

В. В. Стыров, С. В. Симченко

## Генерация хемо-ЭДС в наноразмерных структурах с $p$ - $n$ -переходами на основе SiC

*(Представлено академиком НАН Украины А. Г. Наумовцем)*

*Изучена генерация хемо-ЭДС в результате преобразования химической энергии, выделяющейся на поверхности полупроводниковых структур (наноразмерные  $p$ - $n$ -переходы на основе SiC), в электрическую энергию. Преобразование энергии происходит за счет генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике в экзотермических химических актах (адсорбция и рекомбинация атомов  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) и последующего разделения компонентов электронно-дырочных пар электрическим полем  $p$ - $n$ -перехода. Лицевой  $p$ -слой структуры на основе SiC был нанометровой толщины ( $\sim 30$  нм). Хемо-ЭДС в разомкнутой цепи достигала 3 мВ, а хемоток короткого замыкания — 320 нА.*

Проблема новых возобновляемых источников энергии становится все более актуальной в связи с истощением традиционных энергетических ресурсов (уголь, газ, торф, нефть). Продолжаются поиски новых способов получения (превращения) энергии. Один из них связан с открытием генерации “горячих” электронов в металлической пленке, входящей в состав диода Шоттки, на поверхности которой протекает каталитическая реакция [1]. При нанометровой толщине пленки (обычно  $< 20$  нм) горячие электроны с энергией 1–3 эВ баллистически, т. е. без потери энергии, достигают барьера Шоттки, преодолевают его за счет своей кинетической энергии и, входя в полупроводник, образуют электрический ток во внешней цепи. Перспективы практического использования этого явления для превращения химической энергии в электрическую пока не ясны из-за малой эффективности преобразования химической энергии в энергию горячих электронов ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  электронов на химический акт) [1, 2].

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

Ранее исследованная перспективная система H–Ge [5] обладает тем недостатком, что имеется большое рассогласование между теплотой химической реакции (энергия диссоциации  $H_2$  в газовой фазе  $D_g$  равна 4,48 эВ) и шириной запрещенной зоны Ge ( $E_g = 0,67$  эВ), так что значительная часть освобождающейся химической энергии бесполезно превращается в тепло. Представляет интерес исследовать системы газ — твердое тело с более благоприятным соотношением между  $D_g$  и  $E_g$ , в частности широкозонные полупроводники.

Объектом нашего исследования был выбран карбид кремния (6H-SiC) с  $E_g = 3,05$  эВ [6], а в качестве химических реакций использованы реакции радикалов:  $H + H$ ,  $H + O$ ,  $O + O$ ,  $CH_3 + H$ .

Образец полупроводниковой структуры на основе 6H-SiC был получен нанесением методом сублимации слоя  $p$ -типа нанометровой толщины ( $\sim 30$  нм), легированного алюминием, на подложку SiC  $n$ -типа (легирована азотом). Образец имел форму квадрата со стороной 5 мм, нижний  $n$ -слой которого толщиной 200 мкм снабжен омическим контактом. На верхний слой термическим напылением в вакууме наносили омический контакт из нихрома в форме квадрата со стороной 1 мм. Омичность контакта проверяли по измерениям фото-ЭДС.

Образец помещали в вакуумную камеру, откачиваемую магниторазрядным насосом (остаточное давление составляло  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па), где крепили на резистивном микронагревателе. Атомы H, O и радикалы  $CH_3$  получали путем диссоциации молекулярных газов  $H_2$ ,  $O_2$ , и  $CH_4$  соответственно (чистота газов — 99,9%) с помощью ВЧ разряда (40 МГц) в трубке Вуда. Область разряда была удалена от образца на расстояние  $\sim 30$  см, что не позволяло проникать к образцу быстро рекомбинирующим заряженным частицам. С образцом взаимодействовали лишь нейтральные частицы (атомы H, O и т. п.). Рассеянное излучение разряда поглощалось “черным” рогом Вуда. Отсутствие подсветки образца ультрафиолетом из разряда контролировалось по отсутствию свечения люминофора, помещаемого на место образца. Концентрацию атомов в газовой фазе у образца (и, следовательно, поток атомов на образец) определяли изотермическим прецизионным проволочным платиновым микрокалориметром. Измерения проводили в температурном интервале 300–380 К. Состояние поверхности контролировали масс-спектрометрически (масс-спектрометр MX-7304) по составу десорбирующихся газов.

