

# Application of nanostructured film systems for recording and storing hidden information

D. G. Kalyuzhnyi<sup>†,1,2</sup>, V. A. Aleksandrov<sup>1</sup>, V. V. Besogonov<sup>1,2</sup>, I. N. Burnyshev<sup>1</sup>

<sup>†</sup>dikdik@mail.ru

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of the UB RAS, 34 T. Baramzinoy St., 426067, Izhevsk, Russia

<sup>2</sup>Kalashnikov Izhevsk State Technical University, 7 Studencheskaya St., 426069, Izhevsk, Russia

This paper examines Ag-Pd thick films on a ceramic substrate. After local modification of a part of the film, the authors observed a change in the thermo-EMF values. The modification of the Ag-Pd film surface was performed in hydrogen, namely in atomic and molecular hydrogen. For atomic hydrogen modification the films were subjected to cathodic hydrogenation in an electrolyte solution ( $H_2SO_4$ ) for 1 minute. Modification in molecular gaseous hydrogen was performed at the temperature higher than 60°C. In process of the modification, palladium oxide, which is present in the film, was reduced to a metal. The authors demonstrated that the changes in the chemical composition of the film resulted in the decrease of its total electric resistance from 60 to 2  $\Omega$ . Under the effect of laser irradiation the initial and modified films demonstrated different values of the surface thermo-EMF. A negative charge was formed on the part of the Ag-Pd film surface, which can be explained by the phonon drag effect and the diffusion of electrons to the area with lower temperature. Targeted laser action makes possible local modification of separate film areas. It was shown that in case of the modification by the targeted action onto the film surface a sharp change of an electric signal — from 50 to 250  $\mu V$  — occurred on the boundary between the modified and non-modified areas. The effect observed can be used to obtain a hidden image on the film surface. The authors managed to successively record, read out, and restore the recorded image. Hence, the results of this research demonstrate the possibility of obtaining hidden information carriers based on the film coatings studied.

**Keywords:** film, thermo-EMF, hydrogen, hidden information.

УДК: 681.2.08

## Применение наноструктурированных пленочных систем для записи и хранения скрытой информации

Калюжный Д. Г.<sup>†,1,2</sup>, Александров В. А.<sup>1</sup>, Бесогонов В. В.<sup>1,2</sup>, Бурнышев И. Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067, Россия

<sup>2</sup>Ижевский государственный технический университет им. М. Т. Калашникова,  
ул. Студенческая, 7, Ижевск, 426069, Россия

Исследованы Ag-Pd толстые пленки на керамической подложке. Представлены результаты исследования изменения поверхностной термо-ЭДС при локальной модификации участка пленки. Модификация поверхности Ag-Pd пленки производилась в среде водорода. Осуществлены способы модификации как в атомарном, так и в молекулярном водороде. Модификация атомарным водородом осуществлялась методом катодного наводороживания в растворе электролита (раствора  $H_2SO_4$ ) при комнатной температуре. Время наводороживания составляло 1 мин. Модификация в среде молекулярного газообразного водорода осуществлялась при температуре выше 60°C. В процессе модификации происходит восстановление присутствующего в составе пленки оксида палладия до металла. Изменение химического состава поверхности пленки приводит к снижению ее общего электрического сопротивления с 60 до 2 Ом. При воздействии лазерным излучением на исходную и модифицированную пленки наблюдается различная величина сигнала поверхностной термо-ЭДС. На участке поверхности Ag-Pd пленки, облучаемом лазером, возникает отрицательный заряд, что обусловлено действием эффекта увлечения зарядов тепловыми фонами и их диффузии в область с меньшей температурой. Точечное лазерное воздействие позволяет осуществлять локальную модификацию отдельных участков пленки. Показано, что в случае осуществления локальной модификации поверхности пленки, на границе между модифицированным и немодифицированным

участками происходит резкое изменение электрического сигнала с 50 до 250 мкВ. Произведено локальное воздействие на пленку с целью создания на ее поверхности скрытого изображения. Осуществлено последующее считывание и восстановление записанного изображения. Это исследование демонстрирует возможность создания носителей скрытой информации на основе исследованных пленочных покрытий.

