

07:08

Наноразмерные структуры с $p-n$ -переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров

© В.В. Стыров, С.В. Симченко

Бердянский государственный педагогический университет, Украина
E-mail: sstehhnology@rambler.ru

В окончательной редакции 4 марта 2013 г.

Изучается преобразование химической энергии, выделяющейся на поверхности полупроводниковой структуры (наноразмерные $p-n$ -переходы на основе SiC), в электрическую энергию. Преобразование энергии происходит за счет генерации взаимодействия с поверхностью атомов водорода, кислорода и смесей $H + O$, $CH_3 + H$ и последующего разделения электронно-дырочных пар электрическим полем $p-n$ -перехода. Лицевой p -слой структуры на основе SiC был нанометровой толщины (~ 30 nm). Хемо-ЭДС в разомкнутой цепи достигала 3 mV, а хемток короткого замыкания — 320 nA.

Проблема новых возобновляемых источников энергии становится все более актуальной в связи с истощением традиционных энергетических ресурсов (уголь, газ, торф, нефть). Наряду с ядерной энергией, широкое использование которой наталкивается, однако, на негативное общественное мнение, все более привлекательным становится использование энергии солнечного света путем либо прямого его превращения в электричество (полупроводниковые солнечные элементы), либо опосредованно путем фотокаталитического получения водорода из воды с последующим электрохимическим „сжиганием“ последнего в так называемых топливных элементах, генерирующих электрический ток (водородная энергетика). Каждое из направлений имеет перспективы и бурно развивается, в частности, благодаря импульсу, полученному от современных нанотехнологий (солнечные элементы на множественных квантовых ямах, применение наноплазмоники в солнечных преобразователях, нанокатализаторов в топливных элементах и др.).

Однако упомянутые пути преобразования солнечной энергии имеют свои трудности и ограничения — существование предельного КПД солнечных элементов, налагаемого термодинамикой, высокая стоимость энергии, получаемой от топливных элементов, и т.п. Продолжаются поиски новых способов получения (превращения) энергии. Один из них, получивший развитие в последнюю декаду, связан с открытием генерации „горячих“ электронов в металлической пленке, входящей в состав диода Шоттки, на поверхности которой протекает каталитическая реакция [1]. При нанометровой толщине пленки (обычно $< 20 \text{ nm}$) горячие электроны с энергией $1\text{--}3 \text{ eV}$ баллистически, т.е. без потери энергии, достигают барьера Шоттки, преодолевают его за счет своей кинетической энергии и, входя в полупроводник, образуют электрический ток во внешней цепи. Перспективы практического использования этого явления пока не ясны из-за малой эффективности преобразования химической энергии в энергию горячих электронов ($10^3\text{--}10^5$ электронов на химический акт) [1,2].

Нами развивается альтернативное направление превращения химической энергии в электрический ток, основанное на применении полупроводниковых $p\text{--}n$ -переходов [3]. На возможность применения полупроводников для решения этой задачи мы указывали еще в работе [4], а недавно в [5]. При протекании экзотермической химической реакции на „лицевой“ поверхности полупроводниковой структуры, обычно планарной, в последней генерируются электронно-дырочные ($e\text{--}h$) пары за счет освобождающейся химической энергии. Пары диффундируют к области $p\text{--}n$ -перехода, и компоненты пары разделяются его электрическим полем, образуя электрический ток (chemicurrent) и хемо-ЭДС. Явление вполне аналогично по своему происхождению генерации фото-ЭДС и получило по аналогии название хемо-ЭДС (префикс хемо-, как и фото-, подчеркивает нетермическое происхождение явления). Механизмы хемогенерации неравновесных $e\text{--}h$ -пар обсуждались, например, в [3–5].

