

Міністерство освіти і науки України  
Державний заклад  
«Південноукраїнський національний педагогічний університет  
імені К. Д. Ушинського»

Сімченко Сергій Володимирович

УДК 539.389.3-0043.3

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

01.04.07 - фізика твердого тіла

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Одеса, 2017

## Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики ДВНЗ «Бердянський державний педагогічний університет» Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Стиров Владислав Володимирович**,  
ДВНЗ «Бердянський державний педагогічний університет», м. Бердянськ, професор кафедри фізики.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Бажин Анатолій Іванович**,  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, старший науковий співробітник.

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Корніч Григорій Володимирович**,  
ДВНЗ Запорізький національний технічний університет, завідувач кафедри системного аналізу та обчислювальної математики.

Захист відбудеться «на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 у Державному закладі «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського» за адресою:

65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26, ауд.52, о 16:00.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Державного закладу «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського» (65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36).

*Відгук на автореферат дисертації прохання надсилати на адресу:*  
вченому секретарю спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 Тадеуш О.Х.,  
Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського», вул. Старопортофранківська, 36, м. Одеса, 65020.

Автореферат розісланий « 2 » серпня 2017 р.

Учений секретар спеціалізованої  
Вченої ради К 41.053.07



Тадеуш О.Х.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** 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 досліджувались енергообмін і дисипація енергії на поверхні твердих тіл з різною шириною забороненої зони в реакційних атомних зіткненнях. Під реакційними атомними зіткненнями розуміємо такі зіткнення атомних частинок з поверхнею твердих тіл, у яких частинки, що взаємодіють, зазнають хімічних перетворень, при цьому звільняється енергія, що перевищує як теплову енергію частинок (0,026 eV при 300K), які зазнають зіткнень, так і характерні енергії електронних збуджень в твердих тілах.

Нині актуальною проблемою при взаємодії частинок газу з поверхнею твердого тіла є перетворення хімічної енергії, що звільняється, на інші корисні (низькоентропійні) види енергії - світлову енергію, енергію електричного струму тощо.

З точки зору такого перетворення необхідно, щоб хімічна енергія передавалася електронній підсистемі кристала у вигляді енергії електронно-діркових пар, генерованих у кристалі (e-h пар). Таким чином, тема дисертації пов'язана з пошуком нових систем газ - тверде тіло, в яких ефективно генеруються електронно-діркові пари, відповідає важливій проблематиці фізики твердого тіла: дослідження зовнішнього впливу 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 вивчений, оскільки апріорі вважалося, що цей вплив мало важливий і ним можна знехтувати. Проте у разі реакційно-активних частинок (атоми H, O і т.д.) і реакційно-активних сумішей ( $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$  і тому подібне) згаданий вплив може бути дуже значним. Так, атоми дейтерію, навіть "теплові", в "Токамаках", можуть брати активну участь у пошкодженні першої стінки термоядерного реактора (V.V. Styrov. Sputtering and energy transfer due to recombination of thermal gas phase hydrogen atoms at material surfaces. Satellite meeting of 15th PSI: International workshop on "Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials" May 22-24, 2002, Tokyo Japan, Abstracts, p.19.).

З дисертаційного дослідження виходить, що поширеним наслідком взаємодії реакційно-активних частинок з твердим тілом є зміна його властивостей, зокрема такі взаємодії призводять до зміни в провідності твердих тіл завдяки генерації e - h пар. Такі взаємодії аналогічні результату дії на тверде тіло іонізуючої радіації, в тому числі УФ-випромінення. Самі ж вивчені нерівноважні хемоефекти цілком аналогічні тим, які виникають в твердому тілі під дією квантів світла (наприклад, ефект нерівноважної хемопровідності аналогічний ефекту фотопровідності). Досліджені в даній роботі явища, окрім свого фундаментального значення, мають перспективу численних застосувань на практиці (мініатюрні генератори електричної енергії, сенсори тощо). Актуальність даного напряму у фізиці твердого тіла впливає також з того факту, що в останні півтори декади нашого століття виник справжній бум у дослідженнях генерації гарячих електронів при реакційній взаємодії потоків атомів водню і деяких інших частинок з металевими плівками у

складі нанодіодів Шотткі (Н. Nienhaus, Німеччина; Е. McFarland, США, G. Somorjai, США; J. Park, Корея та ін.).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Автор дисертації брав участь у виконанні наступних проєктів:

1. “Розробка наукових основ і створення високочутливих напівпровідникових сенсорів для визначення концентрації атомних частинок в газах”. д/б. тема ПДТУ 1 (03), 2013-2015. Керівник Гранкін В.П.

2. “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.).

3. “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.

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

**Мета та завдання дослідження.**

*Метою роботи було* систематичне дослідження ефектів генерації хемонапруги і хемострумів під дією потоків атомарних і молекулярних частинок в структурах InP, Se, Si, SiC, CdTe та діодах Шотткі (Pd/n-GaP и Pd/n-Si), а також визначення їх кількісних характеристик.

**Відповідно до мети вирішувались наступні завдання:**

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 за участю згаданих вище молекул з насиченими зв'язками (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, та ін.). При цьому системи з атомарним воднем використовувалися як модельні.

2. Експериментальне дослідження зміни у провідності твердих тіл в результаті зовнішнього впливу потоків реакційних частинок. Дослідження електричних і магнітоелектричних фізичних явищ в твердому тілі, що є наслідком колективного електронного збудження твердого тіла в атомних зіткненнях (поперечний хемомагнітоелектричний ефект, повздовжній хемовентильний ефект, нерівноважна хемопровідність, генерація гарячих електронів в металевих плівках і деякі інші ефекти).

