

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ К. Д. УШИНСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**СІМЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 539.389.3

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРИЧНІ ТА**  
**МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В РЕАКЦІЙНИХ АТОМНИХ**  
**ЗІТКНЕННЯХ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ**

01.04.07 – фізика твердого тіла  
фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних  
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ С. В. Сімченко

Науковий керівник Стиров Владислав Володимирович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

**Одеса - 2017**

## АНОТАЦІЯ

**Сімченко С.В. Нерівноважні електричні і магнітоелектричні ефекти в реакційних атомних зіткненнях на поверхні твердих тіл – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського, Одеса, 2017.

Напрямок досліджень в рамках якого виконано роботу, пов'язаний із проблемою взаємодії твердих тіл з потоками частинок і вивченням фізичних ефектів, що виникають при цьому в твердому тілі. У роботі досліджувався енергообмін і дисипація енергії на поверхні за допомогою електронної підсистеми твердих тіл з різною шириною забороненої зони в реакційних атомних зіткненнях.

У зв'язку з цим, тема дисертації пов'язана з пошуком нових систем газ - тверде тіло, де ефективно генеруються колективні електронно-діркові пари, лежить в руслі сучасних завдань фізики і техніки і відповідає загальній проблематиці фізики твердого тіла: дослідження зовнішнього впливу потоків частинок та іонізуючого опромінення на властивості твердих тіл.

В дослідженнях використовувалися сучасні методи приготування чистих поверхонь твердих тіл, засновані на застосуванні високого вакууму і обробки поверхні атомарним воднем, а також низькоенергетичними потоками іонів, отримуваних за допомогою газорозрядної іонної гармати. Регулювання температури відбувалося спеціально розробленим мікронагрівачем і напівпровідниковим модулем Пельтьє.

У дисертації досліджені системи газ - тверде тіло, у яких ефективно генеруються електронно-діркові пари (виникають колективні електронні збудження в твердому тілі) в результаті реакційних атомних зіткнень на поверхні твердих тіл. Експериментально виявлений прояв електричних і магнітоелектричних явищ у твердому тілі, що є наслідком колективного

електронного збудження електронної системи твердого тіла в результаті атомних зіткнень на його поверхні (поперечний хемомагнітоелектричний ефект, подовжній хемовентильний ефект, нерівноважна хемопровідність, генерація гарячих електронів в металевих плівках і деякі інші ефекти). На основі проведених досліджень отримані якісні і кількісні дані про електронні і атомно-молекулярні процеси на поверхні твердих тіл при взаємодії з поверхнею вільних радикалів або молекул з насиченими зв'язками.

У представлений роботі здійснено пошук та дослідження нових систем газ-тверде тіло, в яких спостерігалася б генерація колективних збуджень (e-h пар), при цьому, слідом за напівпровідниками дослідження поширені на метали. Проведено дослідження виникаючих при цьому електричних і магнітоелектричних ефектів, які можуть знайти застосування в фізиці та техніці твердих тіл.

У ході досліджень виявлена та досліджена біполярна генерація нерівноважних електронних збуджень за рахунок енергії, що звільняється в реакційних атомних зіткненнях за участю атомів Н на ряді твердих тіл, де вона була раніше не відома: фосфід індію (InP), селен (Se), карбід кремнію (SiC), телурид кадмію (CdTe), кремній (Si). Досліджена генерація "гарячих" e-h пар в металах: паладій (Pd) і платина (Pt). Уперше нерівноважні хемоефекти на поверхні ряду твердих тіл спостерігалися із застосуванням нових збуджуючих агентів, а саме, реакційно-активних сумішей газів  $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$ . Досліджені основні фізичні характеристики спостережуваних електрофізичних і магнітоелектричних нерівноважних електронних хемоефектів. Виявлені електрофізичні прояви нелінійної динаміки при протіканні хімічної реакції окислення водню киснем до води на плівках паладію, що входять до складу нанорозмірного діода Шоттки. Запропоновані кінетичні моделі процесів на поверхні і визначені стадії процесів, що ведуть до електронного збудження твердого тіла при адсорбції і рекомбінації атомарного водню. Дана оцінка енергетичних параметрів стадій. На основі експериментальних даних зроблені чисельні оцінки виходу e - h пар з розрахунку на одне реакційне атомне

зіткнення. Зроблений висновок, що напівпровідникові тверді тіла перспективніші, ніж метали при розробці джерел енергії - паливних елементів нового типу.

Досліджено залежності величин спостережуваних ефектів від температури зразка і густини потоку атомів.

Досліджені нерівноважні фізичні явища служать джерелом інформації про поверхню твердого тіла, процеси енергообміну і дисипації енергії у взаємодіях газова частинка - тверде тіло.

**Ключові слова:** хемовентильный ефект, хемопровідність, хемомагнітоелектричний ефект, генерація нерівноважних електронно-діркових пар, перетворення хімічної енергії в електричну.

## **ABSTRACT**

**Simchenko S.V. Non-equilibrium electrical and magnetoelectrical effects in the reactive atomic collisions on surfaces of solids – Manuscript.**

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences on specialization 01.04.07 – physics of solids. – South Ukrainian National Pedagogical University after K. D. Ushinskij, Odessa, 2017.

The direction of research in which the work was carried out is connected with the problem of interaction of solids with particles' fluxes and the study of the physical effects that occur in this case in the solid. In this paper energy exchange and dissipation of energy on the surface were studied using an electronic subsystem of solids with different band gap widths in reactive atomic collisions.

In this regard, the topic of the dissertation is related to the search for new systems of gas - solid, where efficiently generated collective electron-hole pairs, lies in the line of modern problems of physics and engineering and corresponds to the general problems of solid state physics: the study of external influences of flows Particles and ionizing irradiation on the properties of solids.

The research used modern methods for the preparation of clean surfaces of solids, based on the application of high vacuum and surface treatment by atomic

hydrogen, as well as low-energy ion flows obtained through a gas-discharge ion cannon. The temperature control was carried out by a specially developed micro heater and semiconductor module Peltier.

In the dissertation, the systems of gas - solid are investigated, in which electron-hole pairs (generated by collective electron excitations in solids) are generated efficiently as a result of reactive atomic collisions on the surface of solids. The manifestation of electrical and magnetoelectric phenomena in solids has been experimentally detected as a result of the collective electron excitation of an electron system of a solid by atomic collisions on its surface (transverse chemomagnetolectrical effect, longitudinal chemovalve effect, nonequilibrium conductivity, generation of hot electrons in the metal films and some other effects) On the basis of the conducted researches qualitative and quantitative data on electronic and atomic-molecular processes on a surface of solids at interaction with a surface of free radicals or saturated bonds molecules are received.

In the presented work, the search for and research of new systems of gas-solids in which there would be a generation of collective excitations (e-h pairs) was carried out, while, following semiconductors, the research was extended to metals. The study of electrical and magnetoelectric effects that can be found in physics and technology of solids is carried out.

The studies identified and investigated bipolar generation of nonequilibrium electron excitations due to energy released in the reaction of atomic collisions with H atoms to a number of solids, where it was not previously known, phosphide indium (InP), selenium (Se), silicon carbide (SiC), cadmium telluride (CdTe), silicon (Si). The generation of "hot" e-h pairs in metals is studied: palladium (Pd) and platinum (Pt). Nonequilibrium chemoelectric effects first row on the surface of solids were observed using exciting new agents, namely, active reactive gas mixtures of  $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$ . The basic physical characteristics of the observable electrophysical and magnetoelectric non-equilibrium electronic chemoelectric effects were studied. Identified electrical manifestations of nonlinear dynamics of chemical reactions in the oxidation of hydrogen with oxygen to water on films palladium comprising the

nanosized Schottky diode. The kinetic models of processes on the surface and under defined processes that lead to solid state electronic excitation during adsorption and recombination of atomic hydrogen. The estimation of energy parameters of stages is given. On the basis of experimental data, numerical estimates of the output of e - h pairs are calculated on the basis of one reactionary atomic collision. Concluded that semi solids promising than the metals in the development of energy - fuel cells a new type.

The dependences of the observed effects on the temperature of the sample and the flux density of the atoms are studied.

Investigated non-equilibrium physical phenomena serve as a source of information about the surface of a solid, processes of energy exchange and energy dissipation in the interaction of a gas particle - a solid.

**Key words:** chemovalve effect, nonequilibrium conductivity, chemomagnetolectrical effect, generation of nonequilibrium electron-hole pairs, direct conversion of chemical energy into electricity.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Styrov V.V. A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions / V.V. Styrov, S.V. Simchenko // *Revue Roumaine de Chimie (Romanian Journal of Chemistry)*.—2011.—Vol. 56 (6).—P. 619–624.

2. Стыров В.В. Поперечная хемомагнитная э.д.с. в фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Фізична інженерія поверхні*. – 2011. – Т. 9, №1. – С. 4–7.

3. Стыров В.В. Высокоэффективная генерация электронно–дырочных пар на селеновом р–п переходе под действием атомарного водорода / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2012. – Т. 96, вып. 5. –С. 343–346.

4. Стыров В.В. Генерация хемо-ЭДС в наноразмерных структурах с p-n-переходами на основе SiC / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Доповіді Національної Академії наук України.–2013.–№ 5.– С. 80–86.

5. Стыров В.В. Наноразмерные структуры с p-n-переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Письма в журнал технической физики. – 2013. –Т. 39, №13. –С. 85–94. (Styrov V.V. SiC-Based Nanosized Structures with p-n Junctions for Transforming Chemical Energy into Electricity and Sensors. / V.V. Styrov, S.V. Simchenko // Technical Physics Letters, 2013, Vol. 39, No. 7, pp. 621-625.)

6. Стыров В.В. Эффект хемоиндуцированной эдс в пленках теллурида кадмия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. –№5. – С. 90–99.

7. Simchenko S.V. Structure with silicon p-n junction for converting chemical energy into electrical energy and sensors / S.V. Simchenko, T.A. Stepanova // Известия ВГПУ – 2014. №3. –С 65-71.

8. Стыров В.В. Внутренняя эмиссия горячих электронов на поверхности металла в реакционных атомных столкновениях / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – №11. –С.1–6. (V.V. Styrov, S.V. Simchenko. Internal emission of hot electrons at the metal surface in reaction atomic collisions: Pd/n-Si Nano-Schottky diode. Journal of Surface Investigation “X-ray, Synchrotron and Neutron”, 2012, Vol. 6, No. 6, pp.55-60)

9. Styrov V.V. Production of the chemoelectric currents in Pd–GaP Schottky nano-structures under exposure to hydrogen atoms / V.V. Styrov, S.V. Simchenko, E.G. Karpov // Materials of XIII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems».– 2011. – Vol.2. – P. 212–213.

10. Стыров В.В. Колебательная реакция окисления водорода на палладии (метод каталитического диода Шоттки) /В.В. Стыров, С.В.

Симченко// Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Сборник тезисов. –Новосибирск. – 2011. – Т.2. – С. 90.

11. Стыров В.В. Генерация неравновесных стационарных хемотоков в нанодиодах Шоттки / В.В. Стыров, С.В. Симченко, А.И. Ходаков //Тезисы докладов Международной научно–технической конференции «Университетская наука 2011», (Май 2011г), Мариуполь (Украина).– Мариуполь, 2011. – Т. III. – С. 84.

12. Styrov V.V. Internal emission of hot electrons produced at the metal surfaces in the reaction atomic collisions/ V.V. Styrov, S.V. Simchenko// Book of reports of XX International Conference «Ion-surface Interactions, ISI-2011», (25-29 августа 2011г. Звенигород (Россия)). Москва, 2011. –Т.1. –Р. 351-354.

13. Styrov V.V. Chemo–emf in the silicon solar cell exposed to low–energy hydrogen atoms / V.V. Styrov, S.V. Simchenko, V.N. Golotyuk // Nanomaterials: applications & properties. Proceedings : 1-st International conference, Alushta, Crimea, 27-30 Semptember 2011 / Edited by: A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. –Sumy : Sumy State University. –2011. – Vol. 2 (1). – P.85–91.

14. Стыров В.В. Наноразмерные структуры с р–п переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров / В.В. Стыров, С.В. Симченко// Сборник научных трудов IV Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники», (30 сентября – 3 октября 2011г), Кацивели (Крым, Украина). – Харьков–Кацивели, 2011. – С. 204–208.

15. Стыров В.В. Хемовольтаический эффект на селеновом Р–N переходе как метод определения концентрации атомарного водорода в газах / В.В. Стыров, С.В. Симченко// Тезисы докладов международной научно–технической конференции «Университетская наука 2011», (Май 2011г), Мариуполь (Украина). –Мариуполь, 2011. – Т. I. – С. 326–327.

16. Стыров В.В. Поперечная хемо ЭДС в магнитном поле на фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В.Стыров, С.В. Симченко // Тези доповідей міжнародного семінару «Взаємодія атомарних



частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла». (27.09 – 01.10 2010 р), Запоріжжя (Україна). – Запоріжжя, 2010. – С. 14–15.

17. Styrov V.V. A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions /V.V. Styrov, S.V. Simchenko// “9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010” (Romania, Iasi, 2011).

18. Simchenko S.V. A Nonadiabatic Mechanisms of Inequilibrium charge carriers production in Pd/n–GaP schottky nanodiode exposed to atomic hydrogen / S.V. Simchenko, V.V. Styrov /Surface Science. AVS 59th Annual International Symposium and Exhibition, October 28, 2012: Proceedings.

19. Гранкин Д. В. Окисление водорода на палладии: метод хемотоков в нанодиоде Шоттки / Д.В. Гранкин , В.В. Стыров, С.В. Симченко, В.П. Гранкин, О.А. Гуральник // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91, № 2. - С. 297-303.

20. Способ прямого преобразования химической энергии в электрическую при протекании гетерогенных реакций на полупроводниках. /Стыров В.В., Симченко С.В.// Патент на полезную модель. Nu201600978. 2016г., Украина.

## З М І С Т

ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. АКОМОДАЦІЯ ЕНЕРГІЇ В РЕАКЦІЙНИХ АТОМНИХ ЗІТКНЕННЯХ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ ПО ЕЛЕКТРОННОМУ КАНАЛУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	24
1.1 Нерівноважні гетерогенні хемоефекти .....	24
1.2 Колективні електронні збудження твердих тіл в реакційних атомних зіткненнях на поверхні.....	28
1.2.1 Стадійні механізми реакцій атомів і радикалів на поверхні твердих тіл (механізми Ріділа Або Ленгмюра-Хіншелвуда).....	30
1.2.2 Мікромеханізми електронних збуджень в реакційних атомних зіткненнях.....	31
1.2.2.1 Іонізаційний механізм.....	31
1.2.2.2 Неадіабатичні електронні переходи.....	33
1.2.2.3 Багатоквантові коливально-електронні переходи.....	36
1.3 Збудження електронно-діркових пар в металах в актах адсорбції та хімічних перетворень на поверхні .....	37
1.3.1 Нанорозмірні діоди Шотткі як метод реєстрації гарячих електронів в металах.....	39
1.3.1.1 Енергетична діаграма нанодіода Шотткі .....	39
1.3.1.2 Гарячі хемоелектрони в нанорозмірних діодних структурах Шотткі. Хемострум і хемоерс .....	42
1.3.1.2.1 Відкриття хемострумів.....	42
1.3.1.2.2 Адсорбційні хемоструми .....	43
1.3.1.2.3 Хемоструми в каталітичних реакціях .....	44
1.4 Проблема пошуку альтернативних и поновлювальних джерел енергії .....	45
1.5 Постанова задачі дослідження .....	46
РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ (ЗАГАЛЬНИЙ ОПИС) .....	49
2.1 Експериментальна установка .....	49
2.1.1 Загальна характеристика установки.....	49

2.1.2 Вакуумна частина установки (вакуумний пост).....	51
2.1.3 Джерела атомізованих газів.....	52
2.1.4 Вимірювання концентрації атомів водню і кисню в газовій фазі і коефіцієнтів рекомбінації атомів на поверхні досліджуваних твердих тіл ..	53
2.1.5 Джерело низькоенергетичних іонів.....	59
2.1.6 Блок фотостимуляції поверхневих процесів .....	60
2.1.7 Система терморегуляції і вимірювання температур .....	61
2.2 Апаратне забезпечення і методика електричних і магнітоелектричних вимірювань .....	63
2.2.1 Автоматизований комплекс високочутливої електрофізичної апаратури з комп'ютерною обробкою даних.....	64
2.2.2 Хемовольтаїчні вимірювання .....	66
2.2.2.1 Подовжній хемовентильний ефект.....	66
2.2.2.2 Поперечна хемомагнітна едс в зовнішньому магнітному полі.....	67
2.3 Зразки. Підготовка чистих поверхонь.....	68
Висновки до розділу 2 .....	71
<b>РОЗДІЛ 3. ХЕМОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ НА МОНОКРИСТАЛАХ ФОСФІДУ ІНДІЮ.....</b>	<b>72</b>
3.1 Методика вимірювань.....	73
3.1.1 Конструкція кристалотримача до зразків і методика створення омичних контактів .....	73
3.1.2 Методика вимірювання магнітної індукції.....	75
3.2 Поперечна хемомагнітна ерс у фосфіді індію при взаємодії з атомарним воднем.....	76
3.2.1 Залежність величини $E_{\text{хм}}$ від індукції магнітного поля і концентрації атомів водню в газі.....	76
3.2.2 Температурні залежності $E_{\text{хм}}$ .....	78
Висновки до розділу 3 .....	80
<b>РОЗДІЛ 4. ХЕМОЕЛЕКТРИЧНІ СТРУМИ В ПЛАНАРНИХ СТРУКТУРАХ ШОТТКІ, ЗБУДЖУВАНІ В РЕАКЦІЙНИХ АТОМНИХ ЗІТКНЕННЯХ .....</b>	<b>81</b>

4.1	Генерація хемоелектричних струмів в нанорозмірних діодах Шотткі. Техніка експерименту.....	81
4.1.1	Хемоструми при взаємодії діодної структури Pd/n-GaP з атомарним воднем.....	83
4.1.2	Внутрішня емісія електронів і хемоструми в нанодіодах Шотткі Pd/n-Si під дією потоку атомів водню .....	89
4.1.3	Ефект гігантського зростання хемоструму при електричному зміщенні на діоді.....	92
4.2	Генерація хемострумів в наноструктурі Pd / n-Si в реакційних молекулярних зіткненнях $H_2 + O_2$ .....	94
4.3	Нелінійна динаміка і осциляції хемо струму в нано діоді Шотткі Pd / n-Si при окисленні водню киснем.....	96
	Висновки до розділу 4 .....	102
РОЗДІЛ 5. ПОЗДОВЖНИЙ ХЕМОВЕНТИЛЬНИЙ ЕФЕКТ НА P-N ПЕРЕХОДАХ .....		104
5.1	Методика експерименту, основні характеристики досліджуваних зразків .	104
5.1.1	Техніка вимірювань. Тренування зразків і очистка поверхні .....	106
5.2	Вентильні хемоструми та хемоерс в планарних селенових p-n переходах при рекомбінації на їх поверхні атомів водню.....	110
5.2.1	Хемоструми та хемоерс при взаємодії селенового p-n переходу з атомарним воднем.....	110
5.2.2	Залежність величини хемоструму в селеновому елементі від потоку атомів водню на зразок і температури .....	115
5.3	Вентильна хемоерс на кремнієвих p-n переходах в атомарному водні.....	119
5.3.1	Генерація хемоерс при рекомбінації атомарного водню .....	119
5.3.2	Залежність величини хемоерс сонячного елемента від потоку атомів водню на зразок і температури.....	123
5.4	Хемоструми і хемоерс в селенових і кремнієвих p-n переходах в реакційних молекулярних зіткненнях.....	125
5.5	Хемовентильний ефект на p-n переході на основі карбїду кремнію (SiC) ..	136

5.6 Спільні дослідження нерівноважної хемопровідності і поперечної хемос.р.с. у плівках CdTe при взаємодії з атомарним воднем.....	142
5.6.1 Феноменологічний опис кінетики хемоефектів .....	144
5.6.2 Визначення параметрів поверхневих процесів і виходу електронно-діркових пар .....	148
5.6.3 Залежність хемопровідності і хемонапруги від потоку атомів водню. Температурна залежність хемоефектів .....	154
Висновки до розділу 5 .....	157
ВИСНОВКИ .....	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	164
ДОДАТКИ .....	181

## ВСТУП

Напрямок досліджень, до якого відноситься робота, пов'язаний із проблемою взаємодії твердих тіл з потоками частинок і завданням вивчення фізичних ефектів, які виникають при цьому в твердому тілі. В роботі досліджено енергообмін і дисипація енергії на поверхні за допомогою електронної підсистеми твердих тіл із різною шириною забороненої зони в реакційних атомних зіткненнях. Дана робота присвячена дослідженню ряду нерівноважних електричних і магнітоелектричних явищ, що виникають у твердих тілах в результаті нетеплової генерації на їх поверхні електронно-діркових пар. Останні утворюються при передачі електронній підсистемі кристала енергії, що звільняється в екзотермічних реакційних атомних зіткненнях на поверхні. Під реакційними атомними зіткненнями маються на увазі такі зіткнення атомних частинок, в яких взаємодіючі частинки зазнають хімічних перетворень; при цьому звільняється енергія, яка значно перевищує кінетичну енергію частинок, що зіштовхуються ( $\sim 0,026$  eV при 300K), та порівняна з характерними енергіями електронних збуджень у твердих тілах ( $\sim 1$  eV) (див. [1] і посилання там). Реагуючі на поверхні частинки (як вільні атоми і радикали з неспареними електронами, наприклад, H, O та ін., так і молекули з насиченими зв'язками типу  $H_2$ ,  $O_2$ , тощо) надходять на поверхню із газової фази.

**Актуальність теми.** Проблема енергообміну та дисипації енергії при зіткненні частинок газу з поверхнею твердого тіла є однією з фундаментальних проблем фізики й одночасно представляє великий практичний інтерес. Ця проблема є складовою більш загальної проблеми: дослідження фізики поверхні твердих тіл і процесів на інтерфейсі, у тому числі дослідження прикладного аспекту фізики поверхні – поверхнева інженерія (surface engineering). Традиційними областями, де проблема, що розглядається, досить актуальна як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору, є космічне матеріалознавство

(теплозахист космічних апаратів, що проходять через атмосферу), ріст кристалів, епітаксійних плівок і шарів (останнім часом це стосується вирощування квантових дротів, нанотрубок, квантових колодязів у складі гетероструктур для світлодіодів і лазерів тощо). Сюди ж відноситься каталіз (включаючи нанокаталіз), мікро- та наноелектроніка, фізика вакуумних приладів та вакуумна техніка (оскільки ймовірність прилипання атомів або молекул до твердої поверхні визначається швидкістю дисипації звільнюваної енергії), хімічні лазери та ін.

Останнім часом до згаданих, а також багатьох інших незгаданих тут галузей знань, де актуальна проблема енергообміну при взаємодії частинок газу з поверхнею твердого тіла, додалися нові галузі, де звільнена при цих взаємодіях енергія не просто впливає на параметри того чи іншого процесу (температура поверхні обтічного газом тіла, швидкість росту твердотільної структури тощо), а сама є кінцевою метою досліджень і застосувань. Мається на увазі нова задача «уловлювання» енергії, що звільняється на поверхні твердих тіл при утворенні хімічних зв'язків частинок при взаємодії з поверхнею, з метою запобігання її дисипації в тепло і перетворення в інші корисні (низькоентропійні) види енергії – світлову енергію, енергію електричного струму тощо [1].

У зв'язку з цим, тема дисертації пов'язана з пошуком нових систем газ – тверде тіло, що представляють інтерес для прямого перетворення хімічної енергії в електричну (це, насамперед, системи з колективними електронно-дірковими збудженнями у твердому тілі) лежить у руслі актуальних завдань сучасної фізики і техніки. Це відноситься, зокрема, до пошуку відновлюваних джерел енергії. Такі системи, які перетворюють хімічну енергію в електричний струм, перспективні й як основа створення чутливих хімічних сенсорів, які перетворюють «хімічні» сигнали в електричні сигнали [1]. Вирішення поставленої задачі потребує дослідження електрофізичних і магнітоелектричних явищ, що супроводжують взаємодію газ – тверде тіло і зумовлених генерацією в твердих тілах електронно-діркових пар. Це відповідає

загальній проблематиці фізики твердого тіла: дослідження впливу зовнішніх чинників, у тому числі потоків частинок та іонізуючого опромінення на властивості твердих тіл. Вплив потоків частинок на макро- і мікропроцеси в твердих тілах з кінетичною енергією в тепловій області практично не вивчена, оскільки апріорі вважалося, що цей вплив дуже малий. Однак у випадку реакційно-активних частинок (атоми Н, О тощо) і реакційно-активних сумішей ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{CO}+\text{O}_2$  тощо) згаданий вплив може бути досить значним. Особливо перспективні дослідження систем, в яких беруть участь газові частинки, які не потрібно попередньо отримувати штучно (як вільні радикали), а які вже є в природі в готовому вигляді (метан, кисень тощо), або які можна отримати у великій кількості промисловим способом (водень, монооксид вуглецю тощо).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації відповідає програмам досліджень Приазовського державного технічного університету м. Маріуполь (ПДТУ) та Бердянського державного педагогічного університету (БДПУ).

Автор дисертації брав участь у виконанні наступних проектів:

1. Розробка наукових і прикладних основ та створення нового класу напівпровідникових сенсорів для задач екологічного моніторингу (Наказ ДКНТ України №52 від 18.06.2003 р., номер держ. реєстрації 05.44.02(129-93). Керівник НДР: Гранкін В.П.

2. Розробка наукових основ і створення високочутливих напівпровідникових сенсорів для визначення концентрації атомних частин у газах. Д/б тема ПДТУ 1(03), 2003-2005. Керівник Гранкін В.П.

3. Розробка нових принципів прямого перетворення хімічної енергії в електричну у водневій енергетиці на основі нанорозмірних гетеро-структур та нанодіодів Шотткі. Тема НДР 16/13. Керівник НДР: Гранкін В.П. (Номер державної реєстрації НДР: 0113U003951. 2014р.).

4. Розробка нових принципів прямого перетворення хімічної енергії в електричну на основі нанорозмірних гетероструктур та нанодіодів Шотткі.



Тема НДР 2(15). Керівник НДР: Гранкін В.П. Терміни виконання: початок – 01.01.2015, закінчення – 31.12.2017.

5. Розробка технології отримання квантоворозмірних структур і наноструктурованих матеріалів та дослідження їх властивостей. Номер держреєстрації 0115U002261. 2016р. Керівник НДР: Кідалов В.В.

**Мета та завдання досліджень:**

1. Пошук нових систем газ – тверде тіло, тобто систем з реакційними атомними зіткненнями, в яких ефективно генеруються електронно-діркові пари (виникають колективні електронні збудження в твердому тілі) в реакційних атомних зіткненнях, у тому числі з участю згаданих вище молекул і інших частинок ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  та ін.). При цьому, системи з атомарним воднем використовувалися як модельні.

2. Експериментальне дослідження електричних і магнітоелектричних фізичних явищ у твердому тілі, що є наслідком колективного електронного збудження твердого тіла в атомних зіткненнях (поперечний хемомагнітоелектричний ефект, поздовжній хемовентильний ефект, нерівноважна хемопровідність, генерація гарячих електронів у металевих плівках і деякі інші ефекти).

3. Отримання на основі проведених досліджень якісних і кількісних даних про електронні і атомно-молекулярні процеси на поверхні твердих тіл при взаємодії з поверхнею атомних або молекулярних частинок.

4. Визначення виходу електронно-діркових пар в реакційних атомних зіткненнях.

**Об'єктом дослідження є:** фізичні ефекти в твердих тілах, ініційовані потоками атомних і молекулярних частинок: хемомагнітоелектричний ефект (аналог фотомагнітоелектричного ефекту Кікоїна-Носкова); хемовольтаїчний або, інакше, хемовентильний ефект на p-n переходах (аналог відповідного фотовольтаїчного ефекту); генерація хемотрумів (хемоерс) у спеціально

організованих діодах Шотткі (нанорозмірна по товщині плівка металу в контакті з твердим тілом). Відкриті на початку поточного століття хемоструми (chemicurrents) в діодах Шотткі виникають завдяки балістичному прольоту через металеву плівку «гарячих» електронів, що генеруються в хімічній реакції на поверхні плівки з подальшим подоланням ними бар'єру Шотткі і надходженням у зовнішній ланцюг. Всі згадані вище фізичні ефекти носять узагальнену назву нерівноважні хемоефекти або просто хемоефекти.

**Предмет дослідження** - промислові або лабораторні зразки монокристалічних або полікристалічних твердих тіл з різною шириною забороненої зони  $E_g$ : монокристали InP; p-n переходів на основі селену (Se), а також кремнію (Si) і карбїду кремнію (SiC); крім того досліджені згадані вище нанодіоди Шотткі: 15нм-Pd/n-GaP, 15нм-Pd/n-Si. Досліджувані тверді тіла бралися у вигляді «об'ємних» монокристалів або монокристалічних та полікристалічних шарів. Збуджуючими газами служили як «класичні» в подібних дослідженнях частинки (атомарний водень або кисень) так і суміші молекулярних газів:  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ .

**Методи досліджень.** Використовувана вакуумна установка дозволяла проводити вимірювання, як кінетики, так і стаціонарних характеристик зазначених вище ефектів (об'єктів дослідження) при варійованих температурах зразків (в інтервалі 243 – 600 K) та контрольованих умовах в газовій фазі і на поверхні (вакуум, регульований тиск спектрально-чистих газів, мас-спектрометричний контроль процесів приготування (тренування) поверхні і ходу поверхневої хімічної реакції. Хемоструми і хемонапруга (хемоерс) вимірювалися з високою точністю та чутливістю за допомогою розробленої і створеної дисертантом електровимірювальною апаратурою (див. Додаток 1). Реєстровані величини перетворювалися з аналогових в цифрові й записувалися в режимі on-line за допомогою комп'ютера. Було передбачено також зберігання інформації на жорсткому диску комп'ютера з метою її подальшої обробки та

аналізу. Апаратура дозволяла одночасно здійснювати моніторинг у часі не тільки вимірюваної величини, але й індукованою реакцією зміни температури поверхні зразка, зміни тиску в замкнутому реакційному об'ємі в ході реакції та ін.

Була можливість порівнювати результати вимірювань досліджуваних ефектів при «хімічному» збудженні і при інших видах збудження твердого тіла (світло, низькоенергетичні потоки іонів  $H_2^+$ ,  $Ar^+$ ).

Іонне бомбардування поверхні застосовувалося також при тренуванні зразків перед вимірюваннями (приготування чистих поверхонь).

### **Наукова новизна результатів.**

1. Виявлена біполярна (у вигляді електронно-діркових (e-h) пар) генерація нерівноважних електронних збуджень за рахунок енергії, що звільняється в реакційних атомних зіткненнях з участю атомів Н на ряді твердих тіл, де вона була раніше не відома: фосфід індію (InP), селен (Se), карбід кремнію (SiC), телурид кадмію (CdTe), кремній (Si). Досліджено також генерація «гарячих» e-h пар в металах: паладій (Pd) і платина (Pt). Всі згадані тверді тіла знаходять численні застосування в сучасній техніці: інжекційні лазери, світлодіоди та фотоприймачі (InP), електроніка (Si, Se), сонячні елементи (Si, CdTe), оптико-електроніка (Si, SiC), каталізатори хімічних реакцій (Pd, Pt) і ін.

2. Вперше нерівноважні хемоефекти на поверхні ряду твердих тіл спостерігалися із застосуванням нових збуджуючих агентів, а саме, реакційно-активних сумішей газів  $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$ . Система  $H_2 + O_2$  широко застосовується в розвиненій у даний час водневій енергетиці (паливні елементи). Практичне значення і ряд застосувань має також – система  $CO+O_2$ .

3. Виміряні основні фізичні характеристики спостережуваних електрофізичних і магнітоелектричних нерівноважних електронних хемоефектів (поперечний хемомагнітоелектричний ефект, поздовжній хемовентильний ефект, нерівноважна хемопровідність, хемоструми і хемоерс в нанорозмірних діодах Шотткі), а саме початкові стадії кінетики з початком

взаємодії частинок з поверхнею, залежність стаціонарних величин ефектів від температури, парціального тиску атомів (H, O) або тиску і складу реагуючих сумішей ( $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$  та ін.).

4. Виявлені електрофізичні прояви нелінійної динаміки при протіканні хімічної реакції окиснення водню киснем до води на плівках паладію, що входять до складу нанорозмірного діода Шотткі. Нелінійні процеси проявлялись у вигляді осциляцій величини хемоструму при контрольованих і незмінних параметрах газової фази (тиск і склад реагуючої суміші) і незмінних термодинамічних параметрах твердого тіла (температура).

5. Запропоновані кінетичні моделі процесів на поверхні досліджених твердих тіл і визначені стадії атомних процесів, що ведуть до електронного збудження твердого тіла при взаємодії з атомарним воднем. Дана оцінка енергетичних параметрів стадій.

6. На основі експериментальних даних зроблені чисельні оцінки виходу e-h пар в розрахунку на одне реакційне атомне зіткнення. Зроблено висновок, що неметалеві тверді тіла більш перспективні, ніж метали, при розробці джерел енергії – паливних елементів нового типу.

7. У методичному відношенні, в даній роботі, для контролю за ходом приготування поверхонь і ходом реакційних атомних зіткнень, вперше систематично застосований мас-спектрометричний метод дослідження.

### **Практичне значення отриманих результатів:**

1. В роботі виконані фізичні дослідження для оцінки можливості побудови паливних елементів, робота яких, заснована на принципово нових підходах по відношенню до вже існуючих зразків паливних елементів.

2. Запропоновано та вивчено конкретні системи «атомна частинка – тверде тіло», які можуть бути рекомендовані для подальшої розробки. Ці ж системи в перспективі можуть бути використані для створення хімічних сенсорів нового типу на основі досліджених оригінальних фізичних явищ у системі газ – тверде тіло.

3. Досліджені нерівноважні фізичні ефекти служать джерелом інформації про стан поверхні твердого тіла і процесів енергообміну та дисипації енергії при взаємодіях газова частинка – тверде тіло.

**Достовірність і обґрунтованість наукових положень, результатів і висновків.** В роботі виконано комплексне дослідження зазначених вище нерівноважних гетерогенних хемоефектів на поверхні твердого тіла з ретельним контролем умов експерименту (у газовій фазі і на поверхні) та вимірюванням кінетичних і стаціонарних характеристик ефектів. Отримані самопогоджувані кількісні дані вимірювання характеристик різних ефектів.

Чисті поверхні готувались сучасними методами (високий вакуум, бомбардування низькоенергетичними іонами  $Ag^+$ ,  $H_2^+$ , з подальшим відпалом; «хімічна» та «фізична» емісія домішок з поверхні при її взаємодії з атомарним воднем). Мірою чистоти поверхні служили дані мас – спектрометричного аналізу, а також величина спостережуваних ефектів та їх характерні особливості.

Достовірність результатів проведених вимірювань підтверджується їх відтворюваністю і багатократністю.

Можливість виконання та обробки великого масиву даних при багаторазових вимірюваннях забезпечувалася застосуванням системи on-line вимірювання в реальному часі за допомогою розробленої нами системи «установка – комп'ютер» і збереження даних на жорсткому диску з їх подальшим аналізом і додатковою обробкою при побудові графіків і т. п.

Досягти надійності вимірювання і збору великого об'єму даних допоміг розроблений і створений нами високочутливий комплекс електровимірювальної апаратури (Додаток 1).

Експериментальні результати перебувають в добрій кореляції з теоретичними уявленнями.

Достовірність результатів та висновків визначається також їх широкою апробацією (див. нижче).

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно, та спільно з науковим керівником.

Дисертант особисто виконав усі експерименти та вимірювання й провів їх обробку. Він удосконалив експериментальну установку, комп'ютеризував процеси вимірювань на основі створеної ним системи «установка – комп'ютер»; ввів в дію мас-спектрометричну частину установки і застосував її в практиці досліджень. Розробив, створив і використовував у роботі комплекс чутливої електрофізичної апаратури. Прийняв творчу участь у розробці методів досліджень. Особисто зробив доповіді на 7-ми міжнародних конференціях, в тому числі на конференції в далекому зарубіжжі (Румунія). Від його імені зроблена та підготовлена ним очна доповідь (презентація) на міжнародній конференції в США. Наукові положення, що виносяться на захист, сформульовані спільно з науковим керівником. Інтерпретація і теоретичний аналіз отриманих результатів виконані спільно із науковим керівником. Згідно з отриманими експериментальними даними розроблена феноменологічна теорія поперечного хомоелектричного ефекту в плівці CdTe. Комп'ютерне моделювання коливальних процесів у спостережуваних ефектах виконано проф. Гранкіним В.П. і доц. Гранкіним Д.В. (п. 4.3. дисертації).

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи повідомлені на: 10 наукових конференціях і викладені в 18 публікаціях, як у реферованих наукових журналах, так і збірниках тез доповідей конференцій.

Зокрема, результати доповідалися на наукових семінарах ПДТУ і БДПУ. Узагальнюючі результати роботи доповідалися на міжкафедральному семінарі Приазовського державного технічного університету (ПДТУ) з участю запрошених професорів кафедри нанофізики Донецького національного університету (2011р.).

Міжнародні наукові конференції, на яких доповідалися результати роботи, присвячені проблемам нанофізики, нанотехнологій, а також фізики та хімічної фізики поверхні твердих тіл (див. список літератури).

**Публікації.** Основні результати і положення дисертації викладені у 7 наукових статтях, опублікованих у реферованих наукових журналах, у тому числі в статті, опублікованій в міжнародному англomовному науковому журналі «Revue румунською мовою « ревью de Chimie», де опубліковані доповіді, зроблені на конференції «9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, ROMCAT 2010» (Romania, Iasi, 2011). Одна публікація міститься в збірнику тез доповідей на міжнародній конференції «American Vacuum Society, 59-th Annual International Symposium and Exhibition» (USA, Florida, Tampa, 2012).

Результати роботи опубліковані також у працях інших міжнародних конференцій (Україна, Росія); обсяг публікацій – по 1-3 сторінки (в двох випадках – англійською мовою) та у вигляді тез на 9-ти міжнародних конференціях (4 з яких – закордонні).

### **Структура і обсяг дисертації.**

Дисертація викладена на 162 сторінках, включаючи 135 сторінок тексту і 72 рисунок.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел із 163 найменувань, а також чотирьох додатків.

# РОЗДІЛ 1

## АКОМОДАЦІЯ ЕНЕРГІЇ В РЕАКЦІЙНИХ АТОМНИХ ЗІТКНЕННЯХ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ ПО ЕЛЕКТРОННОМУ КАНАЛУ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

### 1.1 Нерівноважні гетерогенні хемоефекти

Збудження електронів твердого тіла при рекомбінації на поверхні вільних радикалів в молекули, експериментально спостерігалось вперше у вигляді так званої радикалорекомбінаційної люмінесценції (РРЛ) кристалофосфорів [2]. Автори роботи [2], а також ці ж автори спільно із Ф.Ф. Волькенштейном [3] запропонували так званий «іонізаційний» механізм збудження РРЛ, в якому адсорбція і подальша рекомбінація атомів на поверхні ведуть до появи в твердому тілі нерівноважної електронно-діркової пари, тобто до «іонізації» решітки. Цей механізм виявився не єдиним. Згодом були встановлені механізми збудження РРЛ локальних (домішкових або власне-дефектних) центрів поверхні, в результаті неадіабатичних електронних переходів в актах хімічних реакцій, внаслідок коливально-електронних переходів [4,5] в даних центрах. Були також запропоновані механізми утворення колективних збуджень у твердому тілі (типу електронно-діркових пар), альтернативні «іонізаційному» механізму [6-12].

З відкриттям інших видів люмінесценції твердих тіл, збуджуваних у гетерогенних хімічних процесах (адсорбціолюмінесценція, Н-люмінесценція органічних люмінофорів та ін., див. [1] і посилання там) В.В. Стировим був запропонований узагальнений термін для позначення всіх видів люмінесценції такого роду – гетерогенна хемілюмінесценція – ГХЛ, тобто хемілюмінесценція на межі газ - тверде тіло, збуджувана в гетерогенних хімічних реакціях [13]. Слово гетерогенна в назві нового виду хемілюмінесценції відрізняє її від гомогенної рідкофазної або газофазної хемілюмінесценції. ГХЛ активно



вивчається в Україні, Росії та далекому зарубіжжі вже тривалий час (див. наприклад [14-17] та монографії [1-3]).

ГХЛ знаходить численні застосування, як метод дослідження процесів енергообміну в реакційних атомних зіткненнях на поверхні твердих тіл [18-23] і як спосіб детектування радикалів у газовій фазі [24-26].

Електронні збудження, що народжуються в реакційних зіткненнях, можуть проявляти себе і в інших явищах – електричних, магнітоелектричних і т.і., аналогічних відповідним явищам при фотозбудженні: нерівноважна електропровідність кристала (хемопровідність) [27-30], як аналог фотопровідності (рис. 1.1), поздовжній хемовентильний ефект на p-n-переході (аналог фотовентильного ефекту – рис. 1.2) [29-31], поперечний хемомагнітоелектричний ефект (аналог фотомагнітоелектричного ефекту і т. і.) [29, 30, 33, 35, 36] (рис. 1.3). Тут же для прикладу, слід назвати хемоемісію електронів та іонів з поверхні твердого тіла, як аналог фотоемісії [7, 13, 32, 34, 40]. Приставка хемо – в назвах згаданих ефектів вживається в тому ж значенні, що і приставка фото – у назвах відповідних оптичних ефектів, вказуючи на нерівноважну (нетеплову) природу електронних збуджень.

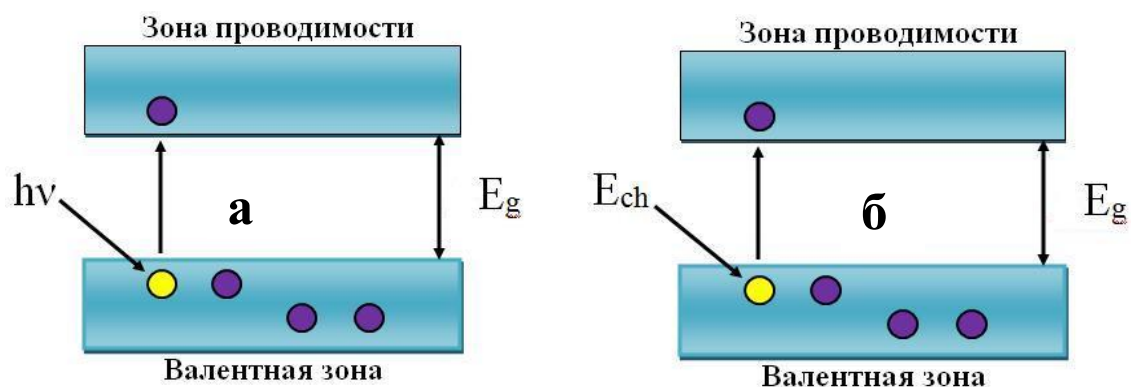


Рис. 1.1. Схема збудження фотопровідності (а) та хемопровідності (б) напівпровідників ( $E_{ch}$  – хімічна енергія)

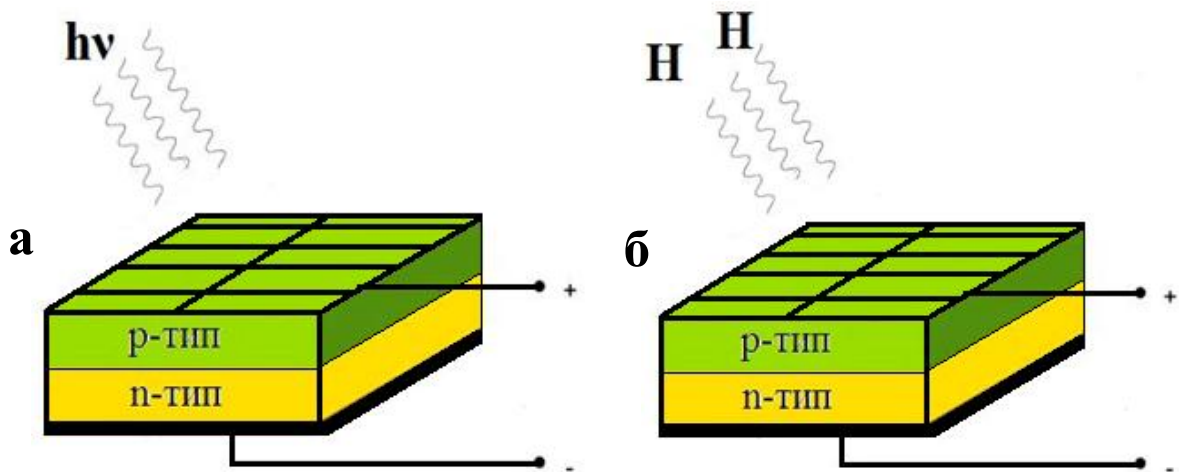


Рис. 1.2. Схема позовжнього фотовольтаїчного (а) і хемовольтаїчного (б) ефектів на р-п переходах

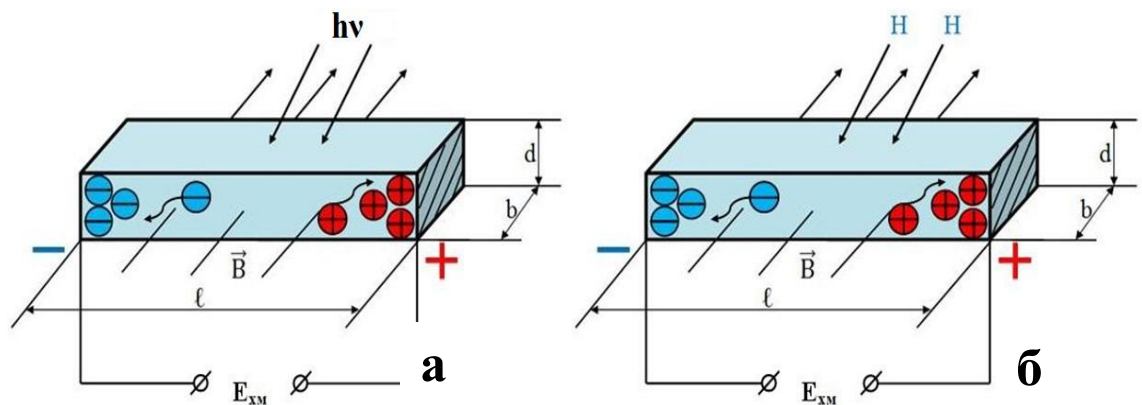


Рис. 1.3. Схема поперечного фото (а) і хемо (б) магнітоелектричного ефектів

Для позначення всієї сукупності розглянутих ефектів в даний час застосовується термін «нерівноважні гетерогенні хемоефекти» (НГХ) або просто хемоефекти [1] за аналогією з фотоефектами.

Всі вони обумовлені акомодациєю електронною підсистемою кристала великих порцій хімічної енергії (що значно перевищує за величиною енергію фононів твердого тіла) [36-39]. На даний момент часу, дослідження НГХ отримали подальший розвиток [41-45]. В останні півтори декади вдалося спостерігати експериментально також акомодацию хімічної енергії електронами металу, які нерівноважно «розігриваються» в результаті поверхневих хімічних реакцій, при цьому «гарячі електрони» виявляються у вигляді так званих

хемострумів (ще один хемоефект) в діодах Шотткі з нанометровим по товщині лицьовим металевим шаром [46-58].

При певних (нестационарних) умовах вихід ГХЛ (у розрахунку на хімічний акт) попередньо збудженого світлом люмінофора може наближатися до одиниці [23]. Це явище, за аналогією із відповідним явищем, при оптичному збудженні, слід назвати хемостимульованою ГХЛ.

Незважаючи на зазначену аналогію хемо- та фотоефектів, важливою відзнакою хемоефектів від своїх оптичних аналогів (крім характеру підведеної енергії) є те, що в хімічних процесах первинні збудження народжуються на поверхні твердого тіла (точніше в приповерхневому шарі товщиною порядку декількох атомних розмірів). Це робить «хімічний» спосіб збудження електронів твердого тіла унікальним, а одержувану інформацію про поверхню досить цінною, так як вона доповнює інформацію, отриману з оптичних даних [19, 22, 59].

На відміну від ГХЛ, яка відносно добре досліджена, в тому числі за кордоном [14-17] (див. також [1] та посилання там), електричні НГХ вивчені до цього часу відносно слабо. Існування деяких ефектів лише встановлено, але детально не вивчалось. Детальні дослідження виконані лише в одній системі газ – тверде тіло, а саме атомарний водень-германій [10, 29-33, 36]. Нестационарна адсорбційна хемопровідність знайдена також при взаємодії атомів Н з ZnO [27] і CdS [28].

Між тим, явище народження електронно-діркових пар та інших електронних збуджень у твердому тілі, як результат процесів енергообміну на поверхні в атомних зіткненнях, є досить багатообіцяючим як з точки зору фундаментальних питань фізики твердого тіла, так і суміжних наук. Крім фундаментальних відомостей про взаємодію частин газу з поверхнею, це явище може бути покладено в основу нового способу прямого перетворення хімічної енергії в електричну [60,61]. Це відкриває новий напрямок у водневій енергетиці [62-64]. Інший перспективний напрямок практичних застосувань –

розробка чутливих хімічних сенсорів шляхом перетворення твердотільними датчиками «хімічних» сигналів в електричні.

У представленій роботі здійснено пошук нових систем газ-тверде тіло, в яких спостерігалася б генерація колективних збуджень (e-h пар), при цьому, слідом за авторами [45-57], дослідження поширені на метали. Крім атомарного водню, як збуджуючого агента в реакції H+H застосовувалися й інші реагенти, в т.ч. молекули H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, і недосліджені раніше в неметалевих системах реакції H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, CO+O<sub>2</sub>. Проведено дослідження виникаючих при цьому електричних і магнітоелектричних ефектів, які можуть знайти застосування в фізиці та техніці твердих тіл.

## **1.2 Колективні електронні збудження твердих тіл в реакційних атомних зіткненнях на поверхні**

Найбільш екзотермічні і швидкі реакції зазвичай відбуваються за участі вільних атомів і радикалів. Саме такі реакції, що протікають на поверхні твердих тіл, до останнього часу служили джерелом енергії для збудження поверхневої люмінесценції (гетерогенна хемолюмінесценція) та інших нерівноважних гетерогенних хемоефектів (див. п. 1.1). Звільнена в хімічних актах енергія акомодується («засвоюється») твердим тілом. Спочатку фізичний термін «акомодация», введений для опису взаємодії газу з твердою поверхнею, вживався в тому сенсі, що «температура», щодо «гарячих» налітаючих частин і «температура» щодо холодного твердого тіла зближуються в акті зіткнення в результаті передачі налітаючою частинкою частини кінетичної енергії твердому тілу (відлітаюча від поверхні частинка відповідає меншій температурі, ніж налітаюча, але все ще є більшою, ніж температура поверхні) [65]. При повній акомодатії (total accommodation) частинка відлітає з середньою кінетичною енергією, що відповідає температурі твердого тіла, тобто приходить з останнім у стан термодинамічної рівноваги. В даний час термін акомодация набув більш широкий зміст і ним позначають енергообмін на поверхні, що включає не лише

поступальні, але й будь-які інші ступені свободи налітаючих частинок і твердого тіла [5, 37]. У даній роботі буде розглядатися акомодация твердим тілом хімічної енергії, що звільняється в екзотермічних актах реакційних атомних зіткнень на поверхні. При цьому, нас буде цікавити акомодация енергії по електронному каналу, тобто передача її на електронні ступені свободи твердого тіла з утворенням електронних збуджених станів.

Протягом тривалого часу такі процеси вважалися неможливими, оскільки в них беруть участь важкі частинки (реагують атоми або молекули) та «легкі» – електрони твердого тіла. При зіткненні «важких» і «легких» частинок, як відомо, відбуваються майже пружні зіткнення без помітного енергообміну між частинками. Цьому відповідає наближення Борна – Оппенгеймера при побудові моделі твердого тіла, в якій передбачається, що електронна та ядерна підсистеми кристала не обмінюються енергією (адіабатичне наближення). Елементарні збудження в «повільній» ядерній підсистемі (фонони) та елементарні збудження в «швидкій» електронній підсистемі (electronic excitations) існують незалежно. Квантомеханічно це означає, що квантування енергії електронної підсистеми проводиться при закріплених ядрах. Таке наближення, справедливе при не дуже високих температурах, здатне пояснити багато, але не всі властивості твердих тіл. Так воно залишає за своїми рамками процеси температурного гасіння люмінесценції при досить високих температурах, тобто не пояснює існування безвипромінювальних переходів. При безвипромінювальних переходах електронна енергія розмінюється на коливання кристалічної решітки, тобто веде до збудження фононів. В цій роботі ми будемо розглядати електронні явища, що виникають завдяки тим чи іншим механізмам перебудови ядерної конфігурації реагентів, взаємодіючих на поверхні з утворенням колективних або локальних електронних збуджених станів в твердому тілі. Деякі з цих механізмів, як буде показано далі, засновані на перетворенні коливальної енергії ядер в електронні збудження.

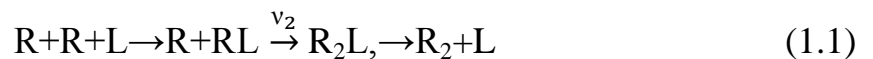
### 1.2.1 Стадійні механізми реакцій атомів і радикалів на поверхні твердих тіл (механізми Ріділа або Ленгмюра-Хіншелвуда)

Процес рекомбінації атомів на поверхні твердих тіл є типовим гетерогенним каталітичним процесом. Це проявляється в тому, що швидкість рекомбінації істотно залежить від хімічної природи поверхні [66]. Наприклад, наявність мономолекулярного шару води на поверхні кварцу і скла значно ускладнює рекомбінацію атомів водню і кисню, а галогеніди лужних металів ускладнюють рекомбінацію атомів хлору [67]. На гетерогенність процесу вказує і залежність швидкості рекомбінації атомів від температури. Зниження температури поверхні у визначених межах часто сприяє рекомбінації.

Для інтерпретації отриманих експериментальних результатів в дослідях зі штучно отриманими атомами в газовій фазі ми розглядали два можливих механізми гетерогенної рекомбінації атомів в молекулу, відомі з літератури.

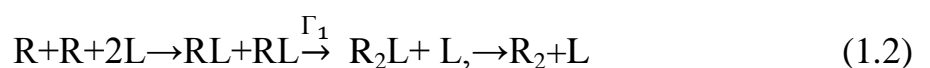
В ударному механізмі Ріділа-Ілі (Р-І) налітаючий з газової фази атом рекомбінує з атомом, раніше хемосорбованим на поверхні твердого тіла [67-69]. В дифузійному механізмі Ленгмюра-Хіншелвуда (Л) хемосорбовані атоми рекомбінують між собою, переміщаючись по поверхні [69-73].

У разі рекомбінації атомів по ударному механізму Р-І процес утворення в результаті рекомбінації молекули можна записати в наступному вигляді:



де: L — символ кристалічної решітки,  $v_2$  — віднесена до одиниці часу ймовірність ударної рекомбінації атомів, R – атом або радикал в газовій фазі, RL – адсорбований атом.

У разі рекомбінації атомів за механізмом Л-Х утворення молекули можна записати так:



де:  $\Gamma_1$  — константа швидкості реакції.

Якщо реакція протікає за механізмом Л-Х у рівнянні для швидкості реакції входять тільки поверхневі концентрації. У цьому випадку каталітична реакція

відбувається після адсорбції кожного з компонентів А, В, і т. д. (або А, А для однотипних атомів) і подальшого процесу взаємодії адсорбованих комплексів. Останній процес також повинен включати в себе стадію поверхневої дифузії адсорбованої частинки.

При рекомбінації атомів по ударному механізму звільняється хімічна енергія  $q_2 = D_g - q_1$ , де  $D_g$  – енергія зв'язку у вільній молекулі  $R_2$ ,  $q_1$  – теплота адсорбції атома R.

Дифузійний механізм Л-Х забезпечує менше енерговиділення  $q'_2 = D_g - 2q_1$ .

Швидкість і механізм рекомбінації багато в чому залежить від природи твердого тіла, на якому відбувається рекомбінація, а також від температури поверхні і тиску (концентрації) налітаючих атомів в газовій фазі. Крім того, механізм реакції може залежати, як зазначалося вище, від чистоти поверхні, а також від ряду інших фізичних параметрів. У загальному випадку механізм реакції заздалегідь не відомий. Більше того, одночасно можуть протікати реакції за обома можливими механізмам.

Для виявлення вкладу того чи іншого механізму при рекомбінації атомів на поверхні кристалофосфорів, авторами [74,75] розроблено нестационарний метод атомного зондування поверхні. Метод полягає в імпульсному зондуванні поверхні твердого тіла (люмінофора) атомарними пучками. Зондування поверхні не повинно сильно збуджувати стан поверхні, тобто додатковий (зондуючий) потік атомів повинен бути досить малим [74,75].

## **1.2.2 Мікромеханізми електронних збуджень в реакційних атомних зіткненнях**

### **1.2.2.1 Іонізаційний механізм**

Іонізаційний механізм збудження електронної системи твердого тіла вперше, як уже зазначалося у розділі 1, запропоновано В.А. Соколовим і

А.Н. Горбанем спільно із Ф.Ф. Волькенштейном [2, 3]. Згодом цей механізм доповнено істотними деталями і новими стадіями в роботі [76].

Розглянутий механізм відноситься до випадку, коли енергія рекомбінації атомів в молекулу ( $R+R \rightarrow R_2L$ ) перевищує ширину забороненої зони кристалу. У відповідності до цього механізму, вільний атом або радикал  $R$ , адсорбуючись на поверхні, утворює із решіткою єдину квантово-механічну систему і може розглядатися як структурний дефект. При цьому, в забороненій зоні кристалу виникає локальний електронний рівень, який володіє донорними або акцепторними властивостями, в залежності від природи напівпровідника і хемосорбованого атома.

Для оцінки можливості хемозбудження напівпровідника  $n$ -типу при адсорбції та рекомбінації на ньому атомів, що володіють донорними властивостями (або, відповідно, напівпровідника  $p$ -типу, при збудженні атомами, які володіють акцепторними властивостями), можна керуватися наступним розглядом.

Іонізація решітки в цьому механізмі відбувається за допомогою рекомбінаційного збудження кристалічної решітки через заряджену форму хемосорбції. Якщо атом  $R$  утворює дрібний донорний рівень в забороненій зоні, то схему збудження можна записати у вигляді наступних стадій [2, 3]:

1. Адсорбція радикала на поверхневому центрі  $L$ :  $R + L \rightarrow RL$ .

В результаті виділяється частина енергії – теплота адсорбції  $q_1$  (на люмінофорах зазвичай  $q_1 \approx 0.1-0.5$  eV) і утворюється адсорбційний рівень поблизу дна зони провідності.

2. Термічна іонізація адсорбованого радикала:  $RL \rightarrow RpL + eL$ .

В результаті стадії 2 в зоні провідності решітки  $L$  виникає електрон  $eL$ , а на адсорбційному рівні – локалізована дірка  $RpL$  (у разі атомів  $H$  це іон  $H^+$ ).

3. Рекомбінація атома з газової фази  $R$  з адсорбованим іоном  $RpL$ , в результаті чого утворюється локальний рівень  $R_2pL$  поблизу верха валентної зони.



4. Термічно активоване захоплення електрона на рівень  $R_2pL$  з валентної зони та утворення вільної дірки  $pL$ :  $R_2pL \rightarrow R_2L + pL$

Зазначені стадії розглянутого механізму призводять до появи нерівноважної електронно-діркової пари ( $eL + pL$ ), народженої в циклі хімічної реакції рекомбінації атомів на поверхні. Далі компоненти виникненої електронно-діркової пари можуть бути розділені у відповідній системі полем  $p$ - $n$  переходу (хемовентильний ефект) або магнітним полем (хемомагнітоелектричний ефект). Інший можливий процес з участю пари  $eL+pL$  відбудеться іонізація центру свічення кристалофосфору і подальша випромінювальна рекомбінація на центрі (гетерогенна хемілюмінесценція).

### 1.2.2.2 Неадіабатичні електронні переходи

Теорію неадіабатичних електронних переходів розробили незалежно Ландау і Зінер [77-80].

Механізм полягає в локалізації коливальної енергії в знову утвореному зв'язку, що призводить до неадіабатичного переходу між «пересічними» адіабатичними термами в умовах помітного зміщення ядер від положення рівноваги.

