

Е. К. ПУЦЕЙКО

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА СОБСТВЕННЫЙ И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ ХЛОРОФИЛЛОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ ФОТОЭФФЕКТ ОКИСИ ЦИНКА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 VI 1953)

Целью настоящей работы являлось обнаружение влияния паров и газов на фотоэлектрические свойства электронного полупроводника — окиси цинка. Это представляло интерес в связи с установленным влиянием адсорбции электроотрицательных газов на флуоресценцию окиси цинка в вакуумных условиях (1) и в растворах (2). Кроме того, обнаруженная нами значительная сенсibilизация фотоэффекта ZnO к видимому свету хлорофиллом и родственными пигментами (3) ставила перед нами задачу испытания действия газов на данное явление. Влияние некоторых паров и газов на фотопроводимость осажденных пленок красителей наблюдалось в нашей лаборатории ранее А. Т. Вартаняном (4). Влияние адсорбции паров этанола, ацетона и бензола на фотопроводимость закиси меди исследовалось В. Е. Лашкаревым и В. И. Ляшенко (5).

Разработанный нами конденсатор позволял проводить измерение фото-эдс порошкообразных образцов как в вакууме, так и в присутствии паров и газов при различных температурах. В остальном методика измерений фото-эдс была описана ранее (6).

1. Влияние газов и паров на собственную фото-эдс окиси цинка. Опыты показали, что удаление воздуха откачкой до 10^{-4} мм рт. ст. даже при комнатной температуре снижает собственную фото-эдс порошкообразных слоев ZnO до 10—2% относительно исходной на воздухе (рис. 1). Весьма показательно, что слой окиси свинца, галогениды таллия и многие другие полупроводники при откачке воздуха подобного падения фотоэлектрической чувствительности не обнаруживают. Существенно, что последующий выпуск воздуха быстро (за 20—40 мин.) восстанавливает исходную фото-эдс ZnO. Однако длительное пребывание тех же слоев ZnO в вакууме (3—5 суток) необратимо пони-

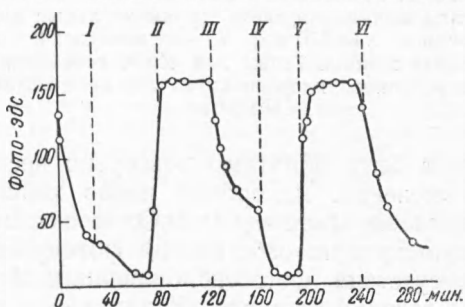


Рис. 1. Влияние паров хинона на собственную фото-эдс окиси цинка I — откачка до 10^{-4} мм рт. ст.; II — выпуск паров хинона; III — вымораживание паров хинона; IV — откачка; V — выпуск паров хинона; VI — вымораживание паров хинона

жает фотоэффект, который при последующем впуске воздуха только частично восстанавливается. Впуск кислорода под различными давлениями (0,05—300 мм рт. ст.) к предварительно обезгаженному образцу ZnO приводит только к частичному восстановлению фото-эдс до 20—30% исходной чувствительности на воздухе. Напротив, пребывание ZnO в кислороде в течение нескольких суток обратимо подавляет фото-эдс. Аналогичное действие кислорода известно для фотопроводимости ZnO (7). Прогрев слоев ZnO до 200—300° в кислороде под различными давлениями вызывает необратимое понижение фото-эдс, измеряемой после охлаждения в кислороде, что, повидимому, указывает на постепенное соединение избыточного цинка с кислородом. Адсорбция водорода, углекислого газа, паров воды под различными давлениями не оказывает

никакого влияния на пониженную фото-эдс ZnO, наблюдаемую в вакууме.

Значительное повышение фотоэлектрической чувствительности у окиси цинка до значений, наблюдаемых на воздухе и выше, независимо от предшествующей обработки образца в вакууме, обнаружено было нами при впуске в вакуум паров хинона небольшой упругости (около 0,02 мм) при комнатной температуре (рис. 1). Молекула хинона является сильным окислителем и подобно кислороду обладает большим сродством к электрону. Вымораживание паров хинона немедленно приводит к обратному падению фото-эдс, и такое чередование может

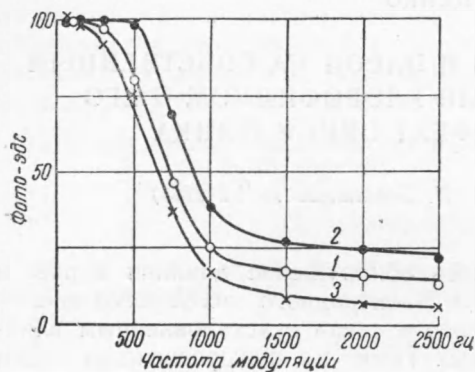


Рис. 2. Зависимость фото-эдс ZnO от частоты модуляции света (прямоугольные импульсы, $\lambda = 370$ м μ): 1 — на воздухе; 2 — в парах хинона. То же для ZnO, сенсibilизированного хлорофиллом: 3 — на воздухе ($\lambda = 690$ м μ)

