

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.6;544.72

ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И ГЕНЕРАЦИЯ ТОКА  
В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТОМОВ ВОДОРОДА

© 2020 г. В. П. Гранкин<sup>a,\*</sup>, Д. В. Гранкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина

\*e-mail: victor.grankin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

После доработки 21.02.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

Представлены теоретические исследования генерации электронно-дырочных пар в полупроводниках под действием реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности. Найден теоретически возможный КПД преобразования химической энергии в электрическую с помощью полупроводниковых гетероструктур.

**Ключевые слова:** поверхностные явления, аккомодация, водород, водородная энергетика

**DOI:** 10.31857/S0044453720100118

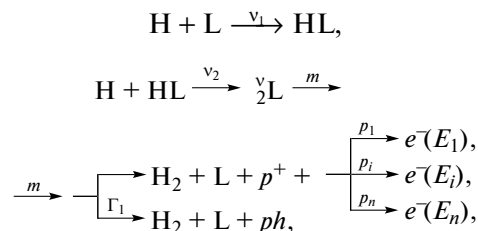
Исследование процессов рассеяния и аккомодации энергии экзотермической каталитической реакции – важная задача физики и химии поверхности. Одним из каналов аккомодации энергии реакции, наряду с фононным, является электронный. В металлах он проявляется в виде генерации высокоэнергетических электронов и дырок ( $E = 1-3$  эВ), которые регистрируются с помощью нанодиода Шоттки [1]. Экзотермическая реакция на поверхности полупроводников приводит к возбуждению гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) [2] и неравновесных хемо-эффектов [3], аналогичных эффектам при фотовозбуждении. Таким образом, электронная подсистема в катализаторе является полноправным участником релаксационных процессов в системе газ–поверхность. Это указывает на возможность создания генераторов тока с прямым преобразованием химической энергии в электрическую. Однако, выход электронных возбуждений для известных систем газ–поверхность мал. Этим обусловлено то, что диоды Шоттки и полупроводниковые гетероструктуры пока не рассматриваются как возможные хемогенераторы тока.

В работе [4] найдена зависимость константы скорости аккомодации энергии гетерогенной реакции по электронному каналу от энергии электронного перехода в полупроводнике. Это дает возможность расчета вероятности электронного хемовозбуждения и КПД преобразования химической энергии в электрическую с помощью полупроводниковых гетероструктур, что и служило целью работы.

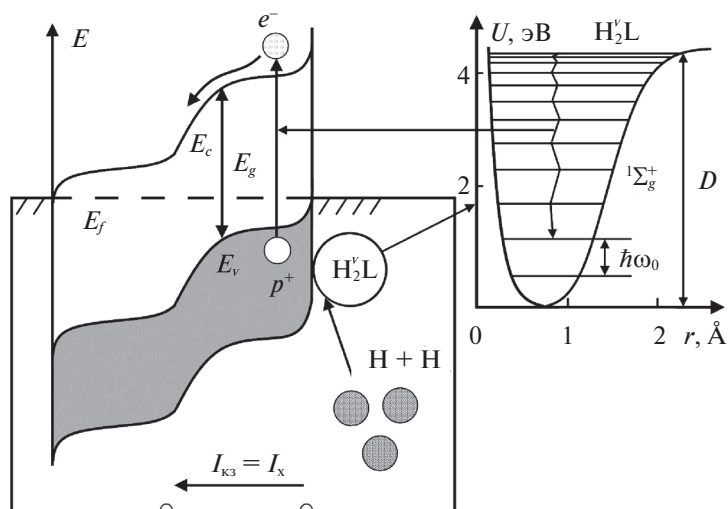
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описание электронных процессов и электронной хемогенерации для большинства гетерогенных систем является сложным. Поэтому Г. Нинхус предложил в качестве модельной использовать реакцию атомарного водорода с поверхностью [1]. Энергия, которая выделяется в реакции водорода на поверхности, может рассеиваться неадиабатически, приводя к прямому возбуждению электронно-дырочных ( $e^-p^+$ ) пар. На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма создания пары  $e^-p^+$  и электрического тока в структуре катализатор реакции полупроводник  $p$ -типа – полупроводник  $n$ -типа. Неравновесные электроны в  $p$ -полупроводнике увлекаются электрическим полем  $p$ – $n$ -перехода и попадают в  $n$ -область. Это приводит к тому, что через внешний проводник и  $p$ – $n$ -переход течет ток (хемоток).