На рис. 1.4 показано зміну потенціальної енергії при наближенні атома  $A$  до поверхні  $S$  в ході його адсорбції ( $r$  – відстань атома до поверхні,  $E$  – повна енергія системи атом-поверхня, включаючи електронну). Тут крива 1 представляє потенціальну енергію при адсорбції атома  $A$  на кристалі, що знаходиться в основному електронному стані із виділенням теплоти адсорбції  $q_1$ . При великих  $r$  повна енергія (потенціальна + електронна) і кожна нарідно дорівнюють 0, кінетичною енергією налітаючого атома нехтуємо, так як при теплових енергіях вона мала, ( $kT=0,026$  еВ при 300К) тоді як  $q_1$  при хемосорбції близько 1 еВ. Крива 2 (це крива потенціальної енергії при адсорбції атома на кристалі, що знаходиться в збудженому електронному стані). Під збудженим станом будемо розуміти електронно-діркову пару ( $e+h$ ).

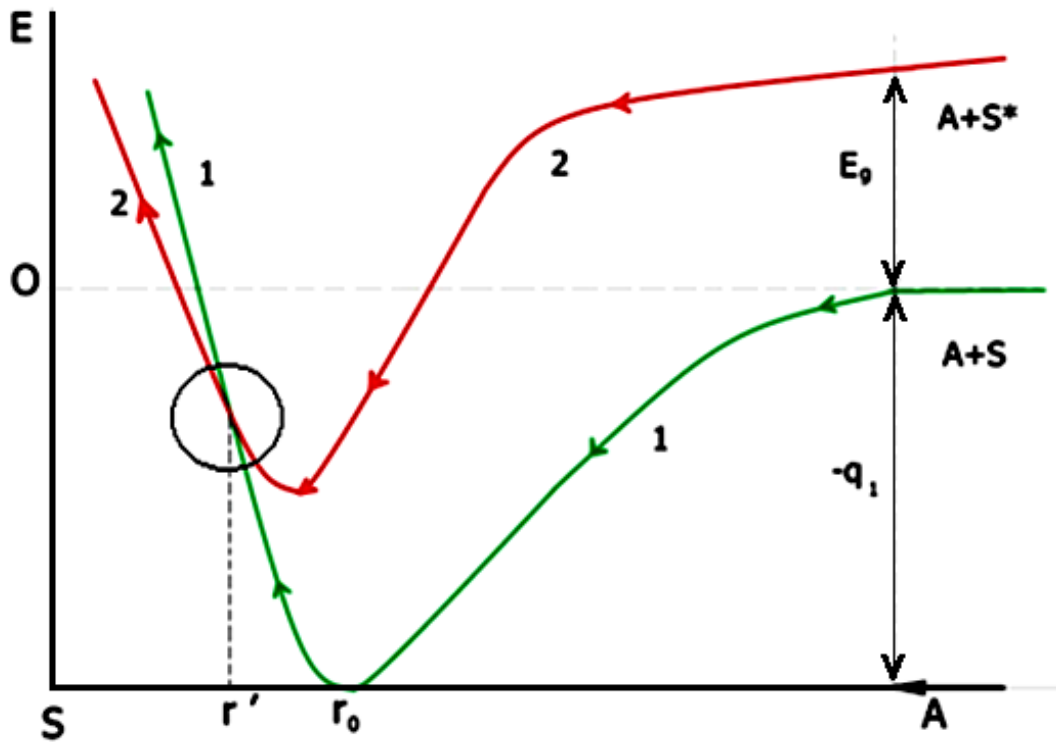


Рис. 1.4. Криві зміни потенціальної енергії при наближенні атома  $A$  до поверхні  $S$  в ході його адсорбції

При великих  $r$  крива 2 лежить вище кривої 1 на ширину забороненої зони кристала  $E_g$ . Особливістю розташування кривих 1 і 2 є те, що при деякій відстані  $r'$  криві перетинаються (насправді за законами квантової механіки даний перетин заборонено і між ними залишається невеликий проміжок, обведений на рис.). В результаті обидва адиабатичних терми 1 і 2 після квазіперетину перетворюються в так звані діабатичні терми, тобто крива 1, якщо рухатися по стрілці з права наліво, в точці  $r'$  перетворюється в криву 2, тобто криву електронно-збудженого стану (утворюється  $e+h$  пара). Так як крива складається тепер з двох частин її називають діабатичною. Висловлюючись інакше, атом  $A$ , рухаючись по кривій 1, при зближенні з поверхнею і збуджуючи своїм рухом електрони кристала, призводить до переходу одного з них з валентної зони в зону провідності (далі атом рухається по кривій 2 діабатичного терма, тобто по кривій, відповідній кристалу з електронно-дірковою парою). Це означає, що в ході адсорбції відбувся обмін енергією між важкою системою (атом  $A$ ) і легкою системою (електрон кристалу), тобто за

рахунок теплоти адсорбції стався електронний перехід. Такі переходи і відповідні їм процеси, що супроводжуються енергообміном, називають неадиабатичними. Якби атом після точки перетину продовжував рухатися по кривій 1 основного електронного стану, то ніякого електронного збудження кристала не сталося б, тобто система опинилася б на високих коливальних рівнях основного електронного стану і поступово розсіяла б свою кінетичну енергію при взаємодії з фононами решітки (нагрівання кристала). Подібні процеси без енергообміну з електронами називають адиабатичними. У адиабатичних процесах рух електронів і ядер (в нашому випадку рух ядра атома А) можна наближено розглядати незалежно один від одного, і обмін енергією, що супроводжується електронним збудженням, між ними відсутній. Такий розгляд називають адиабатичним наближенням Борна-Оппенгейнера. При досить швидкому русі атома А по кривій 1 що відповідає сильно екзотермічним реакціям, електрони вже не встигають підлаштовуватися під миттєву конфігурацію ядер, рух ядер і електронів стає взаємозалежним. Наближення Борна-Оппенгейнера в цьому випадку порушується і стає можливим обмін енергією між електронною та ядерною підсистемами (неадиабатичні переходи) [77-80].

Згідно з теорією Ландау-Зінера ймовірність неадиабатичного переходу при одноразовому проходженні зображеної точки перетину термів дорівнює [79]:

$$P^{12} = \exp\left(-\frac{2\pi a^2}{\Delta F h v}\right) \quad (1.3)$$

Де  $P^{12}$  – ймовірність неадиабатичного переходу,  $a$  – деякий параметр, що характеризує величину взаємодії термів,  $\Delta F$  – різниця нахилів термів в області неадиабатичних зв'язків термів (тобто в області перетину термів),  $v$  – швидкість руху зображує точки, тобто частинки, вздовж координати реакції,  $h$  – постійна Планка. Формула (1.3) називається формулою Ландау-Зінера [77-80].

Ймовірність таких переходів лежить в інтервалі  $10^{-4}$ - $10^{-1}$ .

### 1.2.2.3 Багатоквантові коливально-електронні переходи

При попаданні атомної частки в адсорбційний потенціал поверхні звільнена енергія хемосорбції спочатку зосереджена на коливаннях знову утвореного зв'язку. Адсорбційний комплекс володіє змінним дипольним (квадрупольним) моментом і взаємодіє з електронами валентної зони твердого тіла, втрачаючи одночасно кілька коливальних квантів. Якщо при цьому передається електронам достатня енергія ( $\geq E_g$ ), то в твердому тілі може утворитися електронно-діркова пара. Теорія подібного енергообміну була розвинена Ю.І. Тюріним [8,12]. Ним знайдено, що, наприклад, в системі Ge/атомарний водень швидкість генерації пар при диполь-дипольній взаємодії в трьохквантовому процесі становить  $K_{dd} \sim 10^{10} c^{-1}$  (Величина  $K_{dd}$  обчислена в [12]). Вона дорівнює:

$$K_{dd} = V\psi\left(q_1/E_g\right) \left[ \exp\left(-E_g P / \hbar\omega_0\right) \right],$$

$$\text{де: } \psi(x) = x^2 \left(1 - 1/\sqrt{x}\right)^2 \left(1 + 1/\sqrt{2x}\right) \quad (1.4)$$

$x = q_1/E_g$ ,  $E_g$  – ширина забороненої зони кристалу;  $P$  – фактор ангармонічних коливань,  $\hbar\omega_0$  – енергія коливального кванту на поверхневій квазімолекулі  $(\text{Ge} - \text{H})_s$ . Швидкість генерації пар зрівнювана зі швидкістю багатохонної коливальної релаксації збудженого зв'язку ( $\Gamma \approx 10^{10} - 10^{11} c^{-1}$ ). Вихід e-h пар на хімічний акт складає:

$$\eta_e = \frac{K_{dd}}{K_{dd} + \Gamma_v} \frac{g_n}{g} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (1.5)$$

де  $g_n$  – фактор виродження n-го терма квазімолекули, з якого енергія передається електрону валентної зони в результаті багатоквантового коливального-електронного переходу. Багатоквантовий перехід можливий з основного терма електронного  $^2\Pi$  стану, на який молекула заходить, рухаючись

по адіабатичному терму, при цьому система виявляється на високих коливальних рівнях в результаті звільнення енергії адсорбції  $q_1$  [10]. При адіабатичному заході на терм першого електронно-збудженого стану  $^4\Sigma^-$  багатоквантовий коливально-електронний перехід неможливий через недостатній рівень коливального збудження. Однак він можливий, як розглядалось в [9], механізм тунельної делокалізації збудження з терма  $^4\Sigma^-$  квазімолекули в кристал з утворенням е- $h$  пари (з ймовірністю  $\eta_e \approx 0,6 \pm 0,2$ ). Для розглянутого багатоквантового переходу

$$\eta_e \cong \frac{g_n}{g} = g(^2\Pi)[g(^2\Pi) + g(^4\Sigma^-)]^{-1} = 2/6 = 0,33 \quad (1.6)$$

В даному механізмі величина  $\eta_e$  не залежить (або слабо залежить) від температури.

Механізм багатоквантового коливально-електронного переходу вільний від обмежень, що накладаються іншими вищеописаними механізмами («іонізаційний» механізм, механізм неадіабатичного електронного переходу).

### **1.3 Збудження електронно-діркових пар в металах в актах адсорбції та хімічних перетворень на поверхні**

Сплеск інтересу до проблеми безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну за допомогою неоднорідних (бар'єрних) структур, типу р-п переходів виник після нещодавнього відкриття хемострумів в гетероструктурах метал-напівпровідник – нанорозмірні по товщині металевому шару діоди Шотткі [46-47]. Це ще один хемоефект, в даному випадку в структурі метал-напівпровідник.

Ефект полягає в появі струму в структурі, коли на поверхні металу нанометрової товщини, протікає екзотермічна реакція (наприклад адсорбція атомів Н) (рис. 1.5 а). Автори назвали цей струм – хемострумом [46-47] в дусі термінології, введеної раніше проф. В. Стировим [13].

Хемострум виникає наступним чином: реакція передає звільнену енергію електронам металу, які стають «гарячими», тобто володіють понадтепловою кінетичною енергією  $E_g > kT$ . Завдяки дуже малій товщині металевої плівки понад 10 нм гарячі електрони здатні пройти через плівку балістично, тобто без втрати енергії і, подолавши бар'єр Шотткі, увійти в напівпровідник, утворюючи у зовнішньому ланцюзі хемострум (рис. 1.5 б) або chemicurrent в англійській термінології.

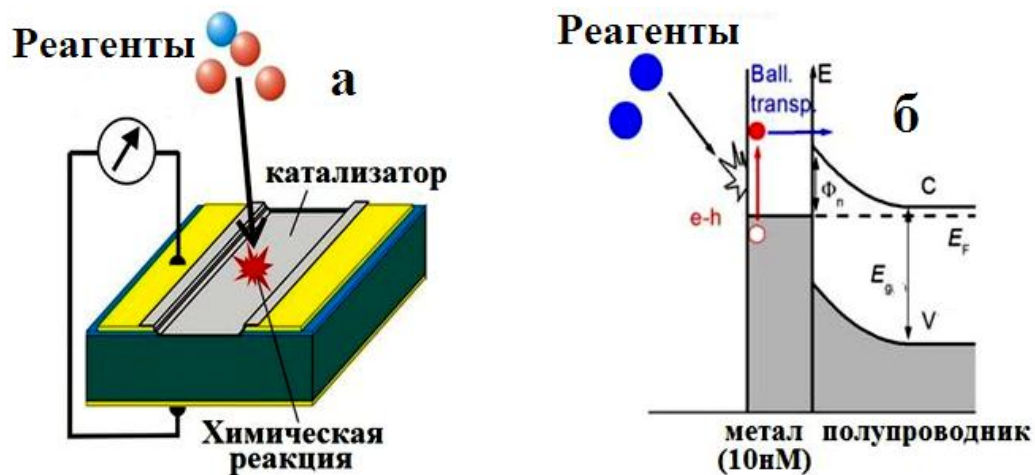


Рис. 1.5. Схема утворення струму в зовнішньому ланцюзі (а) і балістичного транспорту гарячих електронів (б) в структурі типу нанорозмірний діод Шотткі [46-51]

Згадані в цьому параграфі і раніше електрофізичні явища в твердих тілах (діелектрики, напівпровідники і метали), обумовлені генерацією в них  $e+h$  пар внаслідок протікаючих на поверхні екзотермічних реакцій, були предметом дослідження у нашій роботі.

Перспективи, що відкриваються явищем «хімічної» генерації  $e+h$  пар (міні генератори струму, сенсори активних частин, нові підходи до каталізу та ін), вимагають суттєвого розширення фронту досліджень як відносно твердих тіл різної природи, так і щодо різноманітності хімічних реакцій.

### 1.3.1 Нанорозмірні діоди Шотткі як метод реєстрації гарячих електронів в металах

#### 1.3.1.1 Енергетична діаграма нанодіода Шотткі

В випадку контакту напівпровідника n-типу з металом коли робота виходу електрона з напівпровідника  $\Phi_{\Pi}$  менше роботи виходу електрона із метала  $\Phi_M$ , тобто справедлива рівність  $\Phi_{\Pi} < \Phi_M$ .

$$\Phi_M = E_0 - F_M; \Phi_{\Pi} = E_0 - \Phi_{\Pi} \quad (1.6)$$

Електрони будуть переходити переважно із напівпровідника в метал (рис.6б), так як рівень Фермі в напівпровіднику в момент контакту з металом лежить вище, ніж в металі,  $F_{\Pi} > F_M$ . При цьому метал заряджається негативно, а напівпровідник – позитивно. Спрямований потік електронів проходить над потенційним бар'єром, який виникає в приконтактній області напівпровідника (рис. 1.6). Цей потік електронів буде мати місце до тих пір, поки рівні Фермі  $F_{\Pi}$  и  $F_M$  не вирівнюються, після чого встановиться динамічна рівновага (потіки електронів  $j_{\Pi}$  та  $j_M$  на рис.1.6 будуть дорівнювати один одному) [81-84]. Між металом і напівпровідником виникає контактна різниця потенціалів:

$$U_k = \frac{F_{\Pi} - F_M}{e} = \frac{\Phi_M - \Phi_{\Pi}}{e} = \frac{\varphi_M - F}{e}, \quad (1.7)$$

де  $e$  – абсолютна величина заряду електрона.

Величина  $\varphi_M$  – це висота потенційного бар'єру з боку металу [81,83]. На рис.1.6 показана енергетична діаграма контакту в положенні рівноваги.

Отже, в приконтактній області напівпровідника виникає шар позитивного об'ємного заряду товщиною  $L$ , рис. 1.6. З цього шару всі електрони пішли в метал. З фізики напівпровідників [80], товщина цього шару складає:

$$L = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{en_0}} \quad (1.8)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність напівпровідника,  $\varepsilon_0$  – електрична постійна,  $n_0$  – концентрація вільних електронів у глибині напівпровідника (тобто при  $x > L$ ).

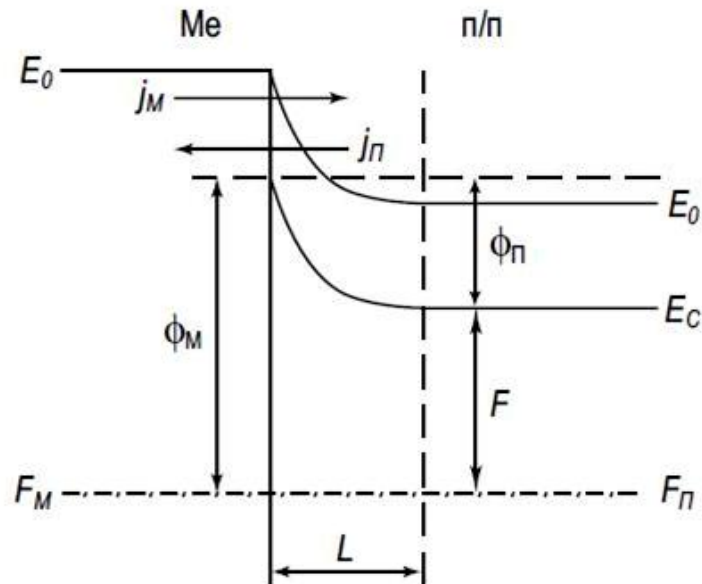


Рис. 1.6. Зонна енергетична діаграма контакту метал – напівпровідник

Товщина шару об'ємного заряду  $L$  називається довжиною екранування Дебаю. Цей шар екранує внутрішню частину напівпровідника від проникнення туди контактного поля.

Розглянемо умову динамічної рівноваги при контакті металу і напівпровідника, рис. 1.6. Струм термоелектронної емісії електронів з металу в напівпровідник над потенційним бар'єром висотою  $\phi_M$  дається рівнянням Річардсона-Дешмена:

$$I = SAT^2 \exp\left(\frac{\phi_M}{kT}\right) \quad (1.9)$$

де  $A$  – постійна,  $T$  – абсолютна температура,  $k$  – постійна Больцмана,  $S$  – площа контакту металу з напівпровідником.

Зворотній струм термоелектронної емісії електронів з напівпровідника в метал  $I_{обр}$  дорівнює:

$$I_{обр} = SAT^2 \exp\left(-\frac{eU_k + F}{kT}\right) \quad (1.10)$$

де величина  $eU_k + F$  грає роль роботи виходу електрона з напівпровідника в метал. При динамічній рівновазі обидва струми рівні.

**Вольт-амперна характеристика (ВАХ) контакту.** Наявність потенційного бар'єру на межі метал – напівпровідник призводить до того, що ВАХ для постійного струму буде несиметричною.



За позитивну напругу  $U$  приймемо напругу, коли метал має позитивний потенціал стосовно напівпровідника. Так як в області об'ємного заряду  $L$  (в приконтактній області напівпровідника) вільних електронів практично немає, то питомий опір в цій області дуже великий, та вся зовнішня напруга падатиме тут.

При  $U > 0$  всі рівні в напівпровіднику змістяться вгору на величину  $eU$ . Висота бар'єру з боку напівпровідника зменшиться, а з боку металу висота бар'єру залишиться тією ж самою  $\phi_M$ . Результуючий потік електронів направлений від напівпровідника до металу збільшується з ростом напруги.

При  $U < 0$  всі рівні в напівпровіднику змістяться вгору на величину  $eU$ , і висота потенційного бар'єра з боку напівпровідника збільшиться, а з боку металу як і раніше не зміниться. Внаслідок цього потік електронів  $j_{\Pi}$  зі сторони напівпровідника зменшиться, та при збільшені  $U$  цей потік стане дуже малий. Тому через бар'єр буде проходити тільки постійний потік електронів з металу, і результуючий потік буде йти з металу в напівпровідник [80-83].

У загальному випадку при будь-якій полярності напруги результуючий струм  $I = I_{\Pi} - I_M$  ( $I = jS$ ).

При будь-якій полярності прикладеної напруги отримаємо:

- струм, обумовлений термоелектронною емісією електронів з металу в напівпровідник визначається формулою (1.9).

- струм, обумовлений термоелектронною емісією електронів з напівпровідника в метал:

$$I = SAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_n}{kT}\right) = SAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_M - eU_k}{kT}\right) \quad (1.11)$$

При наявності зовнішньої напруги результуючий струм буде:

$$I = I_M(e^{\frac{eU}{kT}} - 1) \quad (1.12)$$

де  $I_M$  визначається формулою (1.9). Використовуючи рівняння (1.7), можна записати для результуючого струму:

$$I = SAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_M}{kT}\right) = SAT^2 \exp\left(-\frac{eU_k + F}{kT}\right) \quad (1.13)$$

ВАХ діода Шотткі, показана на рис. 1.7. При  $|U| \gg \frac{kT}{e}$  (однак  $U < 0$ ) струм стає незалежним від  $U$  ( $I_s \equiv I_M$ ) та малим. Цей струм  $I_s$  отримав назву струм насичення.

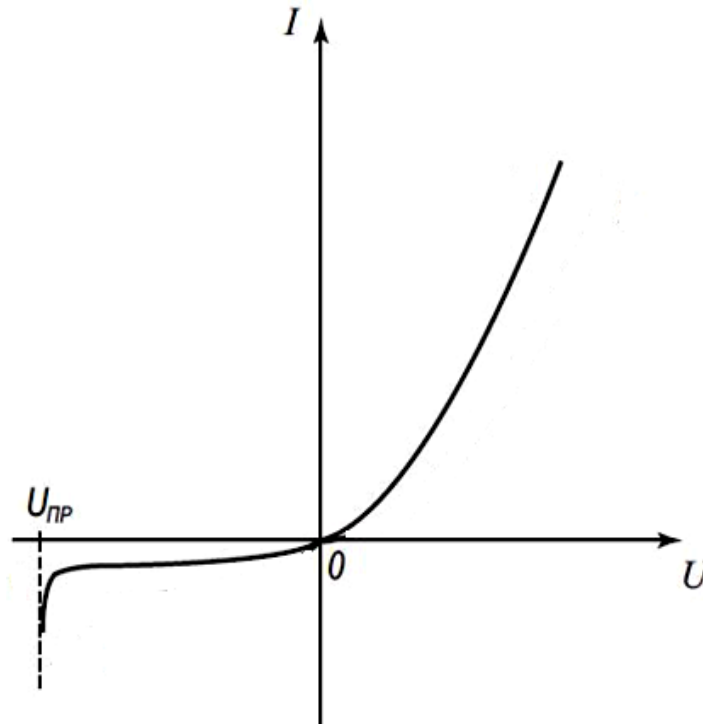


Рис. 1.7. Вольт-амперна характеристика випрямляючого контакту напівпровідника з металом (діодна теорія) [81,83]

Вищенаведений висновок ВАХ отримав назву діодної теорії. Ця теорія справедлива, якщо струми  $I_M$  та  $I_P$  обумовлені термоелектронною емісією, коли електрони вилітають з металу або напівпровідника з тепловими швидкостями  $v_T$ .

### 1.3.1.2 Гарячі хемоелектрони в нанорозмірних діодних структурах Шотткі. Хемострум і хемоерс

#### 1.3.1.2.1 Відкриття хемострумів

Розглянутий діод Шотткі можна використовувати, як вперше було показано в [46], для вивчення акомодатії хімічної енергії, що звільняється на поверхні металу, вільними електронами металу. Раніше це не вдавалося зробити через вкрай малі часи життя збуджених електронів в металах

(фемтосекунди [85]). Автори [46,47] знайшли рішення проблеми. Вони включили досліджуваний метал до складу діода Шотткі (структура метал-напівпровідник) у вигляді тонкої плівки. Якщо плівка має досить малу товщину (зазвичай  $<20$  нм), то «гарячі» електрони, що отримали понадтеплову ( $\gg$  кТ) кінетичну енергію від хімічної реакції, здатні пролітати крізь плівку в напрямку напівпровідника балістично, тобто не встигнувши розтратити свою енергію в плівці електрон-електронних та інших зіткненнях. Потім, подолавши бар'єр Шотткі (рис.1.5 б), вони переходять в напівпровідник, утворюючи струм у зовнішньому ланцюзі (chemicurrent). Схема збудження хемоструму в нанодіоді показана на рис.1.5 а.

В дослідній групі Саморжаї з університету Берклі (США) діод Шотткі, застосовуваний для зазначених цілей, називають каталітичним діодом Шотткі або каталітичним нанодіодом (catalytic nanodiode) [48-51].

Щоб металева плівка була каталітично активною, її зазвичай виготовляють з благородних металів – Pt або Pd [46-51], (типових каталізаторів багатьох реакцій), а також з Ag і Au [46].

В даний час кількість опублікованих робіт по каталітичному нанодіоду Шотткі швидко зростає [47-57], це пов'язано з перспективами застосування цих структур для створення портативних джерел струму.

#### **1.3.1.2.2 Адсорбційні хемоструми**

Перші спостереження хемострумів і більшість наступних досліджень були виконані при взаємодії нанодіодів Шотткі з атомарними воднем та дейтерієм [46,47,52,95]. На рис.1.8 показана типова кінетика хемоструму від моменту приведення в контакт поверхні діода з потоком атомів.

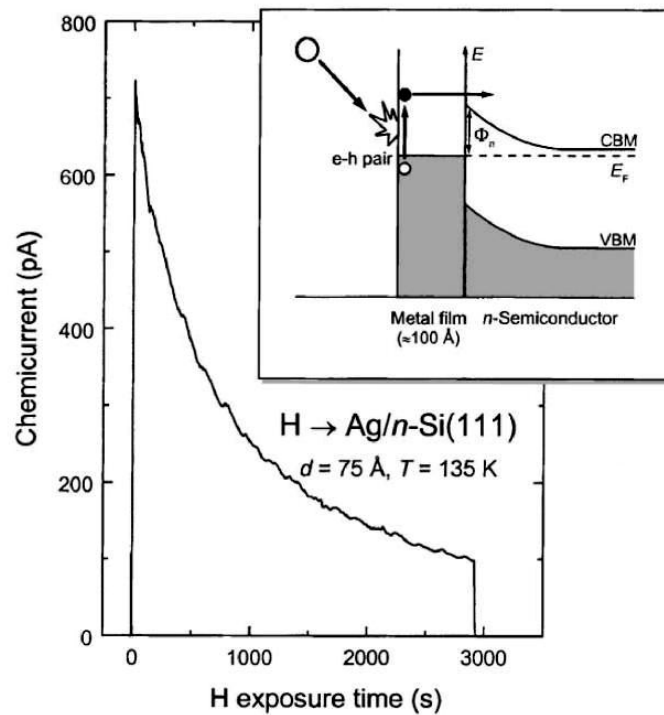


Рис. 1.8. Кінетика хемоструму в системі Ag/n-Si(111) під дією атомів водню [47]

Оскільки теплота адсорбції атомів  $q_1$  на поверхні металів велика [96], то звідси випливає, що ефект пов'язаний з актом адсорбції, а не власне рекомбінації атомів в молекулу. До цього ж висновку приходять автори [45,46]. До інших атомних часток, що викликають адсорбційні хемоструми, відносяться молекули CO, адсорбовані на діоді Ag/n-Si [97,98], і деякі інші молекули [98].

### 1.3.1.2.3 Хемоструми в каталітичних реакціях

Слідом за хемострумами в простіших реакціях рекомбінації вільних атомів незабаром були виявлені хемоструми, виникаючи в більш складних каталітичних реакціях. До останніх належать, зокрема, гетерогенні реакції окиснення водню киснем ( $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) [100] і окислення монооксиду вуглецю киснем до  $\text{CO}_2$ . В останній реакції звільняється енергія 2,9 еВ на одну молекулу  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) [94]. В якості напівпровідників застосовувалися відносно широкозонні напівпровідники, наприклад,  $\text{TiO}_2$  та GaN [94], а також Si [101].

## 1.4 Проблема пошуку альтернативних і поновлювальних джерел енергії

Проблема енергозабезпечення людства стає все більш актуальною у світовому масштабі по мірі зростання промислового та сільськогосподарського виробництва, розвитку транспорту і загального піднесення рівня життя, особливо в розвинених і швидко розвиваючихся країнах. Традиційні енергоносії (вугілля, газ, нафта) в довготривалій перспективі не зможуть бути надійним постачальником енергії зважаючи на поступове виснаження цих невідновлюваних енергоресурсів.

Згадані проблеми змушують людство все більше звертати увагу на поновлювані джерела енергії з метою їх більш широкого використання (вітрові установки, сонячна енергія, приливні електростанції тощо) [103]. На сонячну енергію, перетворювану в інші види енергії (насамперед електричну), покладаються великі надії [103, 104].

Альтернативний підхід полягає у використанні хімічної енергії, вивільненої в тих чи інших екзотермічних хімічних реакціях, шляхом її прямого перетворення в електричну енергію. На Землі є достатня кількість готових реагентів, які, вступаючи в хімічну реакцію, звільняють велику кількість енергії (реакції  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , бутан +  $\text{O}_2$  та ін.). З усіх можливих енергогенеруючих реакцій найбільшу увагу привертає реакція  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , тобто окиснення водню киснем:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ . Крім величезного теплового ефекту ( $\sim 5\text{eV}$  на одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ ) розглянута реакція, використовувана в паливних елементах, гранично екологічна, так як її продуктом є лише вода (так звані парникові гази, типу  $\text{CO}_2$  не утворюються) [63-64].

Паливні елементи, як джерела струму, вже існують і використовуються в якості автономних джерел живлення на космічних кораблях і космічних станціях, а також в земних умовах, поки експериментальних електромобілях і подібних пристроях.

Серйозним недоліком існуючих паливних елементів є висока вартість одержуваної електроенергії (не менше 0.15-0,5\$/Вт) [63]. Цей недолік передбачається усунути розробкою більш дешевих каталізаторів, які не містять у своєму складі платини, паладію, родію та інших подібних дорогих матеріалів.

Перетворювачі хімічної енергії в електричну в структурах типу метал-напівпровідник, напівпровідник-напівпровідник, що розглядаються у даній роботі, можуть бути основою створення паливних елементів нового типу.

### **1.5 Постанова задачі дослідження**

З огляду літератури видно, що спостерігається значний прогрес у дослідженні механізмів електронних переходів, що ведуть до електронного збудження твердого тіла в реакційних зіткненнях атомів і молекул з поверхнею або на поверхні твердих тіл. При цьому, в екзотермічних поверхневих реакціях збуджується тонкий приповерхневий шар твердого тіла (товщиною в декілька ангстрем). Тому, дана область досліджень відноситься до твердотільної нанофізики. Успіхам у розвитку цієї області сприяв загальний прогрес в експериментальній техніці у світовій науці, що дозволяє зрозуміти в деталях явище адсорбції, у тому числі на нанооб'єктах (надтонкі плівки, кластери тощо).

Значно слабше досліджені електрофізичні і магнітоелектричні нерівноважні явища в твердих тілах в ході хімічних перетворень на поверхні (хемовольтаїчні ефекти, хемопровідність, хемомагнітоелектричний ефект та ін.), що будуть мати великі перспективи технічних застосувань.

Практично всі ці ефекти засновані на колективних збудженнях електронної підсистеми твердого тіла у вигляді електронно-діркових пар.

Істотним недоліком сучасного етапу дослідження електрофізичних і магнітоелектричних НГХ (див. п 1.1) є той факт, що всі дослідження проводилися фактично зі штучно створеними частинками (атоми Н, рідше О і N).

Коло твердих тіл, де виявлено і частково досліджено розглянуті хемоефекти також досить обмежене (переважно Ge, в значно меншій мірі ZnO, CdS). В орбіту досліджень не був залучений найбільш перспективний з прикладної точки зору матеріал – кремній, на якому ґрунтуються сучасні технології мікроелектроніки і відпрацьовуються сучасні нанотехнології. Цей матеріал найбільш розповсюджений у природі (до 30% складу Земної кори) і найбільш дешевий. Щодо НГХ він до цього часу не застосовувався, так як не були вирішені проблеми отримання його поверхні, вільної від міцної оксидної плівки.

До 1999 р. електрофізичні НГХ не були відомі також на металах, зважаючи на вкрай швидко (фемтосекунди) релаксацію в них нерівноважних електронних збуджень. Проблема їх реєстрації була вирішена тільки на початку цього тисячоліття на основі ідей балістичного прольоту електронів в нанодіодах Шотткі, тобто на основі досягнень нанофізики.

Виходячи з вищевикладеного, метою нашої роботи було:

1. Пошук нових систем газ – тверде тіло, в яких виникають нерівноважні електрофізичні і магнітоелектричні нерівноважні хемоефекти.
2. Дослідження нерівноважних хемоефектів в цих системах, в тому числі у металевих плівках; отримання кількісної інформації про досліджувані явища.
3. Застосування поряд з традиційним збуджуючим агентом (атомарний водень), також реакційно-активних молекулярних сумішей, тобто збудження електронів твердого тіла в раніше не досліджених з цієї точки зору хімічних взаємодіях  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ , і т. і. Багато з цих реакцій одночасно належать до класичних в області твердотілого гетерогенного каталізу.
4. Розробка експериментальних методів і створення високочутливої електрофізичної апаратури для реєстрації згаданих ефектів; автоматизація досліджень на основі комп'ютерної реєстрації on-line досліджуваних величин і комп'ютерної обробки даних.

5. Оцінка перспектив застосування досліджених ефектів для прямого перетворення хімічної енергії в електричну і для побудови хімічних сенсорів нового типу.

**Зразки.** Всі досліджені тверді тіла представляли собою моно – або полікристали, а також моно – або полікристалічні плівки. Зразками служили або самі зазначені кристали і плівки (при вивченні хемомагнітоелектричного ефекту, хемопровідності, поперечної хемоерс) або твердотільні структури, такі як р-n переходи та нанодіоди Шоттки (при дослідженні поздовжньої хемоерс і хемострумів).

Монокристали InP передані нам співробітниками організації НВО «Інтеграл», м. Запоріжжя (існувала до 1990р.).

Плівки CdTe з «косим напиленням» отримані в Ташкентському державному університеті (республіка Узбекистан).

Селенові р-n переходи виготовлені в НВО «Електрон», м. Запоріжжя.

Переходи на основі SiC приготовані д. ф.-м. н. О.Т. Сергєєвим в Інституті фізики напівпровідників НАН України (м. Київ).

Кремнієві р-n переходи виготовлені за нашим замовленням за спеціальною технологією на підприємстві «Квазар-мікро, компоненти і системи» (м. Київ).

Нанорозмірні (по товщині металевого шару) діоди Шоттки отримані проф. Е.Р. Карповим в Іллінойському університеті, м. Чікаго (США).

Характеристики зразків вказані у відповідних розділах дисертації.

Спектрально-чисті гази надані нам Ваксманом С. В. (фірма «Інгаз») м. Маріуполь.



## РОЗДІЛ 2

### ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ (ЗАГАЛЬНИЙ ОПИС)

#### 2.1 Експериментальна установка

##### 2.1.1 Загальна характеристика установки

Установка виготовлена з немагнітної нержавіючої сталі, а окремі частини з молибденового і кварцевого скла згідно з ідеями, закладеними в [106-107]. Вибір матеріалів в конструкції установки обумовлений вимогами малої рекомбінації (загибелі) атомів на внутрішніх поверхнях установки і електровакуумних струмоводів, а також надійного вакуумного ущільнення прозорих для ультрафіолетового і видимого діапазону оптичних вікон. Вакуумна частина установки має у складі наступні елементи: реакційну камеру (реактор), засоби відкачування і вакуумну апаратуру, систему отримання, зберігання, транспортування і дозованого впуску в реакційну камеру чистих газів, систему отримання атомних частинок і радикалів (шляхом дисоціації у ВЧ розряді молекулярних газів і газових сумішей), калориметричний сенсор для визначення потоку атомарних частинок на зразок. Крім того установка має світловимірювальну і спектральну апаратуру.

Дисертантом проведена корінна реконструкція усієї вимірювальної частини установки. Відповідно до завдань дослідження був розроблений і виготовлений комплекс високочутливої вимірювальної апаратури з чутливістю струму  $\sim 1$ нА, напруги  $\sim 1$ нВ (див. додаток 1). Виміри були автоматизовані і оброблялися за допомогою комп'ютера в режимі on - line. У зв'язку з вимірами, що проводяться нами при підвищених тисках в діапазоні  $10^2$ -  $10^5$ Па, установка була укомплектована датчиком ПМТ6-3М1. Для отримання мінусових температур застосовувався модуль на основі 50 елементів Пельтьє. Усе це дозволило істотно підвищити продуктивність праці при виконанні трудомістких експериментів. Також установка обладнана прецизійним калориметричним датчиком концентрації атомів Н і О в газовій фазі. Установка

була доповнена приставкою для виміру коефіцієнта рекомбінації атомів  $\gamma$  на різних поверхнях [105].

Установка має наступні параметри: граничний залишковий тиск в робочій камері -  $5 \cdot 10^{-5}$  Па (з використанням азотних пасток і зовнішнього прогрівання камери), максимальний тиск газу в наповнювальному ресивері - 0.2МПа, температурний інтервал для зразків міг регулюватися в інтервалі від 260К (з використанням охолоджувального модуля) до - 500К, енергія іонів, що отримуються за допомогою іонної гармати, варіювалася в діапазоні 50eV – 3000eV. Для фотостимуляції застосовувалися лампи: ДРШ (лінія  $\lambda=365\text{nm}$  виділялася за допомогою інтерференційного світлофільтру виробництва США), а також лампи розжарювання (необхідна довжина хвилі  $\lambda$  виділялася скляними світлофільтрами з лабораторного комплексу світлофільтрів). Частота ВЧ генератора складала - 45 МГц при потужності - 40 Вт. Схема установки зображена на рис. 2.1, а її фотографія на рис 1 (П2) і 2 (П2) Додаток 2.

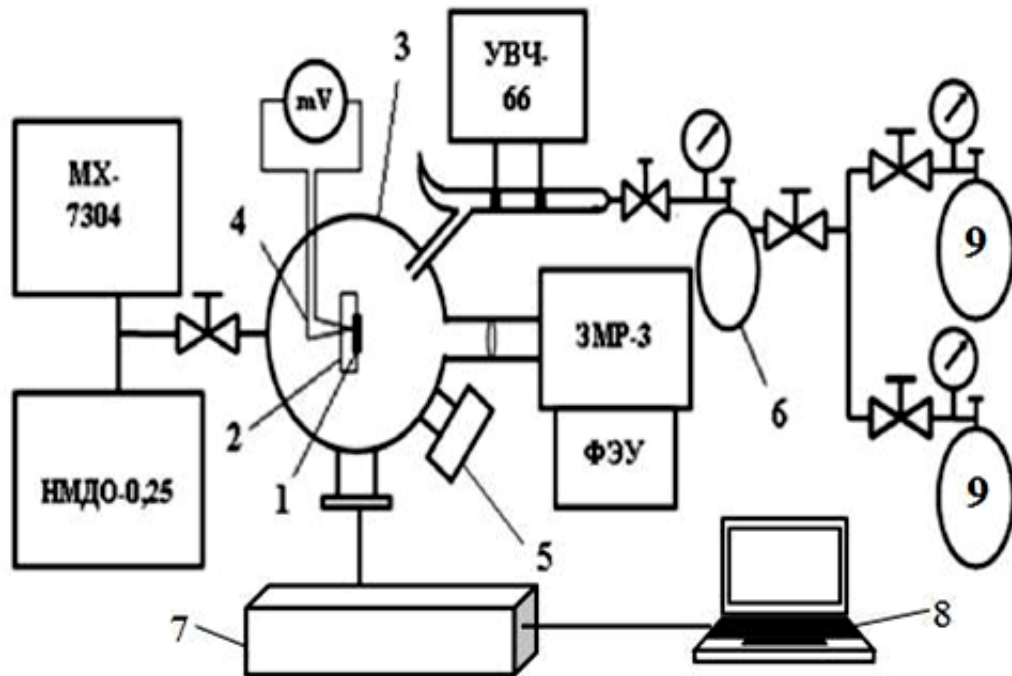


Рис. 2.1. Структурная схема вакуумной установки

1- зразок; 2 - столик для зразків (кристалотримач); 3 – вакуумна ячейка; 4 - система контролю температури; 5 - оптичний вхід; 6 - ресивер; 7 - блок реєстрації електрофізичних величин, 8 - персональний комп'ютер з програмним забезпеченням; 9 – балони з спектрально чистими газами. На рисунку аббревіатури: МХ-масс-спектрометр; НМДО-магніторозрядний насос; ЗМР-3-дзеркальний монохроматор; ФЭУ-фотоелектронний помножувач.

Експериментальна установка дозволяє робити дослідження електрофізичних і магнітоелектричних ефектів як при рекомбінації атомів і радикалів на зразку, так і при протіканні на зразку каталітичних реакцій за участю молекул.

### 2.1.2 Вакуумна частина установки (вакуумний пост)

Вакуумний пост забезпечував очищення зразка у високому вакуумі, а також призначався для створення в вимірювальній ячійці необхідної газової атмосфери як в режимі безперервного прокачування газу, так і в режимі напуску газу в замкнений об'єм. Схема посту наведена на рис. 2.2.

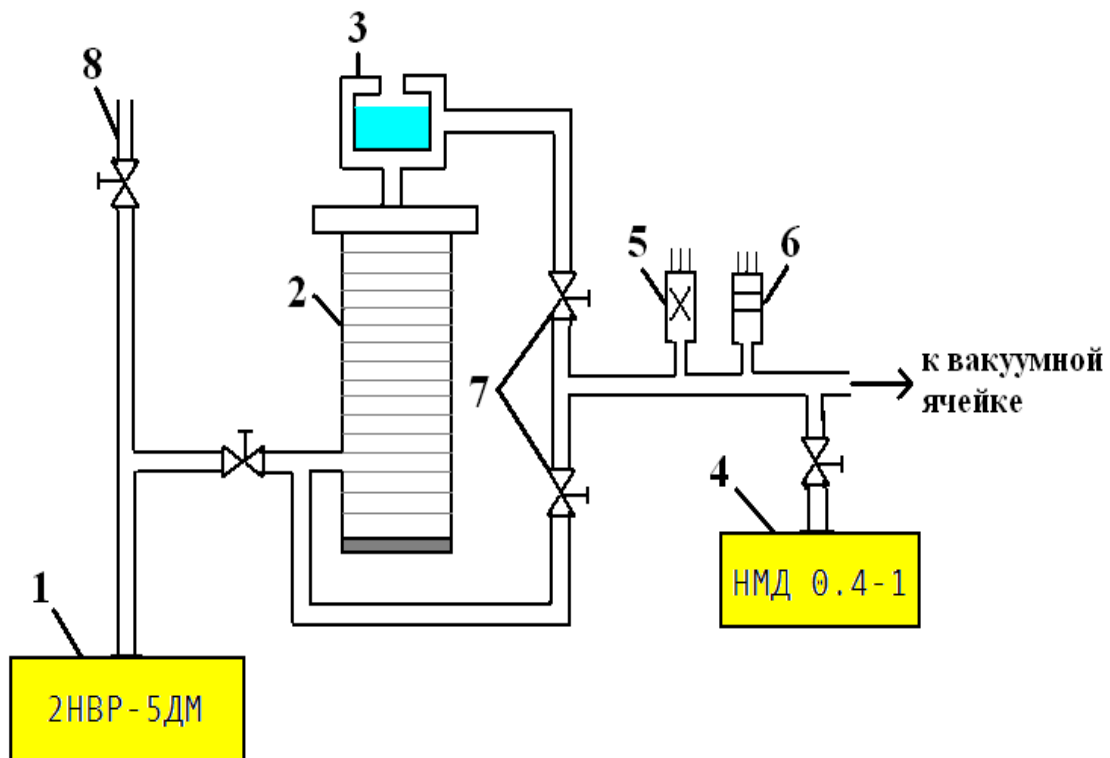


Рис. 2.2. Схема вакуумного поста

1 - форвакуумний пластинчато-роторний насос 2НВР-5ДМ, 2 – дифузійний насос Н-160, 3 - пастка з рідким азотом, 4 – магніторозрядний високовакуумний насос НМД 0.4-1, 5 – манометрична лампа термпарного типу, 6 – манометрична лампа іонізаційного типу, 7 – вакуумна арматура (вакуумні вентилі), 8 – патрубок для підключення додаткових ємностей.

Для відкачування реакційної камери і вакуумної частини мас-спектрометра використовується тріступінчаста система відкачування. Форвакуумна відкачка робиться пластинчасто-роторним насосом 2НВР-5ДМ. Наступний ступінь відкачування забезпечується дифузійним насосом Н160 зі встановленими на його виході заливною азотною і лабіринтовою водяною пастками об'ємом 1,5 літра. Фінішне доведення вакууму в реакційному осередку і вакуумній частині мас-спектрометра здійснюється магніторозрядним насосом НМД- 0.4-1 (400л/с). Також в установці передбачена можливість прогрівання металевих деталей вакуумної системи стрічковими нагрівачами для видалення адсорбованих газів. У високовакуумній частині установки використовувалися суцільнометалеві вентилі типу ДУ- 6 і ДУ- 10 із сільфонними замикаючими клапанами. Така конструкція дозволяє створювати практично «чистий», не забруднений парами вакуумної олії вакуум (контролювався мас-спектрометрично). Для проведення експериментів при підвищених тисках чистих газів  $>10^{-1}$  Па прогрів стінок реакційної камери не був необхідним.

### 2.1.3 Джерела атомізованих газів

У сучасних дослідженнях для отримання атомних часток з молекулярних газів (водню, кисню, азоту, та ін.) застосовуються методи дисоціації відповідних молекул за допомогою піролізу на розжареній вольфрамовій або родієвій стрічці або нитці [108], дисоціація за допомогою безелектродного високочастотного розряду [109], фотохімічні методи [110] і деякі інші [111].

У нашій установці застосовувався безелектродний ВЧ розряд з емнісним зв'язком, що збуджується генератором типу УВЧ- 66 (40 Вт, 45МГц). У такому розряді відсутні забруднення від металевих електродів. Молекулярний газ подавався через розрядну трубку, виготовлену з молібденового скла з малим коефіцієнтом рекомбінації атомів на поверхні ( $\gamma \sim 10^{-4}$ ). Для поглинання розсіяного світла розряду трубка забезпечена двома рогами Вуда. Вихід продуктів дисоціації газів (атомів) досягає 10-25% від концентрації молекул

[109]. Окрім цього забезпечується швидке встановлення стаціонарної концентрації атомів при стрибкоподібній зміні вихідної потужності генератора, що є важливим при дослідженні кінетики процесів на поверхні.

Метод термічної дисоціації нами не застосовувався, оскільки концентрація диссоційованих продуктів таким методом є малою (досягає 0,5-1% [108]).

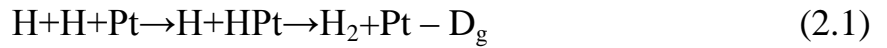
Разом з атомами, в розрядній трубці Вуда утворюються коливально-збуджені молекули, іони й інші збуджені частки, що знаходяться в метастабільному стані. Для нейтралізації таких іонів на шляху поширення молекулярно-іонно-атомарної суміші розташовувалися постійні магніти, а видалення області розряду від дослідного реакційного осередку на  $\sim 35$  см дозволяло нехтувати усіма коливально-збудженими продуктами реакції, які устигали дезактивуватися.

#### **2.1.4 Вимірювання концентрації атомів водню і кисню в газовій фазі і коефіцієнтів рекомбінації атомів на поверхні досліджуваних твердих тіл**

Описувані нижче методи прецизійної калориметрії застосовувалися нами для визначення характеристик хемозбудження кристалів. Ці методи ґрунтуються на тому факті, що одним із завершальних каналів релаксації енергії, поглиненої кристалом при хемозбудженні, є тепловий канал релаксації і що для металів і більшості напівпровідників [21] цей канал є домінуючим в порівнянні з випромінювальною релаксацією. В цьому випадку потік тепла є мірою потоку енергії, що передається кристалу в процесі хімічного збудження.

Вимір щільності потоку атомів водню  $j_H$  і кисню  $j_O$  на зразок, а, відповідно, і концентрації атомів над зразком  $n$  в робочій камері ми проводили за методом прецизійної дротяної калориметрії (метод Шехтер-Рогинського [112]). Платинова спіраль-датчик діаметром 0,1 мм з привареною до неї термопарою: (хромель-алюмель) поміщалася поблизу зразка на спеціальних утримувачах, рис. 2.3-2.4. Термопара і утримувачі покривалися хімічно інертним

кремнієорганічним лаком, металеві частини контактів захищалися фторопластовою маскою. У атмосфері атомів водню, або інших атомарних газів, на поверхні платини протікає каталітична реакція перетворення атомів в молекули. При великих потоках атомів і кімнатних температурах ця реакція має перший порядок за концентрацією атомів в газовій фазі і, як у випадку атомів водню, йде на матеріалі датчика за наступною схемою [113]:



де  $D_g$  теплота реакції, що звільняється в циклі, рівна енергії дисоціації молекули  $\text{H}_2$  або в загальному випадку будь-якої іншої молекули в газі. Потік хімічної енергії (Вт), що передається каталізатору (платина) за одиницю часу при рекомбінації атомів водню, запишемо у вигляді, аналогічному [113]:

$$\Delta P = (\beta\gamma)_{\text{Pt}} j_{\text{H}} D_g S, \quad (2.2)$$

де  $S$  - площа поверхні Pt спіралі,  $\gamma$ - коефіцієнт рекомбінації атомів на платині,  $\beta_{\text{pt}}$  - коефіцієнт акомодатії енергії, що виділяється в гетерогенному циклі рекомбінації на спіралі. Температура спіралі в молекулярному водні залежить від сили струму  $I_1$ , теплопровідності утримувачів і навколишнього газу і визначається за допомогою термопари. Для підтримки тієї ж температури калориметра в атомно-молекулярній суміші ( $\text{H} + \text{H}_2$ ) величину струму зменшували до величини  $I_2$ . При цьому дефіцит потужності джоуля компенсувався напливом хімічної енергії, що виділяється на платині в реакції рекомбінації атомів. Тому справедлива рівність:

$$(I_1^2 - I_2^2) R_{\text{pt}} = \Delta P \quad \text{з якого отримуємо вираз для } j_{\text{H}}:$$

$$j_{\text{H}} = \frac{2(I_1^2 - I_2^2) R_{\text{pt}}}{(\beta\gamma)_{\text{Pt}} \cdot S \cdot D_g} \quad (2.3)$$

$R_{\text{pt}}$  - опір спіралі (0,8 Ом). У розрахунках ми користувалися результатом роботи [92], згідно із якою  $(\beta\gamma)_{\text{pt}}$  зберігає постійне значення 0,02 для атомів водню і 0,04 для атомів кисню в діапазоні температур 30 -500 К. Перед вимірами платинова спіраль прогрівалася у водневій атмосфері ( $t=400^\circ\text{C}$ ) протягом 30 хв. Чутливість описаного датчика складала  $j_{\text{H}} \sim 10^{20} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Діапазон вимірюваних значень потоку атомів знаходився в інтервалі  $10^{20} - 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

При відомому потоці атомів на зразок легко визначити концентрацію атомів над зразком. Для потоку атомів  $n_n = \frac{4j}{\bar{V}}$ , де  $\bar{V}$  - середня теплова швидкість руху атомів,  $\bar{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ , R- універсальна газова стала, T-температура газу, M- атомна маса ( $M=1 \cdot 10^{-3}$  кг/моль),  $\pi = 3.14$ .

Для атомів кисню у формулу необхідно підставити відповідні величини  $\gamma$ ,  $\beta$  та  $\bar{V}$ .

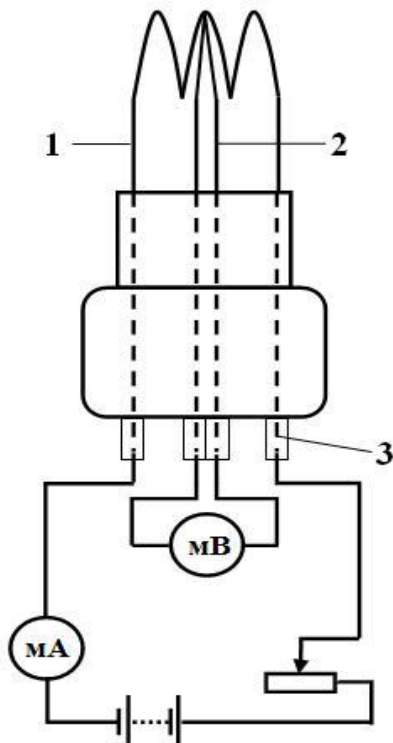


Рис. 2.3. Сенсор для визначення потоку атомів на зразок  
1- платиновий проволочний датчик, 2 - термопара, 3 - контакти.



Рис. 2.4. Сенсор для визначення потоку атомів (на вакуумному фланці дослідницької установки)

У наших дослідах ми експериментально визначали каталітичну активність поверхні напівпровідників відносно гетерогенній рекомбінації атомів.

Мірою каталітичної активності поверхні напівпровідника до реакції рекомбінації атомів є коефіцієнт гетерогенної рекомбінації -  $\gamma$ , а ефективності передачі енергії хімічної реакції твердому тілу служить коефіцієнт теплової акомодатії -  $\beta$ . Для визначення добутку коефіцієнтів  $\gamma\beta$  ми використали метод

дротяного мікрокалориметра, описаний вище. Коефіцієнт рекомбінації і акомодатії знаходили з одночасних вимірів стаціонарного потоку хімічної енергії  $\Delta P$ , яка передається твердому тілу (напівпровіднику), і стаціонарного потоку атомів на зразок  $j$  по формулі:

$$\gamma\beta = \frac{\Delta P}{\beta j D_g S} \quad (2.4)$$

де  $S$  - площа зразка,  $\beta$  - коефіцієнт акомодатії хімічної енергії,  $\gamma$  - коефіцієнт рекомбінації атомів на поверхні напівпровідника. Потік  $\Delta P$  (Вт) визначали за еквівалентною джоулевою потужністю, що виділяється на зразку за відсутності потоку атомів (ізотермічна методика), потік атомів  $j$  вимірювали за методикою ізотермічного дротяного калориметра за допомогою платинового датчика потоку атомарних часток (описаний вище). Для вимірів добутку  $\gamma\beta$  дослідний матеріал (наприклад Se, InP) наносився тонким шаром методом термічного випару у вакуумі на установці ВУП- 4 безпосередньо на поверхню дротяного калориметра і поміщався в експериментальну установку. Поряд із калориметром з нанесеним досліджуванним напівпровідником розташовувався ідентичний калориметр з платиновим чутливим елементом, описаний вище, за допомогою якого визначався потік атомних часток. Саме таким способом визначався добуток коефіцієнтів  $\gamma\beta$ .

Важливим завданням був вимір коефіцієнтів  $\gamma$  та  $\beta$  окремо. Для цього проводилися додаткові дослідження з вимірів коефіцієнта гетерогенної рекомбінації.

Коефіцієнт  $\gamma$  вимірювався оригінальним хемілюмінесцентним методом, описаним в [105]. Цей спосіб визначення  $\gamma$  не має обмежень щодо виду матеріалу (напівпровідники, діелектрики, метали) і температури тіла. З відомих способів визначення коефіцієнту гетерогенної рекомбінації : метод бічного рукава [114], люмінесцентний [115] і інші [116], методика визначення  $\gamma$  хемілюмінесцентним методом є дуже ефективною, точною і безінерційною, що важливо при вивченні можливих змін  $\gamma$  в часі. Також ця методика не вимагає значного апаратурного оформлення. Основу методу складає: 1) якщо поверхня



камери з досліджуваним зразком покрити найменш каталітичним (відносно рекомбінації атомів) матеріалом - фторопластом, то незважаючи на велику загальну поверхню камери, доступну для рекомбінації атомів і велике число зіткнень атомів зі стінками камери за звичайних умов експерименту  $\sim 10^5$  (кварцева колба від водневого лазера), час життя атомів в такій колбі може досягати десятка секунд [75, 115]. 2) якщо в об'єм такої колби внести досліджуваний зразок, що має більше, ніж у фторопласту, значення  $\gamma$  (це практично будь-які тверді тіла) такої площі, щоб виконувалася умова  $\gamma S \geq \gamma_k S_k$ , де  $\gamma$  і  $\gamma_k$  – коефіцієнти рекомбінації атомів на досліджуваному зразку і колбі,  $S$  і  $S_k$  - відповідно коефіцієнти до площі поверхні зразка і колби, то й час життя (швидкість гетерогенної загибелі) атомів значно зменшиться, що буде зареєстровано за кінетикою світла хемілюмінесцентного зонду (частинки люмінофору) при припиненні подання атомів в колбу. У розрахунках ми використали формулу, запропоновану авторами [75,105].

$$\gamma = \frac{8V}{S_k v} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_k} \right) \quad (2.5)$$

де  $V$  – об'єм колби,  $S_k$  – площа поверхні колби,  $v$  – середня теплова швидкість руху атомів,  $\tau_k$  і  $\tau$  – час життя атомів в колбі без зразка і зі зразком, визначені за часом загасання ГХЛ люмінесцентного зонду, інтенсивність якого пропорційна концентрації атомів.

Для визначення коефіцієнта гетерогенної рекомбінації атомів на поверхні нами була створена окрема експериментальна установка у вигляді приставки до основної установки (структурна схема приставки зображена на рис. 2.5).

Установка складається з кварцевої колби діаметром  $\Phi=15$ см від водневого лазера (4), вкритої шаром фторопласту  $\Phi- 10$ . В середині колби через фланцеве з'єднання поміщався змонтований на фторопластовому майданчику (10) досліджуваний зразок і хемілюмінесцентний сенсор. Від підсвічування колба була закрита світлонепроникним чохлам (9).

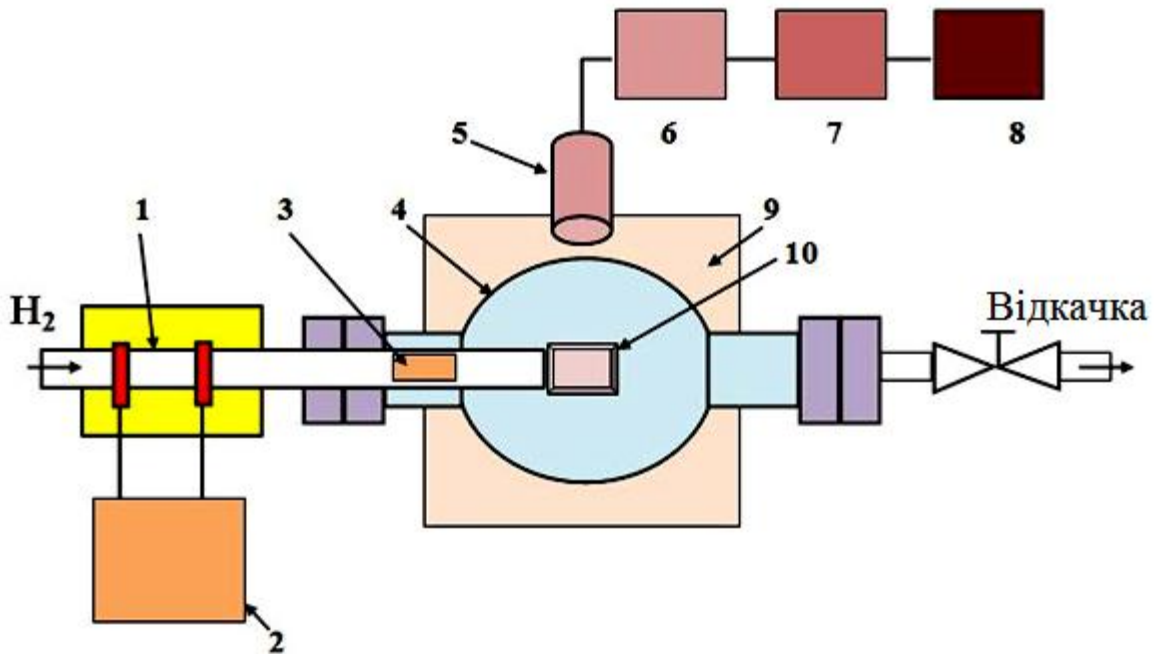


Рис. 2.5. Структурна схема установки для визначення коефіцієнту гетерогенної рекомбінації атомів водню

1- ємнісний розряд, 2 - УВЧ генератор, 3 – світлозатримуючі діафрагми, 4 – кварцова колба від водного МАЗЕРА, 5 – ФЕУ, 6 – електрометричний підсилювач, 7 – АЦП, 8 – ПК, 9 – світлозахисний чохол, 10 – фторопластова площадка для зразка й ХЛ сенсора

Сигнал світіння хемілюмінесцентного сенсора реєструвався фотоелектронним помножувачем ФЕУ- 100, далі посилювався підсилювачем У5-11, або прецизійним підсилювачем власної конструкції (6), оцифровувався за допомогою аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) (7) і записувався у файл на жорсткому диску ноутбука (8), паралельно відображаючись на екрані монітора в режимі реального часу. Перед проведенням дослідів камера із зразком прокачувалася форвакуумним і дифузійним насосами до тиску  $\sim 10^{-3}$  Па. Атомні компоненти особливо чистих молекулярних газів отримували шляхом їх дисоціації за допомогою високочастотного розряду в цих газах (1) з використанням ВЧ генератора УВЧ- 66 (2), кількість газу, що напускається з накопичувального ресівера, регулювалася вакуумним вентилям і контролювалася за показниками тиску стрілочного манометра. Для захисту від підсвічування розсіяним світлом ВЧ розряду на шляху подання атомарно-

молекулярної газової суміші розташовувалися фторопластові фільтри у вигляді кільцевих вставок в кварцевій трубці. Перед входом в саму колбу кварцова трубка закінчувалася тонким довгим капіляром, виготовленим з фторопласту, на якому кріпилася фторопластова пластинка з розташованими на ній зразком з одного боку, і хемілюмінесцентним сенсором з іншого.