быть обратимо повторено несколько раз без заметных остаточных изменений. Адсорбция паров хинона, вызывая быстрое обратимое повышение фото-эдс у ZnO, не оказывает никакого влияния на спектральную кривую собственной фоточувствительности ZnO, что указывает на отсутствие фотосенсибилизации фотоэффекта ZnO адсорбированными молекулами хинона. Как показали дальнейшие опыты, молекулы хинона оказывают влияние не только на величину фото-эдс, но и уменьшают инерционность фотоэффекта, что обнаруживается из частотных характеристик фото-эдс, измеренных на воздухе (рис. 2, 1) и в парах хинона (рис. 2, 2). Очевидно, адсорбция сильно электроотрицательных молекул хинона приводит к образованию дополнительных электронных ловушек или уровней прилипания, которые уменьшают длительность пребывания носителей тока в зоне проводимости окиси цинка. Характерно, что сенсibilизированная фото-эдс на воздухе инерционнее собственной чувствительности ZnO (рис. 2, 3), что, повидимому, также обязано появлению новых уровней захвата электронов на поверхности ZnO после его окрашивания.

Изучение кривых релаксации фотопроводимости на слоях ZnO по методу Н. А. Толстого и П. П. Феофилова (8) показало, что кинетика фотопроводимости на воздухе обнаруживает два четко выраженных собственных времени жизни фотоэлектронов — короткое $6 \cdot 10^{-6}$ сек. и более длительное $5 \cdot 10^{-3}$ сек.*, что, повидимому указывает на существование

* Автор выражает благодарность В. А. Архангельской за проведение измерений на тауметре.

двух систем локальных нарушений в решетке ZnO, которые управляют продолжительностью жизни фотоэлектронов в зоне проводимости.

2. Влияние газов и паров на фото-эдс окиси цинка, сенсibilизированной хлорофиллом и фталоцианином магния. Фотоэлектрическая чувствительность ZnO, окрашенной хлорофиллом или фталоцианином магния, при откачке воздуха обнаруживает обратимое понижение сенсibilизированной чувствительности (рис. 3 и 4). При достижении вакуума 10^{-4} мм рт. ст. фото-эдс в области сенсibilизации составляет 10—20% от исходной чувствительности на воздухе. Параллельно с этим собственная чувствительность окрашенной ZnO также понижается. Впуск кислорода под давлениями от 0,05 до 300 мм после предварительной откачки образца при 20° только частично восстанавливает сенсibilизированную фото-эдс в красном максимуме до 25—30% от исходной величины на воздухе (рис. 3) даже при длительном пребывании в кислороде.

Напускание на образцы, потерявшие чувствительность, водорода, паров воды, аммиака под различными давлениями никакого влияния на пониженную фото-эдс, наблюдаемую в вакууме, не оказывает. Влияние кислорода и водорода на фото-электрическую чувствительность окиси цинка, окрашенной фталоцианином магния при монохроматическом освещении 680 м μ , показано на рис. 4.

Сильное действие на фотоэдс ZnO, окрашенной хлорофиллом или фталоцианином магния, оказывает пропускание

слабого электрического разряда через сухой кислород низкого давления (от 0,02 до 30 мм). Разряд в O₂ приводит за 1—2 мин. к полному восстановлению исходной высокой сенсibilизированной фото-эдс, наблюдаемой на воздухе. Фото-эдс в области сенсibilизации под влиянием разряда не только быстро восстанавливается, но даже увеличивается в 1,5—2 раза относительно исходной чувствительности на воздухе (рис. 3 и 4). Явление имеет вполне обратимый характер, что указывает на адсорбционную, а не химическую природу обнаруженного нами нового явления. Следует отметить, что разряды в парах воды и аммиака, а также в водороде, углекислом газе не вызывают подобного усиления пониженной фото-эдс в вакууме. Естественно приписать наблюдаемый эффект образованию в разряде атомов кислорода и их адсорбции на ZnO. Обращает на себя внимание особенно резкий подъем фото-эдс сразу после разряда в кислороде и замедленное спадание чувствительности, продолжающееся часами, по-видимому, обязанное рекомбинации атомов кислорода в молекулы. Характерно, что разряд в кислороде, повышая собственную и сенсibilизированную фото-эдс, не оказывает влияния на положение спектральных максимумов.

Как и для неокрашенной ZnO, пары хинона быстро восстанавливают фотоэлектрическую чувствительность окрашенной окиси цинка, утерянную при откачке воздуха.