Ранее в [3] найдена система атомарный водород–германий, в которой почти в каждом акте химической реакции рекомбинации атомов Н на поверхности полупроводника происходит рождение электронно-дырочной пары, что дает перспективу практическому использованию явления в источниках тока нового типа. Система Н–Ge обладает, однако, тем недостатком, что имеется большое рассогласование между теплотой химической реакции (энергия диссоциации H_2 в газовой фазе

D_g равна 4.48 eV) и шириной запрещенной зоны Ge ($E_g = 0.67$ eV), так что значительная часть освобождающейся химической энергии бесполезно превращается в тепло. Представляет интерес исследовать системы газ–твердое тело с более благоприятным соотношением между D_g и E_g , в частности широкозонные полупроводники.

В данной работе объектом исследования выбран карбид кремния (6H-SiC) с $E_g = 3.05$ eV [6], а в качестве химических реакций — реакции атомов (радикалов) H, O и смесей H + O, CH₃ + H.

Карбид кремния — перспективный материал современной оптоэлектроники и наноэлектроники благодаря своим уникальным электрофизическим свойствам, а также повышенной радиационной и химической стойкости [6]. Радикалы H, O, CH₃ встречаются в различных химических, плазмохимических и лазерных технологиях, а первые два также в ближнем космосе. P - n -структуры, генерирующие хематоки и хемо-ЭДС могут быть основой для построения химических сенсоров указанных частиц.

Рассматриваемое направление преобразования химической энергии в электрическую, представляющее по сути альтернативный подход к построению топливных элементов на новых принципах, может опираться в технологическом отношении на все достижения полупроводниковой солнечной энергетики.

Образец полупроводниковой структуры на основе 6H-SiC был получен нанесением методом сублимации слоя p -типа нанометровой толщины (~ 30 nm), легированного алюминием, на подложку SiC n -типа (легирована азотом). Образец имел форму квадрата со стороной 5 mm, нижний n -слой которого толщиной 100 μ m снабжен омическим контактом. На верхний слой нанесен омический контакт в форме квадрата со стороной 1 mm. Омические контакты из нихрома наносились термическим напылением в вакууме. Их омичность проверялась по измерениям фото-ЭДС.

Образец помещался в вакуумную камеру, откачиваемую магнито-разрядным насосом (остаточное давление составляло $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Pa), где крепился на резистивном микронагревателе. Атомы H, O и радикалы CH₃ получали путем диссоциации молекулярных газов H₂, O₂ и CH₄ соответственно (чистота газов — 99.9%) с помощью ВЧ-разряда (40 MHz) в трубке Вуда. Область разряда была удалена от образца на расстояние ~ 30 cm, что не позволяло проникать к образцу быстро рекомбинирующим заряженным частицам. С образцом взаимодействовали

лишь нейтральные частицы (атомы Н, О и т.п.). Рассеянное излучение разряда поглощалось „черным“ рогом Вуда. Отсутствие подсветки образца ультрафиолетом из разряда контролировалось по отсутствию свечения люминофора, помещаемого на место образца. Концентрацию атомов в газовой фазе у образца (и, следовательно, поток атомов на образец) определяли изотермическим прецизионным проволочным платиновым микрокалориметром. Измерения проводились в температурном интервале 300–380 К. Состояние поверхности контролировалось масс-спектрометрически (масс-спектрометр МХ-7304) по составу десорбирующихся газов.

Для измерения хемо-ЭДС и хемотоков нами разработана измерительная система, состоящая из блока усиления сигналов и блока регистрации. Усилительный блок сконструирован на базе инструментального усилителя AD620, а также двух последующих усилительных каскадов и активного фильтра (каскады и фильтр построены с использованием операционных усилителей ОР-07). Блок регистрации собран на микропроцессоре С8051F342, имеющем встроенный аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и поддержку протокола USB (MIPS-48, F от 0 до 48 МГц, память Flash — 64 кВ, память RAM — 5.25 кВ). Максимальный коэффициент усиления по напряжению составлял 10^6 , по току — 10^7 . В случае необходимости для лучшего шумоподавления предусмотрена возможность использования встроенного активного фильтра Бесселя 5-го порядка с варьируемыми частотами среза (10, 25, 50 Hz). Усиленный сигнал поступал на блок регистрации, подключенный к компьютеру. Сигнал отображался на мониторе компьютера в режиме реального времени и одновременно записывался в файл на жестком диске с возможностью его дальнейшей обработки и анализа.