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

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

**Об'єктами дослідження** є фізичні ефекти в твердих тілах, що ініціюються потоками атомних і молекулярних частинок: хемомагнітоелектричний ефект (аналог фотоманітоелектричного ефекту Кікоїна-Носкова); хемовольтаїчний або, інакше, хемовентильний ефект на p-n переходах (аналог фотовольтаїчного ефекту);

генерація хемострумів (хемо-е.р.с.) в спеціально організованих діодах Шотткі (нанорозмірна за товщиною плівка металу у контакті з твердим тілом). Відкриті на початку поточного століття хемоструми (chemicurrents) в діодах Шотткі виникають завдяки балістичному прольоту через металеву плівку "гарячих" електронів, генерованих у хімічній реакції на поверхні плівки з подальшим подоланням ними бар'єру Шоткі і потраплянням в зовнішній ланцюг. Усі згадані вище фізичні ефекти носять узагальнену назву нерівноважні хемоефекти або просто хемоефекти.

**Предметом досліджень** були промислові або лабораторні зразки монокристалічних або полікристалічних твердих тіл з різною шириною забороненої зони: монокристали InP; p - n переходи на основі селену (Se), а також кремнію (Si), карбїду кремнію (SiC) і телуриду кадмію (CdTe); крім того досліджені згадані вище нанодіоди Шотткі: 15нм-Pd/n-GaP, 15нм-Pt/n-Si. Досліджувані тверді тіла брали у вигляді "об'ємних" монокристалів або монокристалічних і 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:**

Модернізована вакуумна установка дозволяла проводити дослідження як кінетик, так і стаціонарних характеристик вказаних вище ефектів при різних температурах зразків (у інтервалі 243-600 K) і контрольованих умовах в газовій фазі і на поверхні (вакуум  $10^{-5}$  Па), регульований тиск спектрально-чистих газів, мас-спектрометричний контроль процесів приготування (тренування) поверхні і ходу перетворень на поверхні. Температури нижче кімнатних отримували за допомогою напівпровідникового модуля з елементів Пельтьє. Для контролю температури поверхні зразка і температурних градувань використовувався інфрачервоний пірометр Cason CA380 з лазерним вказівником вимірюваної ділянки поверхні. Хемоструми і хемонапруга (хемо-э.р.с.) вимірювалися з високою точністю і чутливістю за допомогою розробленої і створеної здобувачем електрофізичної апаратури. Реєстровані величини перетворювалися з аналогових в цифрові і записувалися в режимі on-line за допомогою комп'ютера. Апаратура дозволяла одночасно здійснювати моніторинг в режимі реального часу не лише вимірюваної величини, але і зміну температури поверхні зразка, індуковану реакцією, зміни тиску в замкнутому реакційному об'ємі в ході реакції та ін. Була можливість порівнювати результати вимірів ефектів, що вивчалися, при збудженні їх в реакційних атомних зіткненнях і при інших видах збуджень твердого тіла (світло, низькоенергетичні потоки іонів  $H_2^+$ ,  $Ar^+$ ). Іонне бомбардування поверхні застосовувалося також при тренуванні зразків перед дослідженнями (приготування чистих поверхонь).

Розроблена математична модель та феноменологічна теорія генерації електронно-діркових пар в телуриді кадмію в результаті реакційних зіткнень атомів водню з його поверхнею.

Проведено моделювання виникнення коливальних режимів хемоструму (хемо-е.р.с.) в структурах типу діод Шотткі.

### **Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:**

1. Виявлена біполярна генерація нерівноважних електронних збуджень (у вигляді електронно-діркових (e-h) пар) за рахунок енергії, що звільняється в реакційних атомних зіткненнях за участю атомів Н у твердих тілах: фосфід індію (InP), селен (Se), карбід кремнію (SiC), телурид кадмію (CdTe), кремній (Si). Досліджена також генерація "гарячих" e - h пар в металах: паладій (Pd) і платина (Pt).

2. Уперше нерівноважні хемоефекти на поверхні ряду твердих тіл спостерігалися із застосуванням нових збуджуючих агентів, а саме, реакційно-активних сумішей газів  $H_2 + O_2$ ,  $CO+O_2$ . Система  $H_2+O_2$  широко застосовується у водневій енергетиці (паливні елементи), яка нині активно розвивається. Практичне значення і широке коло застосувань має також система  $CO+O_2$ .

3. Виміряні основні фізичні характеристики досліджуваних електрофізичних і магнітоелектричних нерівноважних електронних хемоефектів (поперечний хемомагнітоелектричний ефект, повздовжній хемовентильний ефект, нерівноважна хемопровідність, хемоструми і хемо-э.р.с. в нанорозмірних діодах Шотткі), а саме кінетика "розгорання" ефекту з початком взаємодії частинок з поверхнею, залежність стаціонарних величин ефектів від температури, парціального тиску атомів (Н, О) або тиску і складу сумішей-реагентів ( $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$  та ін.).

4. Виявлені електрофізичні прояви нелінійної динаміки при протіканні хімічної реакції окислення водню киснем до води на плівках паладію, що входять до складу нанорозмірного діода Шотткі. Нелінійні процеси виявляли себе у вигляді осциляцій величини хемоструму при контрольованих і незмінних параметрах у газовій фазі (тиск і склад суміші реагента) та 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. Зроблена оцінка енергетичних параметрів стадій.

6. На основі експериментальних даних зроблені кількісні оцінки виходу e-h пар з розрахунку на одне реакційне атомне зіткнення. Зроблено висновок, що неметалічні тверді тіла перспективніші, ніж метали, при розробці джерел енергії - паливних елементів нового типу.

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

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

1. У роботі проведені фізичні дослідження для оцінки можливості побудови паливних елементів, робота яких ґрунтується на принципово нових підходах по відношенню до вже існуючих паливних елементів.

2. Досліджена зміна властивостей твердих тіл у результаті впливу потоків атомарних та молекулярних частинок, зокрема зміна провідності досліджуваних зразків за рахунок генерації нерівноважних e-h пар.

3. Запропоновані і вивчені 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 в системі газ - тверде тіло.