**Ключевые слова:** пленка, термо-ЭДС, водород, скрытая информация.

## 1. Введение

Пленочные резистивные элементы представляют собой последовательно сформированные на диэлектрической подложке электроды, резистивную и защитную пленки. Изготавливаться они могут по толсто- и тонкопленочным технологиям [1]. Серебро-палладиевые (Ag-Pd) толсто- и тонкопленочные элементы изготавливаются из тонкодисперсных порошков металлов и стекла, полученных по известным технологиям [2]. В готовый порошок вводится органическое связующее, позволяющее создать пасту. Функциональную основу исходных резистивных паст составляют оксид серебра и палладия в виде нанопорошков с дисперсностью частиц 100 нм и менее [3, 4]. Свойства пленок во многом зависят от состава исходных материалов и способа получения [5]. Паста наносится методом шелкографии на керамическую подложку и затем подвергается высокотемпературной обработке. Основной состав изготовленной таким образом пленки представлен частицами сплава Ag, Pd и оксида палладия PdO. Наличие в составе пленки оксида палладия придает ей полупроводниковые свойства. Причем оксид палладия является полупроводником р-типа. В целом материал резистивной пленки представляет собой множество наноразмерных контактов «металл-полупроводник р-типа» [6]. Такие контакты обладают свойствами барьера Шоттки и имеют смешанный тип проводимости [7, 8]. Резистивная пленка формируется нанесением пасты на керамическую подложку и последующей термообработкой. Термическая обработка (при температуре более 600°C) проводится в атмосфере воздуха. Поэтому на поверхности готовой пленки присутствует и оксид палладия PdO.

Палладий и некоторые его сплавы, имея высокую проницаемость для водорода, могут использоваться в мембранных реакторах для разделения водорода [9, 10]. Взаимодействие водорода с оксидом палладия приводит к восстановлению палладия до металлического, изменяя тем самым состав и свойства исходной пленки. В частности, снижается её электрическое сопротивление. А это, в свою очередь, может быть использовано для хранения информации и осуществления ее обработки. Примером могут служить мемисторные элементы памяти [11]. В качестве функционального материала для толсто- и тонкопленочных резистивных элементов могут использоваться также различные оксиды металлов, например, оксид олова SnO<sub>2</sub>, оксид рутения RuO<sub>2</sub>, оксид цинка ZnO [12–15]. Эти соединения обладают полупроводниковыми свойствами. Резистивные элементы на основе оксидов, не покрытые защитным слоем, позволяют осуществлять преобразование энергии физических и химических

воздействий в электрический сигнал, который возникает непосредственно на электродах [16–19]. Изучение серебро-палладиевых резистивных пленок, полученных по толсто- и тонкопленочным технологиям, позволило обнаружить фото- и термогальванические эффекты при воздействии на них лазерным излучением [20].

## 2. Эксперименты

При проведении экспериментов, описанных в этой статье, были применены датчики на основе толстых пленок, полученные способом вжигания резистивной пасты в керамическую подложку. Эксперименты проводились с толсто- и тонкопленочными элементами, изготовленными из пасты ПР-100. В состав пасты входят компоненты в следующем соотношении (вес.%): Ag<sub>2</sub>O — 19.7, Pd — 25.3, остальное — стекло. Толсто- и тонкопленочные элементы, содержащие в своем составе оксид палладия, имели сопротивление около 60 Ом при размере резистивной пленки 6 × 6 × 0.02 мм. Другой вид элементов имел размер пленки 2.0 × 2.0 × 0.02 мм, сопротивление при этом составляло 600–300 Ом в зависимости от исходного состава пасты. Электроды шириной 0.3 мм были сформированы из проводниковой пасты на основе серебра. В процессе термической обработки резистивной пасты, содержащей оксид серебра Ag<sub>2</sub>O и металлический палладий Pd, наряду с образованием частиц сплава Ag-Pd и оксида палладия PdO, между этими частицами создаются и переходные слои металл-полупроводник. Это позволяет использовать их в качестве фотопреобразователей [7].

