

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.

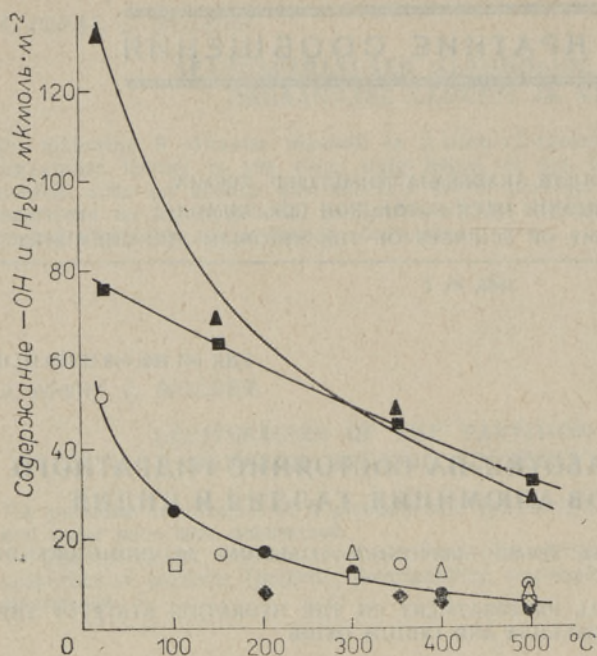
Данная работа посвящена изучению зависимости содержания гидроксильных групп и адсорбированной воды на поверхности названных окислов, т. е. процессов дегидроксилирования и дегидратации, от режима термообработки. На основании данных, полученных при частичном дегидроксилировании поверхности  $Al_2O_3$  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 ОН-групп и  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности окислов алюминия, галлия и индия от температуры прокаливания. Дегидратация прокаленного (по 2 ч при 500 и 600°) и затем регидратированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ◇ — 2 ч в вакууме ( $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  тор) [1]; ◆ — 1 ч на воздухе [3]. Дегидратация предварительно не прокаленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ● — 4 ч в вакууме ( $<10^{-6}$  тор) [2]; □ — 72 ч в вакууме ( $<10^{-6}$  тор) [4]; ○ — 17–20 ч на воздухе [настоящая работа]; △ — 4 ч на воздухе [5]. Дегидратация предварительно не прокаленного  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ : (■) и  $\text{In}_2\text{O}_3$  (▲) 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],  $\text{CH}_3\text{MgI}$  [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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на воздухе должна была бы происходить при 350° в течение 1 ч (достигается предельная концентрация гидроксильных групп — 20,8 мкмоль·м<sup>-2</sup>). Однако определенная нами концентрация гидроксильных групп (8,8 мкмоль·м<sup>-2</sup>) свидетельствует о неопредельном гидроксילировании реальной поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{In}_2\text{O}_3$  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  $\text{In}_2\text{O}_3$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ - and  $\gamma$ -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