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

#### **Достовірність і обґрунтованість наукових положень**

Достовірність отриманих результатів, визначається якісною відповідністю теоретичних уявлень з експериментально отриманими даними, а також у ряді випадків чисельним збігом констант, що характеризують атомні зіткнення на поверхні отриманих з вимірювань різних хемоефектів в єдиному досліді на одному й тому ж зразку.

При проведенні експериментів використовувалися спектрально чисті гази (99,999%). Контроль стану поверхні зразків проводився мас-спектрометрично.

З метою перевірки надійності експериментальних даних проводили "холості" досліди без підключення зразків або з підключеним зразком і напуском інертного газу (аргону) через розряд. Підтвердженням достовірності результатів слугувала добра відтворюваність вимірюваних величин за однакових умов експерименту.

Обробка великих масивів даних для отримання статистично достовірних результатів стала можливою завдяки комп'ютеризації системи вимірів і переходу від аналогових до цифрових технологій. Наукові положення широко апробовані шляхом їх презентації на наукових конференціях високого рівня і публікації в реферованих наукових журналах.

#### **Особистий вклад претендента**

Усі основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

Дисертант особисто виконав усі дослідження і здійснив їх обробку. Він удосконалив експериментальну установку, комп'ютеризував процеси вимірів на основі створеної ним системи "Установка - комп'ютер"; уперше систематично застосував мас-спектрометричні вимірювання в практиці подібних досліджень. Розробив, створив і використав в роботі комплекс чутливої електрофізичної апаратури. Ідеї, принципи і методи рішення наукових завдань, а також напрями проведення досліджень обговорювалися з науковим керівником, проф. Стировим В.В.

Інтерпретація отриманих результатів виконана спільно з науковим керівником. За отриманими експериментальними даними виконаний теоретичний аналіз результатів дослідження.

Комп'ютерне моделювання експериментально досліджених дисертантом коливальних процесів і нерівноважної динаміки в нанодіоді Шотткі (п.4.3. дисертації) виконане проф. Гранкіним В.П.

#### **Апробація результатів дисертації**

Результати доповідались на наукових семінарах кафедри фізики Приазовського державного технічного університету (ПДТУ) і кафедри фізики Бердянського державного педагогічного університету (БДПУ), також на міжкафедральному семінарі (ПДТУ) за участю запрошених професорів кафедри нанофізики Донецького національного університету (2011р.).

Відповідно до проблематики роботи апробація її результатів виконана на 10 тематичних наукових конференціях, у тому числі в "далекому зарубіжжі", а саме:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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 September 2011 / Edited by: A. Pogrebnjak, T. Lyutyu, S. Protsenko. –Sumy : Sumy State University. –2011. – Vol. 2 (1). – P.85–91.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.



## **Публікації**

Основні результати і положення дисертації викладені в 10 повнорозмірних наукових статтях, опублікованих у реферованих наукових журналах, у тому числі в статті, опублікованій в міжнародному англomовному науковому журналі. Деякі положення наведені, також, в патенті.

Результати роботи опубліковані також в тезах доповідей і працях міжнародних конференцій (10 публікацій).

За результатами роботи отриманий патент України на корисну модель.

## **Структура і об'єм дисертації.**

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

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновку і списку літератури з 163 найменувань, а також 3-х додатків.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, показаний зв'язок роботи з науковими програмами і темами, сформульовані мета і завдання дослідження, показані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, вказаний особистий вклад претендента при виконанні дисертаційної роботи.

У **першому розділі** відображений сучасний стан проблеми. Зроблено огляд літератури з проблеми акомодатії енергії твердим тілом по електронному каналу в реакційних атомних зіткненнях на поверхні. Під словом “акомодатія” розуміють передачу твердому тілу енергії, що звільняється в результаті атомних зіткнень, на різні ступені свободи (електронні, коливальні і т.д.).

Розглянуті адіабатичні і неадіабатичні переходи при релаксації енергії атомних зіткнень з народженням електронно-діркових пар. Неадіабатичні переходи займають центральне місце в процесах передачі енергії електронам твердого тіла в реакційних атомних зіткненнях. Такі переходи стають можливими завдяки тому, що при протіканні на поверхні твердих тіл сильно екзотермічних реакцій стає можливим «переміщення» основного і збуджених електронних станів. Адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера при цьому порушується, і стає можливим обмін енергією між електронною і ядерною підсистемами (неадіабатичні переходи в точках зближення відповідних кривих потенціальної енергії). Існують й інші механізми електронного збудження в реакційних атомних зіткненнях. Показана необхідність розширення кола досліджуваних систем газ - тверде тіло, які в перспективі можуть використовуватися для прямого перетворення хімічної енергії в електричну.

Встановлено, що на підставі досліджуваних ефектів з використанням неметалічних твердих тіл в майбутньому можлива побудова паливних елементів нового типу (наприклад для портативних генераторів електричної енергії).

В кінці розділу зроблена постановка завдань дослідження.

**Розділ 2** присвячений опису експериментальної установки і техніки досліджень.

Описані методи підготовки і контролю поверхонь (у тому числі метод обробки поверхні низькоенергетичними потоками іонів за допомогою газорозрядної іонної гармати). Експериментальна установка оснащена мас-спектрометром MX7304.

Морфологія поверхні зразків досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа REM-109.

Один з важливих методичних прийомів, застосованих в дослідженнях, що забезпечує надійність отриманих результатів, полягав в проведенні вимірів на одному і тому ж зразку одночасно декількох ефектів, наприклад хемовольтаїчного ефекту і хемопровідності. Додаткова інформація, що стосується параметрів установки і техніки досліджень наведена вище (див. методи досліджень).

**Розділ 3** присвячений дослідженню хемомагнітоелектричного ефекту на монокристалах фосфіду індію в атомарному водні. Виявлено стійку генерацію поперечної хемо-е.р.с. в напівпровідниковій монокристалічній пластинці InP, поміщеній в зовнішнє магнітне поле, в реакційних атомних зіткненнях за участю атомарного водню (адсорбція і рекомбінація атомів водню, що надходять з газової фази).