Визначивши таким чином коефіцієнт гетерогенної рекомбінації атомів для досліджуваного матеріалу і дізнавшись добуток коефіцієнтів рекомбінації і акомодатії хімічної енергії, способом, описаним вище для того ж самого матеріалу, знаходили, відповідно, значення коефіцієнта акомодатії енергії хімічної реакції для того ж зразка (див, наприклад рис. 5.9).

### **2.1.5 Джерело низькоенергетичних іонів**

Для очищення досліджуваної поверхні, видалення шару оксидів і механічних порушень кристалічної решітки в поверхневих шарах досліджуваних зразків у ряді експериментів використовувалося бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами.

Для цих цілей у вакуумній камері дослідницької установки була газорозрядна іонна гармата. Іонна гармата дозволяє формувати спрямовані потоки іонів як інертних ( $Ar^+$ ), так і хімічно активних ( $H_2^+$ ) газів. В основі принципу роботи іонної гармати лежить формування газорозрядної плазми високої щільності шляхом іонізації робочого газу тліючим високочастотним розрядом в електричному і магнітному полях, відбір іонів з межі плазми і прискорення їх електричним полем до необхідного значення енергії іонів.

Використовувана нами іонна гармата (рис. 2.6) складається з кварцевої газорозрядної трубки (живиться від ВЧ генератора УВЧ- 66), позитивного, негативного і фокусуєчого електродів, на які подавалася напруга від високовольтного блоку живлення БНВ-16П, і системи напуску робочого газу. Така конструкція дозволяла отримувати іони газу з енергіями 100 - 3000 eV і

щільністю іонного струму до  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Нами використовувалися пучки іонів з енергіями в інтервалі 300 - 2500 eV.

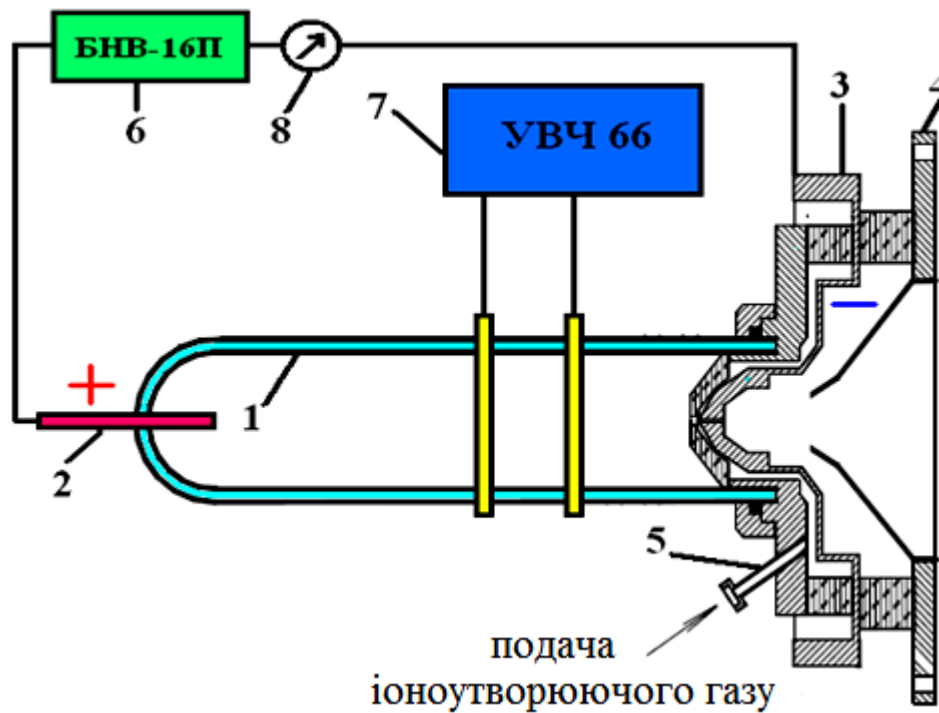


Рис. 2.6. Високочастотна іонна гармата

1- кварцова трубка, 2 – позитивний електрод, 3 – витягуючий (негативний) електрод, 4- фокусуєчий електрод, 5 – канал подачі іоноутворюючого газу, 6 – високовольтний блок живлення, 7 – височастотний генератор, 8 – мікроамперметр.

### 2.1.6 Блок фотостимуляції поверхневих процесів

Для фотостимуляції поверхневих процесів і фотозбудження досліджуваних зразків в конструкції установки передбачені оптичні вікна з кварцового скла. В якості джерел світла нами використовувалися напівпровідникові світлодіоди з вихідною потужністю випромінювання 10 - 100 мВт, ртутні лампи типу ДРШ і ДРЛ, а також імпульсна ксенонова лампа ІФК - 120. Спектр випромінювання кожного типу світлодіода лежав у вузькій смузі (шириною не більше 40нм), довжина хвилі випромінювання могла варіюватися в межах 360 - 970 нм, а

потужність і довжина хвилі випромінювання (залежно від типу світлодіода) обиралася згідно з умовами експерименту. За необхідності світлодіод міг монтуватися безпосередньо у вакуумну камеру установки. Живлення здійснювалося через вакуумно-ущільнені електричні введення від стабілізованого джерела постійного струму Б5-47. При необхідності опромінення зразка ультрафіолетовим світлом великої інтенсивності використовувалася ртутна лампа ДРШ- 250 або розрядна трубка від лампи ДРЛ з інтерференційним фільтром на 365 нм (виробництво США), а також набір скляних оптичних фільтрів різних довжин хвиль. Залежно від цілей експерименту також іноді застосовувалася 500 ватна галогенна лампа з тим же набором оптичних фільтрів. У окремих дослідах було потрібне імпульсне опромінення зразка або газової атмосфери усередині вакуумної камери із зразком. Для цих цілей використовувалася імпульсна ксенонова лампа ИФК-120 зі схемою живлення і електронною схемою управління спалахами, яка дозволяла синхронізувати спалах лампи з роботою АЦП.

### **2.1.7 Система терморегуляції і вимірювання температур**

При проведенні експериментів виникала необхідність варіювати температуру зразка в широких межах.

Для нагрівання зразків при дослідженні термостимульованих процесів і вивчення залежностей зміни електрофізичних параметрів досліджуваної системи при різних температурах зразка в контрольованих термодинамічних умовах, а також для зміни і реєстрації температури зразка застосовувалися спеціально виготовлені змінні мікронагрівачі (мікропечі).

Одночасно вони грали роль кристалотримача із вбудованим резистивним нагрівачем і датчиком температури. Мікронагрівач (рис. 2.7) сконструйований за типом оксидного катода є тонкостінним паралелепіпедом - 1 з листової міді, одна із сторін якого служить підкладкою для кріплення зразків - 3. Підкладка

залужена індієм для забезпечення найкращого електричного і теплового контакту.

На зворотній стороні підкладки закріплена термопара - 2 типу платина-платина/родій. Усередині мікронагрівача розташовувався, ізольований декількома шарами тонкої листової слюди - 5, вольфрамовий нагрівач (тіло розжарювання) - 4 з опором 10 Ом. Нагрівач мав вигляд спіралі Архімеда для зменшення радіальних градієнтів температури. При проведенні дослідів, окрім нагрівача, описаного вище, застосовувався також компактний тонкоплівковий нагрівач з пермаллоєвої фольги із опором 3-5 Ом, вкритою захисною плівкою  $\text{SiO}_2$  (для відвертання хімічної взаємодії матеріалу підкладки із зразком і активним газовим середовищем). Нагрівач забезпечений термопарою хромель-алюмель. Калібрування термопар в підкладках обох видів здійснювалося на повітрі за допомогою цифрового термометра DT - 838 і, точніше, з використанням інфрачервоного пірометра CASON - CA380 з лазерним вказівником точки виміру температури. За калібрувальними даними будувалися табличні залежності окремо для кожного типу нагрівача. Аналоговий сигнал з термопар подавався через підсилювальний блок, виконаний на інструментальному підсилювачі AD630 з регульованим коефіцієнтом посилення, на вхід одного з каналів аналогово-цифрового перетворювача (АЦП). Кінетика зміни температури відображалася при цьому на екрані комп'ютера і записувалася на жорсткий диск. Виготовлений нами підсилювальний блок дозволяв реалізувати вимірювання температури з використанням платинового або мідного термометра опору, що підключається за чотирипровідною схемою з використанням прецизійного джерела струму. Підсилювальний блок дозволяв також використати схему компенсації напруги опорного спаю термопари на лінійному підсилювачі - компенсаторі AD 545.

Регулювання температури кристалотримача із закріпленням на його поверхні досліджуваним зразком здійснювалося зміною струму нагрівача, як вручну, так і автоматично за допомогою комп'ютера з цифро-аналоговим перетворювачем. Така технологія дозволяла здійснювати будь-яку форму

програмного нагріву, у тому числі й лінійну. Мала теплоємність такого пристрою дозволяла досягати швидкості нагріву 0,5-1,5 К/с.

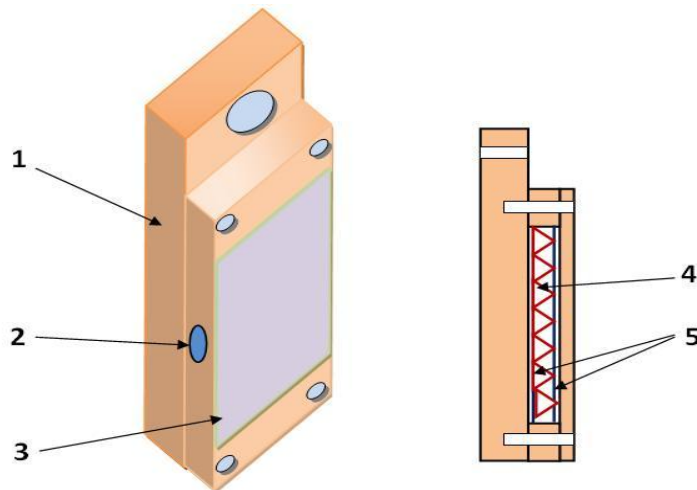


Рис. 2.7. Конструкція мікропечі для зразків

1 - основа (холодо-термопровід), 2 - отвір для термопар, 3 - «активна» поверхня нагрівача, 4 - вольфрамова спіраль, 5 - ізоляція зі слюди

Усі металеві частини нагрівача і електричні контакти виходів термопар захищалися фторопластовою (тип Ф-10) маскою від небажаної рекомбінації атомів на їх поверхні. Сам мікронагрівач із зразком монтувався на холодопроводі, сполученому з резервуаром для заливки рідкого азоту.

## 2.2 Апаратне забезпечення і методика електричних і магнітоелектричних вимірювань

Нами розроблений і створений високочутливий комплекс апаратури для реєстрації електрофізичних характеристик досліджуваних зразків (у нанодіпазоні струмів і напруги при значних зовнішніх наводках). Центральний комп'ютер з периферійними пристроями з комплексом програмного забезпечення дозволяв збирати експериментальні дані при їх комп'ютерній on-line реєстрації з подальшою їх візуалізацією і обробкою (побудова графіків і т. п.).

### **2.2.1 Автоматизований комплекс високочутливої електрофізичної апаратури з комп'ютерною обробкою даних**

Дослідження електричних і електрофізичних параметрів досліджуваних матеріалів в нашій роботі пов'язане з виміром слабких струмів ( $10^{-10} \div 10^{-6}$  А) і малої напруги, генерованих в зразках при протіканні гетерогенних реакцій на поверхні зразків, а також під впливом градієнтів температури або освітленні зразка. Для проведення таких вимірів, як правило, використовуються промислові електрометричні вольтметри, наприклад, типу Keithley 6517 [117], електрометричні підсилювачі У5-11, підсилювальні лампові блоки електрометричних підсилювачів вакууметрів і тому подібне. Проте при проведенні тривалих вимірів в широкому температурному діапазоні застосування подібної апаратури пов'язане з певними експериментальними труднощами і не завжди виправдане, а з урахуванням особливостей характеру високочастотних наведень від ВЧ-генераторів (у нас - УВЧ- 66) при отриманні атомарних компонентів молекулярних газів шляхом дисоціації молекул у ВЧ розряді і за наявності похибок від іншого дослідницького устаткування в ряді випадків є принципово неможливим.

У наших дослідженнях з'явилася потреба вирішити технічне завдання реєстрації і обробки сигналів нанорівнів за наявності зовнішніх перешкод. Іншим важливим завданням було забезпечити хорошу температурну часову стабільність і високу точність при реєстрації досліджуваних величин. Ці вимоги припускають необхідність досягнення не лише високої чутливості вимірювального комплексу і швидкодії разом з великими коефіцієнтами посилення сигналу, але і вирішення проблем, пов'язаних з подальшою аналоговою і цифровою обробкою, а також зберіганням і аналізом отриманих даних. Більше того, наявність власної електричної провідності досліджуваного об'єкту у більшості випадків призводить до необхідності зменшення вхідного (вимірювального) опору електрометричного підсилювача [118] і перешкоджає можливості реалізації граничних параметрів промислових приладів.



Окрема увага приділялася конструкції плати аналогово-цифрового перетворювача (АЦП), яка повинна поєднувати в собі як хорошу швидкість (кількість вибірок в секунду), так і можливість тривалої реєстрації (протягом десятків годин) досліджуваних величин, що повільно змінюються. У експериментах ми використали як фабричну багатоканальну плату збору даних NI USB - 6009 виробництва National Instruments (США), так і плату власного виготовлення на мікропроцесорі C8051F342, що має вбудований аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) і підтримку протоколу USB (MIPS - 48, F від 0 до 48 МГц, пам'яті Flash - 64 кБ, пам'ять RAM - 5.25 кБ) з частково модифікованою прошивкою від цифрового осцилографа Digital Oscilloscope II.

Відповідно до вказаних цілей і потреб, був розроблений інструментальний підсилювальний блок, призначений для роботи у складі вимірювального комплексу експериментальної вакуумної установки. Створений електронний підсилювальний блок забезпечував високу стабільність характеристик, мінімальний власний шум, великий коефіцієнт посилення і низький температурний дрейф.

При дослідженні параметрів сигналів, генерованих зразком (р-п переходом), підключеним в гальванічному режимі (вимір хемо-ерс), обов'язковим критерієм є використання приладу з максимально великим вхідним опором, не менше 100 МОм, що визначається необхідністю виключити шунтування досліджуваного зразка (датчика) і втрату вихідного сигналу з нього в самій вимірювальній системі. При вимірі струмових сигналів з датчика вимірювальна система навпаки, повинна мати максимально малий вхідний опір (що падає фактично до нуля) або, принаймні, удвічі менше опору самого сенсора. Ці технічні вимоги також реалізовані в описуваному вимірювальному блоці.

При дослідженні подовжнього хемовентильного і хемомагнітоелектричного ефектів блок міг забезпечувати надійний режим роботи вимірювань напруги або струму, коефіцієнти посилення при цьому склали  $10^6$  і  $10^7$  відповідно. У режимі виміру напруги (ерс) вхідний опір

складав 2 ГОм, в режимі реєстрації струмів - 10 Ом, що набагато менше внутрішніх опорів досліджуваних нами об'єктів.

Детальніше вимірювальна система описана в додатку 1.

## 2.2.2 Хемовольтаїчні вимірювання

### 2.2.2.1 Повздовжній хемовентильний ефект

У неоднорідному напівпровіднику, що містить р - n перехід, струм або ерс з'являються при нерівноважній генерації в об'ємі або на поверхні надлишкових електронно-діркових пар, їх дифузії до області р-n переходу і подальшому розділенні компонентів пар внутрішнім електричним полем р-n переходу. При підключенні зовнішнього вимірювального ланцюга до такої структури можна виміряти струм короткого замикання або ерс холостого ходу. У наших експериментах досліджувалася генерація нерівноважної хемовентильної ерс або струму короткого замикання в планарних р-n переходах в повздовжньому (відносно до потоку реагентів) напрямку в реакційних атомних зіткненнях на їх поверхні. Для планарного р-n переходу струм короткого замикання при фотозбудженні приблизно рівний [119]:

$$I_{\phi} = e\xi\Phi_{\nu}\eta S \quad (2.6)$$

де S-“робоча” площа р-n переходу, що знаходиться під дією освітлення,  $\xi$ - коефіцієнт збирання областю переходу поверхнево генерованих носіїв заряду, e-заряд електрона,  $\Phi_{\nu}$  - потік квантів світла, які спрямовані на поверхню ( $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ),  $\eta$  – квантовий вихід e-h пар в розрахунку на один падаючий квант частоти  $\nu$ . Величина  $\xi$  залежить від стану поверхні, глибини залягання р-n переходу и об'ємних властивостей напівпровідника. У випадку гетерогенної рекомбінації атомів формула (2.6) набуває вигляду:

$$I_{\phi} = e\xi_r\Phi_r\eta_e S \quad (2.7)$$

При цьому потік актів рекомбінації  $\Phi_r$  має вигляд:  $\Phi_r = \gamma j$ , де  $\gamma$  – коефіцієнт рекомбінації атомів,  $j$  – густина потоку атомів на поверхні зразка ( $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ),  $\eta_e$  – вгідність електронно-діркового збудження з розрахунку на акт рекомбінації. На

нашій установці можна отримувати і вимірювати потоки  $j \sim 10^{19} - 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , значення  $\gamma$  для більшості напівпровідників знаходиться в інтервалі  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ ,  $\eta_e \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ ,  $\xi \sim 0,1 - 0,001$  [120]. Можливо оцінити значення  $\Phi_r$  і діапазон генерованих струмів короткого замикання в досліджуваних структурах. При  $S \sim 10^{-4} \text{ м}^2$   $\Phi_r$  буде дорівнювати  $10^{16} - 10^{18} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , тоді  $I_r = 10^{-9} - 10^{-6} \text{ А}$ ,  $I_r$  – хемовентильний струм в структурі при рекомбінації атомів (аналог фотоструму короткого замикання).

Реєстрацію цього діапазону струмів дозволяє робити спеціально розроблена вимірювальна схема, описана вище. З урахуванням диференціального опору р-п переходів в досліджуваних зразках 1-10кОм наша вимірювальна схема забезпечувала вхідний опір в режимі реєстрації струму короткого замикання - 10 Ом, що дозволяло вимірювати струм короткого замикання без значної приладової похибки.

### 2.2.2.2 Поперечна хемомагнітна ерс в зовнішньому магнітному полі

При вимірі хемомагнітної ерс технічно необхідно забезпечити наближення розімкненого ланцюга для виключення шунтування вимірюваного сигналу схемою реєстрації. Створений і описаний вище вимірювальний комплекс завдяки наявності великого вхідного опору ( $\sim 2 \text{ ГОм}$ ) дозволяв дуже точно вимірювати ерс, генеровану в зразках.

Для створення магнітного поля були виготовлені електромагніти спеціальної конструкції, що поміщаються у вакуумну камеру дослідницької установки. Електромагніт виготовлявся з пластин трансформаторної сталі холодного прокату в вигляді магнітопроводу площею перерізу  $9 \text{ см}^2$ . Зроблений з пластин магнітопровід вкривався фторопластовою ізоляцією, поверх якої намотувалися обмотки з дроту марки ПЕВ діаметром 1мм. Для захисту від небажаної рекомбінації атомів на поверхні металевих частин конструкції вона захищалася фторопластовою стрічкою з фторопласту Ф-10. Схема магнітопроводу із зразком зображена на рис. 2.8.

Регулювання магнітного поля в інтервалі 0 - 0.1Тл здійснювали струмом в котушках електромагніту. Величину магнітної індукції, як функцію струму, вимірювали приладом Ш1-8 на відкритому повітрі перед установкою конструкції у вакуумну камеру, тобто, градуювали систему.

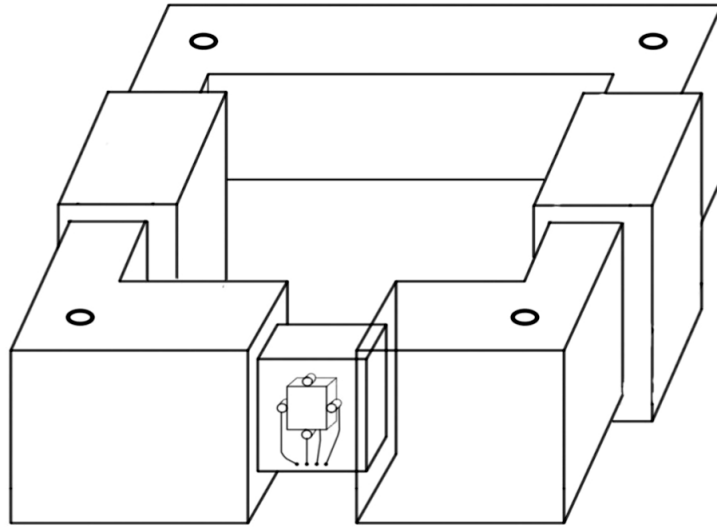


Рис. 2.8. Схема магнітопровода зі зразком

Для досліджуваних зразків нами були виготовлені кристалотримачі у вигляді печатних плат з фольгованного склотекстоліту. Кристалотримачі забезпечували контакти до досліджуваних зразків за типом холлівських. Кристалотримач із зразком монтувався в розрізі магнітопровода, так щоб «лицьова» його частина була доступною для подання на її поверхню потоку атомів Н. Уся конструкція поміщалася у вакуумну камеру дослідницької установки. Холлівську і хемомагнітну ерс вимірювали за допомогою розробленого нами підсилювального блоку, або в окремих випадках за допомогою підсилювача У5-11 і АЦП із записом у файл комп'ютера для подальшої обробки і аналізу.

### 2.3 Зразки. Підготовка чистих поверхонь

В якості об'єктів дослідження вибрані наступні матеріали: Si ( $E_g = 1,12$  eV), Se (1,8eV), InP (1,34eV), SiC (3,05eV), CdTe (1,5eV), а також нанодіоди Шотткі Pd/n-Si, Pd/n-GaP та ін. Загальна характеристика зразків наведена у Вступі.

Вибір в дослідженнях пари «напівпровідниковий матеріал - реагуючі на його поверхні компоненти» (рекомбінуючі атоми або інша каталітична реакція) обумовлювався необхідністю досягнення максимально можливого зближення ширини забороненої зони напівпровідника і енергетичного ефекту окремих стадій реакції. З теорії [1] витікає, що к.к.д. перетворення енергії зростає із зближенням енергетичного ефекту реакції ( $\Delta E$ ) і ширини забороненої зони ( $E_g$ ) напівпровідника. Також важливо, щоб поверхня досліджуваного напівпровідникового зразка не деструктувалася при дії на неї хімічно активних атомів, радикалів або інших реагентів. Вибір каталітичних металів при виготовленні зразків нанодіодів Шоттки обумовлений каталітичними властивостями металів платинової групи відносно до реакцій, що розглядаються в роботі, а також стійкістю каталізатора в умовах реакції.

Також важливим завданням при проведенні експериментів було забезпечення чистої «лицьової» поверхні досліджуваних твердотілих зразків, на якій протікала хімічна реакція, тобто, відсутність на ній сторонніх адсорбованих часток, а також сторонніх фаз (наприклад оксиду на поверхні кремнію).

Первинне очищення поверхні кристалічних зразків проводили механічною обробкою (шліфовка, поліровка), далі, в окремих випадках, її очищали хімічним трюінням (особливості очищення поверхні зразків в конкретних реакціях вказані у відповідних розділах). Для очищення поверхні перед проведенням експериментів була обрана обробка зразків в атомарно-молекулярній суміші збуджуючого газу (зазвичай  $H+H_2$ ) і високому вакуумі за методиками [1, 121]. Активний газ, вступаючи з поверхневими домішками в хімічні реакції, призводить до утворення летких з'єднань, які віддаляються при нагріві. Екзотермічна рекомбінація атомів на поверхні також викликає хемосорбцію домішок і часток самої речовини, що призводить до глибокого очищення поверхні матеріалу [13]. Найбільш ефективним способом тренування виявився метод ступінчастого нагріву-охолодження зразка в атмосфері  $H_2+H$ .

Режим тренування кремнієвих, селенових і більшості інших зразків був наступним: 1) хімічно оброблений зразок поміщали у вакуумну камеру установки і проводили десорбцію з поверхні вологи і адсорбованих газів шляхом термічного нагріву до температури  $T=320-380\text{K}$  у вакуумі  $P=10^{-4}\text{Па}$ ; 2) далі поверхню зразка обробляли в потоці атомів Н ( $j=10^{22}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) при  $T=300\text{K}$  протягом 10-15 хв; 3) у потоці атомарного водню робили швидкий нагрів до  $T=350-380\text{K}$  і охолоджували до кімнатної температури; 4) далі робився повторний нагрів в потоці атомарного водню і охолодження до початкової температури в молекулярному водні; 5) операції 3) і 4) проводили до 3-5 разів, реєструючи при цьому відгук зразка (за величиною генерованого хемовентильного струму або едс. для планарних р - n переходів і електропровідності для плівок і монокристалів); 6) якщо вимагалось (відповідно до мети експерименту), для десорбції з поверхні водню зразок перед початком вимірів витримувався у вакуумі  $P\sim 10^{-4}\text{Па}$  протягом 15-30 хв. при температурі  $T=300\text{K}$ ; 7) стан поверхні у більшості експериментів контролювався мас-спектрометрично (по мірі десорбції з поверхні адсорбованих часток мас-спектр спрощувався). В окремих випадках нами використовувалася обробка поверхні досліджуваного зразка низькоенергетичними іонами водню  $H_2^+$  та аргону  $Ar^+$  з енергіями 300 – 1500 еВ, отримуваних за допомогою джерела іонів (іонної гармати). Ефективність очищення поверхні при іонній дії також контролювалася мас-спектрометром МХ- 7304, і також за величиною генерованих струмів і ерс в р - n переходах під час бомбардування іонами.

Способи тренування і очищення поверхні зразків, описані вище, були адекватні цілям експериментів, що проводилися. Вони дозволяли отримувати чисті «лицьові» шари, доступні для реагентів, призводили до повної десорбції атмосферної вологи і адсорбованих газів, а в окремих випадках слугували для видалення оксидів і регенерації поверхонь каталітично активних металів. Метод приготування чистих поверхонь за допомогою атомарного водню зараз широко застосовується в напівпровідниковій техніці.

## Висновки до розділу 2

Розділ 2 присвячений опису експериментальної установки і техніки вимірів.

Атомарний водень отримували за допомогою безелектродного високочастотного розряду в спектрально чистому молекулярному водні. Потік атомів на зразок вимірювали методом дротяної мікрокалориметрії.

Використовувалися сучасні методи приготування чистих поверхонь, основані на застосуванні високого вакууму і обробки поверхні атомарним воднем, а також низькоенергетичними потоками іонів, отримуваних за допомогою газорозрядної іонної гармати. Регулювання температури робилося спеціально розробленими нами мікронагрівачами і напівпровідниковим модулем Пельтье. Температура фронтальної і зворотньої сторін зразка в ході експерименту контролювалася волосяними термопарами, а також дистанційно з допомогою пірометра з лазерним вказівником точки вимірювання температури (CASON - CA380). Для виміру сигналу термопар нами був розроблений підсилювальний блок з автоматичною компенсацією напруги холодного спаю.

У практиці досліджень хемоефектів уперше систематично застосований мас-спектрометричний метод (мас-спектрометр MX-7304). Морфологія поверхні зразків досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа REM - 109.

Один з важливих методичних прийомів, застосованих в дослідженнях, полягав у проведенні вимірювань на одному і тому ж зразку в єдиному досліді одночасно декількох ефектів, наприклад хемовольтаїчного ефекту і хемопровідності.

### РОЗДІЛ 3

## ХЕМОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ НА МОНОКРИСТАЛАХ ФОСФІДУ ІНДІЮ

У даному розділі наводиться експериментальний доказ біполярного електронного хемозбудження монокристалічного фосфіду індію в реакційних атомних зіткненнях за участю атомів водню [122].

Хемомагнітоелектричний ефект (ХМЕЕ) викликаний нерівноважною генерацією на поверхні напівпровідника електронно-діркових пар за рахунок екзотермічного ефекту реакції з їх розділенням магнітним полем в процесі подальшого дифузійного переміщення углиб зразка [10, 33, 123]. ХМЕЕ, таким чином, є поверхневим аналогом фотомагнітоелектричного ефекту [124] при «хімічному» збудженні напівпровідника. Обговорюваний ефект ґрунтований на неадіабатичних електронних переходах в гетерогенній хімічній реакції (див. Розділ 1). ХМЕЕ дає спосіб прямого перетворення хімічної енергії в електричну на напівпровідниках.

Нами виявлена генерація поперечної хемомагнітної ( $E_{\text{ХМ}}$ ) ерс в напівпровідникових монокристалічних пластинках InP, поміщених в зовнішнє магнітне поле, при протіканні на поверхні напівпровідника гетерогенної хімічної реакції (реакції рекомбінації атомів водню, що поступають з газової фази). Досліджені залежності величини хемомагнітної ерс від температури зразка, величини магнітного поля і потоку атомів на зразок. Пропонується використати цю систему для створення пристроїв, що перетворюють енергію хімічної реакції в електричний сигнал (наприклад, хімічних сенсорів). На основі феноменологічної теорії ХМЕЕ [60] і отриманих експериментальних даних зроблені оцінки деяких параметрів генерації нерівноважних носіїв в хімічній реакції, зокрема, їх концентрації в зразку.

З точки зору ХМЕЕ InP характеризується більш сприятливим, в порівнянні з раніше дослідженою системою Ge- атомарний водень [10], співвідношенням ширини забороненої зони  $E_g$  (1.35eV при 300K) і теплоти реакції H+H (~4eV),



оскільки ККД перетворення хімічної енергії в електричну зростає по мірі зближення енергетичного ефекту реакції і ширини забороненої зони напівпровідника [122-123]. З прикладної точки зору система атомарний водень - InP представляє інтерес для її використання в приладах нового класу для виміру електрофізичними методами неелектричних величин, наприклад, як вказувалося вище, в хімічних сенсорах короткоживучих атомарних частинок.

### **3.1 Методика вимірювань**

#### **3.1.1 Конструкція кристалотримача до зразків і методика створення омичних контактів**

Зразок в кристалотримачі поміщався в розріз магнітопроводу електромагніту (рис. 2.8) і монтувався у вакуумній камері дослідницької установки.

У якості досліджуваних зразків були взяті монокристалічні пластинки кубічного InP n-типу завтовшки 1мм і розмірами  $2 \times 6 \text{мм}^2$ . Кристали InP вирізувалися нами уздовж кристалографічної площини (111). Концентрація основних носіїв в досліджуваних зразках визначалася нами на основі ефекту Хола і знаходилася в інтервалі  $10^{20} - 10^{21} \text{м}^{-3}$ .

Під напівпровідникові кристали були виготовлені кристалотримачі у вигляді печатних плат з фольгованого склотекстоліту. Зразки встановлювалися в кристалотримачі з чотирма піджимними контактами за типом холлівських, які були залужені індієм (рис. 3.1). Окрім піджимних контактів на кристалотримачах були змонтовані тонкоплівкові вольфрамові мікронагрівачі, які забезпечували нагрів зразка в інтервалі температур 300-400К, а також термopара платина/платина-родій для контролю температури зразка. Для попередження шунтування напівпровідника вольфрамовим нагрівачем між ним і зразком прокладалися тонкі пластинки слюди.

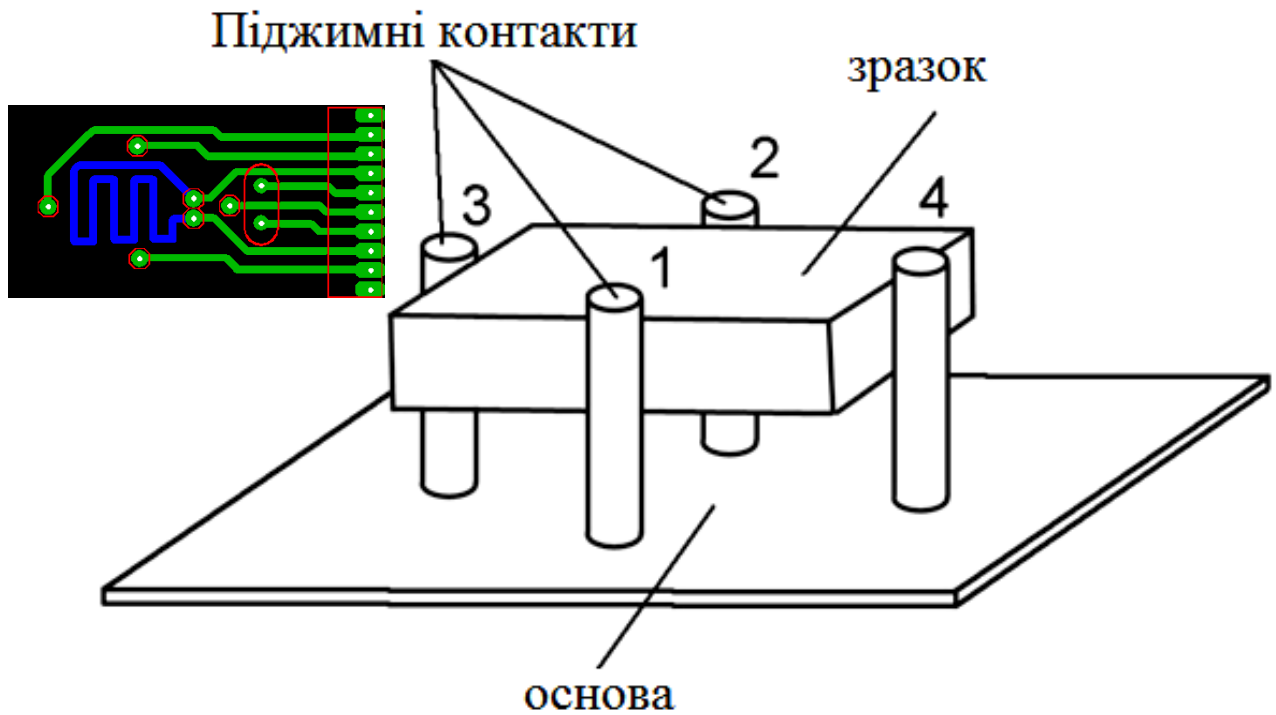


Рис. 3.1. Досліджуваний зразок InP в кристалотримачі (схематично)  
 На вставці показана розроблена друкована плата-кристалотримач під  
 досліджуваний зразок

Друкована плата з електричними виходами, що виконує одночасно роль кристалотримача, зображена на рис. 3.1 (вставка, ліворуч).

Для досягнення найкращого електричного контакту між напівпровідником і зразком в змонтованому виді між контактами 1-2, 3-4 і зразком короткочасно подавався формувальний імпульс струму  $\sim 0,5\text{A}$ ,  $0,5\text{с}$ , що забезпечувало стабільність електричного контакту в процесі експериментів. Після формування знімалися вольт-амперні характеристики системи в прямому і зворотному напрямі, тобто, при зміні полярності підключення зразка до джерела струму. Отримані лінійні вольт-амперні характеристики контактів при обох полярностях, а також відсутність фото-едс в контактній області свідчать про високу міру їх омичності (рис. 3.2). На рис. 3.2 показані ВАХ для досліджуваного зразка, зняті між контактами 1,2 і 3,4 (див. рис. 3.1).

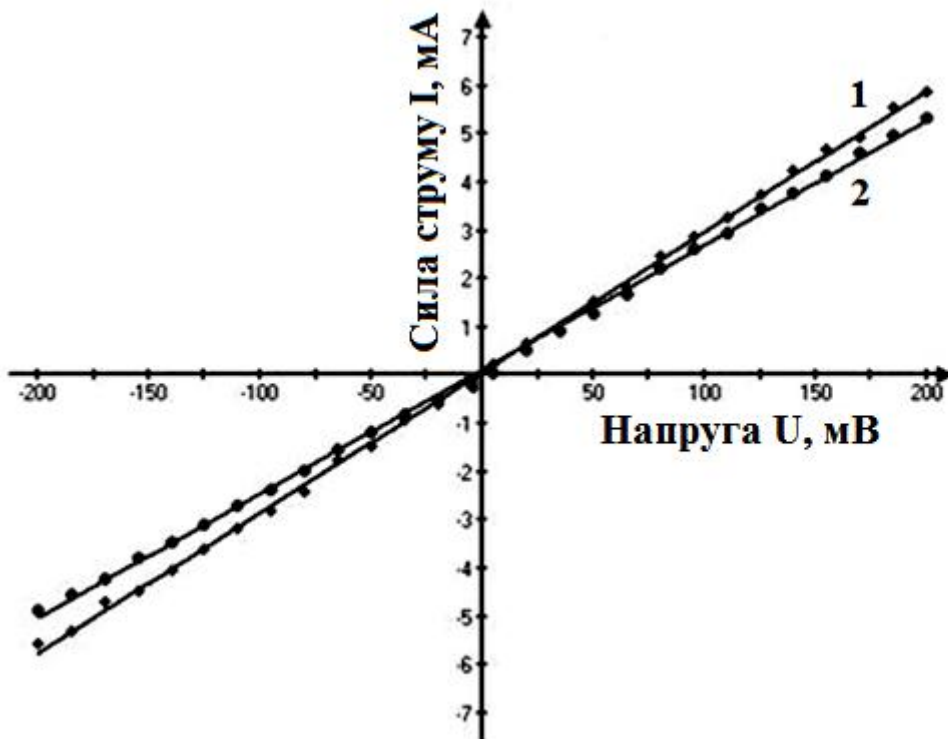


Рис. 3.2. Вольт-амперні характеристики контактів до зразка InP (пряма 1 – відповідає включенню зразка між контактами 1,2; пряма 2 – включення зразка між контактами 3,4 (див. рис 3.1))

Для контролю потоку атомів на зразок перед напівпровідником прикріплювався платиновий дротяний ізотермічний мікрокалориметр. Металеві частини усієї конструкції і її кріплення у вакуумній камері були захищені фторопластовою стрічкою з фторопласту Ф- 10 від небажаної рекомбінації атомів водню на їх поверхні. Далі зразок витримували у вакуумі  $5 \cdot 10^{-5}$  Па і прогрівали до температури 380К в атомарному водні з метою десорбції залишкової вологи і адсорбованих молекул з поверхні напівпровідника.

### 3.1.2 Методика вимірювання магнітної індукції

Регулювання магнітного поля здійснювали струмом в котушці електромагніту. Величину поля вимірювали приладами для виміру магнітної індукції Ш1-8 або РШ1-10, які є магнітометрами Хола і призначені для виміру індукції постійних магнітних полів магнітів, електромагнітів і соленоїдів.

Виведення результатів виміру магнітного поля робилося на чотиризначний цифровий індикатор, відградуваний в одиницях магнітної індукції. У приладах також є індикатор полярності магнітного поля.

Побудова емпіричної залежності магнітного поля від струму в котушках електромагніту здійснювалася на відкритому повітрі перед установкою магнітопроводу зі зразком у вакуумну камеру установки. Змінюючи струм в котушці електромагніту і реєструючи при цьому створюване поле, будували градувальну залежність, на основі якої визначали магнітне поле при проведенні дослідів.

Холлівську і хемо-магнітну едс реєстрували за допомогою підсилювача постійного струму У5-11, а також спостерігали за показами стрілочного мікрівольтметра.

При проведенні експериментів зі спостереження хемомагнітоелектричного ефекту сигнал з підсилювача У5-11 подавали на плату інструментального аналогово-цифрового перетворювача типу NI - 6009 (виробництва National Instrument) з подальшим записом на жорсткий диск комп'ютера.

## **3.2 Поперечна хемомагнітна ерс у фосфіді індію при взаємодії з атомарним воднем**

### **3.2.1 Залежність величини $E_{\text{хм}}$ від індукції магнітного поля і концентрації атомів водню в газі**

У наших дослідах при напуску атомів водню на поверхню зразка, що знаходиться в магнітному полі, з'являлася різниця потенціалів на його гранях в напрямі, перпендикулярному як до напрямку вектору магнітного поля, так і напрямку потоку атомів, що налітає на поверхню.

При зміні напрямку вектору магнітного поля на протилежний, полярність е.р.с. також змінювала знак. При відсутності поля хемомагнітна е.р.с. зникла. З рис. 3.3 видно, що залежність хемомагнітоелектричної е.р.с. від величини індукції магнітного поля має лінійний характер, що відповідає теоретичним

уявленням [124]. Аналогічні залежності ми спостерігали на досліджуваній системі при освітленні від лампи розжарювання через портативний монохроматор М-2 в області власного поглинання.

Нами також виміряна залежність величини  $E_{\text{ХМ}}$  від щільності потоку атомів водню  $j$  на поверхню напівпровідника (рис. 3.4). У дослідженому інтервалі потоків атомів ця залежність в хорошому наближенні має лінійний характер, що зручно при використанні дослідженої системи в сенсорах атомарного водню. Як видно з графіка пряма не йде в нуль, можливо, це пов'язано з нелінійністю залежності  $E_{\text{ХМ}}$  від  $j$  при малих потоках атомів, або мають певний вплив помилки калібрування сенсора для визначення потоків атомів на зразок.

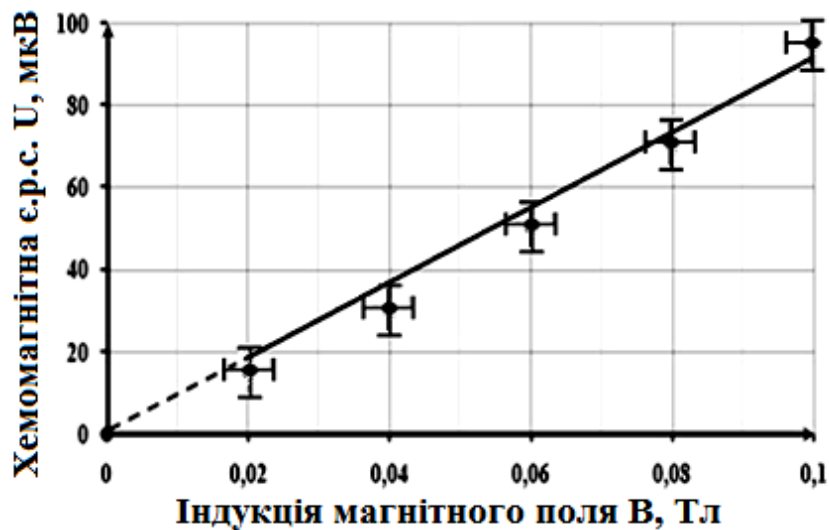


Рис. 3.3. Залежність хемомагнітної е.р.с. на InP від індукції поперечного магнітного поля ( $T=300\text{K}$ ,  $j\sim 10^{22}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ )

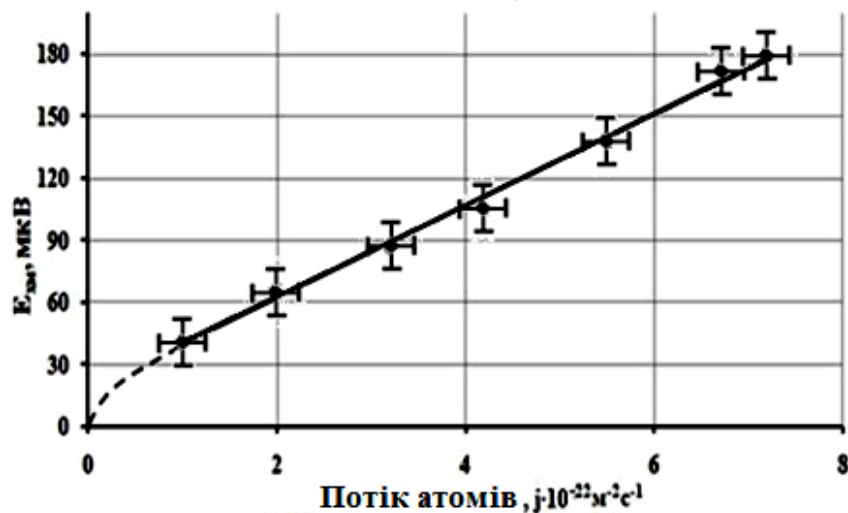


Рис. 3.4. Залежність хемомагнітної е.р.с. в фосфіді індію від потоку атомів водню ( $B=0,06\text{Тл}$ ,  $T=300\text{K}$ )

### 3.2.2 Температурні залежності $E_{XM}$

Хемомагнітна е.р.с. ( $E_{XM}$ ) мала максимальне значення при температурі 300К і далі зменшувалася зі зростанням температури зразка, рис. 3.5.

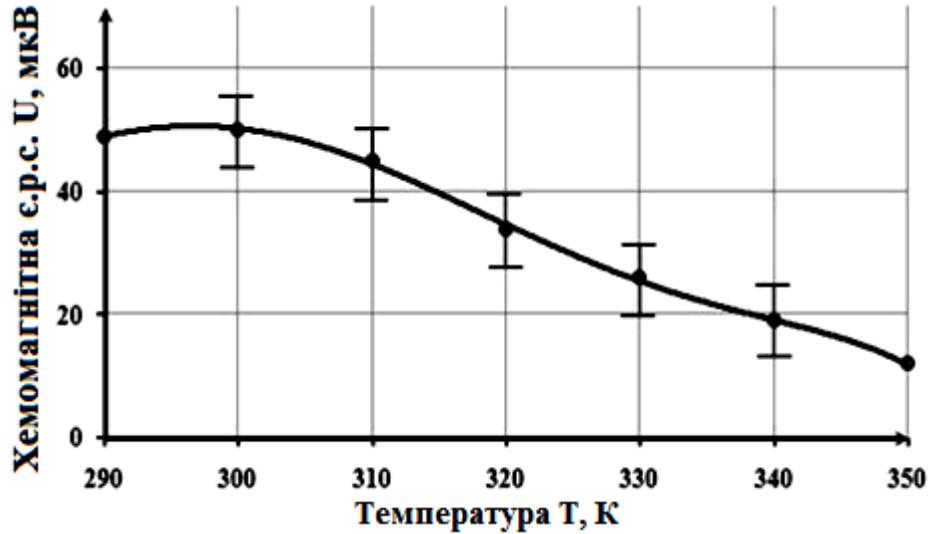


Рис. 3.5. Залежність хемомагнітної е.р.с. на монокристалі InP від температури зразка ( $B=0,06Тл, j\sim 10^{22}м^{-2}с^{-1}$ )

На графіці залежності  $E_{XM}$  від температури, побудованому в арренісуовських координатах  $\ln E_{XM} - 1/T$ , рис. 3.6, можна виділити дві характерні лінійні ділянки (у температурному інтервалі 300 - 350К), з енергіями активації, відповідно до 0,11 і 0,25 еВ.

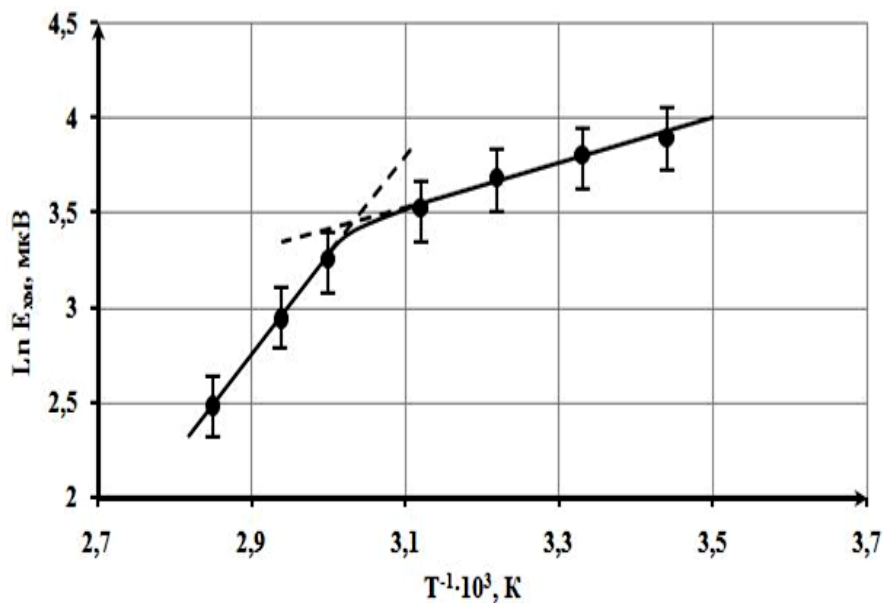


Рис. 3.6. Температурна залежність хемомагнітної е.р.с. в InP в арренісуовських координатах ( $B=0,06Тл, j\sim 10^{22}м^{-2}с^{-1}$ )

Зменшення  $E_{\text{хм}}$  із зростанням температури, можна пов'язати зі зменшенням рухливості носіїв зарядів з підвищенням  $T$ , а також внаслідок термостимульованого перезаряджання деяких розсіювальних центрів.

Авторами [60] отримано рівняння для хемомагнітної ерс:

$$\varepsilon_{chem} = \frac{2D_0\chi B l R}{L_0} \Delta\sigma^* \quad (3.1)$$

$$\Delta\sigma^* = e(\mu_n + \mu_p)\Delta p L_0 \frac{b}{l}. \quad (3.2)$$

Тут  $D_0$  та  $L_0$  – коефіцієнт и довжина біполярної дифузії носіїв заряду в зразку,  $R$  - опір досліджуваного зразка,  $l$  і  $b$  - довжина і ширина зразка (рис.3.3)  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – рухливість електронів і дірок в зразку,  $\chi$  – параметр Холла (фактор Холла),  $\Delta\sigma^*$  – нерівноважна добавка до провідності при рекомбінації атомів на поверхні (аналог фотопровідності),  $\Delta p$  - кількість нерівноважних дірок генерованих в зразку.

Оцінимо чисельно параметри хемозбудження фосфіду індію при рекомбінації на його поверхні атомарного водню згідно (3.1) і (3.2).

У наших експериментах відповідні величини мають значення [125,126]:

$$D_0 = 30 \text{ см}^2/\text{с}, L_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}, l = 6 \cdot 10^{-1} \text{ см}, b = 2 \cdot 10^{-1} \text{ см}, \varepsilon_{chem} = 52 \cdot 10^{-6} \text{ В}, B = 0,06 \text{ Тл}, \mu_n = 8500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}, \mu_p = 400 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}, R = 0,026 - 0,034 \text{ Ом}, \chi \approx 1.$$

Підставивши отримані експериментальні і табличні величини формули (3.1), (3.2) можемо оцінити кількість нерівноважних дірок (електронів) генерованих в зразку при протіканні поверхневої реакції рекомбінації атомів водню і приріст провідності досліджуваного зразка.

Розрахунок дає:  $\Delta p \sim 1,69 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta\sigma^* \sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}$ , що складає відповідно  $1,69 \cdot 10^{-3}$  и  $0,128 \cdot 10^{-3}\%$ .

### Висновки до розділу 3

Виявлена стійка генерація поперечної хемо ерс в напівпровідниковій монокристалічній пластинці InP, поміщеній в зовнішнє магнітне поле, при протіканні на її поверхні гетерогенної хімічної реакції (реакції рекомбінації атомів водню, що поступають з газової фази).

Хемомагнітоелектричний ефект в системі InP - атомарний водень спостерігався уперше. Досліджені залежності величини хемомагнітної ерс від температури зразка, величини зовнішнього магнітного поля і потоку атомів водню на зразок.

З величини ефекту зроблено оцінку впливу частинок атомарного водню на приріст в провідності InP. Розрахована концентрація нерівноважних носіїв, генерованих у зразку.

Хемомагнітоелектрична е.р.с. лінійно залежала від величини зовнішнього поля, що добре узгоджується з теоретичними уявленнями.

Виявлений нами ефект генерації хемомагнітоелектричної е.р.с. в монокристалах фосфіду індію вказує на можливість використання цього напівпровідника для перетворення енергії хімічних реакцій в електричний струм (наприклад, при побудові сенсорів атомних часток).

Проведені експерименти і виявлена хемомагнітоелектрична е.р.с. однозначно свідчать про біполярний характер хемозбудження InP в реакції рекомбінації атомів водню, тобто, доводять явище народження електронно-діркових пар в напівпровіднику в ході хімічної реакції на його поверхні.



## РОЗДІЛ 4

### ХЕМОЕЛЕКТРИЧНІ СТРУМИ В ПЛАНАРНИХ СТРУКТУРАХ ШОТТКІ

#### 4.1 Генерація хемоелектричних струмів в нанорозмірних діодах Шотткі. Техніка експерименту

Досліджувані зразки нанодіодів Шотткі (Pd (15Нм)/n-Si, Pd(10Нм)/n-GaP, Pt(15Нм)/n-Si) мали «робочу» площу поверхні  $\sim 1\text{см}^2$ . Товщина «верхнього» шару Pd і Pt (лицьових наноплівки) становила 10-15 нм, товщина напівпровідника для всіх зразків становила 500-300 мкм. З тильного боку зразки забезпечені омичними контактами. Зовнішній вигляд зразка, на якому проводилися дослідження зображений на рис. 4.1.

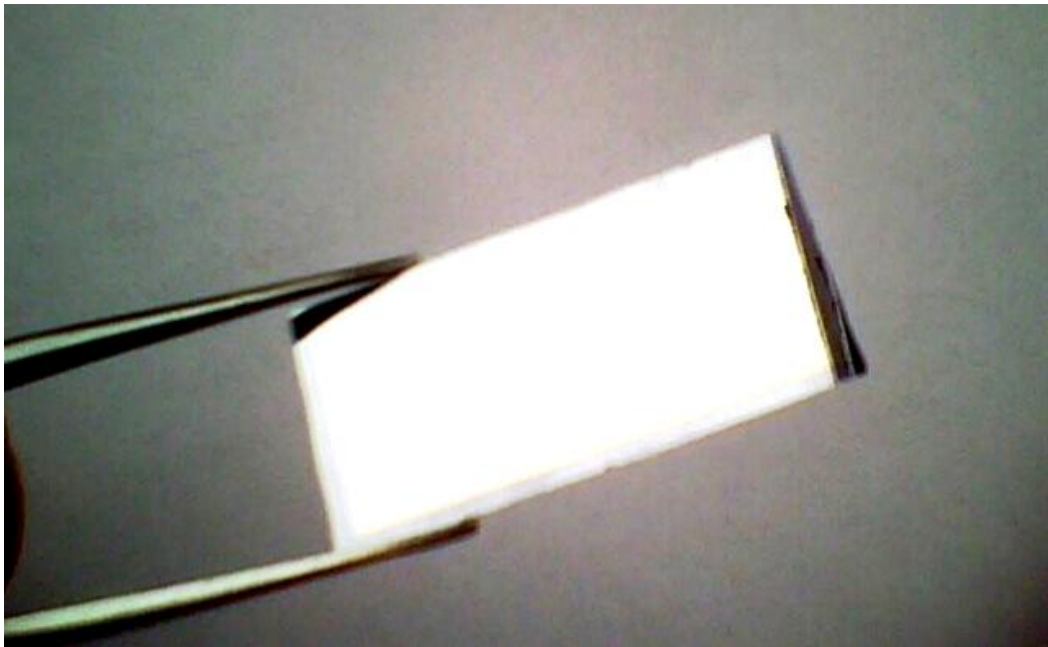


Рис. 4.1. Зразок нанодіоду Шоттки Pd(15нм)/n-Si (збільшено в 1.5 раза)

Під досліджувані зразки була розроблена оригінальна вимірювальна ячейка. Вимірювальна ячейка, рис.4.2.

Блок регулювання температури складається з модуля Пельтьє який кріпився на мідному хладопроводі, який в свою чергу має надійний тепловий контакт з термостатуючим резервуаром установки (детальний опис в розділі 2).

Між поверхнею нагрівача і зразком прокладався тонкий шар слюди. Тильним контактом до зразка є відполірована мідна підкладка товщиною 500мкм і площею рівною площі досліджуваного зразка. Другим (фронтальним) контактом служить срібна пластинка, припаяна до розробленої нами друкованої плати з фольгованого стеклотестоліта. Плата розроблена з можливістю забезпечувати (при необхідності) піджимний фронтальний контакт до всіх наявних у нас зразків діодів Шотткі, а також на ній встановлена дротяна мікротермопара хромель-алюмель, яка піджимається до зразка разом з фронтальним контактом. Для підвищення точності і зменшення інерційності при вимірюванні температури були вжиті заходи по термічній ізоляваності термопари від деталей конструкції вимірювальної ячейки. В окремих дослідях температура фронтальної сторони зразка визначалася за показниками термопари (платина-паладій) напиленої нами методом резистивного випаровування відповідних металів в вакуумі на фронтальну поверхню самого досліджуваного нанодіода Шотткі.



Рис. 4.2. Вимірювальна ячейка зі зразком

Для зразків досліджувались вольт-амперні характеристики на повітрі і в вакуумі перед початком дослідів.

Відкалібрована конструкція дозволяла вимірювати і записувати в файл температуру фронтальної і тильної сторін зразка з точністю  $0.1-0.2^{\circ}\text{C}$  відповідно.

Атоми газів отримували, як описано в п. 2.1.3.

Зразок проходив тренування, як описано в п. 2.3.

Потік атомарного водню над поверхнею зразка визначався за методом прецизійної дротяної мікрокалориметрії (див. П.2.1.4.). Вимірювання проводили при потоках атомів над зразком  $9 \cdot 10^{19} - 1.2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

#### **4.1.1 Хемоструми при взаємодії діодної структури Pd/n-GaP з атомарним воднем**

Якщо кінетична енергія  $E_k$ , частинки, налітаючої на поверхню металу з газу, набагато менше енергії хімічних взаємодій  $E_{\text{хм}}$  на поверхні ( $E_k \ll E_{\text{хм}}$ ), то основні ефекти енергообміну пов'язані із поверхневими хімічними процесами (адсорбція, асоціація частинок і т.п.). Такі «низькоенергетичні» процеси ми будемо називати «реакційними атомними зіткненнями». Теплові енергії налітаючих частинок недостатні, щоб викликати зовнішню емісію електрона з металів із великою роботою виходу (4,98 eV для Pd, 5,32eV для Pt [127] і т. д.).

Між тим існують сприятливі умови для того, щоб емісія електронів відбувалася з поверхні всередину металу («внутрішня емісія»), оскільки для цього процесу енергетичний бар'єр значно менше, ніж для зовнішньої емісії (див. П.1.3.1.).

Нещодавно був запропонований метод безпосереднього вимірювання гарячих електронів в металі [128] (п.3.1.2.1.). Він заснований на застосуванні контакту Шотткі метал-напівпровідник з ультратонким металевим шаром, товщина якого порівняна із середньою довжиною вільного пробігу гарячих електронів в металі (attenuation length) і спостереженні виникаючих при цьому

хемострумів. Явище що розглядається має перспективи застосування для прямого перетворення хімічної енергії в електричну [129-132] і для створення чутливих сенсорів нового типу [129]. У більш широкому (фундаментальному) плані це явище прокладає шлях до кращого розуміння механізмів дисипації енергії в актах взаємодії газ-тверде тіло. Труднощі застосування внутрішньої емісії для прямого перетворення хімічної енергії в електричну пов'язані з недостатньою «внутрішньою» ефективністю генерації гарячих електронів в розрахунку на одне реакційне хімічне зіткнення в відомих системах газ-метал. Результуюча ефективність у відомих системах знаходиться в кращому випадку на рівні  $(10^{-3}-10^{-4})$  [51]. Поява повідомлень про більш високі величини [133] викликають сумніви.

На рис. 4.3. показані пряма і зворотна гілки вольт-амперної характеристики досліджуваної нами структури діода Шотткі Pd/n-GaP в вакуумі. Зворотна гілка ВАХ показана на вставці.