Наличие оксида PdO на поверхности Ag-Pd резисторов было подтверждено восстановлением палладия Pd на поверхности пленки при ее модифицировании как в среде газообразного водорода в интервале температур от 50 до 120°C, так и при электролитическом наводороживании пленок при комнатной температуре [21]. Анализ модифицированных пленок был осуществлен рентгенографическим исследованием на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) (Cu<sub>Kα</sub>-излучение, длина волны λ = 0.1548 нм). Дифрактограммы обработаны с помощью программы DIFFRAC.EVA. В образцах, подвергнутых модификации в потоке молекулярного водорода и электролитическим наводороживанием, обнаружены линии отражения Pd с ориентациями (111), (200), (220), (222), (311), (400) (PDF 03-065-2867). Однако, при электролитическом гидрировании интенсивность линий отражения существенно выше, чем при обработке в газообразном водороде. Для сравнения были сняты рентгенограммы для чистой керамической подложки и подложки с нанесенной пленкой, не подвергавшейся гидрированию. Линии отражения Pd в этих образцах не обнаруживаются.

При взаимодействии с водородом сопротивление Ag-Pd пленки снижается, а поверхность приобретает металлическую проводимость (Рис. 1).

Для пленок размером  $6 \times 6$  мм с исходным сопротивлением 60 Ом значение сопротивления после гидрирования составило 2.2 Ом. Для пленок  $2.0 \times 2.0$  мм сопротивление до и после модификации составило соответственно 660 и 38 Ом.

Как при гидрировании газообразным водородом, так и при электролитическом способе, воздействию водорода подвергалась вся поверхность пленки. Однако при модифицировании лишь части поверхности открываются новые возможности. Способом трафаретной печати была изолирована половина площади пленки и проведено гидрирование (образец №1). Таким образом, на поверхности пленки сформировались две области: низкого сопротивления, содержащая Pd, и высокого сопротивления, содержащая PdO (Рис. 2).

При воздействии на поверхность пленки падающим нормально лазерным излучением наблюдалась термо-ЭДС. Сигнал термо-ЭДС снимался с электродов, расположенных на противоположных краях пленки. В качестве источника излучения использовался  $\text{CO}_2$ -лазер с длиной волны 10.6 мкм, работающий в импульсном режиме. Эксперименты показали, что термо-ЭДС на поверхности Ag-Pd пленки, возникающая при облучении лазером, обусловлена изменением температуры облучаемого участка поверхности пленки за период следования лазерных импульсов. Пространственный заряд, возникающий в облучаемой части поверхности пленки, создает разность потенциалов на необлученной части и на краях этой поверхности. Разность потенциалов в виде сигнала ЭДС может сниматься как с помощью электродов, размещенных на краях пленки, так и с помощью зондовых электродов, подведенных к поверхности. При облучении поверхности чувствительного элемента импульсами лазера, следующими с определенной частотой, происходит колебательное перемещение носителей электрического заряда в облучаемой части поверхности и создаваемой этим зарядом

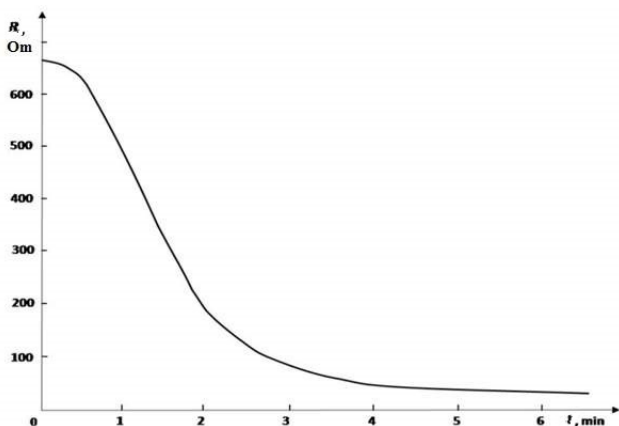


Рис. 1. Снижение сопротивления Ag-Pd резисторов в потоке водорода при 100°C.