Цей ефект в системі InP/H виявлено і досліджено вперше.

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

Досліджені залежності величини хемомагнітної е.р.с. від температури зразка, величини зовнішнього магнітного поля (у інтервалі 0-0.1 Тл) і потоку атомів водню на зразок (від  $0,7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  до  $7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ).

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 (для використання, наприклад, в хімічних сенсорах).

Проведені експерименти і виявлена хемомагнітоелектрична е.р.с. однозначно свідчать про біполярний характер хемозбудження InP в згаданих атомних зіткненнях, тобто про народження електронно-діркових пар в твердому тілі в ході атомних взаємодій на його поверхні.

**Розділ 4** присвячений дослідженню генерації  $e - h$  пар в металі у модельній системі, що включає атоми H, а також в інших реакційних атомних зіткненнях. Генерація  $e-h$  пар досліджувалася за спостереженням струму гарячих електронів, генерованих у металевій плівці нанометрової товщини ( $\sim 15$  нм), включеної до складу планарного діода Шотткі.

Нанорозмірні зразки діодів Шотткі Pd/n - GaP і Pd/n - Si були виготовлені в університеті Чікаго (Illinois University at Chicago) і передані нам в порядку наукової співпраці.

На зразках реєструвалися хемоструми, що збуджуються в різних процесах зіткнення на поверхні.

Експериментально виділено чистий хемострум із суми хемо- і термострумів, що виникають одночасно.

Хемоструми виникали в результаті внутрішньої емісії з поверхні металу (Pd) в напівпровідник гарячих електронів, які одержували енергію від "реакційних" атомних зіткнень в потоках атомів водню або змішаних потоках молекул  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Досліджено кінетику хемострумів. Кінетичні дослідження в системі H-Pd/n-Si

дозволяють зробити висновок, що гарячі електрони, що інжектуються з металу в напівпровідник (внутрішня емісія), отримують свою енергію як в актах адсорбції, так і рекомбінації атомів Н (у молекулу).

Для хемоструму в діоді Шотткі можна записати:  $I_{ch} = \alpha \eta_e \chi j e S$  ( $j$  – густина потоку атомів на зразок,  $S$  – площа робочої поверхні зразка,  $e$  – заряд електрона,  $\alpha$  – ймовірність того, що при зіткненні атома з поверхнею відбудеться реакційний акт).

Ефективність надходження електронів у зовнішній ланцюг визначається добутком вірогідності утворення гарячого електрона в реакційному зіткненні  $\eta_e$  і коефіцієнта прозорості  $\chi$  бар'єру Шотткі. Для деяких систем визначена ефективність  $\eta_e \chi$  надходження хемоелектронів в зовнішній ланцюг в розрахунку на один акт взаємодії (або на молекулу продукту). Для системи атомарний водень-Pd/n-Si  $\alpha \approx 1$ , а величина  $\eta_e \chi$  складає  $(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ . Ефективність в системі Pd/n-Si виявилася досить малою. Подання прямого зміщення на діод підвищує ефективність  $\eta_e \chi$  у кілька разів. Ефект зобов'язаний, мабуть, різкому збільшенню  $\chi$  внаслідок зміни стану інтерфейсу метал-напівпровідник.

Генерація хемоструму, що виникає при протіканні на поверхні паладію реакцій між частками  $H_2 + O_2$  і  $H + H$ , в деяких випадках мала автоколивальний характер. Знайдено експериментальні умови виникнення коливальних режимів поведінки хемоструму.

Показано, що метод нанодіода Шотткі є ефективним способом "візуалізації" реакції і може бути використаний як новий фізичний метод в дослідженні хімічних процесів на поверхні твердого тіла - каталізатора.

**Розділ 5** присвячений дослідженням хемовентильного ефекту на р-n переходах в процесах зіткнення за участю атомарного водню і в інших складніших системах.

Нам уперше вдалося виявити цей ефект у ряді твердих тіл, де він раніше ніким не спостерігався. До них відносяться: Se (заборонена зона  $E_g = 1.9\text{eV}$ ), Si ( $E_g = 1.12\text{eV}$ ), SiC ( $E_g = 3.05\text{eV}$ ). В усіх випадках досліджувалися гомопереходи.

Також досліджено ефекти збудження поперечної хемонапруги (хемо-е.р.с.) і нерівноважної хемопровідності в плівці CdTe, отриманій методом "косого наплення", при її взаємодії з частинками атомарного водню. Обидва ефекти зміни електрофізичних властивостей плівки CdTe пов'язані з нетепловою генерацією електронно-діркових пар в плівці за рахунок енергії, що звільняється в хімічних актах взаємодії атомів Н з її поверхнею (адсорбція атомів, утворення молекул  $H_2$ ).

З рівняння для струму короткого замикання на планарних р-n структурах  $I = j \xi \eta_e e S$ , де  $j$  – густина потоку атомів на зразок ( $j = n_n v / 4$ ,  $n_n$  – концентрація атомів в газовій фазі),  $\xi$  – коефіцієнт втрат e-h пар при їх русі від поверхні,  $S$  – площа поверхні зразка,  $e$  – заряд електрона,  $\alpha$  – ймовірність того, що при зіткненні атома з поверхнею відбудеться реакційний акт можна оцінити ймовірність народження електронно-діркової пари  $\eta_e$  в реакційному зіткненні.

Для Se вихід e-h пар в розрахунку на цикл рекомбінації атомів  $\eta_e \approx 0.2$  виявився близьким до рекордного: (рекордне значення  $\eta_e = 0.6$  отримано раніше Кабанським и Стировим в системі Н-Ge). Ця величина у кілька разів перевищує аналогічну величину для діодів Шотткі (Розділ 4).

Виявилось, що в двухстадійній реакції рекомбінації атомів Н на Se (адсорбція атомів плюс їх власне асоціація) кожна стадія активна в генерації пари:



(L – символ кристалічної решітки).

