

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.814+539.23

В. Г. ВАШИНА, И. М. ЖАРСКИЙ, Н. Я. ШИШКИН

ХИМИЧЕСКОЕ ПАРОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ SnO_2

Оксид олова (IV) является полупроводником *n*-типа с широкой зоной 3,8—4,1 эВ, имеющим тетрагональную структуру типа рутила [1,2]. Он обладает специфическими свойствами, поэтому применяется в различных областях в качестве теплоотражательных покрытий, прозрачных проводящих покрытий, незамерзающих и незапотевающих стекол, тонкопленочных резисторов, газовых сенсоров и т.д. [1—8].

Существуют различные технологии осаждения пленок SnO_2 . Наиболее распространенный метод в производственных условиях ввиду своей простоты и дешевизны — метод химического осаждения из паров. В методе химического парофазного осаждения в качестве источника олова для осаждения пленок SnO_2 используются пары SnCl_4 [1], SnCl_2 [3] или органометаллические соединения олова, такие, как тетраэтилолово [4], дибутилоловодиацетат и др. [5]. Наиболее удобным методом является метод гидролиза паров SnCl_4 . Этот метод позволяет получить электропроводящие полупроводниковые слои SnO_2 путем обработки нагретого до температуры 400—500°C стекла парами SnCl_4 . Процесс образования слоя протекает в течение нескольких секунд. Основной компонент слоя — диоксид олова SnO_2 , в структуре которого имеются монооксид олова SnO и металлическое олово в количестве 0,01—0,001%. Химически чистый, без примесей, диоксид олова является диэлектриком. Нарушение стехиометрии SnO_2 вызывает появление электрической проводимости [6]. Механизм образования пленки химическим парофазным методом хорошо изучен в работе [7], однако детальное понимание механизма электрической проводимости в этих прозрачных и проводящих пленках пока еще отсутствует [8].

В работе разработаны способы получения пленок SnO_2 и пленок SnO_2 , легированных Ga и Cl, методами химического парофазного осаждения, а также определены некоторые физико-химические и электрофизические характеристики получаемых пленок.

Методика эксперимента. Подложки предварительно обрабатывали в смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:10), а затем в ультразвуковой ванне с этиловым спиртом. В качестве подложек применяли образцы стандартного натриевого стекла размером 2 см².

Для получения пленок SnO_2 методом химического парофазного осаждения был использован раствор следующего состава [9]: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —30 г; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —30 г; H_2O (дистил.) — 7 мл; HCl —3 мл; $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ —0,75 г. В качестве реакционной печи применяли кварцевую трубу длиной 60 см и диаметром 6,5 см. Подложки помещали в реакционную камеру на кварцевой лодочке под углом к потоку. Пары пропускали через печь с потоком газа-носителя. В качестве газа-носителя использовали воздух, который подавали в систему при помощи компрессора АЭН-4. Расход воздуха регулировали откалиброванным ротаметром. Осаждение пленок проводили в интервале температур 300—500°C. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в непосредственной близости от подложки с “подветренной стороны” ее. Толщину по-

лученных пленок измеряли на микроинтерферометре МИИ-4. В работе использовали электронный микроскоп М-125 и растровый электронный микроскоп РЭМ-100У. Удельное сопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом с использованием контактов из In и Ga (неэвтектоидная смесь). Для измерения термо-ЭДС применяли два медных контакта, один из которых нагревался для создания градиента температуры вдоль поверхности пленки. Для измерения градиента температуры — стандартную калиброванную термопару медь—константан. Дифрактограммы образцов были получены с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на $\text{Co K}\alpha$ - излучении.

