

УДК 544.72,542.87,542.97

## МОДЕЛЬ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛЕ В АКТАХ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

© 2020 г. Д. В. Гранкин<sup>1</sup>, А. И. Бажин<sup>2</sup>, В. П. Гранкин<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет, Харьков, Украина

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

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Представлены теоретические исследования явления генерации неравновесных электронов в полупроводниковых структурах под действием гетерогенной химической реакции рекомбинации атомов водорода. Найдена теоретически возможная эффективность преобразования химической энергии в электрическую с помощью полупроводниковых гетероструктур. Описан микромеханизм генерации хемотока в приближении многоквантового колебательно-электронного перехода.

DOI: 10.31857/S0367676520060137

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы рассеяния энергии на поверхности в момент времени, когда только происходит акт образования возбужденного продукта в экзотермической каталитической реакции, является неотъемлемой частью физики и химии поверхности [1]. Экзотермическая химическая реакция, как и падение фотонов на поверхность, может приводить к электронному возбуждению кристалла [2]. Для металлов создание электронно-дырочных ( $e^-p^+$ ) пар под действием химической реакции предсказано теоретически [3], а затем экспериментально зарегистрировано с помощью диода Шоттки [2] и появилась идея создания генераторов тока с прямым преобразованием химической энергии в электрическую. Аккомодация энергии химической реакции по электронному каналу раньше, чем в металлах, была обнаружена в полупроводниках и диэлектриках. Об этом свидетельствуют явления гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) [4] и хемоэлектрические эффекты под действием реакции [5].

В работе [6] был обнаружен эффект увеличения на несколько порядков величины вероятности аккомодации энергии гетерогенной химической реакции по электронному каналу за счет облучения образца УФ светом (системы: атомарный водород – ZnS; ZnS, CdS–Ag). Это связано с эффективной передачей энергии реакции электронам на электронных ловушках, которые заселяются за счет УФ облучения [6]. В работе [7] предложен метод определения и установлена зависимость константы скорости аккомодации энергии реакции

по электронному каналу от энергии электронного перехода в твердом теле. Это дает основу для расчета эффективности неадиабатического хемоэлектронного преобразования энергии в структурах для водородной энергетики на основе диода Шоттки и полупроводниковых гетероструктур.

Однако выход ГХЛ и хемотока в диодах Шоттки для известных систем газ–поверхность мал и лежит в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-6}$  [2, 4]. Поэтому диоды Шоттки и полупроводниковые гетероструктуры не рассматриваются, как возможные генераторы хемотока и работы по отысканию таких систем с высоким выходом электронных возбуждений не проводятся. Это связано также с тем, что считается, что основным каналом аккомодации энергии химической реакции на полупроводниках является фононный канал. Имеются лишь единичные исследования по определению вероятности электронного возбуждения полупроводника энергией реакции от энергии электронного перехода в кристалле [7]. С этим связано, что неизвестны функции распределения неравновесных электронов по энергиям в кристалле и функциональные зависимости выхода хемотока, не построен механизм возбуждения хемотока.

Вместе с тем для описания ГХЛ разработан многоквантовый колебательно-электронный механизм [8] в рамках которого, по-видимому, можно попытаться описать хемоток, что являлось одной из задач исследования, так как оба явления связаны с электронным возбуждением полупроводника за счет химической реакции. Кроме этого, целью работы было: определение вероятности аккомодации энергии химической реакции по электрон-

