

색소흡착산화아연에 대한 표면광기전력의 분광학적 연구

金榮順¹ · 成嬭吉

동국대학교 이과대학 화학과

(1984. 2. 3 접수)

Surface Photovoltage Spectroscopy on Dyed Zinc Oxide

Young Soon Kim¹ and Yong Kiel Sung

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea

(Received February 3, 1984)

요 약. 색소를 흡착시킨 산화아연의 표면상태를 광기전력측정법을 이용하여 색소증감기구 및 바인더(binder)효과에 대한 연구를 수행하였다. 산화아연의 에너지트랩준위는 1.12eV이며, 색소흡착에 의해 0.99eV로 에너지준위가 낮아짐을 알았다. 바인더효과는 표면광기전력의 효율을 커지게 하나 에너지트랩준위에는 변화를 주지않는다. 또한 색소증감기구로 흡착력이 강한 산형색소는 전자 이동(electron transfer)이며, 산화아연 고유흡수광에 減感작용이 있는 나트륨염형색소는 에너지이동(energy transfer)로써 추측된다. 근적외부인 1,100~1,350nm에 걸쳐 광기전력감도가 나타나므로 적외선에 의한 전자사진용 濡像材料로서 가능성을 제시하였다.

ABSTRACT. The mechanism of photosensitization and the effect of binder on dye-sensitized ZnO have been studied by surface photovoltage spectroscopy. It has been found that the value of energy trapping level E_{t1} on ZnO is 1.12eV ($\lambda=1,100\text{nm}$) and that of energy trapping level E_{t2} on dye-sensitized ZnO is 0.99eV ($\lambda=1,250\text{nm}$) which is shifted towards a longer wavelength. The effect of binder on ZnO has been increased the efficiency of surface photovoltage, but it does not affect the values of energy trapping level. The acid-type dyes agree well with the prediction based on an electron transfer mechanism. The desensitization of the Na salt-type dyes for the intrinsic photoresponse of zinc oxide can be explained by energy transfer mechanism. It has been obtained that the dye-sensitized ZnO indicates the possibility of electrophotographic photosensitizer for the infrared range of light.

1. 서 론

산화아연(ZnO)단독의 감광과장영역은 자외부(385nm)에 있으므로 감광체로 사용하기 위해서는 가시부(400~650nm)까지 감광과장 영역을 넓힐 필요가 있다.

그 과장영역 증감방법에는 ZnO 중에 Cu, Li, Ga 등의 불순물을 doping 하는 물리증감¹, 산화아연표면에 무수후탈산, 무수말레인산등의 전자수용성물질을 흡착시키는 화학증감² 및 증감색소

를 산화아연표면에 흡착시켜 그 색소의 과장영역까지 감광과장 영역을 넓히는 색소증감 방법³ 등이 있다.

ZnO 및 그외의 반도체의 光傳導性에 대한 색소의 효과는 전자사진(electrophotography)과 관계도 깊으며 많은 연구가 행해져 왔다. Spittler⁴ 등은 TiO₂, ZnO 단결정의 크산텐(xanthene)계 색소에 의한 분광증감을 연구하였으며, Gerischer⁵⁻⁷ 등도 ZnO 단결정의 크산텐계 색소와 메틸렌 청(methylene blue), 결정보라(crystal vio-

let) 등에 의한 색소증감을 검토하였다. 小門⁹ 등은 산화아연 光傳導의 화학증감을 무수후탈산을 사용하여, 효율이 좋은 분광증감제는 흡착에 의해 산화아연체 장벽(bulk)으로부터 많은 전자를 빨아 올리는 효과가 있다고 설명하고 있다. 또한 색소증감은 두가지 기구(mechanism)가 제안되어 있다. 하나는 光勵起된 색소분자로부터 전자가 산화아연에 주입되어 光傳導에 기여하는 전자이동(electron transfer) 기구⁹이고, 또 하나는 광조사에 의해 색소중에 勵起子를 발생시켜 勵起子가 ZnO 표면의 트랩준위에 있는 전자에 에너지를 공급하는 에너지이동(energy transfer) 기구¹⁰이다. 그러나 이들 전자이동과 에너지이동은 어느쪽이 주인지, 또는 동시에 일어나고 있는지 분명치 않으며, 표면트랩준위와의 관련성도 제시되어 있지 않다.

