

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК 53.09

ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ НАКОПИЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ ПАЛАДІЮ

А. І. Манілов, В. А. Скришевський, С. О. Алексєєв, Г. В. Кузнєцов

Інститут високих технологій,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, вул. Володимирська, 64, Київ, Україна
anmanilov@univ.kiev.ua

ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ НАКОПИЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ ПАЛАДІЮ

А. І. Манілов, В. А. Скришевський, С. О. Алексєєв, Г. В. Кузнєцов

Анотація. Досліджено вплив молекулярного водню на електрофізичні властивості структур на основі товстих мембран мезо-поруватого кремнію (мезо-ПК) із різним вмістом наночастинок Pd. Виміряно кінетику зміни активного опору і комплексного імпедансу, та їх залежності від напруги у атмосфері з H_2 та протягом релаксації на повітрі. Отримано різні закономірності зміни електрофізичних характеристик для різного вмісту паладію у зразках, а також ефект необоротного зростання опору структур. Проаналізовано механізми сорбції водню зразками та запропоновано пояснення їх впливу на процеси переносу заряду у структурах.

Ключові слова: поруватий кремній, наночастинок паладію, водень, електрофізичні властивості

INFLUENCE OF HYDROGEN SORPTION PROCESSES ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POROUS SILICON FREE LAYERS WITH PALLADIUM NANOPARTICLES

A. I. Manilov, V. A. Skryshevsky, S. A. Alekseev, G. V. Kuznetsov

Abstract. Influence of molecular hydrogen sorption processes on electrophysical properties of meso-porous silicon (meso-PS) free layers with different amounts of palladium nanoparticles was investigated. Active resistivity and complex impedance kinetics and voltage regularities were measured, as in atmosphere with H_2 , so during relaxation in air. Different regularities of electrophysical properties for diverse amounts of palladium in the samples were obtained, as well as irreversible resistivity growth effect. Hydrogen sorption mechanisms and their influence on charge transfer processes were analyzed.

Keywords: porous silicon, palladium nanoparticles, hydrogen, electrical

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ

А. И. Манилов, В. А. Скрышевский, С. А. Алексеев, Г. В. Кузнецов

Аннотация. Исследовано влияние молекулярного водорода на электрофизические свойства структур на основе толстых мембран мезопористого кремния (мезо-ПК) с разным содержанием наночастиц Pd. Измерено кинетику изменения активного сопротивления и комплексного импеданса, а также их зависимость от напряжения в атмосфере с H_2 и при релаксации на воздухе. Получены разные закономерности изменения электрофизических характеристик для разного содержания палладия в образцах, а также эффект необратимого возрастания сопротивления структур. Проанализированы механизмы сорбции водорода образцами и предложено объяснение их влияния на процессы переноса заряда в структурах.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы палладия, водород, электрофизические свойства

1. Вступ

Як відомо, поруватий кремній (ПК) може ефективно застосовуватись для створення сенсорів водню, що обумовлюється великою питомою поверхнею і суттєвою залежністю його оптичних та електричних характеристик від хімічного складу оточуючої атмосфери [1–2]. Нанесення палладію на кремній та ПК інтенсифікує взаємодію з H_2 і покращує швидкодію і чутливість сенсорів, за рахунок каталітичної активності металу [2–4]. Тому дослідження і розробка сенсорних структур на основі ПК і нано-Pd на даний час є одним з перспективних напрямків напівпровідникової сенсоріки [5–6].

Можливість застосування ПК як твердотілого накопичувача водню, за рахунок наявності силанових SiH_x груп, робить його одним з перспективних матеріалів водневої енергетики [7–8]. Проте, постає питання щодо можливості збагачення початкового вмісту водню шляхом обробки ПК молекулярним воднем, водневою плазмою або реакцією у електроліті [9–11]. Каталітичні властивості Pd, які зазвичай використовуються у сенсорах на основі структур ПК/Pd, можуть збільшити ефективність сорбції H_2 , тобто збільшити накопичення [11]. Додатково, буде відбуватися зв'язування водню у самому Pd, за рахунок утворення гідриду [12].

Слід відзначити, що дослідження сенсорних властивостей подібних структур зазвичай проводиться на структурах типу Pd / тонкий шар ПК / кристалічна підкладина Si, і ґрунтується на вимірах кінетики провідності під дією коротких імпульсів малої концентрації H_2 [2–5].

Також відомо, що водень, хімічно зв'язаний на поверхні та у об'ємі ПК, суттєво впливає на процес переносу заряду в матеріалі [1, 13]. В той же час, значно менше досліджуються мембрани або вільні шари ПК (англ. free standing films), і практично не приділено уваги аналізу змін електрофізичних властивостей ПК протягом тривалої обробки у молекулярному водні при значних тисках, що є вкрай важливим як для визначення механізмів зв'язування водню у твердотільному накопичувачі, так і зв'язування фізичних процесів у сенсорах водню.

Метою даної роботи є дослідження впливу сорбції молекулярного водню на електрофізичні властивості структур на основі ПК і Pd.

