

Г. Б. ДЕМИДОВИЧ, А. А. СКЛЯНКИН

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА АТОМАРНО-ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И СУЛЬФИДА СВИНЦА

Прямые калориметрические измерения дифференциальных теплот адсорбции Q на атомарно-чистых (а.ч.) поверхностях представляют особый интерес, так как позволяют непосредственно получить сведения об энергетике процессов взаимодействия поверхности твердого тела с газом на молекулярном уровне. Исследования в этом направлении ограничены работами [1—3]. В [1] измерены теплоты адсорбции кислорода на напыленных пленках Ge и Si. В работе [2] проводились аналогичные измерения на порошкообразном восстановленном Ge, но в отсутствие ультравакуума. Используя данные [1] как калибровочные, автор [3] провел измерения Q при адсорбции ряда газов типа H_xA на а.ч. поверхностях Ge и Si.

Ввиду явной недостаточности подобных исследований мы провели цикл работ по измерению Q кислорода на а.ч. поверхностях германия, кремния и сульфида свинца, полученных расколом в ультравакууме. Образцы готовились виброизмельчением монокристаллов в запаянной стеклянной системе, откачанной после предварительного отжига до давления 10^{-8} — 10^{-9} мм рт. ст. с помощью титаново-молибденового геттера. Кислород получался термическим разложением CuO или $KMnO_4$, также предварительно отгренированных прогревом в этом вакууме (при 400 и 200° С соответственно). Дозированные напуски кислорода производились из калиброванных стеклянных объемов через разбиваемые перемычки. Измерение теплот адсорбции производилось с помощью микрокалориметра Кальве с чувствительностью $\sim 10^{-5}$ Вт. Величина адсорбции оценивалась объемным методом. Давление кислорода измерялось манометром Пирани или термпарным манометром ЛТ-2.

При длительном (около 40 ч) виброизмельчении исследуемых образцов Ge, Si и PbS в ультравакууме их удельная поверхность, измеренная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона, достигала величины $(1-5) \cdot 10^4$ см²·г⁻¹. Возможные ошибки за счет агрегации, к которой склонны Ge и Si, автоматически исключались при расчете величин адсорбции O_2 , так как размеры молекул аргона и кислорода близки друг к другу.

Можно формально оценить загрязнение исследуемой поверхности, введя коэффициент χ , равный отношению полного числа молекул остаточных газов в объеме системы к полной поверхности исследуемого образца. В наших экспериментах при навесках образцов 1—3 г значения коэффициента загрязнения составляли: $\chi \sim 10^5$ — 10^6 мол·см⁻². Заметим, что в неотожженной стеклянной системе, откачанной до $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., величина χ составляла $\sim 10^{10}$ мол·см⁻².

Дифференциальные теплоты адсорбции (в ккал/моль) O_2 на а.ч. поверхностях Ge, Si и PbS на начальных стадиях заполнения при различных величинах коэффициента загрязнения χ (в мол·см⁻²) приведены в таблице. Величины Q соответствуют начальным стадиям окисления при заполнении поверхности $\theta \geq 0,01$. Как видно из таблицы, а.ч. поверхности кремния и сульфида свинца адсорбируют кисло-

род со значительным выделением теплоты, что характерно для образования валентных химических связей. В аналогичных условиях, т. е. при $\kappa \sim 10^5 - 10^6$ мол·см⁻², а.ч. поверхность германия в отличие от Si и PbS не взаимодействовала с кислородом. В наших экспериментах с Ge можно уверенно констатировать отсутствие хемосорбции с точностью до заполнения поверхности $\theta \leq 10^{-5}$ (в предположении, что теплота возможной хемосорбции составляет ~ 100 ккал/моль). В то же время напуск на германий кислорода из неотожженной стеклянной системы (при $\kappa \sim 10^{10}$ мол·см⁻²) приводил к заметной адсорбции с выделением значительных теплот.

Измеренные нами величины Q для германия и кремния достаточно хорошо согласуются с данными [1 и 2]. Столь высокие значения теплот адсорбции не могут быть удовлетворительно объяснены образованием на поверхности Ge и Si различного рода кислородных комплексов, предлагаемых Гринем [4]. Для согласования экспериментальных данных с расчетными энергиями образования таких комплексов приходится вводить различного рода поправки [3]. На наш взгляд, высокие значения теплот адсорбции связаны с образованием на поверхности Ge и Si двойных связей $Ge=O$ и $Si=O$. Грубая оценка выигрыша энергии при этом не противоречит такому заключению и достаточно хорошо совпадает с экспериментом:

$$2E_{Ge=O} - E_{O=O} - 2E_{Ge-Ge} \simeq 2 \cdot 159 - 118 - 2 \cdot 33 = 134 \text{ ккал/моль,}$$

$$2E_{Si=O} - E_{O=O} - 2E_{Si-Si} \simeq 2 \cdot 195 - 118 - 2 \cdot 34 = 204 \text{ ккал/моль.}$$

Образование двойных связей при взаимодействии а.ч. поверхности Ge и Si с кислородом наиболее вероятно и с точки зрения строения самой а.ч. поверхности, на которой атомы в большинстве своем представляют собой заготовки для двойных связей [5]. Косвенным подтверждением наличия двойных связей на поверхности могут служить данные работы [6], где методом ДМЭ показано, что адсорбированные атомы O занимают геометрические места точно над поверхностными атомами Si, так что ни расположение, ни интенсивность дифракционных максимумов не изменяются вплоть до монослойных покрытий поверхности. Аналогичный вывод для поверхности Si был сделан в работе [7] на основании данных, полученных методом IRMS.

