5 с палладиевым слоем при их облучении инфракрасным светом, зависит от концентрации водорода в среде существенно сильнее, чем изменение их электрических характеристик [1]. На границе полупроводник – палладий всегда существует тонкая диэлектрическая пленка – слой оксида. Диссоциация водорода в Pd и образование заряженного слоя H^+ влияет на фотоЭДС двумя способами: уменьшается высота барьера Шоттки f_B или увеличивается толщина обедненной области в полупроводнике *p*-типа (в *n*-типе толщина обедненной области уменьшается).

При освещении структуры со стороны Pd-слоя, фотоны генерируют пары носителей электрон – дырка. Величина возникающей фотоЭДС зависит от толщины области объемного заряда (обедненной области у поверхности), в которой происходит разделение носителей. Незначительное изменение ширины заряженного слоя H^+ может приводить к существенному изменению толщины области объемного заряда в полупроводнике и, как следствие, к изменению фотоЭДС, что обусловливает преимущество фотоэлектрического способа регистрации водорода по сравнению с регистрацией изменения электрических параметров.

Для обеспечения максимальной эффективности генерации и разделения носителей целесообразно выращивание буферных слоев InP, а также гетероструктур на основе InGaAsSb/InP с высоким структурным совершенством и минимальной концентрацией носителей в эпитаксиальных слоях.

Максимальная чувствительность (уменьшение фотоЭДС более чем на два порядка) была получена у изотипной гетероструктуры n^+-InP/*n*-GaInAsP/Pd (рис.1, *а*). Положительно заряженный слой H^+ на поверхности тонкого диэлектрического слоя притягивает электроны к поверхности полупроводника и смещает пространственное распределение носителей в сторону уменьшения толщины обедненной области. Соответственно малое изменение концентрации водорода в среде приводит к очень сильному уменьшению фотоЭДС. Дополнительное преимущество структуры *n*-типа также состоит в том, что в ней существенно меньше концентрация глубоких уровней захвата в запрещенной зоне, чем в структурах *p*-типа и больше время жизни генерированных носителей.

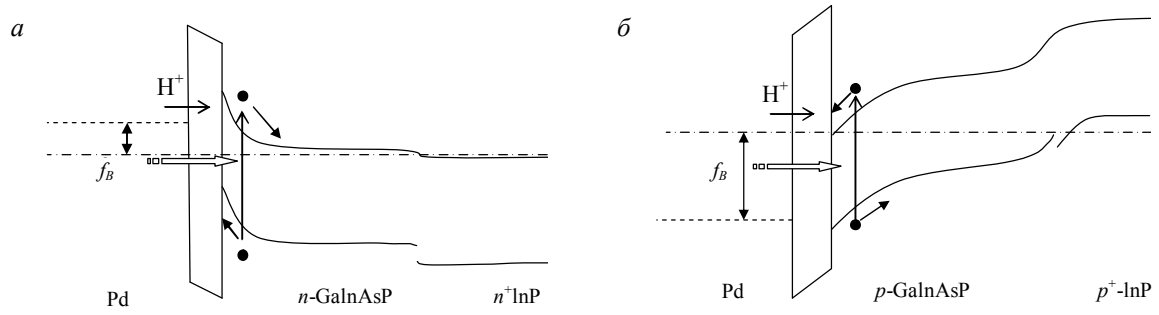


Рис.1. Зонные диаграммы структур Pd-*n*-GaInAsP-n^+InP (*а*) и Pd-*p*-GaInAsP-p^+-InP (*б*)

Однако следует отметить, что структура n^+-InP-*n*-GaInAsP-Pd удобна для регистрации малых концентраций водорода. При увеличении концентрации H_2 значение фотоЭДС уменьшается до трудно измеримого низкого уровня. Поэтому для измерения больших концентраций водорода удобнее использовать структуру p^+-InP-*p*-GaInAsP-Pd (рис.1, *б*), в которой происходит повышение фотоЭДС с ростом концентрации H_2.