2. Експериментальна частина

2.1. Виготовлення зразків

Було створено 3 типи структур: вільні шари ПК, ПК + 1 % Pd, ПК + 10 % Pd.

Зразки мезо-ПК (поруватість 55 %, товщина 300 мкм) одержували шляхом електрохімічного травлення (100 мА/см²) пластини кремнію (p^{++} , орієнтація (100), $\Omega = 0.001$ Ом·см) у суміші 48 % HF з етиловим спиртом (співвідношення 1:1 за об'ємом) протягом 2 годин. Після закінчення анодування плівку ПК відділяли від основи сильним імпульсом струму (1 А/см², 5 сек). Її товщина становила 300 мкм.

Введення нано-Pd у вільні шари ПК виконувалось у кілька етапів [14]. Для видалення оксидного шару плівки ПК промивали сумішшю HF(48 %):етанол (1:9) протягом 5 хвилин, після чого чистим етанолом. Далі зразки ПК

занурювали у ацетонітрильні розчини ацетату паладію ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) на 1 годину, після чого промивали ацетонітрилом та висушували на повітрі. Це супроводжувалось процесами відновлення Pd на поверхні ПК. Об'єм розчинів $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ становив 1 мл розчину на 10 мг ПК, концентрація — 0,001 моль/л та 0,01 моль/л для одержання зразків з 1 % та 10 % масовим вмістом Pd відповідно. Знебарвлення розчинів, що мали вихідний жовтий колір, по закінченню обробки, та зростання маси зразків вказує на кількісне осадження паладію.

Поверхня зразків з одного боку є гладкою (за рахунок відокремлення поруватого шару), з іншого шороховатою. Частинки Pd розподілялись рівномірно по поверхні, проникаючи всередину поруватої матриці, що було перевірено методами мікроскопії поверхні та бічного зламу зразків. Контакти створювались методом термічного напilenня Ni у вакуумі. Перелік типів зразків приведено у табл. 1.

Табл. 1

Види зразків

	Шороховата поверхня (верх)	Гладка поверхня (низ)
ПК		Ni суцільна металізація
ПК+1 %Pd	Ni контакти, діаметром 1 мм	Pd острівцева металізація
ПК+10 %Pd		Pd суцільна металізація

2.2. Дослідження процесів адсорбції-десорбції H_2

Для дослідження адсорбції H_2 у зразках, вони розміщувались у герметичному резервуарі, в який нагнітався водень за допомогою генератору «Градiєнт-М1». Парціальний тиск водню у повітрі обирався у діапазоні 1–50 кПа. До зразків було підключено контакти, що дозволяли вимірювати електрофізичні характеристики протягом експерименту.

Десорбція H_2 зі структур фіксувалась сенсором «Sensera-NS139», який під'єднувався до резервуару зі зразком замість генератора, одразу після завершення витримки у водні.

2.3. Дослідження електрофізичних властивостей та інфрачервоних спектрів

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) вимірювались у темряві за допомогою потенціостату ПИ-50. Залежності комплексного імпедан-

су зразків від напруги і часу реєструвались за допомогою приладу Е7–20, на частоті 1 кГц, з амплітудою тестового сигналу 0.1 В. Саме такі характеристики обрано через складність еквівалентної схеми цих структур, та з міркувань відстеження змін у процесах перезарядки електронних станів [15]. Гладка поверхня зразків (нижній контакт) при вимірах знаходилась під 0 потенціалом, напруга прикладалась до шороховатої поверхні (верхнього Ni контакту).

Спектри пропускання реєструвались за допомогою Фур'є-спектрометру Perkin Elmer Spectrum BXII у діапазоні 7800–400 cm^{-1} . Для цього виготовлялись таблетки, шляхом пресування суміші порошку зразка з КВг. Суміш робилась у співвідношенні зразок:КВг як 1:25 за масою.

3. Результати і обговорення

3.1. Вихідні електрофізичні характеристики зразків

Зразки вільних шарів мезо-ПК є товстими (300 нм) та високоомними, що визначається ефектами збіднення (компенсації) [2, 13]. Внаслідок останніх, рівень Фермі фіксується біля середини забороненої зони, та виникає модуляція зон і так звані хвости щільності станів на краях дозволених зон [2, 13]. Експериментальні вихідні залежності постійного струму та імпедансу мембран ПК від напруги на середніх частотах (1 кГц) є асиметричними (рис. 1). Це може бути пояснено нерівномірним розподілом концентрації електронних станів у забороненій зоні ПК [15]. При цьому основним механізмом переносу заряду є стрибковий, між станами поблизу рівня Фермі, а також струм вільних носіїв вище рівня протікання [13, 15].

Опір та модуль імпедансу структур зменшуються із зростанням вмісту Pd. При цьому у зразках ПК + 1 % Pd практично зникає перепад імпедансу при зміні полярності, в той час як ПК + 10 % Pd має виражене зростання цього ефекту (див. рис. 1). Це пов'язано із проникненням частинок Pd всередину поруватої матриці, а саме відповідним зменшенням ефективної товщини шару ПК, утворенні додаткових дефектних рівнів у забороненій зоні та перерозподілі концентрації електронних станів, більший ролі бар'єрних ефектів на контактах та емісійного механізму транспорту [15].