Измерительная схема благодаря своей чувствительности позволяла оценить роль мешающих факторов при регистрации хемо-ЭДС, в частности учесть возможный вклад термо-ЭДС вследствие разогрева лицевого слоя структуры теплотой реакции. В условиях опытов термо-ЭДС не превышала нескольких μV , т.е. составляла пренебрежимо малую часть регистрируемого сигнала.

На рис. 1 представлены характерные кинетики хемонапряжения холостого хода (хемо-ЭДС), измеренные при включении потока атомов водорода над образцом. Кривые 1 и 2 отражают воспроизводимость результатов. Кривая 1 соответствует первому (начальному) эксперименту, когда поверхность могла еще содержать неконтролируемые

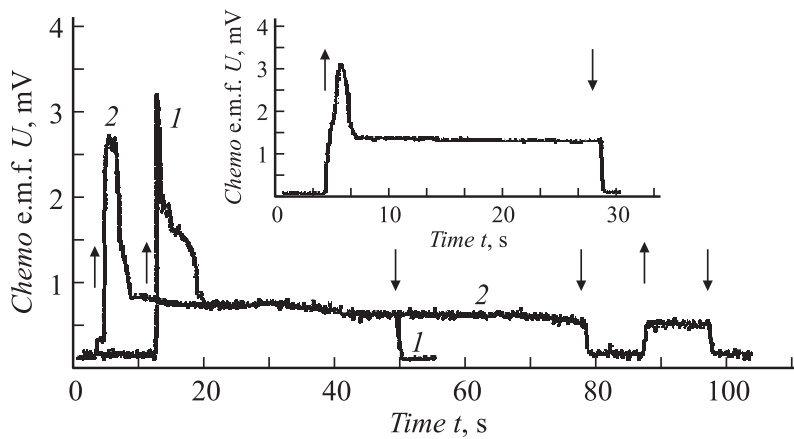
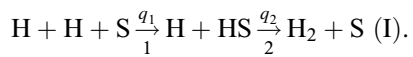


Рис. 1. Кинетика хемо-ЭДС при включении потока атомов водорода на *p-n*-структуру SiC ($T = 300\text{ K}$, поток $j \approx 0.7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Моменты включения (\uparrow) и выключения (\downarrow) потока атомов указаны стрелками. Здесь: *1* — первый цикл измерений; *2* — второй и последующие циклы (для удобства начала отсчета времени для кривых *1* и *2* смещены). Во вставке — кинетика хемо-ЭДС в атомарном кислороде при тех же условиях.

примеси, а кривая *2* получена на хорошо отреннированном образце, не содержащем в том числе адсорбированных атомов H. Последняя кривая в дальнейшем хорошо воспроизводилась. Как можно видеть, кинетика характеризуется начальной „вспышкой“, последующим спадом и достижением некоторого стационарного состояния. Процесс взаимодействия атомов с поверхностью можно описать следующей простой схемой:



Первая адсорбционная стадия начинается с момента „включения“ атомов и характеризуется теплотой адсорбции q_1 , а вторая — собственно рекомбинационная, теплотой q_2 ($q_1 + q_2 = D_g = 4.48 \text{ eV}$, теплота диссоциации молекулы H_2 в газовой фазе).

