

Р. В. ПРУДНИКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ

Приведены результаты измерений адсорбции паров воды на порошках германия, обработанных при различных условиях. Проведена аналогия с адсорбционной активностью поверхности окислов германия, исследованных авторами ранее.

Твердо установлено, что адсорбция паров воды приводит к резкому изменению параметров германиевых приборов [1]. Для выяснения механизма влияния воды на электронные процессы на поверхности германия важное значение приобретают количественные измерения адсорбции. Однако последнее весьма затруднено из-за ничтожно малой поверхности монокристаллов. Поэтому приходится изучать адсорбцию на порошках германия. Конечно, поверхность порошка не идентична поверхности монокристалла. Однако, подвергая порошок обработке, близкой к обработке поверхности приборов, можно получить ряд ценных сведений о механизме адсорбционных процессов, протекающих на их поверхности. Измерения адсорбции на порошках, полученных дроблением исходного монокристалла, осложнены явлением агрегации [2], которое вносит большие ошибки в определение истинных значений удельных величин адсорбции. Согласно [2], эффект агрегации можно исключить, если проводить диспергирование монокристалла в избытке воды. Имеющиеся в литературе данные [3—5] по адсорбции паров воды на порошках Ge указанный эффект не учитывают.

В реальных условиях поверхность германия всегда покрыта окисной пленкой, которая в той или иной мере гидратирована. Состояние гидратированной поверхности окислов сильно влияет на ее адсорбционные свойства [6, 7]. Поэтому особый интерес представляют совместные исследования адсорбции паров и степени гидратации поверхности порошков Ge, обработанных в различных условиях. Подобные измерения до сих пор не проводились.

Адсорбция паров воды измерялась объемным методом. Использовался порошок Ge, полученный дроблением в стеклянной вибромельнице монокристалла *n*-типа с удельным сопротивлением 37 ом·см. Чтобы исключить эффект агрегации, диспергирование образцов осуществлялось в избытке воды. Содержание воды измерялось прокаливанием образцов в вакууме  $\sim 10^{-6}$  тор в течение длительного времени (порядка нескольких десятков часов) с вымораживанием выделяющихся паров

воды. При высоких температурах прокаливания отдельно учитывалось выделение невыморазющего газа. Удельная поверхность измерялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Результаты измерений содержания воды на поверхности исследуемых образцов ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ), т. е. степени гидратации поверхности в зависимости от температуры прокаливания, приведены на рис. 1. Видно, что  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  существенно зависит от условий обработки поверхности. В области низких температур прокаливания наиболее высокие значения  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  наблюдались на образце, обработанном в стандартном травителе ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ ). Количество воды в данном случае значительно превышает возможную концентрацию ОН-групп, рассчитанную нами для граней идеальной решетки гексагональной и тетрагональной модификации  $\text{GeO}_2$  [7].

По-видимому, при указанных температурах прокаливания часть воды содержится на поверхности в молекулярной форме. Ранее, исследуя теплоту адсорбции паров  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{GeO}_2$ , мы предполагали [7], что в начальной области заполнения молекулы воды взаимодействуют с координационно-ненасыщенными на поверхности атомами Ge по донорно-акцепторному механизму. Наиболее координационно-ненасыщенными будут атомы Ge в гексагональной структуре окисла, обладающей наименьшим координационным числом. Действительно, травление в  $\text{H}_2\text{O}_2$  способствует образованию гексагональной формы  $\text{GeO}_2$  [8]. Координационно-связанная вода удерживается на поверхности достаточно прочно и удаляется полностью только при прокаливании выше 200—300°C [9]. Дегидратация при более высоких температурах обусловлена удалением ОН-групп.

Травление в кислотном травителе CP-4 ( $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Vg}$ ) приводит к меньшему значению  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  (см. рис. 1). Вероятно, это связано с заменой ОН-групп на F-группы, что приводит к частичной гидрофобизации поверхности. Электрофизические измерения также указывают на более гидрофобный характер поверхности Ge, обработанной в CP-4 [1]. Подобная возможность в случае химического модифицирования поверхности  $\text{SiO}_2$  была показана в [10, 11].