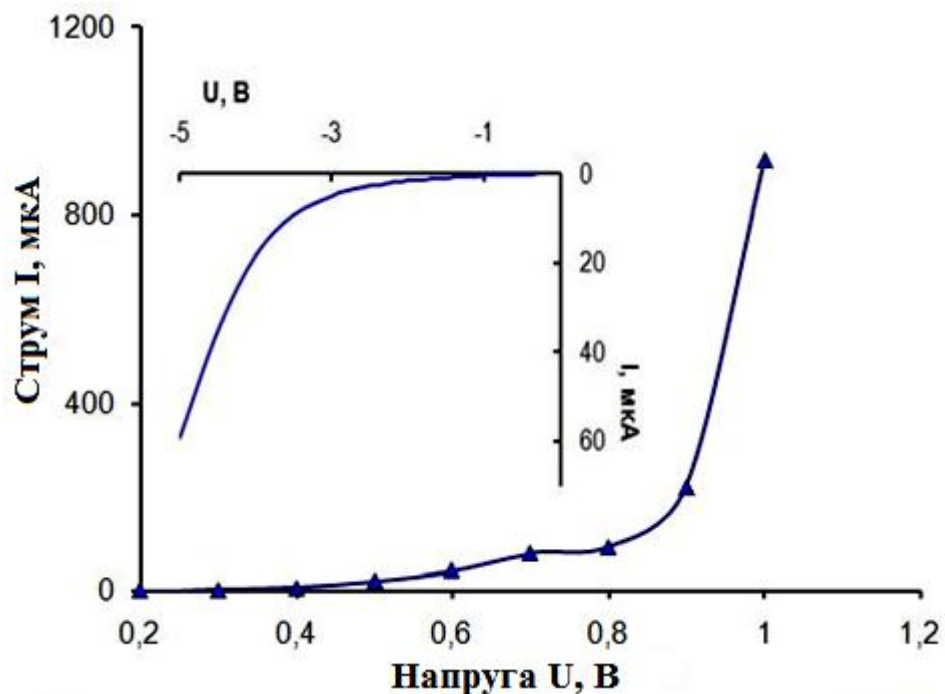


Рис. 4.3. Вольт-амперна характеристика досліджуваної структури Pd/n-GaP, знята у вакуумі ( $T=300\text{K}$ )

Як видно з рис. 4.3. вольт - амперна характеристика подібна до діодної і має типовий характер для структур з бар'єром Шотткі [81].

Виміряна нами кінетика генеруємого хемоструму представлена на рис. 4.4.

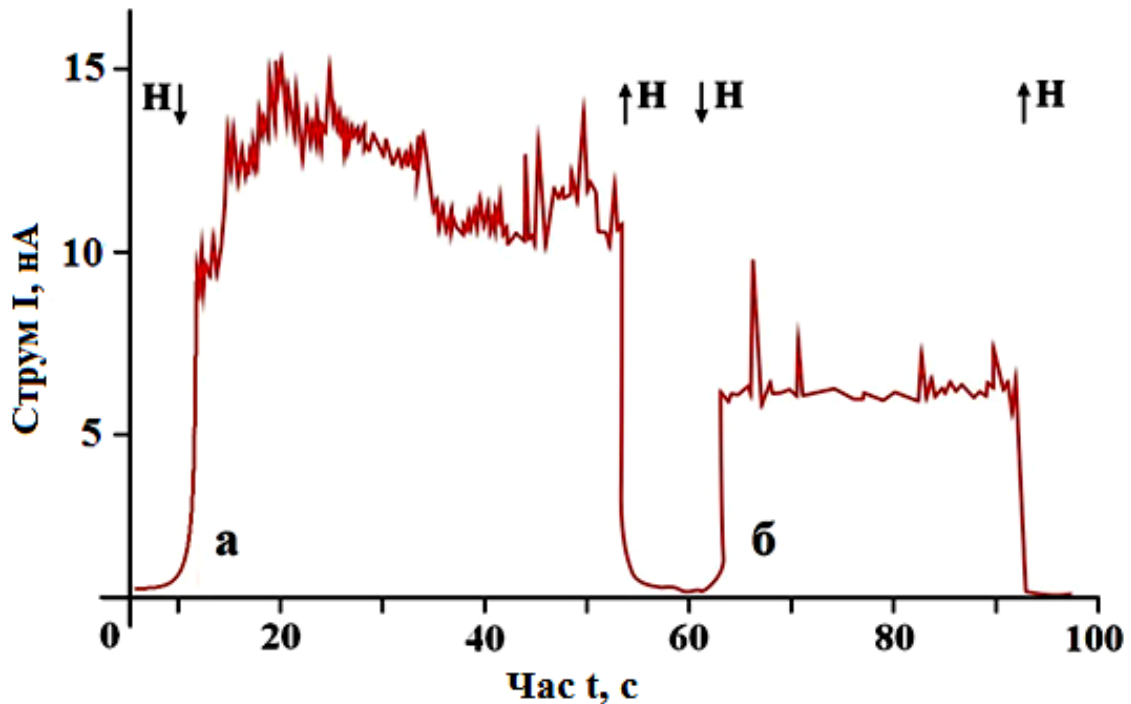


Рис. 4.4. Кінетика хемоструму в структурі діода Шоттки Pd/n-GaP при рекомбінації атомів водню ( $a-j \sim 0,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $б-j \sim 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ )  $T = 300 \text{ К}$  моменти включення і виключення атомарного водню показані стрілкою

Встановлення хемоструму через досліджувану структуру відбувалося дуже швидко після подачі атомів водню на поверхню і приблизно через  $\sim 4$  секунди досягало свого стаціонарного значення при даній концентрації атомарного водню в газовій фазі.

Кінетика наростання хемоструму мала форму типову для хемострумів в інших системах [130, 51] і пов'язана з явищем балістичного прольоту електронів з паладію в напівпровідник в результаті протікання на поверхні зразка гетерогенної реакції рекомбінації атомів водню в молекулу. При припиненні подачі атомів (закриття вакуумного крана газової магістралі або виключення високочастотного генератора атомів) струм загасає за час  $\sim 0,5-1$  с.

Також на досліджуваному зразку вивчалися залежності хемоструму від щільності потоку атомів і температури зразка. Графіки даних залежностей представлені на рисунках 4.5-4.6.

Залежності мають лінійний характер, що відкриває перспективи використання структур типу діод Шоттки з каталітичним наночаром в якості датчика атомарних часток і радикалів в газах.

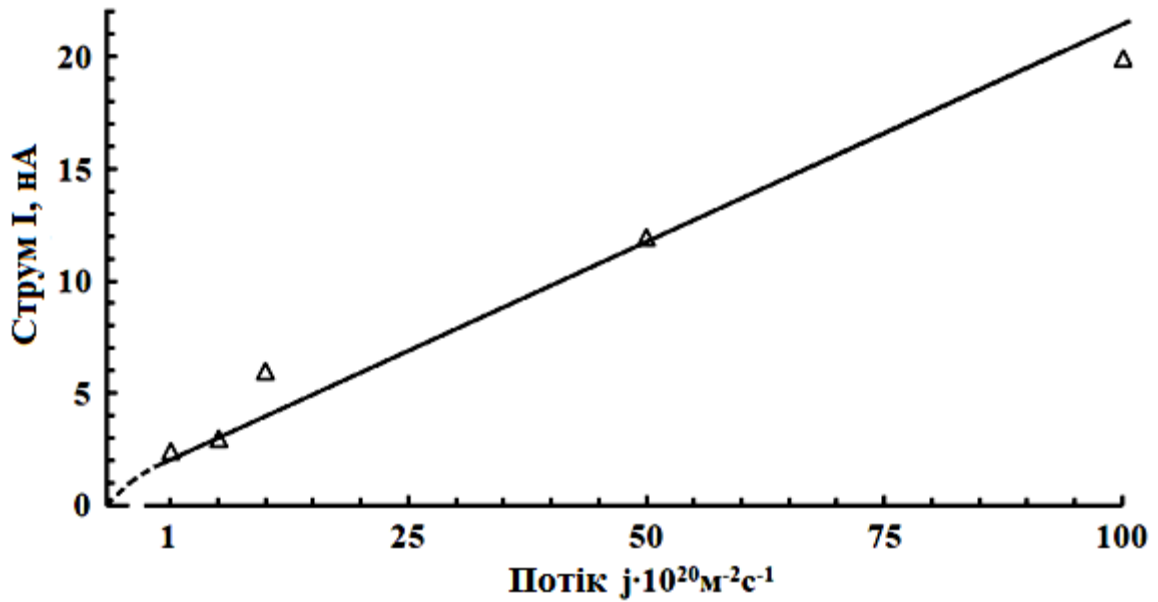


Рис. 4.5. Залежність хемоструму в структурі типу діод Шоттки Pd/n-GaP від потоку атомів водню на зразок ( $T=300\text{K}$ )

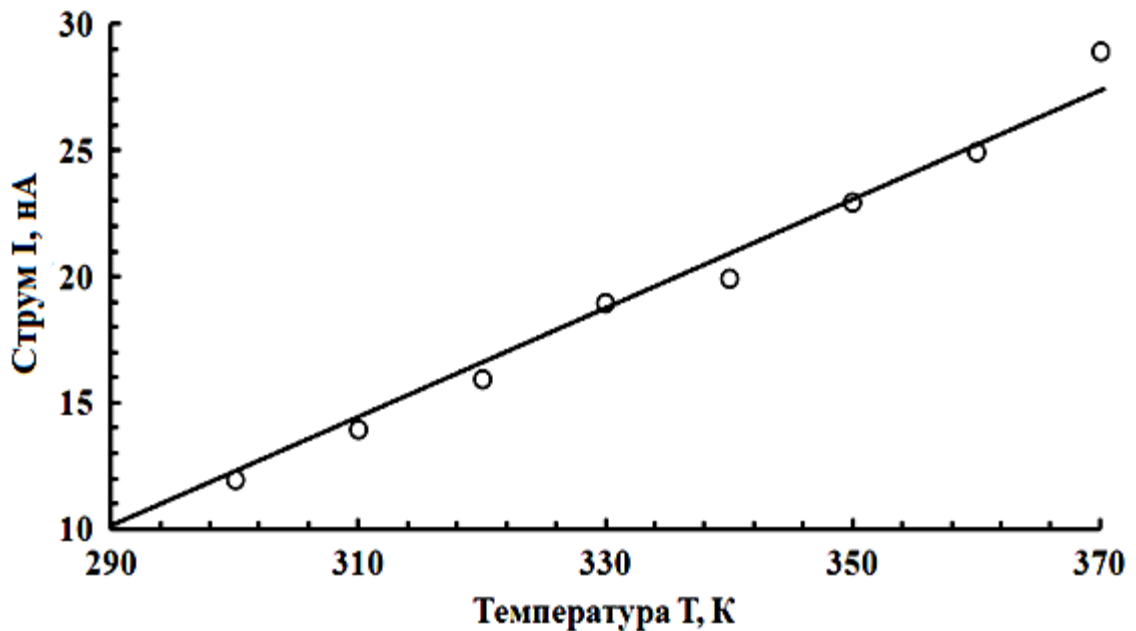


Рис. 4.6. Залежність хемоструму в структурі діода Шоттки Pd/n-GaP від температури зразка ( $j \sim 0,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ )

Взаємодія зразка з атомами водню призводила до помітної зміни його вольт-амперних характеристик. Найбільш чутлива до атомів виявилась ВАХ

при прямому включенні («+» на Pd плівку (анод), «-» на напівпровідник (катод)). Дані залежності зображені на рис. 4.7.

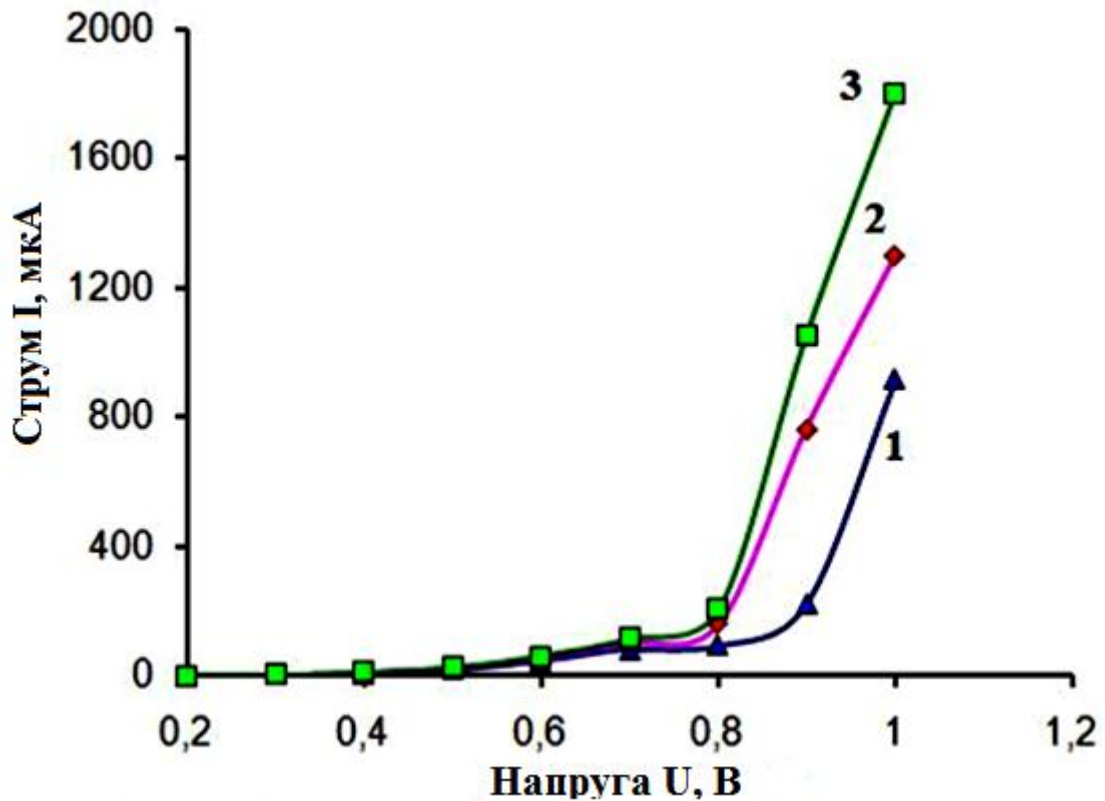


Рис. 4.7. Прямая гілка ВАХ структури Pd/n-GaP в вакуумі (крива 1), при  $j \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (крива 2), при  $j \sim 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (крива 3).  $T = 300\text{K}$

Збільшення струму через досліджувану структуру Pd/n-GaP в присутності атомів при прямому включенні, природно, можна пояснити появою хемоструму при протіканні реакції рекомбінації атомів водню на поверхні паладію і балістичним транспортом цих електронів через бар'єр Шотткі в напівпровідник. Перехід з кривою 1 (відсутність атомів) на криві 2 і 3 при «включенні» атомів здійснювався практично миттєво, а при «виключенні» атомів ВАХ швидко повертався практично у вихідний (вакуумний) стан.

Відомо, що висота бар'єру в структурах типу діод Шотткі на основі напівпровідників групи АІІВV слабо залежить від роботи виходу електронів з металу і визначається в основному власними поверхневими станами напівпровідника [81]. Ми припускаємо, що зміна висоти бар'єру структур метал-напівпровідник при впливі водню або інших адсорбованих газів пов'язана зі зміною роботи виходу електронів з напівпровідника внаслідок

адсорбції атомів на його поверхні (на інтерфейсі). Так, в роботах [134-135] показано, що при адсорбції газів на поверхні структур типу діод Шоттки значно змінюється вигляд вольт-амперних характеристик цих структур.

Ми знайшли також, що на величину прямого струму при рекомбінації атомів водню сильно впливає додаток прямого зміщення до діода. На рис. 4.8 показана залежність величини прямого струму від температури при подачі прямого зміщення на зразок ( $U = 0,5 \text{ В}$ ).

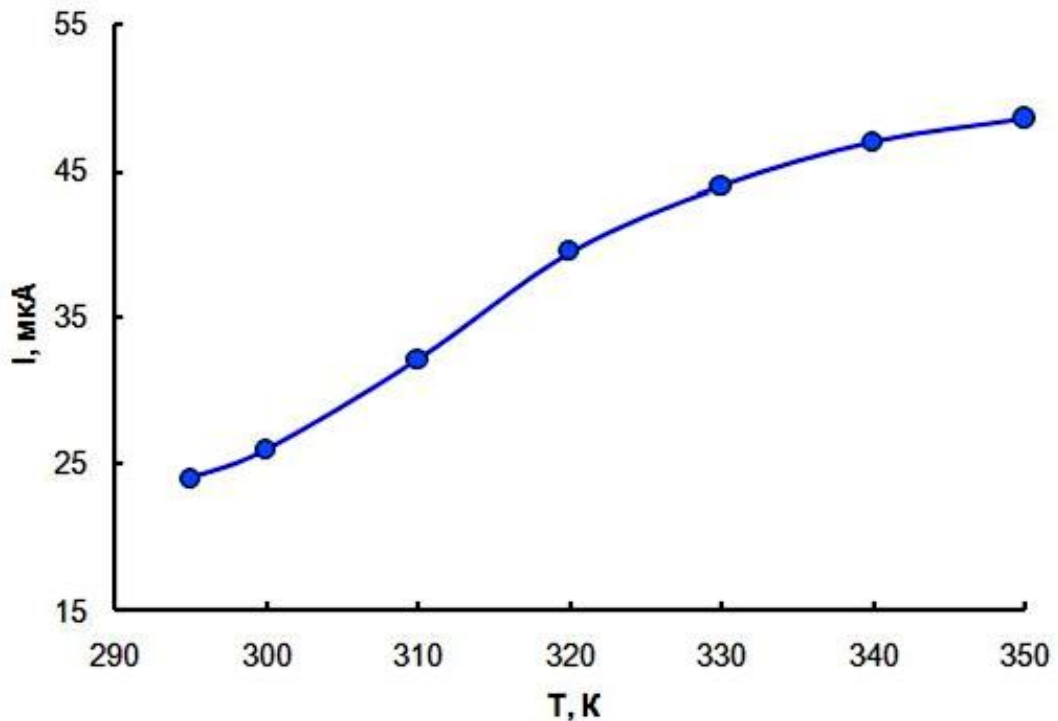


Рис. 4.8. Температурна залежність величини прямого струму при рекомбінації атомів водню в структурі Pd/n-GaP ( $j \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $U_{\text{пр}} = 0,5 \text{ В}$ )

Як видно з рис. 4.8 при збільшенні температури зразка збільшується його чутливість до атомарному водню і плавно виходить практично на стаціонарне значення при  $T = 350 \text{ К}$ .

Передбачається, що така залежність обумовлена збільшенням кількості «гарячих» електронів в палладієвій плівці в результаті збільшення з температурою швидкості реакції.



#### 4.1.2 Внутрішня емісія електронів і хемоструми в нанодіодах Шотткі Pd/n-Si під дією потоку атомів водню

На рис. 4.9 показаний типовий вид кінетики струму, що генерується діодом Шотткі при взаємодії паладієвої плівки з атомарним воднем (адсорбція і рекомбінація атомів). На цьому ж рис. показана кінетика зміни температури плівки в результаті її нагрівання при взаємодії з атомами.

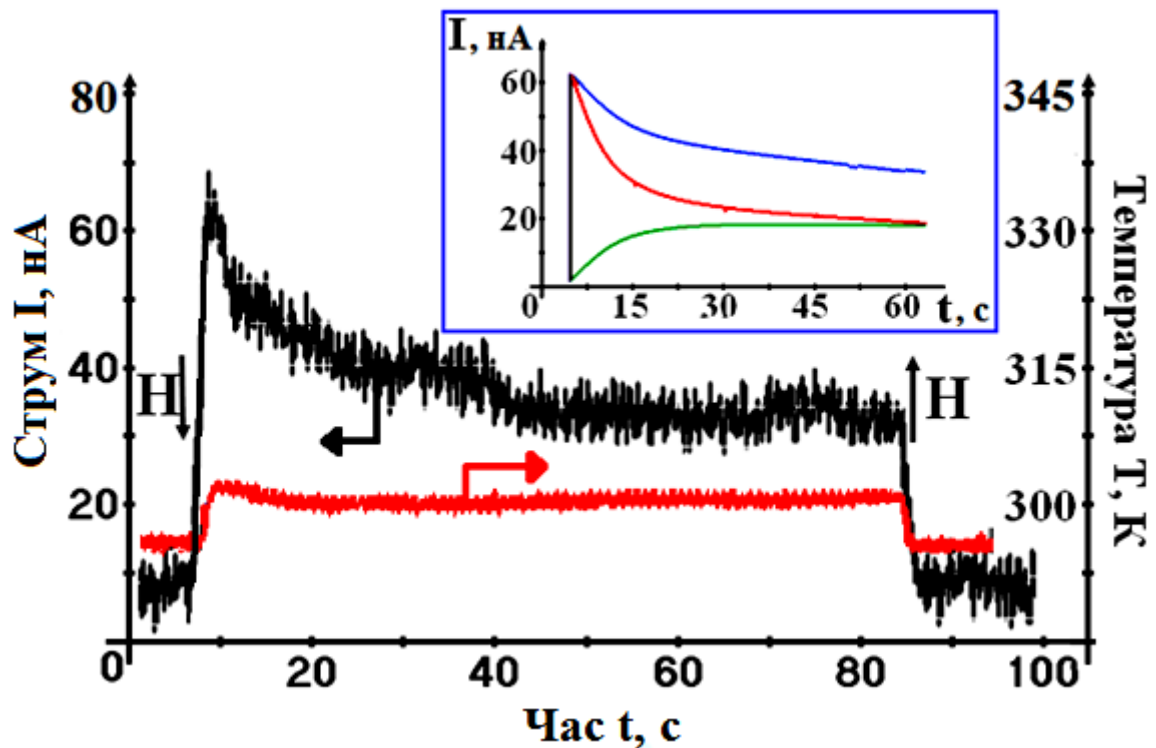


Рис. 4.9. Типові кінетичні криві хемоструму в діоді Шотткі Pd/n-Si і розігріву нанометрової металевої плівки Pd при взаємодії з атомами H ( $T = 297\text{K}$ ,  $j \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) Моменти «включення» ( $\downarrow$ ) і «виключення» ( $\uparrow$ ) потоку атомів показані стрілками

Можна бачити, що в момент «включення» атомів спостерігається сплеск струму величиною  $\sim 70$  нА, який потім плавно спадає, досягаючи за  $\sim 50$  с стаціонарного значення на рівні  $\sim 30$  нА. Температура плівки при цьому зростає, трішки відстаючи в часі від струму. Різниця температур  $T$  між плівкою і тильною частиною структури в стаціонарному стані становить  $\sim 5$  градусів при  $T$  структури 310К.

Щоб виділити істинний хемострум з суммарного струму, який включає в себе термоелектричну складову  $I_{\text{термо}}$ , ми визначили залежність  $I_{\text{термо}}$  від різниці температур  $\Delta T$  між плівкою і тильною частиною структури. Різницю  $\Delta T$  створювали швидким нагрівом паладієвої плівки зовнішнім джерелом тепла (100-ватна галогенна лампа накаливання з ІЧ світлофільтром). На рис. 4.10 показані виміряні одночасно кінетики термоструму і температури плівки, які дозволяють в кожен момент часу обчислити  $\Delta T$  (відносно температури усієї ячейки) і тим самим методом знайти залежність  $I_{\text{термо}}(\Delta T)$ .

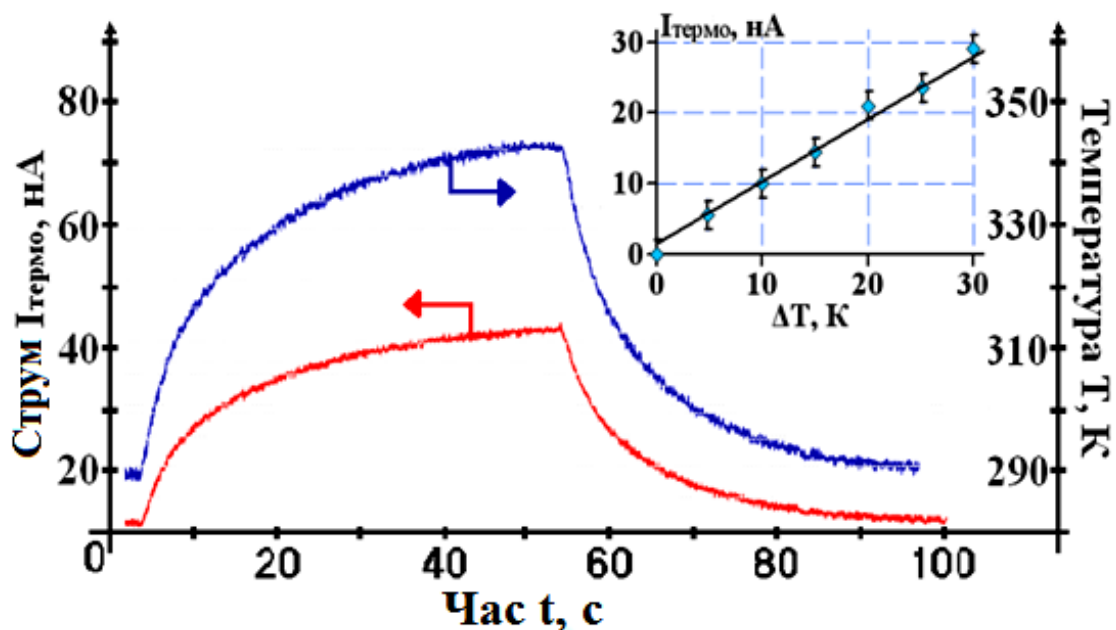


Рис. 4.10. Виміряні одночасно кінетики термоструму і температури плівки (вставка) в нанодіоді Pd/n-Si

Як вийшло (див. вставку на рис. 4.10), вказана залежність майже лінійна з коефіцієнтом  $\sim 1 \text{ nA/градус}$ , при цьому термострум і сумарний струм однонаправлені. Отже, при спостереженому нами загальному стаціонарному струму в структурі 30 нА на долю термоструму при знайденому розігріві плівки  $\Delta T = 5^\circ$  доводиться тільки 5 нА. Це означає, що струм який спостерігається у досліджуваній структурі, при протіканні на її поверхні хімічної реакції є в умовах досліду майже повністю хемострумом. Вирішення цього питання має принципове значення, тому що в літературі зустрічаються

різні твердження щодо вкладу хемоструму в сумарний струм аж до повного заперечення існування хемострумів [136].

При аналізі кінетики хемоструму (рис. 4.9) ми виходимо з того, що в його генерацію можуть вносити виходячи з енергетичних міркувань внесок обидві елементарні стадії реакції рекомбінації атомів - акт адсорбції і акт власне асоціації в молекулу двох атомів водню, один з яких налітає з газової фази (механізм Райділа-Ілі)



Тут Н – атом в газовій фазі, HS – атом Н, адсорбований на поверхні S. Над стрілками вказані екзотермічні ефекти кожної з стадій – адсорбційної-  $q_1$ , і рекомбінаційної  $q_2$  ( $q_1 + q_2 = D_g = 4,48 \text{eV}$ , енергія дисоціації молекули  $\text{H}_2$  в газовій фазі) Для Pd  $q_1 = 2,2 \text{eV}$ ,  $q_2 = 2,28 \text{eV}$  [136]. Таким чином, при висоті бар'єру Шоткі в системі Pd/n-Si ( $\sim 0,8 \text{eV}$  [137]) і вказаних енергетичних співвідносинах, обидві стадії дійсно можуть бути активними в збудливості гарячих електронів з необхідною енергією для подолання бар'єру Шоткі. На рис. 4.9 (вставка) схематично показано можливе розкладання кінетичної кривої на адсорбційну і рекомбінаційну складові. У момент часу  $t = 0$  (момент «включення» атомів), коли поверхня не заповнена атомами, швидкість їх адсорбції, а з нею і хемострум, максимальні. У міру адсорбційного заповнення поверхні зростає внесок рекомбінаційної складової. У стаціонарному стані хемоструму є сумою «адсорбційного» і «рекомбінаційного» хемострумів, оскільки стаціонарне заповнення поверхні атомами підтримується за рахунок адсорбції.

Отримані дані дозволяють вилучити кількісну інформацію про процеси генерації нерівноважних хемоелектронів в хімічному перетворенні і їх транспорту в системі, що вивчається. Хемострум короткого замикання можна записати у вигляді

$$I_{ch} = I_{ch}^a + I_{ch}^r = \eta_e^a \chi \beta j_e \Delta S + \eta_e^r \chi \gamma \epsilon \Delta S \quad (4.2)$$

Тут перший і другий доданки представляють адсорбційну і рекомбінаційну складові хемоструму відповідно,  $\alpha$  – (вірогідність) прилипання

атому при ударі об поверхню,  $\gamma$  – коефіцієнт (вірогідність) рекомбінації атомів при зіткненні з поверхнею,  $j$  – густина потоку атомів на зразок ( $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ),  $e$  – елементарний заряд,  $\Delta S$  – площа поверхні півки Pd,  $\eta_e^a$  і  $\eta_e^r$  – вірогідності народження гарячого електрону з достатньою енергією в адсорбційній і рекомбінаційній стадіях відповідно,  $\chi$  – прозорість бар'єра для гарячого електрона. В стаціонарному стані інтенсивність адсорбції і рекомбінації рівні, тобто  $\gamma = \alpha$ . При цьому  $I_{ch}^a / I_{ch}^r = \eta_e^a / \eta_e^r$ . Величини  $\eta_e^a$  і  $\eta_e^r$  можуть залежати від теплоти відповідних стадій. У випадку Pd  $q_1 \approx q_2$ , ми можемо оціночно покласти  $\eta_e^a = \eta_e^r$ , що враховано при розкладі  $I_{ch}$  на  $I_{ch}^a$  і  $I_{ch}^r$  (рис. 4.9 вставка). Тоді:

$$I_{ch} = 2\eta_e \chi \cdot \gamma \cdot j e \Delta S \quad (4.3)$$

З останнього відношення можливо оцінити добуток ймовірностей  $\eta_e \cdot \chi$ . Для атомів Н на Pd  $\gamma = 0,11$  і не залежить від  $j$  [54]. Маємо в умовах експерименту  $j \approx 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta S = 10^{-4} \text{ м}^2$ . З урахуванням термоелектричного струму, рівного 5 нА  $I_{ch, \text{стац}} = 30 - 5 = 25 \text{ нА}$ . Отже  $\eta_e \chi = 7,1 \cdot 10^{-6}$ .

#### 4.1.3 Ефект гігантського зростання хемоструму при електричному зміщенні на діоді

Ефективність потрапляння гарячих електронів в атомарному водні у зовнішній ланцюг ( $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  при 297К) виявилась достатньо низькою. Нам вдалось, збільшити вихід хемоелектронів в розрахунку на одну молекулу продукту реакції шляхом подання прямого зміщення на досліджувану структуру («+» на метал, «-» на напівпровідник). Результат експерименту показано на рис. 4.11. За відсутності атомів водню над зразком ВАХ діоду представлено кривою 1 («вакуумна» ВАХ). При включенні потоку атомів ( $j \approx 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) ВАХ набуває вигляд кривої 2. Якщо при прикладеному зміщенні на діоді, наприклад,  $U = 1,2 \text{ В}$  при «увімкненні» і «вимкненні» вказаного потоку атомів, то виникають практично безінерційні скачки струму  $\Delta I$  через структуру між кривими 1 і 2 (див. вставку на рис. 4.11). При  $U = 1,2 \text{ В}$  и  $j \approx 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$  ми

маємо  $I_{ch}(U) = 2,2 \cdot 10^6$  нА. Без зміщення ( $U=0$ ) і такому ж потоці атомів  $j \cong 10^{21}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> хемострум  $I_{ch}(0) = 35$  нА (рис. 4.10). В масштабі рис. 4.12 струм 35 нА при  $U=0$  не побачити. Маємо таким чином,  $I_{ch}(U)/I_{ch}(0) = 2,2 \cdot 10^6$  нА/35 нА =  $0,63 \cdot 10^5$ . Таким чином, ефективність  $\chi\eta_e$  при наявності зміщення збільшується в цьому випадку майже на 5 порядків величини і досягає  $\sim 7,1 \cdot 10^{-6} \times 0,63 \cdot 10^5 = 4,5 \cdot 10^{-1}$  [130]. Оскільки заміщення не може змінити величину  $\eta_e$  у відношенні  $\eta_e\chi$  (вона визначається внутрішньою динамікою передачі енергії у хімічному акті), то такий різкий зріст хемоструму треба пояснити великим збільшенням прозорості бар'єру Шотткі при наявності зміщення, тобто величини  $\chi$ . Представлений ефект ми назвали гігантським зростанням хемоструму (при електричному зміщенні на діоді).

Цьому явищу в даний час можна дати тільки попередню інтерпретацію. Загальна причина полягає в кардинальній зміні стану межі (інтерфейсу) між плівкою і напівпровідником при наявності зміщення. Так при позитивному зміщенні відбувається звуження бар'єру Шотткі, і, як наслідок, збільшення ймовірності його тунельного подолання електронами. Тому лише невелика частина електронів долає бар'єр Шотткі «поверх бар'єру», інші проходять бар'єр тунельно або відбиваються від бар'єру. При звуженні бар'єру частка тунельного струму різко зростає, що проявляється в зростанні струму на кілька порядків величини (як відомо, ширина бар'єру стоїть в експоненті формули, яка описує тунельний ефект).

Також, мабуть в даний ефект вносить вклад вплив адсорбованого водню в паладієвій плівці діода Шотткі.

Аналогічні обчислення за тією ж методикою для зразка Pd/n-GaP також показали наявність ефекту гігантського зростання хемоструму при електричному зміщенні на діоді. При  $U = 1.5$ В величина  $\chi\eta_e$  зростає на 5 порядків величини.

Правильність розрахунку зростання ефективності надходження електронів в зовнішній ланцюг можна також зробити наступним чином. При тому ж  $U =$

1,2 В (або будь-якому іншому) ми можемо стрибкоподібно підвищувати або знижувати потік атомів від  $j_1 \cong 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$  (крива 2) до  $j_2 \cong 10^{22} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$  (крива 3). Різниця струмів  $\Delta I_{\text{ch}}^{(2)}(U) - \Delta I_{\text{ch}}^{(1)}(U)$  буде являти собою різницю відповідних хемострумів (індекси 2 і 1 над величинами  $\Delta I_{\text{ch}}$  відповідають потокам атомів  $j_2$  и  $j_1$ ). Для діода Pd/n-Si ми отримали в нашому випадку  $\Delta I_{\text{ch}}^{(2)}/\Delta I_{\text{ch}}^{(1)} \approx 10$ .

У стільки ж разів потік  $j_2$  більше потоку  $j_1$ , тобто хемострум лінійно залежить від  $j$  (як на рис. 4.5).

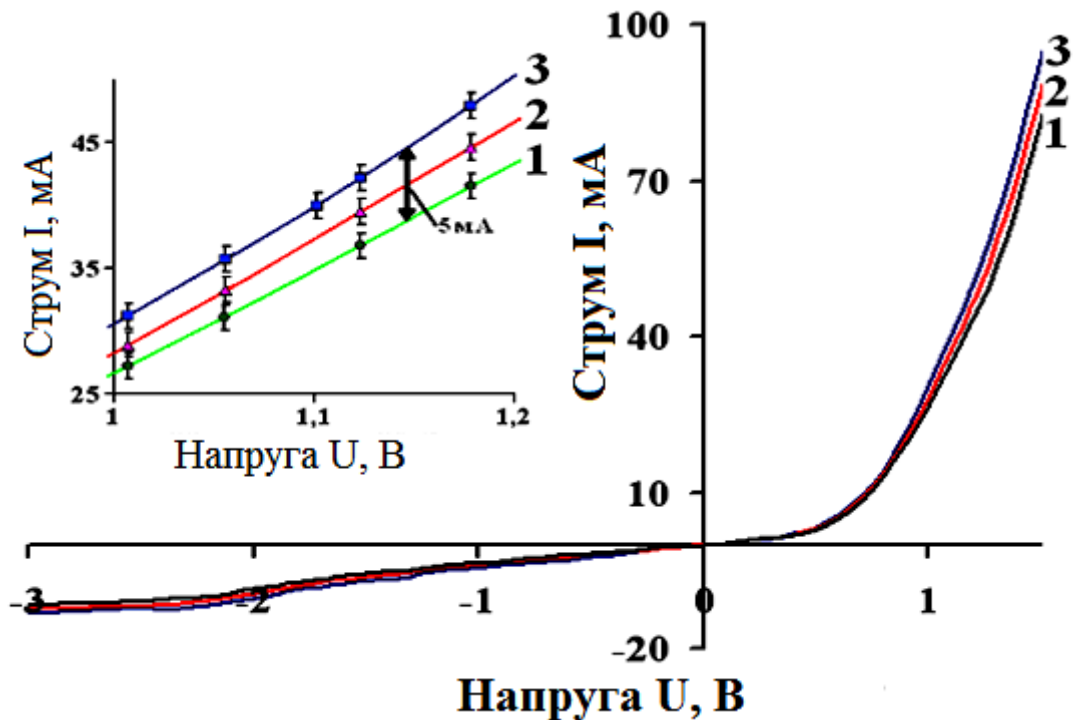


Рис. 4.11. Вольт-амперні характеристики структури Pd/n-Si при  $T=295\text{K}$ : 1- в вакуумі, 2- $j \sim 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$ , 3- $j \sim 10^{22} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$  (на вставці показані стрибки струму при «включенні» і «виключенні» потоку атомів)

#### 4.2 Генерація хемострумів в наноструктурі Pd / n-Si в реакційних молекулярних зіткненнях $\text{H}_2 + \text{O}_2$

Нами виконані експерименти зі спостереження інжекції гарячих електронів і в більш складних реакційних зіткненнях на поверхні металу. Досліджувалося перетворення змішаного потоку молекул  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  в потік молекул води на тому ж нанодіоді Шоттки Pd/n-Si. У вакуумну камеру зі зразком напускалась стехіометрична суміш  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Молекули води починали утворюватися вже при

температурі паладієвої плівки 310К, генеруючи хемострум близько 40нА при  $P \approx 10$ Па (рис. 4.12). За перетвореннями на поверхні ми могли стежити незалежно за показаннями мас-спектрометра МХ-7304, налаштованого на лінію  $H_2O$ , і манометрично - по зменшенню тиску в замкнутій камері, де протікає взаємодія.

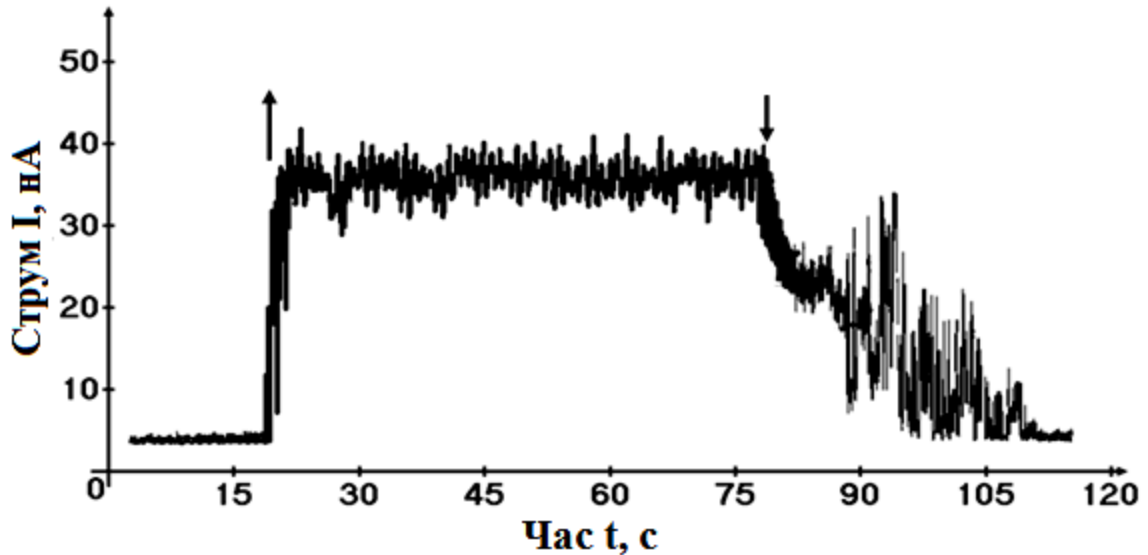


Рис. 4.12. Кінетика хемоструму генеруємого нанодіодом Шотткі при взаємодії з потоком молекул  $H_2 + O_2$  ( $T = 310$ К,  $P_{\text{суміші}} \approx 10$ Па). Момент напуску молекул в камеру ( $\uparrow$ ) і початка відкачування ( $\downarrow$ ) вказані стрілками

Ці досліди дозволили оцінити ефективність надходження гарячих електронів в зовнішній ланцюг в розрахунку на одну утворювану молекулу  $H_2O$ . Кількість електронів, що виникли в ході реакції, визначали інтеграцією хемоструму за деякий обраний проміжок часу. Ми знайшли, що за 192с в ланцюг надійшло  $n_e = 1,46 \cdot 10^{13}$  електронів. При цьому тиск в замкнутому об'ємі впав на  $\Delta p = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Згідно з рівнянням стану це відповідає спаду концентрації молекул в камері зі зразком на величину  $\Delta n_m = \Delta p / kT$ , рівну в цьому випадку  $0,6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . З урахуванням обсягу реакційної камери 1,5л і стехіометричних коефіцієнтів реакції число утворених молекул води за даний проміжок часу склало  $N = 0,6 \cdot 10^{15}$  молекул. Отже шукана ефективність  $\chi_{n_e} = n_e / N = 2,4 \cdot 10^{-2}$ . Цю величину можливо порівняти з такою для цієї реакції на нанодіоді Шотткі Pt/TiO<sub>2</sub> [94] ( $1,1 \cdot 10^{-4}$ ) і нанодіоді Pd/GaP [51] ( $\sim 0,1$ ).

### 4.3 Нелінійна динаміка і осциляції хемо струму в нано діоді Шотткі Pd/n-Si при окисленні водню киснем

Хемострум в нанодіоді Шотткі здатний практично безінерційно відстежувати швидкість екзотермічної реакції на поверхні металу-каталізатора. Це дозволяє стежити за швидкопротікаючими поверхневими хімічними реакціями, в тому числі за автоколиваннями, якщо реакція протікає в коливальному режимі.

Нами досліджено методом хемострумів протікання реакції окислення водню на паладії за допомогою каталітичного діода Шотткі Pd/n-Si, в тому числі виникнення коливальних режимів в даній реакції.

Передумовою для застосовування згаданого каталітичного діоду стало те що реакція  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  сильно екзотермічна ( $\sim 2,5$  еВ на молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  [73]), по відношенню до висоти бар'єра Шотткі в Pd/n-Si ( $\sim 0,8$  еВ [54]). В цьому випадку можуть виникнути досить енергетичні «гарячі» електрони з енергіями, що перевищують бар'єр Шотткі більше ніж в два рази.

З рис. 4.12 видно, що при відкачці реакційного об'єму, коли тиск суміші  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  досягає деякої досить малої величини, хемострум, що відображає кінетику поверхневих процесів, переходить в коливальний режим.

Реакція на поверхні Pd діоду Шотткі починалась вже при  $T=310$  К при запуску в реакційну камеру стехіометричної газової суміші  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  і протікала стаціонарно в досліджуваній області тисків газу  $0,1 - 1000$  Па. На рис. 4.13, крива 1 представлена кінетика хемоструму  $I$ , який виникав при напуску молекул  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  на нагрітий зразок.

Хемострум  $I$  з'являвся в той же момент часу, коли проводився напуск реакційної суміші газів, швидко досягав стаціонарного значення і не змінювався протягом досліду. При відкачці реакційної суміші тиск  $P$  і хемострум змінювалися симбатно.



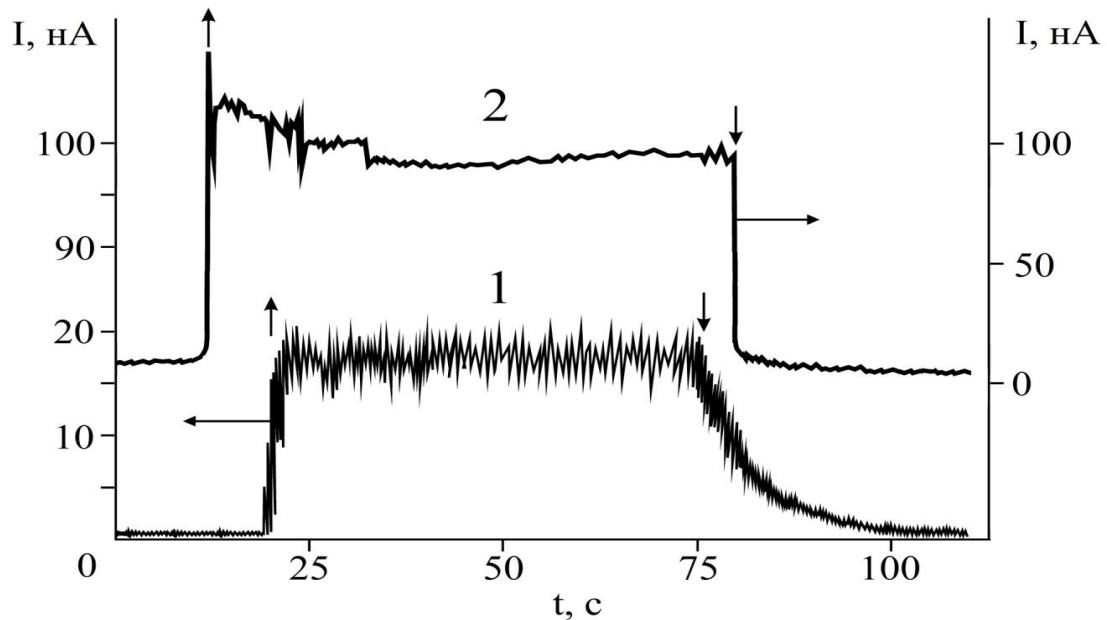


Рис. 4.13. Кінетика хемоструму при впливі на поверхню Pd діода Шоттки Pd/n-Si: 1 - потоку молекул  $O_2+H_2$  (стрілками вказані моменти напуску газу і відкачування); 2 - потоку атомів  $O + H$  (стрілками вказані моменти включення і виключення потоку атомів).  $P_{\text{суміші}}=10$  Па,  $T=315$  К.  $P_{H_2}/P_{O_2}=1$ .

Збільшення температури діода Шоттки Pd/n-Si призводило до збільшення швидкості реакції окислення  $H_2$  на Pd. Величина  $I$ , що визначається швидкістю реакції, зростала з  $T$ . Створення в газовій фазі нерівноважної збуджуючої суміші  $H+H_2+O+O_2$  шляхом диссоціації  $H_2$  и  $O_2$  за допомогою ВЧ-розряда, призводило до збільшення швидкості реакції на Pd і, відповідно, збільшенню хемоструму. На рис. 4.13, крива 2 представлена кінетика хемоструму, генеруючогося одночасно за рахунок протікання реакції молекулярних газів  $H_2+O_2$  (в інтервалі часу  $t=0-12$  і  $t=80-95$  с) і реакцій атомно-молекулярної суміші  $H+O+H_2+O_2$  (в інтервалі часу  $t=12-80$  с), коли на 12-й секунді після напуску  $H_2+O_2$  включався ВЧ-розряд, а на 80-й секунді розряд виключався. Генерація атомів  $H$  і  $O$  в газовій фазі (в співвідношенні концентраціях  $(H+O)/(H_2+O_2) \sim 3\%$ ) в досліді, представлениому на рис. 4.13, призводила до збільшення  $I$  більш ніж в 4 рази, що вказує на істотне збільшення реакційної

здатності нерівноважної газової атмосфери  $\text{H} + \text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ , порівняно з  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Можна помітити деяку незначну невідповідність за величиною спостережуваних величин генерованих хемострумів при однакових умовах експерименту (рис 4.14 і 4.13), що можна пояснити різним ступенем чистоти каталітичної металевої плівки діода Шотткі в результаті її окислення в процесі експерименту.

При тиску  $\text{H}_2 + \text{O}_2$   $P=50$  Па і  $T=320$  К виявлено коливальну поведінку хемоструму (рис. 4.14, крива 1). Коливання не були строго періодичними. Зі зниженням тиску при  $P < 50$  Па могло виникати стохастична поведінка хемоструму в часі (рис. 4.14, крива 2), що вказує на складний характер протікання даної реакції. Зареєстровано також коливальна поведінка хемоструму в діоді Шотткі при  $T = 330-350$  К при напуску атомів  $\text{O}$  на зразок з попередньо адсорбованими атомами  $\text{H}$ . У той же час, преадсорбція атомів  $\text{O}$  і подальший напуск атомів  $\text{H}$  не призводили до виникнення коливань  $I$

Коливальні режими спостерігались також при відхиленні складу реагуючої суміші  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  від стехіометричної з надлишком водню при  $T=320-330$  К і  $P \leq 50$  Па. При більш високих температурах і тисках коливальної поведінки хемоструму не спостерігалось.

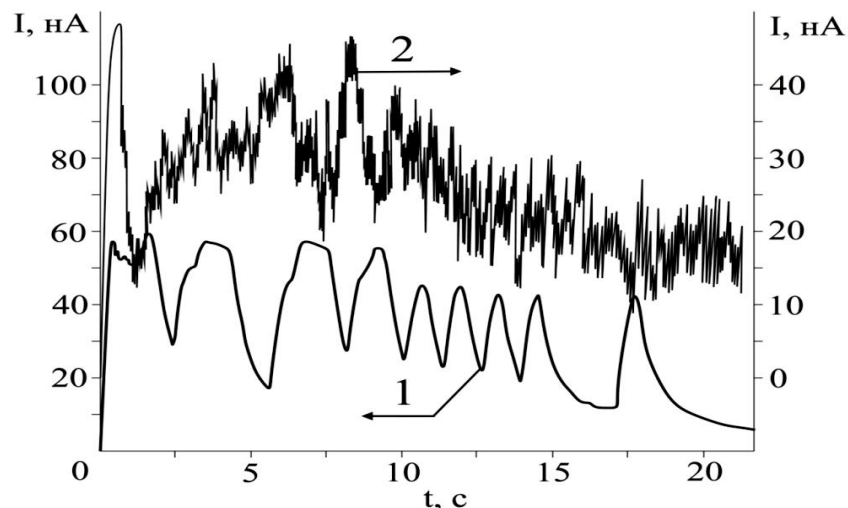
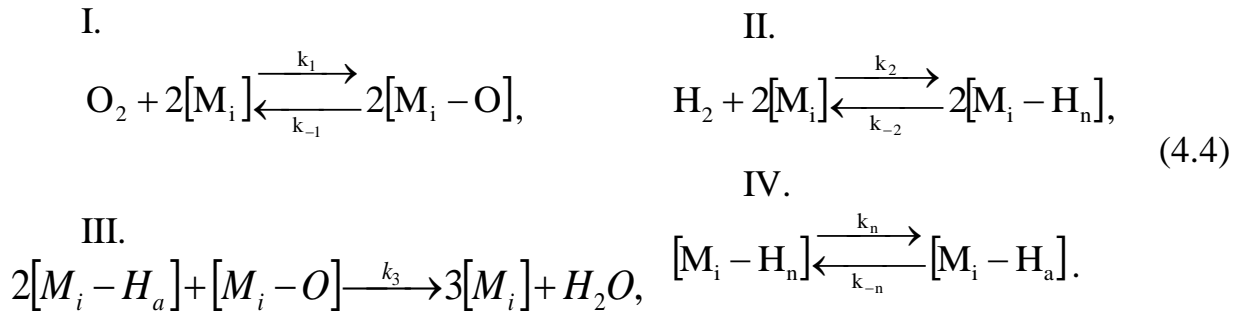


Рис. 4.14. Залежність від часу хемоструму в діоді Шотткі Pd/n-Si в потоці  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ : 1 —  $P=50$  Па,  $T=320$  К; 2 —  $P=30$  Па,  $T=320$  К.  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{O}_2} = 1$

Методом комп'ютерного моделювання під керівництвом проф. Гранкіна В.П. за нашої участі проаналізовано можливі механізми виникнення коливань. За основу кінетичної моделі, яка описує автоколивальну поведінку хемоструму в нанодіоді Шоттки Pd / n-Si при окисленні водню на паладій, взята модель, аналогічна моделі в роботі [138], яка описує окислення H<sub>2</sub> на платині. Однак в свою модель ми ввели просторову неоднорідність поверхні.

Цю модель представимо у вигляді:



У моделі реакція окислення представлена, як протікаюча на кількох автономних підгратках (ділянках), а результуюча швидкість реакції визначається, як результат складання швидкостей реакцій на всіх підгратках (ділянках) каталізатора (стадія I). Тут  $i$  - номер підгратки на поверхні Pd-каталізатора,  $M$ - вільний від адсорбованих частинок атом поверхні,  $[\text{M}_i - \text{H}_a]$ ,  $[\text{M}_i - \text{H}_n]$  — адсорбовані атоми H в активному (a) и неактивному (n) станах відповідно,  $[\text{M}_i - \text{O}]$  — адсорбований атом кисню на поверхні. Над стрілками вказані константи швидкостей відповідних процесів.

Перші дві стадії оборотні і являють собою диссоціативну адсорбцію молекул H<sub>2</sub> і O<sub>2</sub>. Третя необоротна стадія - окислення водню по рекомбінаційному механізму Ленгмюра-Хіншелвуда. Четверта стадія описує процес переходу адсорбованого атома водню між двома станами - активним і неактивним.

Обґрунтуванням моделі є наявні в літературі експериментальні та теоретичні дані про взаємодію водню і кисню з поверхнею паладію. На всіх поверхнях Pd з низькими індексами Міллера молекулярний кисень при звичайних умовах дисоціює на атоми [139]. Це ж відноситься до водню [140].

Неоднорідність поверхні Pd по відношенню до адсорбції атомів Н виражається в існуванні кількох типів центрів адсорбції (див. [140] і посилання там). Їх утворення пов'язане з активною взаємодією водню з паладієм. При цьому утворюється твердий розчин Н-Pd (так звана  $\alpha$ -фаза) і гідрид паладію ( $\beta$ -фаза). Цим фазам відповідають певні центри адсорбції на поверхні Pd.

Фізичній моделі відповідає математична модель процесів, розглянута в [141].

Виникаючий за рахунок протікання реакції хемострум пропорційний швидкості реакції  $\omega$  окислення  $H_2$  на нанорозмірній плівці Pd.

Для моделювання автоколивальних процесів реакції окислення  $H_2$  на Pd була створена програма під керівництвом (В.П. Гранкіна), яка дозволяє проводити чисельний експеримент в двох режимах. Перший реалізується в разі однорідної поверхні Pd, коли параметри системи однакові для всієї поверхні зразка. Другий - режим дискретно неоднорідної поверхні. В цьому випадку задається число підґраток на поверхні, їх відносна вага і константи взаємодії з газовою фазою для кожної підґратки.

На рис. 4.15 представлені отримані з аналізу моделі автоколивання величини хемоструму, що виникають в діоді Шоттки за рахунок реакції окислення  $H_2$  на Pd для чотирьох наборів констант взаємодії для випадку, коли реакція протікає на просторово-однорідній поверхні каталізатора [130].

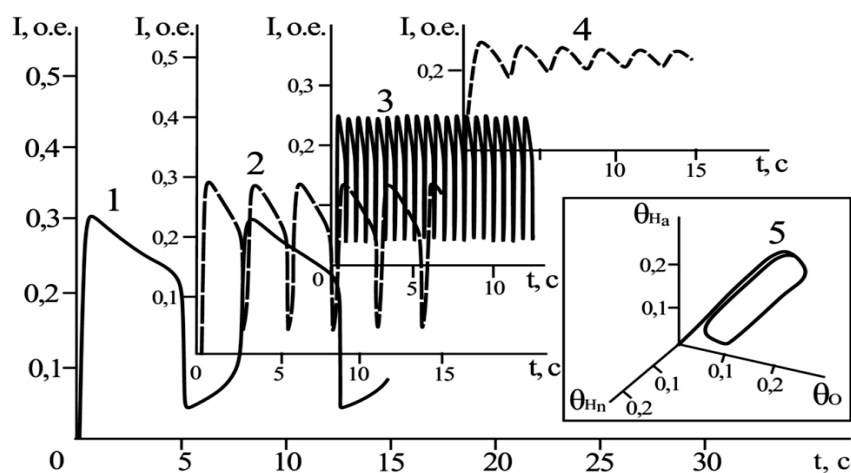


Рис. 4.15. Залежність від часу величини хемоструму при окисненні  $H_2$  на просторово-однорідній поверхні Pd при різних умовах протікання реакції.  
 $T=320$  К. (пояснення в тексті)

При заданих константах взаємодії виникали стаціонарні коливання величини хемоструму, а також заповнень  $\theta$  поверхні частинками на різних центрах в часі з періодом коливань  $T_0 \approx 7$  с; 2,6 с; 0,6 с (криві 1-3 на рис. 4.15), і згасаючі коливання з квазіперіодом  $T \approx 2,4$  з (крива 4). На рис. 4.15, крива 5, показана як приклад фазової діаграми для випадку, представленого на тому ж рис. кривої 1. Фазова діаграма має замкнуту траєкторію, що свідчить про можливість виникнення стаціонарних періодичних коливань.

Для випадку неоднорідної поверхні, поверхня Pd нанодіода Шотткі представляється у вигляді декількох підґраток, характер поведінки величини  $I$  і фазові діаграми змінюються. Розбивка на кілька типів ділянок призводила до появи складної структури в поведінці в часі як хемоструму (рис. 4.16), так і величин заповнень поверхні, і дозволяла отримувати модуляцію автоколивань хемоструму. На рис. 4.16 представлені залежності від часу величини хемоструму при окисленні  $H_2$  на неоднорідній Pd-поверхні нанодіода Шотткі, яка складається з декількох підґраток.

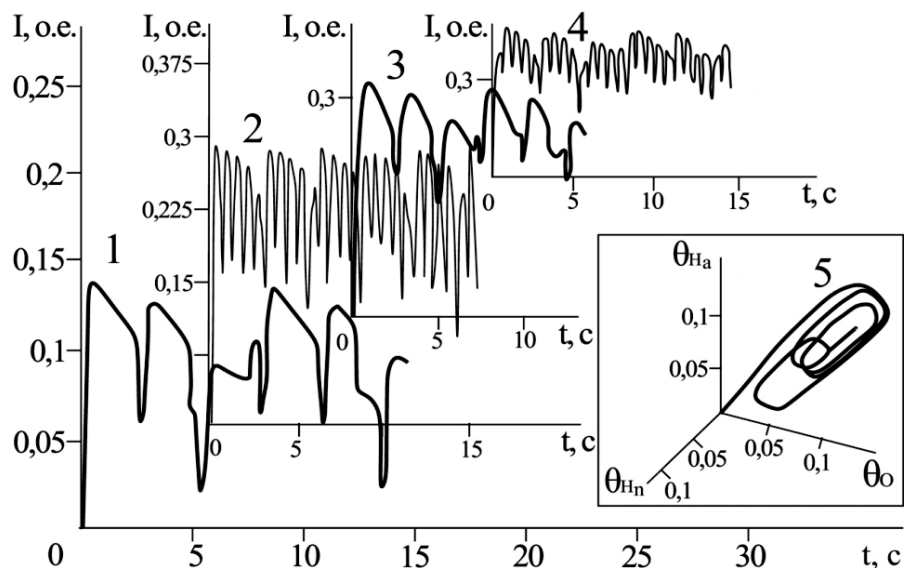


Рис. 4.16. Залежність від часу величини хемоструму при окисленні  $H_2$  на просторово-неоднорідній поверхні каталізатора Pd при різних умовах протікання реакції (пояснення в тексті).  $P_{H_2}/P_{O_2} = 1$ ,  $T=320$  К.

З іншого боку, представлення поверхні у вигляді дуже великого числа локальних ділянок зі своїми індивідуальними властивостями, на кожному з

яких реалізовувався б автоколивальний режим, призводило до стаціонарного (НЕ коливального) рішенням для всієї поверхні.

Хемострум в діоді Шотткі за принципом роботи останнього фактично безінерційний, ( $\Delta t \sim 10^{-12}$  с) і відстежує всі зміни в швидкості реакції, на відміну від мас-спектрометричних або барометричних вимірювань, коли аналізується газова фаза в реакційному об'ємі кінцевого розміру. Це дає вирішальну перевагу в дослідженні швидкоплинних процесів на каталізаторі за допомогою нанодіода Шотткі, що демонструють вищенаведені експерименти.

Метод каталітичного нанодіода Шотткі показав себе ефективним способом «візуалізації» реакції. Це новий фізичний метод в дослідженні атомно-молекулярних і електронних процесів на поверхні каталізатора, що дозволяє порівняно просто стежити за швидкістю поверхневих процесів на основі тільки фізичних (електричних) вимірювань. Саме це дозволило нам виявити складну кінетичну поведінку реакції окислення водню на поверхні паладію.

#### **Висновки до розділу 4**

Досліджена кінетика хемострумів в структурах діодів Шотткі Pd/n-GaP, Pd/n-Si при протіканні на їх поверхні реакцій рекомбінації атомів H + H.