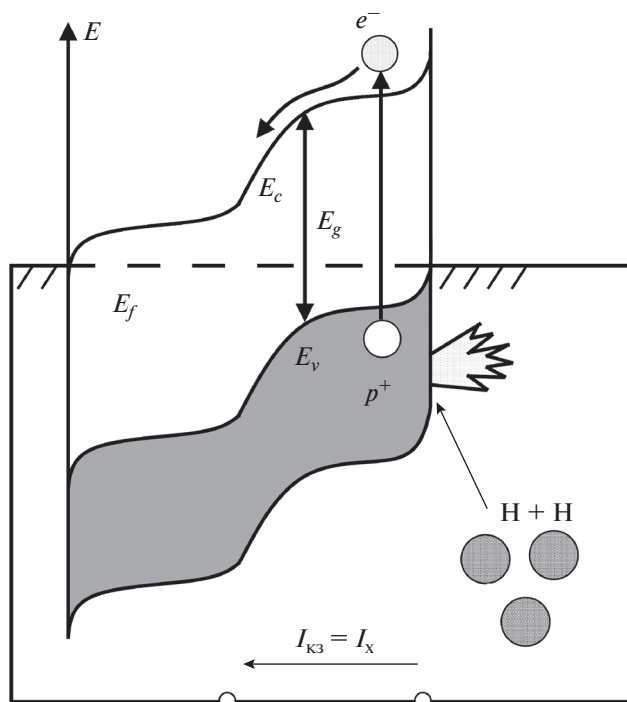


Рис. 1. Механизм генерации хемотока в полупроводниковой гетероструктуре.  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_f$  — уровень Ферми,  $E_c$  — дно зоны проводимости,  $E_v$  — потолок валентной зоны.

ному каналу от энергии электронного перехода в твердом теле и теоретически возможного предельного выхода неадиабатического хемозлектронного преобразования энергии в полупроводниковых гетероструктурах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

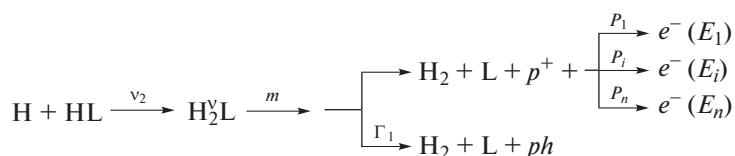
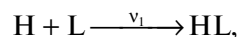
Электронное возбуждение кристалла возникает при протекании на его поверхности большого числа экзотермических химических реакций. Вследствие сложности, которая присуща большинству химических реакций Г. Нинхаус предложил в качестве модельного процесса для изучения электронной хемогенерации использовать моноатомные газы (водород) [2].

Энергия, выделившаяся в реакции водорода на поверхности, может рассеиваться неадиабатически, приводя к прямому возбуждению  $e^-p^+$

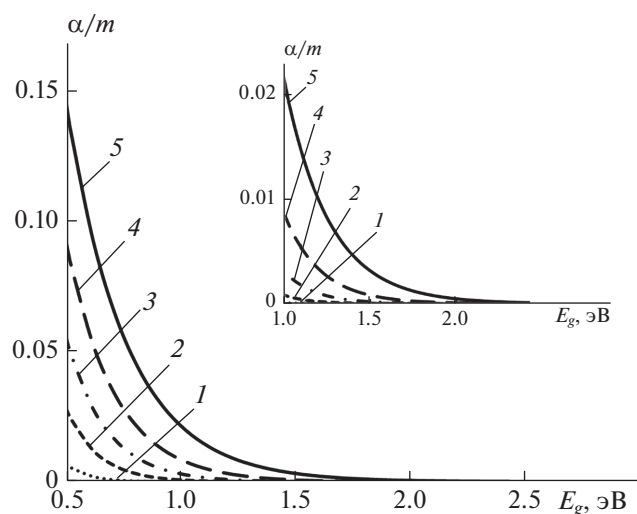
пар. На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма создания  $e^-p^+$  пары в реакции адсорбции и рекомбинации атомов Н и химически индуцированного тока в структуре катализатор реакции полупроводник  $p$ -типа—полупроводник  $n$ -типа.

Если толщина фронтального слоя полупроводника  $p$ -типа мала, меньше длины пробега электрона в нем, то созданные на поверхности в результате реакции неравновесные электроны в  $p$ -полупроводнике и находящиеся в непосредственной близости от области объемного заряда, увлекаются электрическим полем  $p$ – $n$ -перехода и попадают в  $n$ -область. Через  $p$ – $n$ -переход и внешний проводник будет течь ток (хемоток), обусловленный генерацией  $e^-p^+$  пар в  $p$ -области за счет химической реакции на поверхности.

