

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.15

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

Уточнение расчета коэффициента полезного действия химического генератора

Т. Т. Муратов[✉]

Национальный педагогический университет Узбекистана имени Низами,
ул. Бунёдкор, 27, Ташкент 100185, Республика Узбекистан

Аннотация

Цель статьи: Аналитические расчеты и предварительные оценки эффективности химических генераторов (хемогенераторов) имеют важное значение для анализа преобразования химической энергии в электрическую, основу которого составляет трансформация энергии гетерогенной химической реакции образования молекулы водорода в энергию электронного возбуждения на поверхности полупроводника-катализатора. Однако, в цитируемых работах, при расчете вероятности возбуждения хемоэлектронов (высокоэнергетических электронов в зоне проводимости полупроводника) не учитывается фононный канал аккомодации химической энергии. Такое рассмотрение было бы приемлемо при пренебрежении взаимодействия возбуждаемого электрона с решеткой, но при рассеянии энергии химической реакции неизбежно смещаются положения равновесия осцилляторов, приводящие к испусканию или поглощению фононов. Поэтому методика расчета должна учитывать как электронные, так и фононные каналы аккомодации. Целью данной работы является вывод теоретической формулы для коэффициента полезного действия (КПД) хемогенератора с учетом термостимулированного выброса электронов в зону проводимости, с последующим анализом частных случаев.

Теоретическая часть: Теоретически исследовано влияние локальных тепловых колебаний кристалла, инициированных воздействием энергии химической реакции образования молекулы водорода на поверхности «катализатора», на темп генерации высокогенеретических электронов. Получены формулы для КПД хемогенератора, уточняющие соответствующие формулы из других работ. Указывается на существенную роль термостимулированных переходов электронов в зону проводимости полупроводника при комнатных температурах.

Выводы: Полученные результаты могут быть полезны при качественном анализе механизмов аккомодации химической энергии, в контексте проблемы преобразования химической энергии в электрическую.

Ключевые слова: поверхность катализатора, аккомодация, фононный канал, энергия Франка-Кондона, барьер Шоттки, коэффициент полезного действия хемогенератора

Для цитирования: Муратов Т. Т. Уточнение расчета коэффициента полезного действия химического генератора. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 417–421. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

For citation: Muratov T. T. Refinement of the calculation of the efficiency of the chemical generation. *Condensed Matter and Interphases*. 2025; 27(3): 417–421. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13018>

[✉] Темур Ташкабаевич Муратов, e-mail: temurmuratov1977@gmail.com

© Муратов Т. Т., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Прямое преобразование химической энергии в электрическую энергию может быть реализовано в хемогенераторах электрического тока [1], которые представляют собой полупроводниковые гетероструктуры с различными электронными параметрами. Перспективными материалами считаются полупроводники, поверхность которых обладает выраженными каталитическими свойствами [2]. Каталитические свойства поверхности во многом обусловлены дефектами (мелкими и глубокими примесными центрами), расположеннымными на поверхности полупроводника и играющими роль «ловушек» для атомов и молекул газовой среды [3–8]. Поверхность, выступая в качестве катализатора (К) образования (распада) молекул водорода, эффективно «приучает» его атомы, тем самым способствуя снижению энергетического барьера (энергии активации), по сравнению с газовой фазой. Энергия экзотермической гетерогенной реакции: $H + K \rightarrow HK$, $HK + H \rightarrow H_2 + K$ идет на возбуждение (образование) высокоэнергетических электронов, которые под действием электрического поля двойного слоя легко преодолевают потенциальный барьер на гетерогранице [1, 9]. Аккомодация энергии химической реакции может идти по двум конкурирующим каналам: электронному и фононному. Через первый канал передача энергии экзотермической реакции носит ударный характер и непосредственно передается связанному электрону, генерируя, тем самым, высокоэнергетический электрон; при втором канале избыток энергии химической реакции расходуется на возбуждение высокоэнергетических фононов, которые энергично взаимодействуют с валентными электронами, раскачивая их в такт тепловым колебаниям кристаллической решетки [10–13]. Адсорбированные молекулы H_2 совершают колебания с частотами, существенно превышающими дебаевские частоты кристалла. Поэтому распад локальных колебаний молекул водорода на фононы затруднен, и электронная аккомодация может доминировать над фононной [14]. Однако при высоких температурах, близких к критической, например, при температуре плавления, тепловые флуктуации резко возрастают [15], и возможен термостимулированный выброс валентного электрона в зону проводимости. В этой ситуации фононный канал аккомодации энергии, может дать сопоставимый с электронным каналом вклад. Термостимулированный выброс электрона возможен и при более