В соответствии с этой схемой начальную „вспышку“ на кинетической кривой следует связать с электронным возбуждением кристалла в ходе адсорбции атомов на поверхности (стадия 1) за счет

теплоты хемосорбции q_1 . На свободных центрах в момент времени $t = 0$ интенсивность хемосорбции максимальна и затухает по мере их адсорбционного заполнения. Одновременно растет интенсивность рекомбинационной стадии 2. Величина хемо-ЭДС в функции времени отражает скорость адсорбции атомов в каждый момент времени. „Адсорбционное“ хемонапряжение должно было бы полностью исчезнуть при завершении адсорбции, т.е. достижении стационарного состояния атомных адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности. Этого, однако, не происходит из-за наличия рекомбинационной стадии 2 в вышеприведенной схеме. Эта стадия освобождает поверхностные центры для новых актов адсорбции атомов. В результате процесс адсорбции атомов продолжается и существует стационарно до тех пор, пока на поверхности идет реакция рекомбинации. Благодаря этому наблюдается стационарная адсорбционная хемо-ЭДС (рис. 1). Сама рекомбинационная стадия 2, по-видимому, не активна в генерации $e-h$ -пары из-за дефицита энергии: $q_2 = D_g - q_1 \leq 4.48 - 3.05 = 1.43 \text{ eV}$, т.е. $q_2 \leq E_g$, что недостаточно для генерации $e-h$ -пары в рекомбинационном акте. Мы здесь не рассматриваем возможные двухступенчатые (или многоступенчатые) процессы образования $e-h$ -пары за счет энергии q_2 с участием глубоких центров в SiC, так как такие процессы менее вероятны, чем одноступенчатые. С точки зрения преобразования химической энергии в электрическую принципиальным является сам факт генерации неравновесной электронно-дырочной пары в полупроводнике в ходе поверхностной гетерогенной реакции безотносительно к тому, в какой стадии рождается $e-h$ -пара. Вышеприведенные эксперименты по наблюдению хемо-ЭДС (хемотоков) в $p-n$ -структуре на основе SiC однозначно свидетельствуют о том, что в рассматриваемых нами процессах аккомодация химической энергии действительно происходит с рождением $e-h$ пар в полупроводнике. Ранее из данных по хемилюминесценции SiC в атомарном водороде мы оценили величину q_1 ($q_1 > 2.6 \text{ eV}$ [7]). Наблюдаемый здесь эффект хемо-ЭДС позволяет уточнить эту величину, которая во всяком случае больше 3 eV ($E_g = 3.05 \text{ eV}$).

При взаимодействии атомов кислорода O и смесей атомов (радикалов) O + H и CH₃ + H также генерировалась хемо-ЭДС (рис. 2 и вставка на рис. 1). При этом хемо-ЭДС (напряжение холостого хода) в атомарном кислороде достигало в первоначальной „вспышке“ 3 mV (вставка на рис.), а хемоток (ток короткого замыкания) 320 nA .

