

И. А. МЯСНИКОВ, Е. В. БОЛЬШУН, Б. С. АГАЯН

ОБ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЛЕНКАХ ОКИСИ ЦИНКА И О ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДЕТЕКТОРАХ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 1 XI 1974)

В работах (¹, ²) показано, что атомы водорода и атомы различных металлов, попадая на поверхность тонкой (0,1—1 мкм) пленки окиси цинка (*n*-полупроводник), независимо от их валентности, вызывают заметное, обратимое увеличение ее электропроводности даже в том случае, когда заселенность поверхности пленки адатомами составляет всего лишь порядка 10^7 — 10^8 частиц на 1 см^2 , т. е. около $10^{-5}\%$ от монослоя.

Измерения (³) эффекта Холла на этих пленках в процессе их бомбардировки атомами показали, что при малых покрытиях поверхности пленки адатомами увеличение ее электропроводности практически полностью обязано изменению числа носителей тока, обусловленному поверхностной ионизацией адсорбированных атомов. Энергия активации электропроводности в этих процессах, а следовательно, и энергия активации ионизации частиц в адслое окисла составляет для различных металлов небольшие величины (колеблющиеся, как правило, в пределах нескольких десятых долей электровольта), близкие энергии ионизации адсорбированных на этих же окислах атомов водорода (⁴).

Сказанное означает, что адатомы металлов на окислах металлов ведут себя как водородоподобные частицы, что находится в соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работах (⁵). Степень ионизации этих частиц в адслое увеличивается с увеличением температуры и уменьшением заселенности (⁶) поверхности пленки.

В настоящей работе * с целью обоснования применения полупроводниковых окисных пленок для детектирования атомов металлов делается акцент на исследование разными методами количественных соотношений взаимодействия атомов металлов с поверхностью пленок окиси цинка в области температур, когда диффузия атомов в объем кристаллов окислов практически отсутствует. Для выполнения поставленной задачи методом коллимированных атомарных пучков и равновесного пара, а также радиоактивных изотопов, эффекта Холла и электропроводности тонких слоев адсорбентов на примере адсорбции атомов серебра и натрия была исследована взаимосвязь между числом адсорбированных на пленке окиси цинка атомов и увеличением концентрации носителей тока в пленке, обусловленным частичной ионизацией атомов в адслое.

Опыты с атомарными пучками радиоактивного серебра Ag^{110} проводились в ячейке (см. рис. 1), откачанной до высокого вакуума (10^{-8} тор) адсорбционными и гетероионными насосами. Указанная ячейка позволяла получать коллимированный пучок меченых атомов серебра длиной 70 мм, диаметром 2 мм и угловым расхождением в 1° , площадь мишеней — $0,1 \text{ см}^2$.

В этих опытах при прочих равных условиях перед атомным пучком в качестве мишени экспонировалась либо одна из секций подвижной кварцевой пластины (³), либо пленка-детектор (⁴).

* Подобно тому, как это было сделано для атомов водорода (⁴).

В первом случае ставилась задача накопить на мишени некоторое количество радиоактивного серебра, достаточное для количественного анализа, во втором — определить изменения электропроводности пленки-детектора в результате попадания на нее атомов пучка той же интенсивности в течение определенного времени. Измерения электропроводности детектора проводились до и после напыления серебра на одну из секций

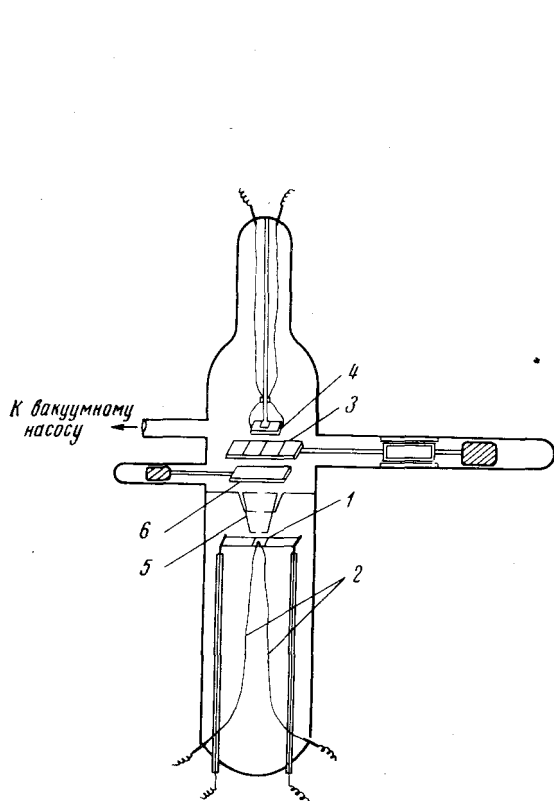


Рис. 1

Рис. 1. Реакционная ячейка: 1 — испаритель, 2 — термопара, 3 — секционная пластинка, 4 — детектор, 5 — коллимирующие отверстия, 6 — затвор для перекрытия пучка

