

ВЛИЯНИЕ ДИССОРЦИИ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

ИВАН ФЕДОРОВИЧ КОПИЦЕЦ, СТЕПАН ВАСИЛЬЕВИЧ МИХУЛИНИНЦ,

Ужгород

ПРОМИР ГОРАК (JAROMIR NOVAK), ИВАН ДМИТРИЕВИЧ ТУРЯНИЦА (IVAN
DMITRIJEVIČ TURJANICA), Пардубице

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических свойств соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}$ показало, что они являются сегнетоэлектриками и одновременно полупроводниками, обнаруживающими высокую фоточувствительность. Большое внимание уделено исследованию сегнетоэлектрического состояния Sb_2S_3 [1, 2], его электрических [3, 4], электромеханических [5], а также фотоэлектрических [6, 7] свойств.

В работах [4, 6] было показано, что переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние связан с изменением ширины запрещенной зоны, что приводит к изменению энергии активации доноров, отечественной за темновую проводимость. Кроме того, изменение ширины запрещенной зоны должно привести к изменению энергии активации фототока, который определяется различным значением времени жизни носителей фототока и квантового выхода в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях [8].

Свойства поверхности Sb_2S_3 , которые могут значительно изменить как темновую проводимость, так и фотопроводимость, до настоящего времени не исследовались. В связи с тем, что кислород может сильно изменить свойства поверхности образцов, в настоящей работе исследовалось влияние его адсорбции на свойства кристаллов Sb_2S_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Sb_2S_3 получались по методу, который описан ранее [9]. Исследование влияния кислорода проводилось на установке, в которой получался вакуум 10–6 тор или любое заданное до 760 тор давление газа-

гельно осушенного кислорода. Осушка кислорода проводилась с помощью молекулярных сеток Nalst 4A.

Электропроводность кристаллов Sb_2S_3 , на которые наносились галлиевые контакты, измерялась с помощью электрометра (усилителя постоянного тока с высокоомным выходом типа ЭМУ — 3).

Термоэлектронная работа выхода определялась из контактной разности потенциалов (к. р. п.). Для измерения к. р. п. был использован метод, описанный В. И. Липенко и А. М. Павленко [10, 11], принцип которого состоит в следующем. Исследуемый образец, который является одним из электродов вибрирующего конденсатора, соединен с входом усилителя. Коллеблющийся электрод вибрирующего конденсатора, по отношению к которому измеряется к. р. п., представлял собой платиновую пластинку. Платиновая пластинка приводилась в колебание электромагнитом, который питался от звукового генератора ЭГ — 10 с частотой 41 гц. При изменении емкости конденсатора, вызванной колебаниями платиновой пластинки, происходит изменение потенциала между исследуемым образцом и отсчетным электродом. Этот переменный сигнал усиливается, а возникшее напряжение компенсируется с помощью внешнего источника напряжения. В качестве нуля-индикатора использовался осциллограф ЭО — 7.

Если известна работа выхода платинового электрода, то можно найти работу выхода электрона с исследуемого образца, так как к. р. п. определяется разностью работ выхода Pt и кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренная зависимость темновотока и фототока от давления кислорода показала, что адсорбция кислорода приводит к уменьшению как величины темнового тока i_t , так и величины фототока i_{ph} (рис. 1). Изменение электропроводности наиболее заметно в области сравнительно низкого давления кислорода и при давлениях (примерно 30 тор) достигается насыщение. На рис. 2 приведена кинетика взаимодействия поверхности кристалла Sb_2S_3 с кислородом как зависимость i_t и i_{ph} от времени. Экспериментальные результаты показывают, что равновесие наступает через 3—5 минут. Из этих экспериментальных результатов можно предположить, что адсорбция кислорода на образцах Sb_2S_3 идет по типу активированной адсорбции. Десорбция кислорода наступает при увеличении температуры в вакууме и приводит к увеличению как темнового тока (i_t), так и фототока (i_{ph}). О том, что действительно при взаимодействии кислорода с поверхностью Sb_2S_3 имеет место адсорбция, можно судить по изменению

давления кислорода в измерительной ячейке (измерение давления проводилось термоэлектронным вакуумметром). Особенно большое падение давления наблюдается при использовании монокристаллических образцов Sb_2S_3 .