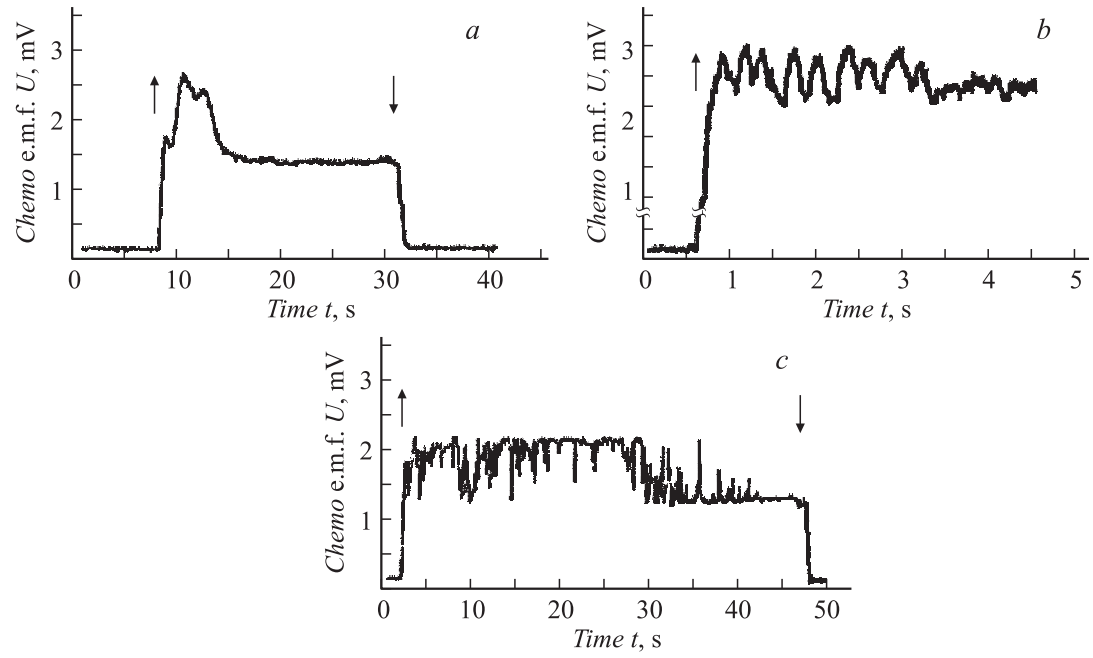


Рис. 2. Вид кинетики хемо-ЭДС в кислородсодержащих атомарных газах: *a* — атомы O, $T = 350$ K, $j \approx 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; *b* — атомы H + O, $T = 300$ K, $j \approx 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; *c* — атомы H + O, $T = 320$ K, $j \approx 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

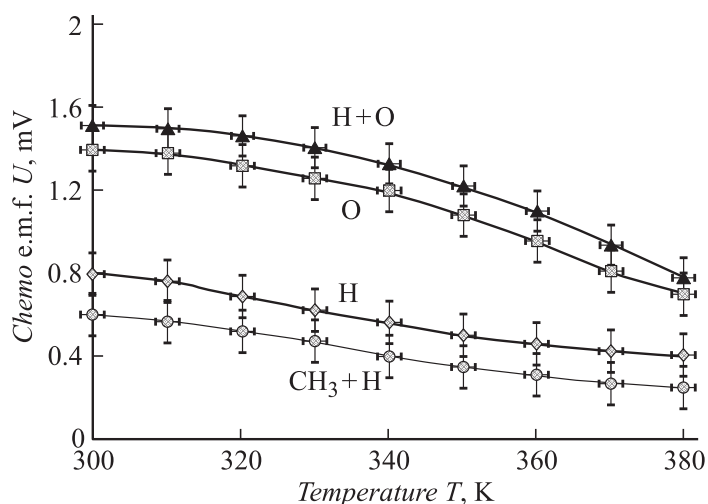


Рис. 3. Зависимость хемо-ЭДС от температуры для различных возбуждающих сред (указаны над кривыми) при $j \approx 0.7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. В случае смеси $\text{H} + \text{O}$ суммарный поток равен $\approx 1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Для продуктов диссоциации CH_4 поток неизвестен.

В продуктах диссоциации метана (CH_4) в ВЧ-разряде хемо-ЭДС и хемоток имели несколько меньшие по величине значения, чем в случае реакций атомарного водорода и смеси $\text{H} + \text{O}$ (рис. 3).

Отметим, что при взаимодействии атомов O и особенно смеси атомов $\text{H} + \text{O}$ с исследуемой структурой на начальном участке кинетики (обычно в интервале времени до 5 s) наблюдалось сложное кинетическое поведение, носящее при некоторых условиях эксперимента характер колебательного процесса (рис. 2). В отдельных случаях (в зависимости от предыстории поверхности) колебания носили стохастический характер на продолжительном временном интервале (рис. 2, c). Природа колебательных процессов требует дополнительного исследования.

