

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. БУРШТЕЙН, Л. А. ЛАРИН и Г. Ф. ВОРОНИНА

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ГЕРМАНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 7 X 1959)

Известно, что состояние поверхности оказывает большое влияние на электрофизические свойства полупроводников. Поэтому изучение процессов адсорбции на германии и исследование свойств адсорбированных слоев представляет значительный интерес. Для выяснения механизма хемосорбции кислорода на германии нами была исследована кинетика адсорбции кислорода.

Так как поверхность германия всегда покрыта слоем окиси, то для исследования адсорбции газов важно разработать метод очистки поверхности германия. В ряде работ ⁽¹⁾, сделанных в последнее время, этому вопросу уделялось большое внимание. Для очистки поверхности германия Фарнсворс и сотр. ⁽²⁾ использовали метод ионной бомбардировки в аргоне с последующим обезгаживанием в ультравакууме при высокой температуре. Шлиер и Фарнсворс ⁽³⁾, а также Гандлер ⁽⁴⁾ указывают на трудности, связанные с очисткой поверхности германия ионной бомбардировкой. Лоу и Гарретт ⁽⁵⁾ считают, что поверхность германия, обработанная ионной бомбардировкой, не свободна от хемосорбированного кислорода. Имеются также указания, что после ионной бомбардировки поверхность германия имеет большое количество дефектов ⁽⁶⁾.

Возможность получения чистой поверхности германия путем напыления пленок также вызывает сомнение, так как при испарении германия может происходить захват пленкой газа, выделяющегося из германия при нагреве.

Чистую поверхность германия для адсорбционных измерений можно получить путем раздробления монокристаллов в ультравакууме ⁽⁷⁾. Однако для очистки поверхности от окисных пленок желательно было применить такой метод, который можно использовать как для адсорбционных измерений, так и для исследования электрофизических свойств.

Очистка поверхности германия от окисных пленок в нашей работе проводилась путем многократного восстановления германия в водороде. После восстановления германия в течение 1—2 час. при 400—450° производилось длительное обезгаживание в вакууме 10^{-7} мм при той же температуре. Восстановление и обезгаживание германия повторялись 5—6 раз. Для полной очистки поверхности после восстановления производилось обезгаживание в вакууме 10^{-4} мм при 400—450°. Полную десорбцию водорода, адсорбированного на германии при 278°, наблюдали Тимуни и Будар ⁽⁸⁾. По данным этих авторов, скорость десорбции быстро растет с температурой. Из результатов наших опытов также следует, что путем обезгаживания при 400° легко очистить поверхность германия от адсорбированного водорода.

Исследование адсорбции кислорода нами производилось на порошке германия, полученном раздроблением монокристаллов. Поверхность порошка германия, определенная по методу БЭТ, была равна 620 см²/г. Адсорбционные опыты производились с 60,4 г германия. Наличие большой поверхности позволило более детально исследовать механизм образования окисной пленки. Исследование адсорбции кислорода на германии произво-

дилось методом, использованным нами ранее при изучении адсорбции кислорода на железе ⁽⁹⁾. Этот метод был применен также Райдилом и Треппнелом ⁽¹⁰⁾ для исследования адсорбции кислорода на вольфраме.

В наших опытах порошок германия после восстановления и обезгаживания охлаждался до комнатной температуры, затем производилась адсорбция кислорода небольшими порциями и исследовалась скорость поглощения каждой порции. Начальное давление каждой порции составляло примерно 0,07 мм. Результаты, полученные при исследовании адсорбции кислорода

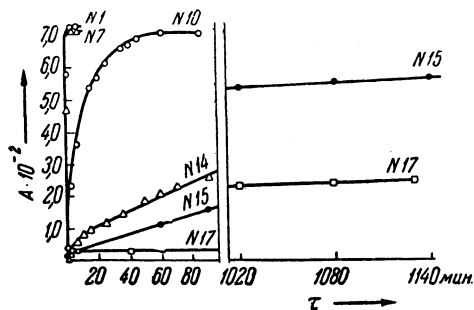


Рис. 1. Кинетика адсорбции отдельных порций кислорода на германии (номера кривых соответствуют порядковым номерам впускаемых порций кислорода).

