

УДК 544.72;542.87;542.97

ГЕНЕРАЦІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЕЛЕКТРОНІВ У МЕТАЛІ ПІД ВПЛИВОМ ТЕПЛОВИХ АТОМІВ ВОДНЮ І ДЕЙТЕРІЮ ІЗ ПЛАЗМИ

Д. В. Гранкін¹, А. І. Бажин², В. П. Гранкін¹

¹Приазовський державний технічний університет,
Маріуполь, Україна,

²Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України,
Харків, Україна

Надійшла до редакції 05.10.2017

Розглянуто природу високоенергетичних електронів, що генеруються в тонких металевих плівках під дією водню з водневої плазми. Показано, що ефект пов'язаний з розміщенням енергії реакції через електронний канал, а ймовірність цього процесу залежить від енергії електронного переходу в твердому тілі. Виявлено метод і розрахована ефективність неадіабатичного хіміко-електронного перетворення енергії (кілька десятків відсотків) в структурах для водневої економії на основі діода Шотткі.

Ключові слова: водень, діод Шотткі, електронний канал, хіміко-електронне перетворення.

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА И ДЕУТЕРИЯ ИЗ ПЛАЗМЫ

Д. В. Гранкин, А. И. Бажин, В. П. Гранкин

Рассмотрена природа высокоэнергетических электронов, генерируемых в тонких металлических пленках под действием водорода из водородной плазмы. Показано, что эффект связан с размещением энергии реакции через электронный канал, а вероятность этого процесса зависит от энергии электронного перехода в твердом теле. Обнаружен метод и рассчитана эффективность неадиабатического химико-электронного преобразования энергии (несколько десятков процентов) в структурах для водородной экономии на основе диода Шоттки.

Ключевые слова: водород, диод Шоттки, электронный канал, химико-электронное преобразование.

GENERATION OF HIGH ENERGY ELECTRONS IN METAL UNDER THE ACTION OF THERMAL ATOMS OF HYDROGEN AND DEUTERIUM FROM PLASMA

D. V. Grankin, A. I. Bazhin, V. P. Grankin

The nature of high-energy electrons generated in thin metal films under the influence of hydrogen from hydrogen plasma is considered. It is shown that the effect is associated with the accommodation of the reaction energy via the electronic channel, and the probability of this process depends on the energy of the electronic transition in a solid. It is found a method and it is calculated the efficiency of nonadiabatic chemo-electronic energy conversion (several tens of percent) in structures for hydrogen economy based on a Schottky diode.

Keywords: hydrogen, Schottky diode, electronic channel, chemico-electronic transformation.

ВСТУП

Процеси розсіювання енергії на поверхні під дією елементарних процесів, в тому числі електронних збуджень, в момент часу, коли відбувається акт утворення збудженого продукту при каталітичній реакції, є невід'ємною частиною фізики і хімії плазми. Електронне збудження в реакції призводить до виникнення високоенергетичних електронів у метали

з енергією 1–3 еВ [1], які називаються «гарячі електрони». Для металів створення електронно-діркових пар під дією хімічної реакції реєструється за допомогою діода Шотткі, якщо енергія гарячого електрона перевищує величину бар'єру Шотткі ϕ [1]. Гарячий електрон балістично долає бар'єр, потрапляє в напівпровідник і утворює хемострум. У роботі [2] запропоновано каталітичний нанодіод зі

змінною ϕ на основі структури метал-діелектрик-метал ((Au/TaO_x/Ta). Висота бар'єру змінюється в той або інший бік за рахунок дії поля до переходу і проводиться спектроскопія хемоструму.

Високоенергетична акомодация енергії хімічної реакції електронним каналом раніше, ніж у металах, була виявлена в напівпровідниках і діелектриках. Про це свідчать, наприклад явища гетерогенної хемілюмінесценції і хемоемісії електронів. Разом з тим, для напівпровідників і діелектриків, так само як і для металів, немає надійних даних про ймовірності акомодации енергії реакції електронним каналом від енергії електронного переходу в твердому тілі. В роботі [3] було виявлено ефект збільшення на кілька порядків ймовірності акомодации енергії гетерогенної хімічної реакції електронним каналом за рахунок опромінення зразка УФ світлом і встановлено, що це пов'язано з ефективною передачею енергії реакції електронів на пастках, які заселяються за рахунок ультрафіолетового опромінювання. В роботі [4] встановлено, що константа швидкості електронного збудження атомами Н експоненціально зростає зі зменшенням енергії електронного переходу в твердому тілі. Це дає основу для розрахунку ефективності і ККД неадіабатичного хемоелектронного перетворення енергії в діодах Шоттки, що було метою роботи.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Хемострум збуджується при протіканні на поверхні діода Шоттки великою кількістю екзотермічних хімічних реакцій [5]. Для водню — це реакція адсорбції і рекомбінації атомів Н на поверхні. В роботі [4] знайдена функція розподілу гарячих електронів за енергіями в металі, що генеруються енергією хімічної реакції:

$$f(E) = \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}), \quad (1)$$

тут $\Theta_{\text{хар}}$ — характеристична енергія реакції.

З урахуванням (1) загальна кількість гарячих електронів і електронів з енергією $E \geq \phi$, які генеруються за рахунок реакції на 1 см² поверхні за 1 секунду відповідно дорівнює:

$$n = w \int_0^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE,$$

$$n(E \geq \phi) = w \int_{\phi}^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE, \quad (2)$$

де w — кількість реакційних перетворень на 1 см² за 1 секунду. Вихід хемоструму дорівнює:

$$\alpha = \frac{n(E \geq \phi)}{n} = \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \int_{\phi}^{\infty} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE = \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (3)$$

У роботі [2] експериментально визначений вихід хемоструму для діода Шоттки Au/TaO_x/Ta з висотою бар'єру $\phi = 1,7$ еВ, який збуджується Н-атомами, $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$. Розрахуємо α , використовуючи вираз (3) і отримане в роботі [4] значення $\Theta_{\text{хар.}} = 0,173$ еВ. Величина виходу хемоструму дорівнює $\alpha^{\text{теор.}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$. Видно, що $\alpha^{\text{теор.}}$ з хорошою точністю збігається з експериментальним значенням α , отриманим в [2].

Для розрахунку ККД перетворення хімічної енергії в електричну скористаємося наступними співвідношеннями. Струм у ланцюзі, що виникає за рахунок реакції на поверхні діода Шоттки площею 1 см², дорівнює: $I = ne^- (E \geq \phi)$, де e^- — заряд електрона. Електрична потужність, яка генерується діодом Шоттки дорівнює:

$$P = IU = w\phi \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (4)$$

В (4) враховано, що хемо-ЕРС $U = \phi/e^-$. Енергія, яка виділяється на 1 см² за 1 секунду на поверхні діода Шоттки в результаті реакції, дорівнює: $W_{\text{реак.}} = wQ$, де Q — енерговиділення в елементарному акті реакції. Тоді ККД дорівнює:

$$\eta = \frac{P}{W_{\text{реак.}}} = \frac{\phi}{Q} \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (5)$$

З умови $\partial\eta/\partial\phi = 0$ ККД буде максимальним при $\phi = \Theta_{\text{хар.}}$, тобто $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар.}}/eQ$. З огляду на те, що $\Theta_{\text{хар.}} \leq Q$ маємо $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар.}}/eQ \leq 1/e = 36\%$. Це досить висока величина,

співвимірні з ККД фотоелектронних перетворювачів в сонячній енергетиці.

У роботі [6] для опису електронних процесів у твердих тілах, що виникають за рахунок гетерогенної реакції на поверхні, запропонований механізм багатоквантового колиально-електронного переходу. Згідно з ним знаходяться в статичній області колиально-збудженого диполя електрони кристалу здатні перейти в збуджений стан за рахунок перетворення енергії декількох колиальних квантів в енергію електронних збуджень. За цим механізмом ймовірність генерації електрона в твердому тілі з енергією E , стимульована $H_2^v L = 0,545$ еВ дорівнює:

$$P_i(E) = A \exp(-E_p/\hbar\omega_0), \quad (6)$$

де $\hbar\omega_0$ — енергія колиального кванту H_2 на першому колиальному рівні, p — ангармонічний фактор,

$$p = \frac{x \ln x}{x-1}, \quad x = \frac{4q + \hbar\omega_0}{\varepsilon_{mn} + \hbar\omega_0}, \quad (7)$$

де q — енергія зв'язку атомів у молекулі (наприклад, в H_2 або D_2), ε_{mn} — енергія лише колиального переходу.