Для получения фотоЭДС и регистрации ее изменения в присутствии водорода необходимо обеспечить управляемое облучение диода Шоттки источником электромагнитного излучения инфракрасного диапазона (рис.2). Успехи в развитии технологии светодиодов для инфракрасной области позволили совместно с ООО АИБИ (www.ibsg-st-petersburg.com) разработать оригинальную конструкцию малогабаритного сенсорного модуля. Сенсорный модуль включает в себя оптопару светодиодный чип – фоточувствительный чип с Pd-контактом, термохолодильник и термосенсор. Светодиодный кристалл в отличие от тепловых источников обеспечивает излучение в достаточно узком спектральном диапазоне. Компактность, низкое потребление электрической энергии и большой срок службы (100000 ч) светодиодного чипа обеспечивают ему преимущество по сравнению с другими источниками инфракрасного излучения. Быстродействие светодиода (примерно 10 нс) позволяет использовать импульсный режим работы с синхронным усилением сигнала детектора, что существенно улучшает соотношение сигнал/шум.

Фотоэлектрический элемент и светодиодный элемент монтировались на теплопроводящих подложках, изготовленных по технологии LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic – керамика, обожженная при низких температурах). Керамические подложки со светодиодным и фотоэлектрическим элементом с помощью токопроводящего клея крепились к термохолодильнику (элемент Пельтье) размером 3 × 3 мм. На верхней поверхности термохолодильника монтировался безкорпусной термосенсор (терморезистор). При минимальном потреблении электрической мощности (десятки миллиампер) обеспечивается температурная стабилизация сенсора при температуре (10-15 °С). Предложенная нами оригинальная конструкция миниатюрного сенсорного модуля (диаметром 9 мм) оптимально решает проблему необходимости обеспечения излучения в инфракрасной области спектра и обеспечивает стабильность результатов измерений при изменении температуры окружающей среды в широком диапазоне.

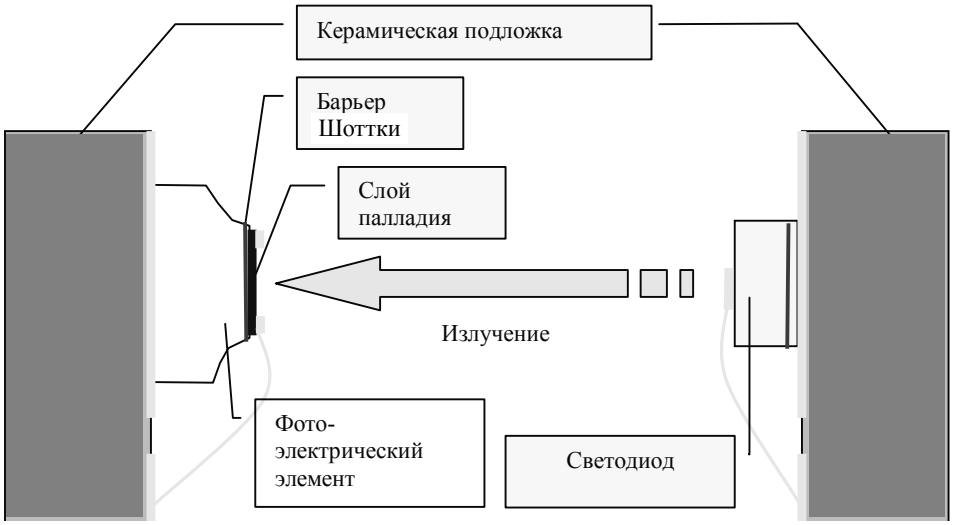


Рис.2. Схематическое изображение оптопары светодиод – фотоэлектрический элемент

Выводы

1. Определены критерии отбора оптимальных диодных структур на основе полупроводников A^3B^5 с палладиевым контактом для создания высокочувствительных сенсоров водорода. Максимальная чувствительность к водороду (уменьшение фотоэдс более чем на два порядка) была достигнута для диодов Шоттки с Pd-контактом на основе гетероструктур n^+-InP-n-GaInAsP. Такая структура пригодна для регистрации малых концентрации водорода. При увеличении концентрации водорода фотоЭДС падает до минимального уровня. Для измерения больших концентраций удобнее использовать структуру Pd-p^+-InP-p-GaInAsP, в которой происходит увеличение фотоЭДС с ростом концентрации H_2.