Кинетическая модель, которая описывает возбуждение  $e^-p^+$  атомами Н в полупроводнике имеет вид:



здесь HL – адсорбированный атом Н, L – свободный от адсорбированных частиц центр поверхности,  $e^-(E_i)$  – электрон в зоне проводимости (C)  $p$ -



**Рис. 1.** Механизм генерации хемотока в полупроводниковой гетероструктуре;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_c$  – дно зоны проводимости,  $E_v$  – потолок валентной зоны,  $D$  – энергия диссоциации молекулы.

полупроводника с энергией  $E_i$  относительно потолка валентной (V) зоны,  $p^+$  – дырка в V-зоне,  $ph$  – фотон,  $P_i$  – вероятность генерации электрона с энергией  $E_i$  в расчете на элементарный акт (на одно колебание ядер в  $H_2L$ ). Над стрелками обозначены:  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – вероятности адсорбции и рекомбинации атомов H соответственно,  $\Gamma_1$  – вероятность релаксации  $H_2^vL$  по фоновому каналу в расчете на элементарный акт,  $m$  – среднее число потенциально возможных актов релаксации  $H_2^vL$  в результате колебательно-электронного обмена за время жизни  $H_2^vL$  на поверхности. Для полупроводников  $m$ -фактор может быть больше 10 [5].

Введем обозначения:  $[HL] \rightarrow N_1$ ,  $[L] \rightarrow N$ ,  $[H_2^vL] \rightarrow N_2^v$ ,  $e^-(E_i) \rightarrow n_i$ . Из кинетической модели:

$$\begin{aligned} n_1 &= m P_1 \nu_2 N_1, \\ &\dots\dots\dots, \\ n_i &= m P_i \nu_2 N_1, \\ \dots\dots\dots, \\ n &= \sum n_i = m P \nu_2 N_1. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $n_i$  – число электронов с энергией  $E_i$ , генерируемых в зону C за счет реакции на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с,  $n$  – общее число  $e^-$ , генерируемых на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с. В (1) учтено, что  $\sum_{i=1}^n P_i = P$ . Вследствие того, что энергетические уровни в зоне C расположены квазинепрерывно, рассчитанная на элементарный акт релаксации  $H_2^vL$  вероятность  $dP$  генерации электронов  $e^-$ , которые имеют энергию в интервале  $dE$  в окрестно-

сти энергии  $E$ , вычисляется по формуле  $dP = f(E)dE$ , где  $f(E)$  – функция распределения по энергиям электронов  $e^-$  в полупроводнике, которые генерируются в зону C за счет реакции. В работе [4] экспериментально найден вид зависимости для вероятности генерации высокоэнергетических электронов  $e^-$  в твердом теле энергией химической реакции рекомбинации атомов H:

$$f(E) = A \exp(-E/\Theta_{\text{char}}) \quad (2)$$

и найдена величина характеристической энергии этой реакции  $\Theta_{\text{char}} = 0.173 \text{ эВ}$ . Здесь  $E$  – энергия перехода  $e^-$  в полупроводнике. Найдем  $A$  из условия, что вероятность электронной релаксации  $H_2^vL$  на элементарный акт на узкозонном полупроводнике с  $E_g \rightarrow 0$  близка к 1, как на металлах [6]. Из условия нормировки  $A = 1/\Theta_{\text{char}}$ . Подставив  $A$  в (2), получим

$$f(E) = \frac{1}{\Theta_{\text{char}}} \exp(-E/\Theta_{\text{char}}). \quad (3)$$