При порівнянні виразу (6) із залежністю (1) видно, що $\Theta_{\text{хар.}} = \hbar\omega_0/p$ і функція розподілу електронів за енергіями, що генеруються в металі хімічною реакцією, і вихід хемоструму рівні, відповідно:

$$f(E) = \frac{P}{\hbar\omega_0} \exp(-Ep/\hbar\omega_0),$$

$$\alpha = \exp(-\varphi p/\hbar\omega_0). \quad (8)$$

Видно, що α залежить, як від параметрів твердого тіла, так і від газу, який реагує, а також, що має проявлятися ізотопний ефект. В роботі [2] експериментально спостерігався ізотопний ефект для хемоструму в реакції атомів водню і дейтерію. Знайдене значення α при збудженні $\text{Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$ атомами дейтерію, було менше, ніж α при збудженні поверхні Au атомами H і дорівнювало $\alpha_D = (1,1 \pm 0,1)10^{-5}$. Отримаємо оцінку виходу хемоструму для системи атомарний дейтерій – $\text{Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$, використовуючи вираз (8), отриманий

у наближенні багатоквантового колиально-електронного механізму. Для цієї системи $\text{D-Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$ $\varphi = 1,7$ еВ, $\hbar\omega_0 = 0,387$ еВ, $q = 4,56$ еВ. Тоді $x = 8,92$ і $p = 2,46$. Підставивши у (8), маємо $\alpha_D^{\text{теор.}} = 2 \cdot 10^{-5}$. Отримане значення $\alpha_D^{\text{теор.}}$ досить близьке до значення α_D , знайденого експериментально.

ВИСНОВКИ

До цього часу існував пробіл у знанні законів і механізмів енергообміну (акомодації енергії хімічної реакції) в реакційних зіткненнях газ — поверхня за участю електронної підсистеми кристалу. Виявлена останнім часом передача колиальної енергії в актах зіткнення газофазних колиально-збуджених молекул з поверхнею електронним станам в діелектрику, напівпровіднику або металі, а також виявлення хемоструму показує, що електронна підсистема в кристалі є повноправним учасником релаксаційних процесів в системі газ — тверде тіло. Енергообмін здійснюється за допомогою електрон-дипольної (квадрупольної) взаємодії між електронами твердого тіла і змінним дипольним (квадрупольним) моментом колиально-збудженої частинки (продукту реакції), утвореної в хімічній реакції. Отримані результати вказують напрямок роботи зі створення ефективних генераторів струму для водневої енергетики на основі хемоелектронного перетворення енергії в діодах Шоттки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nienhaus H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces // Surf. Sci. Rep. — 2002. — Vol. 45, Iss. 1–2. — P. 1–78.
2. Mildner B., Hasselbrink E., Diesing D. Electronic excitations induced by surface reactions of H and D on gold // Chem. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 432, Iss. 1–3. — P. 133–138.
3. Гранки В. П. Фотодесорбция и фотоадсорбция атомов водорода на поверхности сульфидов // Письма в ЖТФ. — 1994. — Т. 20, вып. 14. — С. 27–31.
4. Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Неадиабатическое хемоелектронное преобразование энергии в гетероструктурах для водородной энергетики // Письма в ЖТФ. — 2015. — Т. 41, вып. 24. — С. 29–36.
5. Nedrygailov I. I., Park J. Y. The nature of hot

electrons generated by exothermic catalytic reactions // *Chem. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 645. — P. 5–14.

6. Тюрин Ю. И. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* — 1986. — Т. 9. — 115 с.

REFERENCES

1. Nienhaus H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces // *Surf. Sci. Rep.* — 2002. — Vol. 45, Iss. 1–2. — P. 1–78.
2. Mildner B., Hasselbrink E., Diesing D. Electronic excitations induced by surface reactions of *H* and *D* on gold // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 432, Iss. 1–3. — P. 133–138.
3. Granki V. P. Fotodesorbciya i fotoadsorbciya atomov vodoroda na poverhnosti sul'fidov // *Pis'ma v ZhTF.* — 1994. — Vol. 20, vyp. 14. — P. 27–31.
4. Grankin V. P., Grankin D. V. Neadiabaticeskoe hemoelektronnoe preobrazovanie energii v geterostrukturah dlya vodorodnoj energetiki // *Pis'ma v ZhTF.* — 2015. — Vol. 41, vyp. 24. — P. 29–36.
5. Nedrygailov I. I., Park J. Y. The nature of hot electrons generated by exothermic catalytic reactions // *Chem. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 645. — P. 5–14.
6. Tyurin Yu. I. // *Poverhnost'. Fizika, himiya, mehanika.* — 1986. — Vol. 9. — 115 p.