

А. А. ЛИСАЧЕНКО, Ф. И. ВИЛЕСОВ

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА  
НА ФОТОЭМИССИОННЫЕ И ФОТОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ОКИСИ ЦИНКА**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 22 IX 1969)

Систематическое изучение системы кислород — окись цинка стимулируется тем, что электрофизические (<sup>1, 2</sup>), каталитические (<sup>3, 4</sup>), фотокаталитические (<sup>5-8</sup>) и фотосорбционные (<sup>8, 9</sup>) свойства дисперсных слоев окиси цинка в значительной степени определяются наличием адсорбированного кислорода. Известно, что умеренный прогрев ( $T \leq 350^\circ \text{C}$ ) в кислороде активирует окись цинка к фотосорбции кислорода (<sup>8, 9</sup>) и реакциям фотокаталитического окисления (<sup>6-8</sup>).

С целью выяснения механизма процессов, приводящих к активации адсорбента, в настоящей работе проведено комплексное изучение системы  $\text{O}_2 - \text{ZnO}$  в области температур  $T < 400$ . Реакционная способность адсорбированного кислорода фиксировалась по наличию изотопного обмена

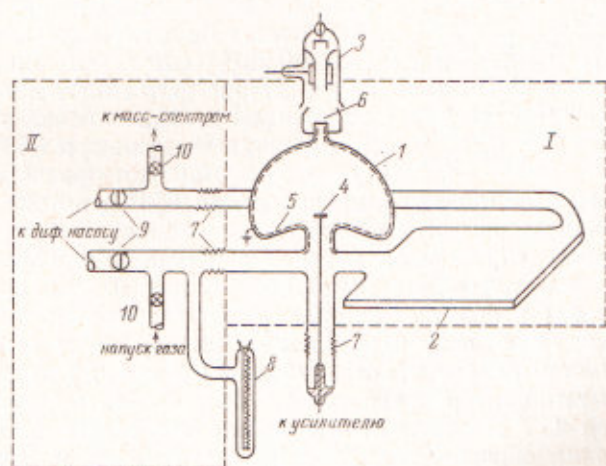


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — коллектор ф.э. ячейки, 2 — плоская кювета с порошком окиси цинка, 3 — водородная лампа для возбуждения фотоэмиссии, 4 — эмиттер, 5 — полупрозрачный слой двуокиси олова, 6 — кварцевое окно, 7 — переход кварц — стекло, 8 — манометр Пирани, 9 — запорные вентили нержавеющей стали, 10 — дозирующие вентили. I — отсек, прогреваемый до  $700^\circ \text{C}$ ; II — отсек, прогреваемый до  $400^\circ \text{C}$ .

с газовой фазой. Одновременно с помощью внешнего фотоэффекта изменялась фотоэлектрическая  $\Phi_{\text{ф}}$  и термоэлектрическая  $\Phi_{\text{т}}$  работы выхода адсорбента. Это позволило фиксировать изменение мощности дипольного слоя, создаваемого кислородом в процессе адсорбции, величины поверхностного заряда и оценить положение уровня Ферми в зонной схеме. Параллельно контролировалась активность адсорбента к фотосорбции кислорода и фотоактивированным реакциям изотопного обмена кислорода и окисления водорода.

Использовалась экспериментальная установка, включающая плоскую кювету ( $50 \times 100 \times 3 \text{ мм}^3$ ) для проведения адсорбционных и фотосорб-

ционных исследований<sup>(10)</sup> и ячейку для фотоэлектрических (ф.э.) измерений (рис. 1). Как адсорбционная кювета, так и ф.э. ячейка изготовлены из плавленного кварца оптического качества.