Для измерения хемо-ЭДС и хемотоков нами разработана измерительная система, состоящая из блока усиления сигналов и блока регистрации. Усилительный блок сконструирован на базе инструментального усилителя AD620, а также двух последующих усилительных каскадов и активного фильтра (каскады и фильтр построены с использованием операционных усилителей OP-07). Блок регистрации собран на микропроцессоре C8051F342, имеющем встроенный аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и поддержку протокола USB (MIPS-48, частота  $F$  — от 0 до 48 МГц, память Flash — 64 кБ, память RAM — 5,25 кБ). Максимальный коэффициент усиления по напряжению составлял  $10^6$ , по току —  $10^7$ . В случае необходимости для лучшего шумоподавления предусмотрена возможность использования встроенного активного фильтра Бесселя 5-го порядка с варьируемыми частотами среза (10, 25, 50 Гц). Усиленный сигнал поступал на блок регистрации, подключенный к компьютеру. Сигнал отображался на мониторе компьютера в режиме реального времени и одновременно записывался в файл на жестком диске с возможностью его дальнейшей обработки и анализа.

Измерительная схема благодаря своей чувствительности позволяла оценить роль мешающих факторов при регистрации хемо-ЭДС, в частности, учесть возможный вклад термо-ЭДС вследствие разогрева лицевого слоя структуры теплотой реакции.

С этой целью были проведены специальные измерения ЭДС, когда разогрев лицевого слоя осуществлялся в отсутствие реакции путем резкой подачи на образец потока горячего воздуха (с помощью технического фена), что имитировало начало поступления на поверхность теплового потока от химической реакции. Одновременно регистрировались в кинетическом режиме температура поверхности (дистанционным ИК болометром Cason CA380 с

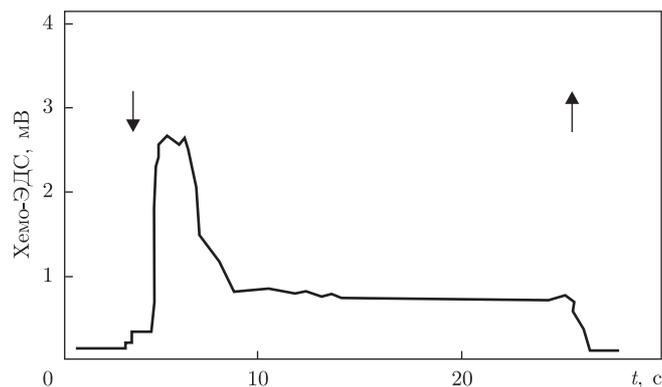


Рис. 1. Кинетика хемо-ЭДС при рекомбинации атомов водорода на структуре SiC с  $p$ - $n$ -переходом ( $T = 300$  К,  $j \approx 10^{22}$  м $^{-2}$  · с $^{-1}$ ). Стрелками указаны моменты “включения” (↓) и “выключения” (↑) атомов водорода

лазерным указателем точки измерения, чувствительность 0,1 °С) и величины генерируемой термо-ЭДС. Сигнал термо-ЭДС лежал в микровольтовой области ( $\leq 40$  мкВ) и составлял примерно 2 мкВ на градус.

В условиях реакции подъем температуры поверхности регистрировался по показаниям микротермопары (ИК болометр не мог быть применен из-за оптических свойств выходного окна экспериментальной установки) и не превышал 2,4–2,6 °С. SiC обладает рекордной для полупроводников теплопроводностью, что обеспечивало минимальные температурные градиенты, и сигнал термо-ЭДС на фоне хемо-ЭДС не мог, с учетом вышеизложенного, превышать нескольких мкВ.

Выявлено, кроме того, что полярность термо-ЭДС была противоположна полярности хемо-ЭДС, при этом наблюдалось запаздывание сигнала термо-ЭДС по отношению к хемо-ЭДС. В то же время фото-ЭДС в изучаемой структуре (облучение “активной” фронтальной поверхности образца излучением синего светодиода Edison EUVPL-3,  $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм) имела ту же полярность, что и хемо-ЭДС. Указанные экспериментальные факты позволяют однозначно идентифицировать ЭДС, наблюдаемую в ходе исследуемой реакции, как хемо-ЭДС, аналогичную фото-ЭДС и отличающуюся от последней только источником энергии, передаваемой полупроводнику для генерации ( $e$ - $h$ ) пар.