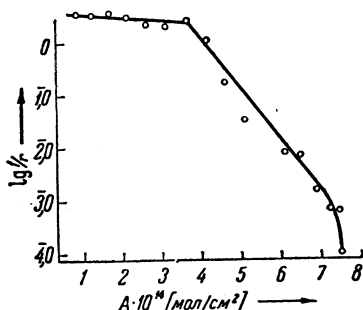


Рис. 2. Зависимость $\lg 1/\tau$, где τ — время половинного поглощения отдельных порций кислорода, от количества адсорбированных молекул кислорода на 1 см^2 поверхности

на германии, приведены на рис. 1. Из этих данных видно, что на германии имеются две стадии поглощения кислорода: быстрая и медленная. Скорость адсорбции в быстрой стадии практически не зависит от степени покрытия поверхности. Количество быстро адсорбированного кислорода соответствует образованию монослоя в расчете, что один атом германия, сидящий на поверхности, адсорбирует один атом кислорода. Число атомов на 1 см^2 поверхности порошка германия, в соответствии с данными Грина, Кафиласа и Робинсона ⁽⁷⁾, было принято равным $7,7 \cdot 10^{14}$.

На рис. 2 приведена зависимость $\lg 1/\tau$, где τ — время половинного поглощения каждой порции, от количества поглощенного кислорода. Из рис. 2 видно, что количество медленно поглощенного кислорода равно количеству быстро поглощенного. Из наших опытов следует, что в отличие от данных Грина, Кафаласа и Робинсона ⁽⁷⁾, зависимость $N \approx \lg t$ (где N — количество адсорбированных молекул, t — время от начала опыта) справедлива только для медленной стадии адсорбции. Общее количество кислорода, хемосорбированного на порошке германия, очищенном восстановлением в водороде, так же как и на порошке германия, полученном раздроблением монокристаллов в ультравакууме ⁽⁷⁾, равно двум монослоям. Такое совпадение является лишним доказательством, что путем восстановления в водороде с последующим обезгаживанием можно получить чистую поверхность германия.

Вопрос о том, можно ли очистить поверхность германия от окисных пленок путем прогрева в вакууме был подвергнут экспериментальной проверке. Для этой цели порошок германия, на котором закончена быстрая и медленная адсорбция при комнатной температуре, прогревался при 400° в вакууме в течение 2 час. При прогреве не наблюдалось десорбции кислорода. После охлаждения порошка германия, прогретого в вакууме, снова была проверена его адсорбционная способность по отношению к кислороду при комнатной температуре. Оказалось, что после прогрева на порошке германия снова происходит медленная адсорбция.

Так как десорбции кислорода при обезгаживании не происходит, а также практически не наблюдается удаления кислорода с поверхности в виде GeO ⁽¹¹⁾, можно предположить, что при прогреве германия, на котором хе-

модсорбирован кислород, происходит изменение характера связи последнего с поверхностью германия.

Быструю стадию адсорбции кислорода можно использовать для определения поверхности германия. Полученная этим методом поверхность 1 г порошка германия, равная 630 см², находится в хорошем согласии с данными по определению поверхности по методу БЭТ. В отличие от хемосорбции кислорода при комнатной температуре, для которой при определенном заполнении наблюдается полное прекращение процесса адсорбции, при 400° не наблюдается образование защитной окисной пленки на поверхности германия, а происходит окисление германия кислородом на значительную глубину.

Если предположить, что быстрая стадия хемосорбции соответствует реакции



то медленная стадия, по-видимому, связана с образованием на поверхности германия слоя GeO₂ по реакции



В пользу такого предположения говорят как приводимые данные адсорбционных измерений, так и некоторые данные по влиянию адсорбированного кислорода на электрофизические свойства германия.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

Институт электрохимии,
Академии наук СССР

Поступило
28 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Semiconductor Surface Physics, 1956. ² H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger, J. Appl. Phys., 26, 252 (1955). ³ R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, Semiconductor Surface Physics, 1956, p. 3. ⁴ P. Handler, ibid., p. 23. ⁵ I. T. Low, C. G. B. Garrett, J. Appl. Phys., 27, 656 (1956); Semiconductor Surface Physics, 1956; Discussion, p. 40—49. ⁶ I. T. Low, J. Phys. Chem., 93, 543 (1955). ⁷ M. Green, J. A. Kafalas, P. H. Robinson, Semiconductor Surface Physics, 1956, p. 349. ⁸ К. Тамару, М. Бодарт, Adv. in catalysis, 9, 699 (1957). ⁹ Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберг, ЖФХ, 20, 789 (1946). ¹⁰ E. K. Riceall, B. M. W. Trappnel, Proc. Roy. Soc., 205A, 409 (1951). ¹¹ S. P. Wolsky, J. Appl. Phys., 29, 1132 (1951).