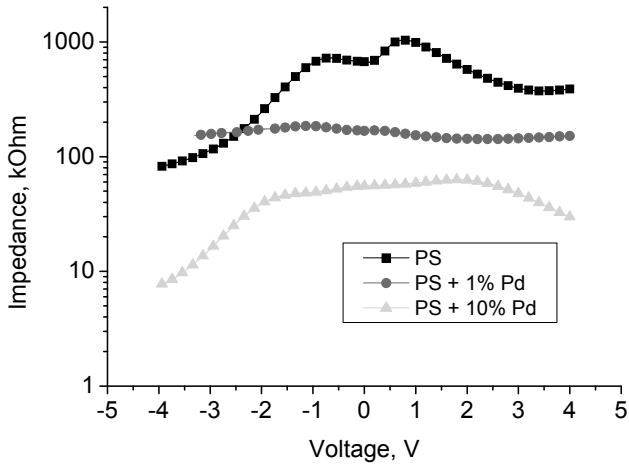


Рис. 1. Вихідна залежність модуля імпедансу зразків від напруги на частоті 1 кГц

3.2. Зміна електрофізичних властивостей зразків протягом сорбції та десорбції водню

Сорбція водню у зразках досліджувалась при їх розміщенні у атмосфері з H_2 (парціальний тиск 1–50 кПа). Встановлено, що у даному діапазоні тисків величина зміни опору та імпедансу структур не залежить від концентрації H_2 , хоча присутні незначні відмінності у кінетиці. Проте, характер зміни електрофізичних характеристик суттєво відрізняється для зразків із різним вмістом Pd.

3.2.1. Чистий ПК

Для вільних шарів ПК є характерним зростання активного опору та імпедансу у атмосфері з H_2 (рис. 2). Величина імпедансу може зростати до значень, на порядок більших за вихідні. Причому, зміни є практично симетричними відносно полярності, форма кривої імпедансу зберігається, що вказує на об'ємний ефект (а не контактний). Також, спостерігається симетричне зростання модуля фази. Кінетика зміни електрофізичних параметрів ПК під дією H_2 відносно повільна, характерний час відгуку складає кілька хвилин (див. рис. 2,b). У випадку вимірів ВАХ, значення струму спадало нижче межі чутливості приладів.

Протягом перших кількох годин релаксації зразків ПК на повітрі значення імпедансу поступово відновлюються (див. 2,c). Але потім починається зростання опору, що відображається у суттєвому збільшенні імпедансу і фази через кілька діб витримки зразків на повітрі після експерименту (див. рис. 2,a). Такий ефект є необоротним і збільшується після кожної на-

ступної витримки у водні. Тобто, відбувається необоротне погіршення транспорту заряду через ПК під впливом молекулярного водню.