n형 반도체의 표면트랩준위에 있는 전자를 직접 光勵起시킨 경우, 표면전위장벽의 감소, 즉 일함수(work function)가 감소된다. 이 경우 Zisman法¹¹에 의해 접촉전위차를 측정하면 정(正)의 光起電力으로서 관측된다. 이와같은 광기전력의 스펙트럼 분포를 표면광기전력(Surface Photovoltage Spectroscopy; SPS)이라 하며, 반도체의 표면트랩준위의 거동에 관한 정보를 얻을 수 있다. 예를들면, 산화아연분말에 빛을 쬐이면 흡착산소가 이탈하여 전도장벽층이 감소하므로 급격히 전도성이 증가한다. 이러한 광전도 현상을 응용하면 산화아연은 전자사진감광체 소재로 이용할 수 있다.

본 연구에서는 전자사진용 산화아연 분말 및 산화아연에 색소가 흡착한 경우의 SPS를 측정하여 표면트랩준위의 색소흡착에 의한 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약. 본실험에 사용한 산화아연분말(ZnO)은 전자사진용으로 日本堺化學製 SAZEX 2,000으로, BET比表面積¹²은 3.69m²/g, 평균입자 0.1~0.3μm를 사용하였다.

증감색소는 산성색소로써 triphenylmethane계인 tetrabromophenol blue (TBPB)와 tetrabro-

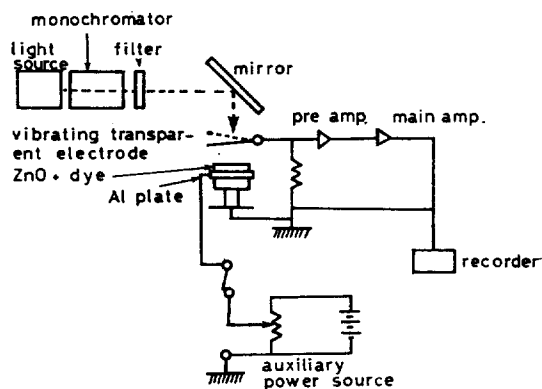


Fig. 1. Experimental equipment.

mophenol blue Na salt (TBPB-2Na)를 사용하였고, 염기성색소로써 auramine (AR)을 사용하였다. 결합체로써는 ZnO 감광체용 binder인 아크릴수지를 사용하여 산화아연분말에 색소를 흡착시켜 감광액을 만들어 Al판(3×3cm²)에 10~15μm의 두께로 도포하였다. 실온에서 자연건조시킨후 20~23°C, 상대습도 30~40%의 암실에서 일주일간 방치한후 측정시료로 하였다.

2.2 측정방법. 표면광기전력의 측정장치는 Fig. 1과 같다. 광원은 100V-1kw의 할로겐전구를 한 slide projector와 grating monochromator를 사용하여 400~1,600nm까지의 단색광을 시료의 윗쪽으로부터 쬐었다. 이때 800~1,600nm인 경우는 IR85 glass filter(東芝製)를 사용하여 가시부의 2차 회절광을 차단시켰고, 측정분위기는 20±2°C, RH 45±5%였다.