Адсорбция и рекомбинация атомов водорода на поверхности приводит к возникновению высоковозбужденного продукта реакции, горячих атомов Н и колебательно-возбужденных молекул  $H_2^vL$ , релаксация которых может сопровождаться электронным возбуждением поверхности [9]. Например, генерация хемотока в диодах Шоттки с фронтальной поверхностью Pt, Pd, происходит за счет энергии адсорбции атомов Н [2], а в диодах Ta–TaO<sub>x</sub>–Au за счет рекомбинации атомов Н на поверхности Au [10]. На неметаллах за электронное возбуждение кристаллов в основном отвечает реакция рекомбинации атомов Н [11] (хотя в некоторых случаях возможно электронное возбуждение и в актах адсорбции атомов Н [9]). О том, что релаксация колебательно-возбужденных молекул сопровождается электронным возбуждением кристалла, свидетельствует эмиссия электронов с поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии пучка молекул  $H_2^v$  [12] и обнаружение “горячих” электронов, покидающих металлическую поверхность, когда колебательно-возбужденные молекулы NO сталкиваются с поверхностью Cs. При этом, эмиссия  $e^-$  происходит только тогда, когда колебательная энергия превышает работу выхода электронов с поверхности [13]. Это говорит о том, что горячая молекула  $H_2$  может эффективно передавать энергию колебаний электронной подсистеме материала. С учетом этого, кинетическая модель, которая описывает возбуждение  $e^-p^+$  пар в полупроводнике в результате взаимодействия атомарного водорода с поверхностью, имеет вид:







**Рис. 2.** Зависимость приведенной величины выхода хемотока  $\alpha/m$  (расчет) от ширины запрещенной зоны полупроводника при различных значениях характеристической энергии реакции  $\Theta_{char}$ : 1 – 0.1 эВ; 2 – 0.14 эВ; 3 – 0.173 эВ; 4 – 0.21 эВ; 5 – 0.26 эВ.

пары, независимо от ширины запрещенной зоны, так как в этом случае релаксация  $H_2^V L$  возможна только по электронному каналу. То есть для полупроводников с малыми  $\Gamma_1$  выход хемотока должен значительно превышать  $\alpha$  хемогенераторов на диоде Шоттки, где в основном генерируются горячие электроны с энергией меньше высоты барьера Шоттки. Этим, очевидно, объясняется то, что выход электронных возбуждений на акт химического взаимодействия в узкозонных полупроводниках выше, чем выход хемотока в диодах Шоттки. Например, в системе Н–Ge он равен 0.3 [5], тогда как  $\alpha$  для диодов Шоттки с  $\phi = 1-1.5$  эВ  $10^{-5}-10^{-3}$  [2]. Это указывает на перспективность разработки хемогенераторов тока с прямым преобразованием химической энергии в электрическую на полупроводниковых структурах, по сравнению с диодами Шоттки.

В соответствии с экспериментальными результатами для системы Н–Ge [5] и выражением (5)  $mP = 0.3$ ,  $m\Gamma_1 = 0.7$ . То есть релаксация возбужденного продукта реакции на Ge происходит как по электронному, так и по фоновому каналу. С учетом (4) для системы Н–Ge среднее число возможных попыток ( $m$ -фактор) релаксации  $H_2^V L$  в результате колебательно-электронного обмена за время жизни  $H_2^V L$  на поверхности равно:

$$m = 0.3 / \exp(-E_g / \Theta_{char}). \quad (7)$$

Сделаем оценку  $m$ . Для германия  $E_g = 0.665$  эВ, величину  $\Theta_{char} = 0.173$  эВ возьмем, как для системы Н–ZnS, CdS–Ag; Н–ZnS. Тогда из (7)  $m = 14$ .