Про це свідчить кінетика хемоструму, початковий пік якої зобов'язаний адсорбційній стадії (1), а подальший хід кінетики - обом стадіям одночасно, рис. 1.

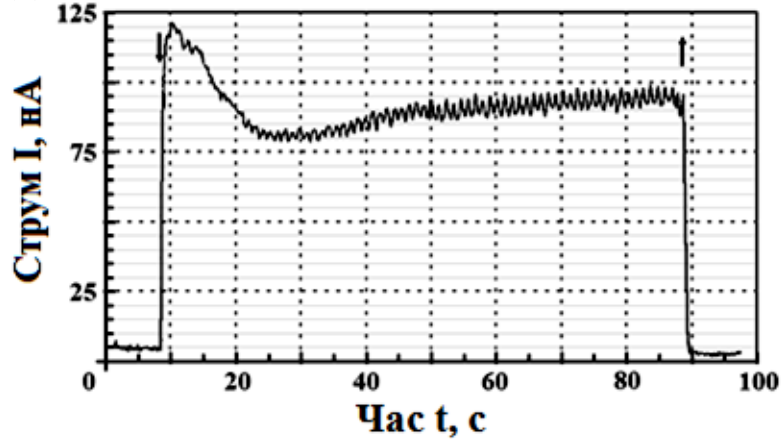


Рис. 1. Кінетика хемоструму при взаємодії потоку атомів водню з поверхнею селенового зразка з р-п переходом ( $j \approx 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $T=305\text{K}$ ). Стрілками вказано моменти «включення» (↓) та «вимкнення» (↑) потоку атомів водню

У разі широкозонного матеріалу (SiC), як виявилось, активною стадією є тільки адсорбційна стадія (вона більш екзотермічна). На підставі цих вимірів можна дати оцінку теплоті адсорбції атому  $q_1$  ( $q_1 > E_g = 3.05 \text{ eV}$ ). Робота по SiC опублікована в "Доповідях НАН України" (представлена віце-президентом НАН А.Г. Наумовцем).

Особливо значним, на наш погляд, є спостереження вентиляної хемо е.р.с на кремнії - основному матеріалі сучасної мікроелектроніки. Нам відомо, що такі спроби робилися іншими вченими, але не вдавалося впоратися з проблемою дуже міцної плівки  $\text{SiO}_2$ , що завжди покриває поверхню. Ми розробили методику очищення поверхні від оксиду на структурі кремнієвого сонячного елемента, спеціально приготованою для нас київською фірмою "Квазар мікро". Однією із стадій технології було бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами  $\text{Ar}^+$ .

На рис.2. зображено графік хемо е.р.с. як функції потоку атомів Н в системі Si/H.

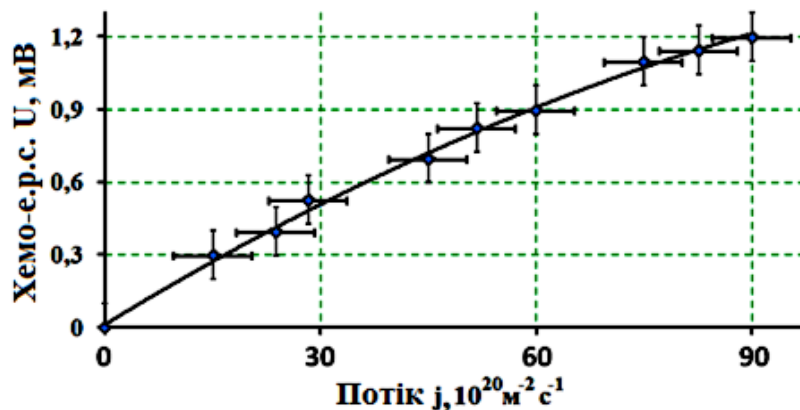


Рис.2. Залежність хемо-е.р.с. кремнієвого сонячного елемента від потоку атомарного водню ( $T = 300\text{K}$ )

Принциповим з точки зору практичних застосувань було також виявлення генерації хемострумів з використанням реакцій, в яких беруть участь тільки звичайні молекулярні реагенти ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{CO} + \text{O}_2$  і т.п.), а не штучно отримувані атоми або радикали.

На селені при температурах 300-350 К реакція окислення водню не відбувалася. Через маску з тонкої алюмінієвої фольги з отворами діаметром  $\approx 0.5$  мм на поверхні зразка методом термічного випаровування у вакуумі були нанесені цятки платини, відомої своєю каталітичною активністю в даній реакції. Після цього вже при 320К починалася реакція окислення водню, що супроводжувалася генерацією хемоструму в структурі, кінетика якої представлена на рис. 3.

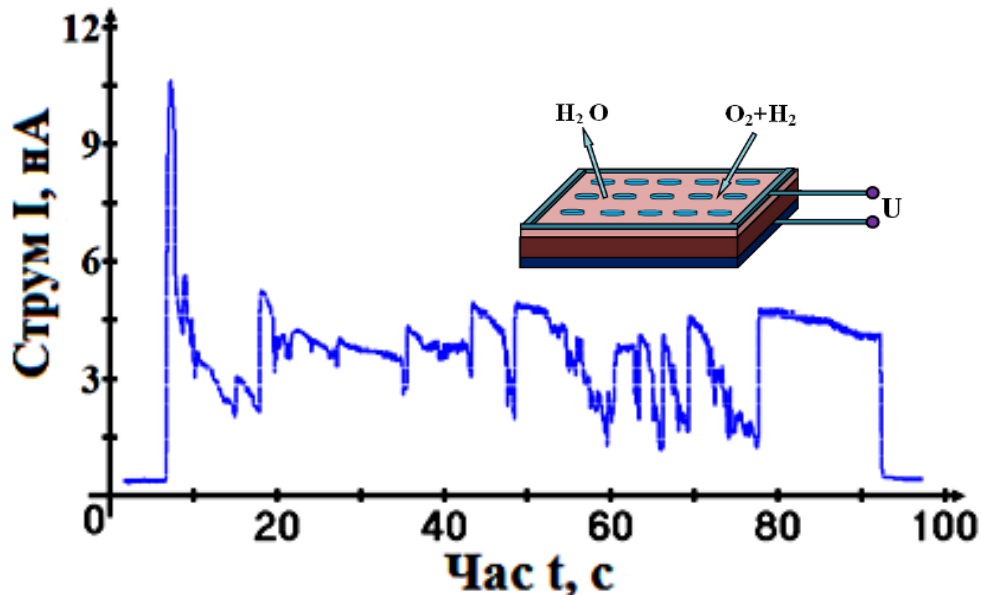


Рис. 3. Кінетика хемоструму при протіканні на поверхні зразка реакції  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  з нанесеними точками Pt ( $P \approx 100$  Па,  $T = 320$  К). З відкачкою реагентів (на 93-ій с) хемострум зникає