Вивчена внутрішня емісія з поверхні металу (Pd) в напівпровідник гарячих електронів, які отримують енергію від «реакційних» атомних зіткнень в потоках атомів водню або змішаних потоках молекул H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>.

Для деяких систем визначена ефективність надходження хемоелектронів в зовнішній ланцюг в розрахунку на один акт взаємодії (або на молекулу продукту).

Кінетичні дослідження в системі H-Pd/n-Si і енергетичні міркування дозволяють припустити, що гарячі електрони, інжектвані в напівпровідник, отримують свою енергію, як в актах адсорбції, так і рекомбінації атомів H (в молекулу).

Ефективність надходження електронів в зовнішній ланцюг визначається добутком імовірності утворенням гарячого електрона в хімічному зіткненні  $\eta_e$  і коефіцієнта прозорості  $\chi$  бар'єру Шотткі. Подача прямого зміщення на діод підвищує ефективність  $\eta_e\chi$  на кілька порядків величини.

Досліджена методом хемострумів реакція окислення водню на паладії за допомогою каталітичного нанорозмірного діода Шотткі Pd/n-Si. Генерація хемоструму виникала при протіканні на поверхні паладію реакцій частинок  $H_2 + O_2$  та  $H + O + H_2 + O_2$  і, в деяких випадках, носила автоколивальний характер. Знайдено умови виникнення коливальних режимів поведінки хемоструму.

Показано, що метод каталітичного нанодіода Шотткі є ефективним способом «візуалізації» реакції і може бути використаний як новий фізичний метод в дослідженні атомно-молекулярних і електронних процесів на поверхні каталізатора.

Ефект хемогенерації струмів в діодах Шотткі свідчить однозначно, що в елементарному акті хімічної реакції електронам металу можуть передаватися порції енергії, які перевищують висоту бар'єру Шотткі (зазвичай 0,5-1,5 eV), що вказує на можливість створення міні-генераторів струму на основі нанодіодов Шотткі і сенсорів атомних частинок [142-143].

## РОЗДІЛ 5

### ПОЗДОВЖНІЙ ХЕМОВЕНТИЛЬНИЙ ЕФЕКТ НА P-N ПЕРЕХОДАХ

#### 5.1 Методика експерименту, основні характеристики досліджуваних зразків

Генерація вентильної хемоерс і хемотрумів досліджувалася на ряді напівпровідникових p-n переходів: селенові, кремнієві переходи на основі карбиду кремнію і ланцюги послідовно з'єднаних p-n переходів на основі телуриду кадмію (так звані плівки з косим напиленням).

Напівпровідникові структури на основі політипу 6H-SiC були отримані нанесенням методом сублімації шару p-типу нанометрової товщини (10-30нм), легованого алюмінієм, на підкладку SiC n-типу (легована азотом). Зразок мав форму квадрата зі стороною 5мм, нижній n-шар якого товщиною 100-200мкм забезпечений омичним контактом. На верхній шар нанесено омичний контакт в формі квадрата зі стороною 1 мм.

Нами використовувались планарні селенові p-n переходи з площею поверхні  $\sim 1\text{см}^2$ . Товщина «верхнього» n-шару складала близько 2мкм (сильно легований кадмієм), а «нижнього» p-шару  $\sim 70\text{мкм}$ . Концентрація основних носіїв в обох шарах була приблизно  $10^{15}-10^{16}\text{см}^{-3}$ .

Плівка CdTe на підкладці з кварцового скла була забезпечена алюмінієвими невикривляючими контактами і мала розміри 3x17 мм. Невикривляючий характер напилених контактів перевірявся за вольт-амперними характеристиками. Товщина плівки в середньому дорівнювала 70 мкм. Опір плівки становив близько  $\sim 10^{10}\text{ Ом}$  (при  $T \approx 293\text{ K}$ ).

В якості кремнієвих p-n переходів використовувалися фабричні зразки сонячних елементів (sollar cell), але без верхнього захисного просвітлюючого покриття. Верхній n-шар p-n-переходу утворений шляхом дифузії фосфору в кремнієвій пластині, а базовий p-шар легований бором. Омичні контакти до обох шарів були виконані за допомогою срібла (Ag). За всіма технологічними



параметрами зразки мали стандартні характеристики для сонячних батарей з монокристалічного кремнію, проте зміни в технології виготовлення зразків, на яких проводили експерименти, були введені так, щоб верхній шар напівпровідника залишився без захисного покриття, тим самим забезпечувалась можливість доступу реагентів до його поверхні. Структура фотоелектричного перетворювача (сонячного елемента) зображена на рис 5.1.

Поверхневий опір кремнію складав 45 – 50 Ом/м, поверхнева концентрація фосфору була  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , товщина бази дорівнювала 200 мкм, концентрація бора  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Поміж шарами 4 і 5 мається плівка (товщиною до 5 мкм) силуміна, який виконує роль тильного дзеркала і провідника, яка ніяк не впливала на величину генеруємих хемоерс і хемостоумів при протіканні хімічних реакцій на зразку.

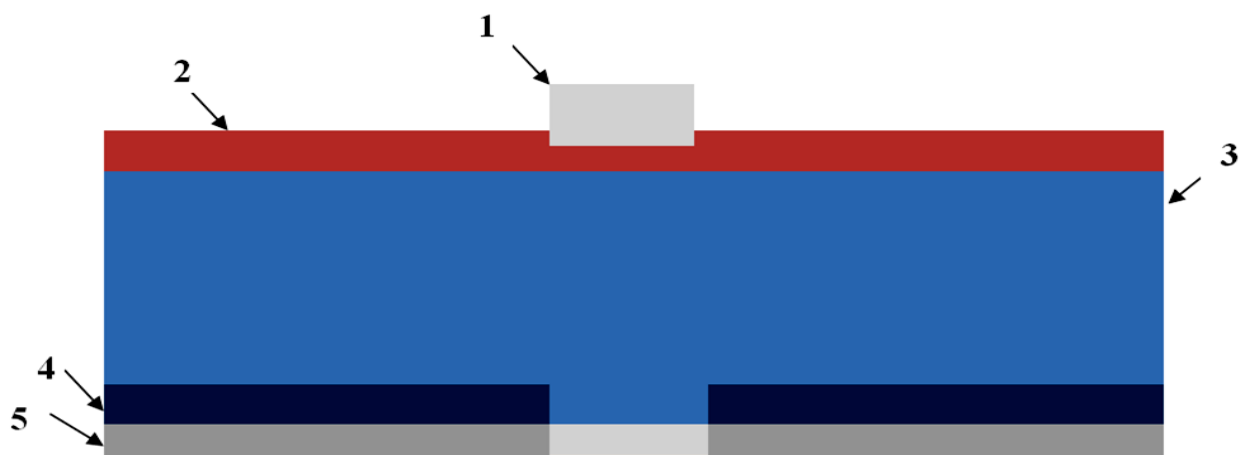


Рис. 5.1. Структура зразка solar cell: вид збоку (в розрізі)

1 – Шина з Ag (отримана шляхом спікання частинок срібла, що входять до складу металомісткості пасти), 2 - катод (n +), отриманий шляхом дифузії фосфору в кремній. Глибина емітера 0.2 - 0.3 мкм, 3 - база (p) - пластина кремнію, легований бором, 4 - BSF (тягнуче поле) - область бази, легована алюмінієм в процесі вплавлення контактів (глибина 4-6 мкм), 5 - Шар срібно-алюмінієвої пасти.

У дослідях ми використовували фабричний зразок, розрізаний на квадрати розміром 2x2см.

Морфологія поверхні кремнієвого зразка (111) досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопа REM-109

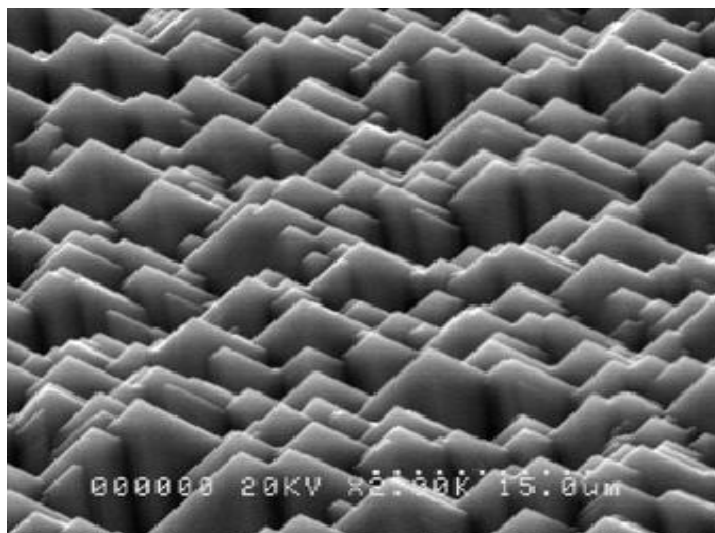


Рис. 5.2. Морфологія поверхні сонячного елемента

### 5.1.1 Техніка вимірювань. Тренування зразків і очистка поверхні

Кристалотримачі виконані у формі паралелепіпеда з листової міді товщиною 0.5мм по типу оксидного катода вакуумних ламп. Детальний опис кристалотримача і техніки контролю та вимірювання температур описано в розділі 2, п. 2.1.9.

Вільні атоми та радикали отримували шляхом дисоціації спектрально-чистих молекулярних газів (чистота 99,9%) з допомогою ВЧ розряду (45Мгц) в трубці Вуда (див. Розділ 2). Концентрацію атомів в газовій фазі в зразку (а отже потік атомів на зразок) визначали ізотермічним прецизійним дротяним платиновим мікрокалориметром. Вимірювання проводилися в температурному інтервалі 300-380К.

Для вимірювання хемо-е.р.с. та хемострумів використовувалась вимірювальна система, що складається з блоку підсилення сигналів і блоку реєстрації, детальний опис якої наводиться у розділі 2 (п. 2.2) та у Додатку 1. Вимірювальна схема завдяки своїй чутливості дозволяла оцінити роль заважаючих факторів при реєстрації хемо-ерс, зокрема, врахувати можливий внесок термо-е.р.с. внаслідок розігріву лицьового шару структури теплотою реакції. В умовах дослідів термо-е.р.с. зазвичай не перевищувала кількох мкВ,

тобто становила недоцільно малу частину реєстрованого сигналу. Загальна схема вимірювань і контролю температури показана на рис. 5.3.

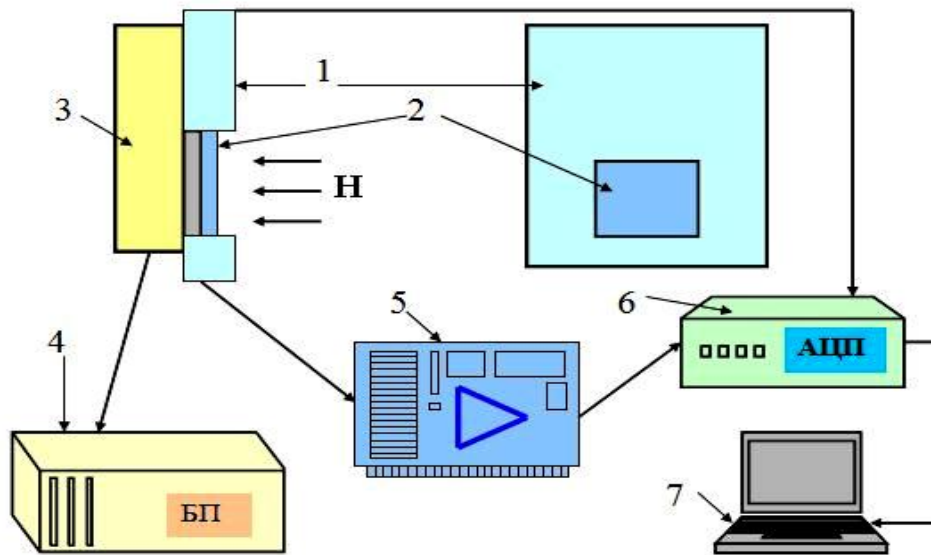


Рис. 5.3. Вимірювальна схема для спостереження генерації хемострумів та хемоерс в досліджуваних зразках при рекомбінації атомів на їх поверхні  
1 – фторопластова маска, 2 – зразок, 3-мікронагрівач, 4-температурний контролер, 5-інструментальний підсилювальний блок, 5-аналого-цифровий перетворювач (АЦП), 7-ПК

Перед проведенням дослідів для отримання оптимальних результатів поверхня зразків проходила кілька етапів тренування (див. п. тренування зразків Розділ 2). Ефективність тренування поверхні контролювалася за мас-спектрометричними даними та, головне, за формою кривих і величиною ефектів. Добре очищена поверхня давала повторюваність за розміром та формою кривих, що досліджуються при однакових умовах експерименту на рівні 95-97%.

Окремо для кремнієвих зразків перед монтуванням зразка в кристалотримач для зняття шару  $\text{SiO}_2$  активна поверхня протравлювалася у водному розчині плавикової кислоти. Для запобігання стравлювання фронтальних контактів до зразка, вони попередньо захищалися кремнійорганічним лаком або силіконом. Час травлення і концентрація розчину HF визначалися емпірично, виходячи зі ступеня окиснення поверхні. Після травлення в розчині HF та розміщенням у вакуумній камері кремнієвий зразок

бомбардувався під великими кутами іонами аргону та/або водню з енергією  $\sim 0,5$  кеВ при температурі 340-350К. Після  $\sim 10$ хв обробки іонами спостерігалось різке збільшення генерованого струму в структурі при бомбардуванні іонами, а також збільшення струму при рекомбінації атомів водню на його поверхні. Мас-спектрометр при цьому показував практично чистий безмасляний вакуум у камері зі зразком.

Перед проведенням вимірювань на очищених та незабруднених зразках знімалися вольт-амперні характеристики при температурі 300К в повній темряві. Вид прямих і зворотних гілок ВАХ показаний на рис 5.4-5.6.

На рис. 5.4 представлена вольт-амперна характеристика (ВАХ) досліджуваного селенового р-п переходу у вакуумі. Як бачимо, вона має типовий діодний характер. Зворотна гілка ВАХ та схематичне зображення підключення зразка показані на вставці. З температурних залежностей положення ВАХ обчислена висота бар'єру на Se р-п переході складає  $\sim 0,95$  еВ.

На рис. 5.5 представлена вольт-амперна характеристика (ВАХ), знята у вакуумі для зразка р-п переходу на основі карбиду кремнію. Як бачимо, вона має типовий діодний характер.

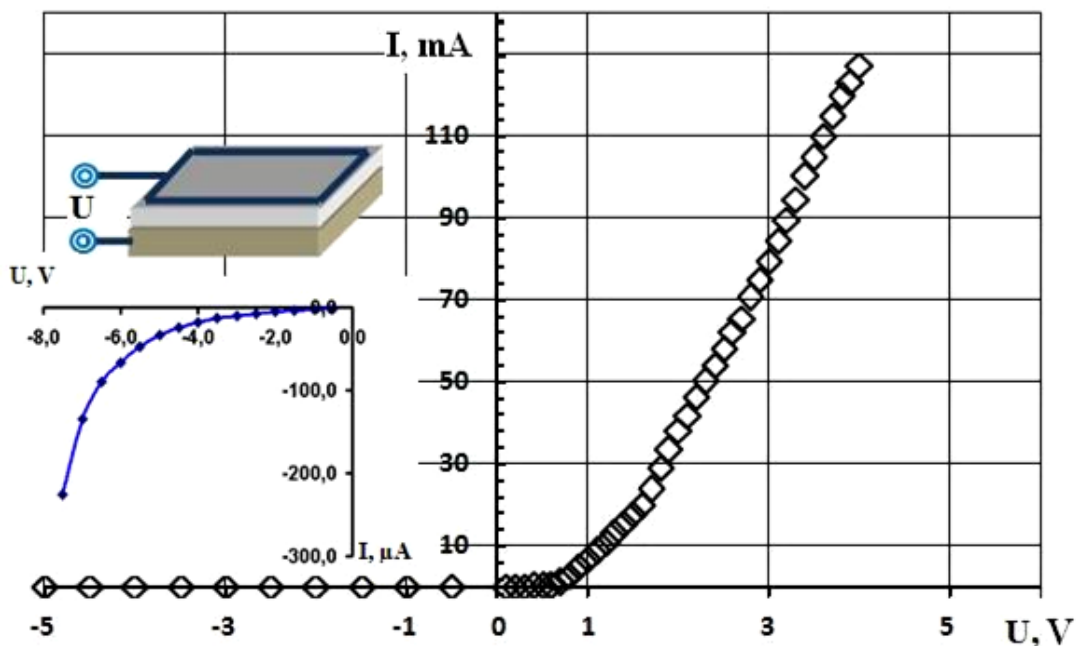


Рис. 5.4. Вольт-амперні характеристики досліджуваної селенової структури, зняті у вакуумі в темряві ( $P=10^{-3}$  Па,  $T=300$ К). На вставці зображена зворотна гілка ВАХ і схематичне зображення зразка.

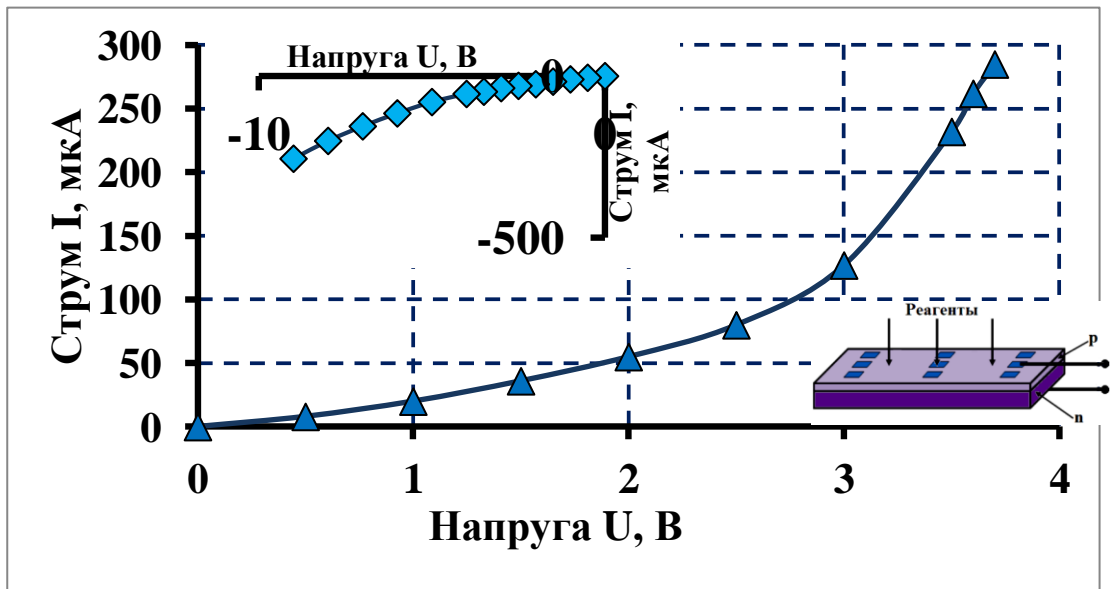


Рис. 5.5. Вольт-амперні характеристики р-п переходу SiC (зняті у вакуумі при темряві ( $p=10^{-3}$  Па,  $T=300\text{K}$ )). На вставці зображена зворотна гілка ВАХ та схематичне зображення зразка при подачі реагентів на його поверхню

Рис. 5.6 – демонструє вольт-амперну характеристику досліджуваного кремнієвого р-п переходу у вакуумі. Вона також має стандартний вигляд, типовий для діодної структури. Зворотна гілка ВАХ і схема досліджуваного зразка показані на вставці.

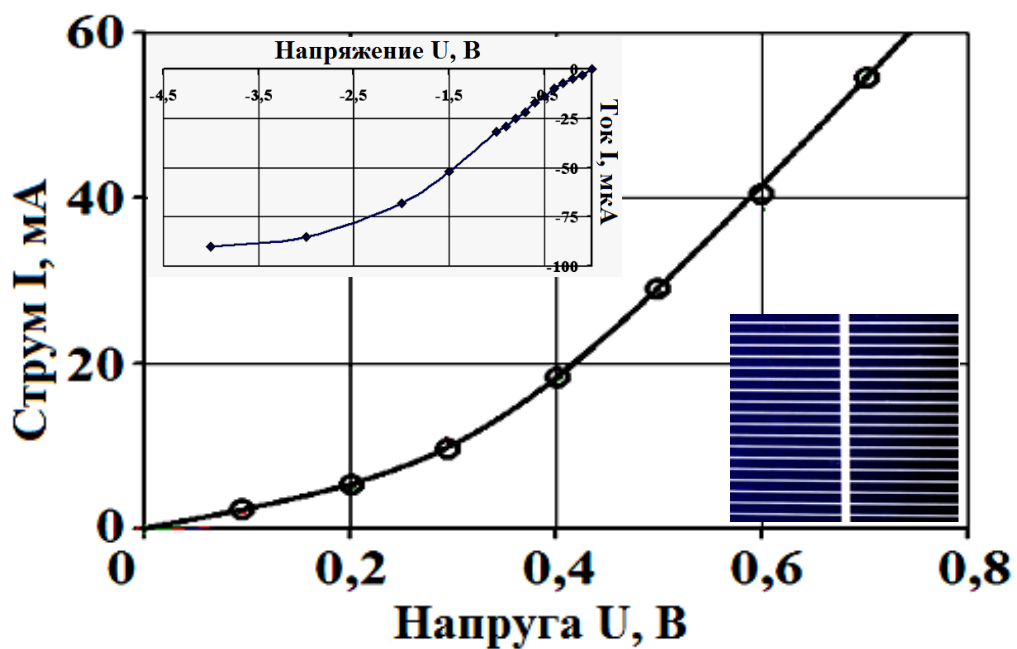


Рис. 5.6. Вольт-амперні характеристики кремнієвого р-п переходу (зняті у вакуумі в темряві ( $P=10^{-3}$  Па,  $T=300\text{K}$ )). На вставці зображена зворотна гілка ВАХ та вид зразка (сонячного елемента)

## 5.2 Вентильні хемоструми та хемоерс в планарних селенових р-п переходах при рекомбінації на їх поверхні атомів водню

### 5.2.1 Хемоструми та хемоерс при взаємодії селенового р-п переходу з атомарним воднем

На рис. 5.7 показана кінетика хемоструму короткого замикання у досліджуваній структурі при вихідному стані поверхні, на якій був присутній тільки молекулярний водень, та адсорбція атомів Н починалась з моменту включення розряду (відмічений стрілкою) [144].

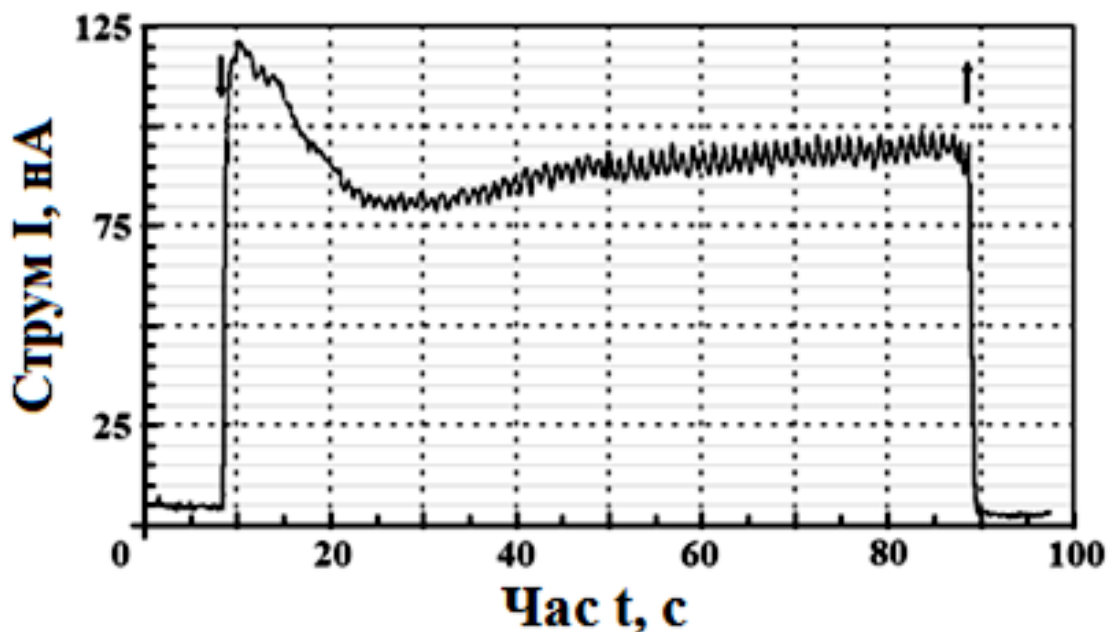
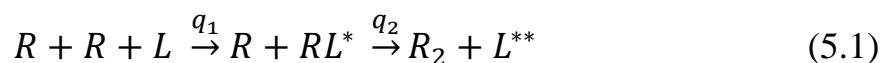


Рис. 5.7. Кінетика хемоструму при рекомбінації атомів водню на поверхні селенового зразку з р-п переходом ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $T=305\text{K}$ ). Стрілками показані моменти «включення» ( $\downarrow$ ) та «виключення» ( $\uparrow$ ) атомів водню.

Хемострум з'являвся майже в той самий момент, коли «включалися» атоми над зразком та наростав до максимуму за короткий час 1-2с. Це означає, що вже акт адсорбції атомів досить екзотермічний (теплота хемосорбції  $q_1$ ), щоб генерувати (e-h) пару в селені. Далі хід кінетики показує, що наступний акт рекомбінації адсорбованого атома з атомом, налітаючим з газової фази, також активний в генерації (e-h) пари, тобто процес протікає за схемою:



Тут  $L$  – символ кристалічної решітки,  $R$  – атом (радикал), зірочкою позначено порушення однієї (e-h) пари в кристалі, а двома зірочками, відповідно, двох пар,  $q_2$  – теплота рекомбінації атомів ( $q_2 = D_g - q_1$ , де  $D_g = 4,48$  eВ – енергія зв'язку у вільній молекулі  $H_2$ ).

Факт участі обох стадій хімічної реакції в генерації хемоструму дозволяє сподіватися на підвищення загальної ефективності хемозбудження напівпровідника у розрахунку на кожен утворювану в реакції молекулу  $H_2$ . Таким чином, хемострум  $I_{ch}$  складається із адсорбційної  $I_{ch}^a$  та власне рекомбінаційної  $I_{ch}^r$  складових, тобто

$$I_{ch}(t) = I_{ch}^a(t) + I_{ch}^r(t) = j \sigma_a N(t) \eta_e^a \xi e S + j \sigma_r N_1(t) \eta_e^r \xi e S \quad (5.2)$$

Тут  $j$  – щільність потоку атомів на зразок ( $m^{-2} s^{-1}$ ),  $\sigma_a$  та  $\sigma_r$  – переріз адсорбції і рекомбінації атомів на поверхні, відповідно;  $N(t)$  та  $N_1(t)$  – поверхневі концентрації вільних і зайнятих адсорбованими атомами центрів поверхні;  $\eta_e^a$  і  $\eta_e^r$  – ймовірності генерації пари у відповідних хімічних актах;  $\xi$  – коефіцієнт «виживання» пари в процесі її дифузії від поверхні к р-п переходу;  $e$  – заряд електрону;  $S$  – площа робочої поверхні планарної структури.

В стаціонарному стані ( $t \rightarrow \infty$ ):

$$I_{ch}(\infty) = I_{ch}^a(\infty) + I_{ch}^r(\infty) = j \alpha(\infty) \eta_e^a \xi e S + j \gamma(\infty) \eta_e^r \xi e S \quad (5.3)$$

(Введено позначення для ймовірності адсорбції атома при зіткненні з поверхнею  $\alpha(t) = \sigma_a N(t)$  та ймовірність рекомбінації налітаючого атома з раніше адсорбованим  $\gamma = \sigma_r N_1(t)$ ).

В (5.3)  $\alpha(\infty) = \sigma_a N(\infty)$  та  $\gamma(\infty) = \sigma_r N_1(\infty)$ . Враховуючи, що в стаціонарному стані число актів адсорбції та актів рекомбінації рівні, тобто  $j \alpha = j \gamma$  (та, відповідно,  $\alpha = \gamma$ ) та, вважаючи для оціночних розрахунків, що  $\eta_e^a = \eta_e^r = \eta_e$ , отримуємо

$$I_{ch}(\infty) = j \gamma(\infty) 2 \eta_e \xi e S \quad (5.4)$$

При виключенні потоку атомів хемострум спадає до свого шумового значення за час (1.5-2) с. Кінетика загасання струму пов'язана з великим часом життя нерівноважних носіїв у селені, що пов'язане з його електронно-пастковою структурою і, більшою мірою, залишковою дифузією атомарного

водню з області розряду. Про це свідчать досліди за спостереженням фотоструму на тому ж зразку рис. 5.8. Останній згасає приблизно за  $\sim 1$  с. при вимкненні збуджуючого світла.

У кінетику згасання хемоструму при «вимкненні» певний внесок, по суті, приносить процес рекомбінації атомів водню на поверхні селену при їх дифузійному «повзанні» при вимкненні джерела атомів по поверхні (механізм рекомбінації атомів Ленгмюра-Хіншенвуда). Про це свідчить, більш швидке згасання хемоструму при підвищенні температури (зростання швидкості міграції атомів по поверхні) [145].

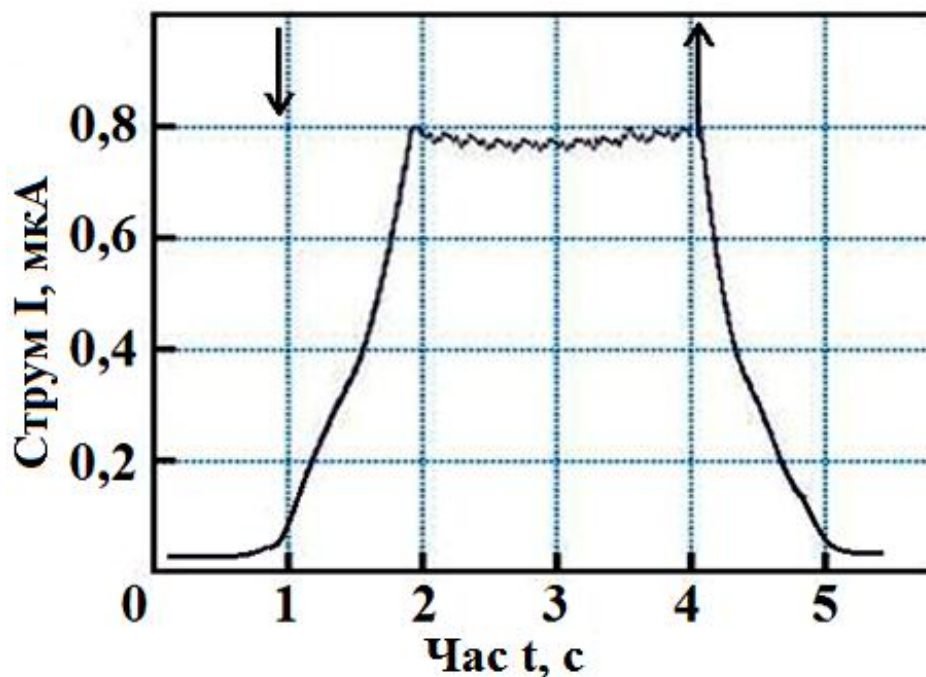


Рис. 5.8. Кінетика фото-струму через р-п перехід при освітленні зразка світлом лампи розжарювання ( $\downarrow$ вкл.,  $\uparrow$ вимк. «включення» і «вимкнення» джерела світла)

На досліджуваних зразках ми визначали також коефіцієнт рекомбінації атомів на поверхні ( $\gamma$ ) та добуток коефіцієнтів рекомбінації та акомодатії хімічної енергії ( $\beta\gamma$ ). Для визначення  $\beta\gamma$  необхідно знати теплову потужність, що виділяється при рекомбінації атомів водню на поверхні селену.

Така потужність визначалася калориметричною методикою (див. розділ 2). Чутливість такого методу складала 2-3 мкВт, але і це значення можна зменшити



шляхом введення у вимірювальну схему додаткових каскадів для посилення сигналу.

Добуток коефіцієнта гетерогенної рекомбінації і коефіцієнта акомодатії хімічної енергії розраховувався за формулою [105]:

$$\beta\gamma = \Delta P / j_n S D_g \quad (5.5)$$

де  $\Delta P$  – частина хімічної енергії, яка передається напівпровідникові,  $j_n$  – потік атомів водню на поверхню зразка,  $S$  – площа зразка,  $D_g$  – теплота реакції, яка дорівнює енергії дисоціації молекули  $H_2$  в газі (4,48eВ).

Похибка визначення  $\beta\gamma$  складає  $\approx 10\%$  та визначається, в основному, похибкою вимірювання  $j_n$ .

В наших дослідженнях: діапазон  $\beta\gamma = (2 - 0.8) \cdot 10^{-3}$  при температурах 320 – 350К.

Коефіцієнт рекомбінації ( $\gamma$ ) атомів водню на поверхні селену визначали хемілюмінесцентним методом [75] (див. розділ 2).

Для цього нами була створена установка, конструкція якої детально описана в розділі 2, п. 2.1.4.

Суть методу визначення  $\gamma$  полягає в тому, що якщо в певний момент часу  $t$  вимкнути джерело атомів, то зменшення їх концентрації в газовій фазі буде обумовлено рекомбінацією на стінках колби і на поверхні досліджуваного зразка. Рекомбінацією атомів в газовій фазі між собою при досить низьких тисках можна знехтувати, також нехтується і їх рекомбінація на поверхні ХЛ сенсора зважаючи на його малу (порівняно з досліджуваним зразком) площу та незначними коефіцієнтами рекомбінації на кристалофосфорах, що використовуються в якості детектора атомів водню. В експериментах ми використовували люмінофор  $ZnS \cdot CdS - Ag$  з яскравою ГХЛ в атомарному водні і малим часом післясвітіння. В якості зразків ми використовували селен, нанесений методом вакуумного резистивного напилення на фторопластові підкладки.

Для наочності кінетики згасання ГХЛ при рекомбінації атомів на стінках колби та на стінках колби з досліджуваним зразком представлені на рис. 5.9.

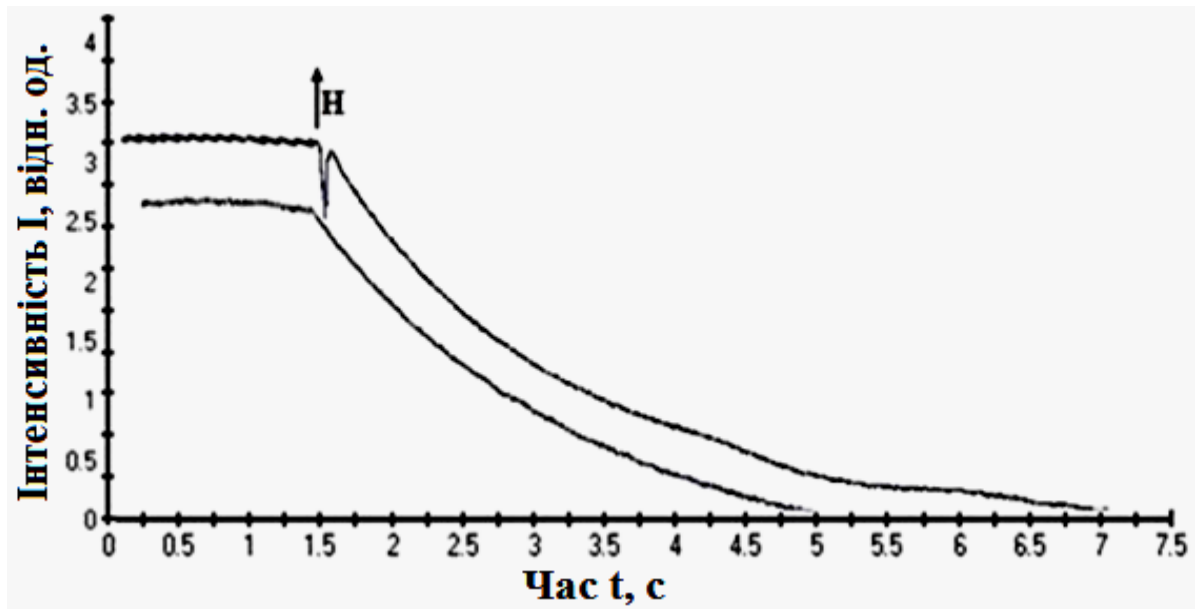


Рис. 5.9. Кінетика ГХЛ (1- в колбі без досліджуваного зразка, 2-в колбі з Se зразком площею 3см<sup>2</sup>)

З отриманих графіків коефіцієнт рекомбінації визначали згідно з раніше розробленою оригінальною методикою [105].

$$\gamma_1 k_1 = \frac{4V}{vS_1} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{\gamma_2 k_2 v S_2}{4V} \right) \quad (5.6)$$

$$\gamma_2 k_2 = \left( \frac{4V}{vS_2} \right) \frac{1}{\tau_2} \quad (5.7)$$

Де:  $V$  – об'єм реакційної посудини,  $S_1$  – площа поверхні зразка,  $S_2$  – площа внутрішньої поверхні реакційної посудини,  $k_1$  – геометричний коефіцієнт, враховуючий морфологію (шорсткість) поверхні зразка,  $k_2$  – такий самий геометричний коефіцієнт, враховуючий поверхню реакційної колби (колба від водневого МАЗЕРА),  $v$  – теплова швидкість атомів водню,  $\gamma_1$  – коефіцієнт рекомбінації на поверхні зразка,  $\gamma_2$  – коефіцієнт рекомбінації на поверхні колби,  $\tau$  – час, за який інтенсивність люмінесценції ГХЛ-сенсора зменшується в  $e$  раз зі згаданим зразком в колбі,  $\tau_2$  – час, за який інтенсивність люмінесценції сенсора зменшується в  $e$  раз без зразка.

В наших дослідженнях:

$$V = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3, \quad S_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2, \quad S_2 = 26,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2, \quad k_1 = 1, \quad k_2 = 1, \quad v = 1782 \text{ м/с}, \quad \tau_1 = 2,8 \text{ с}, \quad \tau_2 = 3,2 \text{ с}.$$

Відповідно, отримані значення  $\gamma$  становлять:  $\gamma_1 = 2.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\gamma_2 = 3.3 \cdot 10^{-5}$

З отриманих даних представляється можливим оцінити ефективність перетворення хімічної енергії, що звільняється при рекомбінації атомів водню на поверхні досліджуваного зразка.

В наших експериментах:  $j = 1,1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_1 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ , та  $I_{ch}(\infty) \approx 100 \text{ нА}$  (стаціонарне значення). Беручи типове в подібних ситуаціях значення  $\xi = 0,5 \cdot 10^{-2}$  [47,49], отримуємо  $\eta_e = 0,1$ , або для ефективної величини квантового виходу «e-h) пар  $\eta_{e,ef} = 2\eta_e = 0,2$  [144]. Це чимала величина, яка на декілька порядків перевершує аналогічну ефективність при генерації хемострумів через народження «гарячих» електронів в хімічних реакціях на металах:  $10^{-3} \div 10^{-5}$  [47,49] і наші результати дозволяють говорити про прикладні аспекти дослідженого явища.

Оскільки отримане значення  $\eta_{e,ef}$  носить характер експериментальної оцінки, хоча і цілком обґрунтованої, ми перевірили наш розгляд на самоузгодженість, визначивши з експерименту ряд інших параметрів процесу хемозбудження напівпровідника. Так з початкового, у момент часу  $t=0$ , значення адсорбції хемоструму ( $I_{ch}^a(0) = j \sigma_a N_0 \eta_e^a \xi e S$ , де  $N_0 \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$  – кількість атомів селену на одиниці поверхні), ми знайшли розріз адсорбції  $\sigma_a$  ( $\sigma_a = 0,7 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$ ), що добре узгоджується з даними отриманими в [144].

### 5.2.2 Залежність величини хемоструму в селеновому елементі від потоку атомів водню на зразок і температури

Ще однією опорною точкою самоузгодження є залежність величини стаціонарного хемоструму від густини потоку атомів на зразок  $j$  (рис. 5.10).

Експериментальні дані дозволяють оцінити час життя  $\tau$  молекули  $\text{H}_2\text{-Se}$  на поверхні після рекомбінації ( $\tau = [\text{H}_2\text{-Se}] / j$ , де  $[\text{H}_2\text{-Se}]$  – поверхнева стаціонарна концентрація відповідних нерівноважних станів). Не зупиняючись на подробицях розрахунку, вказуємо знайдену величину  $\tau$  ( $\tau = 6 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  при величині заповнення  $[\text{H}_2\text{-Se}] = 0,7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ). Ця досить велика величина цілком прийнятна,

якщо врахувати, що вона знайдена з даних по хемострумам, що виникають в тих хімічних актах, коли більша частина енергії, що звільняється, витрачається на створення e-h пари, тим самим, зменшує ймовірність нерівноважної десорбції утвореної молекули (відсутність передачі енергії кристалу величина  $\tau$  могла б складати  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  с). Важливо відзначити, що всі зазначені константи знайдені в одному експерименті із вимірювань характеристик хемострумів.

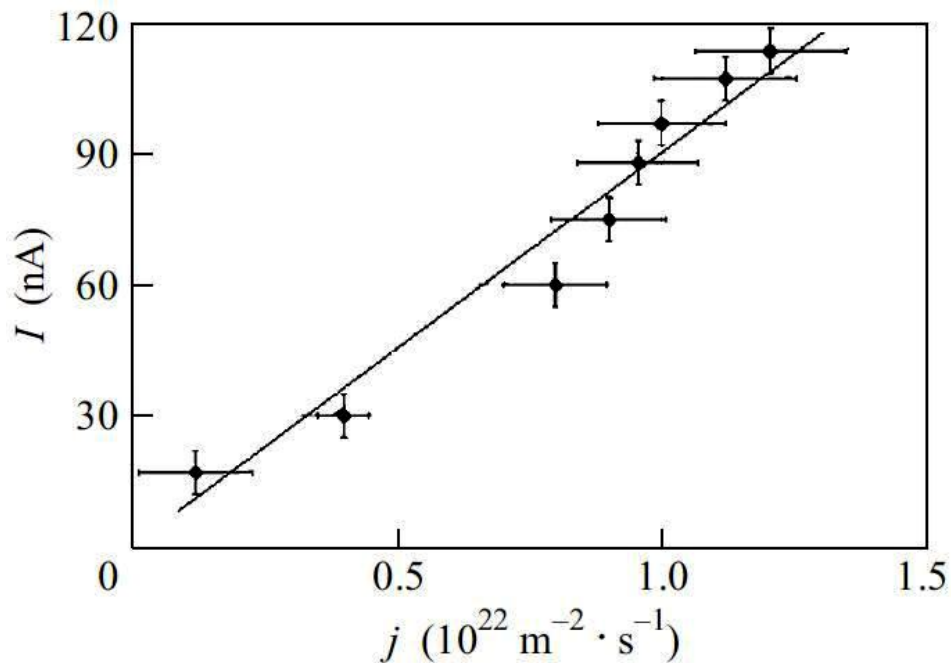


Рис. 5.10. Залежність хемоструму в селеновому зразку від потоку атомів на зразок,  $T=305\text{K}$

У хімічних процесах енергія, що виділяється, зазвичай спочатку існує в вигляді нерівноважних коливань знову утворених зв'язків. При великій коливальній невривноваженості вже не можна розглядати незалежно ядерну та електронну підсистеми, оскільки виникає при русі ядер електронно-коливальна взаємодія перемішує електронні стани та може ініціювати електронні переходи, наприклад, неадіабатичні, між «пересічними» термами (переходи Ландау-Зінера, див. [77-80] та посилання там, а також пункт 1.1.2.2 у розділі 1). Ймовірність  $\eta_e$  електронного збудження в таких переходах в процесі коливальної релаксації зазвичай не велика (найчастіше не перевищує  $10^{-2}$ ). Більш універсальним і при певних умовах більш ефективним є так званий багатоквантовий коливальний-електронний перехід, суть якого розглядалася у

розділі 1. Ймовірність утворення електронно-збудженого стану згідно цього механізму можна оцінити з виразу

$$\eta_e = A \exp(-\Delta E P / \hbar \omega_0) \quad (5.8)$$

де  $A$  – деяка константа, вид якої знайде в [12, 146],  $\Delta E$  – енергія переходу,  $\hbar \omega_0$  – енергія коливального кванту молекули  $H_2^{v=1}$ , параметр  $P$  враховує ангармонізм коливань. У нашому випадку  $\hbar \omega_0 = 0,545 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = E_g = 1.8 \text{ eV}$ . В [147] знайдено, що в системі H-ZnS ймовірність викиду електронів з електронної пастки глибиною  $\Delta E \approx 0.5 \text{ eV}$  в зону провідності у реакції рекомбінації атомів H на попередньо збудженому світлом сульфіді цинку наближається до одиниці. Якщо взяти для грубої оцінки в нашому випадку ті ж параметри в формулі (5.8), що і в системі H-ZnS (фактор ангармонізму, величина предекспоненти) і прийняти  $\Delta E = E_g = 1.8 \text{ eV}$  (селен), то при інших рівних умовах можна очікувати  $\eta_e$  в інтервалі  $10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-2}$  в залежності від величини  $P$  (від 1.5 до 1.9). У цей інтервал потрапляє знайдена нами експериментальна величина  $\eta_e$ .

На рис. 5.11 представлена залежність величини хемоструму в зразку від температури при потоці атомів H на поверхню зразка  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Як бачимо з графіка зміни хемоструму має практично лінійний характер.

Обчислена енергія активації росту струму з  $T$  одна і та сама при різних потоках атомів водню на зразок і становить  $\sim 15\text{-}17 \text{ ккал/моль}$ . Настільки низька енергія активації типова для радикальних реакцій. Вона пов'язана із зростанням при збільшенні температури констант швидкості гетерогенної реакції.

При проведенні дослідів по спостереженню генерації хемовентильних струмів в атмосфері атомарного водню звертає на себе увагу поява хімічної нестійкості селену при високих температурах. За даними мас-спектрометричних досліджень спостерігається газове травлення поверхні зразка в атмосфері атомів водню з утворенням селено-водневих комплексів (рис. 5.12).

Починаючи з температури  $350 \text{ K}$ , травлення поверхні атомами супроводжується слабким сяйвом над зразком, що обумовлене утворенням електронно-збуджених молекул селеноводню та їх відходом в газову фазу.

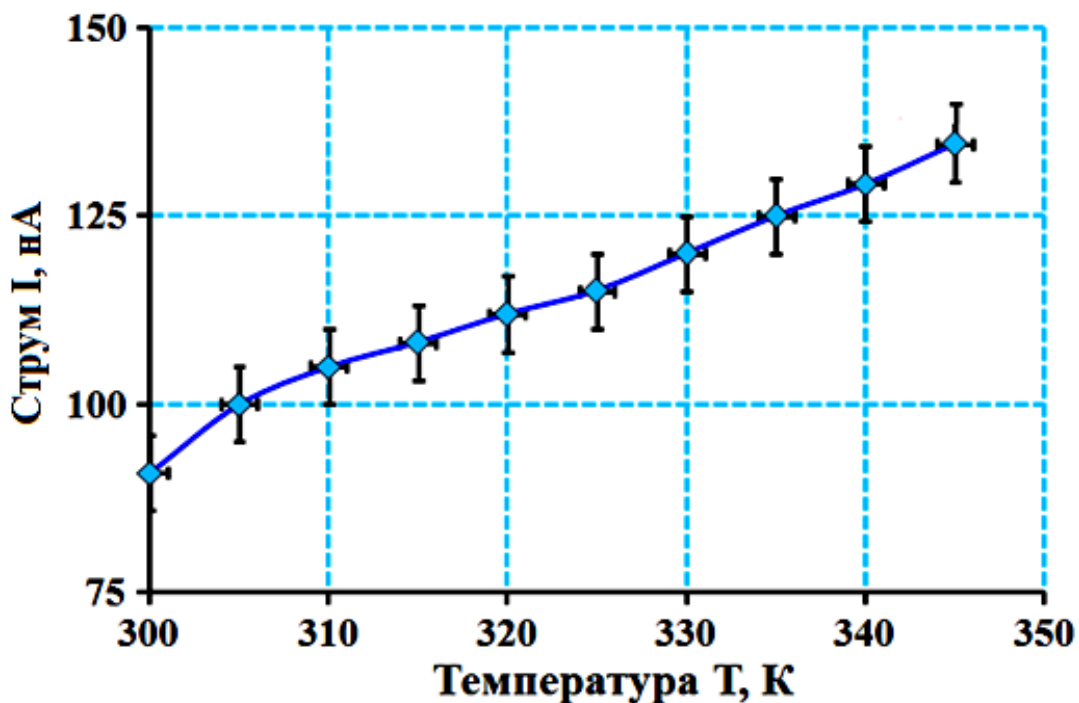


Рис. 5.11. Залежність хемоструму від температури селенового зразка ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ )

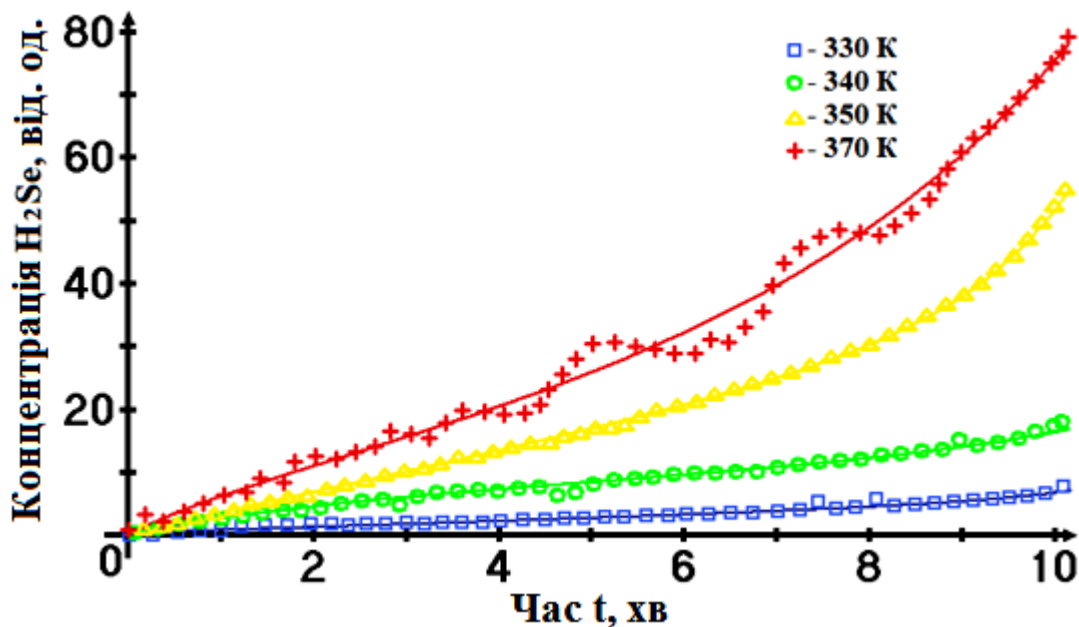


Рис. 5.12. Мас-спектрограми атмосфери у вакуумній камері при взаємодії атомів водню з поверхню селенового зразка при різних температурах зразка

По мірі стравлювання верхнього n-шару спостерігається збільшення генерованого хемоструму у зразку. Після півгодинної витримки зразка при температурі  $T=350\text{K}$  в атомарному водні значення хемоструму короткого

замикання склало рекордні 750мкА і далі через ~5 хвилин р-п перехід повністю зруйнувався.

### **5.3 Вентильна хемоерс на кремнієвих р-п переходах в атомарному водні**

#### **5.3.1 Генерація хемоерс при рекомбінації атомарного водню**

Нами досліджено генерацію хемоерс в недослідженій раніше, але вкрай привабливій системі «атомарний водень-монокристалічний кремній», або сонячному елементі – селі (від. англ. solar cell) [148].

Кремній – широко використовуваний напівпровідник з найбільш освоєною технологією виробництва, і з точки зору перетворення хімічної енергії в електричну, характеризується сприятливим співвідношенням ширини забороненої зони та енергії, що виділяється в реакції атомів водню на його поверхні (див. п. 5.1.2).

Крім модельної реакції рекомбінації атомарного водню на поверхні даних зразків ми також досліджували генерацію хемострумів і хемоерс при протіканні реакцій рекомбінації інших штучно отриманих атомів і радикалів (Н + О і ін.).

Перспективність використання стандартних кремнієвих фотоелементів (sollar cells) обумовлена також тим, що технологія виробництва таких пристроїв добре розвинена і відпрацьована практично до ідеального стану. Варто зазначити, що перетворення, як хімічної енергії, так і світлової в електричну енергію на напівпровідниках подібні за своєю природою та принципами. І те й інше є результатом нерівноважного збудження електронної підсистеми твердого тіла, відмінність полягає лише в способі підведення і передачі енергії твердого тіла.

На рис. 5.13 показана кінетика хемо-ерс при рекомбінації атомів водню на поверхні планарного кремнієвого р-п переходу (села).

Значення хемо-ерс швидко досягало стаціонару (десь за 1-1,5 сек), і цей стан був стабільним протягом, щонайменше, 25-40хв. (тривалість

спостереження). При «вимкненні» потоку атомів на поверхню зразка кінетика хемоерс спадала до початкового нульового значення.

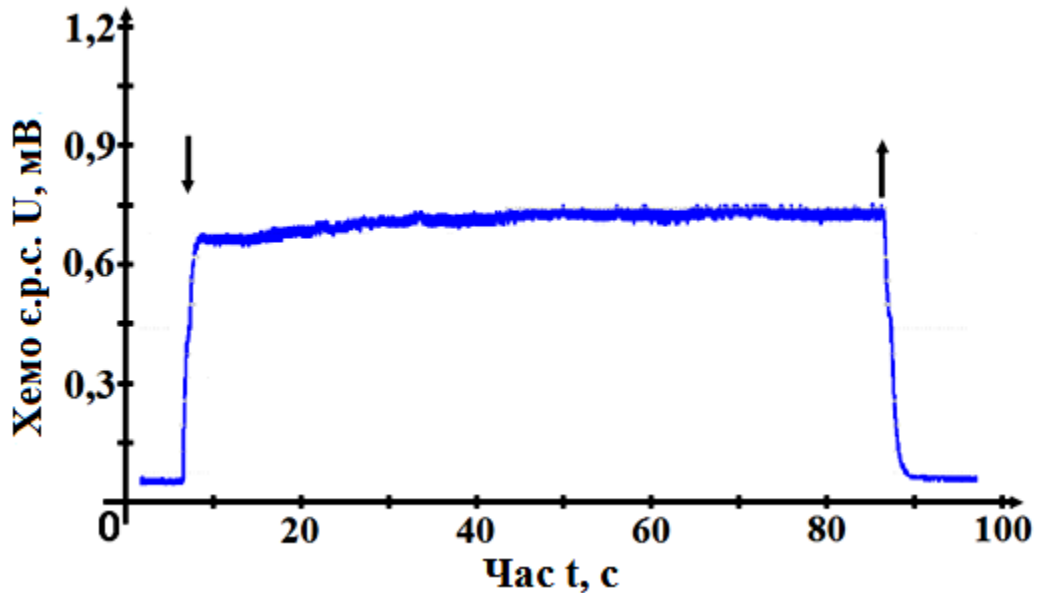


Рис. 5.13. Типова кінетика хемо-ерс в Si p-n переході при рекомбінації атомів водню (моменти включення (↓) і вимкнення (↑) атомів вказані стрілками,  $T=300\text{K}$ ,  $j\approx 10^{20}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ )

Генерація в зразку хемо-ерс однозначно свідчить про генерацію нерівноважних електронно-діркових пар при протіканні на поверхні реакції рекомбінації атомів водню.

Швидкий стрибок кінетики на початку напуску атомів Н на чисту поверхню зразка при відсутності оксидів і адсорбованих молекул інших газів ясно вказує на те, що вже процес адсорбції атомарного водню (який більш інтенсивний на незайнятій поверхні) активний у народженні e-h-пар. Дані експерименту добре узгоджуються з теоретичними уявленнями з урахуванням теплоти адсорбції  $q_1$  Н-атомів на поверхні (111) кремнію:  $q_1\approx 3\text{eV} > E_g = 1,17\text{ eV}$  [149].

Повний цикл реакції атомарного водню на поверхні зразка може бути представлений, як правило, наступним чином:



Індекси над стрілками вказують енергію, що виділяється в процесі адсорбції і рекомбінації атомів на поверхні зразка. Можна вважати, що сума  $q_1$



+  $q_2 + Q = D_g$ , де  $D_g = 4,48\text{eV}$  є теплота дисоціації молекули водню в газовій фазі, що  $Q$  – це енергія, що забирає з поверхні при десорбції коливально збуджені молекули водню. Отже, дефіцит енергії ( $q_2 < E_g$ ) позначиться на неможливості генерації електронно-діркової пари в акті рекомбінації атомів.

Наявність стаціонарного значення хемоерс не суперечить не активності акту рекомбінації в народженні e-h пари, оскільки при рекомбінації отримана молекула водню знову йде в газову фазу і з'являється вільне місце для адсорбції наступного атома водню:



Наведені експериментальні результати дозволяють припускати, що вентильна ЕРС, яка генерується в досліджуваному зразку при взаємодії його поверхні з атомами водню, викликана генерацією на поверхні нерівноважних електронно-діркових пар, в актах адсорбції атомів.

Експериментально більш зручно вимірювати напругу холостого ходу ( $U_{xx}$ ), ніж струм короткого замикання ( $I_{кз}$ ) з-за меншого рівня ВЧ перешкод від розряду. Перехід від  $U_{xx}$  до значень  $I_{кз}$  при наближенні малих сигналів можна здійснити лінійно через опір р-n переходу  $U_{xx} = I_{кз}R$ , що впливає з розгляду вольт-амперної характеристики р-n переходу при освітленні його світлом. При малих сигналах експериментально з лінійної залежності  $I_{кз}$  від  $U_{xx}$  при фотозбудженні нами визначено опір р-n переходу  $R = 2 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ .

У разі хемозбудження, коли генерація електронно-діркових пар відбувається лише на поверхні, для хемоструму короткого замикання можна записати:

$$I_{кз} = e\Phi_e \xi S$$

або

$$(5.11)$$

$$U_{\text{хемо-ерс}} = e\Phi_e \xi SR,$$

де  $\Phi_e$  – щільність потоку електронно-діркових пар із поверхні в об'єм,  $\xi$  – коефіцієнт збирання носіїв, враховує, що тільки частина електронно-діркових пар народжених на поверхні, досягають області р-n переходу і дають внесок у хемострум.

Величина  $\Phi_e$  пов'язана з інтенсивністю реакційних актів адсорбції на поверхні  $\Phi_a$  і може бути виражена через ймовірність електронного збудження електронної підсистеми атомів кремнію ( $\eta_e$ ) при адсорбції атомарного водню:  $\eta_e \Phi_a = \Phi_e$ . Тоді можна записати для хемо-ерс:

$$U_{\text{хемо-ерс}} = \xi \eta_e \Phi_a S R \quad (5.12)$$

де  $\eta_e$  – ймовірність генерації електронно-діркової пари в елементарному реакційному акті адсорбції.

З 5.12 отримуємо

$$\eta_e = \frac{U_{\text{хемо-ерс}}}{e \xi S R \Phi_a}$$

Тут  $\Phi_a = j \cdot \alpha$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт прилипання атома,  $j = \frac{nv}{4}$  – щільність потоку атомів,  $n$  – концентрація атомів в газовій фазі,  $v$  – теплова швидкість атомів,  $S$  – ефективна площа збору носіїв.

В стаціонарному стані коефіцієнт прилипання  $\alpha$  та коефіцієнт рекомбінації атомів  $\gamma$  рівні, тобто

$$\Phi_a = j \cdot \gamma$$

Отже,

$$\eta_e = \frac{U_{\text{хемо-ерс}}}{e \xi S R \gamma j} \quad (5.13)$$

Вимірюючи  $U_{\text{хемо-ерс}}$ ,  $\gamma_a$  та знаючи  $\xi$ ,  $S$ ,  $j$ , можна визначити дуже важливу характеристику – ймовірність електронного збудження зразка за величиною генерованого в зразку напруги холостого ходу (хемо-ерс).

Для нашого зразка  $S = 4 \text{ см}^2 = (4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2)$ ,  $R = 2 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ .

Величину  $\xi$  для кремнію ми оцінювали експериментально. Для цього ми опромінювали поверхню досліджуваного зразка сильно поглинаючим світлом від імпульсної ксенонової лампи з інтенсивністю при  $h\nu \geq E_g$   $N \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , при цьому генерована фотоерс має значення  $U_{\text{хх}} = 0,57 \text{ В}$ . Використовує співвідношення  $\xi = \frac{U_{\text{хх}}}{R N S e}$  і знаючи  $S$ ,  $N$ ,  $R$  та заряд електрону, отримуємо  $\xi \approx 0,15$ .

