

07

Неравновесная генерация горячих электронов в металле в химической реакции на границе жидкость—металл

© В.В. Стыров

Институт нанотехнологий и физической инженерии,
Бердянский государственный педагогический университет, Бердянск,
Украина
E-mail: v2styrov@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 сентября 2014 г.

Обнаружена нетермическая (неравновесная) генерация „горячих“ электронов (электронно-дырочных пар) в палладию за счет передачи химической энергии электронам металла в экзотермической реакции распада молекул пероксида водорода на границе водный раствор пероксида—палладий. Определен выход электронно-дырочных пар в металле в расчете на одну распавшуюся молекулу.

С начала нынешнего столетия наблюдается повышенный интерес к явлениям передачи энергии химических реакций, протекающих на поверхности металла, его электронной подсистеме, т. е. к неравновесному „хемовозбуждению“ электронов проводимости металла (см. обзор [1] и ссылки там). Подобные исследования еще раньше начали проводиться на полупроводниках и диэлектриках, где передача химической энергии связанным электронам твердого тела приводит к возникновению локальных и коллективных возбуждений (в частности, электронно-дырочных пар) и сопровождается люминесценцией поверхности кристалла, внешней электронной эмиссией и рядом неравновесных электрофизических эффектов, аналогичных таковым при фотовозбуждении [2].

Прямое наблюдение хемовозбуждения электронов металла затруднялось весьма малыми временами жизни неравновесных носителей заряда с энергиями выше уровня Ферми (фемтосекунды). Только в самом конце прошедшего тысячелетия с развитием нанотехнологий был найден способ непосредственного наблюдения хемовозбужденных („горячих“) электронов в металлах в пионерских работах [1,3]. Суть способа состоит в том, что исследуемый металл включается в состав

планарного диода Шоттки (гетероструктура металл–полупроводник), при этом металл берется в виде пленки нанометровой толщины (обычно < 20 nm). В такой структуре генерируемые реакцией на поверхности металла „горячие“ электроны способны достигать границы металл–полупроводник баллистически, т.е. почти без потери энергии в нанометровом слое металла. Затем, преодолев существующий на этой границе барьер Шоттки (обычно ~ 0.5 – 1.5 eV), они переходят в полупроводник, образуя ток во внешней цепи (т.н. хемоток, chemicurrent) [3,4]. Энергообмен на поверхности между „тяжелой“ подсистемой (движущиеся атомы, участвующие в реакции) и „легкой“ подсистемой (электроны проводимости металла) представляет фундаментальный интерес с точки зрения динамики атомно-молекулярных процессов на поверхности (механизмы реакций на атомном уровне, эпителизация и рост кристаллов, катализ [4] и др.). Одновременно появились надежды на отыскание новых способов прямого преобразования химической энергии в электрическую как альтернатива обычным топливным элементам. Однако в литературе пока не появилось сообщений о реализации химических генераторов электрического тока на описанном явлении внутренней электронной эмиссии (металл→полупроводник), так как выход горячих электронов с необходимой энергией в расчете на элементарный химический акт оказался весьма низким (обычно $< 10^{-3}$). Ожидаемая плотность генерируемой электрической энергии в расчете на единицу объема преобразователя также не может быть высокой, так как в качестве реакционной среды используется неплотная среда — газ.

В данной работе сообщается о первом наблюдении неравновесной генерации горячих электронов (электронно-дырочных пар) в металле за счет энергии поверхностной химической реакции на границе жидкость–металл. Здесь относительно разреженная среда газообразных реагентов заменяется на более плотную жидкофазную реагирующую среду. Возможно, на этом пути удастся найти эффективные механизмы преобразования химической энергии в электрическую (энергию потока электронов), равно как и предложить новые более рациональные принципы организации соответствующих преобразователей.

В качестве исследуемой системы нами выбран водный раствор пероксида водорода (H_2O_2), приводимый в контакт с металлическим палладием. Молекула пероксида водорода обладает избытком энергии (по отношению к молекуле H_2O) и испытывает экзотермический распад