Мас-спектрометр при цьому показав появу молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в реакційному об'ємі. На кінетичній кривій видно численні стохастичні нестійкості, пов'язані з хімічною нестійкістю селену в реакційному середовищі.

На кремнії також вдалося перейти від модельної реакції  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  до більш складних взаємодій. Були досліджені збудження електронних підсистем твердого тіла і електрофізичні ефекти, що при цьому виникають в реакційних атомних зіткненнях:  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (використовується у водневих паливних елементах);  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  (служить, зокрема, для допалювання вихлопів автомобілів).

Виявилось, що реакція  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  не відбувається навіть на вільній від оксиду поверхні Si, а вимагає нанесення на поверхню каталізатора Pd, або Pt у вигляді кластерів. Була освоєна методика нанесення таких кластерів з контролем їх форми і розподілу по поверхні на растровому електронному мікроскопі REM-109 (вставка рис. 4). На рис. 4 представлена кінетика хемоструму в замкнутому об'ємі в досліджуваній кремнієвій структурі, а на рис. 5 залежність квазістаціонарного струму від  $T$ .

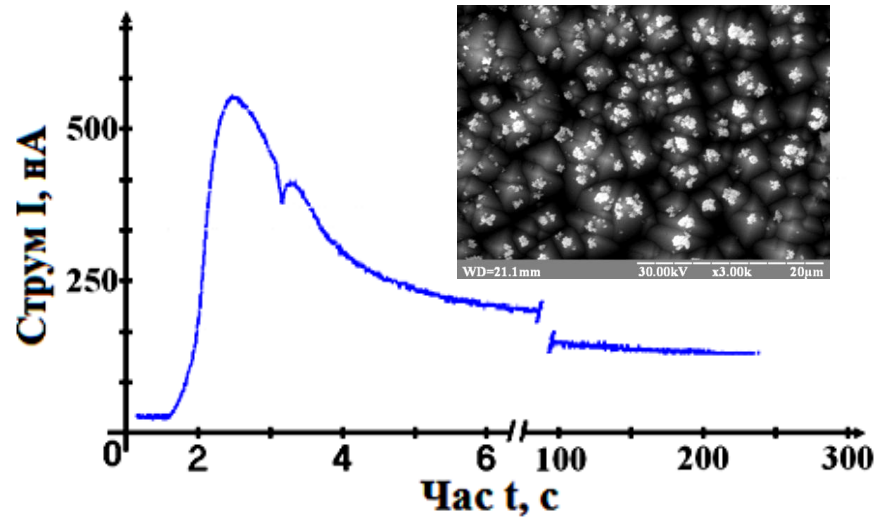


Рис. 4. Кінетика хемоструму в структурі на основі кремнієвого р-п переходу при взаємодії з газовою сумішшю  $H_2+O_2$  ( $P \sim 850$ Па,  $T=345$ К). На вставці зображена морфологія поверхні зразка з нанесеними кластерами платини досліджена на растровому електронному мікроскопі

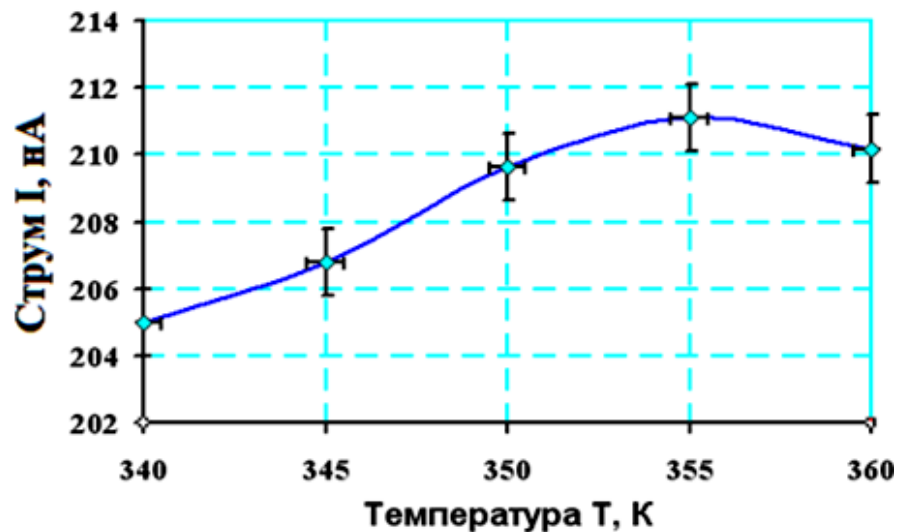


Рис. 5. Залежність квазістаціонарного значення хемоструму в кремнієвій р-п структурі від температури зразка при взаємодії з газовою сумішшю  $H_2+O_2$  ( $P=850$ Па). Значення струму в структурі вимірювалося на 7-10с після запуску реакції