Знаючи  $S$ ,  $\xi$ , та прийнявши  $\alpha \sim 5 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha = \gamma$ ), можна розрахувати ефективність електронного збудження  $\eta_e$  в актах адсорбції і рекомбінації атомів водню на поверхні зразка за формулою (5.13). Для досліджуваного зразка маємо  $U_{xx} = 0,9 \cdot 10^{-3}$  В та  $j = 10 \cdot 10^{20}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> (рис.5.14). Тоді обчислювання за формулою (5.13) отримає  $\eta_e \approx 0,94 \cdot 10^{-2}$ . Отримане значення ефективності електронного збудження кремнію можемо порівняти з даними щодо ефективності генерації хемострумів на селенових зразках ( $\eta_e \approx 0,2$ ) [151]. Як бачимо, значення  $\eta_e$  для обох напівпровідникових матеріалів – досить великі величини (в порівнянні з аналогічними на структурах типу діод Шотткі). Це значення в декілька разів перевершує аналогічну ефективність при генерації хемострумів в нанодіодах Шотткі, що дозволяють говорити про прикладне значення досліджуваного явища.

### 5.3.2 Залежність величини хемо-ерс сонячного елемента від потоку атомів водню на зразок і температури

Залежність хемо-ерс від потоку атомарного водню вказана на рис. 5.14 (вісь абсцис представлена у логарифмічному масштабі).

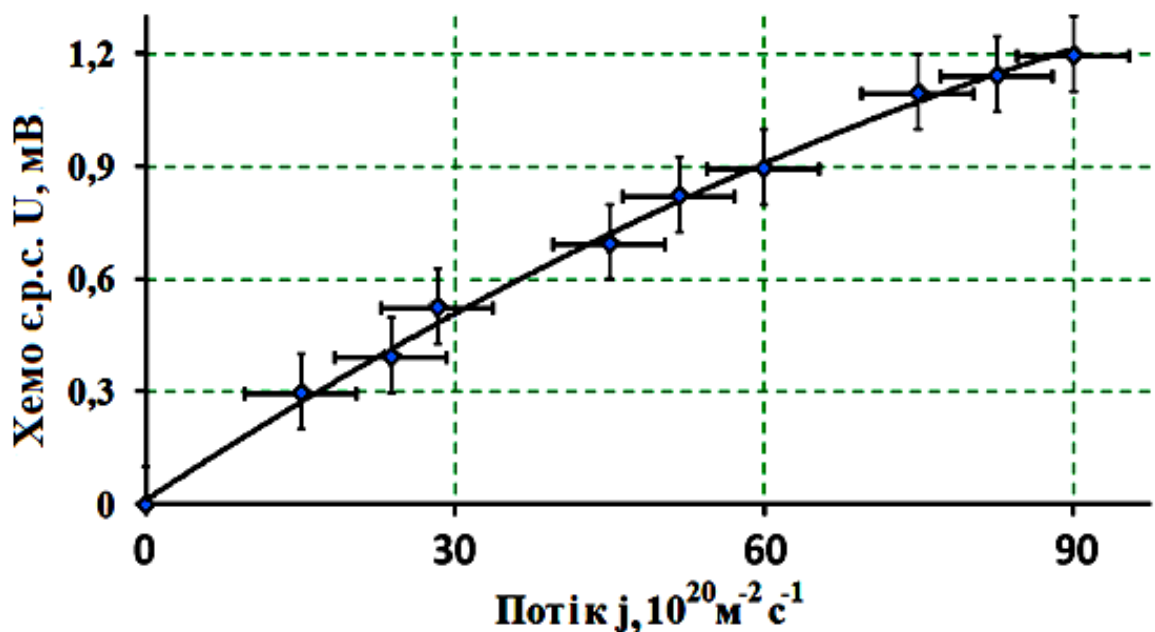


Рис. 5.14. Залежність хемо-ерс кремнієвого сонячного елемента від потоку атомарного водню ( $T = 300$ К)

Залежність хемо-ерс від потоку атомів на зразок має вигляд кривої, що прагне до насичення при великих  $j$  (рис. 5.14). Початкову лінійну ділянку залежності  $U$  від  $j$  також підтверджує те, що реакцією, відповідальною за порушення нерівноважних носіїв, може бути адсорбція атомів. Перехід до насичення хемо-ерс при великих  $j$  може бути викликана блокуванням центрів адсорбції продуктами рекомбінації атомів – молекулами  $H_2$ , що сповільнюють швидкість реакції.

Хемо-ерс зростає зі збільшенням температури, рис. 5.15. Енергія активації не може бути визначена, так як ця залежність сильно відхиляється від експоненціальної.

Струм короткого замикання в системі монокристалічний кремнієвий планарний p-n перехід-атомарний водень досягав величини 0,7 мА при потоці атомів на зразок  $j=10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , при цьому напруга холостого ходу складала  $U_{\text{хх}}=1,1 \text{ мВ}$ .

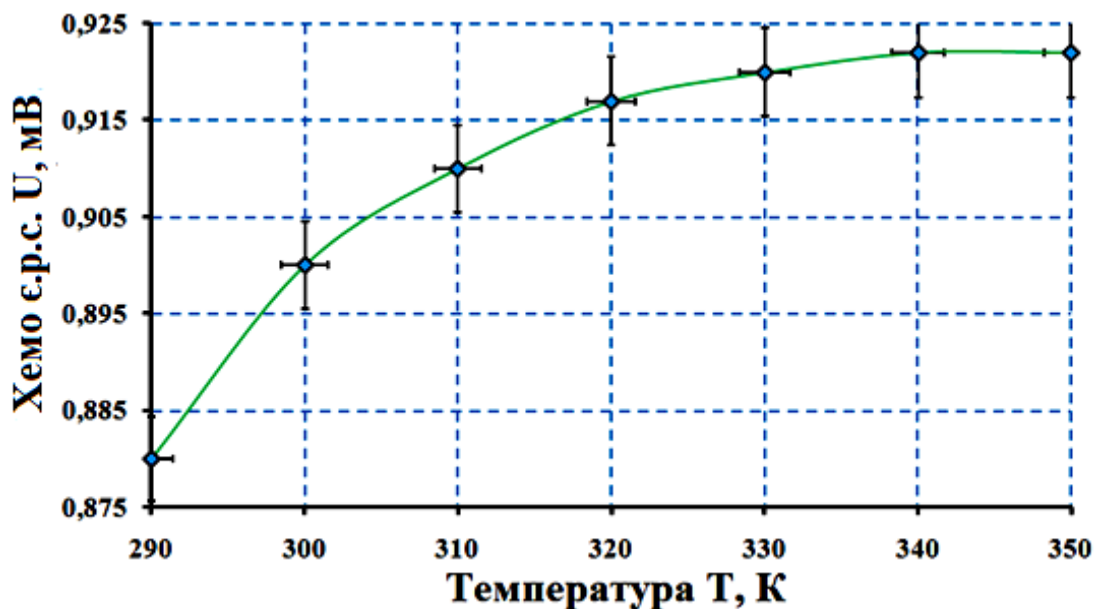


Рис. 5.15. Залежність хемо-ерс сонячного елемента від температури зразка ( $j \approx 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ )

Ще більш виражений за величиною ефект генерації хемоерс на кремнієвих p-n переходах був знайдений для змішаного потоку атомів  $H + O$ , отриманих шляхом пропускання молекулярної суміші ( $H_2 + O_2$ ) через ВЧ-розряд ( $P \approx 1 \text{ Па}$ ). Відповідна кінетика хемо-ерс зображена на рис. 5.16.

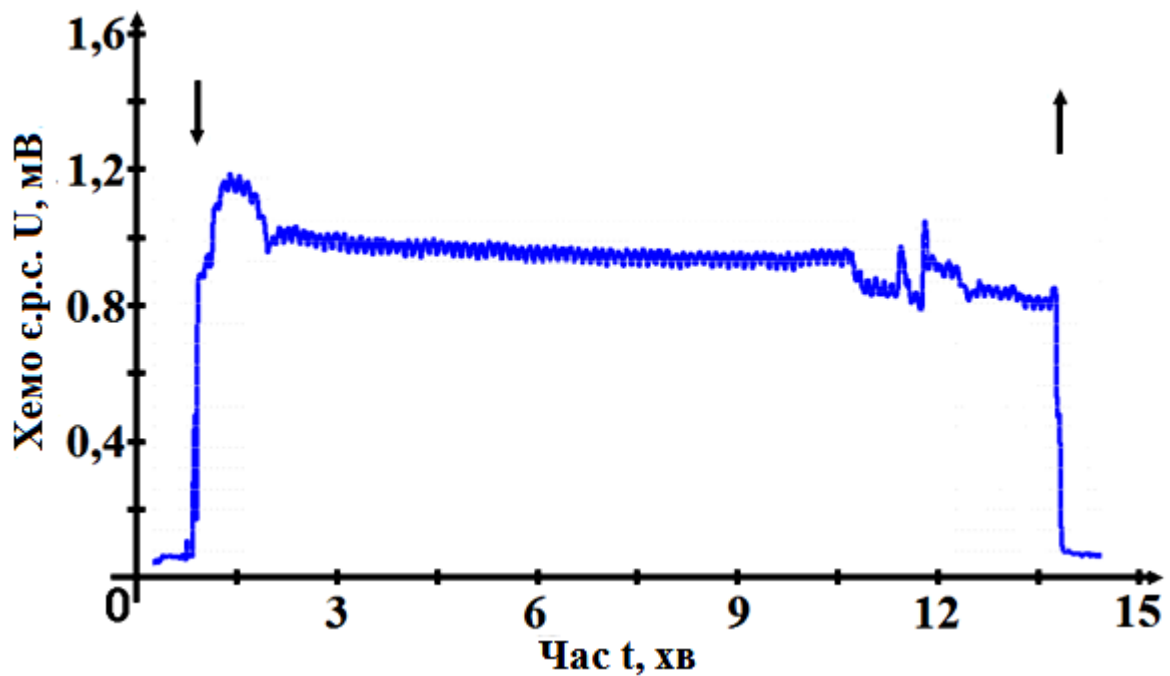


Рис. 5.16. Типова кінетика хемо-єрс в Si p-n переході при рекомбінації суміші атомів Н+О (моменти включення (↓) і вимкнення (↑) атомів вказані стрілками,  $T=300\text{K}$ ,  $j\approx 2\cdot 10^{20}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ )

При цьому загальний потік атомів лише приблизно оцінюється платиновим ізотермічним калориметром із-за різного тепла рекомбінації атомів Н і О (для О  $D_g = 5,12\text{eV}$  у газовій фазі) та різних каталітичних властивостей Pt щодо атомів Н та О.

В цілому ця кінетика аналогічна тій, що спостерігається тільки для атомів водню, хоча в початковій частині кінетики з'являються зміни у вигляді максимуму. Це може допомогти кінетично відокремити причетність стадії рекомбінації у народженні електронно-діркових пар в даному випадку.

#### 5.4 Хемоструми і хемо-єрс в селенових і кремнієвих p-n переходах в реакційних молекулярних зіткненнях

Збудження хемострумів в простих модельних реакціях атомарного водню представляє швидше евристичний, ніж практичний інтерес, оскільки отримання атомарного водню – сам по собі досить енергоємний процес. Принциповим з точки зору практичних застосувань було б виявлення генерації хемострумів з

використанням каталітичних реакцій, в яких беруть участь тільки звичайні молекулярні реагенти ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{CO} + \text{O}_2$  і т.і), а не штучно одержувані атоми або радикали. Тому наприкінці даного розділу представлено експерименти, важливі з точки зору водневої енергетики.

Дані досліди ми провели на селенових і кремнієвих р-п переходах. В замкнений об'єм за зразком напустили суміш  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  в стехіометричній пропорції (при тисках 100-5000 Па). На “чистих” зразках в інтервалі температур 300-350К реакція окислення водню не проходила. Через маску з тонкої алюмінієвої фольги з отворами діаметром  $\approx 0.5$  мм на поверхню селенового зразка методом термічного випаровування у вакуумі були нанесені точки платини, рис.5.17 (вставка). Платина відома своєю каталітичною активністю в розглянутій реакції. Вже при 320К на зразку з нанесеною платиною починалась реакція окислення водню, що супроводжується генерацією хемоструму в структурі, кінетика якого представлена на рис. 5.17.

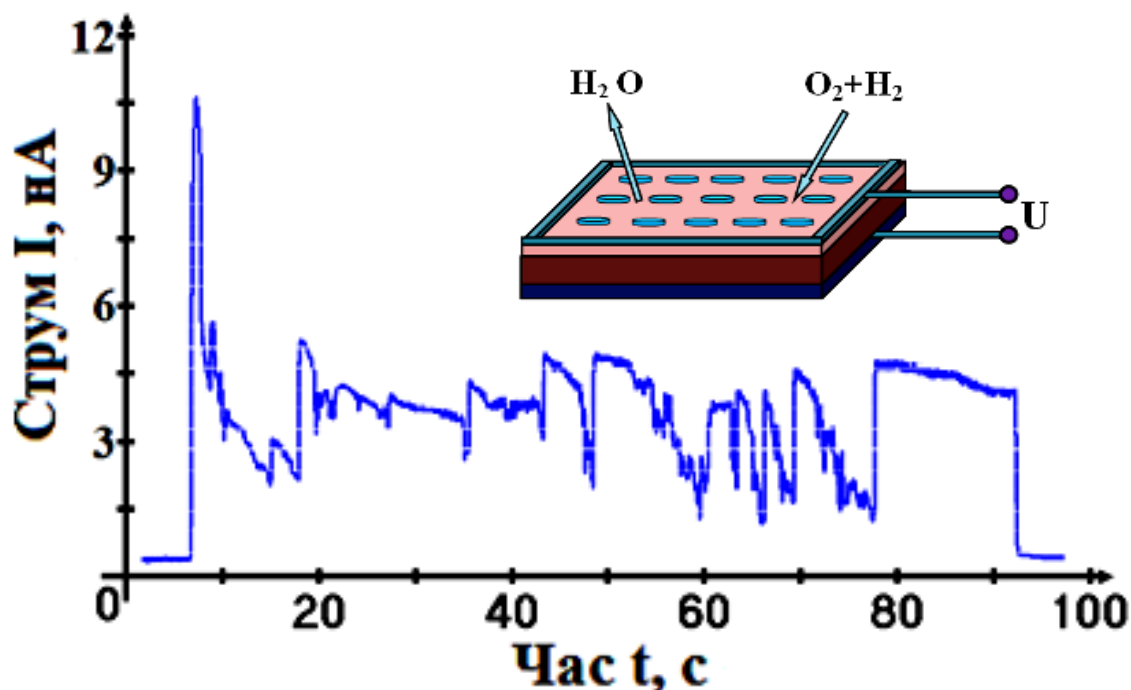


Рис. 5.17. Кінетика хемоструму при протіканні на поверхні зразка каталітичної р-ції  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  з нанесеними точками Pt ( $P \approx 100$ Па,  $T = 320$ К). З відкачою реагентів (на 93-ій с) хемострум зникає.

Мас-спектрометр при цьому показав появу молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в об'ємі посудини. На кінетичній кривій видно численні стохастичні нестійкості.

Останні ймовірно пов'язані з хімічною нестійкістю селену у ході реакцій, що відзначалися нами раніше при взаємодії селену з атомарним воднем (рис. 5.12). Принциповим є виявлення факту генерації хемоструму на напівпровідниковій структурі в каталітичній реакції «звичайних» (а не одержуваних штучно) реагентів. Цей факт може мати далекосяжні прикладні наслідки.

На поверхню кремнієвих зразків, після проведення всіх технологічних етапів очищення і тренування поверхні, наносився каталізатор у вигляді краплі насиченого розчину Pt або Pd в царській горілці. До нанесення на поверхню зразка розчин розбавляється дистильованою водою в співвідношенні 1:1000. Нанесений каталізатор сушився у вакуумі при температурах 300-400К.

На рис. 5.18 показана морфологія зразка, отримана на растровому скануючому електронному мікроскопі (REM-109)<sup>1</sup> де добре видно кластери каталізатора.

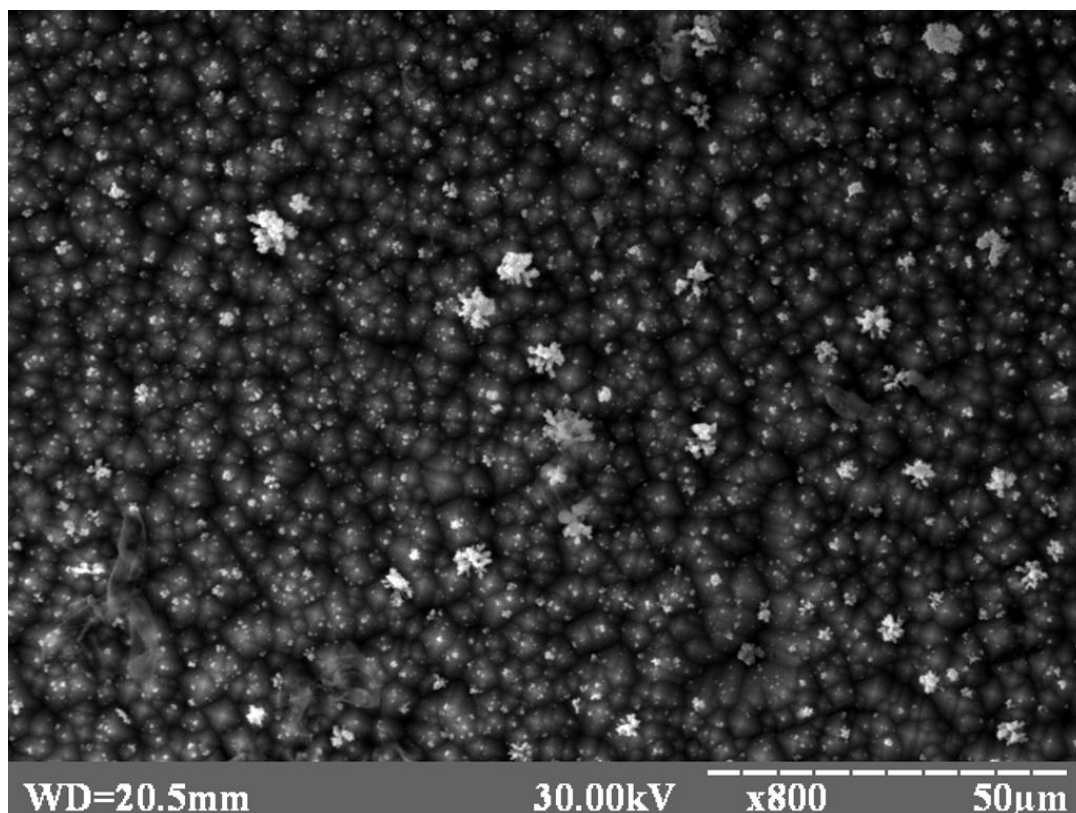


Рис. 5.18. Морфологія поверхні зразка із нанесеним каталізатором (кластери Pd)

На такому зразку з хорошою повторюваністю результатів запускалася реакція окислення водню в замкнутому об'ємі при T-340-360K, а також тисках ~

<sup>1</sup> Автор висловлює подяку доценту ДонНУ Ступаку Ст. А. за допомогу в проведенні вимірювань.

500-2000Па. Максимальні значення струму, що генерується в структурі (при протіканні реакції на поверхні  $\text{H}_2+\text{O}_2$ ) склали 470-530 нА (рис. 5.19). Струмова кінетика реакцій спостерігалась протягом 5-10 хв. За цей час сигнал хемоструму (та хемонапруги) зменшувався майже на три чверті від початкового значення.

Мас-спектрометричні дослідження атмосфери в камері із зразком, де проходила реакція, підтверджували протікання реакції з утворенням молекул води.

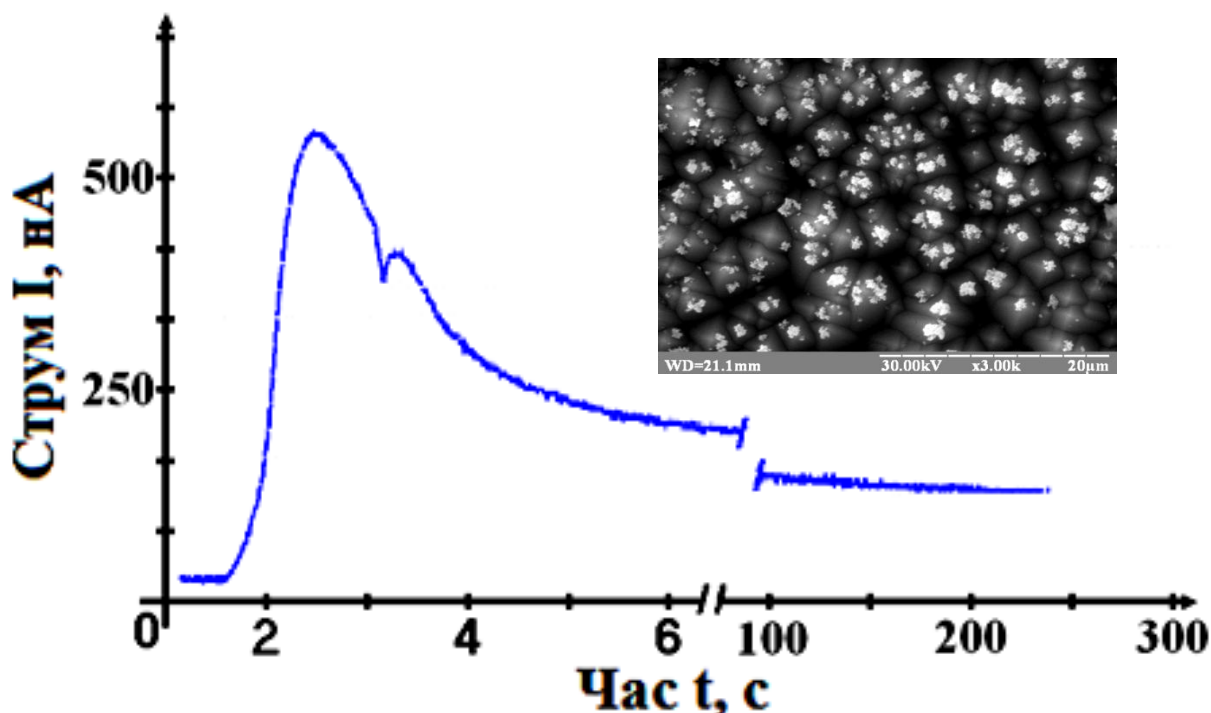


Рис. 5.19. Кінетика хемоструму в структурі на основі кремнієвого р-п переходу при взаємодії з газовою сумішшю  $\text{H}_2+\text{O}_2$  ( $P \sim 850$ Па,  $T=345$ К). На вставці зображена морфологія поверхні зразка з нанесеними кластерами платини досліджена на растровому електронному мікроскопі

Як видно із графіка рис. 5.20 концентрація молекул води в реакційній камері зростає, поступово виходячи на стаціонарне значення, що свідчить про те, що всі продукти реакції прореагували.

Також для даної реакції нами досліджена залежність, яка генерується в зразку хемоструму від температури зразка в закритому реакційному обсязі при фіксованому початковому тиску реагентів робочої суміші. Така залежність вказана на рис. 5.21.



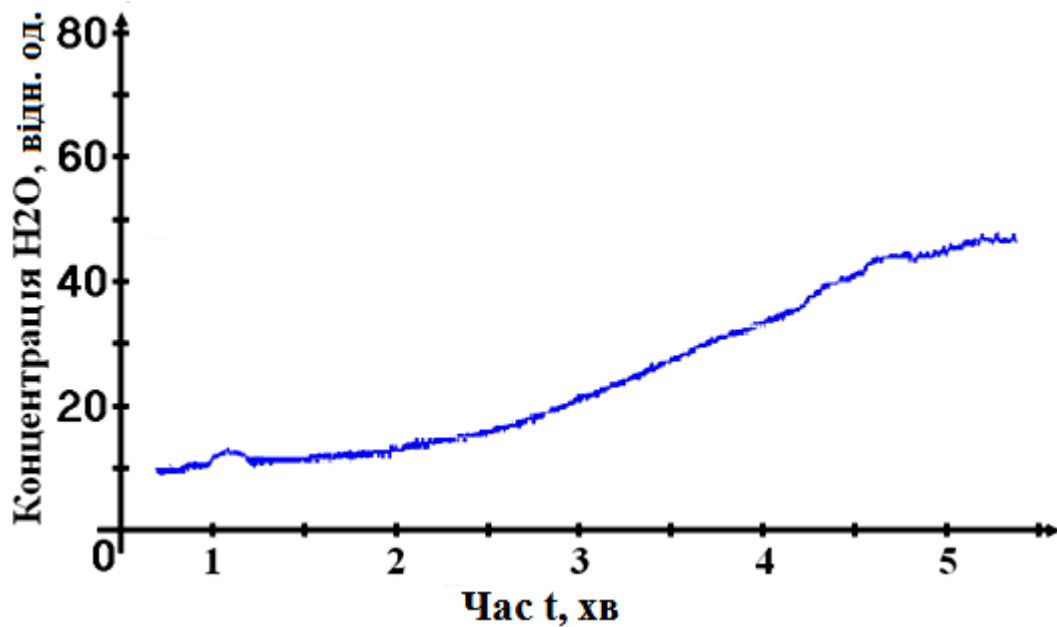


Рис. 5.20. Мас-спектрограма появи води в реакційному обсязі при протіканні каталітичної реакції на поверхні кремнієвого р-п переходу ( $T=345K$ ,  $P=850Pa$ ).  
Умови дослідю відповідають рис. 5.19.

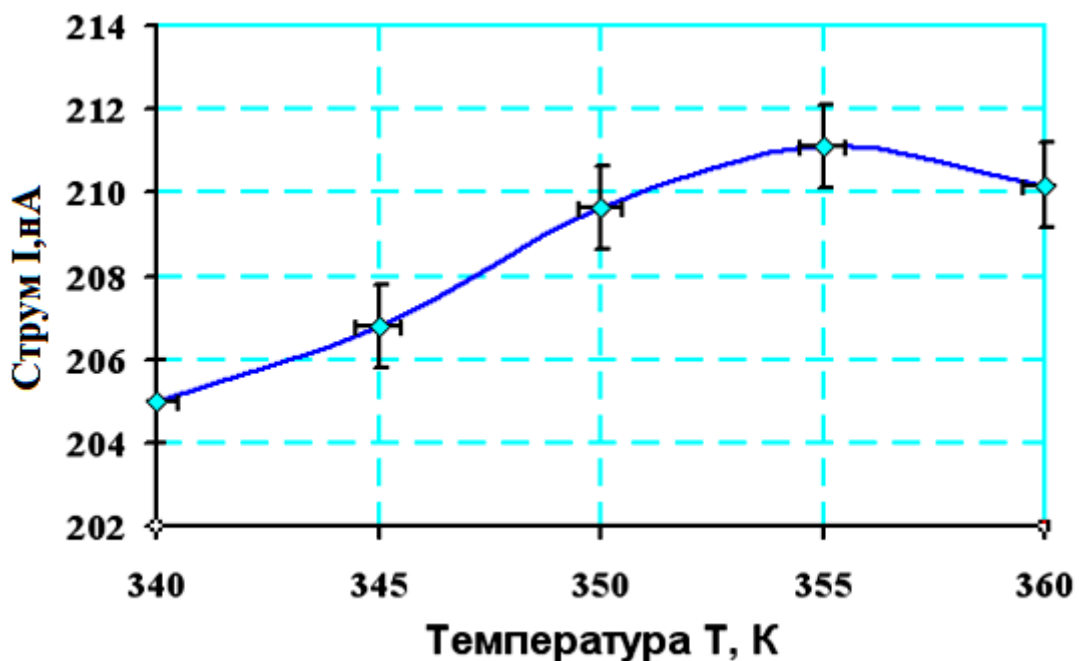


Рис. 5.21. Залежність стаціонарного значення хемоструму від температури зразка при протіканні каталітичної реакції на поверхні ( $P=850Pa$ , значення струму в структурі представлено на 7-10с після запуску реакції)

З наукової і прикладної точок зору представляє інтерес оцінка ефективності перетворення хімічної енергії в електричну на напівпровідниках в самопротікаючій реакції окиснення водню на поверхні каталізатора.

Оцінка була виконана на основі отриманих експериментальних даних (рис. 5.22-5.23) за спостережуваним хемострумом в зразку, зміни тиску газової суміші в робочій камері в ході протікання реакції і мас-спектрометричних досліджень продуктів, що утворюються. Всі вищеперераховані дані були отримані в єдиному досліді.

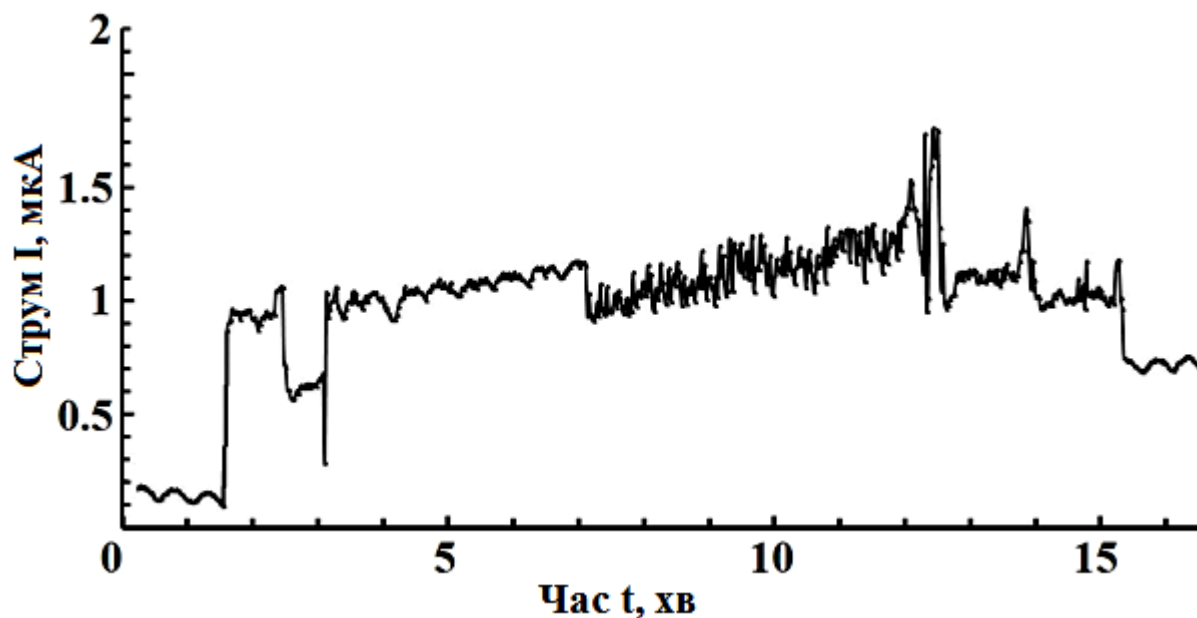


Рис. 5.22. Кінетика хемоструму в досліджуваній Si структурі з p-n переходом (T=380K, P суміші ~ 2200Па)

Для виконання кількісних розрахунків нам потрібно перейти до абсолютних одиниць при мас-спектрометричному вимірюванні концентрації молекул в реакційній камері об'ємом  $V$ . З цією метою нами визначено коефіцієнт відгуку  $K$  (в абсолютних одиницях) або, інакше, сигнал мас-спектрометра в розрахунку на 1 молекулу, що міститься в об'ємі  $V$ . Коефіцієнт відгуку (при заданій чутливості мас-спектрометра) – це відгук мас-спектрометра, розділений на число молекул в абсолютних одиницях в об'ємі робочої камери  $V$ . Градуирований коефіцієнт  $K$  ми отримували діленням мілівольт відгуку мас-спектрометра на кількість молекул  $N$  в об'ємі, тобто одиниця виміру  $K$  [милівольти сигналу мас-спектрометра/кількість молекул  $N$ ]. У нашому випадку для суміші  $2\text{H}_2+\text{O}_2$  (стехіометрична пропорція) мас-спектрометр можна було проградуировати як по молекулам водню, так і по

молекулах кисню. В остаточних розрахунках бралось середнє значення коефіцієнта  $K$ .

Нехай при тиску суміші  $P_1$  в камері лінія  $O_2$  в мас-спектрі має деяке значення напруги  $U_{O_2}=mV_1$ , а лінія  $H_2$  має значення напруги  $U_{H_2}=mV_2$ . Тоді коефіцієнт відгуку мас-спектрометра  $K$  за киснем буде

$$K_{O_2} = U_{O_2}/N_1 \text{ [мВ/кількість молекул]}, \quad (5.14)$$

тобто скільки мВ на виході приладу приходить на одну молекулу  $O_2$ .

Тут:

$$N_1 = n_1 V = \frac{P_1}{kT} \times V, \quad (5.15)$$

Де  $P_1$  – тиск кисню в суміші ( $2H_2+O_2$ ),  $P_1=1/3P_{\text{заг}}$ ,  $P_{\text{заг}}$  – загальний тиск газової суміші в камері зі зразком. Подібний же розрахунок можна зробити за воднем, беручи відповідні значення  $P_2=2/3P_{\text{заг}}$ .

Мас-спектрометр практично однаково реагує на кисень і водень, отримані коефіцієнти відрізнялися між собою не більше ніж на 10-15%.

На рис 5.22. зображена кінетика хемоструму в досліджуваному кремнієвому зразку з нанесеним Pd каталізатором при протіканні на його поверхні реакції  $2H_2+O_2=2H_2O$ . Як бачимо із графіка спостерігаються стохастичні коливання хемоструму в ході реакції, природа яких описана в розділі 4 (п. 4.2.3). Реакція запускалась різким нагріванням зразка до  $T=380K$  в атмосфері  $2H_2+O_2$ . При подальшій обробці даних ми брали усереднені значення хемоструму.

На рис 5.23 представлені графіки зміни тиску суміші в ході реакції та мас-спектрометричні дані (переведені в абсолютні одиниці), як описано вище.

При проведенні дослідів мас-спектрометр був налаштований в режимі сканування широкого спектру мас (від масового числа атомного ядра 1-атома водню до масового числа з порядковим номером 20, у кисню, (як відомо) 16. У результаті виходила оглядова картина спостереження концентрацій всіх компонентів, що беруть участь в ході реакції та самого продукту реакції ( $H_2O$ ).

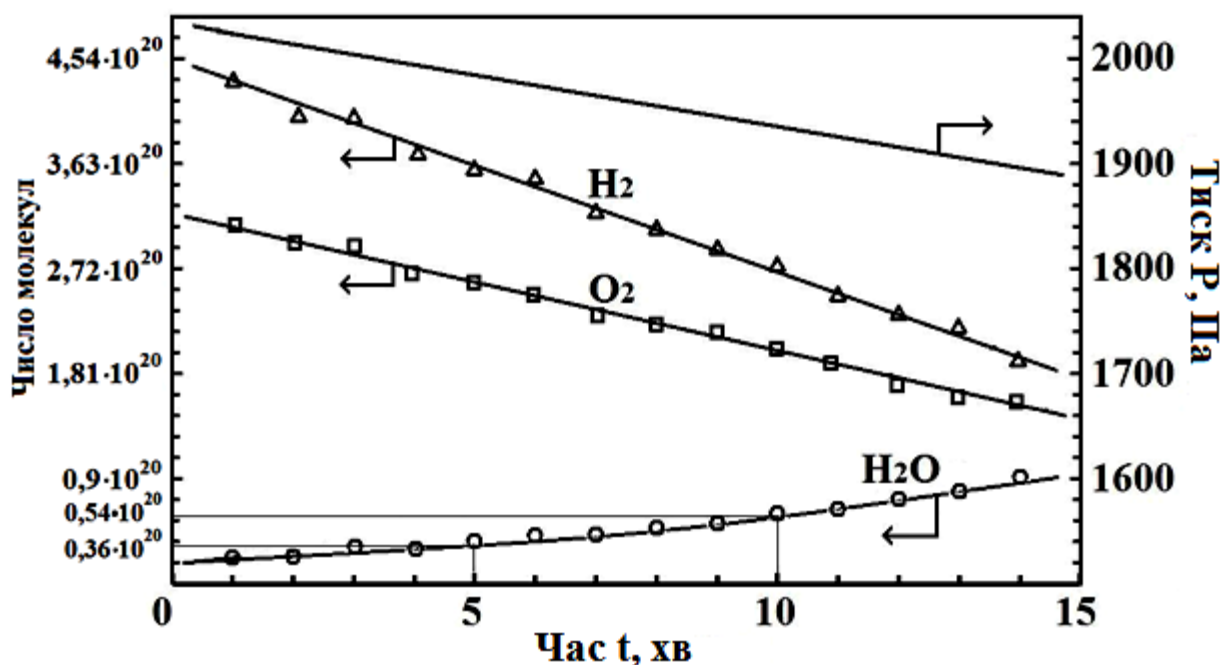


Рис. 5.23. Спільні кінетики тиску та мас-спектрометричні дані в ході реакції окиснення водню киснем

З урахуванням великої тривалості експерименту (~15хв) і малого періоду розгортки при скануванні мас-спектрометра (для забезпечення кращої точності) побудувати класичну мас-спектрограму виявилось досить проблематично, зате такий графік зручно спостерігати на дисплеї комп'ютера та робити його запис.

З метою візуального представлення концентрацій цікавлячих нас молекулами обробили й перебудували в EXEL отримані результати мас-спектрограм шляхом усереднення максимумів мас-спектрів за кожні 20 повних періодів сканування (при режимі розгорнення сканування 1.5с). У такому поданні графік вийшов візуально наочним.

З отриманих результатів видно:

$I_{\text{хемо}} \sim 1 \text{ мкА} \sim 6.242 \cdot 10^{12}$  електрон/секунду ( $1 \text{ А} = 1 \text{ Кл/с} = 1/1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 6.242 \cdot 10^{18}$  електрон/секунду),  $P$  суміші  $\sim 2200 \text{ Па}$ ,  $P_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} P$  суміші  $= 1467 \text{ Па}$ ,  $P_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} P$  суміші  $= 734 \text{ Па}$ . Об'єм реакційної камери склав  $V = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ .

Далі за вищеописаною методикою відградуємо мас-спектрометр.

А. За воднем:

Визначимо кількість молекул водню до початку реакції і відгук на них мас-спектрометра

$$N_1 = n_1 V = \frac{P_1}{kT} \times V$$

$$N_1 = \frac{1467}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{Дж} \cdot \text{К}} \right] = 5,315 \cdot 10^{20} \text{ (загальна кількість молекул}$$

водню в камері до початку реакції).

При відомому сигналі на виході мас-спектрометра при заданій кількості молекул та відповідно до 5.14, 5.15 коефіцієнт відгуку мас-спектрометра  $K$  за воднем буде:  $K_1 = 91,25 \cdot 10^{-20}$  (мілівольт на виході мас спектрометра на одну молекулу водню). По кисню:  $K_2 = 129,9 \cdot 10^{-20}$  (мілівольт на виході мас-спектрометра на одну молекулу кисню).

Як бачимо з отриманих коефіцієнтів вийшов один порядок величини по водню і кисню. Паспортна похибка мас-спектрометра в режимі сканування мас-спектрів при загальній розгортці (від  $n$  до  $m$  величини в широкому діапазоні мас) становить 10%. В загальну ж похибку в експерименті вносить внесок похибка при визначенні тисків (використовується датчик ПМТ-4М-1 і вакуумметр 13ВТ-0003).

Для розрахунку беремо середнє значення  $K_{\text{ср}} \approx 110 \cdot 10^{-20}$  (графік на рис 5.23 побудований з урахуванням даного коефіцієнта).

Визначимо ефективність перетворення хімічної енергії в електричну для даної реакції:

За період реакції  $\Delta t = 300 \text{с}$  (взято між 5-й і 10-й хвилинами) величину хемоструму (тобто кількість електронів, які надійшли в зовнішній ланцюг) ділимо на кількість утворених за цей час молекул води;

Величини визначаються із графіків на рис. 5.22 і 5.23. У розглянутому інтервалі (між 5 і 10-ю хвилинами) загальний час протікання реакції становить 300с. За цей час при стаціонарному значенні в зразку хемоструму  $I_{\text{хемо}} \sim 1 \text{мкА} \sim 6.242 \cdot 10^{12}$  електрон/секунду в зовнішній ланцюг потрапляє:  $6.242 \cdot 10^{12} \cdot 300 \text{с} = 1873 \cdot 10^{12}$  (електрон). Знаючи з рис. 5.23 в абсолютних одиницях кількість утворених молекул води (на рисунку для наочності

проведені допоміжні лінії по осі ординат), можемо визначити ефективність перетворення хімічної енергії в електричну.

$$\eta = \frac{I_{\text{хемо}} \Delta t}{N_{\text{H}_2\text{O}}} = \eta \left[ \frac{\text{електронів}}{\text{кількість молекул}} \right] \quad (5.16)$$

Шукана величина становить  $\eta = \frac{1872 \cdot 10^{12}}{0,18 \cdot 10^{20}} = 1 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{електронів}}{\text{молекулу}} \right]$ .

Отримане значення цілком може конкурувати з аналогічною величиною на структурах типу діод Шоттки, яка навіть для найпростішої реакції Н+Н не перевищує  $\sim 10^{-3}$ .

З прикладної точки зору важливим є дослідження генерації хемострумів і хемо-ерс також в інших самопротікаючих каталітичних реакціях. Реакція доокислення монооксида вуглецю з енергетичної точки зору представляє великий інтерес. Також ця реакція є перспективною в екологічному плані (допалення чадного газу), оскільки з сучасним техногенним станом є досить актуальне очищення атмосфери від шкідливого забруднювача атмосфери монооксида вуглецю (вихлопні гази автомобілів тощо).

У стехіометричній пропорції реакція  $\text{CO} + \text{O}_2$  на наших зразках не запускалась. Але при додаванні 5-25% водню в суміш спостерігався початок реакції з генерацією хемострумів або хемоерс в досліджуваних зразках. Так у зразках Solar Cell генерувався сигнал хемоструму або хемо-ерс при температурах вище 375К.

Ми отримали дані з реакцій  $\text{CO} + \text{O}_2$  з додаванням водню для зразків Solar Cell, як з платиновими, так і паладієвими каталізаторами.

Дослідження проведені в інтервалі тисків 750-2000Па і температур 370 – 400К. У більшості випадків сигнал хемоструму наростав до максимального значення за час 3-50с та спадав практично до нуля за 20-45 хв у закритому об'ємі реакційної камери (в наслідок витрачання всіх реагентів). Паралельні мас-спектрометричні дослідження показували наявність ліній парів води та  $\text{CO}_2$  (Рис 5.24-5.25).

Після дослідів з каталітичними реакціями перевірялась генерація хемострумів в модельній реакції рекомбінації атомарного водню. Величина

хемоструму при рекомбінації атомів водню (отриманих з допомогою ВЧ розряду) на «свіжому» зразку та після 2-3х експериментів відрізнялася приблизно в половину.

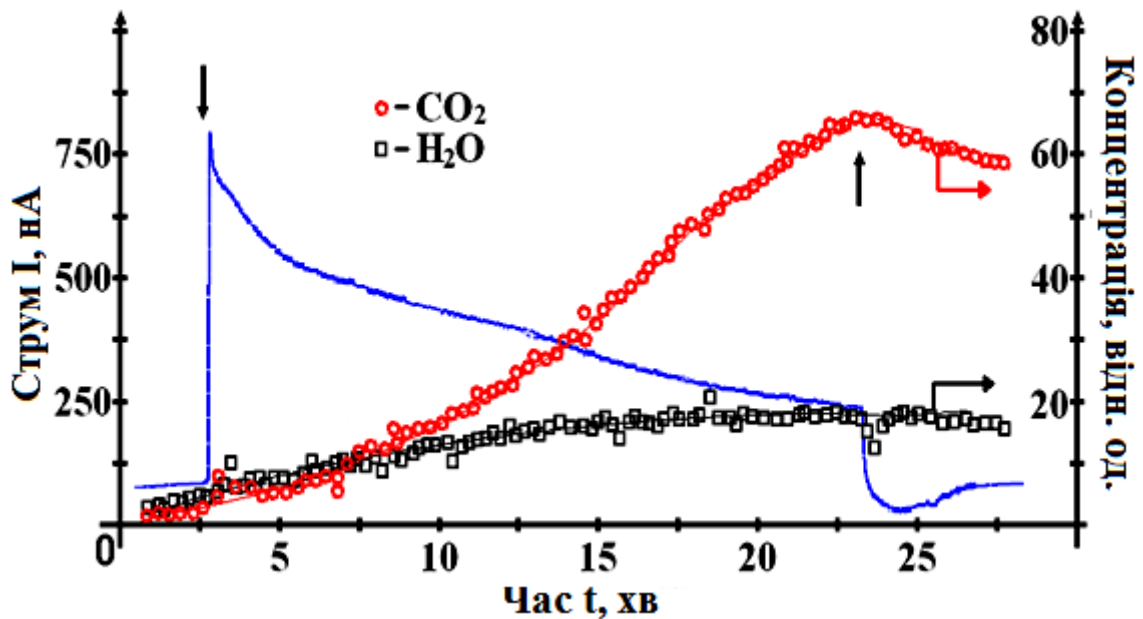


Рис. 5.24. Спільні кінетики хемоструму та концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  в зразку Solar Cell з Pt кластерами при протіканні каталітичної реакції  $\text{CO} + \text{O}_2$  (стехіометрична пропорція) + ( $\sim 5\% \text{H}_2$ ) ( $P \sim 1000 \text{ Па}$ ,  $T = 375 \text{ К}$ ). Стрілками вказані напуск суміші та початок відкачування. Реакція проходила в закритому об'ємі.

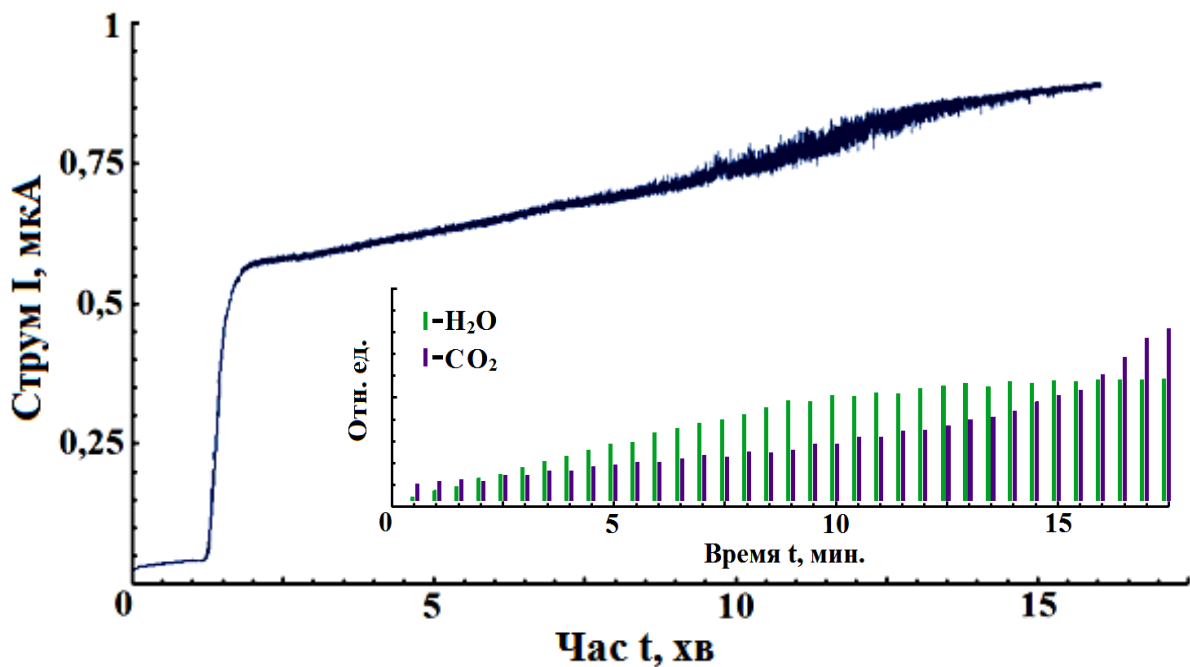


Рис. 5.25. Кінетика хемоструму у зразку Solar Cell з Pd кластерами при протіканні каталітичної р-ції  $\text{CO} + \text{O}_2$  (стехіометрична пропорція з додаванням  $\sim 25\% \text{H}_2$ ).  $P \sim 1700 \text{ Па}$ ,  $T = 370 - 375 \text{ К}$ . Реакція проходила в закритому об'ємі. На вставці показано мас-спектрограма реакції.

В залежності від умов експерименту і температур наші зразки повністю покривалися плівкою діоксиду кремнію за 1-3 години експериментів.

### 5.5 Хемовентильний ефект на р-n переході на основі карбїду кремнію (SiC)

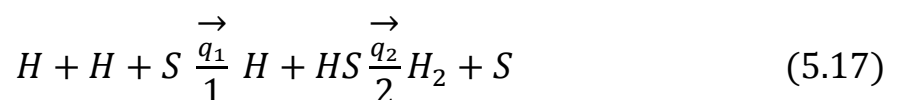
В цьому розділі розглянуто перетворення хімічної енергії, що виділяється на поверхні (нанорозмірні р-n переходи на основі SiC) в атомних зіткненнях в електричну енергію. Перетворення енергії відбувається за рахунок генерації електронно-діркових пар в напівпровіднику в екзотермічних хімічних актах (адсорбції і рекомбінації атомів  $H + H$ ,  $H + O$ ,  $O + O$ ,  $CH_3 + H$ ) та подальшого поділу електронно-діркових пар електричним полем р-n переходу. Лицьовий р-шар структури на основі SiC був нанометрової товщини (10-30 нм).

Карбїд кремнію – перспективний матеріал сучасної оптоелектроніки та наноелектроніки завдяки своїм унікальним електрофізичним властивостям, а також підвищеної радіаційної та хімічної стійкості [150]. Радикали  $H$ ,  $O$ ,  $CH_3$  зустрічаються в різних хімічних, плазмохімічних і лазерних технологіях, а перші два також в ближньому космосі. Р-n структури, генеруючі хемоструми і хемо-е. д. с., можуть бути основою для побудови хімічних сенсорів на зазначені частки.

Розглянутий напрям перетворення хімічної енергії в електричну, що представляє по суті альтернативний підхід до побудови паливних елементів на нових принципах, може спиратися в технологічному відношенні на всі досягнення напівпровідникової сонячної енергетики.

На рис. 5.26 представлена характерна кінетична крива хемонапруги холостого ходу (хемо-е. д. с.), виміряна за «включенням» атомів водню над добре відтренованим зразком (поверхня не містить адсорбованих атомів  $H$ ).

З цього моменту починається взаємодія атомів з поверхнею  $S$  за схемою:





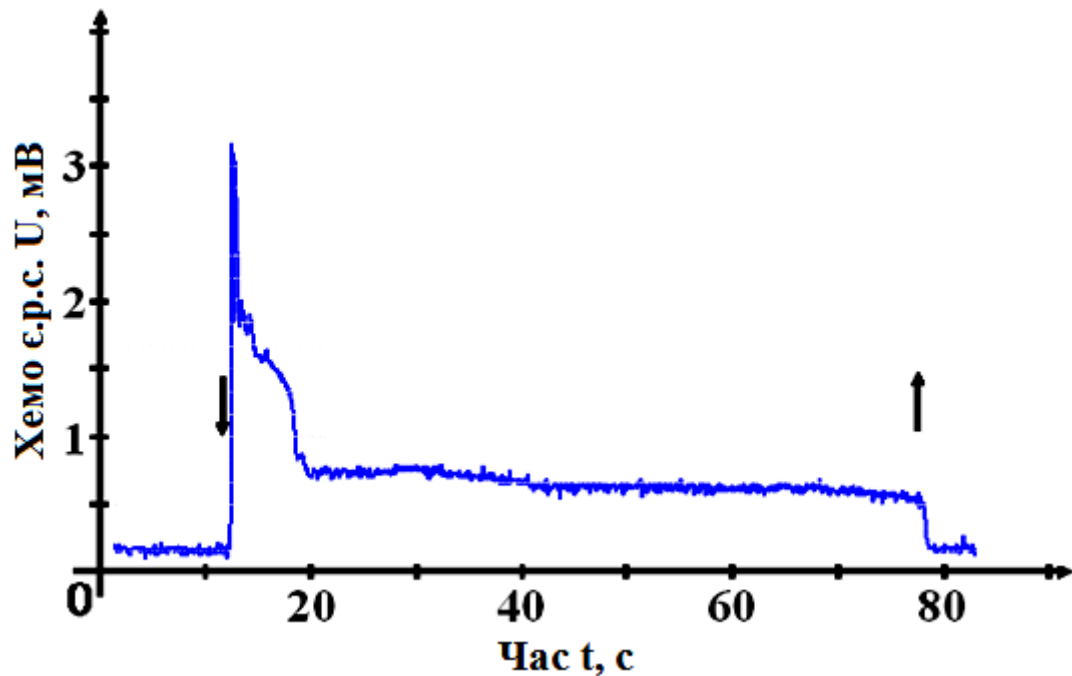


Рис. 5.26. Кінетика хемо-є.р.с. при рекомбінації атомів водню на структуру SiC з р-п-переходом ( $T=300\text{K}$ ,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ). Моменти «включення» ↓ і «вимкнення» ↑ атомів водню вказані стрілками.

Перша адсорбційна стадія характеризується теплою адсорбції  $q_1$ , а друга, власне рекомбінаційна, теплою  $q_2$  ( $q_1 + q_2 = D_g = 4.48 \text{ eV}$ , тепло дисоціації молекули  $\text{H}_2$  в газовій фазі).

У відповідності з цією схемою початковий «спалах» на кінетичній кривій слід пов'язати з електронним збудженням кристалу в ході адсорбції атомів на поверхні (стадія 1) за рахунок теплоти хемосорбції  $q_1$ . На вільних центрах в момент часу  $t=0$  інтенсивність хемосорбції максимальна і згасає по мірі їх адсорбційного заповнення. Одночасно зростає інтенсивність рекомбінаційної стадії 2. Величина хемо-є.р.с. в функції часу відображає швидкість адсорбції атомів в кожен момент часу. «Адсорбційна» хемонапруга повинно була б повністю зникнути при завершенні адсорбції, тобто досягненні стаціонарного стану атомні адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні. Цього, однак, не відбувається за наявності рекомбінаційної стадії 2 в вищенаведеною схемою. Ця стадія звільняє поверхневі центри для нових актів адсорбції атомів.

В результаті процес адсорбції атомів триває та існує стаціонарно до тих пір, поки на поверхні йде реакція рекомбінації. Завдяки цьому спостерігається

стаціонарна адсорбційна хемо-е.р.с. Сама рекомбінаційна стадія 2, мабуть, не активна в генерації (e-h) пари з-за дефіциту енергії:  $q_2 = D_g - q_1 \leq 4,48 - 3,05 = 1,43 \text{ eV}$ , т. е.  $q_2 \leq E_g$ , що недостатньо для генерації (e-h) пари в рекомбінаційному акті. Ми не розглядаємо тут можливі двоступеневі (або багатоступінчасті) процеси освіти (e-h) пари за рахунок енергії  $q_2$  за участю глибоких центрів в SiC тому, що такі процеси менш ймовірні, ніж одноступінчасті.

З точки зору перетворення хімічної енергії в електричну принциповим є сам факт генерації нерівноважної електронно-діркової пари в напівпровіднику в ході поверхневої гетерогенної реакції безвідносно до того, в якій стадії народжується (e-h) пара. Вищенаведені експерименти зі спостереження хемо-е.р.с. (хемострумів) в p-n структурі на основі SiC однозначно свідчать про те, що в розглянутих нами процесах акомодатії хімічної енергії напівпровідником відбувається з народженням в останньому (e-h) пар.

Раніше по даним з хемілюмінесценції SiC в атомарному водні була зроблена оцінка величини  $q_1$  ( $q_1 > 2.6 \text{ eV}$  [151]). Спостережуваний тут ефект хемо-е. д. с. дозволяє уточнити цю величину, яка в усякому разі більше 3 еВ ( $E_g = 3.05 \text{ eV}$ ).

При взаємодії на поверхні структури атомів кисню та суміші атомів O+N також генерувалась хемо-е.р.с. (рис. 5.27).

При цьому хемо-е.р.с. (напруга холостого ходу) в атомарному кисні досягало в первісному «спалаху» 2.7 мВ (рис. 5.27 а), а хемострум (струм короткого замикання) 320.

У продуктах дисоціації метану ( $\text{CH}_4$ ) у ВЧ розряді хемо-е.р.с. і хемострум мали дещо менші за величиною значення, ніж у випадку реакцій  $\text{H}+\text{H}$  і  $\text{H}+\text{O}$  (рис. 5.28).

З подібності температурних залежностей хемо е.р.с. для реакцій атомів і суміші  $\text{H} + \text{z}$  одного боку і атомів  $\text{H}$  і суміші  $\text{CH}_3 + \text{Hc}$  інший (рис.5.28) можна зробити попередній висновок про те, що в суміші  $\text{H} + \text{O}$  найбільш активним компонентом є атомарний кисень, а в суміші  $\text{CH}_3 + \text{H}$  – атомарний водень. Про це ж говорить порівняння графіків, що характеризують залежність

досліджуваних ефектів від концентрацій (потоків) активних компонентів в газовій фазі, рис.5.29 (криві «Н + О» і «О» практично збігаються).

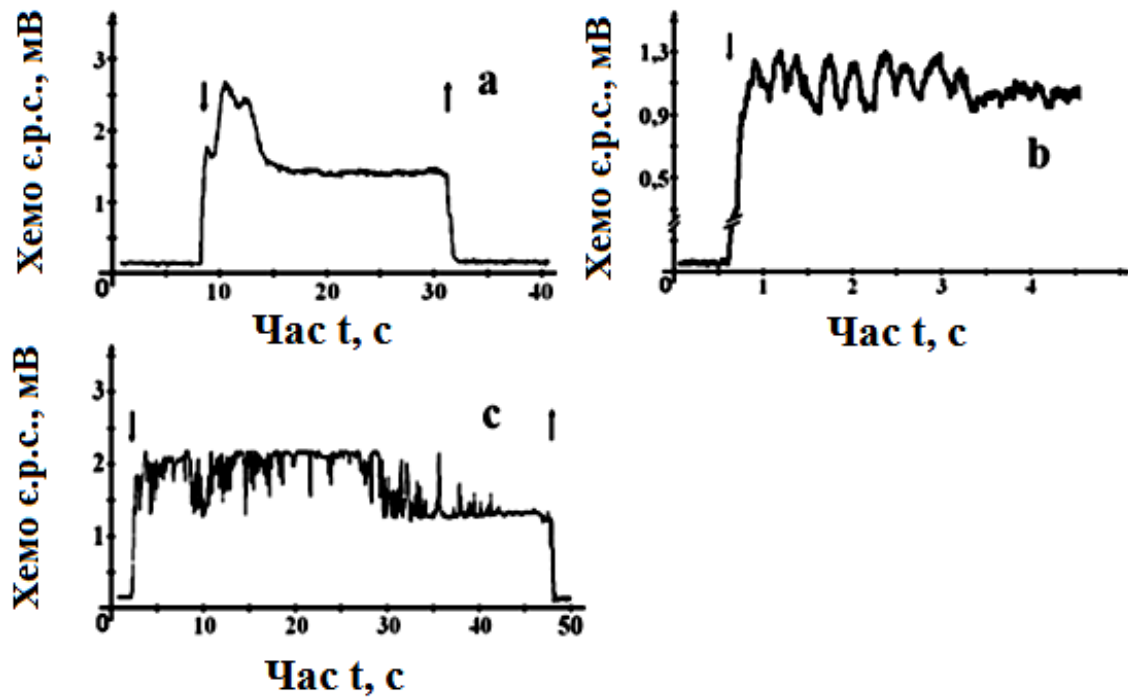


Рис. 5.27. Вид кінетики хемо є.р.с. в кисневмісних атомарних газах: а) атоми О,  $T=350\text{K}$ ,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; б) атоми Н+О,  $T=300\text{K}$ , сумарний потік  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; в) атоми Н+О,  $T=320\text{K}$ ,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$

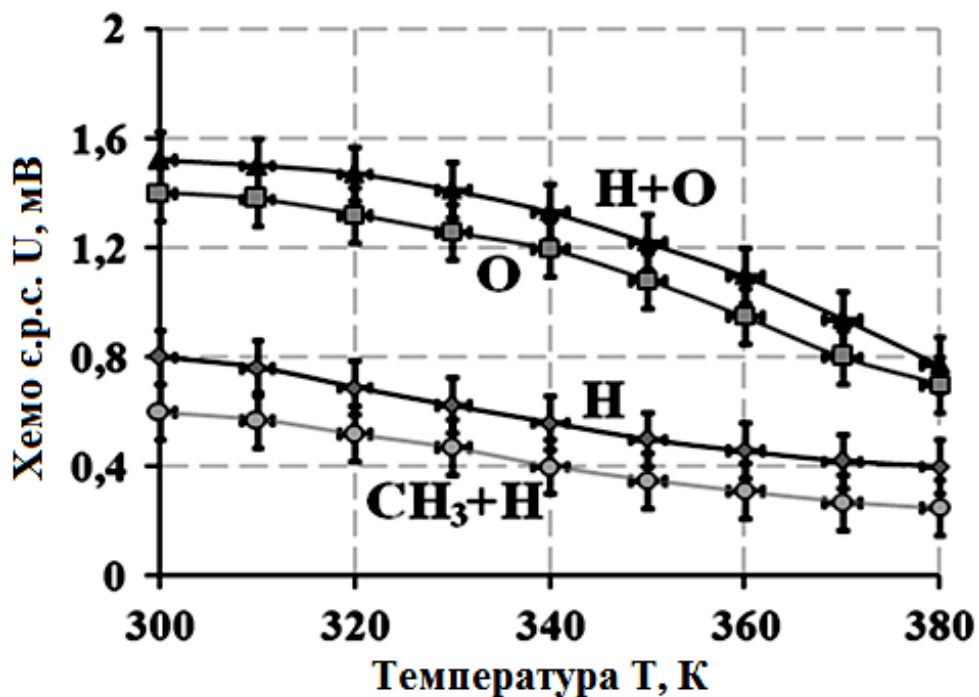


Рис. 5.28 Залежність хемо є.р.с. на р-п переході на основі SiC від температури для різних збуджуючих середовищ (вказані над кривими) при  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  (сумарний потік). В випадку продуктів дисоціації  $\text{CH}_4$  потік не відомий

Графіки, побудовані за методом найменших квадратів, лінійні в області досліджених величин потоків  $j$ , що зручно при використанні структури в якості сенсора атомарних частинок.