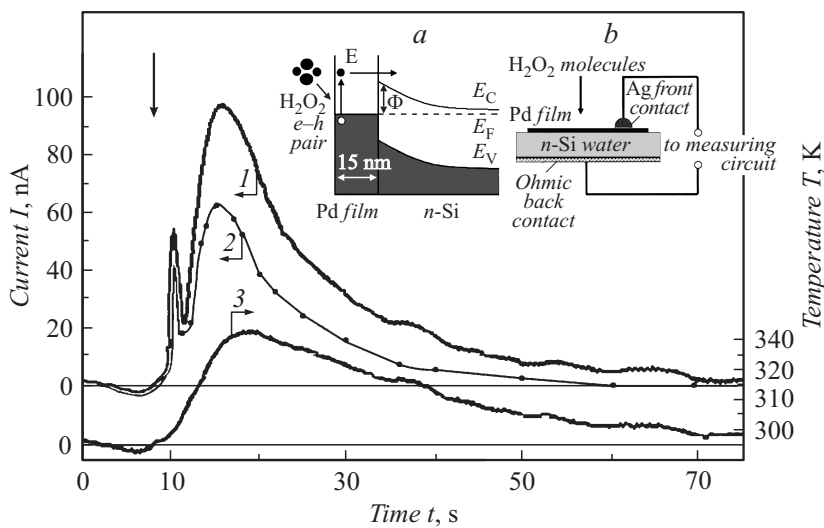
на поверхности палладия, служащего катализатором этой реакции [5]:
$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{liquid}) \xrightarrow{\text{Pd}} \text{H}_2\text{O}(\text{liquid}) + 1/2\text{O}_2(\text{gas}) + 1.1 \text{ eV}$$
 (справа указана энтальпия реакции).

Эксперименты проводились на наноразмерном (по толщине палладиевой металлической пленки) планарном диоде Шоттки Pd/*n*-Si (111) с толщиной слоя Pd ~ 15 nm и рабочей поверхностью 10 × 10 mm. Диод Шоттки с типичной вольт-амперной характеристикой был получен нанесением слоя Pd на поверхность (111) монокристаллической пластинки кремния *n*-типа толщиной 80 μm посредством распыления палладия электронным лучом в высоком вакууме [6]. Хемоток регистрировали измерительной схемой, состоящей из блока усиления сигналов и блока регистрации. Сигнал, преобразованный аналого-цифровым преобразователем, отображался на мониторе персонального компьютера в режиме реального времени и записывался в файл для дальнейшего анализа и обработки. Температуру пленки палладия и капли пероксида водорода в ходе опытов регистрировали волосяной микротермопарой и/или ИК-боллометром Cason CA380 с лазерным указателем точки измерения. Подробности детектирования хемотоков в диоде Шоттки описаны нами ранее в [7].

Опыты проводились путем приведения в контакт с центральной частью палладиевой стороны диода Шоттки с помощью калиброванной бюретки капли водного раствора пероксида водорода. Каплю можно было предварительно (до опускания на пленку Pd) подогреть, выдерживая бюретку определенное время над электрическим нагревательным элементом. Использовались водные растворы H₂O₂ с массовыми концентрациями пероксида в интервале (1.5–9%).

На рисунке (кривая 1) представлена характерная кинетика тока после начала взаимодействия капли 3%-го раствора пероксида водорода с пленкой диода Шоттки.¹ На том же рисунке приведено изменение температуры палладиевой пленки в ходе опыта (кривая 3), а на вставке — схема эксперимента и вслед за [1,3] энергетическая диаграмма создания электронно-дырочных (*e-h*) пар. Кинетика тока начинается с острого пика, появляющегося при контакте капли с поверхностью Pd. Затем ток, проходя через острый минимум, возрастает, достигает относительно пологого максимума и, наконец,

¹ О начале реакции разложения H₂O₂ свидетельствуют также выделяющиеся пузырьки газа (очевидно, O₂), которые хорошо видны на поверхности пленки.



Кинетика тока в структуре Pd/n-Si (111) при взаимодействии капли водного раствора пероксида водорода ($T = 305$ K) с поверхностью палладия (пояснения в тексте). На вставке: *a* — энергетическая диаграмма создания $e-h$ -пар в Pd; *b* — схема эксперимента.

затухает до нулевого значения. Температура палладиевого нанослоя при этом также изменяется похожим образом, проходя, как и ток, через пологий максимум. Температура пленки, разогреваемой реакцией, может служить приближенным индикатором скорости экзотермической реакции в каждый момент времени. Тот факт, что ток, соответствующий широкому максимуму, и температура пленки изменяются симбатно, непосредственно указывает на то, что величина тока прямо связана со скоростью реакции, как это типично для хемотока. Вследствие тепловой инерции температура пленки незначительно отстает по времени от хемотока ($\Delta t \sim 3$ s). Полярность тока в обоих максимумах соответствовала положительному потенциалу на пленке (в дальнейшем такую полярность будем называть положительной). Это означает, что электроны движутся сквозь структуру от металла к полупроводнику в соответствии с ожидаемым направлением хемотока на основе модельных представлений. Контрольные опыты показали, что в отсутствие

