

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. МЯСНИКОВ и С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ

**ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С ZnO ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА
И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 14 VI 1954)

Для изучения механизма фотокаталитических окислительных процессов на полупроводниках типа окиси цинка и характера взаимодействия с ними кислорода существенное значение имеет исследование его темновой и фотопроводимости в присутствии кислорода. Имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния адсорбции некоторых газов и паров на полупроводниковые свойства окислов металлов ⁽¹⁻³⁾. Как было показано в этих работах, адсорбция веществ, обладающих значительным сродством к электрону (кислород, озон, хинон и др.), существенно влияет на интенсивность люминесценции ⁽¹⁾, проводимость, фотопроводимость, работу выхода электронов и фото-эдс ^(2, 3). Увеличение фото-эдс и фотопроводимости окиси цинка при адсорбции кислорода, установленное в этих работах, было объяснено тем, что адсорбированные молекулы создают дополнительные уровни прилипания для фотоэлектронов и тем самым увеличивают время их пребывания в зоне проводимости ⁽²⁾.

Нами была исследована темновая и фотопроводимость окиси цинка в присутствии кислорода. При этом было обнаружено явление десорбции кислорода под действием освещения в области собственного поглощения окиси цинка. Как мы полагаем, наблюдаемое увеличение фотопроводимости в присутствии кислорода может быть связано с этим процессом. Исследование проводилось с ZnO , нанесенной в виде тонкой пленки на кварцевую подкладку. Проводимость пленки измерялась при помощи мостовой схемы с зеркальным гальванометром (чувствительностью 10^{-9} а). При исследовании фотопроводимости в качестве источника света использовались ртутно-кварцевые лампы типа ПРК-2. Свет, падающий на пленку перпендикулярно приложенному электрическому полю, фильтровался тепловыми и оптическими фильтрами. Температура пленки ZnO измерялась Pt — Pt/Ir термпарой. Во всех опытах по измерению фотопроводимости применялся свет постоянной интенсивности с длиной волны $\lambda = 365$ мμ. Перед опытами пленка ZnO тренировалась в вакууме при температуре $360-400^\circ$ в течение 1—2 час. При этом проводимость ее оставалась постоянной и составляла $20 \text{ к } \Omega^{-1}$.

Темновая проводимость ZnO , как известно, сильно зависит от давления кислорода ⁽⁴⁾ и от температуры пленки ⁽⁵⁾. Температурная зависимость проводимости ZnO почти исчезает после прогрева пленки в вакууме или в водороде (вырождение). При этом значение ее становится на 5—6 порядков больше, чем в кислороде.

По мере прогрева ZnO в кислороде проводимость ее быстро падает, и вид ее температурной зависимости при этом меняется. С течением времени устанавливается постоянный вид температурной зависимости (см. рис. 1). Аналогичный вид температурной зависимости был получен ранее ⁽⁵⁾.

Как показали опыты, проводимость ZnO при комнатной температуре чрезвычайно чувствительна к малейшим следам кислорода. При давлении кислорода порядка 10^{-3} мм рт. ст. проводимость пленки при комнатной температуре падает за полчаса до величины вдвое меньше первоначальной (см. рис. 2). Такая высокая чувствительность проводимости ZnO к кислороду отсутствует при $700\text{--}800^\circ$ ⁽⁶⁾.

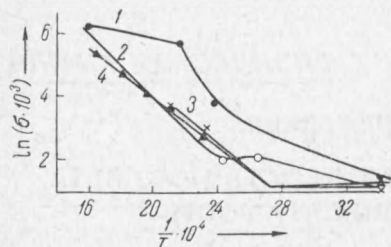


Рис. 1. Изменение логарифма проводимости в зависимости от $1/T$ по мере прогревания ZnO в кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1$ атм.) (проводимость σ в $\text{М}\Omega^{-1}$). 1 — 1-й прогрев, 2 — 2-й, 3 — 3-й, 4 — 4-й прогрев

ной в вакууме ZnO . Однако, если на окись цинка предварительно посадить кислород и затем откачать при комнатной температуре, то фотопроводимость в вакууме такой ZnO значительно превосходит ее фотопроводимость в присутствии кислорода в объеме. Таким образом, если имеется возможность десорбции кислорода с поверхности (вакуум), то проводимость ZnO под действием освещения значительно больше, чем при равновесии с газообразным кислородом.