Fig. 1. Decrease of resistance in Ag-Pd resistors under hydrogen flux at 100°C.

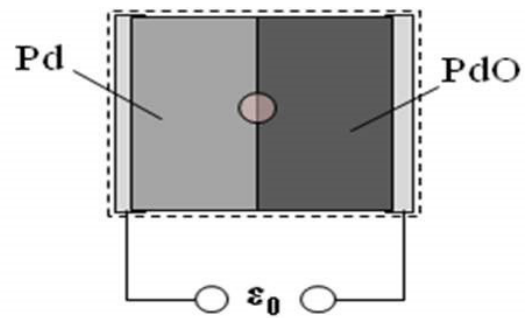


Рис. 2. Схематическое изображение частично модифицированной пленки (образец №1).

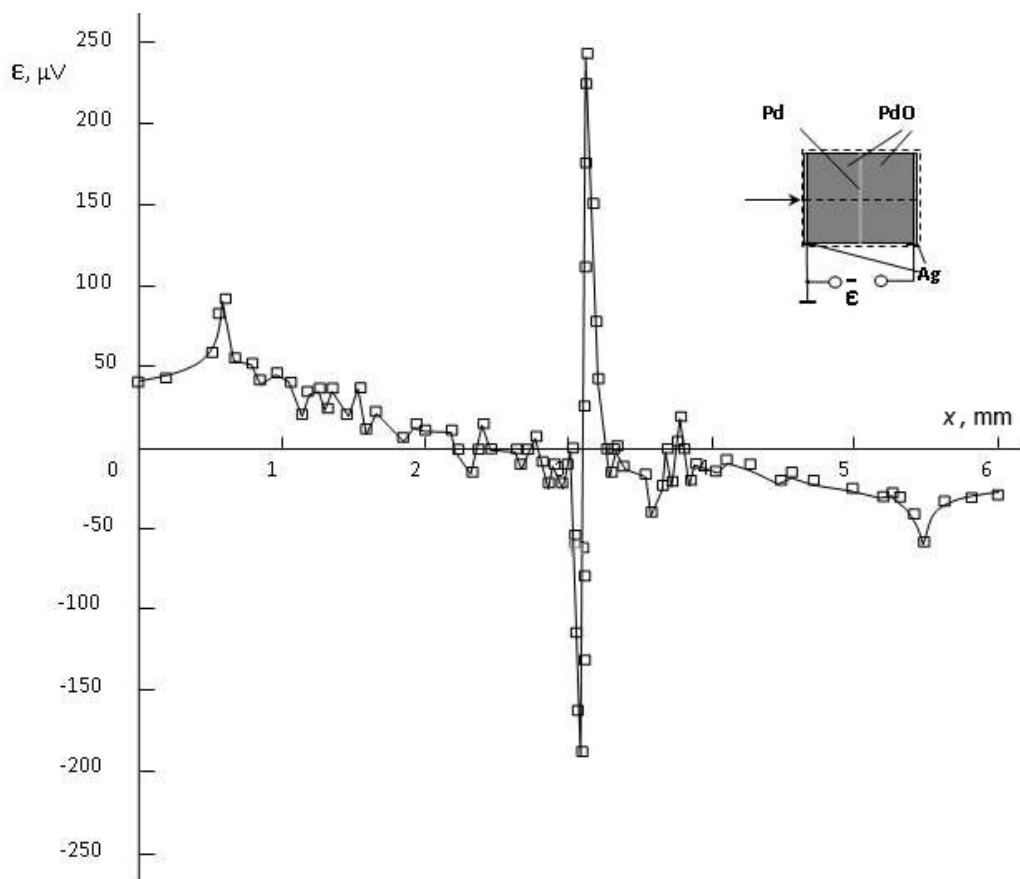
Fig. 2. Schematic model of partially modified film (sample No1).

разности потенциалов с частотой, соответствующей частоте импульсов лазера [22]. Величина электрического сигнала на электродах при этом пропорциональна мощности импульсов лазера, а частота равна частоте лазерных импульсов. Величина сигнала, снимаемого непосредственно с резистивной пленки, не превышает нескольких мкВ.