Зазначимо, що при взаємодії атомів і особливо суміші атомів  $H+O$  з досліджуваною структурою на початковій ділянці кінетики (звичайно в інтервалі часу до 5с) спостерігалась складна кінетична поведінка що іноді носить характер коливального процесу (рис. 5.27 b, c).

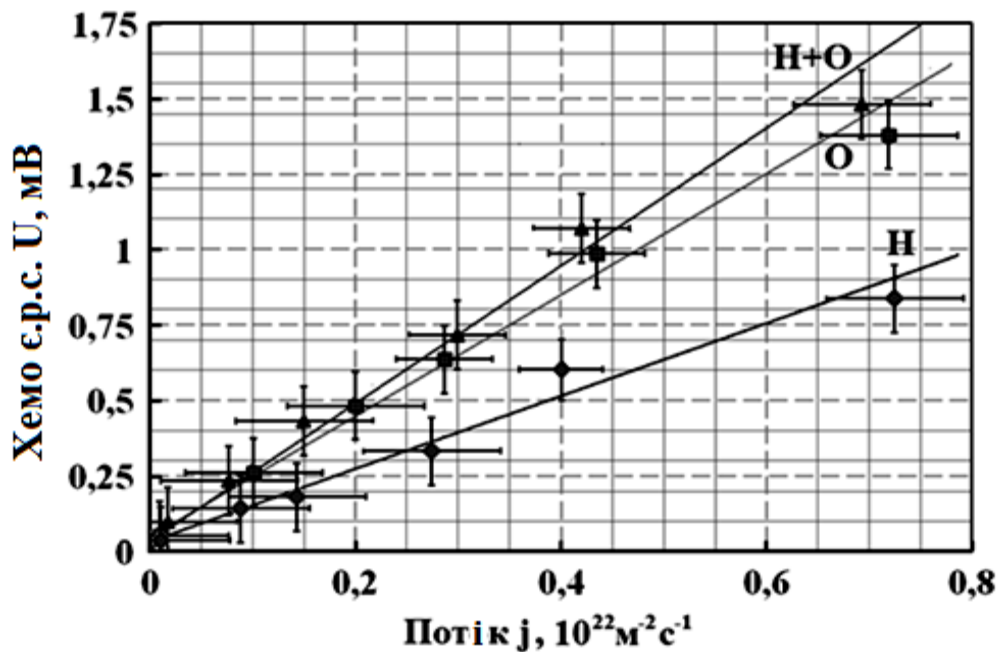


Рис. 5.29. Залежність хемо е.р.с. структури на основі SiC від потоку налітаючих атомів при  $T=300\text{K}$ . Нижня межа вимірювань відповідає  $j \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$

В окремих випадках (в залежності від передісторії поверхні) коливання носили стохастичний характер на тривалому часовому інтервалі (рис. 5.27 c). Природа коливальних процесів вимагає додаткового дослідження. Зазначимо, що коливальні процеси при спостереженні хеомострумів вельми поширені. Деякі з них розглянуті у п. 4.2.3, Розділ 4.

З отриманих даних можна оцінити деякі чисельні параметри хемозбудження. Для хеомоструму короткого замикання маємо:  $I_{\text{кз}} = \xi \eta e j \alpha S$ . Тут:  $\eta$ -ймовірність утворення  $e+h$  пари в хімічному акті,  $\xi$ - ймовірність того, що нерівноважний електрон досягне p-n переходу,  $e$ -елементарний заряд,  $j$ -густина потоку атомів,  $\alpha$ - ймовірність того, що при ударі на поверхні відбудеться

хімічний акт (у нашому випадку, адсорбція атома),  $S$  – робоча площа поверхні зразка. Приймаючи для атомарного кисню  $\alpha \sim 10^{-3}$  [152], отримаємо для атомів кисню при хемострумі 320 нА,  $\xi\eta \approx 10^{-2}$  ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ ). Якщо майже всі пари досягають області р-п переходу ( $\xi=1$ ), що цілком ймовірно для лицьового шару нанометрової товщини, то таку ж величину  $\sim 10^{-2}$  має ймовірність утворення пари e+h в хімічному акті. В даний час найбільш загальним механізмом передачі хімічної енергії електронів твердого тіла є механізм багатоквантового коливально-електронного переходу [8, 12] (див. п. 1.1.2.3). Згідно цього механізму електронні збудження в твердому тілі виникають в результаті диполь-дипольної (в загальному випадку, мультиполь-мультипольного) взаємодії між коливної на високих коливальних рівнях знову утвореної хімічним зв'язком (ангармонічний осцилятор), який зосередив звільнену хімічну енергію, і електроном кристала. Отримана оцінка величини  $\eta$  не суперечить даному механізму [8, 12].

При нанометровій товщині лицьового шару нерівноважні носії струму, збудженні в хімічній реакції, можуть долати його навіть балістично, і цим, мабуть, пояснюється досить висока ефективність потрапляння у зовнішній ланцюг неосновних нерівноважних носіїв струму ( $\xi\eta_e \approx 10^{-2}$ ) [153].

Були проведені спеціальні вимірювання ерс, коли розігрів лицьового шару, здійснювався в відсутності реакції шляхом різкої подачі на зразок потоку гарячого повітря (за допомогою технічного фену), що імітувало початок надходження на поверхню теплового потоку від хімічної реакції. Одночасно реєструвалися в кінетичному режимі температура поверхні (дистанційним ІК болометром Cason CA380 та величина генеруючої термо-ерс. Сигнал термо-ерс лежав у мікрвольтовій області ( $\leq 40$  мкВ), і становив приблизно 2 мкВ на градус.

В умовах реакцій підйом температури поверхні реєструвався за показаннями мікротермопар (ІК-болометр не міг бути застосований через оптичні властивості вихідного вікна експериментальної установи) не перевищував  $2,4-2,6^{\circ}\text{C}$ . SiC володіє рекордною для напівпровідників

теплопровідністю, що забезпечувало мінімальні температурні градієнти, і сигнал термо-е.р.с. на тлі хемо-е.р.с. не міг, з урахуванням вищевикладеного, перевищувати кілька мкВ.

Знайдено, крім того, що полярність термо-едс була протилежна полярності хемо-е.р.с., при цьому спостерігалось деяке відставання сигналу термо-е.р.с. по відношенню до хемо-е.р.с.. В той же час фото-е.р.с. у досліджуваній структурі (опромінення «активної» фронтальної поверхні зразка випромінюванням синього світлодіода Edison EUVPL-3,  $\lambda_{\text{макс}}=407\text{нм}$ ) мала ту ж полярність, що і хемо-е.р.с. Зазначені експериментальні факти дають змогу однозначно ідентифікувати е.р.с., що спостерігається в ході досліджуваної реакції, як хемо-е.р.с..

Дана SiC структура досліджена вперше, а її параметри (рівень легування, опір  $n - i - p$  - шарів і т. д.), ймовірно, далекі від оптимальних. Але вже зараз можна сказати, що вона придатна для перетворення «хімічних» сигналів в електричні (зокрема, в хімічних сенсорах). Подібні структури дозволяють вивчати фізичними методами хід гетерогенних каталітичних реакцій, в тому числі швидкопротікаючих, і стежити за неадіабатичними процесами енергообміну між «важкою» (ядерною) та «легкою» (електронною) підсистемами учасників реакції, що важливо для розуміння механізмів каталізу.

## **5.6. Спільні дослідження нерівноважної хемопровідності і поперечної хемо-е.р.с. у плівках CdTe при взаємодії з атомарним воднем**

На добре очищеному зразку, вільному від адсорбованих атомів, при взаємодії з потоками атомів водню спостерігається характерна кінетика хемо-е.р.с., показана на рис. 5.30 для температури зразка  $T = 350 \text{ K}$  і щільності потоку атомів  $j \cong 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Хемонапряга холостого ходу (хемо-е.р.с.) різко наростає з включенням потоку атомів H, досягаючи максимуму в вигляді піку, і потім прямує до стаціонарного значення, проходячи через мінімум. Мінімум тим яскравіше виражений, чим менше потік атомів і вище

температура. При перериванні потоку атомів (виключенні розряду) хемонапруга повертається в нуль.

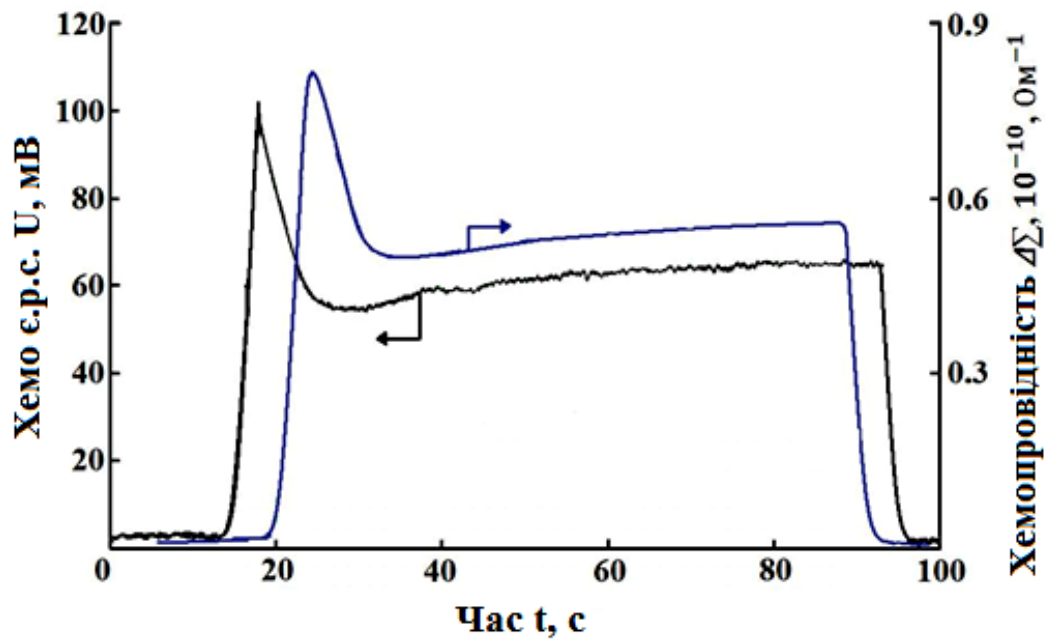


Рис. 5.30. Спільні кінетичні криві хемо-е.р.с. і хемопровідності  $\Delta\Sigma$  в плівці CdTe при взаємодії з атомами водню ( $j \sim 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 350 \text{ К}$ ). Для зручності сприйняття криві зміщені одна щодо одної по осі часу.

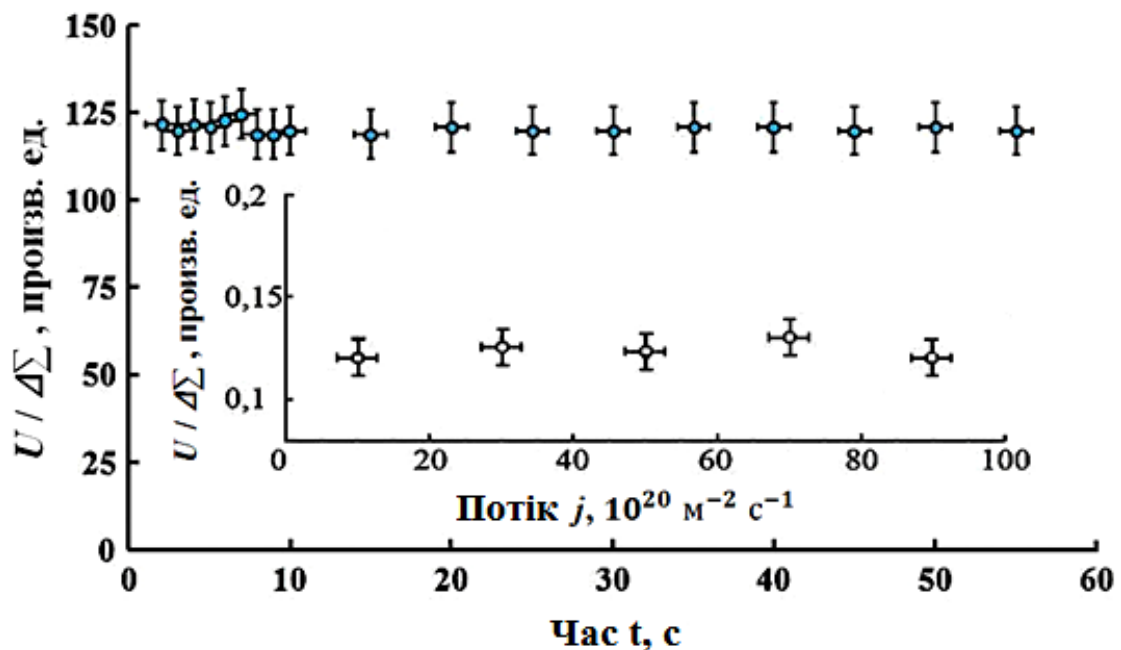


Рис. 5.31. Відношення хемонапруги до хемопровідності  $\Delta\Sigma$  в плівці CdTe при рекомбінації атомів водню на її поверхні (потік атомів  $j \sim 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 350 \text{ К}$ ). На вставці дане відношення представлено як функція потоку атомів.

Виявилося, що одночасно з появою хемо е.р.с. спостерігається збільшення електропровідності зразка (хемопровідність). Виміряна одночасно з хемонапругою при тих же експериментальних умовах кінетика хемопровідності  $\Delta\Sigma$  (різниця значень електропровідності в присутності і під час відсутності атомів водню над зразком) представлена на рис. 5.30. Хемопровідність змінюється в часі синхронно з хемо-е.р.с. і у всіх своїх рисах повторює кінетику хемо-е.р.с., так що відношення хемо-е.р.с. до хемопровідності не залежить від часу в ході вимірювань (рис. 5.31). Це відношення не залежить також від потоку атомів  $j$  (на вставці до рис. 5.31 дане відношення показано для стаціонарних величин  $U$  і  $\Delta\Sigma$ ).

При перериванні потоку атомів хемопровідність, як і хемо-е.р.с., зникає, що підтверджує нерівноважний характер обох величин. Рівноважна добавка до провідності, обумовлена слабким розігрівом плівки за рахунок хімічної реакції ( $\Delta T \approx 4$  К), контролювалася в ході дослідів і була знехтувально малою.

### 5.6.1 Феноменологічний опис кінетики хемоефектів

Кінетичні криві, представлені на рис. 5.30, характерні для нерівноважних хемоефектів при збудженні вільними атомами в тому випадку, коли як акт адсорбції, так і акт власне рекомбінації атомів активні в «хімічній» генерації нерівноважних носіїв заряду в напівпровіднику [1, 157], а саме, в нашому випадку:  $R+L \rightarrow RL+e+h$ ;  $R+RL \rightarrow R_2+L+e+h$ . Тут  $R$  і  $RL$  - вільний і адсорбований атоми відповідно,  $L$  - символ кристалічної решітки,  $(e+h)$  - електронно-діркова пара. Сумарний ефект генеруючої хемонапруги  $U(t)$  може бути представлений як

$$U(t) = U_a(t) + U_r(t) , \quad (5.18)$$

$$U_a(t) = \alpha \tau \eta_a v_a N'_0(t) S , \quad (5.19)$$

$$U_r(t) = \alpha \tau \eta_r v_r N_1(t) S , \quad (5.20)$$

де

$$v_a = \Omega_a j; \quad v_r = \Omega_r j . \quad (5.21)$$



Тут  $U_a(t)$  і  $U_r(t)$  – адсорбційна і рекомбінаційна складові хемоіндуційної напруги відповідно. Величини в (5.19) мають наступний сенс:  $v_a$  – віднесена до одиниці часу ймовірність адсорбції атома на вільному центрі поверхні ( $c^{-1}$ );  $N'_0(t)$  – число вільних центрів на одиниці площі поверхні ( $m^{-2}$ );  $S$  – площа поверхні плівки, доступна для взаємодії з атомами водню;  $\tau$  – ефективний час життя електронно-діркової пари;  $\eta_a$  – середнє число генеруючих пар на акт адсорбції (вихід адсорбційної генерації пар);  $\alpha$  – внесок одиначної пари в напругу, що генерується в вольтах.

У виразі (5.20)  $v_r$  – віднесена до одиниці часу ймовірність рекомбінації атома водню з газової фази ( $c^{-1}$ );  $N_1(t)$  – поверхнева концентрація адсорбованих атомів ( $m^{-2}$ );  $\eta_r$  – середнє число генерованих пар на акт рекомбінації атомів (вихід рекомбінаційної генерації пар). Сенс інших величин в (5.20) такий же, що в (5.19). Природно, в кожен момент часу  $N'_0(t) + N_1(t) = N_0$  (де  $N_0$  – загальне число адсорбційних центрів на одиниці поверхні,  $N_0 \sim 10^{19} m^{-2}$ ). В виразі (5.21)  $\Omega_a$  і  $\Omega_r$  – площі поперечного перерізу адсорбції і рекомбінації атомів, відповідно ( $m^2$ ),  $j$  – щільність потоку атомів на поверхню зразка ( $m^{-2} \cdot c^{-1}$ ).

У стаціонарному стані маємо:

$$U(\infty) = K_a N'_0(\infty) + K_r N_1(\infty) \quad (5.22)$$

тобто в стаціонарному стані (як і в нестаціонарному) адсорбційна складова як і раніше вносить свій внесок у загальну хемонапругу, так як акти адсорбції, що заповнюють вільні центри, і акти рекомбінації, що звільняють центри, знаходяться в динамічній рівновазі. Тут  $K_a$  і  $K_r$  – коефіцієнти, зміст яких ясний з порівняння (5.22) з (5.19) і (5.20).

З виразів (5.18)–(5.20) впливає кінетична поведінка хемонапруги  $U(t)$ . На початковій ділянці кінетичної кривої, коли поверхня вільна від атомів ( $t = 0$ ), величина  $N'_0(0)$  має максимальне значення ( $N'_0(0) = N_0$ ), і весь спостережуваний ефект зобов'язаний адсорбційній складовій  $U_a(t)$  (пік на кривій  $U(t)$ , рис. 5.30). При цьому  $N_1(t) = 0$  і, як наслідок,  $U_r(0) = 0$ . Слідом за цим число вільних центрів  $N'_0(t)$  убуває в часі в ході адсорбції атомів, а рекомбінаційна складова хемонапруги  $U_r(t)$ , навпаки, зростає в міру збільшення поверхневої

концентрації адсорбованих атомів  $N_1(t)$ . Зрештою, величини  $N_0'(t)$  і  $N_1(t)$ , а разом з ними і  $U(t)$  досягають стаціонарних значень (рис. 5.30).

Поряд з хемонапругою в ході поверхневої хімічної реакції спостерігався, як зазначалося вище, інший нерівноважний електрофізичний ефект, а саме порушення нерівноважної електропровідності, обумовленої генеруючими хімічною реакцією нерівноважними носіями струму (хемопровідність). Кінетична поведінка хемопровідності (рис. 5.30) пояснюється так само, як і поведінка хемо-е.р.с.

Для адсорбційної складової хемопровідності  $\Delta\Sigma_a$  ( $\text{Ом}^{-1}$ ) з урахуванням біполярності ефекту запишемо:

$$\Delta\Sigma_a = e(b_e\Delta n_e^a + b_p\Delta n_p^a) Sd/l^2 \quad (5.23)$$

де  $e$  – елементарний заряд,  $\Delta n_e^a$  і  $\Delta n_p^a$  – нерівноважні збільшення концентрацій носіїв в напівпровіднику (електронів і дірок) в результаті адсорбції ( $\text{м}^{-3}$ ),  $b_e$  і  $b_p$  – рухливості електронів і дірок,  $S$  – площа поверхні плівки, як і в (5.19), (5.20),  $l$  – її довжина,  $d$  – товщина (передбачається, що  $d$  менше дифузійної довжини електронно-діркових пар  $L_{e,p}$ , що, по-видимому, виконується для нелегованого зразка CdTe).

В свою чергу

$$\Delta n_e^a = \Delta n_p^a = g_v\tau = g_s^a \tau / d \quad (5.24)$$

де  $g_s^a$  – інтенсивність генерації пар при адсорбції на одиниці поверхні плівки ( $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), а  $g_v$  – та ж інтенсивність, віднесена до одиниці об'єму ( $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $\tau$  – ефективний час життя нерівноважних носіїв. Інтенсивність адсорбційної генерації пар

$$g_s^a = \eta_a \Omega_a j N_0'.$$

Тоді нерівноважна адсорбційна хемопровідність, згідно (5.23), дорівнює:

$$\Delta\Sigma_a = e \tau \eta_a j \Omega_a N_0' (b_e + b_p) l' / l \quad (5.25)$$

( $l'$  – ширина плівки)

Здійснюючи аналогічні обчислення для рекомбінаційної складової хемопровідності, знайдемо:

$$\Delta\Sigma_r = e \tau \eta_r j \Omega_r N_1 (b_e + b_p) l' / l \quad (5.26)$$

Повну хемонапругу  $U(t) = U_a(t) + U_r(t)$  і повну хемопровідність  $\Delta\Sigma(t) = \Delta\Sigma_a(t) + \Delta\Sigma_r(t)$  можна об'єднати простим співвідношенням.

$$U(t) = \alpha \tau S (\eta_a v_a N'_0 + \eta_r v_r N_1) \quad (5.27)$$

У той же час, складаючи (5.25) і (5.26), з урахуванням (5.21) отримуємо для  $\Delta\Sigma$ :

$$\Delta\Sigma(t) = e \tau (b_e + b_p) (l' / l) (\eta_a v_a N'_0 + \eta_r v_r N_1) \quad (5.28)$$

Ділення (5.26) на (5.27) дає:

$$\frac{U}{\Delta\Sigma} = \frac{\alpha}{e} \frac{Sl}{(b_e + b_p)l'} = \frac{\alpha}{e} \frac{l^2}{(b_e + b_p)} \quad (5.29)$$

Бачимо, таким чином, що відношення повної хемонапруги до повної хемопровідності не залежить від часу. Це дійсно спостерігається на досвіді за винятком невеликого ( $\sim 10\%$ ) відхилення в області пікових значень, де, мабуть, впливає «інерційність» при високоомних вимірах електропровідності. Це відхилення зменшується до нехтовно малої величини після внесення поправки на затримку в часі сигналу ( $\sim 1$  с) при вимірюванні електропровідності (рис. 5.32). Для перевірки незалежності відношення  $U/\Delta\Sigma$ , від часу в ході кінетики, нами було попередньо побудовано на початковій ділянці кінетичної кривої в розгорнутому тимчасовому масштабі. На цій ділянці всі величини реєструються при несталому потоці  $j$ . Але це не впливає на результат вимірювань, так як дане відношення не залежить від потоку  $j$  (рис. 5.31). Сталість даного відношення в ході кінетики одночасно підтверджує нашу гіпотезу про незалежність від часу величини  $\alpha$  (див. також формулу (5.30)). Легко показати, що незалежність від часу в ході кінетики і незалежність від потоку  $j$  справедливі також для парціальних відносин  $U_a/\Delta\Sigma_a$  и  $U_r/\Delta\Sigma_r$ , які виражаються тією ж формулою (5.29).

## 5.6.2 Визначення параметрів поверхневих процесів і виходу електронно-діркових пар

Отримані результати дозволяють отримати кількісну інформацію про взаємодію атомів  $H$  з поверхнею  $CdTe$  і про самі процеси генерації  $(e-h)$  пар.

Формула (5.29) дає для вкладу  $\alpha$  ( $\infty$ ) однієї  $(e-h)$  пари в хемонапругу структури в стаціонарному режимі ( $t = \infty$ ):

$$\alpha(\infty) = \frac{U(\infty)e(b_e+b_p)}{\Delta\Sigma(\infty)l^2} \quad (5.30)$$

З рис. 5.30 маємо для стаціонарних значень (при  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ):  $U(\infty) = 65 \times 10^{-3} \text{ В}$ ,  $\Delta\Sigma(\infty) = 0.56 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ . І далі  $(b_e + b_p) = (8.8 + 0.9) \times 10^{-2} = 9.7 \times 10^{-2} \text{ м}^2/\text{В с}$  [158],  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ ,  $l = 17 \times 10^{-3} \text{ м}$ . Отже, згідно з (5.30),  $\alpha(\infty) = 6.21 \times 10^{-8} \text{ В}$  на  $(e-h)$  пару.

Величину  $\alpha$  можна визначити також з початкових значень  $U_a(0)$  і  $\Delta\Sigma_a(0)$  при  $t = 0$ :

$$\alpha(0) = \frac{U_a(0)}{\Delta\Sigma_a(0)} \frac{e(b_e+b_p)}{l^2} \quad (5.30a)$$

З того ж рис. 5.30 маємо  $U_a(0) = 100 \times 10^{-3} \text{ В}$ ,  $\Delta\Sigma_a(0) = 0.83 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ , що дає  $\alpha(0) = 6.50 \times 10^{-8} \text{ В}$  на  $(e-h)$  пару. Таким чином,  $\alpha(\infty)$  і  $\alpha(0)$  близькі за величиною, як і слід було очікувати. Оскільки величина  $\alpha$  не повинна залежати від часу, то, шляхом усереднення  $\alpha(\infty)$  і  $\alpha(0)$ , знаходимо  $\alpha = 6.35 \times 10^{-8} \text{ В}$  на  $(e-h)$  пару, при цьому відхилення від середнього значення для  $\alpha(0)$  і  $\alpha(\infty)$  складає всього  $\approx 3\%$ .

Для оцінки ефективності збудження  $\eta_a$  поступимо таким чином. Величина  $\eta_a$  входить в безрозмірний вираз  $\tau \eta_a \nu_a = \tau \eta_a \Omega_a j$ , який, згідно з (5.19) і (5.25), в свою чергу входить у взаємозалежні вираження як для початкового (в момент  $t = 0$ ) піка хемонапруги  $U_a(0)$ , так і початкової хемопровідності  $\Delta\Sigma_a(0)$ :

$$\tau \eta_a \Omega_a j = \frac{U_a(0)}{\alpha N_0 l l'} \quad (5.31)$$

$$\tau \eta_a \Omega_a j = \frac{\Delta\Sigma_a(0) l}{e(b_e+b_p) l' N_0} \quad (5.32)$$

Тут ми врахували, що в момент  $t = 0$  число вільних місць адсорбції  $N'_0 = N_0$  ( $N_0$  – загальне число центрів адсорбції на одиниці поверхні,  $\cong 10^{19} \text{ м}^{-2}$ ).

В (5.31) і (5.32)  $U_a(0) = 100 \times 10^{-3} \text{ В}$ ,  $\Delta\Sigma_a(0) = 0.83 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$  (рис.5.30). Скориставшись знайденою вище величиною  $\alpha = 6.35 \times 10^{-8} \text{ В}$  на  $(e-h)$  пару, отримаємо із (5.31) і (5.32) відповідно,  $\tau \eta_a \Omega_a j = 3.1 \times 10^{-9}$  і  $\tau \eta_a \Omega_a j = 3.0 \times 10^{-9}$ , тобто в межах точності обчислень обидві величини збігаються. В якості експериментально отриманої величини виразу візьмемо її середнє значення  $(\tau \eta_a \Omega_a j)_{\text{ср}} = 3.05 \times 10^{-9}$  (при  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Із знайденого виразу  $\tau \eta_a \Omega_a j$  можна визначити адсорбційний вихід генерації  $(e-h)$  пар  $\eta_a$  при відомому перетині адсорбції  $\Omega_a$  атома Н на CdTe. Ми оцінили  $\Omega_a$  з початкових «адсорбційного» ділянок кінетичних кривих хемоефектів. Можна показати, що, наприклад, хемонапруга тут убуває за законом:  $U_a(t) = U_a(0) (1 - \Omega_a j t)$ . На основі цієї залежності і експериментальних кривих  $U(t)$  і  $\Delta\Sigma(t)$  знайдено, що величина  $\Omega_a$  при 350 К лежить в інтервалі  $(4-6) \times 10^{-22} \text{ м}^2$ , що складає в середньому  $\Omega_a \cong 5 \times 10^{-22} \text{ м}^2$ . Ця величина близька до такої для адсорбції атома Н на поверхні CdS (аналог CdTe) [1]. Тоді шукана величина ефективності збудження  $(e-h)$  пари на акт адсорбції при  $\tau \cong 10^{-7} \text{ с}$  [1] дорівнює  $\eta_a = \tau \eta_a \Omega_a j / \tau \Omega_a j = 3.05 \times 10^{-9} / \tau \Omega_a j = 2.03 \times 10^{-2}$  (при  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Далі, використовуючи дані для стаціонарних значень  $U(\infty)$  і  $\Delta\Sigma(\infty)$ , можна оцінити сумарну ефективність  $(\eta_a + \eta_r)$  народження  $(e-h)$  пари в кожному циклі реакції рекомбінації (акт адсорбції атома плюс акт асоціації двох атомів). Для цього нам буде потрібно знання величин  $\Omega_r$  (перетин рекомбінації атомів) і  $N_1$  (стаціонарне заповнення поверхні CdTe атомами Н).

Представимо залежність від  $j$  стаціонарних значень  $U(j)$  в вигляді:

$$U(j) = U_a(j) + U_r(j) = \alpha \tau \eta_a \beta(\infty) j S + \alpha \tau \eta_r \gamma(\infty) j S. \quad (5.33)$$

Тут  $\beta(\infty)$  – ймовірність прилипання (адсорбції) атома Н при ударі об поверхню з частково зайнятими центрами адсорбції:

$$\beta(\infty) = \Omega_a N'_0(\infty);$$

( $N'_0(\infty)$  – поверхнева концентрація вільних центрів адсорбції);  $\gamma(\infty)$  – ймовірність рекомбінації атома Н при ударі об поверхню, що знаходиться при тих же умовах (або коефіцієнт рекомбінації атомів):

$$\gamma(\infty) = \Omega_r N_1(\infty) ;$$

( $N_1(\infty)$  – поверхнева концентрація адсорбованих атомів).

Залежність  $U(j)$ , згідно (5.33), лінійна згідно з експериментальними даними (рис. 5.31).

Для інтенсивності адсорбції  $G_a$  ( $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) і інтенсивності рекомбінації  $G_r$  ( $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) маємо:

$$G_a = \beta j; \quad G_r = \gamma j .$$

У стаціонарному стані  $G_a = G_r$ , отже,

$$\beta(\infty) = \gamma(\infty) \quad (5.34)$$

З формули (5.55) з урахуванням (5.34) знаходимо:

$$\eta_a + \eta_r = \frac{U(j)}{\alpha \tau \Omega_r N_1(\infty) S j} \quad (5.35)$$

Визначимо тепер заповнення поверхні атомами  $N_1(\infty)$  ( $\text{м}^{-2}$ ). Із співвідношення  $\Omega_a N'_0(\infty) = \Omega_r N_1(\infty)$ , де  $N'_0(\infty) = N_0 - N_1(\infty)$ , отримуємо:

$$N_1(\infty) = N_0 \Omega_a / (\Omega_a + \Omega_r) \quad (5.36)$$

Тоді, згідно з (5.35),

$$\eta_a + \eta_r = \frac{U(j)}{\alpha \tau \Omega_{\text{геом}} N_0 S j} \quad (5.37)$$

Тут символом  $\Omega_{\text{геом}}$  позначено так зване геометричне середнє перетинів  $\Omega_a$  і  $\Omega_r$  ( $\Omega_{\text{геом}} = \Omega_a \Omega_r / (\Omega_a + \Omega_r)$ ). Зазвичай  $\Omega_a$ ,  $\Omega_r$  і їх геометричні середні значення - величини одного і того ж порядку і близькі один одному (див. [157] і посилання там). Для подальших оціночних розрахунків приймемо  $\Omega_r = \Omega_a$ , при цьому  $\Omega_{\text{геом}} = \Omega_a / 2$  ( $\Omega_a = 5 \times 10^{-22} \text{м}^2$ ). Тоді  $N_1(\infty) \cong N_0 / 2$ .

Обчисливши з (5.37) суму ( $\eta_a + \eta_r$ ) при  $U(j) = 65 \times 10^{-3} \text{В}$  ( $j = 3 \times 10^{21} \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) (рис. 5.32) з урахуванням  $N_0 \cong 10^{19} \text{м}^{-2}$ , отримуємо в стаціонарному випадку ( $\eta_a + \eta_r$ )  $\cong 2.70 \times 10^{-2}$  (350 К). Вище з формул (5.31) і (5.32) вже отримано значення  $\eta_a = 2.03 \times 10^{-2}$ . Отже,  $\eta_r = 0.67 \times 10^{-2}$ , а відношення  $\eta_a / \eta_r \cong 3.0$ .

Аналогічним чином суму  $(\eta_a + \eta_r)$  можна знайти із залежності від потоку атомів стаціонарної хемопровідності  $\Delta\Sigma(j)$  (5.25), (5.26):

$$\Delta\Sigma(j) = \Delta\Sigma_a(j) + \Delta\Sigma_r(j) = e(b_e + b_p)(l'/l)\tau\eta_a\beta(\infty)j + e(b_e + b_p)(l'/l)\tau\eta_r\gamma(\infty)j = \tau e(b_e + b_p)(l'/l)(\eta_a\beta + \eta_r\gamma)j.$$

Ця залежність, як і в разі хемонапруги, лінійна по  $j$ , що відповідає експериментальним даним (рис.5.32). Звідси, в стаціонарному стані, коли  $\beta(\infty) = \gamma(\infty) = \Omega_r N_1(\infty)$ , отримуємо з урахуванням (5.36):

$$\eta_a + \eta_r = \frac{\Delta\Sigma(j)l}{\tau e(b_e + b_p)l'\Omega_r N_1(\infty)j} = \frac{\Delta\Sigma(j)l}{\tau e(b_e + b_p)l'\Omega_{\text{геом}} N_0 j} \quad (5.38)$$

При  $\Delta\Sigma(j) = 0.57 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ , (рис. 5.32)  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  з урахуванням  $\Omega_{\text{геом}} = 2.5 \times 10^{-22} \text{ м}^2$  знаходимо  $(\eta_a + \eta_r) = 2.7 \times 10^{-2}$ . При  $\eta_a = 2.03 \times 10^{-2}$  отримуємо  $\eta_r = 0.67 \times 10^{-2}$  і  $\eta_a/\eta_r \cong 3.0$ , тобто те ж значення, що і знайдене вище із залежності стаціонарної хемонапруги від потоку атомів  $U(j)$ .

Таким чином, ефективність генерації ( $e-h$ ) пар при адсорбції перевищує таку при асоціації атомів в молекулу на поверхні (для даних умов експерименту) приблизно в три рази. Можна вважати, ґрунтуючись на хорошій кореляції знайдених величин, що це співвідношення ефективностей ( $\eta_a > \eta_r$ ) дійсно має місце. Цей висновок виявився справедливим і для інших температур зразка. Так при температурі 293 К і  $j = 6.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  ми отримали  $\eta_a/\eta_r \cong 1.7$ .

Виявилося також, що вихід ( $e-h$ ) пар  $\eta = \eta_a + \eta_r$  не залежить від  $j$  і при  $T = 350 \text{ К}$  становить  $\sim 2.5 \times 10^{-2}$  на рекомбінаційний цикл. Самоузгодження даних, отриманих на основі вимірів  $U$  і  $\Delta\Sigma$  побічно підтверджує і правильність оцінки (принаймні, по порядку величини) значень  $\Omega_a$  і  $\Omega_r$ .

В формулі (6.16) величина  $\beta(\infty) = \Omega_0 N_0/2$  дорівнює, згідно (5.34), коефіцієнту рекомбінації атомів  $\gamma(\infty)$ . Отже, оцінний коефіцієнт рекомбінації атомів Н на CdTe ( $T = 350 \text{ К}$ )  $\gamma(\infty) = \Omega_r N_1(\infty) = 5 \times 10^{-22} \times 10^{19}/2 = 2.5 \times 10^{-3}$ . Це типовий порядок величин коефіцієнтів рекомбінації атомів на халькогенідах [159].

Знання відношення  $\eta_a/\eta_r$  дозволяє зробити розкладання величин  $U(t)$  і  $\Delta\Sigma(t)$  на адсорбційну і рекомбінаційну складові. дійсно,

$$U_a(t) = \alpha \tau \eta_a \nu_a N'_0(t) S + \alpha \tau \eta_a \beta(t) j S, \quad (5.39)$$

$$\text{де } \nu_a = \Omega_a j \text{ и } \beta(t) = \Omega_a N'_0(t);$$

$$U_r(t) = \alpha \tau \eta_r \nu_r N_1(t) S + \alpha \tau \eta_r \gamma(t) j S, \quad (5.40)$$

де  $\nu_r = \Omega_r j S$  и  $\gamma(t) = \Omega_r N_1(t)$ . Ділення (6.22) на (6.23) дає:

$$\frac{U_a(t)}{U_r(t)} = \frac{\eta_a}{\eta_r} \frac{\Omega_a}{\Omega_r} \frac{N'_0(t)}{N_1(t)} = \frac{\eta_a}{\eta_r} \frac{\gamma(t)}{\beta(t)}.$$

У стаціонарному стані, як показано вище,  $\gamma(\infty) = \beta(\infty)$ . Тоді

$$U_a(\infty) / U_r(\infty) = \eta_a/\eta_r \quad (5.41)$$

тобто в стаціонарному стані відношення  $U_a(\infty) / U_r(\infty)$  взагалі не залежить від перетинів  $\Omega_a$  і  $\Omega_r$ , що підвищує надійність визначення відношення  $\eta_a/\eta_r$ . Розкладання  $U(\infty)$  на дві складові на основі отриманого вище співвідношення  $\eta_a/\eta_r \cong 3$  дає при  $T = 350$  К  $U_a(\infty) = 48.75 \times 10^{-3}$  В,  $U_r(\infty) = 16.25 \times 10^{-3}$  В. Аналогічним чином, можна показати, що  $\Delta\Sigma_a(\infty) / \Delta\Sigma_r(\infty) = \eta_a/\eta_r$ .

Оцінимо, наскільки велика нерівноважна хемопровідність на тлі власної провідності зразка при  $T = 350$  К і  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , знайшовши відношення

$$\Delta n/n = (\Delta n_e + \Delta n_p) / (n_e + n_p) = \Delta\Sigma/\Sigma,$$

де  $\Sigma$  – вихідна провідність зразка,  $n_e$  і  $n_p$  – вихідні концентрації електронів і дірок в зразку,  $n$  – їх сумарна концентрація. Відповідно,  $\Delta n_e$  і  $\Delta n_p$  – збільшення концентрацій електронів і дірок внаслідок хемозбуждення, а  $\Delta n$  – сумарне збільшення концентрації носіїв. Тут ми виходимо з того, що провідність CdTe - власна.

Виразимо  $\Delta\Sigma$  через збільшення концентрацій носіїв, викликане хімічною реакцією. Маємо:  $\Delta\Sigma = \Delta\Sigma_a + \Delta\Sigma_r$ .

Співвідношення (6) для  $\Delta\Sigma_a$  з урахуванням рівності  $\Delta n_e^a = \Delta n_p^a$  перепишемо у вигляді:

$$\Delta\Sigma_a = e (b_e + b_p) d (l'/l) \Delta n_e^a \quad (5.42)$$

Аналогічно,



$$\Delta\Sigma_r = e (b_e + b_p) d (l'/l) \Delta n_e^r \quad (5.43)$$

Верхні індекси  $a$  і  $r$  в (5.42) і (5.43) відносяться до стадій адсорбції і рекомбінації атомів відповідно.

Підсумовуючи (5.42) і (5.43), знаходимо:

$$\Delta\Sigma = e (b_e + b_p) d (l'/l) (\Delta n_e^a + \Delta n_e^r),$$

(де  $\Delta n_e^a + \Delta n_e^r = \Delta n_e$ ). Звідси:

$$\Delta n_e(\infty) = \frac{\Delta\Sigma(\infty)l}{e(b_e + b_p)l'd} \quad (5.44)$$

Тут  $\Delta\Sigma(\infty) = 0.56 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$  (рис. 5.30), величини  $(b_e + b_p)$ ,  $l$ ,  $l'$ ,  $d$  наведені вище. Обчислення по (5.44) дає  $\Delta n_e(\infty) = 2.9 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ .

Можна показати, що формула, аналогічна (5.44), справедлива також для початкової (адсорбційної) ділянки кінетичної кривої в момент  $t = 0$ , тобто

$$\Delta n_e^a(0) = \frac{\Delta\Sigma(0)l}{e(b_e + b_p)l'd} \quad (5.44a)$$

Обчислимо тепер стаціонарний приріст концентрації  $(e-h)$  пар із хемонапруги  $U(\infty)$  (він співпадає по величині з  $\Delta n_e(\infty)$  і  $\Delta n_p(\infty)$ ). Згідно (5.18) - (5.20), з урахуванням (5.24)

$$U(\infty) = U_a(\infty) + U_r(\infty) = \alpha \tau (g_s^a + g_s^r) S,$$

де  $g_s^a = \eta_a \nu_a N'_0$  і  $g_s^r = \eta_r \nu_r N_1$  являють собою інтенсивності адсорбційної і рекомбінаційної генерації пар ( $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), пов'язані з приростами концентрацій носіїв у зразку ( $\text{м}^{-3}$ ) і їх часом життя співвідношеннями (див. (5.24)):

$$g_s^a = \Delta n_e^a d / \tau; \quad g_s^r = \Delta n_e^r d / \tau.$$

Тоді

$$U(\infty) = \alpha S d (\Delta n_e^a + \Delta n_e^r) = \alpha S d \Delta n_e(\infty)$$

$$\Delta n_e(\infty) = U(\infty) / \alpha S d. \quad (5.45)$$

При  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  маємо  $U(\infty) = 65 \times 10^{-3} \text{ В}$  (рис. 5.30). Обчислення дає при  $\alpha = 6.35 \times 10^{-8} \text{ В}$  на  $(e-h)$  пару  $\Delta n_e(\infty) = 2.86 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ , що з хорошою точністю збігається з величиною, знайденої з хемопровідності. усереднюючи величину  $\Delta n_e(\infty)$ , знайдену з вимірювань  $\Delta\Sigma(\infty)$  і  $U(\infty)$ , отримуємо  $(\Delta n_e)_{\text{ср}} =$

$2.88 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ . Відповідно, загальний приріст концентрації носіїв  $\Delta n$  становить  $2\Delta n_e = 5.8 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ .

Початкове значення концентрації носіїв у зразку  $n_e$  знайдемо по опорі зразка при  $T = 350 \text{ К}$  ( $R \cong 0.74 \times 10^{10} \text{ Ом}$ ) і його вихідної провідності ( $\Sigma \cong 1.35 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ ). Елементарні співвідношення  $\Sigma = \sigma s/l = \sigma' d/l$ , де  $\sigma$  – питома провідність ( $\sigma = en_e(b_e + b_p)$ ),  $s$  – площа поперечного перерізу плівки, призводять до виразу для  $n_e$ :

$$n_e = \frac{l \Sigma}{e(b_e + b_p)l'd} \quad (5.46)$$

При  $\Sigma = 1.35 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$  знаходимо  $n_e = 7.0 \times 10^{14} \text{ м}^{-3}$ . Тоді  $\Delta n/n = \Delta n_e/n_e = (2.88/7.0) \approx 0.4$ , тобто є 40%-ий приріст концентрації носіїв в напівпровіднику внаслідок протікання на його поверхні хімічної реакції. Пряме визначення відношення  $\Delta \Sigma/\Sigma$  (без проміжного обчислення  $\Delta n_e$ ) при  $j = 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  і  $\Delta \Sigma(\infty) = 0.56 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$  (рис. 5.30) призводить до величини  $\Delta \Sigma(\infty)/\Sigma = (0.56/1.35) = 0.41$ . Ми отримали, як і слід було очікувати, рівність величин  $\Delta n/n = \Delta n_e/n_e$  і  $\Delta \Sigma/\Sigma$ .

### 5.6.3 Залежність хемопровідності і хемонапруги від потоку атомів водню. Температурна залежність хемоефектів

Величини стаціонарної хемонапруги і стаціонарної хемопровідності в дослідженому інтервалі потоків  $j$  лінійно залежать від  $j$  (рис. 5.32). Ці величини зростають з температурою в інтервалі температур 290–360 К з енергією активації  $\sim 0.17$  (рис. 5.33).

Зростання величини хемонапруги з температурою (рис. 5.33) можна було б пов'язати з залежністю від температури характеристик  $p$ - $n$ - $p$ -переходів. Однак дані по фотонапрузі і фотопровідності цього не підтверджують. Ми знайшли, що з ростом температури зростають також величини ефективностей збудження  $\eta_a$  і  $\eta_r$ . Величина  $\eta_a$  при 293, 330 і 350 К приймає значення, відповідно,  $0.69 \times 10^{-2}$ ,  $1.38 \times 10^{-2}$  і  $2.03 \times 10^{-2}$ , що відповідає енергії активації  $\sim 0.16 \text{ еВ}$ .

Величина  $\eta_r$  залежить від температури набагато слабкіше (енергія активації  $\sim 0.06$  eV).

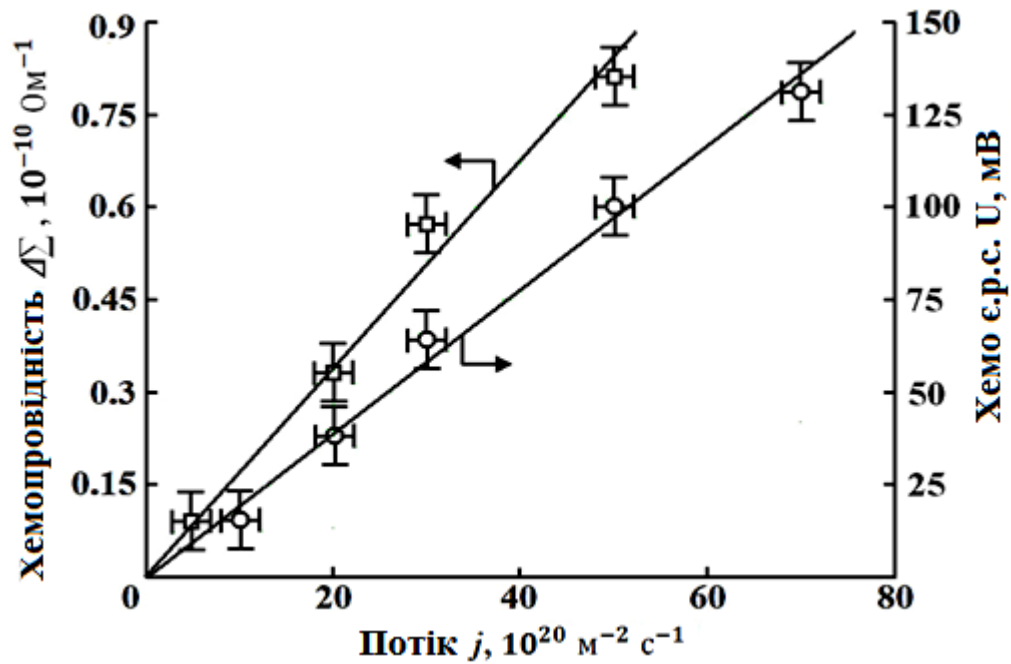


Рис. 5.32. Залежність хемо э.р.с. і хемопровідності в плівці CdTe від потоку атомів водню ( $T = 350$  K)

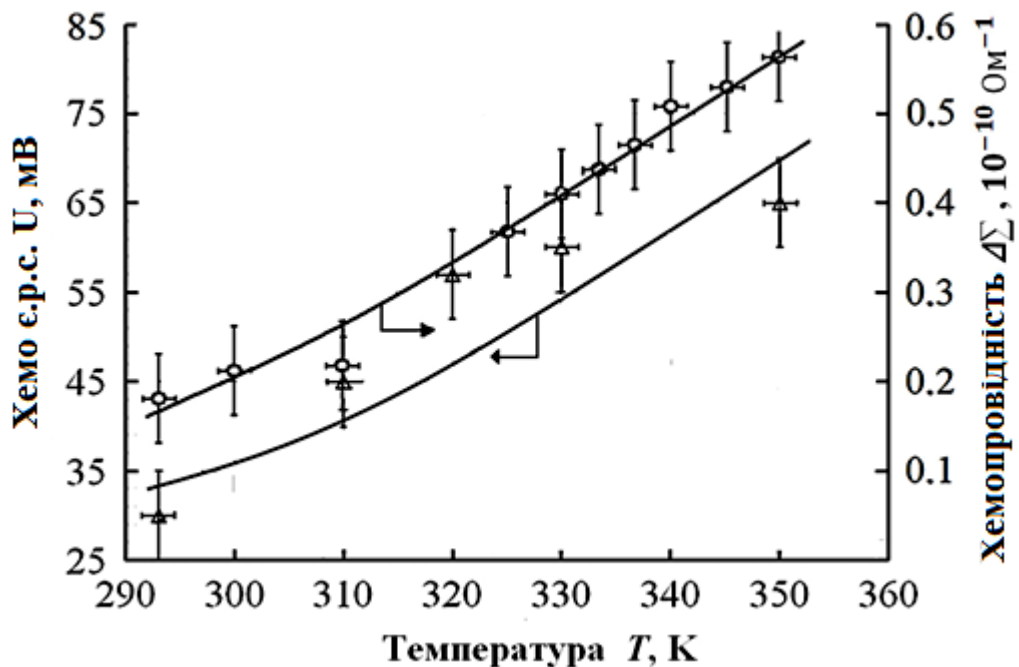


Рис. 5.33. Залежність поперечної хемоЕРС і хемопровідності в плівці CdTe від температури зразка ( $j \sim 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ )

Ми бачимо, що енергія активації  $\eta_a$  в межах точності експерименту збігається з такою для бруто-процесу, тобто зростання з температурою

величин  $U$  і  $\Delta\Sigma$  ( $\sim 0.17$  eV). Це узгоджується з тим фактом, що в результуючу величину спостережуваних ефектів основний внесок вносить акт адсорбції ( $\eta_a \cong 3 \eta_r$ ). Таким чином, енергія активації, знайдена з залежностей  $U(T)$  і  $\Delta\Sigma(T)$ , в основному обумовлена температурною залежністю  $\eta_a(T)$ .

В даний час відомо кілька механізмів, які призводять до народження нерівноважних електронно-діркових пар в елементарних хімічних актах на поверхні напівпровідника (розділ 1, п. 1.1.2). Один з них пов'язують з неадіабатичними переходами, які зазвичай інтерпретують за допомогою переходів між адіабатичними термами в конфігураційному просторі [77-80]. У механізмі багатоквантових коливально-електронних переходів [18] електронні збудження виникають завдяки електромагнітній взаємодії, яка коливається на поверхні диполя (або квадруполя) з електронами напівпровідника. Диполь (квадруполь) зобов'язаний сформованому на поверхні в акті реакційного атомного зіткнення збудженому зв'язку (H-surface) $^{\nu}$  або (H-H) $^{\nu}$ -surface, тут  $\nu$  – символ коливального збудження. В останньому механізмі можлива лише слабка залежність ймовірності переходів від температури, пов'язана зі зміною з температурою фактора ангармонізму коливань адсорбційної зв'язку. Видима нами залежність величин  $\eta_a$  і  $\eta_r$  від температури, мабуть, більшою мірою відповідає неадіабатичному механізму і, мабуть, відображає деталі молекулярної динаміки відповідних актів зіткнення, що ведуть до виникнення ( $e-h$ ) пари. Оскільки величини виходу ( $e-h$ ) пар визначаються лише згаданою динамікою, вони не повинні залежати від потоку  $j$ , що відповідає експериментальним даним.

CdTe – вузькозонний напівпровідник з прямими переходами ( $E_g = 1.5$  eV при  $T = 300$  K). При цьому, як випливає з нашої роботи,  $E_g < q_1$  і одночасно  $E_g < D_g - q_1$  ( $q_1$  – теплота хемосорбції атома,  $D_g$  – енергія зв'язку атомів у вільній молекулі  $H_2$ ). Це робить можливим в кожному циклі рекомбінації атомів отримувати з певною ймовірністю ( $e-h$ ) пару двічі, тобто як в акті адсорбції (за рахунок теплоти адсорбції  $q_1$ ), так і в акті власне асоціації на поверхні двох атомів H, один з яких налітає з газової фази (за рахунок теплоти рекомбінації  $q_2$

$= D_g - q_1$ , де  $D_g = 4.48$  eV). В результаті підвищується сумарний вихід біполярної «хемоінжекції» нерівноважних носіїв у вигляді ( $e-h$ ) пар в реакційному циклі. У дослідженому зразку спостерігалися також фотонапруга і фотопровідність, які, однак, не були предметом нашого дослідження, але служили в якості реперних ефектів.

## Висновки до розділу 5

У розділі досліджена генерація хемострумів і хемо-е.р.с. в планарних p-n переходах на основі Se [144-145], Si [148] і SiC [153-155] при протіканні на їх поверхні хімічних реакцій, розглядається проблема прямого перетворення хімічної енергії в електричну на напівпровідниках. В якості реагентів використані як модельна реакція рекомбінації атомів водню, так і самопротікаючі реакції на поверхні каталізатора.

Виявлено, що хімічна енергія, яка звільнюється у реакції рекомбінації атомарного водню на поверхні селену, кремнію і карбиду кремнію ефективно передається електронній підсистемі кристала з утворенням у ньому електронно-діркових пар і збудженням стаціонарних хемострумів і хемо-е.р.с. Експериментально встановлено активні стадії в ході реакції, які беруть участь в народженні електронно-діркових пар у напівпровіднику для всіх типів вищезазначених зразків.

Досліджено залежності величин спостережуваних ефектів від температури зразка і густини потоку атомів.

Проведено розрахунок ефективності народження електронно-діркових пар на одиничний акт або цикл реакції.

Перетворення енергії хімічних реакцій в електричну, на зазначених вище структурах, досліджені вперше, параметри напівпровідникових структур (рівень легування, опір n - і p - шарів і т. д.), самих умов протікання реакцій і технології нанесення каталізаторів, ймовірно, далекі від оптимальних. Але вже зараз можна сказати, що такі системи придатні для перетворення «хімічних»

сигналів в електричній (зокрема, в хімічних сенсорах і пристроях для прямого перетворення хімічної енергії в електричну).

Досліджені ефекти збудження поперечної хемонапруги (хемо-е.р.с.) і нерівноважної хемопровідності в плівці CdTe, отриманої методом «косого напилення», при її взаємодії з атомарним воднем. Обидва ефекти пов'язані з нетепловою генерацією електронно-діркових пар в напівпровідниковій плівці за рахунок енергії, що звільняється в реакційних атомних зіткненнях з участю атомів Н з поверхнею CdTe (адсорбція атомів, утворення молекул Н<sub>2</sub>).

Досліджено кінетику хемонапруги і хемопровідності, а також залежність стаціонарних величин ефектів від щільності потоку атомів і температури зразка. Встановлено, що в процесі генерації (*e-h*) пар беруть участь як акти адсорбції атомів, так і акти їх рекомбінації.

Проведено оцінку численних значень параметрів взаємодії атомів Н з поверхнею CdTe і ефективності генерації (*e-h*) пар.

Збіг констант, розрахованих з експериментальних даних по хемонапрузі (хемоЕРС) і хемопровідності, означає, що використані при цьому аналітичні вирази (формули) правильно описують природу процесів, що відбуваються на поверхні і в напівпровіднику. Ці вирази, мають більш загальне значення і застосовні до подібних досліджень на інших об'єктах, тобто ми отримали методологію такого роду досліджень і планування експерименту.

Знайдені й вперше досліджені ефекти адсорбційної хемонапруги (хемоерс) і адсорбційної нерівноважної хемопровідності в системі Н–CdTe дозволяють дати оцінку знизу для величини  $q_1$  в цій системі:  $q_1 \geq E_g = 1.5$  еВ. Вузькозонні напівпровідники такого типу перспективні при розробці пристроїв для прямого перетворення хімічної енергії в електричну і хімічних сенсорів.

## ВИСНОВКИ

Генерація нерівноважних електронно-діркових пар в твердих тілах в ході екзотермічних реакційних атомних зіткнень на поверхні і відповідні нерівноважні електрофізичні ефекти привертають увагу дослідників, як вказувалося в дисертації, у зв'язку з перспективою створення пристроїв для прямого перетворення хімічної енергії в електричну і для використання в хімічних сенсорах (див. [60, 61] і посилання там).

З точки зору фізики поверхні твердих тіл «хімічне» збудження електронів цікаво тим, що первинний акт поглинання енергії відбувається в першому атомному шарі, або шарі нанометрової товщини (де електрони ще «відчувають» події на поверхні). Отже, розглянута область належить твердотільній нанофізиці та наноелектроніці, що робить її додатковим джерелом інформації про нанорозмірні об'єкти.

До теперішнього часу була надійно встановлена нетеплова генерація електронно-діркових пар в ході поверхневої хімічної реакції в Ge [10,31] і CdS [28]. Тепер вона встановлена в наших роботах на Se [144-145, 160], InP [122, 161], Si [148], CdTe [157], SiC [154]. Поява нерівноважних носіїв реєструється по виникненню різниці потенціалів при розділенні компонентів пари в неоднорідній твердотільній системі з *p-n* переходом. Інший спосіб створення неоднорідності - привнесення останньої ззовні, наприклад, накладенням на внутрішньо однорідну систему зовнішнього магнітного поля. В цьому випадку компоненти пари розділяються силою Лоренца при дифузійному русі нерівноважних носіїв від поверхні в об'єм напівпровідника. При цьому генерується поперечна ЕРС, названа хемомагнітоелектричною за аналогією з фотомагнітоелектричною ЕРС в ефекті Кікоїна-Носкова [124].

З концептуальної і прикладної точок зору було важливо розширити коло об'єктів, в яких генеруються електронно-діркові пари в хімічних реакціях, з метою пошуку систем, де цей ефект проявляється найбільш помітно. У даній роботі досліджуються вивчені раніше системи H/InP, H/Se, H/Si, H/SiC, H/CdTe,

а також системи з більш складними реакційними зіткненнями:  $(\text{H}_2+\text{O}_2)/\text{Se}$ ,  $(\text{H}_2+\text{O}_2)/\text{Si}$ ,  $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Si}$ . Крім того, нами вивчено збудження хемоелектричних струмів в планарних структурах Шотткі з нанометровим металевим шаром Pd/n-Si, Pd/n-GaP в реакційних атомних зіткненнях з участю атомарного водню і сумішей газів  $\text{H}_2+\text{O}_2$  і  $\text{CO}+\text{O}_2$ .