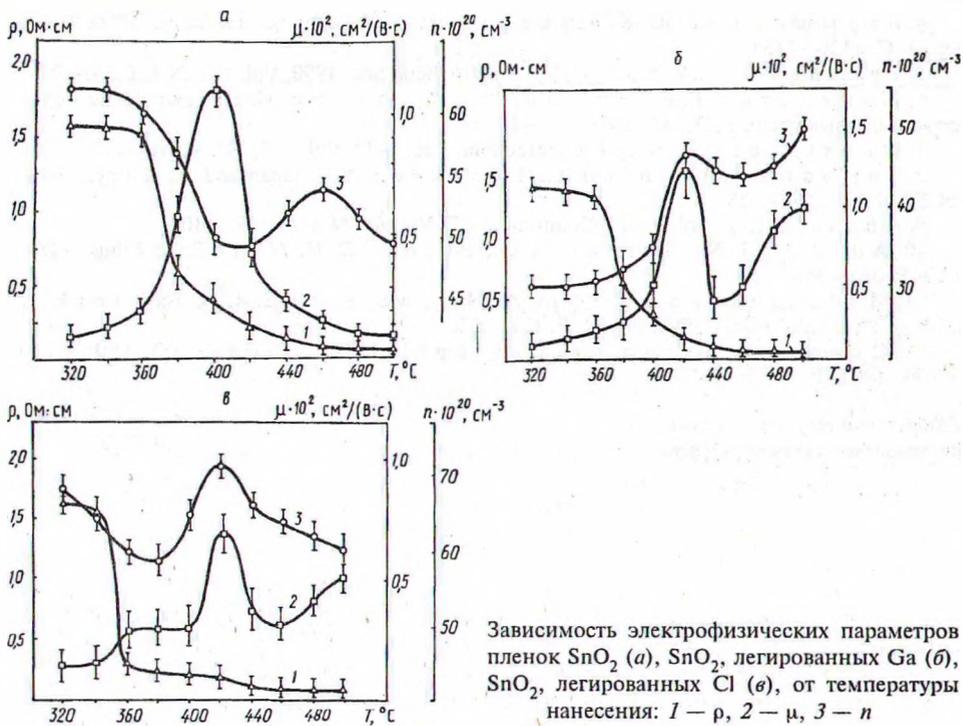
Экспериментальные данные и их обсуждение. Анализ микроструктуры пленок SnO_2 и SnO_2 , легированного галлием, проведен при помощи электронного микроскопа путем нанесения пленки на свежий скол кристалла NaCl. Средний размер зерна кристаллита, определяемый по электронно-микроскопической фотографии как среднеарифметическое, оказался близок к 1000 Å для легированных пленок. Пленки независимо от условий их получения неоднородны по толщине, имеются агрегаты кристаллитов больших размеров и поры между ними. Толщина пленок в зависимости от температуры и времени нанесения изменялась от 200 до 20000 Å. Изменение толщин пленок проводили на микроинтерферометре МИИ-4.

Вероятно, кристаллическая фаза формируется и растет прямым осаждением из газовой фазы на неоднородностях подложки. При высоких температурах количество частиц, адсорбированных на подложке, и диффузионная скорость процесса осаждения возрастают. Найдено [10], что скорость роста пленки увеличивается с температурой быстрее, чем скорость зародышеобразования. Следовательно, при более высоких температурах получаются зерна более крупных размеров и осажденные пленки могут казаться пятнистыми и неоднородными [10].

Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что пленки SnO_2 и пленки SnO_2 , легированные галлием, полученные при 420—500°C, поликристаллические. При легировании галлием наблюдается уменьшение интенсивности пиков SnO_2 и появление неустойчивого соединения Sn_3O_4 . Таким образом, легирование галлием дает смесь оксидной фазы SnO_2 и триклинной Sn_3O_4 . Причина этого не совсем ясна. Для пленок SnO_2 , легированных хлором, пики сглаживаются, что говорит об аморфной природе этих пленок. По-видимому, это связано с осаждением пленок не только через гидратированные или алкилированные производные тетраоксида олова, но и с существенной ролью, которую начинают играть оксохлориды в таком процессе.

При увеличении температуры нанесения и фиксированном времени нанесения толщина пленки увеличивается. На рисунке представлены зависимости электрофизических параметров пленок SnO_2 , SnO_2 , легированного галлием, и SnO_2 , легированного хлором, от температуры их нанесения. Установлено, что пленка нелегированного SnO_2 , полученная по данной методике, имеет минимальное удельное сопротивление 0,05 Ом · см, если она получена при температуре 480°C. Как видно из рисунка, при температуре 480°C и выше наступает стабилизация электрофизических параметров. С ростом температуры нанесения (рисунок) происходит уменьшение удельного сопротивления пленок. Пленки, полученные при низких температурах, имеют более высокое удельное сопротивление по сравнению с пленками, полученными в интервале температур 420—500°C. Низкое сопротивление пленок, полученных при температурах 420—500°C, по-видимому, связано с переходом пленки из аморфного состояния в поликристаллическое при увеличении температуры нанесения.

Пленки, осажденные при низких температурах (300—350°C), имеют аморфную структуру [11], для которой характерно наличие локализованных состояний. В связи с наличием этих состояний, возможно, реализуется прыжковый механизм проводимости [12]. Это объясняет низ-



Зависимость электрофизических параметров пленок SnO₂ (а), SnO₂, легированных Ga (б), SnO₂, легированных Cl (в), от температуры нанесения: 1 — ρ, 2 — μ, 3 — n

кую проводимость пленок SnO₂ и SnO₂, легированных галлием и хлором, полученных при низких температурах.

С увеличением температуры нанесения наблюдается рост проводимости пленок. В интервале температур 360—400°C для нелегированных пленок и 360—420°C для пленок SnO₂, легированных Ga и Cl, происходит увеличение концентрации и подвижности носителей заряда.

Результаты анализа пленки SnO₂+Cl методом рентгеновской дифракции показывают, что она сохраняет аморфную структуру при получении ее в интервале температур 320—500°C. Концентрация носителей во всех пленках очень высокая (>10²⁰ см⁻³) и слабо зависит от температуры осаждения в этом ряду температур.

Таким образом, методом химического парофазного осаждения нами были получены прозрачные проводящие покрытия диоксида олова и диоксида олова, легированного галлием и хлором. Установлено, что оптимальный температурный диапазон осаждения покрытий 420—500°C для нелегированного SnO₂ и 460—500°C для SnO₂, легированного галлием и хлором. Пленки, полученные в таких условиях, имеют низкое удельное сопротивление, которое сохраняет стабильность с течением времени.

