Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ФИЗИКА

Е. К. ПУЦЕЙКО и академик А. Н. ТЕРЕНИН

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, ПАРОВ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОКИСИ ЦИНКА

Проведенные нами исследования фото-эдс порошкообразной окиси цинка методом конденсатора в вакуумных условиях при комнатной температуре показали большую его чувствительность к присутствию посторонних паров и газов, что указывает на поверхностное протекание фотоэлектрических процессов, измеряемых этим методом*. Окись цинка получалась: а) сжиганием электролитически чистого металла на воздухе; б) окислением при 700° на воздухе тонких слоев цинка, полученных испарением в высоком вакууме; в) разложением карбоната цинка при 350—650°. Различия в способах изготовления не оказывали существенного влияния. Освещение производилось в области собственного фотоэффекта ZnO линией 366 мμ от ртутной кварцевой лампы СВД-250 или участком сплошного спектра криптоновой лампы, выделяемым кварцевым монохроматором.

Опыты показали, что откачка воздуха уже при комнатной температуре резко снижает фото-эдс свежеприготовленной окиси цинка. Такая сниженная медлительной откачкой фото-эдс сравнительно быстро восстанавливается при обратном впуске воздуха (за 20—40 мин.). Однако впуск одного сухого кислорода под давлением 0,05—200 мм рт. ст. к предварительно откаченному образцу ZnO только частично восстанавливает фото-эдс до 5—20% исходной чувствительности на воздухе**.

Дисперсные слои других полупроводников, как Cu_2O, Ag_2O, PbO, HgO, Se и др., в отличие от окиси цинка, при откачке воздуха подобного резкого падения фото-эдс не обнаруживают. Эти опыты указывают на специфическую роль молекул O_2, связанных окисью цинка, содержащей стехиометрический избыток цинка, необходимый для наблюдения фотоэффекта.

Для отделения газовых реакций, вызванных освещением ультрафиолетовым светом данной системы, от влияния на фото-эдс только адсорбции, протекающей в темноте, были проведены сравнительные измерения: в одних после напускания газов свет включался только короткими вспышками длительностью 10 сек. каждая, при весьма низком уровне освещенности с целью выяснения изменения фотоэлектрической чувствительности во времени; в других после напускания газов измерения фото-эдс проводились при непрерывном освещении.

* Описание методики см. в статье [1]. Окиси цинка посвящены наши работы[2,3].

** Как указано в статье [3], быстрое, но временное (на 2—5 мин.) восстановление фото-эдс до значений на воздухе наблюдается после пропускания электрического разряда в сухом кислороде низкого давления (от 0,05 до 1 мм). Этот эффект приписывается нами действию атомов кислорода, так как разряд в парах воды, этанола, водорода и углекислом газе не вызывает подобного повышения пониженной фото-эдс в вакууме.

Эти опыты привели к следующим результатам (см. рис. 1). Впуск O_2 в темноте на ZnO со сниженным откачкой значением фото-эдс приводит к некоторому возрастанию фотоэлектрической чувствительности, сохраняющей в дальнейшем в темноте стационарное значение. При включении непрерывного освещения происходит немедленное спадание фото-эдс, которое столь же быстро обратимо восстанавливается после выключения света, если измерять фото-эдс короткими вспышками. Такой ход процесса был установлен в присутствии кислорода давлением в 0,5 и 20 мм и при различных уровнях освещения.

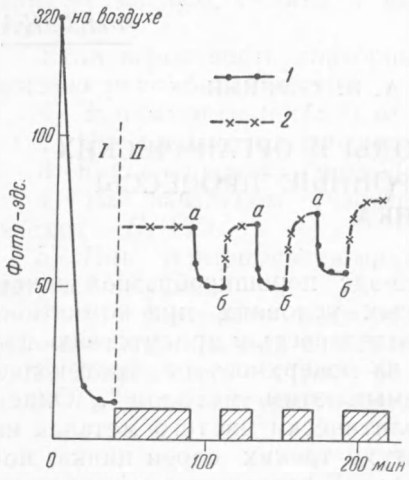


Рис. 1. Влияние кислорода на фото-эдс окиси цинка при кратковременных и непрерывных освещениях. *I* — откачка; *II* — кислород впущен в темноте (20 мм рт. ст.). *1* — непрерывное освещение, *2* — освещение кратковременными вспышками. *а* и *б* — включение и выключение непрерывного освещения; заштрихованные участки — темновые паузы

Совершенно аналогичные обратимые изменения при выключении и включении непрерывного освещения в присутствии кислорода наблюдались нами и при измерении фотопроводимости у тонких слоев окиси цинка. Слои для этих опытов получались осаждением копоти окиси цинка на пластинки плавленого кварца, несущие платиновые электроды, разделенные промежутком в 4—5 мм, к которым прикладывалось напряжение в 10—30 в. Использовалось монохроматическое освещение линией 366 мμ, модулированное с частотой 50 гц. Измерение фототока производилось таким же усилителем, какой применялся и для метода конденсатора (1).