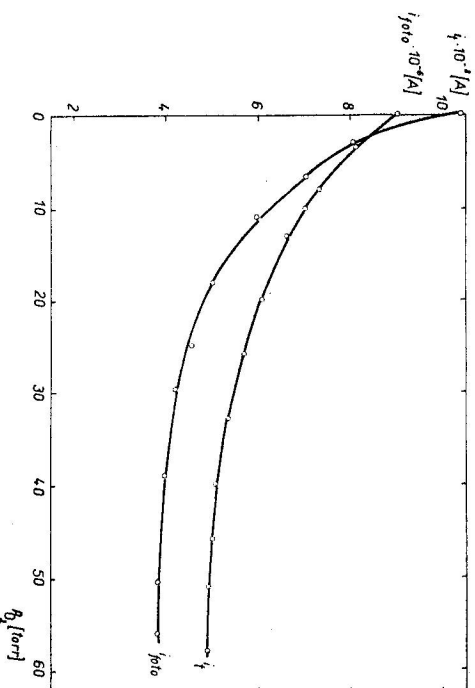


Рис. 1. Зависимость темнового тока i_t и фототока i_{ph} от давления кислорода при комнатной температуре.

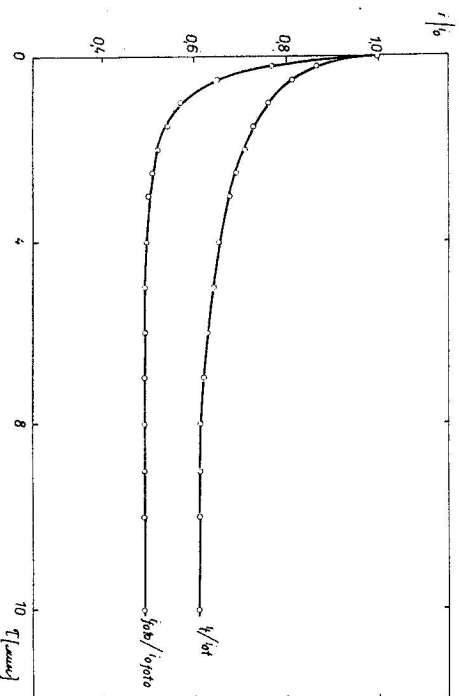


Рис. 2. Зависимость i_t/i_0 от времени при взаимодействии с кислородом (индекс i означает темновую проводимость, индекс ph — фотопроводимость).

Чтобы определить тип адсорбции, нами измерялось изменение термоэлектронной работы выхода из кристаллов Sb_2S_3 при адсорбции кислорода. Оказалось, что адсорбция кислорода приводит к значительному увеличению термоэлектронной работы выхода образцов Sb_2S_3 . Результаты найденной зависимости $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ (где φ — работа выхода при заданном давлении кислорода, а φ_0 — работа выхода электронов из Sb_2S_3 в вакууме) от давления кислорода приведены на рис. 3. Увеличение работы выхода при хемосорбции кислорода подтверждает предположение, что хемосорбированный кислород связан (согласно теории Ф. Ф. Волыкештейна) сильной n -связью (акцепторной связью), которая обуславливает локализацией электрона на молекуле кислорода. В результате локализации электрона должно наблюдаться уменьшение значения i_c , что согласуется с нашими экспериментальными результатами (рис. 1). Уменьшение фототока, вероятно, объясняется тем, что хемосорбция кислорода вызывает изменение подвижности носителей заряда.

На рис. 4 показана временная зависимость проводимости и фотопроводимости при взаимодействии кислорода с поверхностью кристалла. Эксперимент проводился так, что взаимодействие кислорода с кристаллом Sb_2S_3 наблюдалось по изменению значения i_c со временем, затем кристалл освещался светом $\lambda = 640$ нм. Как видно из рис. 4, где приведена зависимость i_{ph}/i_0 от t , освещение приводит к дополнительной хемосорбции кислорода. Значит, освещение кристалла Sb_2S_3 вызывает фотoadсорбционный эффект. Как уже указывалось, кислород хемосорбируется на

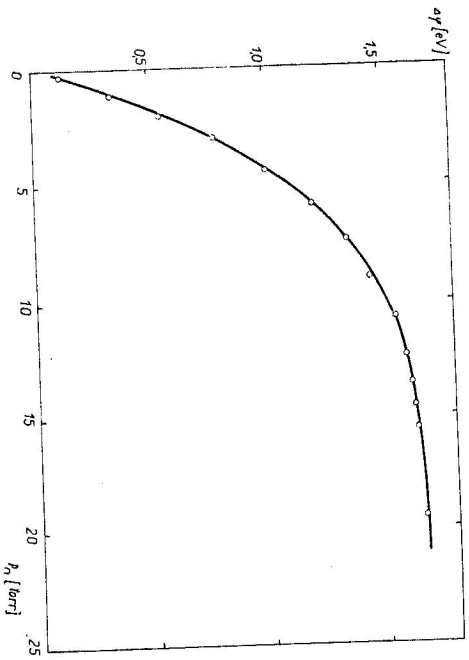


Рис. 3. Зависимость термоэлектронной работы выхода от давления кислорода.