На рис. 1 представлена характерная кинетическая кривая хемонапряжения холостого хода (хемо-ЭДС), измеренная при “включении” атомов водорода над хорошо оттренированным образцом (поверхность не содержит адсорбированных атомов H). С этого момента начинается взаимодействие атомов с поверхностью  $S$  по схеме



Первая адсорбционная стадия характеризуется теплотой адсорбции  $q_1$ , а вторая, собственно рекомбинационная, — теплотой  $q_2$  ( $q_1 + q_2 = D_g = 4,48$  эВ, теплота диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  в газовой фазе).

В соответствии с этой схемой начальную “вспышку” на кинетической кривой следует связать с электронным возбуждением кристалла в ходе адсорбции атомов на поверхности (стадия 1) за счет теплоты хемосорбции  $q_1$ . На свободных центрах в момент времени  $t = 0$  интенсивность хемосорбции максимальна и затухает по мере их адсорбционного заполнения. Одновременно возрастает интенсивность рекомбинационной стадии 2. Величина хемо-ЭДС

в функции времени отражает скорость адсорбции атомов в каждый момент времени. “Адсорбционное” хемонапряжение должно было бы полностью исчезнуть при завершении адсорбции, т. е. достижении стационарного состояния атомных адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности. Этого, однако, не происходит из-за наличия рекомбинационной стадии 2 в вышеприведенной схеме. Эта стадия освобождает поверхностные центры для новых актов адсорбции атомов. В результате процесс адсорбции атомов продолжается и существует стационарно до тех пор, пока на поверхности идет реакция рекомбинации. Благодаря этому наблюдается стационарная адсорбционная хемо-ЭДС (см. рис. 1). Сама рекомбинационная стадия 2, по-видимому, не активна в генерации ( $e-h$ ) пары из-за дефицита энергии:  $q_2 = D_g - q_1 \leq 4,48 - 3,05 = 1,43$  эВ, т. е.  $q_2 \leq E_g$ , что недостаточно для генерации ( $e-h$ ) пары в рекомбинационном акте. Мы здесь не рассматриваем возможные двухступенчатые (или многоступенчатые) процессы образования ( $e-h$ ) пары за счет энергии  $q_2$  с участием глубоких центров в SiC, так как такие процессы менее вероятны, чем одноступенчатые. С точки зрения преобразования химической энергии в электрическую принципиальным является сам факт генерации неравновесной электронно-дырочной пары в полупроводнике в ходе поверхностной гетерогенной реакции безотносительно к тому, в какой стадии рождается ( $e-h$ ) пара. Вышеописанные эксперименты по наблюдению хемо-ЭДС (хемотоков) в  $p-n$ -структуре на основе SiC однозначно свидетельствуют о том, что в рассматриваемых нами процессах аккомодация химической энергии полупроводником действительно происходит с рождением в последнем ( $e-h$ ) пар. Ранее из данных по хемилюминесценции SiC в атомарном водороде мы оценили величину  $q_1$  ( $q_1 > 2,6$  эВ [7]). Наблюдаемый здесь эффект хемо-ЭДС позволяет уточнить эту величину, которая во всяком случае больше 3 эВ ( $E_g = 3,05$  эВ).

При взаимодействии на поверхности структуры атомов кислорода O и смеси атомов O + H также генерировалась хемо-ЭДС (рис. 2). При этом хемо-ЭДС (напряжение холостого хода) в атомарном кислороде достигало в первоначальной “вспышке” 3 мВ (см. рис. 2, а), а хемоток (ток короткого замыкания) — 320 нА. В продуктах диссоциации метана (CH<sub>4</sub>) в ВЧ разряде хемо-ЭДС и хемоток имели несколько меньшие по величине значения, чем в случае реакций H + H и H + O (рис. 3). На основании сходства температурных зависимостей хемо-ЭДС для реакций атомов O и смеси H + O, с одной стороны, и атомов H и смеси CH<sub>3</sub> + H, с другой (см. рис. 3), можно сделать предварительный вывод о том, что в смеси H + O наиболее активным компонентом является атомарный кислород, а в смеси CH<sub>3</sub> + H — атомарный водород. Об этом же свидетельствует сравнение графиков, характеризующих зависимость изучаемых эффектов от концентраций (потоков) активных компонентов в газовой фазе (рис. 4; кривые “H + O” и “O” практически совпадают). Графики, построенные по методу наименьших квадратов, линейны в области исследованных величин потоков  $j$ , что удобно при использовании структуры в качестве сенсора атомарных частиц.