Форма коллектора ф.э. ячейки выбрана полусферической, исходя из противоречивых требований высокого разрешения при анализе электронов фотоэмиссии по энергиям и минимального объема кюветы, определяющего чувствительность адсорбционных (и фотосорбционных) измерений. Диаметр полусферы коллектора 65 мм, диаметр подложки эмиттера

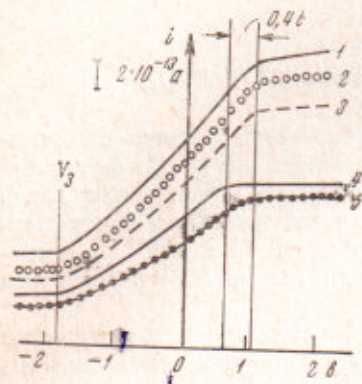


Рис. 2. Вольт-амперные кривые тока фотоэмиссии с окиси цинка. 1 — исходный образец, 2 — адсорбция кислорода при 20° (покрытие ~ 0,05% монослоя), 3 — фото или термодесорбция ( $T \leq 170^\circ \text{C}$ ) адсорбированного кислорода, 4 — прогрев в кислороде при 280°, 10 мин., 5 — освещение в вакууме

куумной системе и образец тренировался при 650° в потоке чистого кислорода, диффундирующего в систему через стенки серебряного капилляра. Адсорбционная и ф.э. части установки всегда находились в одинаковых условиях. Это позволяет сопоставлять результаты адсорбционных (фотосорбционных) и ф.э. измерений. Образец считался очищенным от адсорбированных газов, если в выходящем кислороде не обнаруживались (в пределах чувствительности, составлявшей 0,2 мол.%) примеси  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. при температуре тренировки. Затем образец кратковременно прогревался при 650° с откачкой выделившегося кислорода, что снимало эффект заряжения образца в ходе фотоэмиссионных измерений. Такое состояние слоя принималось за исходное. Соответствующая ему вольт-амперная кривая тока фотоэмиссии приведена на рис. 2, 1.

На исходном образце при комнатной температуре заметна слабая темновая адсорбция кислорода. При остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  тор количество адсорбированного кислорода не превышает 0,1% от монослоя.

Как видно из рис. 2, 2 темновая адсорбция при комнатной температуре не влияет в пределах чувствительности на величину  $\Phi_f$  и  $\Phi_T$ . Адсорбированный кислород можно выделить, нагревая образец до  $T \leq 170^\circ$  или облучая его ртутной лампой (фото-десорбция). При этом величины  $\Phi_f$  и  $\Phi_T$  не изменяются, так же как при последующей адсорбции выделившегося газа на остывшем образце.

На рис. 3 приведены результаты линейного нагрева образца в замкнутом объеме при начальном давлении кислорода  $\sim 8 \cdot 10^{-2}$  тор. Использовался кислород, обогащенный на 30% изотопом  $\text{O}^{18}$ . Наблюдающаяся десорбция кислорода вплоть до  $T \leq 170^\circ$  не сопровождается изменением изотопного состава смеси, т. е. обмен с образцом отсутствует. Как до прогрева ( $T \leq 170^\circ$ ), так и после него при освещении образца светом ртут-

6 мм. Проводимость коллектора обеспечивалась тонким слоем двуокиси олова, позволявшим проводить через него засветку образца видимым и у.-ф. светом ртутной лампы. Контрольными опытами показано, что термоэлектрическая работа выхода коллектора оставалась постоянной (в пределах 0,05 эв) при обработках, использованных в последующих опытах с окисью цинка. Фотоэмиссия возбуждалась неразложившим светом водородной лампы, прошедшим через кварцевое окно, прозрачное до  $\lambda \geq 1490 \text{ \AA}$ . Чувствительность к изменению фотоэлектрической и термоэлектрической работы выхода была не хуже 0,05 эв.

Исследуемый образец окиси цинка (марки для люминофоров) наносился из суспензии в бидистилляте воды на золотой ( $\text{Au } 99,99\%$ ) диск, служивший подложкой эмиттера фотоэмиссионной ячейки, и внутренние стенки плоской кюветы. После прогрева на воздухе при 350° измерительная часть установки присоединилась к ваку-

ной лампы наблюдается фотодесорбция кислорода, не вызывающая изменения изотопного состава газовой фазы.