На рис. 3 приведены кривые, показывающие изменение проводимости под действием света в присутствии (1 и 2) и в отсутствие (3 и 4) кислорода. Из рисунка видно, что изменения проводимости в присутствии кислорода в объеме имеют обратимый характер. Обратимость и полученное соотношение скоростей роста проводимости и ее спада при выключении освещения наблюдается и для собственной фотопроводимости ZnO в отсутствие кислорода ⁽⁷⁾. Если же на ZnO был предварительно посажен кислород при давлении, равном 1 мм рт. ст., а затем сосуд откачивался, то фотопроводимость такой ZnO в вакууме при постоянной откачке возрастала необратимо (3 и 4). Аналогичные результаты получаются и для других давлений кислорода.

Описанное выше явление может быть объяснено тем, что при освещении ZnO (в области ее собственного поглощения) с химически адсорбированным на ней кислородом последний десорбируется под действием света. Механизм фотодесорбции, повидимому, состоит в передаче возбуждения через решетку адсорбционным центрам. Десорбция кислорода сопровождается увеличением концентрации электронов в зоне проводимости за счет электронов, захваченных ранее адсорбированным кислородом. Аналогичные представления были выдвинуты ранее для объяснения механизма фотоэлектрохимического процесса на Zn/ZnO электроде ⁽⁹⁾.

Откачка кислорода при комнатной температуре почти не меняет проводимость ZnO , т. е. адсорбированный на ZnO кислород при откачке не десорбируется. Это указывает на химическую природу адсорбции кислорода на ZnO . Удалить кислород с ZnO удается только при прогреве ее в вакууме при $400\text{--}500^\circ$. Исследование действия освещения на проводимость ZnO производилось после того, как устанавливалось постоянство ее темновой проводимости в атмосфере кислорода.

В атмосфере кислорода фотопроводимость ZnO значительно превосходит фотопроводимость предварительно обезгажен-

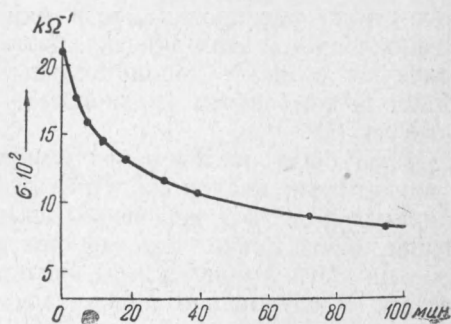


Рис. 2. Изменение проводимости ZnO во времени в атмосфере кислорода. $P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., $t = 25^\circ$.

В случае, если пленка окиси цинка освещается в атмосфере кислорода, вероятно, происходит сдвиг адсорбционного равновесия в сторону уменьшения количества адсорбированного кислорода. После выключения света прежние адсорбционное равновесие восстанавливается. В случае освещения в вакууме пленки ZnO с адсорбированным на ее поверхности кислородом равновесие восстанавливаться не может, так как кислород непрерывно удаляется из объема. С этим, очевидно, связана необратимость роста фотопроводимости пленки ZnO в вакууме. Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые явления действительно связаны с фотодесорбцией кислорода с ZnO, мы поставили опыты с двумя такими образцами ZnO; проводимость каждого из них могла измеряться независимо. Один из образцов освещался, а другой оставался затемненным. При этом одновременно наблюдалось увеличение проводимости освещаемого образца и уменьшение проводимости затемненного образца. Это происходило как в вакууме с предварительно адсорбированным кислородом на освещаемой пленке ZnO, так и в присутствии кислорода в объеме при малых давлениях.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о наличии процесса фотодесорбции кислорода с ZnO. В связи с тем, что фотодесорбция

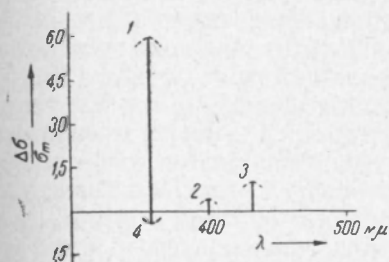


Рис. 4. Положение максимума спектральной чувствительности фотопроводимости ZnO в атмосфере кислорода. $P_{O_2} = 1$ атм. 1 — пленка ZnO не прогрета в кислороде, $t = 20^\circ$; 2 — пленка ZnO прогрета в кислороде при 360° , $t = 20^\circ$; 3 — пленка ZnO прогрета в кислороде при 360° , $t = 120^\circ$; 4 — пленка ZnO прогрета в кислороде при 360° , $t = 200^\circ$. $\Delta\sigma$ — прирост проводимости; σ_m — максимальная проводимость при заданной интенсивности освещения; λ — длина волны падающего света