реакции, например при контакте с поверхностью палладия капли дистиллированной воды, хемоток не наблюдается, при этом несколько меняется температура пленки в виде одиночного пологого холма или пологой впадины в зависимости от того, была температура капли выше или ниже исходной температуры пленки. Одновременно отмечался небольшой ток, повторяющий кинетику изменения температуры пленки и обусловленный термо-э.д.с. в исследуемой структуре (благодаря температурному градиенту между пленкой и массой образца). Из указанных контрольных опытов можно было определить вклад термотока в общий ток в ходе реакции разложения H_2O_2 . Этот вклад оказался равным $\sim 1 \text{ nA/K}$ (такая же величина была определена нами ранее на том же образце Pd/n-Si при наблюдении на нем хемотока в реакции рекомбинации атомарного водорода в вакуумной установке, где атомы H создавались с помощью ВЧ-разряда в молекулярном водороде [7]). Заметим, что направление тока в ходе реакции разложения пероксида водорода на структуре Pd/n-Si и в реакции рекомбинации атомарного водорода на той же структуре совпадают. Поскольку происхождение тока в последнем случае точно установлено как нами, так и другими авторами (наблюдаемый ток является хемотоком [1,6,7]), этот факт также служит свидетельством того, что ту же природу имеет и ток, возникающий в исследуемой реакции на границе жидкость–металл.

Для получения количественной информации (см. ниже) о генерации горячих электронов в Pd в исследуемой реакции мы исправляли наблюдаемые кинетические кривые тока на величину термоэлектрического тока (обычная процедура при измерениях хемотоков [6]). Основной массив экспериментов был проведен в условиях, когда пленка была „горячее“ всей структуры как целого, т.е. при наличии некоторого градиента температуры (в этом случае наблюдалась „положительная“ полярность регистрируемого тока). При этом хемоток и термоэлектрический ток имели одинаковую полярность и складывались. Величина истинного хемотока и его кинетика находились вычитанием термотока из полного тока с помощью указанного выше коэффициента термотока ($\sim 1 \text{ nA/K}$) в данной структуре (кривая 2 на рисунке). Замечательно, что хемоток можно было наблюдать и при обратном температурном градиенте, когда наносимая капля была „холоднее“ структуры. В этом случае термоток в отличие от хемотока имел отрицательное направление. Тот факт, что общий ток сохранял при этом положительную полярность, означает, что хемоток в составе общего тока превышал

по величине термоэлектрическую составляющую. Заметим, что во всех опытах термоток был значительно меньше хемотока.

Таким образом, приведенная кинетическая кривая хемотока (см. рисунок, кривая 2) свидетельствует, что при экзотермическом распаде пероксида водорода на поверхности Pd в последнем генерируются хемовозбужденные горячие электроны, имеющие достаточно большую энергию, чтобы преодолевать барьер Шоттки и, возможно, туннелировать подбарьерно в верхней части барьера, (см. вставку на рисунке), образуя хемоток. Высота барьера Шоттки Φ в структуре Pd/*n*-Si (111) по измерениям, выполненным в [8], составляет ~ 0.8 eV, а баллистический пробег горячих электронов (17 ± 3) nm.

Была измерена зависимость хемотока от температуры T палладиевой пленки при ее максимальном значении в ходе кинетики (см. рисунок, кривая 3). Величина хемотока растет с температурой. График $\ln I$ в функции $1/T$ обнаруживает два линейных участка: „низкотемпературный“ с энергией активации ~ 0.17 eV (16.38 kJ/mol) и „высокотемпературный“ с энергией активации ~ 0.38 eV (36.62 kJ/mol). Последняя величина попадает в известный из литературы интервал значений энергии активации разложения H_2O_2 на палладии: 0.28–0.4 eV [9], т. е. хемоток растет с температурой вместе со скоростью реакции. „Низкотемпературное“ значение энергии активации, по-видимому, связано не с самой реакцией, а с процессами передачи химической энергии электронам металла, а также процессами прохождения электронов через интерфейс пленка Pd–кремний. Найдено, что величина хемотока возрастала сублинейно с концентрацией пероксида в растворе.