Summary

Vapour phase growth of transparent coatings of Sn dioxide on the glass have been investigated. Electrophysical properties of Sn dioxide films and these doped with chlorine and gallium have been measured and their correlation with temperature of coating deposition have been obtained.

Литература

1. Upadhyay J. P., Vishwakarma S. R., Prasad H. C. // Thin Solid Films. 1989. N 169. P. 195—204.
2. Mohammad M. T., Abdul-Ghaffor W.A. // Phys. stat. sol.(a). 1988. N 106. P. 479—484.
3. Murty N. S., Jawalekar S. R. // Thin Solid Films. 1983. N 108. P. 277—286.

4. Барышников Ю. Ю., Захаров И. Л. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, вып. 5. С. 1129—1134.
5. Takahashi Y., Wada Y. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, N 1. P. 267—272.
6. Панкратов Е. М., Рюмин В. П., Щелкина Н. П. Технология полупроводниковых слоев SnO₂. М., 1969. С. 7—10.
7. Ghostagore R. H. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125, N1. P. 110—117.
8. Fujisawa A., Nishino T., Hamakawa Y. // Japanese J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27, N 4. P. 552—555.
9. A bass A. K. // Solid State Commun. 1987. Vol. 61, N 8. P. 507—510.
10. Advani G. N., Jordan A. G., Plupis C. H. // Thin Solid Films. 1979. N 62. P. 361—368.
11. Madhusudhana Reddy M. H., Jawalekar S. R., Chandorkar A. N. // Thin Solid Films. 1990. N 169. P. 171—178.
12. Chamboleyron I., Constantino C., Jousse D. // J. Phys. (Paris). 1981. N 42. P. 4—10.

*Белорусский государственный
технологический университет*

*Поступила в редакцию
21.05.96*

УДК 66.097.36

Г. М. СЕНЬКОВ, А. М. НИКИТИНА, М. Ф. ГОРБАЦЕВИЧ, Л. П. ФИЛАНЧУК

КОКСООБРАЗОВАНИЕ НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ИОНАМИ ХРОМА И ДИСПРОЗИЯ

Платиновые и платиносодержащие биметаллические катализаторы широко используются в промышленном процессе риформинга [1,2]. Основная роль второго компонента в биметаллических контактах состоит в повышении их стабильности в жестких условиях реакции, при которых дезактивация происходит в результате отложения кокса на поверхности катализатора. Основными промышленными модификаторами алюмоплатиновых контактов (АПК) в настоящее время являются рений, олово, иридий, германий [1—5]. Количество кокса на поверхности катализатора не всегда определяет степень его дезактивации. По данным работы [3], АПК, модифицированный иридием и германием, сохраняет высокую активность при большом содержании кокса. В то же время коксообразование на алюмоплатиновом катализаторе с добавками рения и олова незначительно, но дезактивация идет быстрее, чем на АПК с добавками иридия и германия.

Роль модификаторов в повышении устойчивости АПК к дезактивации коксовыми отложениями объясняют с точки зрения проявления как “электронного фактора”, так и “геометрического” [2]. Так, при модифицировании алюмоплатинового контакта оловом авторы работы [4] отмечают снижение прочности связи Pt—СО (метод ИК-спектроскопии) — “электронный фактор”. Для АПК с добавками иридия [5] предполагается, что часть поверхностных атомов платины в контакте разбавлена менее активным иридием — “геометрический фактор”.

Так как алюмоплатиновый катализатор риформинга имеет бифункциональную природу, то следует учитывать роль в коксообразовании и кислотных активных центров поверхности носителя. Использование метода ДТА при исследовании закоксованных АПК позволяет оценить влияние модификаторов на кислотную и металлическую функции контакта [1]. Окисление кокса на поверхности алюмоплатинового катализатора приводит к появлению на кривой ДТА экзоэффектов, которые достаточно корректно можно отнести к удалению кокса с металлических и кислотных центров поверхности АПК. Введение в состав контакта различных добавок изменяет интенсивность экзоэффектов, что свидетельствует о воздействии этих добавок на активные центры АПК.

В настоящей работе исследовано влияние ионов хрома и диспрозия на коксообразование при конверсии *n*-октана на алюмоплатиновом катализаторе.

Образцы контактов готовили по методике [6] с дополнительным хлорированием (для усиления кислотной функции АПК) перед восстановлением катализатора из расчета содержания 2,5 мас.% хлора на контакте. Для исследований были взяты АПК, модифицированные 0,3—0,6 мас.% диспрозия и 0,2—0,6—1,0 мас.% хрома (в пересчете на металл). Закоксовывание проводили на лабораторной каталитической установке проточного типа в токе H_2 при атмосферном давлении, температуре 525°C, объемной скорости подачи *n*-октана 1 ч⁻¹ и продолжительности опыта 10 ч.