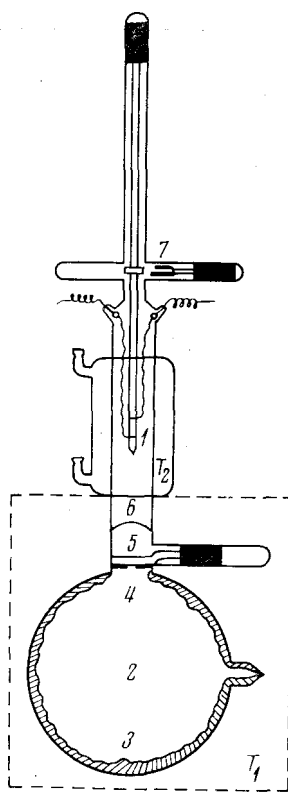


Рис. 2

Рис. 2. Реакционный сосуд: 1 — детектор, 2 — колба, 3 — слой натрия, 4 — диафрагма, 5 — затвор, 6 — стеклянная мембрана, 7 — запорная вилка, T_1 и T_2 — термостаты

пластины пучком атомов заданной интенсивности. Совпадение результатов в этих измерениях кроме получения указанной выше информации убеждали нас в неизменности интенсивности атомного пучка в течение длительного опыта, связанного с напылением серебра на одну из секций

Т а б л и ц а 1

Т-ра испарителя, °С	По изотопному методу $I \cdot 10^{-9}$	По электропроводности $V_e \cdot 10^{-9}$	$\alpha = V_e / I, \%$
670	10,70	4,06	38
680	14,67	5,58	38
690	22,05	7,44	34

Примечание. I — интенсивность падающего пучка на пленку в ат·сек⁻¹, V_e — скорость изменения концентрации носителей тока.

подвижной пластины. Во избежание возможных экспериментальных ошибок, на некоторые секции подвижной пластины предварительно наносилась тонкая пленка окиси цинка, аналогичная пленке-детектору. Заметим, что специальными опытами по отражению пучков атомов серебра от поверхности кварца и пленки ZnO было показано, что в хороших вакуумных условиях (достигнутых безмасляными и безртутными средствами откачки) отражение атомов не имеет места*.

Таблица 2

Т-ра пленки, °C	$I \cdot 10^{-10}$	$V_e \cdot 10^{-10}$	$\alpha = V_e/I, \%$
20	6,5	1,74	26
180	6,5	5,15	77

После проведения серии опытов с пучками различной интенсивности секционная пластина извлекалась из ячейки, разматывалась на отдельные секции, с которых затем радиоактивное серебро смывалось азотной кислотой. Полученные растворы анализировались на радиоактивность с помощью многоканального спектрометрического сцинтилляционного γ -счет-

Таблица 3

Т-ра Na, °C	$V_e \cdot 10^{-9}$, электрон·сек ⁻¹	$Z \cdot 10^{-10}$ *, атом·см ⁻² ·сек ⁻¹	$P_{\text{тор}} \cdot 10^{10}$	
			расчет	по (8)
20	1,25	1,25	0,3	0,13
30	4,20	4,20	1,0	0,4
37	7,00	7,00	1,7	1,0
42	10,00	10,00	2,4	2,0
45	12,50	12,50	3,0	2,5

* Z — число ударов атомов на 1 см² поверхности в секунду.

чика чувствительностью 10^{-9} г, т. е. около 10^{13} атомов ^{110}Ag , что в 10^5 раз меньше чувствительности метода, основанного на измерении электропроводности пленок ZnO (10^{-14} г или 10^8 атомов серебра) (7). Ввиду такой большой разницы в чувствительности использованных методов для сопоставления результатов, полученных с их помощью, необходимо было в опытах по измерению электропроводности экспонировать детектор всего лишь несколько секунд, в то время как в случае изотопного метода секционную пластину приходилось экспонировать по несколько часов, что не могло не вносить некоторые ошибки из-за недостаточной устойчивости атомного пучка при длительном экспонировании мишени.

В табл. 1 приведены результаты этих опытов, которые проводились при 25° С. Из приведенных данных видно, что при комнатной температуре для заселенности поверхности пленки ZnO атомами серебра, равной в среднем 10^{10} – 10^{11} атомов на 1 см², степень ионизации α в адслое составляет около 35–38%.