Дальнейшее нагревание (рис. 3) приводит к падению общего давления над образцом с одновременным уменьшением концентрации изотопа  $O^{18}$ . Реадсорбция кислорода при  $T \geq 180^\circ$ , в отличие от адсорбции при более низких температурах, изменяет фотоэлектрическую работу выхода. Кратковременный (5–10 мин.) прогрев образца до  $280^\circ$  в замкнутом объеме (рис. 2, 4) вызывает увеличение  $\phi_{\text{ф}}$  и  $\phi_{\text{т}}$  эмиттера приблизительно на 0,4 эв по сравнению с исходным значением.

После такого прогрева на образце наблюдается ярко выраженная фотосорбция, причем величина фотосорбционного эффекта сравнима с максимальной, наблюдавшейся на данном адсорбенте.

Отметим, что все вольт-амперные кривые, приведенные на рис. 2, сходятся в пределах погрешности измерений к одной точке запирающего потенциала ( $V_3$ ), величина которого определяется условием:

$$V_3 = h\nu_{\text{max}} - \phi_{\text{т}}(\text{SnO}_2) - \varepsilon_s$$

(рис. 4). Поскольку  $h\nu_{\text{max}}$  и  $\phi_{\text{т}}(\text{SnO}_2)$  не менялись в течение опыта, полученный результат означает, что  $\varepsilon_s = \text{const}$  для всех исследованных образцов. Допуская, на основании данных работы (11), что в ходе прогрева порошка уровень Ферми в глубине микрокристаллов не смещается, мы приходим к выводу, что величина поверхностного загиба зоны  $V_{0s}$  остается в наших опытах постоянной, т. е. локализованный на поверхности заряд не меняется. Следовательно, наблюдавшиеся изменения контактного потенциала связаны с увеличением дипольной составляющей работы выхода  $\delta$ .

Заметим, что адсорбированный кислород начинает создавать заметную величину  $\delta$  лишь при  $T \geq 180^\circ$ . При этих же температурах обнаруживается изотопный обмен, что можно связать с диссоциацией адсорбированного кислорода. В таком случае увеличение дипольной составляющей объясняется большим электронным сродством атомарного кислорода (1,48 эв против 0,15 эв у молекулярного (12)). Предположение о диссоциации и перезарядке адсорбированного на ZnO кислорода находится в согласии с исследованиями этой системы методом э.п.р. (13).

Интересно обнаруженное нами постоянство величины приповерхностного загиба зон, хотя заряд, локализованный на кислороде, увеличивается при высокотемпературной ( $T \geq 180^\circ$ ) адсорбции. Этот эффект может быть объяснен в предположении, что значительная часть  $Q_1$  суммарного поверхностного заряда  $Q$  обусловлена электронами поверхностных состояний неадсорбционного происхождения. Таким образом,  $Q = Q_1 + Q_2$ , где  $Q_2$  — заряд, локализованный на адсорбированном кислороде. При достаточно высокой плотности поверхностных состояний, характерной для порошков ZnO (14), перезарядка адсорбированного кислорода будет скомпенсирована изменением  $Q_1$  и общий заряд  $Q$  останется неизменным. Конкретные механизмы стабилизации поверхностного потенциала предложены в работах по электрофизике полупроводников (2, 15).

В электронной теории хемосорбции (16) фотосорбционный эффект связывается с увеличением концентрации свободных носителей, рожденных в объеме кристалла при освещении его в области собственного поглощения и

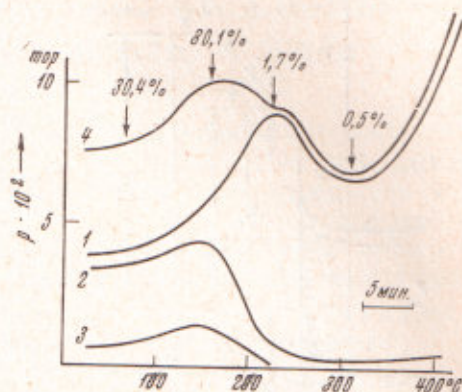


Рис. 3. Адсорбция и изотопный обмен в системе  $O_2$ —ZnO. 1, 2, 3, 4 — соответственно концентрации  $O^{16}O^{16}$ ,  $O^{16}O^{18}$ ,  $O^{18}O^{18}$  и общее давление в газовой фазе. Цифры над стрелками — изотопный состав газовой фазы

вышедших на поверхность через потенциальный барьер. В такой модели, как показывает теоретический расчет (17), инверсия знака фотосорбционного эффекта с необходимостью связана с изменением положения уровня Ферми ( $FF$ ) и (или) потенциала поверхности адсорбента. Аналогичный результат получается и в случае экситонного механизма поглощения (18).

