

Высокоэффективная генерация электронно-дырочных пар на селеновом *p*–*n*-переходе под действием атомарного водорода

В. В. Стыров¹⁾, С. В. Симченко

Институт нанотехнологий и физической инженерии, Бердянский государственный педагогический университет,
71100 Бердянск, Украина

Поступила в редакцию 11 июля 2012 г.

Обнаружено, что химическая энергия, освобождающаяся в реакции рекомбинации атомарного водорода на поверхности селена, эффективно передается электронной подсистеме кристалла с образованием в нем электронно-дырочных пар и возбуждением стационарных хемотоков. Активными являются как стадия адсорбции, так и стадия собственно ассоциации атомов Н на поверхности. Система атомарный водород–селен, будучи одной из простейших, может служить модельной при поиске полупроводников и химических реакций для прямого преобразования химической энергии в электрическую.

Гетерогенные химические реакции на поверхности твердых тел (хемосорбция, каталитические превращения и т.д.) сопровождаются значительным энерговыделением, достигающим нескольких эВ на элементарный акт. Долгое время считалось, что энергоотвод избыточной энергии кристаллом осуществляется исключительно в виде фононов, генерируемых в твердом теле, и приводит лишь к тепловому эффекту.

Однако, как теперь стало ясно (см., например, [1] и ссылки там), существуют условия, при которых возможно предотвратить деградацию освобождающейся на поверхности твердого тела химической энергии, превратив ее в другие низкоэнтропийные формы (поток электронов в вакууме [2–4], электрический ток в кристалле [5, 6], световое излучение [7, 8]). Для этого требуется, чтобы аккомодация химической энергии кристаллом происходила посредством его электронной подсистемы [8, 9].

В последнее время внимание исследователей привлекает идея непосредственной передачи энергии поверхностной химической реакции, протекающей на металлической поверхности, электронам металла. Образующиеся “горячие” электроны с энергией 1–3 эВ детектируются с помощью диода Шоттки с наноразмерным по толщине металлическим слоем (до 20 нм) в виде так называемого хемотока (*chemicurrent* [10–12]). Однако достигнутая на сегодняшний день эффективность такого преобразования мала: 10^{-3} – 10^{-5} электрона на химический акт [11, 12]. Здесь мы покажем, что более перспективно для прямого преобразования химической энергии в электрическую в подобном хемоэлектрическом преобразователе применять в качестве “рабочего тела”

не металлы, а полупроводники. До настоящего времени была известна только одна система, а именно атомарный водород–кристалл германия, в которой исследовалось превращение химической энергии адсорбции и рекомбинации атомов водорода в энергию электрического тока [5, 6]. Установлено, что процесс преобразования энергии протекает через генерацию неравновесных электронно-дырочных ($e-h$) пар в кристалле. Их последующее разделение по лем *p*–*n*-перехода позволяет преобразовать энергию химической реакции в электрический ток по аналогии с тем, как это происходит в солнечных элементах. Представляет интерес поиск новых систем полупроводник–химическая реакция и новых идей, обеспечивающих эффективное хемовозбуждение полупроводника в виде электронно-дырочных пар. В настоящей работе нами исследована с изложенной точки зрения система атомарный водород–селен.

Исследуемый образец представлял собой планарный селеновый *p*–*n*-переход с площадью рабочей поверхности $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Толщина “верхнего” *n*-слоя составляла 2 мкм, а “нижнего” *p*-слоя – 70 мкм. Атомы водорода (10^{11} – 10^{13} см^{-3}) получали с помощью безэлектродного ВЧ-разряда, созданного в молекулярном водороде спектральной чистоты генератором УВЧ-66 (40 МГц) в трубке Вуда. Генерируемый сигнал хемотока (или хемо-ЭДС) регистрировался измерительной схемой, состоящей из электрометрического усилителя и аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с вмонтированным предусилителем. Сигнал, преобразованный АЦП, отображался на мониторе персонального компьютера в режиме реального времени и записывался в файл для дальнейшего анализа и обработки. Процесс приготовления чистой поверхности селена путем обработки в высоком вакууме и в атомно-молекулярной смеси $\text{H} + \text{H}_2$ контролиро-

¹⁾ e-mail: v2styrov@gmail.com

вался масс-спектрометрически (масс-спектрометром MX-7304) по составу выделяющихся с поверхности газов, а также по величине наблюдаемых неравновесных электронных хемоэффектов.