표면전위 변화의 측정에는 vibrating transparent electrode를 장치한 micro surface photovoltmeter(日本川口電機製 SSVII-10型)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외부광기전력. 반도체에 빛을 쬐이면 각종 광전효과에 의해 Fig. 2와 같은 범위에 걸쳐 광기전력 감도를 나타낸다¹³. 색소증감제는 산화아연 표면의 산소이온(O₂⁻)과 화학적 또는 물리적으로 상호작용하여 산화아연의 표면장벽을 낮추어 광기전력의 생성원인이 된다. 이들

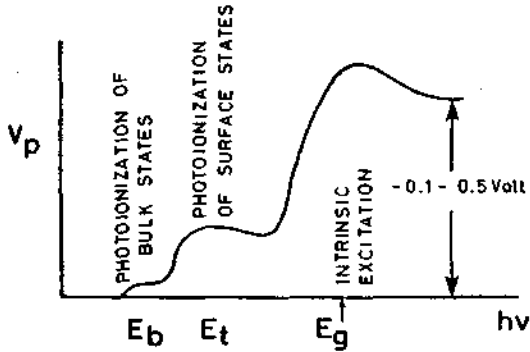


Fig. 2. Representation of the corresponding spectral distribution of the surface photovoltage.

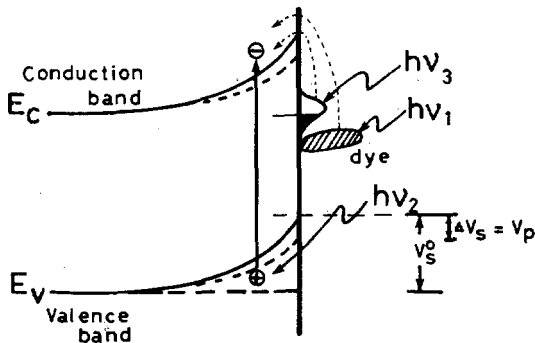


Fig. 3. Surface photovoltage in an n-type semiconductor with a Schottky-type barrier.

광기전력의 종류로는 Fig. 3에 나타난 것과 같이

- (i) 색소勵起光에 의한 광기전력 ($h\nu_1$),
- (ii) 산화아연 고유흡수광에 의한 광기전력 ($h\nu_2$),
- (iii) 적외부광기전력 ($h\nu_3$),

등으로 나눌수 있으며 Fig. 2와의 관련성도 알 수있다. Fig. 3에서 $h\nu \geq E_c - E_t$ 는 일반적으로 적외부에 있으며¹³, 800nm~2 μ m 정도의 파장영역으로서 실온에서 측정이 가능하다.

Fig. 4에 triphenylmethane계 색소인 TBPB-2H와 TBPB-2Na를 산화아연분말 표면에 흡착시켰을 때의 적외부광기전력의 파장의존성을 나타내었다. 또한 결합제인 binder를 사용하였을 때의 변화도 함께 표시하였다.

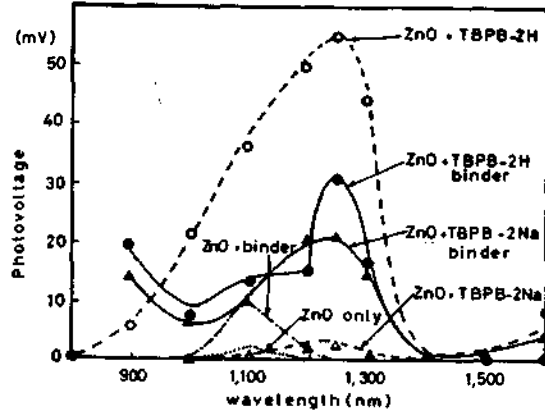


Fig. 4. Spectral distributions of surface photovoltage of dyed ZnO with binder and without binder.