низкой температуре из-за электрон-фононного взаимодействия [16]. В полупроводниках с сильной электрон-фононной связью следует учесть оба канала аккомодации химической энергии. При таком подходе вероятность элементарного акта релаксации [1], можно представить так:

$$P(E_g, T) = \int_{E_g}^{\infty} w(E, T) f(E) dE, \quad (1)$$

E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, $w(E, T)$ – вероятность термостимулированного выброса валентного электрона в зону проводимости, $f(E) = (1 / \Theta_{\text{хар}}) \exp(-E / \Theta_{\text{хар}})$ – экспериментально установленная вероятность генерации высокоэнергетических электронов [1, 2], $\Theta_{\text{хар}}$ – характеристическая энергия экзотермической реакции образования молекулы H_2 (порядка 0.2 эВ) на поверхности «катализатора», генерирующая электронно-дырочную ($e^- - p^+$) пару [2].

Горячие электроны (хемоэлектроны) в зоне проводимости являются неравновесными носителями тока. Таким образом, функция $f(E)$ характеризует вероятность образования ($e^- - p^+$) пары на хвосте максвелловского распределения в окрестности энергии $\Theta_{\text{хар}}$. В работе [1] не учитывается фононный канал аккомодации энергии $w(E, T)$, возможно, это оправдано для прямых электронных переходов в прямозонных полупроводниках, но для непрямозонных полупроводников для сохранения квазимпульса хемоэлектрона требуется учесть промежуточные фононные состояния. Формулы для КПД хемогенератора [1, 14, 17], вероятно, являются частным (предельным) случаем более общей (в теоретическом отношении) формулы.

Результаты работ [1, 14, 17] не учитывают смещения адиабатического терма с электроном в процессе возврата возбужденной молекулы водорода в основное состояние: $H_2^* \rightarrow H_2 + Q$. Выделившаяся энергия Q может приводить к колебаниям молекулы водорода, и в том случае, если её собственные колебания $\omega \propto 1 / \sqrt{m_{H_2}}$ попадают в запрещенную область частот матрицы, то молекула H_2 будет совершать локальные колебания. Результаты работ [1, 14, 17] как раз соответствуют ситуации, при которой собственные колебания $\omega \propto 1 / \sqrt{m_{H_2}}$ попадают в область разрешенных частот матрицы. Кроме того, положение минимума конфигурационной координаты терма ${}^1\Sigma_g^+$ смещается, на что также требуется энергия, так как принцип Франка–Кондона выполня-

ется лишь приближенно. Ясно, что энергия, выделившаяся в локально колеблющемся центре (в случае резонанса частот), инициирует термостимулированный выброс электрона в зону проводимости полупроводника. Таким образом, при генерации хемотока следует учесть оба возможных канала аккомодации.

Целью данной работы является вывод теоретической формулы для КПД хемогенератора с учетом термостимулированного выброса электронов в зону проводимости, с последующим анализом частных случаев [1, 14, 17]. Вывод формулы основан на допущении о том, что для генерации хемоэлектронов внешний (оптический) электрон атома должен быть предварительно «раскачен» высокоэнергетическими фононами, для разрыва связи с соседними атомами, ибо каждый внешний электрон образует парную химическую связь между ними. В этом смысле, в отличие от [1], $\Theta_{\text{хар}}$ – некоторая часть тепловой энергии Q химической реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + Q \uparrow$, которая идет на «раскачивание» электрона, остальная часть на прямое (ударное) возбуждение внешнего электрона.