ее спектральной характеристики еще более сдвигается в длинноволновую область спектра. Указанные изменения фотопроводимости ZnO после ее предварительного прогрева можно объяснить образованием более прочной

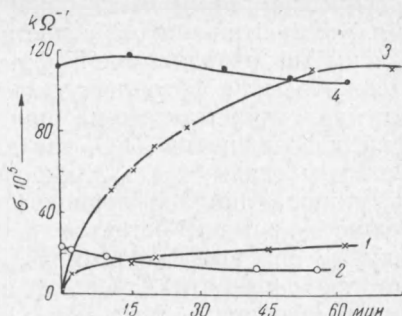


Рис. 3. Рост и спад проводимости во времени при включении и выключении освещения ($\lambda = 3650 \text{ \AA}$). $t = 20^\circ$. 1 — при освещении в атмосфере кислорода, $P = 1$ мм; 2 — при выключении света в атмосфере кислорода, $P = 1$ мм; 3 — при освещении в вакууме с предварительно адсорбированным кислородом; 4 — при последующем выключении света

наблюдается в области собственного поглощения ZnO, можно было думать, что явление обусловлено нагреванием поверхности слоя ZnO вследствие его малой теплопроводности. Однако исследование темновой проводимости показывает (см. рис. 1), что это не так. Действительно, прогревание пленки ZnO в присутствии кислорода ведет к необратимому уменьшению ее проводимости, в то время как при освещении пленки в присутствии кислорода имеет место обратимый рост проводимости. Кроме того, термопара, игла которой касалась пленки ZnO, показывала при освещении изменение температуры всего лишь на $0,5-1^\circ$.

Предварительный прогрев пленки ZnO в кислороде резко уменьшает не только ее темновую проводимость, но и фотопроводимость. Максимум спектральной характеристики фотопроводимости смещается при этом в длинноволновую область спектра (см. рис. 4). Фотопроводимость при 120° ZnO, предварительно прогретой в кислороде, увеличивается по сравнению с фотопроводимостью при 20° , а максимум

связи части адсорбированного кислорода с поверхностью ZnO . Сдвиг максимума, очевидно, связан со сдвигом длинноволновой границы собственной полосы поглощения ZnO ⁽⁸⁾.

При 200° нами была обнаружена отрицательная фотопроводимость, т. е. уменьшение проводимости под влиянием освещения. Положение максимума отрицательной фотопроводимости совпадает с максимумом положительной фотопроводимости (см. рис. 4, 4 и 1). Показанный на рисунке сдвиг максимума при 200° не может быть объяснен сдвигом полосы поглощения ZnO , так как известно, что она с повышением температуры сдвигается в длинноволновую область спектра.

Вопрос о природе отрицательного фотоэффекта, как известно, до настоящего времени остается неясным. Однако следует отметить, что в вакууме при этой же температуре ZnO не обнаруживает отрицательной фотопроводимости. Следовательно, ее появление обусловлено присутствием кислорода. Этот факт, возможно, представляет интерес для выяснения механизма отрицательной фотопроводимости полупроводников.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Гачковский, А. Теренин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 805 (1936).
² Е. К. Пуцейко, ДАН, 91, № 5 (1953). ³ В. И. Ляшенко, И. И. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., 1, 211 (1952). ⁴ H. Baumbach, C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (13), 22, 199 (1933). ⁵ Ф. И. Вергунас, Г. А. Коновалов, ЖЭТФ, 23, в. 6, (12), 712 (1952). ⁶ J. Bevan, J. Anderson, Disc. Farad. Soc., No. 8 (1950). ⁷ E. Mollwo, F. Stöckmann, Ann. d. Phys., 3, 240 (1948).
⁸ В. М. Кудрявцева, Г. И. Синяпкина, ДАН, 59, № 8, 1411 (1948).
⁹ В. И. Веселовский, ЖФХ, 22, 1427 (1948).