Отметим, что при взаимодействии атомов O и особенно смеси атомов H + O с исследуемой структурой на начальном участке кинетики (обычно в интервале времени до 5 с) наблюдалось сложное кинетическое поведение, носящее иногда характер колебательного процесса (см. рис. 2, б, в). В отдельных случаях (в зависимости от предыстории поверхности) колебания имели стохастический характер на продолжительном временном интервале (см. рис. 2, в). Природа колебательных процессов требует дополнительного исследования.

На основании полученных данных можно оценить некоторые численные параметры хемовозбуждения. Для хемотока короткого замыкания имеем  $I_{кз} = \chi \eta e j \alpha S$ , где  $\eta$  — вероятность образования пары  $e + h$  в химическом акте;  $\chi$  — вероятность того, что неравновесный

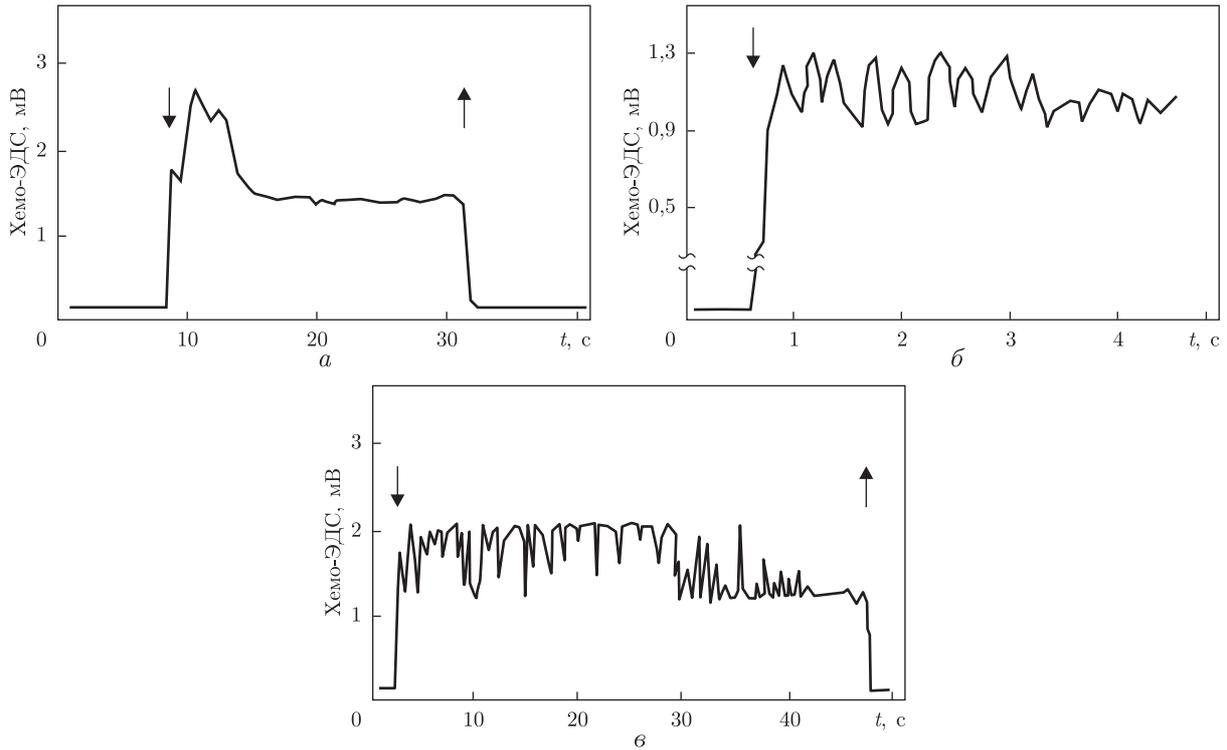


Рис. 2. Вид кинетики хемо-ЭДС в кислородсодержащих атомарных газах:  
 а — атомы O,  $T = 350$  K,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; б — атомы H+O,  $T = 300$  K, суммарный поток  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
 в — атомы H+O,  $T = 320$  K,  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