2. Расчет КПД хемогенератора и обсуждение результатов

В рамках классического описания многофононных переходов, справедливого при $k_{\text{B}}T \gg \hbar\omega_0$ ($\hbar\omega_0$ – энергия кванта нормальных колебаний решетки матрицы) [16]:

$$w(E, T) = \exp\left(-\frac{\epsilon(E)}{k_{\text{B}}T}\right), \quad \epsilon(E) = \frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{\text{FC}}}, \quad (2)$$

где E_{opt} – оптическая энергия перехода, связанная с термической энергией ионизации: $E_{\text{opt}} = E_T + E_{\text{FC}}$, E_{FC} – энергия Франка–Кондона, характеризующая силу электрон–фононного взаимодействия. Подстановка (2) в (1) с учетом $f(E) = (1/\Theta_{\text{хар}})\exp(-E/\Theta_{\text{хар}})$ дает:

$$P(E \geq E_g) = \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \int_{E_g}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{\Theta_{\text{хар}}}\right) \exp\left[-\frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}\right] dE. \quad (3)$$

Функция типа Гаусса $\exp\left[-\frac{(E_{\text{opt}} - E)^2}{4E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}\right]$ характеризует локальные колебания адиабатического терма с электроном в окрестности точки

выделения энергии химической реакции (рис. 1), которые слабо (безынерционно) связаны с нормальными колебаниями решетки. Валентный электрон матрицы в окрестности центра (молекулы H_2) тепловыделения Q , как бы отождествляется с DX -центром на поверхности катализатора. Расчет интеграла (3) приводит к выражению:

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T - \Theta_{\text{хар}}E_{\text{opt}}}{\Theta_{\text{хар}}^2}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{E_g - E_{\text{opt}}}{2\sqrt{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}} + \frac{\sqrt{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}}{\Theta_{\text{хар}}}\right)\right]. \quad (4)$$

$\Phi(x)$ – интеграл ошибок; условие возникновения тока $E_{\text{opt}} \geq E_g + \varphi$ (φ – величина потенциального барьера) (рис. 1):

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}{\Theta_{\text{хар}}^2} - \frac{E_g + \varphi}{\Theta_{\text{хар}}}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}}{\Theta_{\text{хар}}} - \frac{\varphi}{2\sqrt{E_{\text{FC}}k_{\text{B}}T}}\right)\right]. \quad (5)$$

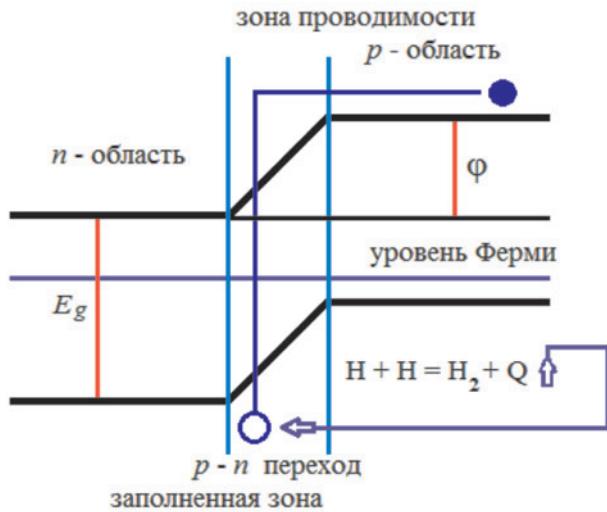


Рис. 1. Генерация носителей тока под действием энергии химической реакции. В электрическом поле обедненного слоя высоковозбужденные электроны ускоряются и забрасываются в зону проводимости p – полупроводника, образуя ток в цепи. Полупроводник-катализатор p – типа достаточно тонкий с тем, чтобы соблюдалось условие $\exp(-d/l) \approx 1$, где d – его толщина, l – диффузионная длина пробега высокоэнергетического электрона в толще катализатора, которая, например, в монокристаллическом кремнии высокого качества может составлять сотни и тысячи микрометров

При условии $2E_{FC}k_B T \approx \varphi\Theta_{xap}$ (которое показывает, что разброс энергии перехода электрона в окрестности $E = E_{opt}$ лимитируется локальным тепловыделением) из (5) следует:

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{xap}}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{xap}}\right). \quad (6)$$

Характерно, что условие $2E_{FC}k_B T \approx \varphi\Theta_{xap}$ не нарушает критерия локальности колебаний. Действительно, при высоких температурах ($k_B T \gg \hbar\omega_0$) $E_{FC} \approx \hbar\omega N_{ph} \approx (\omega / \omega_0)k_B T$, $2(\omega / \omega_0)(k_B T)^2 \approx \varphi\Theta_{xap}$. Здесь ω – частота квазилокальных колебаний, N_{ph} – среднее число акустических фононов. Например, оценка для германия при комнатных температурах и $\Theta_{xap} \leq E_g$ [1] дает $\omega / \omega_0 \leq \varphi E_g / 2(k_B T)^2 \approx 100$. Из приведенной оценки ясно, что некоторая часть тепловыделения идет на возбуждение локальных фононов, из чего следует необходимость учета фононного канала аккомодации, наряду с электронным каналом, для корректности расчета КПД хемогенератора. Условию $2E_{FC}k_B T \approx \varphi\Theta_{xap}$ удовлетворяют, например, значения: $E_{FC} \approx 1.1$ эВ, $k_B T \approx 0.027$ эВ, $\Theta_{xap} = 0.2$ эВ, $\varphi = 0.3$ эВ для гетероструктуры GaAlAs/GaAs [1, 18]. Можно подобрать и другие оптимальные значения параметров. Если теперь положить $E_g = 0$ (как в случае узкозонных полупроводников и металлов), то:

$$P(0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{xap}}\right), \quad (7)$$

что уточняет соответствующую формулу для выхода высокоэнергетических электронов, энергия которых равна или больше высоты барьера Шоттки φ в диодах Pd/n-Si, Pt/GaAs, Pd/GaP (рис. 1) [17]. С учетом формулы (6) и результатов работы [1] для КПД хемогенератора получится формула ($\Theta_{xap} \leq Q$):

$$\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{xap}}\right) \frac{mE_g}{Q} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{xap}}\right), \quad (8)$$

m – среднее число потенциально возможных переходов по электронному каналу аккомодации [1]. Для КПД хемогенератора на основе диода Шоттки [19, 20]:

$$\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\varphi}{Q} \exp\left(-\frac{\varphi}{2\Theta_{xap}}\right). \quad (9)$$

Оценка КПД по формуле (8) составляет примерно 45 % от КПД при чисто электронном каналах

ле [1], а по формуле (9) почти 90 %. Таким образом, в невырожденных полупроводниках влияние эффекта термостимулированного выброса электронов на темп генерации хемотока более существенно, чем в металлах. Для широкозонного полупроводника n -типа ($\varphi = 0$) по формуле (5):

$$P(E \geq E_g) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(\frac{E_{FC}k_B T}{\Theta_{xap}^2}\right) \times \left[1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{E_{FC}k_B T}}{\Theta_{xap}}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{xap}}\right). \quad (10)$$

Для оценки можно положить $\sqrt{E_{FC}k_B T} \approx \Theta_{xap}$, тогда КПД по формуле (10) составит примерно 40 % от КПД при чисто электронном канале [1]. При "высоких" температурах:

$$P(E \geq E_g) \approx \frac{\Theta_{xap}}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{xap}}\right), \quad (11)$$

$(\sqrt{E_{FC}k_B T} \gg \Theta_{xap})$.

Соответственно КПД:

$$\eta \approx \frac{\Theta_{xap}}{2\sqrt{E_{FC}k_B T}} \frac{mE_g}{Q} \exp\left(-\frac{E_g}{\Theta_{xap}}\right). \quad (12)$$

При температурах порядка 500 К КПД хемогенератора по формуле (12) составляет примерно 45 % от КПД без учета фононного канала [1]. Как видно из приведенных оценок, во всех случаях учет термостимулированного выброса электрона снижает КПД в среднем на 32 %. Без учета барьера ($\varphi = 0$) на 9 % (по формуле (8)). Именно этот случай наиболее близок к результатам работы [1].