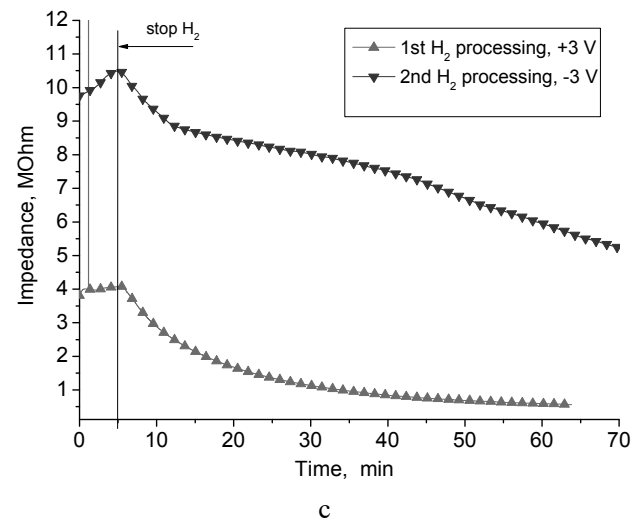
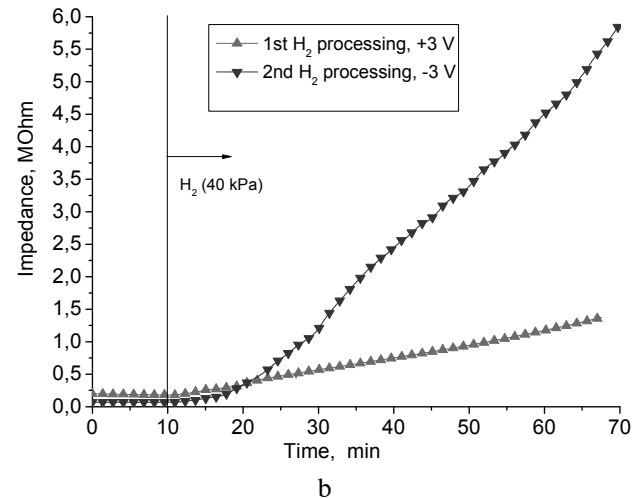
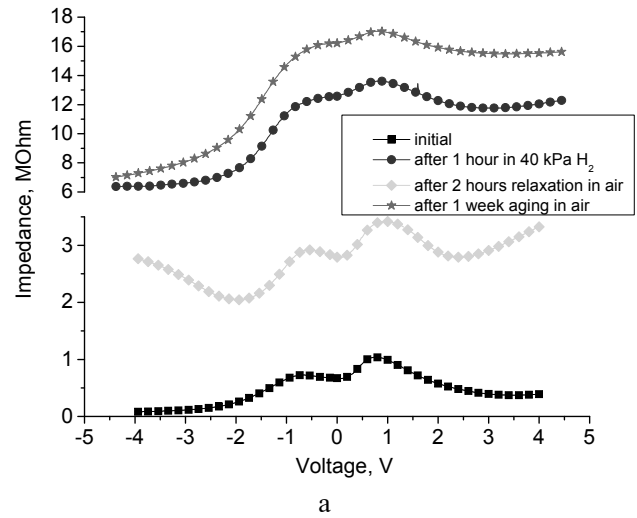
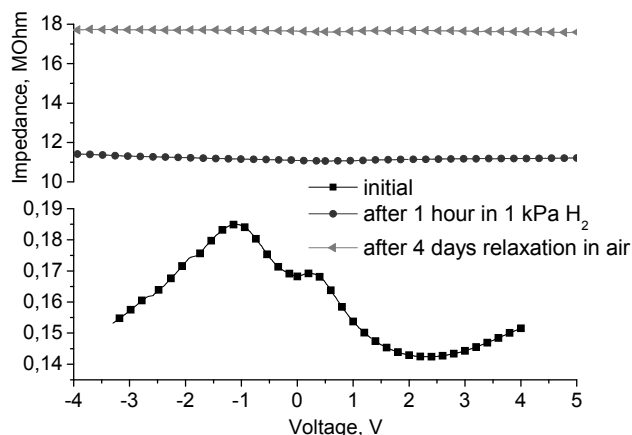


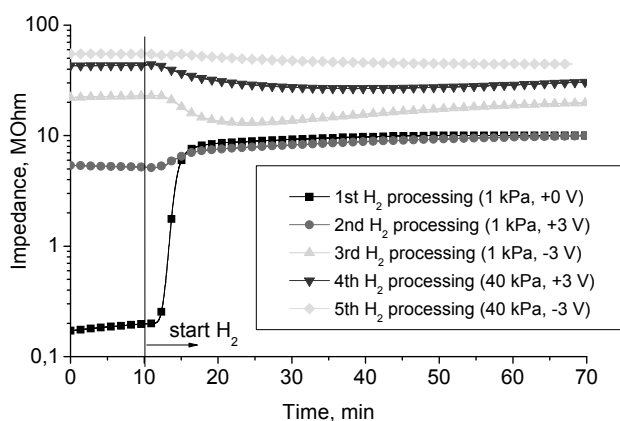
Рис. 2. Залежність модуля імпедансу зразків ПК від напруги у атмосфері з H_2 та після витримки на повітрі (a), кінетика імпедансу після подачі H_2 (b) та протягом релаксації на повітрі (c)

3.2.2. ПК + 1 % Pd

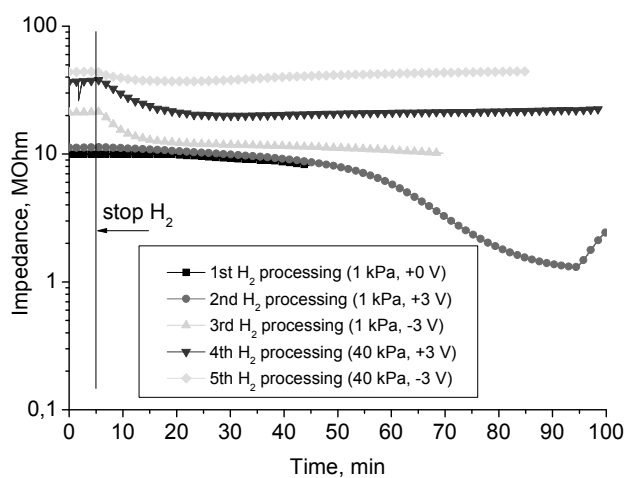
Зразки ПК + 1 % Pd демонструють закономірності, подібні до чистих вільних шарів, але більш інтенсивні і виражені (рис. 3). Вони реагують на подачу водню практично миттєво, опір зростає на 2–3 порядки. Криві імпедансу



a



b



c

Рис. 3. Залежність модуля імпедансу зразків ПК + 1 % Pd від напруги у атмосфері з H_2 та після витримки на повітрі (а), кінетика імпедансу після подачі H_2 (b) та протягом релаксації на повітрі (с)

і фази стають практично незалежними від напруги. Присутнє чітко виражене насичення на графіках кінетики. Протягом релаксації зразків на повітрі відбувається повільне спадання імпедансу (тобто процес відновлення початкових значень параметрів), яке триває 1–1.5 години, і потім змінюється необоротним зростанням опору, як у чистому ПК. Дослідження ВАХ підтверджує ефект швидкого та значного збільшення опору структур у водні, проте, як і в чистому ПК, значення струму спало нижче межі чутливості приладів.