Другой образец пленки (образец №2) был подвергнут модификации с использованием лазерного излучения. Для этого на поверхность пленки был направлен сфокусированный лазерный луч (длина волны 532 нм), которым эта поверхность была просканирована по одной линии. Такое воздействие было осуществлено в потоке газообразного водорода. Таким образом на поверхности пленки была сформирована узкая полоса восстановленного Pd (Рис. 3). Экспериментально мощность излучения была выбрана такой, чтобы на поверхности пленки визуально не наблюдалось каких-либо изменений.

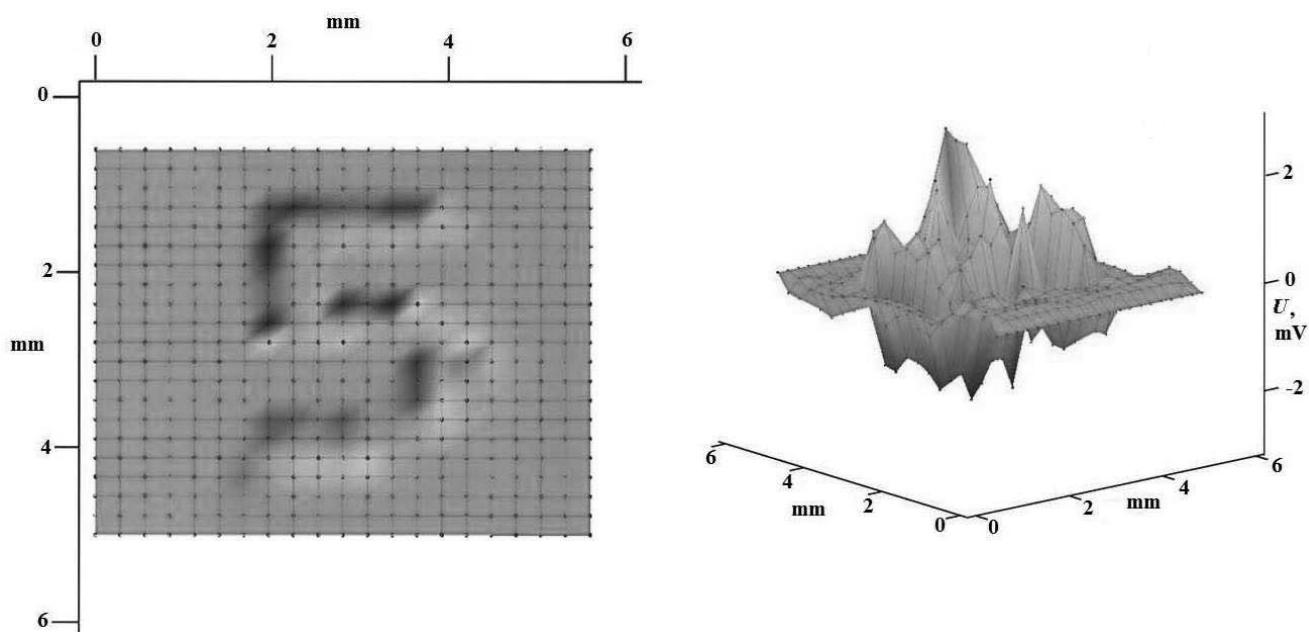
При последующем воздействии лазерным излучением меньшей мощности путем сканирования лазерного пучка поперек модифицированной полосы из области с большим сопротивлением в область с малым сопротивлением (и обратно) происходит резкое изменение сигнала ЭДС со сменой знака. На участке поверхности Ag-Pd пленки, облучаемом лазером, возникает отрицательный заряд. Это обусловлено действием эффекта увлечения зарядов тепловыми фононами и их диффузии в область с меньшей температурой [23]. На границе между немодифицированным и модифицированным участками происходит резкое изменение электрического сигнала с 50 до 250 мкВ. В середине модифицированного участка наблюдается нулевой уровень сигнала. На второй границе модифицированного и немодифицированного участков пленки величина сигнала изменяется в тех же пределах, но знак при этом меняется на противоположный. Возникновение меньших пиков в области краев пленки обусловлено наличием серебряных пленочных электродов под поверхностью пленки на краях образца.