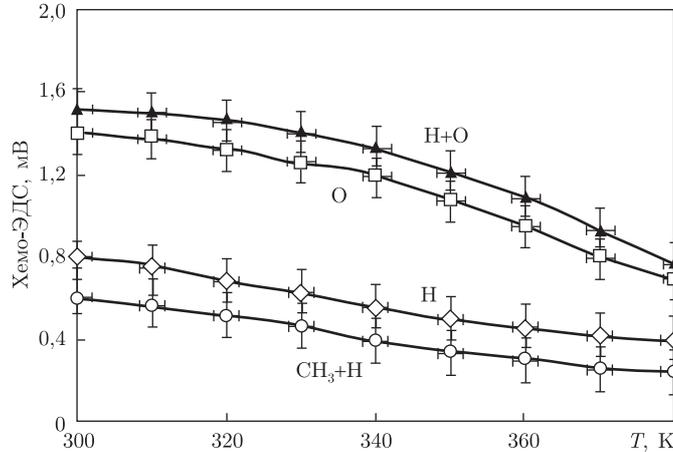


Рис. 3. Зависимость хемо-ЭДС от температуры для различных возбуждающих сред (указаны над кривыми) при  $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (суммарный поток). В случае продуктов диссоциации  $\text{CH}_4$  поток не известен

электрон достигнет  $p$ - $n$ -перехода;  $e$  — элементарный заряд;  $j$  — плотность потока атомов;  $\alpha$  — вероятность того, что при ударе о поверхность произойдет химический акт (в нашем случае адсорбция атома);  $S$  — рабочая площадь поверхности образца. Принимая для атомарного кислорода  $\alpha \sim 10^{-3}$  [8, 9], получаем для атомов кислорода при хемостоке 320 нА  $\chi\eta \approx 10^{-2}$  ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $S = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ ). Если почти все пары достигают облас-

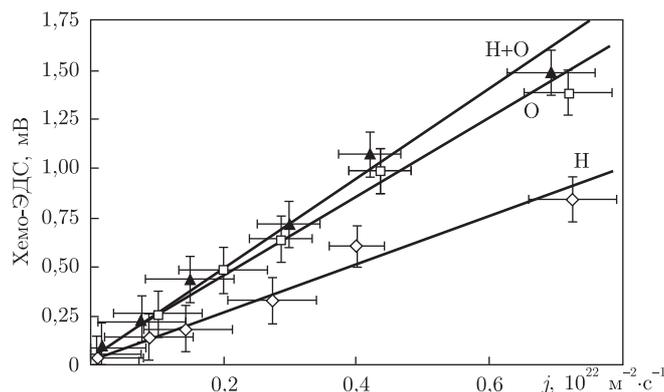


Рис. 4. Зависимость хемо-ЭДС от потока налетающих атомов при  $T = 300$  К. Нижний предел измерений соответствует  $j \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

ти  $p$ - $n$ -перехода ( $\chi = 1$ ), что вполне вероятно для лицевого слоя нанометровой толщины, то такую же величину  $\sim 10^{-2}$  имеет вероятность образования пары  $e + h$  в химическом акте. В настоящее время наиболее признанным механизмом передачи химической энергии электронам твердого тела является механизм многоквантового колебательно-электронного перехода [10]. Согласно этому механизму электронные возбуждения в твердом теле возникают в результате диполь-дипольного (в общем случае мультиполь-мультипольного) взаимодействия между колеблющейся на высоких колебательных уровнях вновь образованной химической связью (ангармонический осциллятор), сосредоточившей освобожденную химическую энергию, и электроном кристалла. Полученная оценка величины  $\eta$  не противоречит данному механизму [10].

При нанометровой толщине лицевого слоя неравновесные носители тока, возбужденные в химической реакции, могут преодолевать его даже баллистически, и этим, по-видимому, объясняется достаточно высокая эффективность поступления во внешнюю цепь неравновесных неосновных носителей тока ( $\chi\eta \approx 10^{-2}$ ).

Данная SiC структура исследована впервые, и ее параметры (уровень легирования, сопротивление  $n$ - и  $p$ -слоев и т. д.), вероятно, далеки от оптимальных. Но уже сейчас можно сказать, что она пригодна для преобразования “химических” сигналов в электрические (в частности, в химических сенсорах). Подобные структуры позволяют изучать физическими методами ход гетерогенных каталитических реакций, в том числе быстропротекающих, и следить за неадиабатическими процессами энергообмена между “тяжелой” (ядерной) и “легкой” (электронной) подсистемами участников реакции, что важно для понимания механизмов катализа.