Fig. 4에서 산화아연 분말층 단독의 적외부 광기전력 (V_{Ip})과 binder 사용시의 산화아연층은 V_{Ip} 값에 차이를 보이고 있으나, 어느것이든 1,100nm에서 최대치인 peak를 나타내고 있다. 또한 색소흡착한 산화아연의 경우는 색소의 종류에 따라 binder 효과에 차이를 나타내고 있다. 산형색소인 TBPB-2H는 색소흡착 산화아연분말만을 사용하였을 경우, 파장 1,250nm에서 약 55mV의 광기전력을 나타내고 있지만, 색소흡착시 산화아연분말에 binder를 사용하면 최대치의 위치는 변하지 않으나, 광기전력값은 약 30mV로 효율이 적게 나타나고 있다. 한편 Na염형 색소인 TBPB-2Na는 색소흡착 ZnO분말만을 사용한 경우 파장 1,250nm에서 5mV 이하로 상당히 적은 광기전력값을 나타내고 있다. 그러나 binder를 사용하면 약 22mV로 광기전력효과는 크게 나타나고 있다. 이와같이 binder는 광기전력의 효율에는 영향을 주나 최대치의 위치에는 변화를 주지않는다. 즉, 적외부광기전력 측정에 의한 산화아연표면의 에너지트랩준위의 변화는 색소에 의해서만 주고있음을 나타낸다.

3.2 색소의 2단계흡착 및 Binder 효과. 산형색소중 Na염형색소인 TBPB-2Na와 염기성색소인 auramine (AR)은 물과 친화성이 있고, 물과 상호작용에 의해 산화아연 고유흡수광 및 색소勵起光에 의한 광전효과를 減感시키는 작용이 있다^{14,15}. 따라서 흡착상태를 바꾸어, 물의 영향

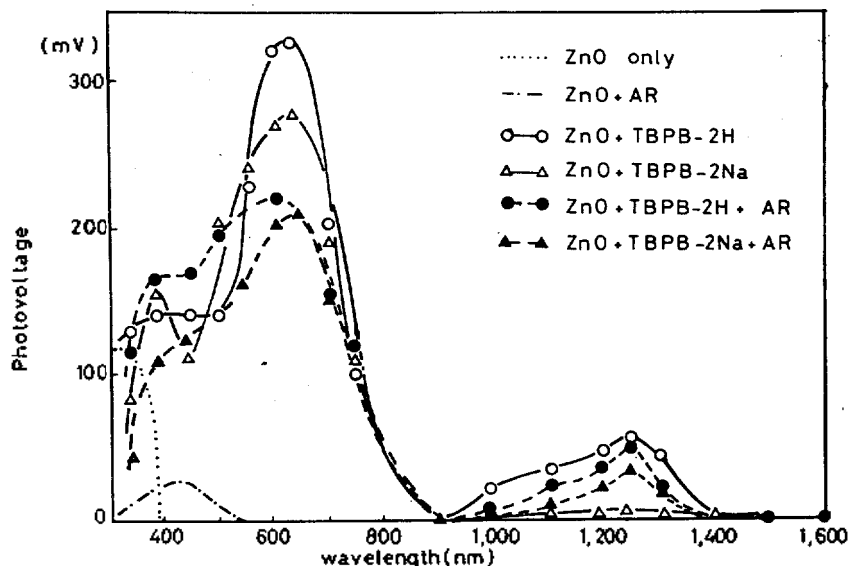


Fig. 5. Spectral distributions of surface photovoltage of double layer on ZnO powder.

을 제거해줄 필요가 있다.