Образец №3 был выполнен на пленке размером  $6 \times 6$  мм. На поверхности образца №3 с помощью программно-управляемого лазера (TrotecSpeedy 100) по описанной выше технологии, в среде газообразного водорода, было создано скрытое изображение цифры «5». Размер изображения составил  $2 \times 3$  мм. Визуально



**Рис. 3.** Зависимость сигнала ЭДС от координаты на поверхности пленки (образец № 2). Топология модифицированного участка на поверхности пленки (на врезке).

**Fig. 3.** Dependence of STEMF signal on it surface coordinate (Sample 2). Topology of modified area on film surface (insert).



**Рис. 4.** Распределение величины сигнала ЭДС на поверхности образца № 3 при сканировании лазерным лучом. Темно серый цвет соответствует диапазону напряжений от  $(-0.75)$  до  $(-1.50)$  мВ, серый —  $(-0.25)$  до  $0.25$  мВ, светло серый — от  $1.5$  до  $2.5$  мВ.

**Fig. 4.** Distribution of STEMF signal value across the surface of sample No3 during laser beam scanning. Dark grey color corresponds to the voltage range from  $(-0.75)$  to  $(-1.50)$  mV, grey — from  $(-0.25)$  to  $0.25$  mV, light gray — from  $1.5$  to  $2.5$  mV.



изображение не обнаруживалось. Далее поверхность образца №3 была дискретно (с шагом 0.2 мм) просканирована лазерным лучом по всей площади. При этом измерялся электрический сигнал на пленочных электродах. Распределение величины сигнала по площади пленки представлено на Рис. 4. Разница в величине сигнала, в сравнении с графиком на Рис. 3, объясняется наличием усилителя в схеме считывания.

Запись информации с использованием описанных материалов по представленной методике осуществлена впервые.

### 3. Заключение

В настоящем исследовании на основе полученных данных по изучению резистивных Ag-Pd пленок разработан новый элемент-носитель информации. Была осуществлена запись информации путем модифицирования поверхности пленки. При этом в месте лазерного воздействия в присутствии водорода происходило локальное изменение проводимости материала пленки. Считывание записанной информации производилось путем регистрации электрического сигнала, снимаемого с подключенных к пленке электродов, при одновременном лазерном сканировании поверхности. Считывание производилось лазерным излучением меньшей мощности (в сравнении с записью). На границе обработанного и необработанного участков пленки происходило резкое изменение уровня электрического сигнала. Получение распределения сигнала ЭДС по площади пленки позволяет в дальнейшем восстановить и визуализировать записанное скрытое изображение.

*Благодарности / Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-48-180005 p<sub>a</sub>). / This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-48-180005 r<sub>a</sub>).*