поверхности Sb_2S_3 по типу сильной n -связи, поэтому можно символически написать реакцию взаимодействия кислорода с кристаллами Sb_2S_3 в темноте $\ominus + O_2^{(g)} \rightleftharpoons O_2^-$ (хемосорбция). При освещении светом, вызывающим внутренний фотоэффект, темпловая концентрация носителей n_e увеличивается на величину Δn_e . Поэтому при освещении скорость хемосорбции кислорода dn_{O_2}/dt вначале хемосорбции будет задаваться соотношением:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = K(n_e + \Delta n_e)p_{O_2}$$

и будет больше, чем в темноте. (p_{O_2} — давление кислорода, K — коэффициент пропорциональности.)

Приведенное объяснение находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 2; при освещении имеем, что отношение i_{ph}/i_0 больше, чем аналогичные отношения в темноте, где i_0 — значение тока в вакууме.

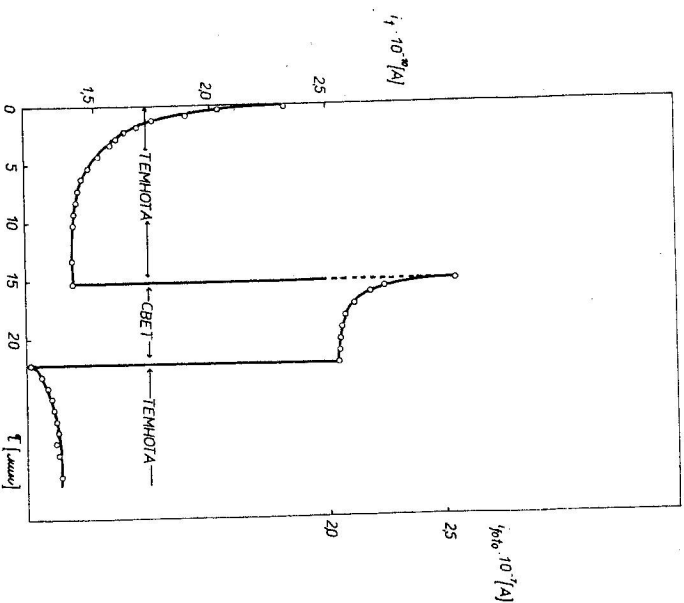


Рис. 4. Зависимость проводимости кристаллов Sb_2S_3 вдоль кристаллографической оси b при темноте и при освещении. Давление кислорода 4 тор, температура 339 °К.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fatuzzo E., Harbeke G., Merz J. W., Nitsche R., Roetschi H., Ruppel W., Phys. Rev. 127 (1962), 2036.
- [2] Kawada S., Ida M., J. Phys. Soc. Japan 20 (1965), 1287.
- [3] Kern R., J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 249.
- [4] Harbeke G., J. Phys. Chem. Solids 24 (1963), 957.
- [5] Hamano K., Nakamura T., Ishibashi Y., Oyane T., J. Phys. Soc. Japan 20 (1965), 1886.
- [6] Носов В. Н., Фридкин В. М., Физ. твёрдого тела 8 (1966), 148.
- [7] Ногák J., Ehrenbergová V., Čs. čas. fyz. 16 (1966), 297.
- [8] Носов В. Н., Кристаллография 12 (1967), 359.
- [9] Навчáнкová V., Ногák J., Соц. Сzech. Chem. Сообщ. 31 (1966), 1256.
- [10] Ляшенко В. И., Павленко А. М., ЖЭТФ 10 (1960), 1210.
- [11] Ляшенко В. И., Павленко А. М., Изв. АН СССР, сер. физ. 5 (1941), 422.

Получено в Редакцию 24 октября 1967 г. Ужгородский государственный университет,
Ужгород

*Katedra obecné a anorgánické chemie
Vysoké školy chemickotechnologickej,
Pardubice*