Fig. 5에 auramine-acidic dye의 2 단계 흡착에 의한 광기전력 V_p 의 분광감도곡선을 나타낸다. 전체적인 광기전력분포는 AR 고유파장($\lambda = 430\text{nm}$ 부근)에는 큰 변화는 나타나지 않고 있다. 그러나 2 단계 흡착에 의해 광기전력분포가 장파장영역으로 퍼지게 나타나고 있다. 특히 auramine을 단독 흡착시켰을 때는 적외선 영역에서 전혀 감도가 나타나지 않고 있다. 이들에 대한 감도의 변화는 산화아연 표면상의 흡착상태에 변화가 생겼다고 예상된다. 산화아연 표면에 흡착되는 수분의 양 또는 흡착상태의 변화에 기인될 것이 예상된다. 산화아연에 색소를 흡착시킨 후 완전히 건조한 다음 수분의 탈수시험을 행한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면, 산성색소인 TBPB-2Na의 탈수량이 Na염형색소인 TBPB-2Na보다 2배 정도 많게 나타나고 있다. 그러나 염기성 색소인 auramine을 2 단계 흡착하게 되면 탈수량은 많아져 TBPB-2H와 같은 정도를 나타내게 된다. 이와같은 현상은 두 색소의 흡착순서를 바꾸어도 차이가 나타나지 않았다. 즉, 2 단계 흡착하게 되면 물분자의 흡착점에 색소가 흡착하게 되어 흡착하기 어려웠던 Na염형색소 또는 auramine

Table 1. The amounts of dehydration

	Sample	Vacuum dry(20°C, 3hrs)
1	ZnO+TBPB-2H	$6.92 \times 10^{-4} \text{g/g} \cdot \text{dye}$
2	ZnO+TBPB-2Na	$2.66 \times 10^{-4} \text{g/g} \cdot \text{dye}$
3	ZnO+AR	$3.87 \times 10^{-4} \text{g/g} \cdot \text{dye}$
4	ZnO+TBPB-2H +AR	$7.09 \times 10^{-4} \text{g/g} \cdot \text{dye}$
5	ZnO+TBPB-2Na +AR	$7.23 \times 10^{-4} \text{g/g} \cdot \text{dye}$

Where adsorption amount is $1.59 \times 10^{-6} \text{mol/g} \cdot \text{ZnO}$.

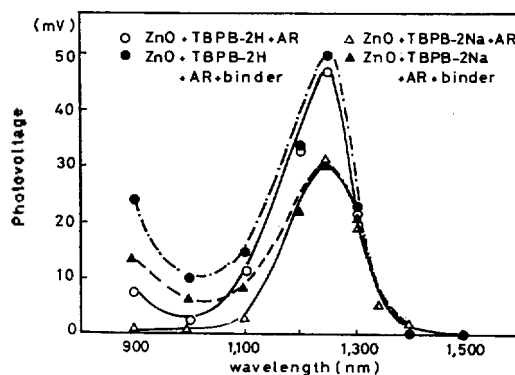


Fig. 6. Spectral distributions of surface photovoltage of double layer on ZnO with binder and without binder.

Table 2. Summarized experimental data

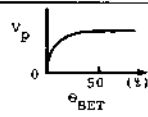
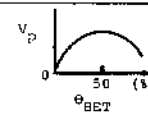
	Acid-type dye	No salt-type dye	ZnO only	
Adsorption force	strong	Weak	no use binder	use binder
Relationship of $V_p - \Theta_{BET}$			where V_p is photovoltage, Θ_{BET} is coverage of dye on ZnO.	
Intrinsic photovoltage at about 60 % of Θ_{BET}	about 125 mV	about 30 mV	120 mV	
V_p at 1,250 nm	In air	-	5 - 10 mV	0 mV
	In N_2	-	30 - 40 mV	-
V_p at 1,100 nm			1.5 mV	10 mV

Table 3. Basic features of dye-photosensitization on ZnO

	Prediction from electron transfer model	Prediction energy transfer model	Experimental data ¹³
Basic requirement	Dye strongly adsorbed on the surface	Overlapping of dyes adsorption spectrum & surface state photoionization spectrum	Dye weakly adsorbed strong overlapping between surface state & dye absorption spectra
Surface states releasing electron	Dye molecules N_D	Chemisorption induced surface states N_i	$N_i \ll N_D$
Recombination transitions	To dye molecules	To surface states N_i	To surface states
Effective photoionization cross section K_{ph}	Independent of dye concentration	Increasing with increasing of dye concentration	Increasing with increasing of dye concentration.
experimental data	Acid type dyes (TBPB-2H)	Na salt type dyes (TBPB-2Na)	
Energy trap level	0.99eV	0.99eV	ZnO only; 1.122eV

이 흡착한다.