Из полученных данных можно оценить некоторые численные параметры хемовозбуждения. Для хемотока короткого замыкания имеем: $I_{sc} = \chi \eta e j a S$. Здесь: η — вероятность образования пары $e-h$ в химическом акте; χ — вероятность того, что неравновесный электрон достигнет $p-n$ -перехода; e — элементарный заряд; j — плотность потока

атомов; α — вероятность того, что при ударе о поверхность произойдет химический акт (в нашем случае адсорбция атома); S — рабочая площадь поверхности образца. Принимая для атомарного кислорода $\alpha \approx 10^{-3}$ [8,9], получаем для атомов кислорода при хемостоке 320 нА $\chi\eta \approx 10^{-2}$ ($j \approx 0.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$). Если почти все пары достигают области p - n -перехода ($\chi = 1$), что вполне вероятно для лицевого слоя нанометровой толщины, то такую же величину $\sim 10^{-2}$ имеет вероятность образования пары e - h в химическом акте. При нанометровой толщине лицевого слоя неравновесные носители тока, „разогретые“ химической реакцией, могут преодолевать его даже баллистически.

На рис. 3 представлены температурные зависимости стационарной хемо-ЭДС во всех четырех возбуждающих средах на данной полупроводниковой структуре. Из сходства графиков для реакций атомов O и $\text{H} + \text{O}$ с одной стороны и атомов H и $\text{CH}_3 + \text{H}$ с другой — можно сделать предварительный вывод о том, что в смеси $\text{H} + \text{O}$ наиболее активной компонентой является атомарный кислород, а в смеси $\text{CH}_3 + \text{H}$ — атомарный водород. Об этом же говорит сравнение зависимостей величин изучаемых эффектов от концентраций (или потоков j) активных компонентов в газовой фазе. Эти зависимости в интервале потоков $j = (0.01 - 0.7) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ линейны и могут быть аппроксимированы для атомов H и атомов O в виде (300 K):

$$U = 1.25 \cdot 10^{-22} j \text{ мВ (атомы H)},$$

$$U = 2.08 \cdot 10^{-22} j \text{ мВ (атомы O)}.$$

Здесь потоки (точнее, плотности потоков) j выражены в $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Линейные зависимости хемо-ЭДС U от j удобны при использовании изученной структуры в качестве сенсора атомарных частиц (радикалов).

Достаточно высокая эффективность поступления во внешнюю цепь неравновесных неосновных носителей ($\chi\eta \approx 10^{-2}$), по-видимому, обязана нанометровой толщине лицевого p -слоя. Данная структура SiC исследована впервые, и ее параметры (уровень легирования, сопротивление n - и p -слоев и т.д.), вероятно, далеки от оптимальных. Но уже сейчас можно сказать, что рассматриваемая структура пригодна для преобразования „химических“ сигналов в электрические (в частности, в химических сенсорах).

Авторы выражают благодарность проф. О.Т. Сергееву за предоставление образцов, и фирме „Ингаз“ за поставку особо чистых газов.

Список литературы

- [1] *Georgen B., Nienhaus H., Weinberg W.H., McFarland E.* // *Science*. 2003. V. 294. P. 2521–2523.
- [2] *Zuppero A.* et al. United States Patent 6.268.561, issued July 31, 2001.
- [3] *Kabansky A.Y., Styrov V.V.* // *Advanced Materials for Energy Conversion II* / Eds D. Chandra, R.G. Bautista, L. Shlapbach. Publication of TMS, Charlotte, USA, 2004. P. 43–52.
- [4] *Кабанский А.Е., Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* // *Письма в ЖТФ*. 1978. Т. 5. В. 14. С. 833–836.
- [5] *Стыров В.В., Симченко С.В.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2012. Т. 96. В. 5. С. 343–346.
- [6] *Иванов П.А., Челноков В.Е.* // *ФТП*. 1995. Т. 29. В. 11. С. 1921–1943.
- [7] *Styrov V.V., Tyutyunnikov V.I., Sergeev O.T., Oya Y., Okuno K.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. V. 66. P. 513–520.
- [8] *Gerasimova O., Protsenko S., Borisov S.* Book of Abstracts 25th International Symposium on Rarefield Gas Dynamics. St. Petersburg, July 21–28, 2006. P. 128.
- [9] *Zhong Z.T., Wang D.W., Fan Y., Li C.F.* // *J. Vac. Sci. and Technol. B*. 1989. V. 7. Iss. 5. P. 584 555–584 561.