

07

## **Неадиабатическое хемоэлектронное преобразование энергии в гетероструктурах для водородной энергетики**

© В.П. Гранкин, Д.В. Гранкин

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь,  
Украина

E-mail: denis\_grankin@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2015 г.

Найдена зависимость, описывающая вероятность электронного возбуждения кристалла энергией химической реакции на поверхности. Установлено, что вероятность электронного возбуждения в реакции экспоненциально растет с уменьшением энергии электронного перехода в твердом теле. Найден способ и рассчитана эффективность неадиабатического хемоэлектронного преобразования энергии в гетероструктурах для водородной энергетики на основе диодов Шоттки.

Проблема новых возобновляемых источников энергии становится все более актуальной. Фотокаталитическое получение водорода из воды с последующим электрохимическим его использованием в топливных элементах для генерации электрического тока является основным путем решения проблемы, однако наряду с ним продолжается поиск новых способов. Один из них обусловлен тем, что многие реакции (в частности, окисление  $H_2$ ) на металлических катализаторах протекают со значительной экзотермичностью. Последующие процессы диссипации химической энергии до недавнего времени интерпретировались как равновесные. Однако они могут также происходить путем прямого возбуждения электронов металла, т. е. термодинамически неадиабатическим образом [1]. Если сформировать гетероструктуру наноразмерной толщины металл–полупроводник, то высокоэнергетические (горячие) электроны баллистически достигают барьера Шоттки, преодолевают его и образуют электрический ток во внешней цепи. Однако неравновесные процессы и энергообмен, приводящие к возбуждению энергетических

электронов, плохо понимаются в настоящее время [1,2]. Поэтому квантовая эффективность  $\eta$  — количество генерируемых на реакционный акт электронов — для систем, изученных к настоящему времени, мала ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$ ) [3]. Высокоэнергетическая аккомодация энергии реакции по электронному каналу раньше, чем в металлах, была обнаружена в полупроводниках и диэлектриках. Об этом свидетельствует явление гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) [4]. Вместе с тем для полупроводников и диэлектриков, так же как и для металлов, нет данных о вероятности аккомодации энергии реакции по электронному каналу от энергии электронного перехода.

Цель работы — экспериментальное определение вероятности аккомодации энергии химической реакции по электронному каналу от энергии электронного перехода в твердом теле и расчет эффективности неадиабатического хемозлектронного преобразования энергии в гетероструктурах для водородной энергетики на основе диода Шоттки.

В качестве исследуемой системы нами брались запасающие светосумму кристаллофосфоры ( $\text{ZnS}$ ;  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS-Ag}$ ), которые возбуждаются атомарным водородом. При рекомбинации атомов H на поверхности выделяется большая энергия  $q > 4 \text{ eV}$  на элементарный акт реакции, что превышает ширину запрещенной зоны  $\text{ZnS}$ ;  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS-Ag}$  (3.7 и 3.0 eV соответственно) и приводит к возбуждению ГХЛ. Исследуемый кристаллофосфор  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS-Ag}$  имеет ловушки с глубиной залегания под дном зоны проводимости (С-зоны)  $E_1 = 0.2$  и  $E_2 = 0.6 \text{ eV}$ , а  $\text{ZnS}$  с  $E_3 = 1.1 \text{ eV}$ . Возбуждение стационарной фотолюминесценции и ГХЛ  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS-Ag}$ ;  $\text{ZnS}$  происходит по механизму Классенса–Шена [5], поэтому для возбуждения ГХЛ необходима генерация электронно-дырочных ( $e-h$ ) пар в образце энергией реакции за счет перехода электрона из валентной V в С-зону. После облучения кристаллофосфоров УФ-светом воздействие атомами H приводит также к забросу электронов в С-зону с уровня ловушек [6]. Таким образом, в исследуемой системе для генерации электронов в С-зону им сообщается энергия в широком интервале значений  $E_1 \geq 0.2 \text{ eV}$ ,  $E_2 \geq 0.6 \text{ eV}$ ,  $E_3 \geq 1.1 \text{ eV}$ ,  $E_4 \geq 3.0 \text{ eV}$ ,  $E_5 \geq 3.7 \text{ eV}$ . Каждый заброс электрона в С-зону и его последующая рекомбинация с дыркой на центре свечения приводит к возбуждению кванта люминесценции. Оптические методы обладают высокой чувствительностью, поэтому позволяют фиксировать каждый акт возбуждения электрона энергией реакции. Для металлов такие исследования невозможны. Таким образом, электроны на мелких ловушках в исследуемой системе могут имитировать поведение электронов

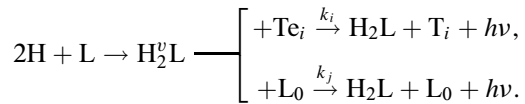
вблизи уровня Ферми в металле, а заброс электрона с уровня глубоких ловушек или из  $V$  в  $C$ -зону может указывать на возможную максимальную энергию горячих электронов в металле, возбуждаемых за счет реакции.