Fig. 6에 binder가 광기전력에 미치는 영향을 색소 2단계흡착시와 비교하여 나타냈다. Fig. 6과 같이 binder 효과는 2단계흡착시켰을 경우 거의 나타나지 않고 있다. 그러나 한가지 색소만 흡착시켰을 경우에는 binder 효과는 크게 나타나고있다. 이와같이 2단계 색소흡착과 binder 효과는 어느것이나 산화아연의 표면에 있는 수분을 제거하거나 또는 산화아연표면의 산소이온 O_2^- 의 광이탈효율을 크게하므로 2단계 색소흡착에서 binder 효과는 나타나지 않았다고 추측된다.

3.3 산화아연의 색소증감기구. 색소증감에 있어서 증감효율을 지배하는 기본적인 변수는 색소, 흡착산소 및 산화아연의 상호작용이라는 보고¹⁶는 이미 되어있으나, 산화아연 및 색소의 고유흡착광에 대한 減感작용 및 그 원인에 대한 해명은 되어있지 않다. 또한 光勵起된 색소분자로부터 전자가 산화아연에 주입될 때 광전도에 기여하는 전자전달기구와의 관련성도 분명치 않다. 이들 관계에 대하여 H.C. Gatos의 연구결과¹³와 본 연구결과를 비교하여 Table 2와 3에 나타내었다.

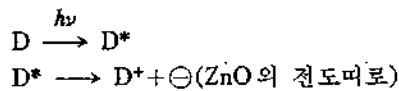
Table 3에서 H.C. Gatos는 색소의 증감기구

에 대해서 energy transfer¹⁰로서 설명하고 있다. 그러나 H. C. Gatos는 Na 염형색소 (-2Na)를 사용하였다. 따라서 피복율 약 60%까지의 범위이고, K_{ph} (photon에 대한 색소의 勵起확률)의 설명에 대응한다.

즉, 본 실험결과로부터 보면 Na 염형색소는 피복율 약 60% 이상이 되면 V_p 값은 감소를 나타내었다. 이러한 현상은 색소와 색소분자간의 상호작용에 기인한다¹⁶고 생각된다. Table 3에서 K_{ph} 가 색소농도에 무관한 것은 Table 2의 실험 결과로서 설명될 수 있다. 즉 Table 2의 $V_p-\theta_{BET}$ 곡선에서 산형색소는 피복율(θ_{BET})이 약 30% 이상이면 일정한 V_p 값을 나타내고 있다. 따라서 산형색소(TBPP-2H)는 electron transfer로써 설명되며, 광효율효과도 光起電力의 이론식^{*}에 따르며¹⁵, Table 2의 $V_p-\theta_{BET}$ 관계에서 V_p 는 피복율에 관계없이 일정한 값을 나타낸다. 즉 색소증감기구가 electron transfer로서 전혀 무리가 없음을 증명하고 있다. 그러나 ZnO 고유흡수광에서 減感작용을 하는 색소는 산화이온 표면상의 색소, 수분 및 O_2^- 등이 서로 상호작용을 하므로 에너지의 손실이 발생하게 된다. 이는 앞의 3.2항에서도 논의된 바와 같이 수분에 의한 흡착상태의 변화 또는 ZnO 표면상의 색소의 흡착력에 기인한다. 그러므로 이와같은 흡착상태¹⁷에 있는 색소의 증감기구는 Table 3에서와 같이 에너지이동(energy transfer)으로서 설명할 수 있다.

이들 흡착상태에 있는 색소를 光勵起시켰을 때의 증감(增感)모델을 색소의 증감기구와 관련하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7 (a)의 전자이동(electron transfer)이라면



*1 $V_p = \frac{kT}{e} \ln I + \text{const}$

V_p : 광기전력
 I : 광강도
 T : 온도

실온에서 $\frac{kT}{e} \approx 60\text{mV}$ 이다.