Безинерционность изменения фото-эдс при включении и выключении непрерывного освещения отвергает возможность приписать это обратимое снижение фото-эдс нагреванию полупроводника поглощаемым им светом, тем более, если учесть весьма низкий уровень примененной освещенности. Поэтому единственным объяснением наблюдаемого обратимого явления может быть лишь вызванная светом десорбция кислорода, присутствие которого на поверхности повышает фотоэлектрическую чувствительность окиси цинка. Ниже приводятся дополнительные аргументы в пользу трактовки данного явления как фотодесорбции кислорода с ZnO.

Полное восстановление сниженной в вакууме фотоэлектрической чувствительности окиси цинка может быть произведено адсорбцией паров хинона упругостью в 0,02 мм рт. ст. (3). Хинон принадлежит к типичным акцепторам электрона, так как его молекула обладает сродством к электрону, сравнимым со сродством молекулы O_2. Действие хинона, как и O_2, повидимому, связано с созданием при адсорбции дополнительных неглубоких электронных ловушек на поверхности окиси цинка. Но, в отличие от O_2, молекулы хинона не удаляются при непрерывном освещении (см. рис. 3, *I—III*), что, в частности, также опровергает возможность приписать описанное выше явление термическим влияниям на фото-эдс, а также и на фотопроводимость.

Пары воды, этанола, ацетона, этилового эфира, так же как водород, углекислый газ, не оказывают при 20° заметного действия на сильно пониженный в результате удаления кислорода (воздуха) фотоэффект окиси цинка.

Однако пары воды и этанола, напускаемые на ZnO одновременно или после адсорбции кислорода, приводят к описываемым ниже

явлениям (см. рис. 2). После впуска смеси паров воды (0,14 мм рт. ст.) с кислородом (0,05 мм рт. ст.) в темноте наблюдается (измеренная кратковременными вспышками) стационарная (в течение 2—3 час.) повышенная фото-эдс по сравнению с фото-эдс на воздухе. Если после этого освещать непрерывно, то наблюдается быстрое спадание фото-эдс. Выключение света приводит, если следить за фото-эдс при помощи кратковременных вспышек, к частичному восстановлению первоначальной чувствительности. Наблюдаемое со смесью $O_2 + H_2O$ обратимое явление воспроизводит в большем масштабе то явление, которое наблюдается с одним кислородом, и должно интерпретироваться аналогично как фотодесорбция O_2. Однако повторные длительные освещения в случае $O_2 + H_2O$ постепенно необратимо уменьшают фотоэффект (рис. 2). Полное восстановление первоначальной фото-эдс можно достигнуть откачкой и введением свежей порции кислорода. Такое постепенное необратимое падение фото-эдс, очевидно, связано с протеканием известной фотохимической реакции образования на поверхности ZnO перекиси водорода H_2O и O_2 [4].

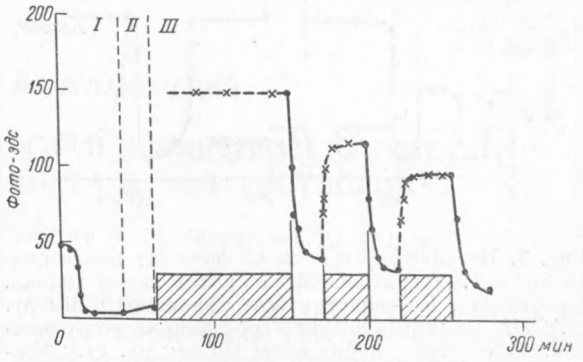


Рис. 2. Влияние паров воды с кислородом на фото-эдс окиси цинка при кратковременных и непрерывных освещениях. *I* — откачка; *II* — впуск O_2, $p \approx$ $\approx$0,5 мм рт. ст.; *III* — впуск паров воды, $p \approx 16$ мм рт. ст., и O_2, $p \approx 0{,}5$ мм рт. ст. Обозначения кривых см. рис. 1

Смесь паров этанола с кислородом, напускаемая в темноте, производит действие, аналогичное наблюдаемому для смеси паров H_2O и O_2. Но, в отличие от последней, регенерация фото-эдс после выключения света незначительна, и под освещением быстро происходит необратимая потеря фотоэлектрической чувствительности. Это свидетельствует о протекании фотохимических реакций с адсорбцией продуктов, тормозящих фотоэлектрические процессы. Кроме того, при стоянии ZnO в присутствии смеси $C_2H_5OH + O_2$ в темноте наблюдается постепенное медленное падение фото-эдс, измеряемой кратковременными вспышками, что свидетельствует о каталитической активности ZnO по отношению к данной смеси даже при 20°.