На рис. 1 показана кинетика хемотока короткого замыкания в изучаемой структуре при таком исход-

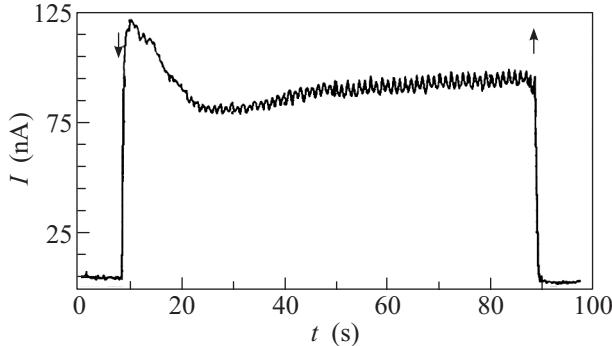


Рис. 1. Кинетика хемотока при рекомбинации атомов водорода на поверхности селенового образца с *p-n*-переходом ($j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 305 \text{ K}$). Стрелками показаны моменты “включения” (↓) и “выключения” (↑) атомов водорода

ном состоянии поверхности, при котором на ней мог присутствовать только молекулярный водород, а адсорбция атомов Н начиналась с момента включения разряда (отмечен стрелкой).

Хемоток появлялся в тот же момент, когда “включались” атомы над образцом. Это означает, что уже акт адсорбции атомов достаточно экзотермичен (теплота хемосорбции q_1), чтобы генерировать $e-h$ -пару в селене. Дальнейший ход кинетики с характерным минимумом показывает, что последующий акт рекомбинации адсорбированного атома с атомом, налетающим из газовой фазы, также активен в генерации $e-h$ -пары, т.е. процесс протекает по схеме $R + R + L \xrightarrow{q_1} R + RL^* \xrightarrow{q_2} R_2 + L^{**}$. Здесь L – символ кристаллической решетки, R – атом (радикал), звездочкой обозначено возбуждение одной $e-h$ -пары в кристалле, а двумя звездочками – двух пар, q_2 – теплота рекомбинации атомов ($q_2 = D_g - q_1$, где $D_g = 4.48 \text{ эВ}$ – энергия связи в свободной молекуле H_2). Результирующая кинетика хемотока есть результат наложения процессов генерации в стадиях 1 и 2.

Факт участия обеих стадий химической реакции в генерации хемотока позволяет надеяться на повышение общей эффективности хемовозбуждения полупроводника в расчете на каждую образующуюся в реакции молекулу H_2 . Таким образом, хемоток I_{ch}

складывается из адсорбционной (I_{ch}^a) и собственно рекомбинационной (I_{ch}^r) составляющих:

$$I_{ch}(t) = I_{ch}^a(t) + I_{ch}^r(t) = \\ = j\sigma_a N(t)\eta_e^a \xi eS + j\sigma_r N_1(t)\eta_e^r \xi eS. \quad (1)$$

Здесь j – плотность потока атомов на образец [$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$], σ_a и σ_r – сечения адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности соответственно, $N(t)$ и $N_1(t)$ – концентрации свободных и занятых адсорбированными атомами центров поверхности; η_e^a и η_e^r – вероятности генерации пары в соответствующих химических актах, ξ – коэффициент “выживания” пары в процессе ее диффузии от поверхности к *p-n*-переходу, e – заряд электрона; S – площадь рабочей поверхности планарной структуры.

В стационарном состоянии ($t = \infty$):

$$I_{ch}(\infty) = I_{ch}^a(\infty) + I_{ch}^r(\infty) = \\ = j\alpha(\infty)\eta_e^a \xi eS + j\gamma(\infty)\eta_e^r \xi eS. \quad (2)$$

Здесь $\alpha(t) = \sigma_a N(t)$ вероятность адсорбции атома при столкновении с поверхностью, $\gamma = \sigma_r N_1(t)$ – вероятность рекомбинации налетающего атома с ранее адсорбированным, $\alpha(\infty) = \sigma_a N(\infty)$, $\gamma(\infty) = \sigma_r N_1(\infty)$. Учитывая, что в стационарном состоянии числа актов адсорбции и актов рекомбинации равны, т.е. $j\alpha = j\gamma$ (и, соответственно, $\alpha = \gamma$), и полагая для оценочных расчетов, что $\eta_e^a = \eta_e^r = \eta_e$, получаем

$$I_{ch}(\infty) = j\gamma(\infty) \cdot 2\eta_e \xi eS. \quad (3)$$

В наших экспериментах $j = 1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\gamma = 2.1 \cdot 10^{-3}$ (измерен разработанным в нашей лаборатории методом люминесцентного зонда [13]), $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, и $I_{ch}(\infty) \approx 100 \text{ нA}$ (стационарное значение). Принимая типичное в подобных ситуациях усредненное значение $\xi = 0.5 \cdot 10^{-2}$ [14] (потери неравновесных носителей, как и в случае системы H-Ge, происходят в основном вследствие поверхностной рекомбинации), получаем $\eta_e = 0.1$, что соответствует эффективной величине “квантового выхода” $e-h$ -пар $\eta_{e,e,f} = 2\eta_e = 0.2$. Это достаточно большая величина, которая на несколько порядков превосходит аналогичную эффективность при генерации хемотоков посредством рождения “горячих” электронов в химических реакциях на металлах ($10^{-3} - 10^{-5}$ [11, 12]). Данный факт позволяет говорить о прикладных аспектах исследованного явления.