Полученные данные позволяют оценить средний выход горячих электронов η_e , участвующих в создании хемотока, в расчете на одну распавшуюся молекулу H_2O_2 . Общее число электронов N_e , прошедших через цепь за все время реакции, пропорционально площади под кинетической кривой хемотока (см. рисунок, кривая 2). Эта площадь, выраженная в единицах $A \cdot s$, после умножения ее на электронный эквивалент этой единицы $0.625 \cdot 10^{19}$ electron/A $\cdot s$ дает искомое число электронов N_e . Графическое интегрирование приводит к результату $N_e \cong 9.75 \cdot 10^{12}$. Количество прореагировавших молекул H_2O_2 равно их содержанию в капле объемом 0.05 cm³ (с такими каплями проводились эксперименты). Элементарный расчет при содержании пероксида водорода в капле 3 mass % (плотность $\rho_{H_2O_2} = 1.438$ g/cm³ [10], молярная масса 34 g/mol) дает число молей $\nu = 4.45 \cdot 10^{-5}$, что соответству-

ет количеству молекул H_2O_2 $N = \nu N_A = 2.68 \cdot 10^{19}$ (N_A — число Авогадро). Тогда выход горячих электронов с достаточно высокой энергией (или эффективность возбуждения хемотока) для опыта, представленного на рисунке, составляет $\eta_e = N_e/N = 3.64 \cdot 10^{-7}$ электронов на распавшуюся молекулу H_2O_2 . Выход, как и хемоток, слабо возрастал с ростом температуры поверхности. Найденная величина эффективности достаточно мала, особенно в сравнении с рекордными эффективностями, наблюдаемыми в случае взаимодействия атомарного водорода с некоторыми полупроводниками: $\eta_e \cong 0.6$ для системы Н–Ge, $\eta_e \cong 0.2$ для системы Н–Se [11]. Малость η_e в исследуемой системе может быть связана, в частности, с относительным дефицитом энергии, поставляемой реакцией. Однако важнейшим преимуществом нового подхода к преобразованию химической энергии в электрическую, реализованного нами на примере системы H_2O_2 –Pd/Si, является то, что в этом случае исключается чрезвычайно энергозатратная стадия предварительного получения атомов Н, так как процесс основан на использовании дешевых и легко доступных материалов (в нашем случае H_2O_2). Несмотря на малую величину η_e в исследуемой системе, полученный результат важен, поскольку показана принципиальная возможность хемовозбуждения электронов металла и генерации тока за счет химической реакции на интерфейсе жидкость–металл. Установление этого факта может стимулировать поиск более эффективных систем активной жидкая среда–металл. В некоторых случаях при разработке источников тока на первый план могут выходить не КПД источника, а требования к его портативности, автономности работы и т. п. В качестве активной жидкой среды может, в принципе, выступать не только раствор активного компонента, но и вся жидкая среда как таковая.

В настоящее время можно дать только предварительную интерпретацию процесса возбуждения хемотоков в экзотермической реакции разложения пероксида водорода на Pd.

Появление широкого максимума на кинетической кривой (см. рисунок, кривая 2) обязано конкуренции нескольких процессов. При контакте поверхности Pd с водным раствором пероксида поверхность, по-видимому, быстро заполняется молекулами воды. Будучи слабо связанными с поверхностью (~ 0.33 eV [12]), они постепенно вытесняются молекулами H_2O_2 , поступающими на поверхность из раствора в диффузионном режиме. Распад молекул H_2O_2 идет, как указано выше, с возрастающей скоростью по мере разогрева поверхности

реакцией. Одновременно вступают в действие тормозящие процессы. Один из них — блокировка поверхности продуктами реакции, а именно, образующимися в реакции молекулами воды, находящимися на поверхности в избытке по сравнению с равновесными условиями (в отсутствие реакции), и молекулами O_2 , образующими пузырьки, которые закрывают часть поверхности. Другой очевидный процесс — это постепенное истощение реагирующего материала в капле (молекулы H_2O_2). Указанные процессы вносят определенную нелинейность в поведение системы. Они приводят к уменьшению скорости реакции и соответствующему уменьшению температуры поверхности (см. рисунок, кривая 3), а это в свою очередь еще больше уменьшает зависящую от температуры скорость реакции. Хемоток обращается в ноль при полном израсходовании активных молекул. Если обеспечить постоянный приток к поверхности молекул реагента (путем погружения диода в раствор пероксида водорода с соответствующей электроизоляцией всех контактов от соприкосновения с раствором), наблюдается стационарный хемоток.