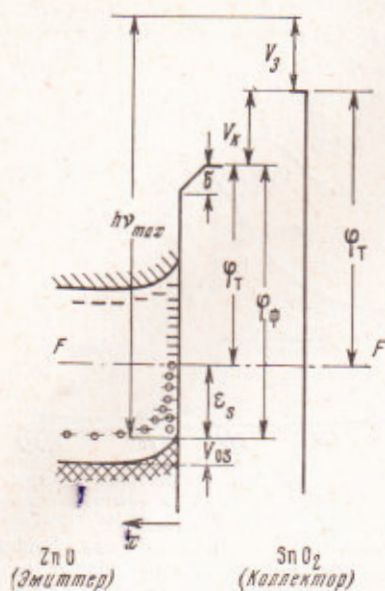


Рис. 4. Зонная схема для фотоэмиссии с ZnO

лорода, ни в реакции фотоокисления водорода. Кислородная обработка, одновременно с инверсией знака фотосорбционного эффекта, приводит к появлению фотокаталитической активности для обеих реакций (19). Поскольку такая обработка, как показано в настоящей работе, не сопровождается изменением параметров, описывающих коллективные свойства носителей, можно предполагать, что за фотокаталитическую (и фотосорбционную) активность ответственно небольшое число локальных поверхностных центров, появившихся в ходе кислородной обработки.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
1 IX 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- G. Heiland, E. Mollvo, F. Stockman, *Solid State Phys.*, **8**, 491 (1958); С. Р. Моррисон, В сборн. Катализ. Электронные явления, ИЛ, 1958, стр. 228.
- Г. Гейланд, УФН, **82**, № 2, 325 (1964). <sup>3</sup> Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Усп. химии, **37**, 8 (1968). <sup>4</sup> Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, препринт № 33. <sup>5</sup> T. J. Barry, F. S. Stone, *Proc. Roy. Soc. A*, **255**, 125 (1960). <sup>6</sup> T. S. Nagarjuna, J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **68**, 17 (1964). <sup>7</sup> B. Doerffler, K. Hauffe, *J. Catalysis*, **3**, 171 (1964). <sup>8</sup> Yu. Fujita, T. Kwan, *J. Res. Inst. Nock. Univ.*, **7**, 24 (1959); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 379 (1958). <sup>9</sup> Ю. П. Солоницын, В сборн. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 433. <sup>10</sup> А. А. Лисаченко, Ф. И. Вилесов, Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим., № 10, в. 2, 30 (1966). <sup>11</sup> H. Saltsburg, D. P. Showden, *J. Phys. Chem.*, **68**, № 9, 2734 (1964). <sup>12</sup> L. M. Branscomb et al., *J. Chem. Phys.*, **43**, № 8, 2906 (1965); R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **115**, № 5, 1225 (1959). <sup>13</sup> Э. В. Баранов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **146**, 125 (1962); X. Хоригучи, М. Сетака и др., Докл. на IV Международн. конгрессе по катализу, М., 1968. <sup>14</sup> К. Б. Демидов, И. А. Акимов, Физ. и техн. полупроводников, **2**, 210 (1968); Г. П. Панасюк, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, ЖФХ, **41**, 691 (1967). <sup>15</sup> J. Vardeen, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947). <sup>16</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа и адсорбции на полупроводниках, М., 1960. <sup>17</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, И. В. Карпенко, ДАН, **165**, № 5, 1101 (1965). <sup>18</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, И. В. Карпенко, ФТТ, **9**, 403 (1967). <sup>19</sup> А. А. Лисаченко, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1968. <sup>20</sup> Л. Л. Басов и др., В сборн. Усп. фотоники, Л., 1969, стр. 78.