В общем случае концентрация структурной воды на поверхности может зависеть от дисперсности образцов. Ранее подобная зависимость окислов Si была найдена в [6]. Значительная агрегация частиц при переходе к высокодисперсным образцам не позволила обнаружить подобную зависимость  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  для образцов германия. В связи с этим мы провели аналогичные измерения на образцах двуокиси германия, в известной мере моделирующей окисную пленку Ge [7]. Результаты представлены на рис. 2. Для образцов, обработанных в идентичных условиях, но

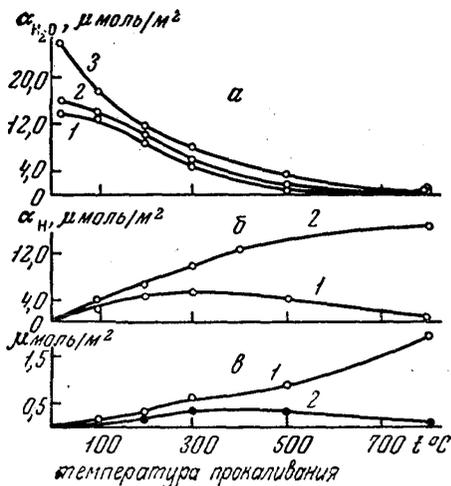


Рис. 1. Содержание структурной воды (а), количества необратимо адсорбированной воды (б) и выделение невыморазющего газа (в) в зависимости от температуры прокаливания образцов германия. 1 — образец предварительно окислен на воздухе, 2 — образец предварительно протравлен в CP-4, 3 — образец предварительно протравлен в 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$

обладающих разной дисперсностью,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  с ростом дисперсности убывает. Последнее, в согласии с [6], может быть качественно объяснено понижением таммановской температуры, определяющей подвижность элементов решетки, при переходе к более мелким частицам. С другой стороны, поскольку координированно-связанные молекулы воды можно рассматривать как донорные хемосорбированные частицы, связь  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  с дисперсностью объясняется электронной теорией хемосорбции [12]. Полученные результаты говорят о том, что наибольшей гидратацией должны обладать образцы Ge, имеющие на своей поверхности более толстые окисные пленки.

При прогревах образцов Ge выше  $200^\circ\text{C}$  выделялся невымерзающий газ. Согласно [13], выделяющийся газ представляет собой водород, образующийся при реакции Ge с водой. Вода в нашем случае образуется при удалении поверхностных гидроксильных групп. Однако указанный процесс протекает при тем-

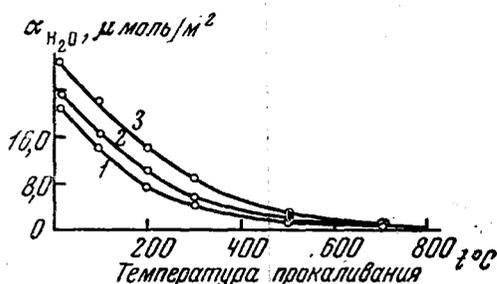


Рис. 2. Зависимость содержания структурной воды ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ) образцов  $\text{GeO}_2$  от величины удельной поверхности. 1 — удельная поверхность образца равна  $55,4$ , 2 —  $45$  и 3 —  $28 \text{ м}^2/\text{г}$

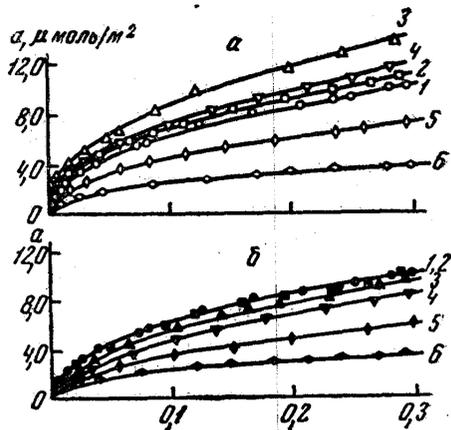


Рис. 3. Удельные изотермы первичной (а) и вторичной (б) адсорбции паров воды на образцах германия, обработанных при 1 —  $23^\circ$ , 2 —  $100$ , 3 —  $200$ , 4 —  $300$ , 5 —  $500$  и 6 —  $700^\circ\text{C}$