Для виявлення електронно-діркових пар при взаємодії атомів водню з поверхнею телуриду кадмію (адсорбція, рекомбінація атомів) використовувався маловивчений ефект збудження атомарним воднем поперечної напруги (по відношенню до напрямку налітаючого потоку атомів) в плівці CdTe, отриманої методом «косого напилення» в вакуумі. При цьому утворюється неоднорідна структура уздовж плівки, що представляє собою безліч послідовно включених *p-n-p*-переходів і генерується поперечна (по відношенню до напрямку потоку атомів світла) хемонапруга. Є тільки одна робота [162], в якій генерація поперечної хемонапруги спостерігалася при «хімічному» нетепловому порушенні електронної підсистеми кристала, але сам ефект детально не досліджувався. Метою нашої роботи було систематичне дослідження ефектів генерації хемонапруги і хемострумів в зазначених вище структурах і визначення їх кількісних характеристик.

Перші дослідження електрофізичних і магнітоелектричних ефектів на неметалах були проведені науковою школою проф. Стирова зі співробітниками, і проф. Горбанем зі співробітниками. У роботах тієї та іншої шкіл був досліджений тільки один кристал - германій і тільки одна хімічна реакція - реакція рекомбінації на поверхні атомарного водню в молекулу з енерговиділенням  $\sim 4.5$  eV.

Хемостоки в нанорозмірних структурах Шотткі вперше досліджувалися в роботах дослідників з Німеччини, США та деяких інших країн, починаючи з відкриття цього ефекту на початку нинішнього тисячоліття [128].

Перспективи, що відкриваються явищем генерації  $e+h$  пар [50,57,60,61,136,163] (мінігенератори струму, сенсори активних частинок, нові підходи до каталізу і ін.), вимагали істотного розширення фронту досліджень і



переходу від модельних систем за участю виключно атомів водню до більш складних систем, за участю в зіткненнях молекул ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  і ін.) що і було зроблено в нашій роботі (як щодо предметів досліджень, тобто твердих тіл різної природи, так і по відношенню до різноманітності хімічних реакцій).

***Загальні висновки по роботі:***

1. Вперше спостерігався і досліджений поперечний хемомагнітоелектричний ефект на монокристалах фосфіду індію ( $InP$ ) в реакційних атомних зіткненнях за участю атомарного водню. Чисельно визначено кількість нерівноважних носіїв ( $e-h$  пар), що генеруються в зразку при взаємодії з потоком атомів водню і приріст провідності досліджуваного зразка (нерівноважна хемопровідність).

2. Досліджено ефект генерації  $e-h$  пар в металах ( $Pt$ ,  $Pd$ ) за рахунок реакційних атомних зіткнень за участю атомарного водню. «Гарячі» електрони (компонента пари) реєструвалися за допомогою нанорозмірного (по товщині плівки металу) структури типу діода Шотткі. Визначена ймовірність народження електронно-діркових пар на один акт хімічної реакції і створення струму в замкнутому ланцюзі  $\eta_{e\chi} \approx 7,1 \cdot 10^{-6}$ . Виявлено ефект збільшення ефективності генерації ( $e-h$ ) пар на кілька порядків величини при накладенні на діод прямого зміщення.

3. Вперше виявлений і досліджений поздовжній хемовентильний ефект в реакціях атомарного водню на поверхні ряду невивчених раніше структур з  $p-n$  переходами на основі селену ( $Se$ ), кремнію ( $Si$ ), карбіду кремнію ( $6-H SiC$ ). Проведено кінетичні і температурні дослідження даного ефекту, а також залежність від потоку атомів на зразок.

4. Знайдено, що на вузькозонних твердих тілах ( $Se$ ,  $Si$ ,  $CdTe$ ) в генерації  $e-h$  пар активний як акт адсорбції атома  $H$ , так і наступний акт асоціації двох атомів в молекулу  $H_2$ .

5. Визначено ефективність перетворення хімічної енергії в електричну на зазначених вище твердих тілах (ймовірність народження електронно-діркових пар на один акт хімічної реакції  $\eta_e$ , і ймовірність появи додаткового

носія у зовнішньому ланцюзі). Показано що в перспективі системи напівпровідник-напівпровідник більш перспективні для прямого перетворення, ніж системи метал-напівпровідник.

6. Знайдена система атомарний водень-селен з особливо великою ефективністю генерації пар ( $\sim 0,2$  на рекомбінаційний цикл).

7. Експериментально встановлено, що в широкозонних напівпровідниках (6-Н SiC) e-h пари народжуються тільки в одній стадії циклу (акті адсорбції атома Н), зроблені чисельні оцінки ймовірності народження e-h пар в даному напівпровіднику при рекомбінації на його поверхні атомів водню. На даному напівпровіднику ефект в атомарному водні, атомарному кисні і сумішах атомів спостерігався також вперше.

8. Вперше виявлений ефект генерації e-h пар в реакціях стабільних молекул (нерадикальних частинок), а саме  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ;  $CO + O_2 \rightarrow CO_2$  на селені і кремнію.

9. Кількісно досліджена генерація поперечної хемоЕРС і хемопровідності в системі Н/CdTe. Вперше визначено окремо ймовірності народження e-h пар в актах адсорбції атомів Н і актах їх зіткнень асоціації на поверхні. Виявилось, що акт адсорбції більш ефективний в генерації e-h пари.

10. Розроблено методологію дослідження нерівноважних хемоефектів в твердих тілах, в тому числі методів приготування і контролю чистоти поверхонь, нанесення нанокаталізаторів у вигляді наночастинок і нанокластерів, застосування мас-спектрометричних вимірювань, при дослідженні хемоефектів розроблена і використана в роботі прецизійна вимірювальна апаратура для вимірювання слабких струмів і напруг, і для візуалізації та обробки великих масивів даних.

На закінчення хочу висловити щиру подяку науковому керівнику д. ф.-м. н., проф. Стирову В.В. за постановку цікавого і перспективного завдання дослідження, допомогу в роботі, наставництво, підтримку, і обговорення експериментальних результатів. Також за його позитивні ділові якості, постійну доброзичливість, розуміння і увагу, поради при проведенні експерименту і

безцінний витрачений особистий час при підготовці дисертації. Науковий керівник є для мене прикладом в науці і житті!

Також висловлюю подяку д. ф.-м. н., проф. Гранкіну В.П. за корисні дискусії і допомогу в проведенні комп'ютерного моделювання.

Окремо висловлюю подяку проректору з навчально-виховної роботи Бердянського державного педагогічного університету (БДПУ) Рогозіну І.В. за корисні дискусії і обговорення деяких моментів цієї роботи..

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твёрдых тел. Москва, 2003. 507с.
2. Соколов В.А., Горбань А.Н. Люминесценция и адсорбция. Москва, 1969. 188 с.
3. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. Москва, 1976. 278 с.
4. Стыров В.В. Механизм и выход люминесценции и электронной эмиссии в элементарных актах гетерогенных химических реакций. Доклады АН СССР. 1975. Т.225. №5. С. 1121–1123.
5. Стыров В.В. Релаксация энергии гетерогенных химических реакций с участием электронной системы кристалла. Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО АН СССР, 1978. 19, [15] с. (Препринт. Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО АН СССР).
6. Горбань О.М. Ефекти, обумовлені взаємодією атомарних газів з поверхнею твердих тіл (огляд). Вісн. Запорізького державного університету. 1998. №1. С. 1–5.
7. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Вероятность электронного возбуждения поверхности твердых тел в элементарных актах гетерогенных химических реакций. Доклады АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1418–1421.
8. Тюрин Ю.И., Семкина Л.И. Механизмы гетерогенной хемилюминесценции. Химическая физика. 1988. Т.7. №7. С.885–891.
9. Тюрин Ю.И., Кабанский А.Е., Стыров В.В. Туннельный механизм электронного возбуждения твердых тел при протекании простых гетерогенных химических реакций. Теоретическая и экспериментальная химия. 1984. Т.20. №6. С.682–688.
10. Кабанский А.Е., Стыров В.В. Высокоэффективная электронная аккомодация при взаимодействии атомарного водорода с монокристаллом

германия. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1979. Т.76. №5. С.1803–1811.

11. Тюрин Ю.И., Стыров В.В. Сечение процесса возбуждения люминесценции кристаллофосфоров атомами и молекулами тепловой энергии. Хим. физика. 1984. Т.3. №1. С.65–74.

12. Тюрин Ю.И. Возбуждение поверхности твердого тела атомами тепловой энергии. Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. №9. С.115–125.

13. Стыров В.В. Эмиссия заряженных частиц с твердой поверхности при протеканий на ней химических реакций. Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1972. Т.15. вып.5. С. 242–245.

14. Provenzano P.L., Jindal G.R., Sweet J.R., White W.B. Flame-excited luminescence in the oxides  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , and  $SnO_2$ . Journal of Luminescence. 2001. Vol. 92 (4). P. 297–305.

15. Roose R.F., Offergeld G. Light emission during adsorption and desorption of oxygen on magnesium oxide. Surface Science. 1978. Vol.71. P. 462–478.

16. Breysse M., Claudel B., Faure L., Guenin M. Role of surface and bulk impurities in the adsorboluminescence and photoluminescence of thorium dioxide. Journal of Luminescence. 1979. Vol.18/19. P. 402–406.

17. Ivey H. Candoluminescence and radical-excited luminescence. Journal of Luminescence. 1974. Vol. 8 (4). P. 271–307.

18. Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Шигалугов С.Х. и др. Эффективность передачи энергии адсорбции и рекомбинации атомов твердому телу при различных механизмах возбуждения. Известия Томского политехнического университета. 2008. Т.312. №2. С. 56–65.

19. Гранкин В.П. Хемилюминесценция поверхности  $ZnS - Tm$ ;  $ZnS - CdS - Ag$  в атмосфере атомарного кислорода и водорода. Журнал прикладной спектроскопии. 1996. Т.63. №3. С.444–451.

20. Стыров В.В., Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Климов Ю.В. Нестационарные методы исследования гетерогенной хемилюминесценции кристаллофосфоров. Журнал прикладной спектроскопии. 1995. Т.95. № 3. С. 210–214.

21. Кабанский А.Е. Калориметрические исследования взаимодействия атомов водорода с поверхностью германия. Кинетика и катализ. 1979. Т.20. №4. С. 1065–1068.

22. Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Определение элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций на основе явления гетерогенной хемилюминесценции. Кинетика и катализ. 1983. Т.24. № 1. С. 141–148.

23. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS. Chemical Physics Letters. 2000. Vol. 328 (10). P. 10–16.

24. Стыров В.В., Кабанский А.Е. Принципы детектирования активных газовых частиц, основанные на электронном хемовозбуждении твердого тела. Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации. Москва: Наука. 1991. №2. С. 137–138.

25. Гранкин В.П., Николаев И.А., Стыров В.В., Тюрин В.В. Адсорболоминесценция кристаллов в молекулярных пучках кислорода. Теоретическая и экспериментальная химия. 1981. Т. 17. № 6. С. 757–773.

26. Grankin V.P., Styrov V.V., Karpov E.G. Chemiluminescent detection of neutral gaseous radicals. Journal of Chemical Physics. 2007. Vol. 127 (13). P. 134709–134709–6.

27. Стыров В.В., Гранкин В.П. Возбуждение неравновесной проводимости при адсорбции атомов водорода на окиси цинка. Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1980. Т. 31. Вып. 7. С. 403–406.

28. Толмачёв В.М., Стыров В.В. Возбуждение неравновесной проводимости поверхности твердого тела при протекании на ней химической реакции. Доклады Академии наук СССР. 1974. Т.218. №5. С. 1150–1152.
29. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные электронные эффекты на поверхности полупроводниковых кристаллов при хемовозбуждении. Физика и техника полупроводников. 1977. Т.11. №11. С. 2157–2163.
30. Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Кабанский А.Е. Неравновесные электронные эффекты на поверхности полупроводниковых кристаллов при хемовозбуждении. Физика и техника полупроводников. 1977. Т.11. № 11. С. 2164.
31. Горбань А.Н., Савченко Н.М., Швец Ю.А. Вентильный эффект в полупроводнике с р–n переходом при рекомбинации атомов водорода на его поверхности. Физика и техника полупроводников. 1976. Т.10. №12. С. 2381–2384.
32. Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск, 1994. 207 с.
33. Савченко Н.М., Горбань А.Н. Хемомагнитный эффект в германии. Физика и техника полупроводников. 1976. Т.10. №1. С. 66–69.
34. Горбань А.Н., Пинчук В.П., Корнич В.Г. Эмиссия электронов с поверхности кристаллофосфора при радикалерекомбинационной люминесценции. Известия АН СССР. Серия Физическая. 1974. Т. 38. №6.1. С. 1341–1343.
35. Савченко КМ., Горбань А.К. Хемомагнитный эффект в германии. Физ. и техн. полупроводников. 1976. Т.10. №1. С. 66–69.
36. Соколов В.А., Кабанский А.Е., Стыров В.В. Хемомагнитоэлектрический эффект и неравновесная хемопроводимость на некоторых полупроводниках. Хемилюминесценция. Расширенные тезисы докладов Всесоюзного совещания по хемилюминесценции. Запорожье, 1976. С. 70–72.

37. Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твердое тело. Известия АН СССР. Серия Физическая. 1987. Т.51. № 3. С. 524–530.
38. Руфов Ю.Н., Кадушин А.А., Рогинский С.З. Возникновение люминесценции при адсорбции паров и газов на твердых телах. Докл. АН СССР. 1966. Т.171. №4. С. 905–906.
39. Стыров В.В., Ягнова Л.И., Измайлов Ш.Л. К механизму радикалорекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. I. «Экситонный» механизм возбуждения (экспериментальные данные). Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. Вып. 3. С. 705–712.
40. Николаев И.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Эмиссия электронов и фотонов при адсорбции кислорода на окислах. Теоретическая и экспериментальная химия. 1980. Т.16. №1. С. 67–74.
41. Styrov V.V. Luminescence and Emission Due to Bombardment of Solids by Atomic Particles of Thermal Energies as a Method of Diagnostics of Solid Surfaces. Physics of Low-Dimensional Structures. 2001. Vol. 9/10. P. 1–19.
42. Georgobiani A.N., Styrov V.V., Tyutyunnikov V.I., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Djabbarov R.B. Radical-recombination luminescence, ion-luminescence and photoluminescence of  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ . The Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. P. 1519–1524.
43. Бажин А.И., Стыров В.В., Тютюнников В.В., Недригайлов Е.И., Чертопалов С.В. Люминесценция фуллерита при бомбардировке атомами и ионами водорода низких энергий. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №5. С. 56–60.
44. Styrov V.V., Tyutyunnikov V.I., Sergeev O.T., Oya Y., Okuno K. Chemical reactions of atomic hydrogen at SiC surface and heterogeneous chemiluminescence. The Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66 (2–4). P. 513–520.
45. Nedrigaylov E.I. Styrov V.V., Karpov E.G. Steady-state chemiluminescence of Eu-doped yttrium oxide crystal phosphors in the catalytic



reaction of hydrogen oxidation. *Chemical Physics Letters*. 2008. Vol. 465. P. 245–248.

46. Nienhaus H., Bergh H.S., Gergen G., Majumdar A., Weinberg W.H., McFarland E.W. Optically written waveguide in an atomic vapor. *Phys. Rev.* 1999. Vol. 82 (17). P. 3561.

47. Nienhaus H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces. *SurfaceScienceReports*. 2002. Vol. 45. P. 1–78.

48. Park J.Y., Renzas J.R., Hsu B.B., Somorjai G.A. Interfacial and chemical properties of Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, and Pt/GaN catalytic nanodiodes influencing hot electron flow. *The Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 111 (42). P.15331–15336.

49. Park J.Y., Somorjai G.A. Energy conversion from catalytic reaction to hot electron current with metal–semiconductorSchottkynanodiodes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2006. Vol. 24(4). P.1967–1971.

50. Zuppero A. et al. Pre–equilibriumchemicalreactionenergyconverter. Patent US 6,268,560. July 31, 2001.

51. Hervier A., Renzas J.R., Park J.Y., Somorjai G. Hydrogen oxidation–driven hot electronflow detected by catalytic nanodiodes. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. P. 3930–3933.

52. Харламов В.Ф., Ромашин С.Н., Седов А.В. Хемоэмиссия электронов из металла в полупроводник. Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. вып. 17. С. 48–54.

53. Schindler B., Diesing D., Hasselbrink E. Electronic excitations induced by hydrogen surface chemical reactions on gold. *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 134. P. 034705.

54. Cuenya R., Nienhaus H., McFarland E.W. Chemically induced charge carrier productional transport in Pd/SiO<sub>2</sub>/n–Si(111) metal–oxide–semiconductor. *Physical Review B*. 2004. Vol. 70. P. 115322.

55. Nienhaus H., Bergh H.S., Gergen B., Majumdar A., Weinberg W.H., McFarland E.W. Direct detection of electron–hole pairs generated by chemical reactions on metal surfaces. *Surface Science*. 2000. Vol. 445. P. 335–342.
56. Gadzuk J.W. On the detection of chemically–induced hot electrons in surface processes: from X–ray edges to Schottky barriers. *Journal of Chemical Physics B*. 2002. Vol.106. P. 8265–8270.
57. Somorjai Gabor A. The catalytic nanodiode. Its role in catalytic reaction mechanisms in a historical perspective. *Catalysis Letters*. 2005. Vol. 101 (1). P. 1–3.
58. Krix D., Huba K., Nienhaus H. Chemicurrent measurements using alkali metal covered Pd/p–Si(001) Schottky diodes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2009. Vol. 27. P. 918.
59. Стыров В.В., Харламов В.Ф. Квантовый выход радикалорекombинационной люминесценции кристаллофосфоров. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1974. Т.21. Вып.5. С. 824–830.
60. Стыров В.В., Кабанский А.Е., Тюрин Ю.И. О возможности прямого преобразования химической энергии в электрическую на полупроводниках. *Письма в журнал технической физики*. 1979. Т.5. Вып.14. С. 833–836.
61. Kabansky A.Y., Styrov V.V. A new means of chemical energy conversion by semiconductors. *Advanced Materials for Energy Conversion*. Edited by Dhanesh Chandra, Renato G. Bautista, LousSchlapbach. A Publication of TMS, Charlotte, USA, 2004. March 14–18. P. 43–52.
62. Rifkin J. *The Hydrogen Economy: The Creation of the World–Wide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth*. Москва, 2006. 416 с.
63. Городнянский В.В. *Топливные элементы*. Харьков, 2006. 299 с.
64. *Основы водородной энергетики: под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова*. Санкт-Петербург, 2010. 288 с.
65. Каминский М. *Атомные и ионные столкновения на поверхности металла*. Киев, 1967. 508 с.

66. Weinreb M.P. Mannella G. Effect of oxygen in the surface-catalyzed excitation of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol. 51(11). P. 4973–4977.
67. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва, 2004. 679 с.
68. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. Москва, 1979. 497 с.
69. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск, 1988. 320 с.
70. Харламов В.Ф. Механизм возбуждения оксида кальция атомарным водородом. *Химическая физика*. 1991. Т. 10. № 8. С. 1084–1089.
71. Трепнел Б. Хемосорбция. Москва, 1958. 327 с.
72. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев, 1973. 204 с.
73. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. Москва, 1969. 414 с.
74. Стыров В.В., Гранкин В.П., Гранкина Н.Д. Гетерогенная хемилюминесценция. I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов. *Журнал физической химии*. 1993. Т. 67. № 8. С. 1669–1673.
75. Grankin V.P., Styrov V.V. A Luminescence Characterization of Adsorbed Hydrogen Atoms on Plasma Facing Materials. *Physica Scripta*. 2004. Vol. T108. P. 33–37.
76. Тюрин Ю.И., Стыров В.В. Ионизационный механизм возбуждения ГХЛ. *Известия вузов СССР. Физика*. 1979. №4. С. 80–86.
77. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учебн. пособ.: в 10 т. Т.5. Статфизика. Москва, 1986. 341 с.
78. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Москва, 1970. 455 с.
79. Ошеров А.И., Ошеров В.И. Динамика молекулярных реакций. Москва, 1990. 421 с.
80. Ландау Л.Д. Собрание трудов: в 2 т. Москва, 2008. 496 с.

81. Бонч–Бруевич В.Л. Калашников С.Г. Физика полупроводников. Москва, 1977. 677 с.
82. Шоттки барьер. Физическая энциклопедия: в 5 т. гл. ред. А. М. Прохоров. Москва: Советская энциклопедия, 1988. Т. 5. 467 с.
83. Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. Москва, 1982. 208 с.
84. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках, Киев, 1982. 223 с.
85. Жуков В.П., Чулков Е.В. Фемтосекундная динамика электронов в металлах. Успехи физических наук. 2009. № 179 (2). С. 113–145.
86. Tully J.C. Chemical dynamics at metal surfaces. Annual Review of Physical Chemistry. 2000. Vol. 51. P. 153–178.
87. Persson B.N.J., Persson M. Damping of vibrations in molecules adsorbed on a metal–surface. Surface Science. 1980. Vol. 97. P. 609–624.
88. Brenig W. A «hydrodynamic» theory of surface reactions. Z. Physik. 1976. Vol. 23 (3). P. 361.
89. Кожушнер М.А., Кустарев В.Г., Шуб Б.Р. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул на металлах. ДАН СССР. 1977. Т.237. №4. С. 871-873.
90. Persson B.N., Zaremba F. Electron–hole pair production at metal surface. Journals Physical Review B. 1985. Vol. 31 (4). P. 1863–1872.
91. Shenvi N., Roy S., Parandekar P., Tully J. Vibrational relaxation of NO on Au(111) via electron–hole pair generation. Journal of Chemical Physics. 2006. Vol. 125 (15). P. 154703.
92. Hor Y.S., Xiao Z.L., Welp U., Ito Y., Mitchell J.F., Cook R.E., Kwok W.K., Crabtree G.W. Nanowires and nanoribbons of charge–density–wave conductor NbSe<sub>3</sub>. Nano Lett. 2005. Vol. 5. P. 753.
93. Разин А.В., Харламов В.Ф. Холодная эмиссия горячих электронов. Журнал технической физики. 2006. Т. 76. №5. С. 118–121.

94. Xiao Z.L., Somorjai Gabor A. Continuous Hot Electron Generation in Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, and Pt/GaN Catalytic Nanodiodes from Oxidation of Carbon Monoxide. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109. P. 22530–22535.
95. Park J.Y., Somorjai G.A. The Catalytic Nanodiode: Detecting Continuous Electron Flow at Oxide–Metal Interfaces Generated by a Gas-Phase Exothermic Reaction. *Chem. Phys. Chem.* 2006. Vol. 7 (7). P. 1409–1413.
96. Krix D., Nünthel R., Nienhaus G. Generation of hot charge carriers by adsorption of hydrogen and deuterium atoms on a silver surface. *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 75. P. 073410.
97. Whitten J.L. Yang H. Theory of chemisorption and reactions on metal surfaces. *Surface Science Reports*. 1996. Vol. 124 (3–4). P. 55–57; 59–124.
98. Eric W. McFarland et al. Chemical sensor using chemically induced electron–hole production at a Schottky barrier. Patent US 7385271 B2. June 10. 2008.
99. Gergen B., Nienhaus H., Weinberg W.H., McFarland E.M. Chemically induced electronic excitations at metal surfaces. *Science*. 2001. Vol. 294. P. 2521–2523.
100. Lee H., Nedrygailov I.I., Lee C., Somorjai G.A., Park J.Y. Chemical–Reaction–Induced Hot Electron Flows on Platinum Colloid Nanoparticles under Hydrogen Oxidation: Impact of Nanoparticle Size. *Angewandte Chemi.* 2015. Vol. 54 (8). P. 2340–2344.
101. Diligenti A., Stagi M., Ciuti V. Pd–Si Schottky diodes as hydrogen sensing devices: Capacitance–voltage characteristics. *Solid State Communications*. 1983. Vol. 45 (4). P. 347–350.
102. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики. *Физика и техника полупроводников*. 2004. Т. 38. вып. 8. С. 937–948.
103. Сидорова Д.С. Современное состояние и перспективы рынка альтернативной энергетики в Украине. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.: Міжнародні відносини. Економіка. Країнознавство. Туризм*. 2013. № 1042. вип. 1. С. 99–104.

104. Zhdanov V.P., Zoric I., Kasemo B. Plasmonics: Heat transfer between metal nanoparticle and supporting nanolayers. *Physics E*. 2012. Vol. 46. P. 113–118.
105. Гранкин В.П., Семкина Л.И., Тюрин Ю.И. Устройство для определения коэффициента гетерогенной рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел. Авторское свидетельство СССР № 1807381. МКИ G 01 27/62. Бюл. № 13. Оpubл. 07.04.93. БИ 13.
106. Стыров В.В., Николаев И.А. Установка для исследования люминесценции и эмиссии при адсорбции газа на поверхности твердых тел. *Журнал физической химии*. 1980. Т.54. № 8. С.2148–2151.
107. Шигалугов С.Х. Установка для исследования взаимодействия твердых тел с неравновесными кислородосодержащими газовыми средами люминесцентными методами. *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 3. С. 57–64.
108. Медведев В.А. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. под ред. Глушко В.М. Москва: ВИНТИ, 1965. 146 с.
109. Максимов А.И., Светцов В.И., Сизов В.Д., Соколов В.Ф. Диссоциация молекул и механизм тлеющего разряда в молекулярных газах. Тезисы докладов на I Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Москва, 1971. С.100.
110. Киреев А.Ю. Неравновесные фотохимические процессы в многокомпонентной смеси газов. *Ученые записки ЦАГИ*. 1984. Вып. 3. Т. XV. С. 64–70.
111. Гутарев Ю.В., Дикий А.Г., Крышталь П.Г. Локальные измерения плотности атомов водорода в стеллараторе Ураган-2. *Физика плазмы*. 1984. Т. 10. № 3. С. 635–637.
112. Проблемы кинетики и катализа. Химические реакции в электрическом разряде. Сб. оригинальных и переводных статей под ред. Рогинского С.З. и Шехтер А.Б. Ленинград. 1935. – 144 с.

113. Харламов В.Ф. Механизм гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел. Журнал физической химии. 1992. Т. 66. Вып. 3. С. 806–808.
114. Рыскин М.Е., Черныш В.И. Метод бокового рукава. Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. 1991. Т.25. С. 37.
115. Способ определения коэффициента гетерогенной рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел: А.с. № 357511 СССР. публ. G 01 N 27/62. Тюрин Ю.И., Стыров В.В., Семкина Л.И., Гранкин В.П. 1972. 5 с.
116. Способ определения коэффициента рекомбинации свободных радикалов газовой фазы на поверхности твердых тел: А. с. №357511 СССР. МКИ G01n27/62. Корнич В.Г., Горбань А.Н., Корнич Л.П. Опубл. 31.10.72. Бюлл. №33.
117. Keithley 6517B Electrometer / HighResistanceMeter. DataSheet 2008 URL: [https://doc.xdevs.com/doc/Keithley/6517B/doc/SPEC-6517B%20\(A%20-%20Jun%202008\)\(Customer\).pdf](https://doc.xdevs.com/doc/Keithley/6517B/doc/SPEC-6517B%20(A%20-%20Jun%202008)(Customer).pdf) (Last accessed: 10.02.2017).
118. Kitchin C. Counts L. A Designer's Guide to Instrumentation Amplifiers: 2nd Edition. Analog Devices, 2004. 108 p.
119. Елифанов Г.И. Физика твердого тела. Москва, 1977. 288 с.
120. Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. Рекомбинация преадсорбированных радикалов на поверхности твердых тел в среде диссоциированного углекислого газа и сопутствующие эффекты. Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 90–94.
121. Терещенко О.Е. Атомные реконструкции и электронные свойства поверхностей полупроводников АЗВ5 с адсорбатами : дис. д. физ.–мат. наук. Новосибирск, 2013. 281 с.
122. Стыров В.В., Симченко С.В. Поперечная хемомагнитная э.д.с. в фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом. Фізична інженерія поверхні. 2011. Т.9. №1. С. 72–76.

123. Кабанский А.Е., Стыров В.В. Хемомагнитоэлектрический эффект на германии при протекании сложных гетерогенных химических реакций. Известия высших учебных заведений. Физика. 1976. № 11. С. 135–136.
124. Рывкин С.М. Фотоэлектронные явления в полупроводниках. Москва, 1963. 496 с.
125. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Москва, 1990. 300с.
126. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Москва, 1985. 391 с.
127. Nikolic M.V., Radic S.M., Minic V., Ristic M.M. The dependence of the work function of rare earth metals on their electron structure. Microelectronics Journal. 1996. Vol. 27(1). P. 93–96.
128. Nienhaus H., Bergh H.S., Gergen B. Electron-Hole Pair Creation at Ag and Cu Surfaces by Adsorption of Atomic Hydrogen and Deuterium. Physical review letters. 1999. Vol. 82 (2). P. 446–449.
129. Styrov V.V., Simchenko S.V., Karpov E.G. Production of the chemoelectric currents in Pd–GaP Schottky nano–structures under exposure to hydrogen atoms. Materials of XIII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems». 2011. Vol.2. P. 212–213.
130. Стыров В.В., Симченко С.В. Внутренняя эмиссия горячих электронов на поверхности металла в реакционных атомных столкновениях: нанодиод Шоттки Pd/n-Si. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. №11. С. 1–6.
131. Simchenko S.V., Styrov V.V. A Nonadiabatic Mechanisms of Inequilibrium charge carriers production in Pd/n–GaP schottky nanodiode exposed to atomic hydrogen. Book of abstracts of American Vacuum Society 59th International Symposium and Exhibition: Surface Science. October 28, Tampa, fl (USA). 2012. P. 228.
132. Стыров В.В., Симченко С.В. Колебательная реакция окисления водорода на палладии (метод каталитического диода Шоттки). Российский



конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Сборник тезисов. Новосибирск, 2011. Т.2. С. 90.

133. Karpov E.G., Nedrygailov I. Nonadiabatic chemical-to-electrical energy conversion in heterojunction nanostructures. *Physical Review B*. 2010. Vol.81. P. 205443-205447.

134. Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Хасина Е.И. Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36. Вып. 4. С. 490–495.

135. Ірха І.І., Вікулін І.М., Міхалакі В.Ф. Електричні характеристики воднечутливих тунельних мдп–діодів і діодів Шоттки. *Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова*. 2012. № 1. С. 53–56.

136. Creighton J.R., Coltrin M.E., Figiel J.J. et al. A Revolution in Micropower: The Catalytic Nanodiode. *Sandia Report. SAND2010–7734*, 2010. 22 p.

137. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Лапчук Н.М. *Физика электрического контакта металл / полупроводник*. Минск, 2003. 52 с.

138. Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д. Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций. *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 253. № 3. С. 653–658.

139. Gao F., Goodman D.W. Pd–Au bimetallic catalysts: under standing alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41. P. 8009–8020.

140. Johansson M., Skulason E., Nielsen G. et al. Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1 bar. *Surface Science*. 2010. Vol. 604 (7-8). P. 718–729.

141. Гранкин Д.В. Окисление водорода на палладии: метод хемотоков в диоде Шоттки/Д.В. Гранкин, В.В. Стиров, С.В. Симченко, В.П. Гранкин, О.А. Гуральник//*Журнал физической химии*. -2017. Т.91, №2. с. 297-303.

142. Стыров В.В., Симченко С.В., Ходаков А.И. Генерация неравновесных стационарных хемотоков в нанодиодах Шоттки. *Университетская наука* 2011:

Тезисы докладов Международной науч.–техн. конф. (Мариуполь (Украина), май 2011). Мариуполь, 2011. Т. III. С. 84.

143. Styrov V.V., Simchenko S.V. Internal emission of hot electrons produced at the metal surfaces in the reaction atomic collisions. Book of reports of XX International Conference «Ion-surface Interactions, ISI-2011». (Звенигород (Россия), 25-29 августа 2011 г.). Москва, 2011. Т. 1. С. 351–354.

144. Стыров В.В., Симченко С.В. Высокоэффективная генерация электронно–дырочных пар на селеновом р–п переходе под действием атомарного водорода. Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т. 96. Вып. 5. С. 343–346.

145. Styrov V.V., Simchenko S.V. A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions. *Revue Roumaine de Chimie (Romanian Journal of Chemistry)*. 2011. Vol. 56 (6). P. 619–624.

146. Gorbachev A.F., Styrov V.V., Tolmachev V.M., Tyurin Yu.I. Electron accommodation during hydrogen atom adsorption on a juvenile surface of a zincsulfide single crystal. *JETP*. 1986. Vol. 64(1). P. 172–189.

147. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Usungolu N.K. High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS. *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 328 (1-2). P. 10–16.

148. Styrov V.V., Simchenko S.V., Golotyuk V.N. Chemo–emf in the silicon solar cell exposed to low–energy hydrogen atoms. *Nanomaterials: applications & properties. Proceedings: 1-st International conference. (Alushta, Crimea, 27-30 September 2011 / Edited by: A. Pogrebnjak, T. Lyutyu, S. Protsenko)*. Sumy: Sumy State University, 2011. Vol. 2 (1). P. 85–91.

149. Lim H., Cho K., Park I., Joannopoulos J.D. Abinitio study of hydrogen adsorption on the Si(111)-surface. *Physical Review B*. 1995. Vol. 52(24). P. 17231–17237.

150. Иванов П.А., Челноков В.Е. Полупроводниковый карбид кремния–технология и приборы. Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. №11. С. 1921–1943.

151. Styrov V.V., Tyutyunnikov V.I., Sergeev O.T., Oya Y., Okuno K. Chemical reactions of atomic hydrogen at SiC surface and heterogeneous chemiluminescence. The Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66. P. 513–520.

152. Zhong Z.T., Wang D.W., Fan Y., Li C.F. The passivating effect of Si(100)–surface and adsorption of oxygen. Journal of Vacuum Science & Technology B. 1989. Vol. 7 (5). P. 1084-1089.

153. Стыров В.В., Симченко С.В. Наноразмерные структуры с р–п–переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров. Письма в журнал технической физики. 2013. Т. 39. №13. С. 85–94.

154. Стыров В.В., Симченко С.В. Генерация хемо–ЭДС в наноразмерных структурах с р–п–переходами на основе SiC. Доповіді Національної Академії наук України. 2013. № 5. С. 80–86.

155. Стыров В.В., Симченко С.В. Наноразмерные структуры с р–п–переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров. Сборник научных трудов: IV междунац. науч. конф. (Кацивели (Крым, Украина). 30 сент. – 3 окт. 2011). Харьков–Кацивели, 2011. С. 204–208.

156. Hirsch L.S., Ziemer K.S., Richards–Babb M.R., Stinespring C.D., Myers T.H., Thierry C. The use of atomic hydrogen for low temperature oxide removal from HgCdTe. Journal of Electronic Materials. 1998. Vol. 27(6). P. 651–656.

157. Стыров В.В., Симченко С.В. Эффект хемоиндуцированной эдс в пленках теллурида кадмия при взаимодействии с атомарным водородом. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. №5. С. 90–99.

158. Selline P.J., Davies A.W., Lohstroh A., Özsan M.E., Parkin J. Drift mobility and mobility-lifetime production CdTe: Clgrown by the travelling heater method. IEEE Transactions on Nuclear Science. 2005. Vol. 52 (6). P. 3074–3078.

159. Стыров В.В. Коэффициенты рекомбинации атомов кислорода на некоторых окислах и сульфидах. Журнал физической химии. 1967. № 41(9). С. 2356–2357.

160. Стыров В.В., Симченко С.В. Хемовольтаический эффект на селеновом P–N переходе как метод определения концентрации атомарного водорода в газах. Университетская наука 2011: Тезисы докладов междунар. науч.–техн. конф. (Мариуполь (Украина). май 2011). Мариуполь, 2011. Т.І. С. 326–327.

161. Стыров В.В., Симченко С.В. Поперечная хемо ЭДС в магнитном поле на фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом. Взаємодія атомарних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла: Тези доповідей міжнар. семінару. (Запоріжжя (Україна). 27.09–01.10. 2010). Запоріжжя, 2010. С. 14–15.

162. Корнич В.Г., Манько В.К., Горбань А.Н. Возбуждение атомарным водородом аномально высокого напряжения в пленках CdTe. Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1978. Т.27. №9. С. 489–490.

163. Способ прямого преобразования химической энергии в электрическую при протекании гетерогенных реакций на полупроводниках: пат. u201600978 Украина. Стыров В.В., Симченко С.В. 2016.

## ДОДАТКИ

### Додаток 1

#### **Автоматизований комплекс високочутливої електрофізичної апаратури**

Структурно розроблений нами комплекс складається з диференціального вхідного вимірювального каскаду, виконаного на інструментальному підсилювачі AD 620 виробництва Analog Devices (США) з регульованим коефіцієнтом посилення, активний фільтр Бесселя 5-го порядку і каскади подальшого посилення і плати швидкодіючого аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) власного виготовлення на мікропроцесорі. АЦП зібраний дисертантом за стандартною схемою на процесорі C8051F342 з підтримкою протоколу USB (MIPS-48, F от 0 до 48 МГц, пам'ять Flash- 64 кБ, пам'ять RAM- 5.25 кБ).

В якості основного програмного забезпечення використовувалася допрацьована і модифікована прошивка від цифрового осцилографа Digital Oscilloscope II (Росія).

Підсилювальний блок дозволяв реєструвати кінетику хемоЕРС і хемотоків в нанодіапазоні їх значень.

В окрему функціональну одиницю підсилювального блоку можна виділити систему отримання і регулювання зміщення середньої точки або так званої опорної напруги (reference voltage), від якої багато в чому залежить стабільність вимірювань, і систему зарядки і контролю напруги елементів живлення. Живлення вимірювального блоку здійснюється від нікель-металогідридних акумуляторів.

В етапі створення даного вимірювального блоку кожен вузол спочатку моделювався нами в програмах «electronics workbench» і «Filter Lab». Після отримання позитивних результатів моделювання функціональна одиниця збиралася на макетній платі для дослідження характеристик реального виробу.

В якості реєструючого елементу вхідного вимірювального каскаду обраний класичний інструментальний підсилювач AD620, що забезпечує вхідний опір (в режимі реєстрації EPC) близько 2 ГОм і має ряд переваг перед побудовою аналогічних вимірювальних систем на операційних електрометричних підсилювачах з диференціальним включенням. Даний підсилювач має мале споживання струму живлення - 1,3 мА, малі струми витоку - 1нА, високий коефіцієнт зниження синфазних перешкод - 100 дБ і дозволяє варіювати коефіцієнт посилення 1-1000 при смузі пропускання 12 КГц. Такий тип підсилювача призначений для використання в медичних додатках, посилення сигналів з датчиків, в пристроях промислової автоматизації та адаптований для приладів на батарейках. Далі первинно посилений сигнал надходив на вхід фільтра Бесселя з частотою зрізу 10 Гц. При необхідності реєструвати швидкопротікаючі процеси в блоці передбачено шунтування активного фільтра і можливість подачі досліджуваного сигналу на наступні каскади посилення.

Як джерело опорної напруги використана мікросхема REF 3125 і низькочастотний фільтр Бесселя 1-го порядку, виконаний на операційному підсилювачі ОР-07, з частотою зрізу 7 Гц. Така конструкція забезпечувала стабільність роботи всієї вимірювальної схеми при значних пульсаціях живлення. На стадії налагодження приладу тестувалися варіанти живлення всієї вимірювальної схеми змінною напругою синусоїдальної форми амплітудою 6В, частотою 50 Гц і навіть при цьому забезпечувалася можливість коректного вимірювання сигналів з датчика. В якості додаткових каскадів посилення служили операційні підсилювачі ОР-07, що мають гарну швидкодію, низький рівень шумів, мале енергоспоживання і забезпечують смугу пропускання 0,6 МГц. Електрична схема створеного підсилювального блоку зображена на рис. 1.

Постійні резистори в схемі - вуглецеві типу С1-4 або металодіелектричні типу С2-23 номінальною потужністю 0,125 Вт з точністю 1%, змінні - металокерамічні. Конструктивно спроектований підсилювач реалізований на

друкованої платі з двостороннього фольгованого склотекстоліту, причому доріжки, що з'єднують виводи електронних компонентів розташовані на нижньому боці, а верхня служить екраном, що захищає елементи від взаємних і зовнішніх електричних полів. Друкована плата і батарея акумуляторів змонтовані в алюмінієвому корпусі, надійно екранувальній всі компоненти вимірювального блоку.

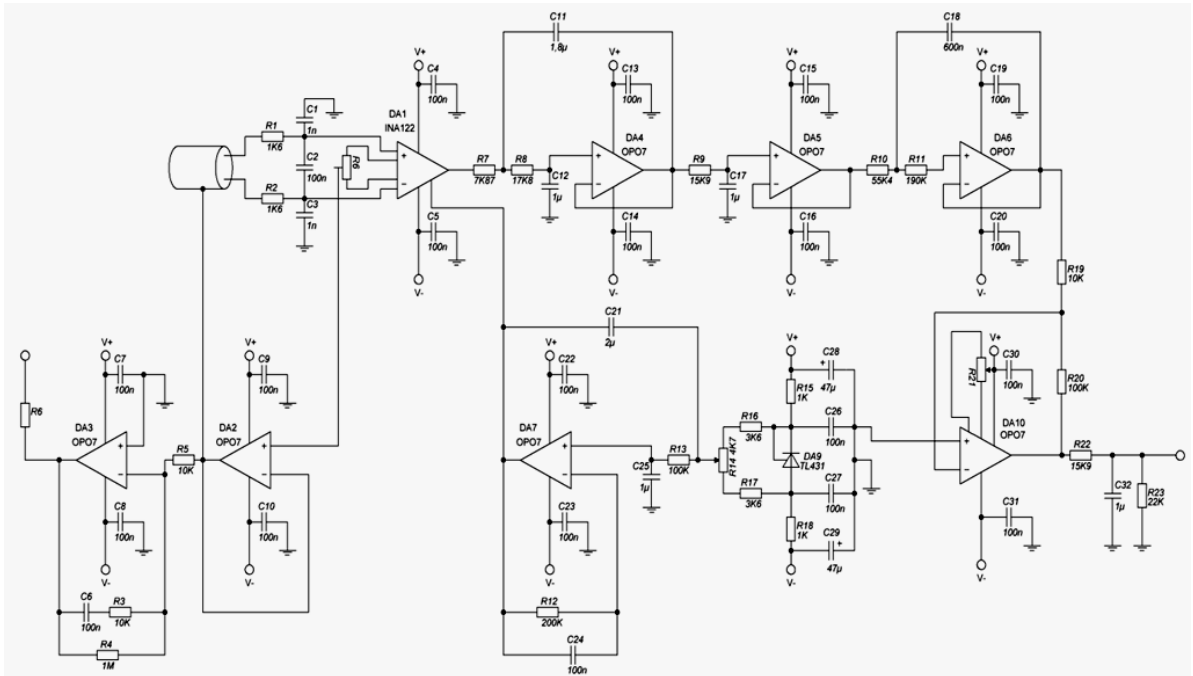


Рис. 1. (П<sub>1</sub>). Електрична схема створеного підсилювального блоку

Друкована плата зображена на рис. 2 (а,б) (П<sub>1</sub>).

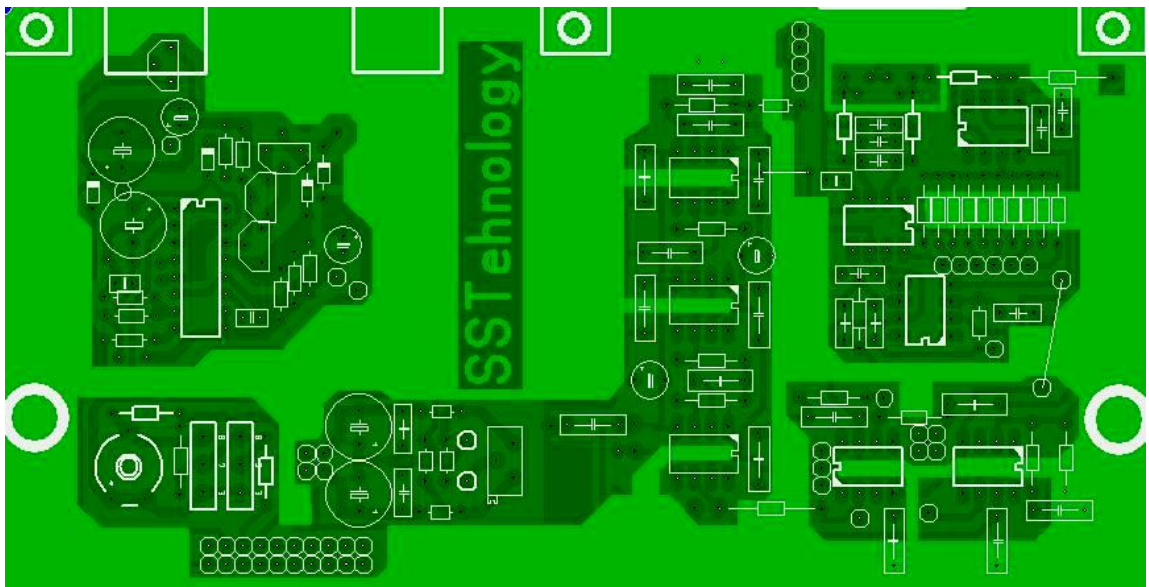


Рис. 2а (П<sub>1</sub>). Друкована плата підсилювального блоку (сторона 1)

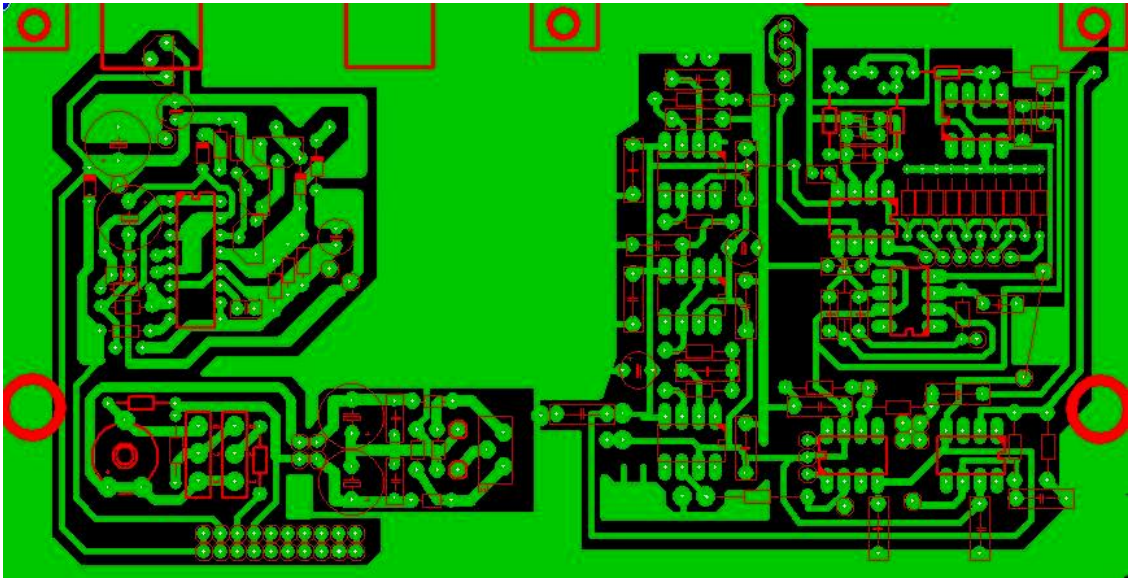


Рис. 26 (П<sub>1</sub>). Друкована плата підсилювального блоку (сторона 2)

Деталі налаштування розташовані так, щоб вони були легко доступні (рис.2 (П<sub>1</sub>)). На лицьовій стороні корпусу розміщені ручки перемикання діапазонів посилення, режимів роботи вимірювального блоку і елементи індикації. На бічних панелях розташовані ручки плавного регулювання коефіцієнта посилення (в межах встановленого діапазону) і установки нуля.

Для підключення кабелю заряду акумуляторів з тильного боку змонтований роз'єм, що складається з вилки PWL-6R яка встановлена на плату і розетки PNU-6, що одягається на провід живлення.

Фотографія зовнішнього вигляду створеного нами електронного прецизійного підсилювального блоку показана на рис. 3.

Сигнальні дроти підключаються за допомогою високочастотних екранованих роз'ємів, взятих з військової апаратури. В якості сигнального проводу використана «кручена пара», мінімально можливої довжини, екранована посрібленим металевим панчохою. Для усунення впливу на сигнал, що йде від датчика до приладу, мінливості ємності між екраном і крученою парою на екрануючий чулок подавалася компенсаційна напруга перезарядки.





Рис. 3. (П<sub>1</sub>). Електронний підсилювальний блок

На панелі індикації розташовані світлодіодні індикатори, що повідомляють про включення блоку, підключення датчика до вимірювальної системи, про стан елементів, що живлять підсилювальний блок, про обраний режим роботи (реєстрація струму, ЕРС або зарядки акумуляторів) і режиму заряду батареї.

**Знімки вакуумної експериментальної установки і її складових частин**

Рис. 1 (П<sub>2</sub>). Загальний вигляд експериментальної установки



Рис. 2 (П<sub>2</sub>). Аспірант Сімченко С.В. при проведенні експерименту

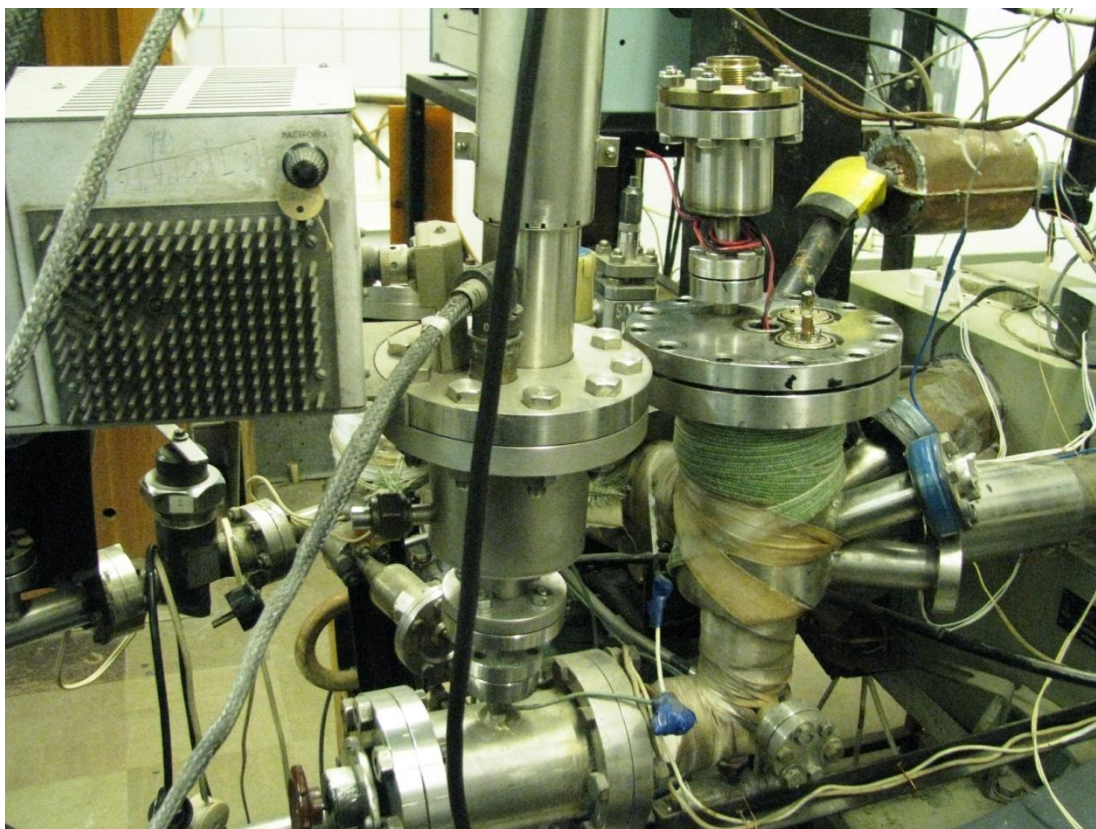


Рис. 3 (П<sub>2</sub>). Вакуумна камера установки з мас-спектрометром MX7304



Рис. 4 (П<sub>2</sub>). Система розподілу і напуску чистих газів



Рис. 5 (П<sub>2</sub>). «Верхній» вакуумний фланець з азотним холодопроводом і встановленим мікронагрівачем зі зразком і датчиком для визначення потоку атомів на зразок

**Фотографії допоміжних установок, створених дисертантом при проведенні досліджень.**

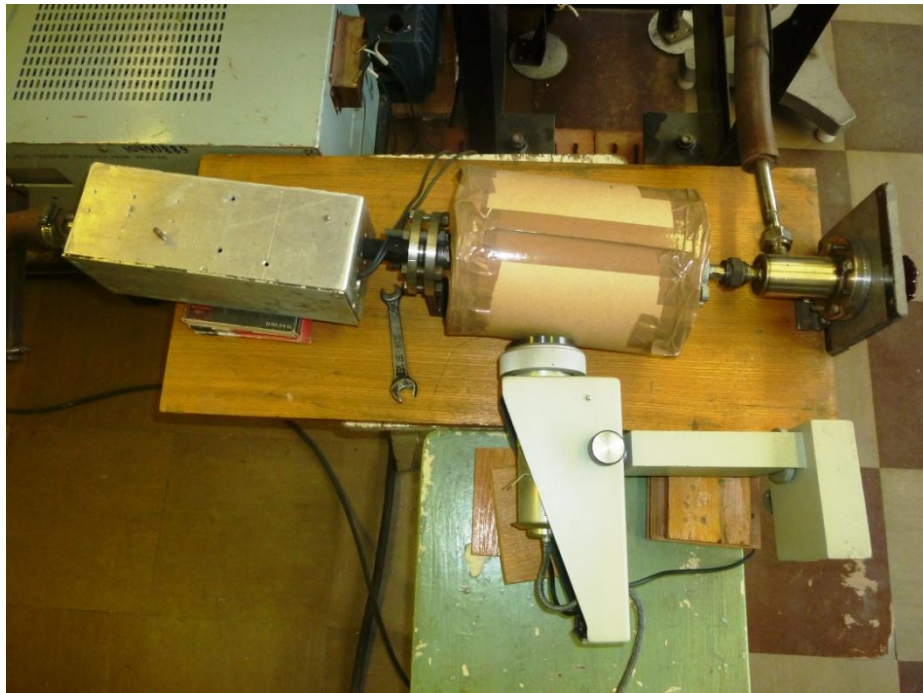


Рис. 1 (П<sub>3</sub>). Приставка для визначення коефіцієнтів рекомбінації атомів  $\gamma$  і коефіцієнтів акомодатії  $\beta$  на досліджуваних зразках



Рис. 2 (П<sub>3</sub>). Підсилювальний блок для реєстрації сигналу термопар з компенсацією напруги опорного спаю



Рис. 3 (П<sub>3</sub>). Внутрішній устрій інструментального підсилювального блоку

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про  
апробацію результатів дисертації**

**В яких опубліковані основні наукові результати дисертації в фахових та закордонних журналах:**

1. Styrov V.V. A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions / V.V. Styrov, S.V. Simchenko // *Revue Roumaine de Chimie (Romanian Journal of Chemistry)*.—2011.—Vol. 56 (6).—P. 619–624.

2. Стыров В.В. Поперечная хемомагнитная э.д.с. в фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Фізична інженерія поверхні*. – 2011. – Т. 9, №1. – С. 4–7.

3. Стыров В.В. Высокоэффективная генерация электронно–дырочных пар на селеновом р–п переходе под действием атомарного водорода / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2012. – Т. 96, вып. 5. –С. 343–346.

4. Стыров В.В. Генерация хемо–ЭДС в наноразмерных структурах с р–п–переходами на основе SiC / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Доповіді Національної Академії наук України*.—2013.—№ 5.— С. 80–86.

5. Стыров В.В. Наноразмерные структуры с р–п–переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров / В.В. Стыров, С.В. Симченко // *Письма в журнал технической физики*. – 2013. –Т. 39, №13. –С. 85–94. (Styrov V.V. SiC-Based Nanosized Structures with p-n Junctions for Transforming Chemical Energy into Electricity and Sensors. / V.V. Styrov, S.V. Simchenko // *Technical Physics Letters*, 2013, Vol. 39, No. 7, pp. 621-625.)

6. Стыров В.В. Эффект хемоиндуцированной эдс в пленках теллурида кадмия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В. Стыров, С.В.

Симченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №5. – С. 90–99.

7. Simchenko S.V. Structure with silicon p-n junction for converting chemical energy into electrical energy and sensors / S.V. Simchenko, T.A. Stepanova // Известия ВГПУ – 2014. №3. –С 65-71.

8. Стыров В.В. Внутренняя эмиссия горячих электронов на поверхности металла в реакционных атомных столкновениях / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – №11. –С.1–6. (V.V. Styrov, S.V. Simchenko. Internal emission of hot electrons at the metal surface in reaction atomic collisions: Pd/n-Si Nano-Schottky diode. Journal of Surface Investigation “X-ray, Synchrotron and Neutron”, 2012, Vol. 6, No. 6, pp.55-60).

9. Гранкин Д.В. Окисление водорода на палладии: метод хемотоков в диоде Шоттки/Д.В. Гранкин, В.В. Стыров, С.В. Симченко, В.П. Гранкин, О.А. Гуральник//Журнал физической химии. -2017. Т.91, №2. с. 297-303.

10. Способ прямого преобразования химической энергии в электрическую при протекании гетерогенных реакций на полупроводниках. /Стыров В.В., Симченко С.В.// Патент на полезную модель. Nu201600978. 2016г., Украина.

**Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

11. Styrov V.V. Production of the chemoelectric currents in Pd–GaP Schottky nano–structures under exposure to hydrogen atoms / V.V. Styrov, S.V. Simchenko, E.G. Karpov // Materials of XIII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems».– 2011. – Vol.2. – P. 212–213.

12. Стыров В.В. Колебательная реакция окисления водорода на палладии (метод каталитического диода Шоттки) /В.В. Стыров, С.В. Симченко// Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Сборник тезисов. –Новосибирск. – 2011. – Т.2. – С. 90.

13. Стыров В.В. Генерация неравновесных стационарных хемотоков в нанодиодах Шоттки / В.В. Стыров, С.В. Симченко, А.И. Ходаков //Тезисы



докладов Международной научно–технической конференции «Университетская наука 2011», (Май 2011г), Мариуполь (Украина).– Мариуполь, 2011. – Т. III. – С. 84.

14. Styrov V.V. Internal emission of hot electrons produced at the metal surfaces in the reaction atomic collisions/ V.V. Styrov, S.V. Simchenko// Book of reports of XX International Conference «Ion-surface Interactions, ISI-2011», (25-29 августа 2011г. Звенигород (Россия)). Москва, 2011. –Т.1. –Р. 351-354.

15. Styrov V.V. Chemo–emf in the silicon solar cell exposed to low–energy hydrogen atoms / V.V. Styrov, S.V. Simchenko, V.N. Golotyuk // Nanomaterials: applications & properties. Proceedings : 1-st International conference, Alushta, Crimea, 27-30 Semptember 2011 / Edited by: A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. –Sumy : Sumy State University. –2011. – Vol. 2 (1). – P.85–91.

16. Стыров В.В. Наноразмерные структуры с р–n переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров / В.В. Стыров, С.В. Симченко// Сборник научных трудов IV Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники», (30 сентября – 3 октября 2011г), Кацивели (Крым, Украина). – Харьков–Кацивели, 2011. – С. 204–208.

17. Стыров В.В. Хемовольтаический эффект на селеновом Р–N переходе как метод определения концентрации атомарного водорода в газах / В.В. Стыров, С.В. Симченко// Тезисы докладов международной научно–технической конференции «Университетская наука 2011», (Май 2011г), Мариуполь (Украина). –Мариуполь, 2011. – Т. I. – С. 326–327.

18. Стыров В.В. Поперечная хемо ЭДС в магнитном поле на фосфиде индия при взаимодействии с атомарным водородом / В.В.Стыров, С.В. Симченко // Тези доповідей міжнародного семінару «Взаємодія атомарних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла». (27.09 – 01.10 2010 р), Запоріжжя (Україна). – Запоріжжя, 2010. – С. 14–15.

19. Styrov V.V. A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions /V.V. Styrov, S.V. Simchenko//

“9th International Symposium of the Romanian Catalysis Society ROMCAT 2010”  
(Romania, Iasi, 2011). – Iasi, 2011. P.172.

20. Simchenko S.V. A Nonadiabatic Mechanisms of Inequilibrium charge carriers production in Pd/n–GaP schottky nanodiode exposed to atomic hydrogen / S.V. Simchenko, V.V. Styrov /USA. Tampa. Surface Science. AVS 59th Annual International Symposium and Exhibition, October 28, 2012: Proceedings.