Подібні ж дослідження були проведені на кремнієвому сонячному елементі для реакції  $CO+O_2$ . Проведення цієї реакції викликало великі труднощі, оскільки вона не відбувалася навіть за наявності каталізатора. Але проблему все ж вдалося вирішити, додаючи в суміш невелику кількість  $H_2$ . Кінетика хемоструму і виділення продуктів реакції  $CO_2$  і  $H_2O$  (дані мас-спектрометра), показала, що одночасно протікали обидві реакції  $CO+O_2$  і  $H_2+O_2$ , але друга реакція в даному випадку мала допоміжний характер. Зразок в ході дослідження частково за 1-3 години покритися плівкою діоксиду кремнію, після чого стаціонарний хемострум складав 30-40% від початкового значення. Зроблений розрахунок ефективності народження електронно-діркових пар  $\eta_e$  на одиничний акт реакції. Знайдена величина  $\eta_e$  складає  $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$  електронів на одну молекулу продукту (для реакції  $H_2+O_2$ ). Отримане значення може цілком конкурувати при удосконаленні параметрів зразка з

аналогічною величиною на структурах типу діод Шоттки, яка, за літературними даними, навіть для найпростішої реакції Н+Н не перевищує  $\sim 10^{-3}$ .

Перетворення енергії хімічних реакцій в електричну на вказаних вище структурах досліджено вперше. Параметри структур (рівень легування, опір n- і р-шарів і т. д.) і технології нанесення каталізаторів, імовірно, у нас були далекі від оптимальних. Але вже зараз можна сказати, що такі системи перспективні для перетворення "хімічних" сигналів в електричні (зокрема, в хімічних сенсорах і створення в майбутньому мінігенераторів електричної енергії).

Вимірювання в єдиному досліді хемо-е.р.с.  $U_{\text{хемо}}$  і хемопровідності  $\Delta\Sigma_{\text{хемо}}$  для плівок CdTe, а також залежності стаціонарних величин ефектів від щільності потоку атомів і температури зразка дозволили отримати ряд кількісних результатів. На рис. 6 показані кінетики  $U(t)$  і  $\Delta\Sigma(t)$  в атомарному водні для плівки CdTe.

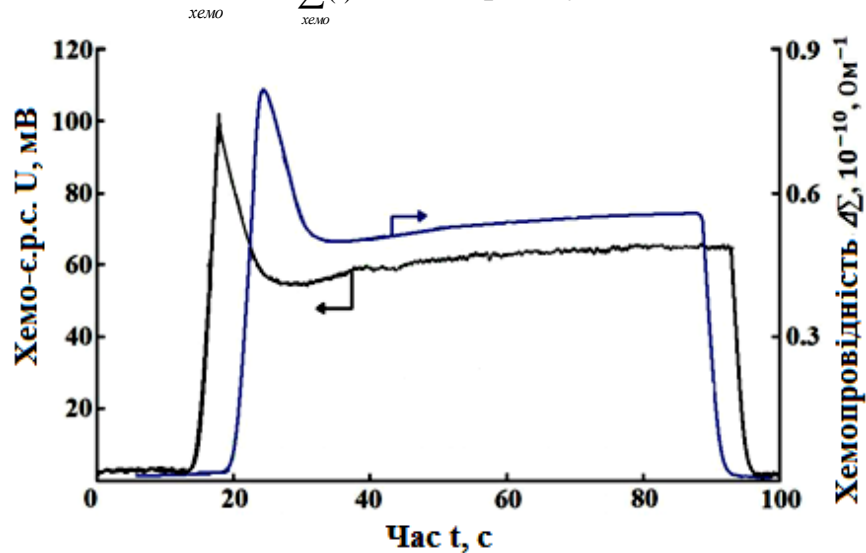


Рис. 6. Спільні кінетичні криві хемо-е.р.с. і хемопровідності в плівці CdTe при взаємодії з атомами водню ( $j \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 350 \text{ К}$ ). Для зручності сприйняття графіків криві зміщені одна відносно одної по осі часу

Виявилось, що на CdTe обидві стадії рекомбінаційного циклу (адсорбція і власне асоціація атомів) активні в генерації e-h пар.

За допомогою аналітичних залежностей і порівняння їх з експериментальними даними вдалося окремо визначити ефективність збудження (e-h) пари в акті адсорбції  $\eta_e^a$  та в акті рекомбінації атомів в молекулу  $\eta_e^r$ . Ми знайшли при 350K  $\eta_e^a = 2 \cdot 10^{-2}$  і  $\eta_e^r = 0,7 \cdot 10^{-2}$ , т.б.  $\eta_e^a / \eta_e^r \cong 3$ .

Отже, акт адсорбції більш ефективний в генерації e-h пар ніж акт рекомбінації.

Такі "двостадійні" системи перспективні при розробці пристроїв для прямого перетворення хімічної енергії в електричну і сенсорів атомарного водню.

Отримана нами величина ефективності хемозбудження CdTe атомарним воднем  $\eta \cong 2,7 \cdot 10^{-2}$  (350 K) у кілька разів перевищує спостережувані зазвичай значення ефективності генерації гарячих електронів в металах.

У Додатках 1-3 представлені: основні характеристики створеного комплексу високочутливої електрофізичної апаратури, фото експериментальної установки та її елементів, а також фото допоміжних установок і агрегатів розроблених дисертантом.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Перспективи, що відкриваються явищем генерації e-h пар в реакційних атомних зіткненнях (мінігенератори струму, сенсори активних частинок, нові підходи до каталізу та ін.), вимагали істотного розширення фронту досліджень. Виконана робота вносить вклад у вирішення цієї проблеми як відносно предметів досліджень, тобто твердих тіл різної природи, так і відносно різноманітності атомних взаємодій на поверхні.

### Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Уперше знайдено і досліджено хемомагнітоелектричний ефект на монокристалах фосфіду індію (InP) в реакційних атомних зіткненнях за участю атомарного водню. Виявлена зміна електрофізичних властивостей вищевказаного твердого тіла при взаємодії з атомами водню. Визначено кількість нерівноважних дірок, генерованих у зразку при протіканні поверхневої реакції рекомбінації атомів водню, і приріст у провідності досліджуваного зразка (величина хемопровідності).