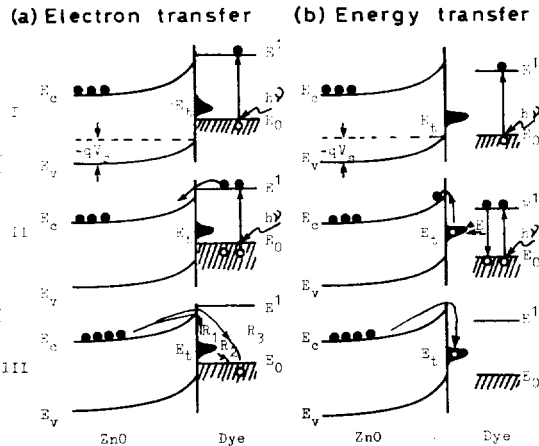
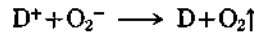


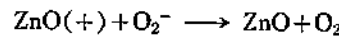
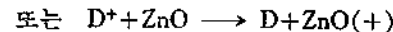
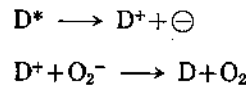
Fig. 7. Illustration of electron transfer and energy transfer models for dye sensitization of semiconductors.

와같이 勵起색소로부터 ZnO의 電導띠로 전자주입이 일어나고, 전자는 ZnO의 표면전위 장벽의 負(-)의 電界 및 농도확산에 의해 結晶내부에 밀려들어간다. 한편 이온화 색소 (D^+)는



와 같이 ZnO의 표면에 흡착되어 있는 산소이온 O_2^- 와 직접 재결합하여, O_2 를 발생한다.

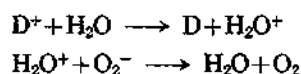
즉, 산형색소인 경우, 흡착력이 강하고 편재화 되어있으므로, D^* 로부터 전자주입과 D^+ 로부터의 \oplus 주입이 일어날 가능성이 생긴다. 실험결과로는 光起電力의 이론식^{*2}을 만족하므로



로 추정되며 산형색소는 전자이동(electron transfer)으로 무리없이 설명된다.

그러나, Na 염형색소는 흡착력이 약하고, 비편재화되어 흡착점을 중심으로 어느정도 범위에서는 열에 의해 이동이 가능하다. 즉, Fig. 7 (b)와 같이 光勵起에 의해 勵起색소준위로부터 에너지이동을 통하여 O_2 를 발생시켜 ZnO의 전도띠에 전자주입이 일어나는 에너지이동(energy transfer)기구가 가능하다. Table. 2의 $V_p-\theta_{BET}$

곡선에서 Na 염형색소는 피복율 약60%에서 V_p 값은 최대치를 보이나, ZnO 고유흡수광에는 약 30mV로 減感을 보이고 있다. 이는 흡착점에 물 분자가 흡착하던 hole trap으로 사용되어 ZnO 고유흡수광의 減感작용에 기여한다고 생각된다. 그러나 光起電力 V_p 는 색소와 물분자가 흡착점에 있어서 색소勵起光을 쪼아면



와 같이 光電子효율이 좋아진다. 그러나 피복율이 약60% 이상이 되면 흡착점에 있는 H_2O 대신에 색소가 흡착하므로 색소분자간의 상호작용이 생겨 광기전력은 감소한다. 즉 H_2O 光電子에의 에너지매체로서 역할이 적어지거나 에너지의 소실이 일어난다고 추측된다. 그러므로 Table 2 및 Table 3의 실험결과는 Na 염형색소와 같은 특성을 지닌 색소는 에너지이동이 일어나고 있음을 나타내는 결과이다. 그러므로, Na 염형과 같은 색소는 전자이동도 일어나지만 주로 에너지 이동기구에 의한다고 추정된다.