Ниже приводим результаты опытов по ионизации атомов серебра на пленках ZnO, полученные методом измерения эффекта Холла. Данные табл. 2 подтверждают сделанный вывод (3), а также подтверждают, что с увеличением температуры пленки растет степень поверхностной ионизации атомами серебра. При температурах свыше 200° С величина α приближается к единице, т. е. в этом случае при достаточно чувствительных измерительных приборах пленка-детектор может служить абсолютным счетчиком падающих на нее атомов.

Для подтверждения полученных данных методом пара было исследовано влияние атомов натрия на электропроводность пленок ZnO в специальной ячейке (см. рис. 2) в интервале температур 4–70° С. Опыты показали,

* В случае масляных средств откачки наблюдается заметное отражение пучков.

что даже при 4° металлического натрия (в соответствии с табличными данными парциальное давление натрия 10^{-12} тор) после введения пленки-детектора внутрь колбы наблюдается заметное с постоянной скоростью увеличение электропроводности пленки. Если пленку вывести из колбы, то изменение электропроводности прекращается. С увеличением температуры стенок колбы скорость увеличения электропроводности растет. Заметим, что при такой низкой температуре опыта интенсивность потока атомов натрия, падающего на пленку, составляет порядка 10^8 атомов·см²·сек⁻¹, т. е. в этих условиях за несколько секунд экспозиции пленки в парах натрия заселенность ее поверхности достигает всего лишь 10^{-6} монослоя, тем не менее эта величина уверенно фиксировалась детектором по изменению его электропроводности. Для того чтобы сохранить поверхность пленки практически свободной, она погружалась в колбу с парами натрия всего на несколько секунд (при заданной температуре термостата) через диафрагму (4), диаметром равным почти диаметру подвижного стержня, закрывающего диафрагму после введения пленки в пары натрия. Полагая, что в этих условиях коэффициент прилипания атомов натрия к поверхности пленки и степень поверхностной ионизации адсорбированных атомов натрия близка к единице, была сделана попытка рассчитать (¹) по скорости изменения электропроводности число ударов атомов натрия о поверхность пленки, а следовательно, определить равновесную упругость паров натрия при температуре опыта.

В табл. 3 приведены рассчитанные из наших опытных данных результаты по упругости пара натрия и сопоставлены с величинами упругостей пара натрия, взятыми из данных (⁸). Из таблицы видно, что по порядку величин упругости пара натрия мы получили близкие к литературным данным результаты. Чем выше температура пленки, тем ближе сходятся эти величины, что связано, по-видимому, с приближением степени поверхностной ионизации атомов натрия к единице с ростом температуры пленки.

Результаты настоящей работы и (¹, ⁷), полученные прямыми измерениями, а также работ (⁹, ¹⁰) по определению полупроводниковыми детекторами теплот испарения металлов и энергий разрыва связей в молекулах позволяют утверждать существование строгой пропорциональности (коэффициента пропорциональности — α) между поверхностной концентрацией адсорбированных на полупроводниковой пленке атомов в области малых заполнений и изменением концентрации в ней числа носителей тока.

Сделанный на основании приведенных данных вывод является обоснованием возможности применения пленочных полупроводниковых детекторов для количественных измерений потоков атомов металлов в методе атомарных пучков и других методах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
30 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, ДАН, т. 167, 625 (1966). ² И. А. Мясников, Е. В. Большун, Кинетика и катализ, т. 8, 182 (1967). ³ Б. С. Агаян, И. А. Мясников, В. И. Цивенко, ЖФХ, т. 47, 1292, 2904 (1973). ⁴ И. Н. Поспелова, И. А. Мясников, ЖФХ, т. 41, 1990 (1967); ДАН, т. 170, 1372 (1966). ⁵ J. D. Lewini, Phys. Rev., v. 140, 2a, 586 (1965). ⁶ Д. Г. Табатадзе, И. А. Мясников, М. А. Дембровский, ЖФХ, т. 44, 821 (1970). ⁷ И. А. Мясников, Е. В. Большун, В. С. Райда, ЖФХ, т. 47, 2348 (1973). ⁸ A. R. Gordon, J. Chem. Phys., v. 4, 100 (1936). ⁹ Е. В. Большун, И. А. Мясников, Д. Г. Табатадзе, ЖФХ, т. 45, 2499 (1971). ¹⁰ И. А. Мясников, И. Н. Поспелова, ЖФХ, т. 41, 1028 (1967).