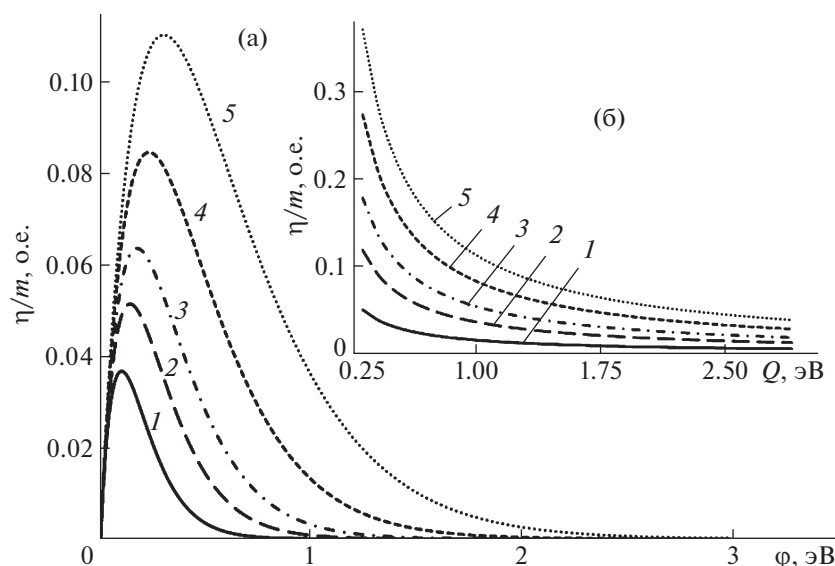
Вероятность элементарного акта электронной релаксации  $H_2^vL$  равна:

$$P(E \geq E_g) = \int_{E_g}^{\infty} f(E)dE = \exp(-E_g/\Theta_{\text{char}}). \quad (4)$$

Из кинетической модели и с учетом выражения (4) выход хемотока  $\alpha$  (выход электронов  $e^-$  с  $E \geq E_g$  и образующих ток в цепи) равен:

$$\alpha = mP/(mP + m\Gamma_1) = m \exp(-E_g/\Theta_{\text{char}}). \quad (5)$$

Здесь учтено, что  $mP + m\Gamma_1 = 1$ . Величина  $\alpha$  экспоненциально падает с  $E_g$ .



**Рис. 2.** Зависимости приведенной величины КПД  $\eta/m$  хемогенератора тока от ширины запрещенной зоны полупроводника (а,  $Q = 1$  эВ) и энерговыделения в акте реакции (б,  $E_g = 0.3$  эВ) при различных значениях характеристической энергии реакции  $\Theta_{\text{char}}$ : 1 – 0.1, 2 – 0.14, 3 – 0.173, 4 – 0.23, 5 – 0.3 эВ.  $Q = 1$  эВ. Расчет.

Для расчета КПД преобразования химической энергии в электрическую воспользуемся следующими соотношениями. Ток в цепи, возникающий за счет реакции на поверхности гетероструктуры площадью  $1 \text{ см}^2$ , равен:  $I = nq(E \geq E_g)$ , где  $q$  – заряд электрона. Генерируемая в этом случае электрическая мощность равна:

$$P = IU = w m E_g \exp(-E_g/\Theta_{\text{хар}}), \quad (6)$$

где  $w$  – число реакционных превращений на  $1 \text{ см}^2$  полупроводника за 1 секунду. В (6) учтено, что хемо-ЭДС  $U = E_g/q$ . Химическая энергия, выделяющаяся на  $1 \text{ см}^2$  за 1 с, составляет  $W_{\text{реак}} = wQ$ , где  $Q$  – энерговыделение в элементарном акте реакции. Тогда КПД равен:

$$\eta = \frac{P}{W_{\text{реак}}} = m \frac{E_g}{Q} \exp(-E_g/\Theta_{\text{хар}}). \quad (7)$$

