

Я. ВИЙРА

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ГИДРАТНОГО
ПОКРОВА ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯJ. VIIRA. TERMILISE TÖÖTLEMISE TOIME ALUMINIUM-, GALLIUM- JA INDIUMOKSIIDI
HÜDRAATKATTELEJ. VIIRA. INFLUENCE OF THERMAL PRETREATMENT ON THE HYDRATION STATE OF THE
SURFACE OF ALUMINIUM, GALLIUM AND INDIUM OXIDE

(Представил О. Эйзен)

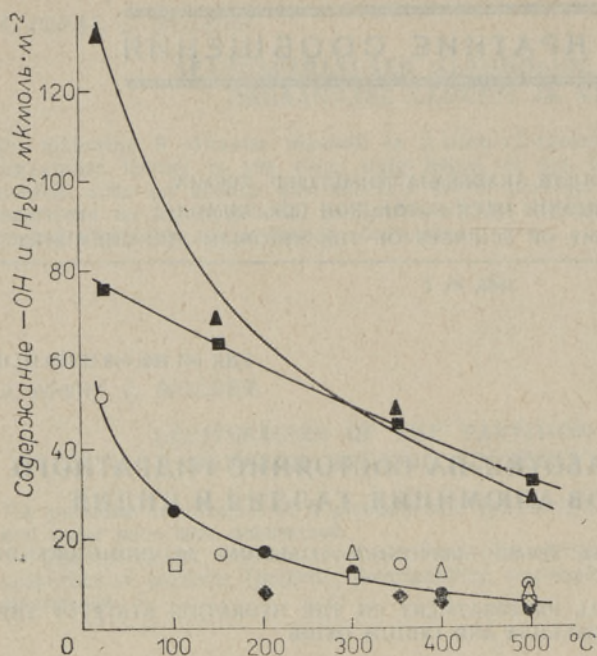
Режим термообработки поверхностной структуры полупроводниковых материалов — одна из актуальных технологических проблем. Реальная поверхность всегда оксидирована, отчего первостепенное значение приобретает изучение состояния гидратного и гидроксильного покровов отдельных окислов, покрывающих полупроводниковые материалы типа $A^{III}B^V$, в частности окислов алюминия, галлия и индия.

Данная работа посвящена изучению зависимости содержания гидроксильных групп и адсорбированной воды на поверхности названных окислов, т. е. процессов дегидроксилирования и дегидратации, от режима термообработки. На основании данных, полученных при частичном дегидроксилировании поверхности Al_2O_3 в условиях вакуума при t 500 °C, нами для установления режима полной дегидратации (десорбции физически адсорбированной воды) при атмосферных условиях были выбраны температуры прокаливания 150, 350 и 500° и время термообработки от 1 до 20 ч. Для предотвращения адсорбции водяного пара прокаленные образцы хранили в эксикаторе над P_2O_5 минимальное время.

Анализ на содержание суммы гидроксильных групп и адсорбированной воды проводили по методу Гриньяра, опуская лишь этап дегидратации образцов абсолютным эфиром.

Концентрация ОН-групп и H_2O на поверхности окислов алюминия, галлия и индия в зависимости от температуры прокаливания, $мкмоль \cdot м^{-2}$

Режим	Al_2O_3	$\beta-Ga_2O_3$	In_2O_3
Воздушносухой	52,8	76,5	133
Дегидратированный при комнатной температуре	8,8	11,4	15,2
150 °C/1 ч	23,6	67,1	112
150 °C/ ~ 17 ч	16,5	63,8	69,7
350 °C/1 ч	20,8	47,6	81,8
350 °C/ ~ 18 ч	14,1	45,7	48,5
500 °C/ ~ 20 ч	9,2	32,2	29,1



Зависимость концентрации OH -групп и H_2O на поверхности окислов алюминия, галлия и индия от температуры прокаливания. Дегидратация прокаленного (по 2 ч при 500 и 600°) и затем регидратированного Al_2O_3 : $\diamond$ — 2 ч в вакууме (10^{-2} — 10^{-3} тор) [1]; $\blacklozenge$ — 1 ч на воздухе [3]. Дегидратация предварительно не прокаленного Al_2O_3 : $\bullet$ — 4 ч в вакууме ($<10^{-6}$ тор) [2]; $\square$ — 72 ч в вакууме ($<10^{-6}$ тор) [4]; $\circ$ — 17—20 ч на воздухе [настоящая работа]; $\triangle$ — 4 ч на воздухе [5]. Дегидратация предварительно не прокаленного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: (■) и In_2O_3 (▲) 17—20 ч на воздухе [настоящая работа].