Слід відзначити, що інтенсивна зміна імпедансу у ПК + 1 % Pd відбувається після першого експерименту, і одразу досягає насичення. З кожною наступною обробкою у H_2 імпеданс прямує до значень насичення, а після кожної наступної релаксації зразка — незначно зростає. Це призводить до ефекту спадання імпедансу структур у водні при подальших експериментах (див. рис. 3, b).

3.2.3. ПК + 10 % Pd

Структури ПК + 10 % Pd демонструють суттєво іншу поведінку (рис. 4, 5). При подачі H_2 відбувається спадання опору, внаслідок чого зростають струми ВАХ (рис. 4). Причому, якщо при позитивних напругах струм виходить на насичення (через 5–6 хв), то при негативних напругах відгук на водень має характер імпульсу (див. рис. 4, b). Тобто, у початкові моменти подачі H_2 струм на негативній гілці ВАХ швидко зростає, виходить на максимум, після чого починає поступово спадати. Причому, струм може зменшуватись нижче вихідного рівня.

Закономірності, подібні до ВАХ, демонструють криві імпедансу (див. рис. 5). Під дією H_2 його значення спадає і швидко виходить на насичення при позитивних напругах. Негативна гілка характеризується суттєвим зростанням імпедансу. У початкові хвилини подачі водню, імпеданс спадає, подібно до опору на постійному струмі, але значно менше. Криві фази зазнають відповідних асиметричних змін.

Релаксація структур ПК + 10 % Pd на повітрі супроводжується відновленням електрофізичних характеристик. Зразки повністю відновлюють свої ВАХ вже за 1.5–2 години після завершення обробки у H_2 (рис. 4, a). Імпеданс характеризується швидкою релаксацією при негативних напругах (0.5–1 год) і більш повільною і немонотонною при позитивних

(рис. 5,с). Ефект необоротного зростання імпедансу присутній в даних структурах, але значно слабше виражений.

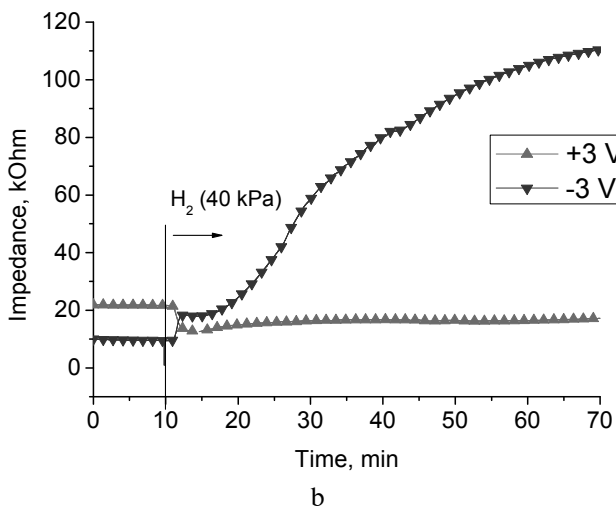
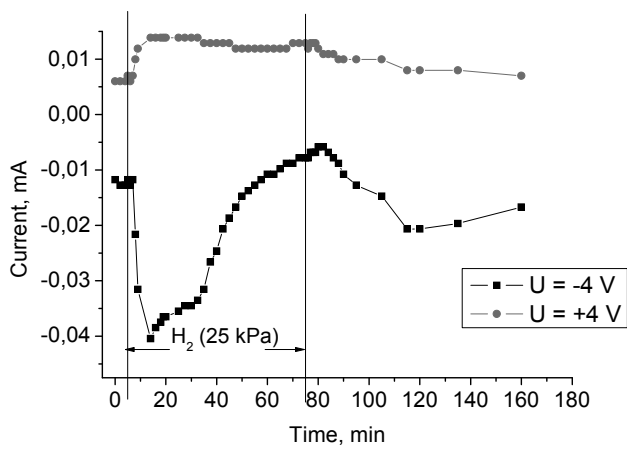
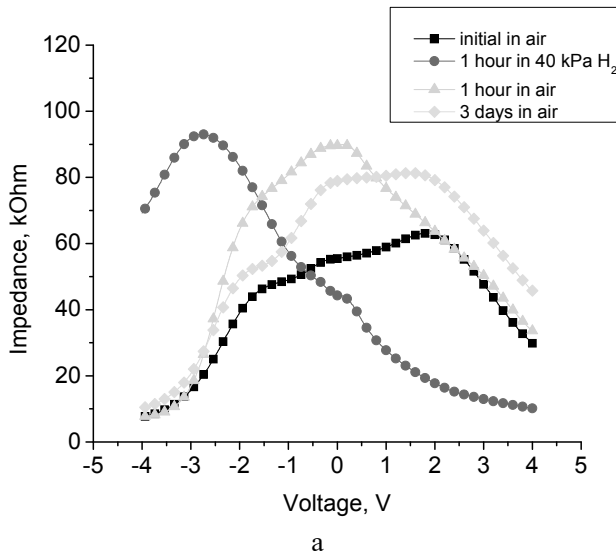
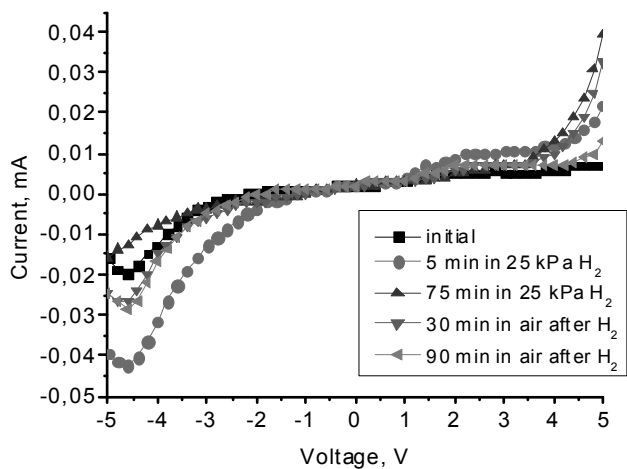