Эксперименты выполнены на высоковакуумной установке, аналогичной описанной в [7]. Воздействие  $H$ -атомами, получаемыми с помощью ВЧ-разряда или пиролизного источника, приводит к возбуждению ГХЛ, которая регистрируется ФЭУ. Измерение люминесценции производится при постоянной фиксированной температуре либо в режиме линейного нагрева образца в интервале 80–600 К со скоростью  $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Для выяснения вклада в эффект аккомодации энергии реакции по электронному каналу ловушек разной глубины проведен следующий эксперимент. Образец  $ZnS$ ,  $CdS$ – $Ag$  облучается УФ-светом при  $T = 80 \text{ K}$ , а затем производится его нагрев по линейному закону. Нагрев образца приводит к возбуждению термолюминесценции (ТЛ). Кривые ТЛ в области 80–300 К имеют 2 пика, соответствующих высвечиванию электронов с ловушек глубиной  $E_1$  и  $E_2$ . В ходе термовысвечивания включается на 1–2 с импульсный поток атомов  $H$  и регистрируются интенсивность ГХЛ  $I$  и ТЛ  $I_{TL}$  в данный момент времени. Воздействие атомами  $H$  при  $T \leq 100 \text{ K}$  приводит к возбуждению ГХЛ интенсивностью  $I_1 = I_1(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ , которая определяется невысвеченной светосуммой  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ , обусловленной электронами на ловушках глубиной 0.2 и 0.6 eV соответственно. Воздействие атомами  $H$ , когда мелкие ловушки полностью высвечены ( $\Sigma_1 = 0$ ), приводит к возбуждению ГХЛ интенсивностью  $I_2 = I_2(\Sigma_2)$ . Интенсивность  $I_3$  ГХЛ не возбужденного УФ-светом  $ZnS$ ,  $CdS$ – $Ag$  ( $\Sigma_1 = \Sigma_2 = 0$ ) обусловлена генерацией  $e$ – $h$ -пар в кристалле. В опыте получены следующие значения величин в относительных единицах:  $I_1 = 650$ ,  $I_2 = 63$ ,  $I_3 = 1.1$ ,  $\Sigma_1 = 1.1 \cdot 10^{11}$ ,  $\Sigma_2 = 8 \cdot 10^{10}$ . Величины  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$  определялись по площади под кривой  $I_{TL}$  соответствующего пика. Для образца  $ZnS$  получены следующие значения  $I$ : с невысвеченной ловушкой ( $E_3 = 1.1 \text{ eV}$ ) —  $I_4 = 600$ , с высвеченной ловушкой —  $I_5 = 1 \cdot 10^{-2}$ . Высвеченная светосумма для образца  $ZnS$   $\Sigma_3 = 1 \cdot 10^{12}$ . Видно, что  $I_1$  образца  $ZnS$ ,  $CdS$ – $Ag$  с запасенной светосуммой почти на 3 порядка превышает  $I_3$  образца с высвеченной светосуммой, а для  $ZnS$  отношение  $I_4/I_5$  равно примерно 5 порядкам величины. Это значит, что вероятность заброса электрона за счет энергии реакции из  $V$  в  $C$ -зону почти на 3 порядка величины меньше для  $ZnS$ ,  $CdS$ – $Ag$  (на 5 порядков для  $ZnS$ ) вероятности довозбуждения электрона на ловушке. Обнаруженный эффект

принципиально неравновесный и не связан с нагревом образца за счет химической реакции. В опытах использовались плотности потока атомов Н  $j \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Коэффициент рекомбинации атомов Н на исследуемых образцах  $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-3}$ . Энерговыведение за счет реакции на  $1 \text{ см}^2$  поверхности образца  $W = j\gamma q \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , что не приводит к ее существенному нагреву. В опытах наблюдалось повышение  $T$  образца менее чем на  $0.1 \text{ К}$ , что недостаточно для возбуждения ТЛ.

Для ZnS, CdS–Ag и ZnS реализуется следующий механизм возбуждения ГХЛ:



Здесь  $k_i$  — константа скорости релаксации  $\text{H}_2^v\text{L}$  по электронному каналу с участием электронов на ловушке,  $k_j$  — в V-зоне,  $\text{L}_0$  — символ регулярного атома решетки (центра адсорбции) на поверхности,  $\text{Te}_i$  — заполненная,  $\text{T}_i$  — незаполненная ловушка глубиной  $E_i$ .