Таким образом время жизни колебательно-возбужденной молекулы  $H_2^V L$  на поверхности Ge достаточно велико, и она совершает около десятка колебаний до ее релаксации. Это связано с тем, что при большой теплоте реакции (порядка 1 эВ) и обычных температурах Дебая твердых тел освобождающаяся в акте реакции энергия велика по сравнению с энергией даже наиболее высокочастотных фононов (порядка  $10^{-2}$  эВ), так что размен теплоты реакции на фононы весьма затруднен. На поверхности в этом случае образуется долгоживущее (в масштабе времен жизни однофоновных возбуждений) неравновесное колебательное состояние с временем жизни  $\tau_V \gg 10^{-13}$  с. Большой продолжительности жизни  $H_2^V L$  кроме его “высокочастотности” способствует простота структуры продукта реакции, поскольку малое число

внутренних степеней свободы в  $H_2^V L$  затрудняет “внутреннее” возбуждение продукта. Последний обладает латеральной мобильностью и диффундирует вдоль поверхности до потери колебательно-возбужденным продуктом реакции избытка энергии [9, 14]. Таким образом, при условии, что  $\Theta_{char} = 0.173$  эВ, то электронный канал accommodation энергии реакции атомов Н будет преимущественным на полупроводнике с  $E_g \leq 0.5$  эВ и  $m \geq 15$ . В свою очередь последнее возможно для полупроводников с малой  $\Gamma_1$ .

#### ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ХЕМОТОКА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Источником энергии, стимулирующим электронное возбуждение полупроводника, служит процесс образования новых связей при захвате атомных частиц поверхностью – адсорбции и рекомбинации атомов Н. Для водорода эта энергия вначале сосредоточена на вновь образованной химической связи и имеет форму высоко-возбужденного колебательного движения ядер ( $H_2^V L$ ). Возникающее при движении ядер электронно-колебательное взаимодействие может инициировать неадиабатические электронные переходы [12].

В работе [8] для описания электронных процессов в полупроводниках и диэлектриках, возникающих за счет гетерогенной реакции на поверхности, предложен механизм многоквантового колебательно-электронного перехода. При колебательном возбуждении во вновь образованной химической связи значительно возрастает ангармонизм колебаний и дипольный (квадру-

польный) момент связи. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны кристалла способны перейти в возбужденное состояние за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. По данному механизму [8], вероятность возбуждения электрона с энергией  $E$  в полупроводнике при релаксации  $N_2^V L$  равна:

$$P(E) = B \cdot \exp(-Ep/\hbar\omega_0), \quad (8)$$

где  $B$  – предэкспоненциальный множитель, который слабо зависит от энергии  $E$  электронного перехода в твердом теле,  $\hbar\omega_0 = 0.545$  эВ – энергия колебательного кванта  $H_2$  на первом колебательном уровне,  $p$  – ангармонический фактор, который вычисляется по формуле [8]:

$$p = \frac{x \ln x}{x - 1}, \quad x = \frac{4q + \hbar\omega_0}{\epsilon_{mn} + \hbar\omega_0}. \quad (9)$$

Здесь  $q$  – энергия связи атомов в молекуле,  $\epsilon_{mn}$  – энергия чисто колебательного перехода. Из сравнения выражений (8) и (4) видно, что

$$\Theta_{char} = \hbar\omega_0/p. \quad (10)$$

Тогда функция распределения электронов по энергиям, генерируемых в полупроводнике химической реакцией, в соответствие с (3), равна

$$f(E) = \frac{P}{\hbar\omega_0} \exp(-Ep/\hbar\omega_0). \quad (11)$$

Выход хемотока, в соответствие с (5), равен:

$$\alpha = m \cdot \exp(-E_g p/\hbar\omega_0). \quad (12)$$

В данном приближении величина  $\alpha$  должна зависеть как от параметров твердого тела, реагирующего газа, так и механизмов реакции. Сделаем оценку  $\alpha$  для системы  $H-Ge$ , используя выражение (12). Для этой системы  $E_g = 0.665$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 0.545$  эВ,  $q = 4.48$  эВ (энергия связи атомов в  $H_2$ ). Из (9) при  $\epsilon_{mn} = 0.7$  эВ  $x = 14.8$  и  $p = 2.9$ . Подставив эти значения в (12), имеем  $\alpha^{theor} = m^{theor} \cdot 2.9 \cdot 10^{-2}$ . Значение  $\alpha^{theor}$ , будет равно  $\alpha$ , найденному из выражения (5) и экспериментальных данных для системы  $H-Ge$ , при  $m^{theor} = 10.3$ , т.е.  $\alpha^{theor}$  отличается от  $\alpha$  менее чем в 1.5 раза. Данное различие можно считать незначительным, т.к.  $\Theta_{char}$  в расчетах бралась как для системы  $H-ZnS$ ,  $CdS-Ag$ ;  $H-ZnS$ . Кроме того, если за электронное возбуждение отвечает, например реакция адсорбции атомов  $H$  на  $Ge$ , сопровождающаяся образованием горячих атомов, то  $\Theta_{char}$  этой реакции будет иной.