Рис. 4. Зміна ВАХ (а) та кінетика постійного струму (b) зразків ПК + 10 % Pd протягом витримки у атмосфері з H₂ та релаксації на повітрі

3.3. Аналіз механізмів впливу водню на електрофізичні властивості структур

3.3.1. Основні механізми сорбції водню зразками

Зазначені експериментальні результати свідчать про взаємодію H₂ зі зразками, а також наявність залишкового накопичення водню у структурах. Для аналізу змін електрофізичних характеристик, спочатку слід визначити переважні механізми сорбції водню зразками.

Аналіз потенціалу взаємодії між поверхнею ПК і водне-подібними частинками вказує на можливість захоплення молекул H₂ силами Ван-дер-Ваальса [16]. Проте, на гладкій стінці

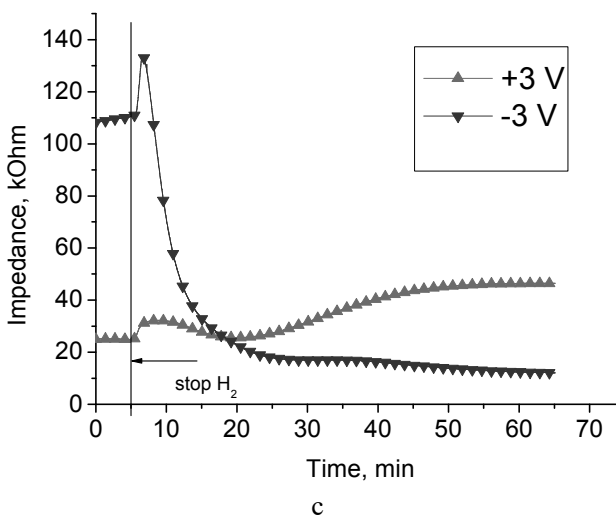


Рис. 5. Залежність модуля імпедансу зразків ПК + 10 % Pd від напруги у атмосфері з H₂ та після витримки на повітрі (а), кінетика імпедансу після подачі H₂ (b) та протягом релаксації на повітрі (с)

пор ПК тривале утримання водню у такому стані при кімнатній температурі неможливе, через процеси десорбції. Але ряд експериментальних і теоретичних робіт вказує на можливість фізичної адсорбції H_2 на дефектах поверхні ПК [9, 17–18]. Це пояснюється невпорядкованою структурою кристалітів ПК, що можуть мати ялинкоподібну, голкоподібну та інші форми, та посилювати притягання водню за рахунок відповідної геометрії.

Також є можливість накопичення водню у метали — Ni контактах і особливо у частинках Pd [2–4, 19]. При адсорбції та подальшій дифузії у об'єм металу, молекули H_2 дисоціюють на іони. Частина з них залишається у ґратці, формуючи твердий розчин (α -фазу гідриду) [19]. Інші іони проходять на інтерфейс метал-ПК, де утримуються фізично у атомарному стані [2]. Атомарний стан водню також сприяє хімічній взаємодії з різними домішками, що фіксується утворенням оксидних та гідроксильних груп внаслідок поверхневих реакцій. Каталітична активність Pd суттєво прискорює зазначені процеси [2, 4].

Наявність водню, адсорбованого фізично у ПК, та накопиченого у Pd, у даному експерименті підтверджено виділенням водню зі зразків, що виникало після завершення їх витримки у H_2 . За допомогою сенсора зафіксовано спадання швидкості виходу водню з часом та збільшення інтенсивності його виділення при більшій кількості Pd у зразках, що вказує на десорбцію водню з нестійких поверхневих зв'язків та з металу.