Предварительная адсорбция паров хинона на ZnO с последующим их вымораживанием, оставляющим лишь небольшую поверхностную концентрацию прочно сидящих молекул хинона, коренным образом устраняет спадание фото-эдс при непрерывном освещении (см. рис. 3). Очевидно, хинон избирательно отравляет каталитические и фотокаталитические активные центры окиси цинка, не ослабляя фотоэффекта.

В отличие от ZnO, адсорбция паров воды (или этанола) вместе с O_2 или без него в вакууме на пористые тонкие слои закиси меди*, являющейся «дырочным» полупроводником, приводит к стационарному обратимому увеличению фото-эдс, не зависящему от длительности освещения видимым светом (длиной волны 580 мμ). Длительная от-

* Слои закиси меди были получены окислением пластинок чистой меди на воздухе при температуре 1000° с последующим быстрым охлаждением в кипящей воде со спиртом. Полученные на пластинке толстые слои затем сошлифовывались, на поверхности оставлялся только тонкий пористый слой закиси.

качка при комнатной температуре понижает фото-эдс закиси меди. Порошкообразные слои Ag_2O, PbO, HgO, Se и многие другие, принадлежащие как к электронным, так и дырочным полупроводникам, в тех же условиях при откачке воздуха не обнаруживают никакого падения фото-эдс или возрастания при напускании смесей паров H_2O+O_2 и $C_2H_5OH + O_2$.

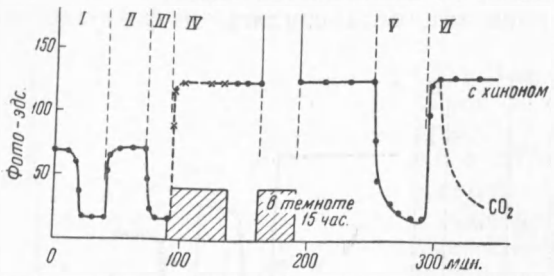


Рис. 3. Влияние паров воды на фото-эдс окиси цинка после предварительной адсорбции паров хинона. *I* — откачка, *II* — впуск паров хинона (0,02 мм рт. ст.); *III* — вымораживание паров хинона под откачкой; *IV* — впуск паров воды (16 мм рт. ст.); *V* — вымораживание и откачка паров воды; *VI* — впуск паров воды. (Штрихованная кривая изображает спадание фото-эдс, наблюдаемое при непрерывном освещении для смеси $H_2O + O_2$, согласно рис. 2). Обозначения кривых см. рис. 1

Усиливающее влияние адсорбированных молекул O_2 и хинона, обладающих сродством к электрону, на поверхностный фотоэффект окиси цинка можно объяснить тем, что они действуют как поверхностные ловушки электронов, способствующие удлинению времени жизни фотоэлектронов в зоне проводимости. Усиливающее действие смесей паров воды с кислородом или этанола с кислородом на фотоэффект окиси цинка, повидимому, сводится к тому, что адсорбция молекул воды или этанола блокирует энергетически более глубокие уровни прилипания на поверхности (Zn^+) и тем самым создает возможность накопления электронов на менее глубоких кислородных уровнях.

Впуск паров уксусной кислоты, а также метилдифениламина и гидразина приводит к резкому и необратимому падению фото-эдс, что, повидимому, связано с комплексообразованием этих молекул с избыточными атомами цинка.

Поступило
15 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. К. Пуцейко, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 224, (1949); **16**, 34 (1952). [2] Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, **90**, 1005 (1953). [3] Е. К. Пуцейко, ДАН, **91**, 1071 (1953). [4] E. Baur, C. Neuweiler, Helv. Chim. Acta, **10**, 901 (1927); M. C. Markham, K. J. Laidler, J. Phys. Chem., **57**, 363 (1953); T. R. Rubin, C. Gaivert, C. T. Rankin, W. McNevin, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2850 (1953).