2. Разработана оригинальная конструкция малогабаритного (диаметром 9 мм) сенсорного модуля для регистрации водорода, включающего оптопару светодиод – фоточувствительный элемент с Pd-контактом, термохолодильник и термосенсор. Главными преимуществами использования светодиодного кристалла в качестве источника излучения являются компактность, низкое потребление электрической энергии и большой срок службы (100000 ч).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ковалевская Г.Г.* Электрические и фотоэлектрические свойства диодных структур Pd-p-p^+-InP и изменение их в атмосфере водорода // Физика и техника полупроводников. 1992. Т.26. № 10. С.1750-1754.

2. Столетний меморандум, 13 ноября 2006 // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3(47). С.11.

3. *Arutyunian V.M.* Hydrogen sensors // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2007. Vol.3. P.33-42.

4. *Fields L.L., Zheng J.P., Cheng Y.* and *Xiong P.* Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt // Applied Physics Letters. 2006. Vol.88. P.263102.

5. *Ito K.* Hydrogen – sensitive Schottky barrier diodes // Surf. Sci. 1979. Vol.86. P.345.

6. *Jamamoto N., Tonomura S., Matsuoka T., Tsubomura H.* A study on a palladium – titanium oxide Shottky diode as a detector for gaseous components // Surf. Sci. 1980. Vol.92. P.400.

7. *Lundström I., Shivaraman M.S., Svensson C.M.* A hydrogen – sensitive Pd-gate MOS transistor // J. Appl. Phys. 1975. Vol.46. N 9. P.3876.

8. *Steele M.C., Hile L.W., Maclver B.A.* Hydrogen – sensitive palladium gate MOS capacitors // J. Appl. Phys. 1976. Vol.47. N. 6. P.2537.

9. *Yousuf M., Kuliyev B., Lalevic B.* Pd-InP Schottky diode hydrogen sensors // Sol.-St Electron. 1982. Vol.25. N 8. P.753.

REFERENCES

1. *Kovalevsky G.G., Meredov M.M, Russu E.V., Salihov H.M., Slobodchikov S.V., Fetisova V.M.* Electrical and photo-electrical properties of diode structures Pd-p-p^+-InP and their change in hydrogen atmosphere // Physics and technics of semiconductors. 1992. Vol.26. № 10. P.1750-1754.

2. The centenary memorandum, on November, 13th 2006 // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2007. Vol.3. P.11.

3. *Arutyunian V.M.* Hydrogen sensors // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2007. Vol.3. P.33-42.

4. *Fields L.L., Zheng J.P., Cheng Y.* and *Xiong P.* Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt // Applied Physics Letters. 2006. Vol.88. P.263102.

5. *Ito K.* Hydrogen – sensitive Schottky barrier diodes // Surf. Sci. 1979. Vol.86. P.345.

6. *Jamamoto N., Tonomura S., Matsuoka T., Tsubomura H.* A study on a palladium – titanium oxide Shottky diode as a detector for gaseous components // Surf. Sci. 1980. Vol.92. P.400.

7. *Lundström I., Shivaraman M.S., Svensson C.M.* A hydrogen – sensitive Pd-gate MOS transistor // J. Appl. Phys. 1975. Vol.46. N 9. P.3876.

8. *Steele M.C., Hile L.W., Maclver B.A.* Hydrogen – sensitive palladium gate MOS capacitors // J. Appl. Phys. 1976. Vol.47. N. 6. P.2537.

9. *Yousuf M., Kuliyev B., Lalevic B.* Pd-InP Schottky diode hydrogen sensors // Sol.-St Electron. 1982. Vol.25. N 8. P.753.