Слід відзначити, що на поверхні ПК може відбуватися дисоціація молекул H_2 на атоми, яка проходить на дефектах структури або взаємодії з обірваними Si- чи напруженими Si-Si зв'язками [10, 18]. Після цього атоми H можуть або утримуватись силами фізичної адсорбції, або взаємодіяти хімічно з поверхнею чи оточуючим повітрям. Для перевірки останнього механізму в даній роботі досліджувались ІЧ спектри зразків. Незначне зростання інтенсивності смуг поглинання води і O_3SiH комплексів вказує на хімічну взаємодію водню з киснем, оксидими і гідроксильними групами. В той же час, не було зареєстровано помітного зростання поглинання у смугах SiH_x груп. Тобто, хімічна взаємодія H_2 з кремнієвими зв'язками є слабкою. Це можна пояснити малою кількістю обірваних Si- зв'язків через суттєву пасивацію

поверхні зразків молекулами з оточуючої атмосфери, особливо киснем.

Кількість молекул H_2 , що проникають з газової фази у кристалічну ґратку ПК при тисках 1–50 кПа, є незначною. У випадку дисоціації та утворення атомів H, імовірність їх дифузії у об'єм ПК суттєво нижча за можливість їх фізичної або хімічної адсорбції. Тому процесами проникнення водню у об'єм ПК можна знехтувати.

3.3.2. Механізми впливу адсорбованого водню на електрофізичні властивості зразків

Зазначені у п. 3.3.1 міркування визначають провідну роль адсорбції, тобто поверхневих механізмів, у процесах накопичення водню в зразках. В той же час, у п. 3.1 вказано, що електрофізичні властивості даних структур визначаються об'ємом ПК (при незначній кількості Pd). Проте, відомо, що об'ємні властивості мезо-ПК суттєво залежать від морфології та хімічного складу поверхні [1–2]. Тому зазначені механізми адсорбції можуть мати безпосередній вплив на процеси переносу заряду у об'ємі зразків.

Фізична адсорбція водню, як на поверхні ПК так і на інтерфейсі метал-ПК, звичайно супроводжується його поляризацією [2]. Останнє явище відбувається таким чином, що приповерхнева область ПК у околі кожної адсорбованої частинки-диполя опиняється під впливом кулонівського потенціалу. Завдяки геометрії поверхні мезо-ПК такі ефекти є суттєвими для всього об'єму структури. Поля диполів змінюють потенціальний рельєф біля країв зон та коло пасток у забороненій зоні (роблять асиметричними краї відповідних потенціальних ям). Зважаючи на провідну роль стрибкового механізму переносу заряду (див. п. 3.1) та хаотичність орієнтації диполів, виникають перешкоди електронному транспорту.

При дисоціації молекули та хімічній адсорбції водню формується ковалентний зв'язок Si-H. Присутня часткова іонність зв'язку, тобто також формується диполь, створюючий кулонівське поле у приповерхневій області, де атом H має позитивний ефективний заряд, на кілька порядків менше заряду електрона [20]. Крім того, відданий електрон може бути захоплений на приповерхеві стани, що призведе до блокування частини енергетичних рівнів від участі у стрибковому транспорті носіїв заряду крізь структуру.

Розчинення водню у Pd призводить до зменшення щільності електронних станів біля рівня Фермі та концентрації носіїв заряду, що супроводжується незначним спаданням провідності металу [19]. Проте, даним ефектом можна знехтувати у зв'язку із великим опором ПК.

Отримане в експерименті зростання опору, імпедансу та фази зразків свідчить про послаблення транспорту заряду крізь структуру, яке може бути пояснено зазначеними вище чинниками. Зразки ПК і ПК + 1 % Pd демонструють симетричну відносно полярності зміну провідності, що визначає об'ємний ефект. Проте, для ПК + 10 % Pd характерна асиметрична зміна електрофізичних властивостей, що свідчить про контактну природу відповідного ефекту. Останнє можна пояснити суттєвою відмінністю верхнього (Ni) і нижнього контакту (суцільна металізація Pd), вплив яких є вираженим завдяки малій ефективній товщині ПК та низькому вихідному опору структури (див. табл. 1, п. 3.1). Значне скорочення часу відгуку та підвищення швидкості зміни опору в разі присутності Pd пояснюється суттєвою каталітичною активністю цього металу щодо водню.

Необоротна зміна електрофізичних характеристик зразків після експерименту може бути пояснена залишковим накопиченням водню у структурі та окисненням контактів. Останній ефект має виникати за рахунок хімічної взаємодії атомів водню, утриманих на інтерфейсі метал-ПК на контактах, з домішками та киснем, що сприяє окисненню підконтактної області. Таке окиснення не фіксується на ІЧ спектрах у зв'язку із неможливістю реєстрації останніх при наявності металу у зразках.