При сопоставлении ранее опубликованных данных, полученных разными методами, с результатами нашей работы выявляется зависимость степени дегидратации и дегидроксилирования от условий предварительного высушивания — температуры, атмосферы, времени (таблица, рисунок). Надо учитывать и возможные отклонения в значениях концентрации гидроксильных групп и адсорбированной воды в зависимости от методики определения. Представленные на рисунке данные получены методом Гриньяра реакциями с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [1], CH_3MgI [2] и $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \times 2\text{THF}$ [3] путем волюметрического [1, 2] и газохроматографического [3] определений выделяющихся газов.

Согласно данным таблицы, полная десорбция физически адсорбированной воды в процессе термообработки Al_2O_3 на воздухе должна была бы происходить при 350° в течение 1 ч (достигается предельная концентрация гидроксильных групп — 20,8 мкмоль·м⁻²). Однако определенная нами концентрация гидроксильных групп (8,8 мкмоль·м⁻²) свидетельствует о неопредельном гидроксилировании реальной поверхности Al_2O_3 . Достичь этой величины, т. е. полностью удалить физически адсорбированную воду, удалось прокаливанием образцов на воздухе при температуре 500° в течение 20 ч. Судя по графику, можно говорить о полной дегидратации поверхности Al_2O_3 в результате длительного вакуумирования образцов при 350°, тогда как температура удаления физически адсорбированной воды (в том числе координативно связанной) с поверхностей $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 путем термообработки на воздухе оказывается выше 500°.

При интерпретации данных определения концентрации гидроксильных групп надо учитывать различия в акцепторных свойствах ионов металлов исследуемых окислов. С усилением этих свойств в окислах от In_2O_3 к Al_2O_3 повышается люисовская и, тем самым, бренстедовская кислотность поверхности окислов. В то же время общая кислотность коррелируется с содержанием кислотных гидроксильных групп на поверхности [6]. Поскольку в нашем случае количество гидроксильных групп уменьшается в ряду $\text{In}_2\text{O}_3 > \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$, то сопутствующее этому снижение кислотности компенсируется, видимо, усилением акцеп-

торных свойств ионов металлов и, тем самым, повышением степени протонизации поверхностных ОН-групп. Такой подход подтверждается и сделанным в [7, 8] выводом об определяющей роли люисовских центров и слабом участии ОН-групп (бренстедовских центров) в кислотных свойствах поверхности арсенида галлия.

Кроме того, надо учитывать влияние температуры на содержание гидроксильных групп и плотность люисовских центров. По данным [9] для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ плотность последних варьируется в интервале температур 200—600° незначительно.

Следовательно, наши данные не противоречат результатам [10, 11], по которым поверхностная кислотность $\text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sato, M., Kanbayashi, T., Shima, Y. Hydroxyl groups on silica, alumina, and silica-alumina catalysts. — J. Catal., 1967, 7, 342—351.
2. Naono, H., Kadota, T., Morimoto, T. Surface water content of metal oxides. II. Measurement of samples containing pores: silica, alumina, and silica-alumina. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, 48, N 4, 1123—1126.
3. Nondek, L. Determination of hydroxyl groups and/or water on the surface of oxide catalysts by a pulse chromatographic method. — React. Kinet. Catal. Lett., 1975, 2, N 3, 283—289.
4. Hendriksen, B., Pearce, D., Rudham, R. Heats of adsorption of water on α - and γ -alumina. — J. Catal., 1972, 24, 82—87.
5. Morimoto, T., Shiomi, K., Tanaka, H. The heat of immersion of aluminium oxide in water. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, 37, N 3, 392—395.
6. Paukshtis, E., Soltanov, P., Yurchenko, E., Jiráková, K. Acid-base properties of modified aluminas. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1982, 47, N 8, 2044—2060.
7. Романова О., Белоусова Н., Белоусова В., Кировская И., Зелева Г. Исследование кислотно-основных свойств природных и полупроводниковых материалов. — В кн.: Химия и химическая технология и геология. Мат-лы 3-й региональной науч.-практ. конф. «Молодые ученые и специалисты народному хозяйству». Томск, 1980, 16—17.
8. Юрьева А., Кировская И., Тарасова Н. Масс-спектрометрические исследования кислотно-основных свойств поверхности алмазоподобных полупроводников. — В кн.: Химия и химическая технология и геология. Мат-лы 3-й региональной науч.-практ. конф. «Молодые ученые и специалисты народному хозяйству». Томск, 1980, 24—25.
9. Scokart, P., Rouxhet, P. Influence of thermal pretreatment on the acidic sites of silica-aluminas and aluminas. — J. Chem. Research (S), 1982, N 6, 149.
10. Шияева Л. Кислотные, каталитические и адсорбционные свойства окислов иттрия, галлия и индия. — В кн.: Реакционная способность веществ. Томск, 1977, 3—7.
11. Крылова В., Шияева Л., Коцаренко Н. Кислотные свойства поверхности окислов галлия, иттрия и индия. — В кн.: Применение физико-химических методов в исследовании состава и свойств химических соединений. Барнаул, 1982, 118—119.

Институт термодинамики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/XI 1983