Поскольку найденное значение $\eta_{e,e,f}$ носит характер экспериментальной оценки, мы проверили наше рассмотрение на самосогласованность, определив из

эксперимента ряд других параметров процесса хемо-воздействия полупроводника. Так, из начального (в момент времени $t = 0$) значения адсорбционного хемотока ($I_{ch}^a(0) = j\sigma_a N_0 \eta_e \xi e S$, где $N_0 \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$ – число атомов селена на единице поверхности) мы нашли сечение адсорбции σ_a ($\sigma_a = 6 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$), получив вполне разумную величину [8, 15]. Сравнение величин $I_{ch}^a(0)$ и $I_{ch}(\infty)$ (рис. 1) позволяет найти стационарное заполнение $N_1(\infty)$ поверхности атомами, а также, при определенных допущениях, оценить время жизни τ молекулы $\text{H}_2\text{-Se}$, образовавшейся на поверхности после рекомбинации атомов ($\tau = N_2(\infty)/j$, где $N_2(\infty)$ – поверхностная стационарная концентрация неравновесных молекул). Не останавливаясь на подробностях расчета, укажем найденные значения: $N_1(\infty) \approx 0.6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ (при $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), $\tau \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, что соответствует стационарному заполнению поверхности неравновесными молекулами $N_2(\infty) \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Полученная достаточно большая величина времени жизни τ вполне разумна. Действительно, она найдена из данных по хемотокам, возникающим в тех химических актах, в которых большая часть освобождающейся энергии расходуется на создание $e-h$ -пары. Тем самым уменьшается вероятность неравновесной десорбции образующейся молекулы. (В отсутствие передачи энергии кристаллу величина τ могла бы составлять $10^{-12}-10^{-13} \text{ с}$.) Важно отметить, что все указанные константы, разумно согласующиеся между собой, найдены в едином эксперименте из измерений характеристик хемотоков. Стационарный хемоток линейно растет с плотностью потока атомов (рис. 2) в соответствии с (3).

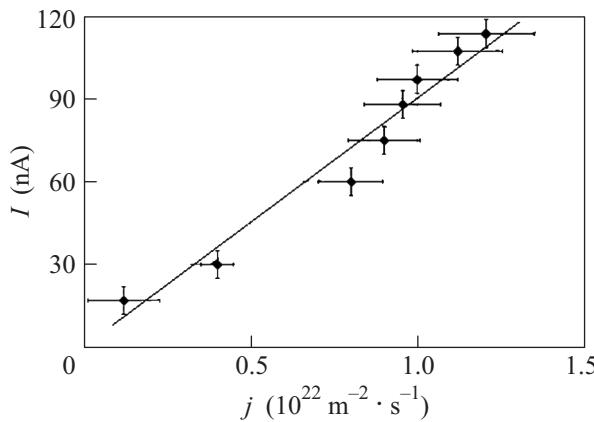


Рис. 2. Зависимость хемотока от плотности потока атомов на образец селена с $p-n$ -переходом, $T = 305 \text{ K}$

Обмен энергией между “тяжелой” (ядерной) и “легкой” (электронной) подсистемами не три-

виален. В адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера движения электронов и ядер рассматриваются отдельно. При этом электроны всегда успевают “подстроиться” к мгновенной ядерной конфигурации. Однако в химических процессах выделяющаяся энергия обычно первоначально существует в виде неравновесных колебаний вновь образующихся связей. При большой колебательной неравновесности уже нельзя рассматривать независимо ядерную и электронную подсистемы. Возникающее при движении ядер электронно-колебательное взаимодействие перемешивает электронные состояния и может инициировать электронные переходы (например, неадиабатические) между “пересекающимися” термами (переходы Ландау–Зинера; см. [16, 17] и ссылки там). Вероятность η_e электронного возбуждения в таких переходах в процессе колебательной релаксации обычно невелика (чаще всего она не превышает 10^{-2}) [17]. Более универсальным и при определенных условиях более эффективным является так называемый многоквантовый колебательно-электронный переход, суть которого состоит в следующем [18]. При сильной колебательной неравновесности значительно возрастают ангармонизм колебаний во вновь образованной связи и дипольный (или квадрупольный) момент связи. Находящиеся в поле колебательно-возбужденного диполя (квадруполя) локализованные или колективные электронные состояния способны возбудиться в процессе переключения энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения момента возбужденной связи в функции межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. Вероятность η_e образования электронно-возбужденного состояния согласно данному механизму можно оценить из выражения