Введем обозначения:  $[\text{H}_2^v\text{L}] \rightarrow N_2^v$ ,  $[\text{Te}_i] \rightarrow n_i$ ,  $[\text{L}_0] \rightarrow N_0$ . В соответствии с моделью  $I$  образца ZnS, CdS–Ag с двумя типами ловушек равна

$$I = k_1 n_1 N_2^v + k_2 n_2 N_2^v + k_3 N_0 N_2^v = I_1(\Sigma_1) + I_2(\Sigma_2) + I_3(N_0). \quad (1)$$

В (1) учтено, что концентрации электронов на ловушках  $n_1$  и  $n_2$  прямо пропорциональны  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$  соответственно. Полное число мест адсорбции на поверхности  $N_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , которое примерно равно концентрации валентных электронов. Вследствие того, что в опыте  $I_1(\Sigma_1 + \Sigma_2) \gg I_2(\Sigma_2)$  величина  $I_1(\Sigma_1 + \Sigma_2) \approx I_1(\Sigma_1)$ . Аналогично для ZnS, где один тип ловушек

$$I_4(\Sigma_4) = k_4 n_4 N_2^v, \quad I_5(N_0) = k_5 N_0 N_2^v. \quad (2)$$

В соответствии с (1) и (2) и результатами опыта отношение констант  $k_i$  равно

$$\begin{aligned} k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 &= \frac{650}{1.1 \cdot 10^{11}} : \frac{63}{8 \cdot 10^{10}} : \frac{1.1}{1 \cdot 10^{15}} : \frac{600}{1 \cdot 10^{12}} : \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{15}} \\ &= 5.9 \cdot 10^8 : 7.9 \cdot 10^7 : 1.1 \cdot 10^2 : 6 \cdot 10^7 : 1. \end{aligned}$$

Величина  $k_i$  растет с уменьшением  $E$  (см. рисунок, вставка) по экспоненциальному закону

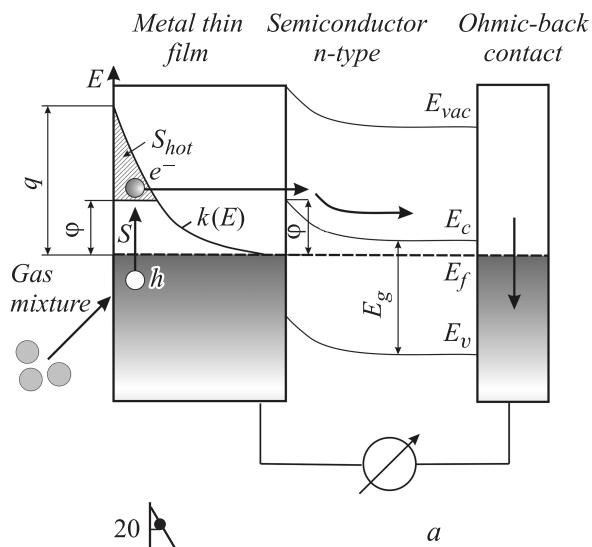
$$k_i = k(E) = k_0 \exp(-E/\theta_{char}) \quad (3)$$

и при  $E_1 = 0.2$  eV почти на 9 порядков выше, чем при  $E_5 = 3.7$  eV. Здесь  $\theta_{char}$  — характеристическая энергия реакции. Предположим, что электронные переходы под действием реакции описываются законом Аррениуса  $k(E) = k_0 \exp(-E/kT)$ . Тогда из (3)  $\theta_{char} = kT_{char}$ , где  $T_{char}$  — характеристическая температура реакции. Из рисунка  $\theta_{char} = 0.173$  eV, отсюда  $T_{char} \approx 2010$  К. С другой стороны, максимальный нагрев образцов за счет реакции не превышает 0.1 К, т.е. на 4 порядка меньше. Это свидетельствует о том, что обнаруженный эффект принципиально неравновесный. Помимо нахождения зависимости, описывающей  $k(E)$  в широкозонных твердых телах, что представляет самостоятельный интерес, полученные результаты могут дать ключ к описанию электронных процессов в металлах и позволяют рассчитать эффективность хемозлектронного преобразования энергии в диодах Шоттки, так как найденная зависимость очевидно справедлива и для металлов.