3. Заключение

Основное содержание работы можно резюмировать формулами (8), (9) и (12). Качественно проанализировано влияние локальных тепловых колебаний на генерацию хемоэлектронов в полупроводниках и металлах. Оценки указывают на существенный вклад фононного канала аккомодации химической энергии при комнатных температурах (и выше) в невырожденных полупроводниках. Полученные формулы могут быть применены при моделировании хемогенераторов и оптимизации их работы, в контексте проблем преобразования химической энергии в электрическую [19, 20].

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Электронное возбуждение и генерация тока в гетероструктуре под действием атомов водорода. *Журнал физической химии*. 2020;94(10): 1526–1519. <https://doi.org/10.31857/s0044453720100118>
- Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Электронное возбуждение поверхности облученных УФ-светом твердых тел в реакции гетерогенной рекомбинации атомов водорода. *Журнал физической химии*. 2016;90(6): 950–956. <https://doi.org/10.7868/S004445371606008X>
- Боресков Г. К. *Гетерогенный катализ*. М.: Наука; 1986. 304 с.
- Фишер Р., Нойман Х. *Автоэлектронная эмиссия полупроводников*. М.: Наука; 1971. 216 с.
- Семенов И. Н., Богданов Р. В. *Энергия и химический процесс*. Л.: Химия; 1973. 112 с.
- Дмитриев И. С. *Симметрия в мире молекул*. Ленинградское отделение: Химия; 1976. 128 с.
- Голиков Г. А. *Руководство по физической химии*. М.: Высшая школа; 1988. 383 с.
- Полторак О. М. *Термодинамика в физической химии*. М.: Высшая школа; 1991. 319 с.
- Митрофанов В. В., Фогель В. А. *Физика и химия полупроводников*. Л.: Судостроение; 1965. 219 с.
- Муратов Т. Т. Эффект компенсации роста времени жизни носителей заряда в полупроводниках в магнитном поле. *Физика и техника полупроводников*. 2022;56(11): 1055–1059. <https://doi.org/10.21883/ftp.2022.11.54255.4350>
- Муратов Т. Т. Статистический подход к процессу туннельной ионизации примесных центров вблизи гетерограницы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 529–534. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>
- Муратов Т. Т. Влияние эффекта Зеемана на процесс трехчастичной рекомбинации в ультрахолодной плазме. *Известия вузов. Физика*. 2023;66(8): 74–79. <https://doi.org/10.17223/00213411/66/8/9>
- Рейсленд Дж. *Физика фононов*. М.: Мир; 1975. 367 с.
- Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Неадиабатическое хемо-электронное преобразование энергии в диоде Шоттки. *Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2015»*. Часть 4. МИРЭА. 1–5 декабря 2015, Москва. М.: 2015. с. 101–104.
- Машкина Е. С. 1/f² шум как предвестник структурных перестроек вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 362–366. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>
- Абакумов В. Н., Перель В. И., Яссиевич И. Н. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*. Санкт-Петербург: Изд-во “Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН”; 1997. 367 с.
- Гранкин Д. В. Энергетическая эффективность преобразования химической энергии в электрическую диодом Шоттки с наноразмерной по толщине пленкой металла. *Материалы международной научно-технической конференции. INTERMATIC-2016*. Часть 1. МИРЭА. 21–25 ноября 2016, Москва. М.: 2016. с. 108–112.
- Moony P. M. Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1990; 67(3): R1–R26. <https://doi.org/10.1063/1.345628>
- Стыров В. В. Неравновесная генерация горячих электронов в металле в химической реакции на границе жидкость–металл. *Письма в журнал технической физики*. 2015;41(4): 86–95. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24196337>
- Стыров В. В., Симченко С. В. Наноразмерные структуры с p-n-переходами на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров. *Письма в журнал технической физики*. 2013;39(13): 85–94.

Информация об авторе

Муратов Темур Ташкабаевич, доктор философии по физико-математическим наукам, старший преподаватель кафедры физики Национального педагогического университета Узбекистана имени Низами (Ташкент, Республика Узбекистан).

<https://orcid.org/0000-0002-0905-6620>
temurmuratov1977@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2025; одобрена после рецензирования 20.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.