Разительное влияние адсорбированных газов и паров (O, O₂ и хинона), обладающих большим сродством к электрону, на собственную и сенсibilизированную фото-эдс ZnO приводит к выводу, что они дей-

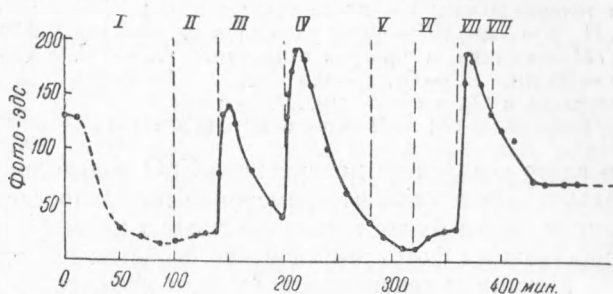


Рис. 3. Влияние кислорода на фото-эдс ZnO, сенсibilизированного хлорофиллом. I — откачка до 10^{-4} мм рт. ст.; II — впуск O₂, $p = 2$ мм; III — после разрядов в O₂; IV — после повторных разрядов в O₂, $p = 2$ мм; V — откачка O₂; VI — впуск O₂, $p = 5$ мм; VII — после разряда в O₂; VIII — впуск воздуха

ствуют как ловушки электронов, удлиняя время жизни фотоэлектронов в зоне проводимости до $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ сек. (по измерениям кинетики фотопроводимости и частотных характеристик). Согласно последним работам (^{9, 10}), внутренний фотоэффект в окиси цинка приписывается отрыву электрона светом $h\nu \geq 3,2$ эв от избыточных катионов Zn^{+} . Последние создаются за счет термической ионизации сверхстехиометрических атомов Zn при подведении малой энергии в 0,05—0,1 эв. Однако эта схема не позволяет столкновать обнаруженные нами явления, если не допустить, что фотоэлектроны, попавшие в зону проводимости, задерживаются некоторое время на поверхностных уровнях. По нашим представлениям, адсорбция электроотрицательных паров

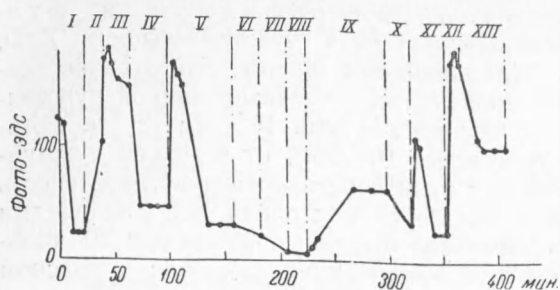


Рис. 4. Влияние кислорода и водорода на фото-эДС ZnO, чувствительного фталоцианином магния. $\lambda = 680$ мк. I — откачка; II — O_2 , $p = 5$ мм; III — после разряда в O_2 ; IV — O_2 , $p = 5$ мм, в течение 20 час.; V — после разряда в O_2 ; VI — в H_2 , $p = 5$ мм; VII — после разряда в H_2 , $p = 5$ мм; VIII — откачка и прогрев в вакууме; IX — O_2 , $p = 30$ мм; X — O_2 , $p = 0,5$ мм; XI — после разрядов в O_2 , $p = 0,5$ мм; XII — после второго разряда в O_2 ; XIII — после впуска воздуха

и газов создает на поверхности ZnO новые ловушки для электронов. Поэтому естественно, что изменение поверхностного электронного состояния окиси цинка будет влиять не только на эффект сенсibilизации, но и на собственные фотоэлектрические свойства полупроводника.

Механизм сенсibilизации фотоэффекта на окиси цинка хлорофиллом и другими красителями, по видимому, сводится к тому, что энергия кванта света, поглощаемая молекулой красителя, адсорбированной на поверхности ZnO, передается кислородным ловушкам и электрон выводится из них в зону проводимости. Энергия кванта видимого света в 1,6 эв, очевидно, достаточна для того, чтобы осуществить этот процесс.

В заключение выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Теренину за неизменный интерес, советы и ценные дискуссии по этой работе.

Поступило
20 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Гачковский, А. Теренин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 805 (1936).
- ² А. Н. Теренин, Д. Г. Денежкин, ДАН, 88, 99 (1953).
- ³ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, 90, № 6 (1953).
- ⁴ А. Т. Варганян, ЖФХ, 22, 769 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 169 (1952).
- ⁵ В. Е. Лашкарев, В. И. Ляшенко, Сборн., посвящен. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1950, стр. 535; В. И. Ляшенко, ДАН, 87, 33 (1952).
- ⁶ Е. К. Пуцейко, ДАН, 59, 471 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 34 (1952).
- ⁷ E. Mollwo, F. Stöckmann, App. d. Phys., Lpz., 3, 223 (1948).
- ⁸ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, 41, 44 (1950).
- ⁹ G. Heiland, Z. f. Phys., 132, 354 (1952).
- ¹⁰ Ф. И. Вергунас, Г. А. Коновалов, ЖЭТФ, 23, 712 (1952).