2. Досліджено ефект генерації e - h пар у металевому паладії за рахунок реакційних атомних зіткнень за участю атомарного водню. "Гарячі" електрони реєструвалися за допомогою нанорозмірної (по товщині плівки металу) структури типу діод Шотткі. Виявлений ефект збільшення ефективності генерації (e-h) пар у кілька разів при накладанні на діод прямого зміщення. Розрахована ймовірність народження електронно-діркової пари на один акт взаємодії атома водню з поверхнею Діода Шотткі.

3. Уперше виявлено і досліджено хемовентильний ефект у реакціях атомарного водню на поверхні ряду структур, що не вивчалися раніше, з p-n переходами на основі селену (Se), кремнію (Si), карбіду кремнію (6 - H SiC) і в плівках CdTe, отриманих методом "косого напилення". Проведено кінетичні, температурні дослідження цього ефекту і залежність його величини від потоку атомів на зразок. Розраховано кількісні характеристики досліджуваних ефектів.

4. Знайдено, що на Se, Si в генерації e - h пар активний як акт адсорбції атома H, так і акт асоціації двох атомів в молекулу H<sub>2</sub>.

5. Визначено ймовірність народження електронно-діркових пар на один акт реакційного зіткнення  $\eta_e$  в досліджуваних системах. Система H-Se показала особливо велику ефективність генерації пар ( $\sim 0,2$  на рекомбінаційний цикл для атомарного водню).

6. Про мікромеханізми генерації e-h пар в досліджених системах можна зробити тільки попередні висновки. Однак температурні залежності ефектів і величини виходу e-h пар не суперечать механізму багатоквантового коливально-електронного переходу, який відбувається внаслідок квадруполь-дипольних (мультипольних) взаємодій в системі адсорбат-тверде тіло (H/Se, H/SiC та ін.). Дані по H/CdTe, H/Si, мабуть, більшою мірою відповідають механізму неадіабатичних електронних переходів (система H/Si подібна системі H/Ge, яка досліджена раніше в нашій лабораторії).

7. Уперше спостерігався ефект генерації e-h пар в реакційних атомних зіткненнях з використанням "звичайних" (нерадикальних) молекулярних частинок:  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ;  $CO + O_2 \rightarrow CO_2$  на неметалічних твердих тілах. Розраховано ефективність народження електронно-діркової пари  $\eta_e$  на одну молекулу продукту для системи p-n перехід Si/H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.



**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ  
(ЗА ВИНЯТКОМ ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ НА КОНФЕРЕНЦІЯХ)**

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–n 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–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 р–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. 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.

*Примітка до списку опублікованих робіт:*

Роботи, опубліковані у вигляді тез доповідей на конференціях або в працях конференцій, наведені в розділі "Апробація результатів дисертації".

## АНОТАЦІЯ

### Сімченко С.В. Нерівноважні електричні і магнітоелектричні ефекти в реакційних атомних зіткненнях на поверхні твердих тіл

– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. – Бердянський державний педагогічний університет.

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 у металевих плівках і деякі інші ефекти). На основі проведених досліджень отримані якісні й кількісні дані про електронні й атомно-молекулярні процеси на поверхні твердих тіл при взаємодії з поверхнею вільних радикалів або молекул з насиченими зв'язками.

Об'єктами дослідження є: хемомагнітоелектричний ефект, хемовентильний ефект на p-n переходах, генерація хеомструмів (хемо-е.р.с.) в діодах Шотткі. Предметом досліджень були промислові або лабораторні зразки монокристалічних або полікристалічних твердих тіл: монокристали InP; p-n переходи на основі селену (Se), кремнію (Si), карбїду кремнію (SiC) і плівки теллуриду кадмію (CdTe); нанодіоди Шотткі: 15нм-Pd/n - GaP, 15нм-Pd/n - Si.

У ході досліджень виявлена 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), карбїд кремнію (SiC), теллурид 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 Шотткі. 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.

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

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

**Симченко С.В. Неравновесные электрические и магнитоэлектрические эффекты в реакционных атомных столкновениях на поверхности твёрдых тел**

– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Бердянский государственный педагогический университет.

В диссертации исследованы системы газ - твердое тело, в которых эффективно генерируются электронно-дырочные пары (возникают коллективные электронные возбуждения в твёрдом теле) в результате реакционных атомных столкновений на поверхности твёрдых тел. Экспериментально обнаружено возникновение электрических и магнитоэлектрических явлений в твердом теле, являющихся следствием коллективного электронного возбуждения в результате атомных столкновений на поверхности (поперечный хемомагнитоэлектрический эффект, продольный хемовентильный эффект, неравновесная хемопроводимость, генерация горячих электронов в металлических пленках и некоторые другие эффекты). На основе проведенных исследований получены качественные и количественные данные об электронных и атомно-молекулярных процессах на поверхности твердых тел при взаимодействии с поверхностью свободных радикалов или обычных стабильных молекул ( $H+H$ ,  $O+O$ ,  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ ).

**Ключевые слова:** хемовентильный эффект, хемопроводимость, хемомагнитоэлектрический эффект, генерация неравновесных электронно-дырочных пар, преобразование химической энергии в электрическую.

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

- Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences on a speciality 01.04.07 - solid state physics. - Berdyansk State Pedagogical University.

In the dissertation the gas-solid interactions were investigated where electron-hole pairs are efficiently generated (i.e. there are collective electronic excitations in solids) as a result of the reactive atomic collisions on the solid surfaces. Non-equilibrium electrical and magnetoelectrical effects in solids were experimentally found which are the result of collective electronic excitations due to the energy release in atomic collisions (transverse chemomagnetolectrical effect, longitudinal chemovalve effect, nonequilibrium conductivity, generation of hot electrons in the metal films and some other effects). On the basis of these studies both qualitative and quantitative data were obtained on the electronic, atomic and molecular processes on solid surfaces being in contact with free radicals, or ordinary stable molecules ( $H+H$ ,  $O+O$ ,  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ ).

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