На рисунке представлена энергетическая диаграмма создания  $e-h$ -пары и химически индуцированного тока в гетероструктуре металл–полупроводник. Энергия, выделившаяся в реакции, может рассеиваться неадиабатически, приводя к прямому возбуждению горячих электронов в металлической пленке. Эти электроны имеют  $E \geq \varphi$  и приводят к возникновению тока. Величина хемотока пропорциональна скорости генерации горячих электронов в металле (площади  $S_{hot}$  под кривой  $k(E)$ ). Общая скорость возбуждения горячих электронов пропорциональна общей площади  $S$  под кривой  $k(E)$ . Тогда доля электронов, способных преодолеть барьер Шоттки, равна

$$\eta < S_{hot}/S = \int_{\varphi}^q e^{-\frac{E}{\theta_{char}}} dE / \int_0^q e^{-\frac{E}{\theta_{char}}} dE. \quad (4)$$

Знак  $<$  указывает на то, что не все горячие электроны двигаются в направлении барьера Шоттки и преодолевают его. Для структур Pd/n-Si, Pt/GaAs, Pd/GaP и других  $\varphi \approx 1$  eV. В реакции H-атомов на



Энергетическая диаграмма создания электронно-дырочных пар и химически индуцированного тока в гетероструктуре „металл наноразмерной толщины — полупроводник“,  $\phi$  — высота барьера Шоттки,  $E_{vac}$  и  $E_f$  — уровни вакуума и Ферми соответственно,  $E_c$  — дно зоны проводимости,  $E_v$  — потолок валентной зоны,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. На вставке  $a$  зависимость  $k(E)$  от энергии электронного перехода в кристаллофосфорах ZnS, ZnS, CdS–Ag.

Pd выделяется энергия  $\text{H} + \text{L} \rightarrow \text{HL} + 2.2 \text{ eV}$ ,  $\text{H} + \text{HL} \rightarrow \text{H}_2\text{L} + 2.8 \text{ eV}$  и при  $\varphi = 1 \text{ eV}$   $\eta < 3 \cdot 10^{-3}$ . Энергетический эффект рекомбинации радикалов, образованных в реакции окисления  $\text{H}_2$ , например  $\text{H} + \text{OH}$  на Pd, составляет  $1.17 \text{ eV}$ , тогда  $\eta < 2 \cdot 10^{-3}$ . Здесь  $\theta_{char}$  взята как для реакции рекомбинации атомов H. Однако очевидно, что для менее экзотермических реакций  $\theta_{char}$  будет меньше. Это приведет к уменьшению  $\eta$ . Величина  $\eta$  для систем, изученных к настоящему моменту, мала ( $10^{-5} - 10^{-3}$  [1–3]), что согласуется с нашими расчетами) и ведется поиск диодов Шоттки с  $\eta \geq 0.1$ . Однако создание таких структур в соответствии с (4) невозможно. Более эффективными могут быть полупроводниковые гетероструктуры. В отличие от металлов, на них невозможна релаксация возбужденных продуктов реакции путем возбуждения низкоэнергетических электронов вследствие наличия запрещенной зоны. Поэтому время жизни возбужденных продуктов реакции и вероятность генерации  $e-h$ -пар на полупроводниках может быть на порядки больше, чем на металлах [8], что ведет к увеличению  $\eta$ . В [9] впервые наблюдалась хемогенерация тока в полупроводниковой структуре на основе планарного селенового  $p-n$ -перехода ( $E_g = 1.8 \text{ eV}$ ). В реакционной атмосфере H-атомов получено  $\eta = 0.1$ .

Таким образом, найденная зависимость, описывающая вероятность электронного возбуждения кристалла энергией химической реакции от энергии электронного перехода, может дать ключ к описанию электронных процессов в твердых телах. Рассчитанная эффективность неадиабатического хемозлектронного преобразования энергии в диодах Шоттки указывает на необходимость уменьшения  $\varphi$ . С другой стороны, это приведет к уменьшению хемоЭДС, а значит КПД. Более перспективными могут стать полупроводниковые гетероструктуры, однако их поверхность должна катализировать реакцию окисления водорода (например, как Pd или Pt).

## Список литературы

- [1] *Gergen B., Nienhaus H., Weinberg W., McFarland E.* // Science. 2001. V. 294. P. 2521.
- [2] *Hasselbrink E.* // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 1564.
- [3] *Hervier A., Renzas J.R., Park J.Y., Somorjai G.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 3930.
- [4] *Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* // Неравновесные хемоэффекты на поверхности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 2003.

- [5] *Георгобиани А.Н., Шейнкман М.К.* // Физика соединений  $A^2B^6$ . М.: Наука, 1986.
- [6] *Гранкин В.П.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 14. С. 27.
- [7] *Гранкин В.П., Шаламов В.Ю.* // Журн. прикл. спектр. 1999. Т. 66. № 6. С. 809.
- [8] *Гранкин В.П., Волощук С.А., Гранкин Д.В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2010. № 6. С. 92.
- [9] *Стыров В.В., Симченко С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. В. 5. С. 343.