$$\eta_e = A \exp(-\Delta E P / \hbar \omega_0), \quad (4)$$

где A – некоторая константа, вид которой найден в [8, 18], ΔE – энергия перехода, $\hbar \omega_0$ – энергия колебательного кванта молекулы $H_2^{\nu=1}$, параметр P учитывает ангармонизм колебаний (обычно он составляет доли единиц или несколько единиц). В нашем случае $\hbar \omega_0 = 0.545 \text{ эВ}$, а $\Delta E = E_g = 1.8 \text{ эВ}$ (энергетическая щель в селене). В [19] найдено, что в системе H-ZnS вероятность выброса электронов из электронной ловушки глубиной $\Delta E \approx 0.5 \text{ эВ}$ в зону проводимости в реакции рекомбинации атомов H на предварительно возбужденном светодиоде сульфида цинка приближается к единице. Для грубой оценки возьмем в нашем случае те же параметры в формуле (4), что

и в системе H–ZnS (фактор ангармонизма, величина предэкспоненты), и положим $\Delta E = E_g = 1.8$ эВ (сelen). Тогда можно ожидать величины η_e в интервале $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}$ в зависимости от величины P (от 1.5 до 1.9).

Таким образом, приведенные в статье экспериментальные данные (появление тока через $p-p$ -переход с началом химической реакции на лицевой поверхности образца (n -слой) и зависимости тока от потока атомов на образец и от температуры образца; (последняя для краткости здесь не обсуждается) однозначно свидетельствуют о создании неравновесных $e-h$ -пар в кристалле Se в ходе реакционных атомных столкновений на поверхности. При этом обе стадии реакции (адсорбция и собственно рекомбинация) активны в создании пар, что ведет к высокoeffективной генерации хемотоков в рассматриваемой полупроводниковой структуре. Другими словами, в системе Se – атомный водород происходит высокoeffективная передача химической энергии электронам кристалла (аккомодация химической энергии по электронному каналу) с генерацией электронно-дырочных пар и электрического тока в структуре.

1. V. V. Styrov, Physics of Low-Dimensional Structures **9–10**, 1 (2001).
2. N. H. Nahler, J. D. White, J. LaRue et al., Science **321**, 1191 (2008).
3. V. V. Styrov, JETP Lett. **15**(5), 168 (1972) [B. B. Стыров, Письма в ЖЭТФ **15**(5), 242 (1972)].
4. V. P. Grankin, N. A. Savinkov, V. V. Styrov, and Yu. I. Tyurin, Sov. Physics JETP **71**(1), 125 (1990) [B. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, ЖЭТФ **96**(1), 226 (1990)].
5. Н. М. Савченко, А. Н. Горбань, Физика и техника полупроводников **10**, 66 (1976).
6. A. Y. Kabanskii and V. V. Styrov, Sov. Physics JETP **49**(5), 916 (1979) [А. Е. Кабанский, В. В. Стыров, ЖЭТФ **76**(5), 1803 (1979)].
7. С. З. Рогинский, Адсорбция на твердых телах, в кн. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках (под ред. Ф. Ф. Волькенштейна), М.: Мир, 1969, с. 317.
8. A. F. Gorbachev, V. V. Styrov, V. M. Tolmachev, and Yu. I. Tyurin, JETP **64**(1), 98 (1986) [А. Ф. Горбачев, В. В. Стыров, В. М. Толмачев, Ю. И. Тюрин, ЖЭТФ **91**(1), 172 (1986)].
9. V. P. Grankin and V. V. Styrov, JETP Lett. **31**(7), 375 (1980) [В. П. Гранкин, В. В. Стыров, Письма в ЖЭТФ **31**(7), 403 (1980)].
10. H. Nienhaus, Surf. Sci. Rep. **45**(1–2), 3 (2002).
11. J. Park, J. Renzas, A. Contreras, and G. Somorjai, Top. Catal. **46**, 217 (2007).
12. A. Hervier, J. R. Renzas, J. Y. Park, and G. Somorjai, Nano Lett. **9**, 3930 (2009).
13. V. P. Grankin and V. V. Styrov, Physica Scripta T **108**, 33 (2004).
14. С. М. Рывкин, Фотоэлектронные явления в полупроводниках, М.: Физматгиз, 1963.
15. В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин, Неравновесные хемоэффекты на поверхности твердых тел, М.: Энергоатомиздат, 2003.
16. Л. Д. Ландау, сб. трудов, М.: Наука, 1969, т.1, с.146.
17. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М.: Химия, 1970.
18. Ю. И. Тюрин, Поверхность. Физика, химия, механика **9**, 115 (1986).
19. V. P. Grankin, V. Yu. Shalamov, and N. K. Usungulu, Chem. Phys. Lett. **328**, 10 (2000).