4. 결 론

본 연구결과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 산화아연 분말층만의 적외부광기전력 측정에 의해 1,100nm에서 최대치를 보였으므로 에너지트랩준위는 1.12eV이지만, 색소흡착 ZnO의 에너지트랩준위는 1,250nm에서 최대치를 보이므로 0.99eV로 낮아짐을 알 수 있다. 또한 binder를 사용하였을 경우는 증감효율은 커지나 에너지트랩준위에는 영향을 미치지 않고 있음을 확인하였다.

(2) 색소의 2단계흡착과 binder 효과의 비교 실험은 어느것이나 수분을 제거하기 쉬운 상태로 되어 색소의 흡착상태를 좋게하고 있다. 산화아연표면의 산소이온 O_2^- 의 이탈효과를 적외부 광기전력측정에 의해 측정된 결과, 2단계흡착과 binder 효과는 거의 같은 정도를 나타내고 있으므로 전자사진 감광체로서 binder 효과는 일종의 감도를 높이는 효과도 있다. 또한 염기성

색소와 같이 增感性이 좋지 않은 색소도 2단계 흡착에 의해 증감효과를 크게할 수가 있었다.

(3) 색소의 증감기구로서 산형색소(TBPB-2H)는 electron transfer이며, 산화아연 고유흡수광에 減感작용이 있는 Na 염형색소는 energy transfer로써 설명되었다. 이는 물분자가 재결합 중심 내지 trap으로 작용하여 光勵起된 트랩 준위가 수분과의 상호작용으로 소실된다고 추측된다.

(4) TBPB-2H 및 TBPB-2Na 흡착 산화아연은 모두 1,100~1,350nm에 걸쳐 광기전력감도가 있으므로 적외선에 의한 전자사진적 화상재료의 가능성을 보여주었다.

인 용 문 헌

1. P. H. Miller, "Semiconducting Materials," Academic Press, New York, P.177, 1951.
2. C. J. Young, and H. G. Greig. *R. C. A. Rev.*, **15**, 469 (1954).
3. Brunauer, Deming, Deming and Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
4. (a) M. T. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4294 (1977); (b) M. T. Spitler and M. Calvin, *ibid.*, **67**, 5193 (1977).
5. M. Spitler, M. Lübke and H. Gerischer, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 577 (1978).
6. T. Yamase, H. Gerischer, M. Lübke and B. Pettinger, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **83**, 658 (1979).
7. M. Spitler, M. Lübke, and H. Gerischer, *ibid.*, **83**, 663 (1979).
8. 小門, 中山, 山口, 井上. *電子寫眞*, **12**(2), 20 (1973).
9. R. C. Nelson, *J. Opt. Soc. Amer.*, **51**, 1186 (1961).
10. A. N. Terenin and E. K. Putseiko, *J. Chem. Phys.*, **54**, 716(1954).
11. 葛西昭成, "接觸電位差の測定" *電子寫眞*, **11**(1), 9 (1972), *電子寫眞に關する測定技術特集號*.
12. (a) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938); (b) 水渡英二, 荒川正文, 荒川照, *日本化學雜誌*, **75**(6), 596 (1954).

13. H. C. Gatos, J. Lagowski and R. Banisch, *Soc. Phot. Sci. and Eng.*, **26**, 42 (1982).
14. T. H. James, "The Theory of the Photographic Process," 4th Ed., Macmillan Press, New York, P. 265~267 (1977).
15. Y. S. Kim, Y. Takahashi and T. Sakata, *Soc. Photo Sci. and Tech. Japan.*, **45**(2), 1 (1982).
16. Y. S. Kim, Y. Takahashi and T. Sakata, *Soc. Photo. Sci. and Tech. Japan.*, **45**(3), 168 (1982).
17. Y. S. Kim, Y. Takahashi and T. Sakata, *Soc. Photo Sci. and Tech. Japan.*, **44** (5), 431 (1981).