Авторы [8], исследуя спектры характеристических потерь медленных электронов, также приходят к однозначному выводу о том, что каждый атом кислорода образует двойную связь с поверхностными атомами Ge и Si. Эти экспериментальные результаты подтверждаются в более поздней работе [9]. Наконец, в [10] автор, анализируя возможность образования различных типов поверхностных структур и адсорбции на них кислорода, делает аналогичный вывод, считая модель поверхности Si с двойными связями наиболее предпочтительной*. Величина $Q \simeq 100$ ккал/моль для адсорбции кислорода на PbS

* По теоретическим расчетам [11] наиболее энергетически выгодна двухцентровая адсорбция O₂ на а.ч. поверхности Ge, при которой выигрыш энергии составляет $\sim 6-10$ эВ (130-220 ккал/моль), но с ростом заполнения поверхности может происходить переход к одноцентральной адсорбции и безактивационной диссоциации адсорбированных молекул O₂, что также в итоге приведет к образованию двойных связей.

разумно согласуется с оценкой выигрыша энергии при диссоциативной адсорбции по схеме

$$E_{\text{Pb=O}} + E_{\text{S=O}} - E_{\text{O=O}} \simeq 94 + 124 - 118 = 100 \text{ ккал/моль.}$$

Более подробно механизм окисления PbS обсуждался в [12].

По поводу обнаруженного различия в адсорбции O_2 германием и кремнием при различных значениях κ можно заметить следующее. Анализ литературных данных [2, 13—15] показывает, что по мере улучшения вакуумных условий (уменьшения κ) коэффициент прилипания k в случае взаимодействия кислорода с а.ч. поверхностью германия убывает от 10^{-2} до 10^{-5} . В наших экспериментах при минимальном значении $\kappa \sim 10^5$ мол·см $^{-2}$ k оказался равным нулю*. Для кремния подобной корреляции не наблюдается: по данным различных авторов, значение $k \simeq 10^{-2}$ и не зависит от κ . По-видимому, нельзя считать удивительным, что дальнейшее улучшение чистоты эксперимента в наших опытах с кремнием, где $\kappa \sim 10^5$ — 10^6 мол·см $^{-2}$, не привело к существенным изменениям в характере взаимодействия а.ч. поверхности Si с O_2 . Не исключено, что различие во взаимодействии а.ч. поверхностей с кислородом связано с различием в спиновых состояниях поверхностных атомов на этих поверхностях [17]. Действительно, при комнатной температуре раскол германия приводит к образованию нерадикальной а.ч. поверхности, тогда как при расколе кремния на образующейся поверхности имеет место высокая концентрация свободных радикалов [5 и 17].

Авторы благодарны проф. В. Ф. Киселеву — инициатору постановки настоящих исследований — за постоянный интерес к работе.

* Величина коэффициента загрязнений κ в какой-то мере характеризует содержание воды в адсорбате. Как показано в [16], в масс-спектре остаточных газов в неотожженных вакуумных системах пик воды имеет наибольшую величину, а при переходе к ультравакууму — снижается почти до уровня шумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brennan D., Hayward D. O., Trapnell B. M. W. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1960, **14**, 117.
2. Green M. *Semiconductor Surface Physics*. Philadelphia, 1957, p. 326.
3. Bottsma G. A. *Surf. Sci.*, 1969, **15**, 340.
4. Грин М. *Поверхностные свойства твердых тел*. М., 1972.
5. Демидович Г. Б., Киселев В. Ф. *Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон.*, 1973, **14**, № 2, 158.
6. Jona F. *Surf. Sci.*, 1967, **8**, 478.
7. Brongersma H. H., Mul P. M. *Surf. Sci.*, 1973, **35**, 393.
8. Ludeke R., Kom a. *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **34**, 1170.
9. Chung Y. W., Siekhaus W., Somorja G. A. *Surf. Sci.*, 1976, **58**, 341.
10. Harrison W. A. *Surf. Sci.*, 1976, **55**, 1.
11. Волокитин А. И., Гадияк Г. В. и др. *Физ. и техн. полупроводников*, 1976, **10**, 436 и 1866.
12. Демидович Г. Б., Склянкин А. А., Зарифьянц Ю. А. *Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон.*, 1976, **17**, № 6, 737.
13. Shlier R. E., Fagurworth H. E. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 917.
14. Haggisum H. D. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 1020.
15. Беляков Ю. И., Волков М. П., Компаниец Т. Н. *ЖТФ*, 1974, **44**, 1298.
16. Ерофенчев В. Г., Курбатов Л. Н. *Физ. тв. тела*, 1961, **3**, 595.
17. Кузнецов В. С., Демидович Г. Б., Киселев В. Ф. *Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон.*, 1975, **16**, № 2, 177.

Поступила в редакцию
17.11.78