пературах прогрева выше  $500^\circ\text{C}$ . Мы наблюдали выделение водорода и при более низких температурах ( $200\text{—}500^\circ\text{C}$ ). Не исключено, что в указанной области температур выделение водорода может быть обусловлено разрушением наиболее прочно координационно связанных молекул воды, которые, согласно [9], находятся в сильно деформированном состоянии. При прогревах регидратированных образцов снова наблюдается выделение водорода (рис. 1, в).

Измерение удельных величин адсорбции паров воды на реальной поверхности Ge показало (рис. 3), что качественно имеет место аналогичная зависимость адсорбционной активности от температурной обработки, как и в случае образцов  $\text{GeO}_2$  [7]. Максимальная адсорбционная активность наблюдалась после обработки при  $300^\circ\text{C}$ . При регидратации после температурных обработок при  $100$  и  $200^\circ\text{C}$  гидроксильный покров поверхности практически полностью восстанавливается. Как следует из рис. 1, а, б в этом случае для образцов, прокаленных при  $100\text{—}200^\circ\text{C}$ , сумма необратимой адсорбции ( $\alpha_{\text{H}}$ ) и содержания структурной воды ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ) приближается к таковой для исходного образца, откачанного при  $23^\circ\text{C}$ . Адсорбционные свойства дегидратированных при этих температурах образцов после их регидратации полностью восстанавливаются. Начальные участки изотерм вторичной адсорбции на регидратированном после прокаливания при  $100\text{—}200^\circ\text{C}$  образце (рис. 3, б) хорошо

укладываются на обратимую изотерму для исходного образца. После высоких температур прокаливания (500, 700°С) наблюдалось снижение адсорбционной активности поверхности Ge (рис. 3, а). При этом  $\alpha_{\text{H}} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  становится отличной от  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  для исходного образца. С другой стороны, изотермы адсорбции на регидратированных образцах (рис. 3, б) идут существенно ниже начальных изотерм адсорбции. Последнее свидетельствует о необратимых изменениях в состоянии поверхности, происходящих при высоких температурах обработки образцов германия. Это необходимо учитывать в технологии изготовления германиевых приборов.

Автор выражает глубокую благодарность В. Ф. Киселеву за поддержку работы и ценное обсуждение полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ржанов А. В. Труды ФИАН, **20**, 3, 1963.
2. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. ДАН СССР, **127**, 1070, 1959.
3. Law J. J. Phys. Chem., **59**, 67, 1955.
4. Kawasaki K., Kanou K., Sekita V. J. Phys. Soc. Japan. **14**, 233, 1959.
5. Srinivasan G., Chessik J., Zettlemyer A. J. Phys. Chem. **66**, 1819, 1962; Surface Sci, **7**, 380, 1967.
6. Egorov M. M., Kvlividze V. J., Kiselev V. F., Krasilnikov K. G. Koll. Zs, **212**, 126, 1966.
7. Прудников Р. В., Киселев В. Ф., Егоров М. М. ДАН СССР, **166**, 395, 1966.
8. Андреева В. В., Шишаков Н. А. «Журн. физ. химии», **35**, 1351, 1961.
9. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д., Киселев В. Ф. ДАН СССР, **181**, 914, 1968.
10. Дубинин М. М., Жуковская Е. Г. и др. «Изв. АН СССР», **588**, 1961.
11. Сидоров А. Н., Неймарк И. Е. «Журн. физ. химии», **38**, 2784, 1964.
12. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
13. Spagnau M. Ann. N. Y. Acad. Sci, **101**, art 3, 973, 1965.

Поступила в редакцию  
20.9 1968 г.

Кафедра  
общей физики для химиков