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

1. Georgen B., Nienhaus H., Weinberg W. H., McFarland E. Chemically induced electronic excitations at metal surfaces // Science. – 2001. – **294**. – P. 2521–2523.
2. Zuppero A. et al. Pre-equilibrium chemical reaction energy converter // Pat. US 4667088. – Publ. 11.05.2003.
3. Kabansky A. Y., Styrov V. V. A new means of chemical energy conversion by semiconductor // Advanced Materials for Energy Conversion II / Eds. D. Chandra, R. G. Bautista, L. Shlapbach. – Charlotte, USA: Publ. TMS, 2004. – P. 43–52.
4. Кабанский А. Е., Стыров В. В., Тюрин Ю. И. О возможности прямого преобразования химической энергии в электрическую на полупроводниках // Письма в ЖТФ. – 1979. – **5**, № 14. – С. 833–836.

5. Стыров В. В., Симченко С. В. Высокоэффективная генерация электронно-дырочных пар на селеновом  $p-n$ -переходе под действием атомарного водорода // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – **96**. – № 5–6. – С. 343–346.
6. Иванов П. А., Челноков В. Е. Полупроводниковый карбид кремния – технология и приборы // Физика и техника полупроводников. – 1995. – **29**. – № 11. – С. 1921. – 1943.
7. Styrov V. V., Tyutyunnikov V. I., Sergeev O. T. et al. Chemical reaction of atomic hydrogen at SiC surface and heterogeneous chemiluminescence // J. Phys. and Chem. Solids. – 2005. – **66**. – P. 513–520.
8. Gerasimova O., Protsenko S., Borisov S. Molecular dynamics simulation of atomic oxygen/silicon carbide surface interaction // Book of abstracts 25<sup>th</sup> Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, St.-Petersburg, July 21–28, 2006. – St.-Petersburg, 2006. – P. 128.
9. Zhong Z. T., Wang D. W., Fan Y., Li C. F. The passivating effect of Si(100) – As surface and the adsorption of oxygen // J. Vac. Sci. and Technol. B. – 1989. – **7**, issue 5. – P. 584555–584561.
10. Тюрин Ю. И. Возбуждение поверхности твердого тела атомами тепловых энергий // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 9. – С. 115–125.

Институт нанотехнологий  
и физической инженерии, Бердянск  
Бердянский государственный  
педагогический университет

Поступило в редакцию 21.01.2013

**В. В. Стыров, С. В. Симченко**

### **Генерація хемо-ЕРС в нанорозмірних структурах з $p-n$ -переходами на основі SiC**

*Вивчено генерацію хемо-ЕРС у результаті перетворення хімічної енергії, яка виділяється на поверхні напівпровідникових структур (нанорозмірні  $p-n$ -переходи на основі SiC), в електричну енергію. Перетворення енергії відбувається за рахунок генерації електронно-діркових пар у напівпровіднику в екзотермічних хімічних актах (адсорбції та рекомбінації атомів  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) і наступного розділення електронно-діркових пар електричним полем  $p-n$ -переходу. Лицьовий  $p$ -шар структури на основі SiC був нанометрової товщини ( $\sim 30$  нм). Хемо-ЕРС у розімкненому колі досягала 3 мВ, а хемострум короткого замикання – 320 нА.*

**V. V. Styrov, S. V. Simchenko**

### **Generation of chemo-EMF in nanosized structures with $p-n$ junctions based on SiC**

*Generation of chemo-EMF as a result of the chemical energy conversion deposited on the surface of a semiconductor structure (nanosized  $p-n$  junctions based on SiC) into electricity is studied. Energy transformation occurs due to the creation of electron-hole ( $e-h$ ) pairs in a semiconductor in the course of chemical events (adsorption and recombination of atoms  $H+H$ ,  $H+O$ ,  $O+O$ ) and the subsequent separation of the  $e-h$  pairs by the electric field of the junction. The face  $p$ -layer of the SiC structure was of a nanometer thickness ( $\sim 30$  nm). The chemo-EMF in the open circuit achieved 3 mV, and the short circuit chemocurrent – 320 nA.*