Природа первого острого пика на кинетических кривых хемотока требует специальных исследований. Возможно, он обусловлен быстрой адсорбцией, сопровождающейся разложением молекул H_2O_2 , из слоя раствора, примыкающего непосредственно к поверхности Pd в момент первого контакта с раствором (далее реагент поступает к поверхности диффузионно, что объясняет последующий ход кинетики, как рассмотрено выше).

Микромеханизмы передачи освобождающейся химической энергии электронам проводимости металла активно обсуждаются в литературе, начиная с первой работы [13] (см., например, обзоры [1,14] и ссылки там). Подобные процессы энергообмена адсорбат—электроны металла с рождением $e-h$ -пар относятся к неадиабатическим, протекающим с нарушением известного приближения Борна—Оппенгеймера. В последнее время эти процессы активно исследуются теоретически для объяснения характеристик хемотоков [15,16]. В нашу задачу здесь не входит подробное рассмотрение существующих моделей, тем более что большинство из них посвящено рассмотрению простейшей реакции, а именно адсорбции атома H (или атома D) на поверхности простых металлов типа Cu, Ag [17]. Все модели имеют общую (хотя обычно и не выраженную явно) теоретическую основу, известную как теорема ортогональности Андерсона [18]. Теорема гласит, что основное со-

стояние неограниченной системы множества фермионов ортогонально основному состоянию той же системы в присутствии локального рассеивающего потенциала. Другими словами, указанная система фермионов не может оставаться в основном состоянии, если резко „включается“ локальный потенциал (в нашем случае обусловленный налетающей на поверхность молекулой). Электронно-дырочная пара создается как результат нарушения симметрии в ранее неограниченной системе. Конкретный механизм рождения $e-h$ -пары определяется особенностями выбранной для расчетов неадиабатической модели и особенностями системы [19].

Но каков бы ни был конкретный механизм возбуждения $e-h$ -пары в данной системе, еще ждущий своей точной теоретической интерпретации, важен сам факт возникновения горячих электронов в химической реакции на границе металл–жидкость. Этот факт, кроме своего очевидного фундаментального значения, представляет интерес как принципиально новый подход к проблеме прямого преобразования химической энергии в электрическую (портативные источники тока, химические сенсоры и др.).

Автор благодарит проф. E.G. Karpov (Illinois University at Chicago) за изготовление нанодиодов Шоттки, проф. А.Е. Капустина за предоставление растворов пероксида водорода и С.В. Симченко за помощь в эксперименте.

Список литературы

- [1] *Nienhaus H.* // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 45. P. 1.
- [2] *Стыров В.В., Симченко С.В.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 13. С. 85–94.
- [3] *Nienhaus H., Bergh H.S., Gergen B.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. N 2. P. 446.
- [4] *Somorjai G.A., Bratlie K.M., Montano M.O., Park J.Y.* // J. Phys. Chem. 2006. V. B110. P. 20014.
- [5] *Gao Feng, Goodman D. Wayne* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8009.
- [6] *Hashemian M.A., Dasari S.K., Karpov E.G.* // J. Vacuum Science and Technology. 2013. V. A31. N 2. P. 020603.
- [7] *Styrov V.V., Simchenko S.V.* // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012. V. 6. N 6. P. 918. [*Стыров В.В., Симченко С.В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. В. 11. С. 55–60].

- [8] *Cuenya B.R., Nienhaus H., McFarland E.W.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 115 322.
- [9] *Voll F.A.P., Palú F., Santos J.B.O.* // Latin American Appl. Res. 2011. V. 41. P. 305.
- [10] *Shumb Walter C., Satterfield Charles N.* // Hydrogen Peroxide. New York. Reinhold Publishing Corporation. Chapman Hall LTD. London, 1955.
- [11] *Styrov V.V., Simchenko S.V.* // JETP Letters. 2012. V. 96. N 5. P. 313. [*Стыров В.В., Симченко С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. В. 5. С. 343].
- [12] *Michaelides A.* // Appl. Phys. A. 2006. V. 85. N 4. P. 415–425.
- [13] *d'Agliano F.G., Kumar P., Schaich W., Suhl H.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 2122.
- [14] *Greber T.* // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 28. N 1.
- [15] *Trail J.R., Graham M.C., Bird D.M.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 166 802.
- [16] *Lindenblatt M., Pehlke E.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. N 23. P. 5068.
- [17] *Mizelinski M.S., Bird D.M., Persson M., Holloway S.* // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 2617.
- [18] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. P. 1049.
- [19] *Gadzuk J.W., Metiu H.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2603.