4. Висновки

Зафіксовано вплив молекулярного водню на електрофізичні властивості структур на основі товстих мембран поруватого кремнію із різним вмістом наночастинок Pd. Активний опір, модуль імпедансу та фази структур чистого ПК і ПК + 1 % Pd у атмосфері з H_2 зростають симетрично відносно напруги, в той час як для ПК + 10 % Pd характерна асиметрична зміна параметрів. Релаксація зразків у повітрі спочатку супроводжується відновленням їх електрофізичних характеристик, але потім відбувається необоротне зростання опору структур.

Отримані ефекти можуть бути пояснені про-

цесами фізичної і хімічної адсорбції водню на ПК та інтерфейсі метал-ПК, які супроводжуються зміною поверхневого потенціалу та розподілу електронів по пасткам у забороненій зоні. Зазначені механізми супроводжуються послабленням транспорту заряду крізь структуру.

Список літератури

1. Parkhutik V. Porous silicon — mechanisms of growth and applications // *Solid-State Electronics*. — 1999. — Vol. 43. — p. 1121–1141.
2. Скришевський В. А. Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів: Навчальний посібник. — Київ: Київський університет, 2006. — 190 с.
3. Skryshevsky V. A., Polischuk V., Manilov A. I., Gavrilchenko I. V., Skryshevsky R. V. Improved hydrogen detection of island type palladium film — nanoporous silicon diode at room temperature. // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. — 2008. — 2. — p. 21–27.
4. Горбанюк Т. І., Євтух А. А., Литовченко В. Г., Солнцев В. С., Пахлов Є. М. Адсорбція водневмісних молекул в багатошарових структурах з плівками пористого кремнію та паладію // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2006. — 7, N 1. — С. 60–66.
5. Kanungo J., Saha H., Basu S. Effect of porosity on the performance of surface modified porous silicon hydrogen sensors // *Sensors and Actuators B*. — 2010. — Vol. 147, № 1. — p. 145–151.
6. Razi F., Irajizad A., Rahimi F. Investigation of hydrogen sensing properties and aging effects of Schottky like Pd/porous Si // *Sensors and Actuators B*. — 2010. — Vol. 146, № 1. — p. 53–60.
7. Lysenko V., Bidault F., Alekseev S., Zaitsev V., Barbier D., Turpin Ch., Geobaldo F., Rivolo P., Garrone E. Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — Vol. 109. — p. 19711–19718.
8. Манілов А. І., Литвиненко С. В., Алексєєв С. О., Кузнєцов Г. В., Скришевський В. А. Використання у водневій енергетиці порошоків і композитів поруватого та кристалічного кремнію // *УФЖ*. — 2010. — Т. 55, № 8. — С. 929–936.
9. Feklisova O. V., Yakimov E. B., Yarykin N. A., Weber J. Low temperature hydrogenation of dislocated Si // *Materials Science and Engineering B*. — 1999. — Vol. 58. — p. 60–63.
10. Williamson A. J., Reboredo F. A., Galli G. Chemisorption on semiconductor nanocomposites: A mechanism for hydrogen storage // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85. — p. 2917–2925.
11. Manilov A. I., Alekseev S. A., Skryshevsky V. A., Lit-

- vinenko S. V., Kuznetsov G. V., Lysenko V. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in meso-porous silicon // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 492. — p. 466–472.
12. Cobden P. D., Nieuwenhuys B. E., Gorodetskii Y. V., Parmon Y. N. Formation and Decomposition of Palladium Hydride Particles // *Platinum Metals Rev.* — 1998. — Vol. 42, № 4. — p. 141–144.
13. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // *ФТП*. — 2000. — Т. 34, № 3. — С. 359–363.
14. Manilov A. I., Alekseev S. A., Litvinenko S. V., Kuznetsov G. V., Skryshevsky V. A. Structures based on mesoporous silicon free layers with palladium particles: technology and FTIR analysis // *Proceedings of the 9th International Young Scientists' Conference on Applied Physics*. — Kiev. — 2009. — p. 61.
15. Manilov A. I., Skryshevsky V. A., Alekseev S. A., Kuznetsov G. V. Impedance of free standing films of modified meso-porous silicon // *Proceedings of the 10th International Young Scientists' Conference on Applied Physics*. — Kiev. — 2010. — p. 83.
16. А. І. Манілов, А. Ю. Карлаш, І. І. Іванов, В. А. Скришевський. Кінетика адсорбції воднеподібних частинок у поруватому кремнії. // *Український фізичний журнал*. — 2007. — Т. 52. — № 12. — С. 1170–1175.
17. Pritchard R. E., Ashwin M. J., Newman R. C., Tucker J. H. H_2 molecules in crystalline silicon // *Materials Science and Engineering B*. — 1999. — Vol. 58. — p. 1–5.
18. Estreicher S. K., Hastings J. L., Fedders P. A. Hydrogen-defect interactions in Si // *Materials Science and Engineering B*. — 1999. — Vol. 58. — p. 31–35.
19. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. Водород в металлах // *Успехи физических наук*. — 1975. — Т. 116, вып. 3. — С. 385–412.
20. Давыдов С. Ю. Адсорбция атомов водорода на кремнии. // *ЖТФ*. — 2005. — Том 75, Вып. 1. — С. 141–142.