Полученные результаты показывают, что вероятность электронного возбуждения полупроводника энергией реакции будет больше, по сравнению с металлом, т.к. невозможна релаксация возбужденных продуктов реакции за счет генерации электронов с энергией меньше  $E_g$  и лишь их релаксация по фононному каналу ограничивает число переходов зона–зона в полупроводнике. Этим, очевидно, объясняется то, что выход электронных возбуждений в полупроводниках [5] выше, чем  $\alpha$  в диодах Шоттки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженные в последнее время явления, такие как хемозлектрические эффекты в полупроводниках [5], генерация хемотока в диодах Шоттки [2] свидетельствуют о том, что электронная подсистема в кристалле является полноправным участником релаксационных процессов в системе газ – поверхность и указывают на потенциальную возможность преобразования химической энергии в электрическую с помощью гетероструктур. Найденная зависимость функции распределения по энергиям электронов, генерируемых в полупроводнике за счет химической реакции на поверхности, позволяет рассчитать возможную вероятность электронного возбуждения полупроводника энергией реакции (если известны  $\Gamma_1$ ,  $\Theta_{char}$ ,  $m$ ,  $E_g$  или  $m$ ,  $E_g$ ,  $\hbar\omega_0$ ,  $p$  для рассматриваемой системы газ-поверхность), которая при определенных параметрах системы может стремиться к 1. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования полупроводниковых гетероструктур для построения устройств для прямого преобразования энергии химической реакции в электрическую (например, как генераторов тока для водородной энергетики). Для этого необходимо обязательное выполнение двух основных требований: полупроводник фронтальной поверхности гетероструктуры должен иметь малые значения  $\Gamma_1$  и являться катализатором реакции окисления водорода. Другие условия: узкозонные полупроводники, возбужденные продукты реакции на поверхности имеют высокие локальные частоты колебаний, сильный ангармонизм колебаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.Y., Baker L.R., Somorjai G.A. // Chem. Phys. 2015. V. 115. P. 278.
2. Nienhaus H. // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 45. P. 3.
3. Bruko R., Newus D.M. // J. Phys. C. 1981. V. 14. Art. № 30065.
4. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. РРЛ полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.

5. *Тюрин Ю.И., Кабанский А.Е., Стыров В.В.* // Теор. эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 6. С. 682; *Tyurin Yu.I., Kabanskii A.E., Styrov V.V.* // Theor. Exper. Chem. 1985. V. 20. № 6. P. 639.
6. *Гранкин В.П.* // Кин. катализ. 1996. Т. 37. С. 863; *Grankin V.P.* // Kinet. Catal. 1996. V. 37. P. 802.
7. *Гранкин В.П., Гранкин Д.В.* // ЖФХ. 2016. Т. 90. С. 950; *Grankin V.P., Grankin D.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. P. 1280.
8. *Тюрин Ю.И., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. Art. № 12448.
9. *Grankin D.V., Grankin V.P., Styrov V.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 647. P. 145.
10. *Schindler B., Diesing D., Hasselbrink E.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Art. № 034705.
11. *Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 2003. 507 с.
12. *Гранкин В.П., Савинков Н.А., Стыров В.В. и др.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 226; *Grankin V.P., Savinkov N.A., Styrov V.V. et al.* // Sov. Phys. JETP. 1990. № 71. P. 125.
13. *White J.D., Chen J., Matsiev D. et al.* // Nature. 2005. V. 433. P. 503.
14. *Novko D., Blanco-Rey M., Juaristi J.I., Alducin M.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. Art. № 201411.