Положение максимума  $\eta$  найдем из условия  $\partial\eta/\partial E_g = 0$ . Величина  $\eta$  будет максимальна при  $E_g = \Theta_{\text{хар}}$ , а КПД в максимуме равен:

$$\eta^{\text{max}} = m \Theta_{\text{хар}} / eQ. \quad (8)$$

Учитывая, что  $\Theta_{\text{хар}} \leq Q$ , теоретически максимально возможный КПД хемогенератора на основе гетероструктур  $\eta^{\text{max}} = 100\%$  при  $\Theta_{\text{хар}} = Q$  и  $m = e$ .

На рис. 2а представлены рассчитанные согласно (7) зависимости  $\eta/m$  от  $E_g$  при различных  $\Theta_{\text{хар}}$  и  $Q = 1$  эВ. Видно, что  $\eta$  сначала растет, проходит через максимум, а затем убывает с увеличением  $E_g$ . При этом величина  $\eta/m$  тем больше, чем больше  $\Theta_{\text{хар}}$ , и максимальна при  $E_g = \Theta_{\text{хар}}$ . КПД преобразования энергии реакции быстро падает с уве-

личением  $Q$  (рис. 2б). Например, при  $Q = E_g = \Theta_{\text{хар}} = 0.3$  эВ величина  $\eta/m = 36.8\%$ , а при тех же значениях  $E_g = \Theta_{\text{хар}} = 0.3$  эВ, но  $Q = 2$  эВ величина  $\eta/m = 5.5\%$ .

Величину  $m$  можно оценить, исходя из следующего. Согласно разработанному в [2] механизму для описания ГХЛ, электронное возбуждение полупроводника за счет реакции происходит вследствие передачи колебательной энергии от колебательно-возбужденного продукта реакции на поверхности электронам валентной зоны в результате многоквантового колебательно-электронного перехода. Генерацией неравновесных носителей с определенной вероятностью  $\alpha$  потенциально могут сопровождаться  $m$  переходов:

$$m = \frac{pD}{\hbar\omega_0} \frac{\Gamma_{V-e}}{\Gamma_{V-e} + \Gamma_{ph}}, \quad (9)$$

где  $\hbar\omega_0 = 0.545$  эВ – энергия колебательного кванта  $\text{H}_2$  на первом колебательном уровне,  $p = 2.9$  – ангармонический фактор,  $D = 4.48$  эВ – энергия диссоциации  $\text{H}_2$ ,  $\Gamma_{V-e}$  и  $\Gamma_{ph}$  – скорости колебательно-электронной и фононной релаксации соответственно. Для узкозонных полупроводников  $\Gamma_{V-e} \leq 0.5\Gamma_{ph}$  [3]. Подставив указанные значения в (9), имеем  $m \leq 8$ . Так как для полупроводников  $m$  всегда больше 1 [5], то можно предположить, что существуют такие системы газ–поверхность, для которых могут быть получены большие значения КПД преобразования химической энергии в электрическую, соизмеримые с КПД топливных элементов.

Таким образом, найденная зависимость электронного возбуждения полупроводника энергией реакции и полученный возможный КПД преобразования химической энергии в электрическую с помощью гетероструктур показывают, что электронная подсистема полупроводника является полноправным участником релаксационных процессов на поверхности, а сами полупроводниковые гетероструктуры потенциально могут использоваться как генераторы тока в водородной энергетике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nienhaus H.* // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 45. P. 3.
2. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Art. no 12448.
3. *Тюрин Ю.И., Кабанский А.Е., Стыров В.В.* // Теор. и эксперимент. химия. 1984. Т. 20. № 6. С. 682.
4. *Гранкин В.П., Гранкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 950.
5. *Grankin D.V., Grankin V.P., Styrov V.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 647. P. 145.
6. *Novko D., Blanco-Rey M., Juaristi J.I., Alducin M.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. Art. no 201411.