### Литература / References

1. I. D. Anisimova, I. M. Vikulin, F. A. Zaitov. Poluprovodnikovyye fotopriyemniki: Ul'traioletovyy, vidimyy i blizhniy infrakrasnyy diapazon spektra. Moscow, Radio i svyaz (1984) 216 p. (in Russian) [И.Д. Анисимова, И.М. Викулин, Ф.А. Зайтов. Полупроводниковые фотоприемники: Ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра. Москва, Радио и связь (1984) 216 с.]
2. A. M. Gusev, V. A. Trusov. Proceedings of the International Symposium «Reliability and Quality»: Int. Symposium «Reliability and Quality». 2, 134 (2011). (in Russian) [А.М. Гусев, В.А. Трусов. Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»: междунар. симпозиум «Надежность и качество». 2, 134 (2011).]
3. V. G. Nedorezov, S. V. Podshibyakin, N. K. Yurkov. News of higher educational institutions. 4 (16), 133 (2010). (in Russian) [В.Г. Недорезов, С.В. Подшибякин, Н.К. Юрков. Известия высших учебных заведений. 4 (16), 133 (2010).]
4. V. G. Nedorezov. Tekhnologiya kermetnykh rezistivnykh struktur i komponenty na ikh osnove. Penza, PSU (2005) 220 p. (in Russian) [В.Г. Недорезов. Технология керметных резистивных структур и компоненты на их основе. Пенза, ПГУ (2005) 220 с.]
5. T. Suzuki, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, T. Shouzu, K. Kawamata. Vacuum. 66 (3), 501 (2002). [Crossref](#)
6. A. I. Anselm. Vvedeniye v teoriyu poluprovodnikov. Moscow, Nauka (1978) 616 p. (in Russian) [А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Москва, Наука (1978) 616 с.]
7. V. P. Kotlyarov, A. M. Ali. Research Bulletin of NTUU «KPI». 1, 88 (2009).
8. J. Song, Y. Zhang, C. Xu, W. Wu, Z. L. Wang. Nano Lett. 11 (7), 2829 (2011). [Crossref](#)
9. J. N. Keuler, L. Lorenzen. Journal of Membrane Science. 195 (2), 203 (2002). [Crossref](#)
10. M. L. Bosko, D. Yepes, S. Irusta, P. Eloy, P. Ruiz, E. A. Lombardo, L. M. Cornagli. Journal of Membrane Science. 306 (1), 56 (2007). [Crossref](#)
11. J. W. Seo, S. J. Baik, S. J. Kang, Y. H. Hong, J. H. Yang, K. S. Lim. Appl. Phys. Lett. 98, 233505 (2011). [Crossref](#)
12. J. Xu, Y. Shun, Q. Pan, J. Qin. Sensors and Actuators B: Chemical. 66 (1), 161 (2000). [Crossref](#)
13. S. F. Bamsaoud, S. B. Rane, R. N. Karekar, R. C. Aiyer. Sensors and Actuators B: Chemical. 153 (2), 382 (2011). [Crossref](#)
14. W. Chang, Y. Lai, T. Wu, S. Wang, F. Chen, M. Tsai. Appl. Phys. Lett. 92, 022110 (2008). [Crossref](#)
15. Y. C. Shin, J. Song, K. M. Kim, B. J. Choi, S. Choi, H. J. Lee, G. H. Kim, T. Eom, C. S. Hwang. Appl. Phys. Lett. 92, 162904 (2008). [Crossref](#)
16. R. J. Keyes P. W. Kruse D. Long. Optical and Infrared Detectors. (Ed. by A. F. Milton, E. H. Putley, M. C. Teich, H. R. Zwickler). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1980) 325 p.
17. K. B. Klaassen. Electronic measurement and instrumentation. New York, Cambridge University Press (1996) 335 p.
18. V. A. Aleksandrov, D. G. Kaluzhnyi, R. G. Zonov. Tech. Phys. Lett. 36 (7), 663 (2010). [Crossref](#)
19. I. V. Bodnar, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud. Journal of Applied Spectroscopy. 73 (4), 502 (2006). [Crossref](#)
20. V. P. Veiko, A. A. Petrov. Scientific and Technical Bulletin SpbGITMO. 4, 113 (2001). (in Russian) [В.П. Вейко, А.А. Петров. Научно-технический вестник СПбГИТМО. 4, 113 (2001).]
21. V. A. Aleksandrov, D. G. Kalyuzhnyi, E. V. Aleksandrovich. Tech. Phys. Lett. 39 (1), 95 (2013). [Crossref](#)
22. V. A. Aleksandrov. Bulletin of Udmurt State University. Physics and Chemistry. 4, 18 (2012). (in Russian) [В.А. Александров. Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. 4, 18 (2012).]
23. P. S. Zyryanov, M. I. Klinger. Quantum Theory of Electron Transfer Phenomenon in Crystal Semiconductors. Moscow, Nauka (1976) 480 p. (in Russian) [П.С. Зырянов, М.И. Клингер. Квантовая теория явления электронного переноса в кристаллических полупроводниках. Москва, Наука (1976) 480 с.]