

11. Boudart M., Vannic M. A., Benson J. F. — Z. phys. Chem., 1969, v. 64, № (1—4), p. 171.
12. Benson J. E., Kohn H. W., Boudard B. J. — J. Catal, 1966, v. 5, № 3, p. 307.
13. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 8—14 (1990 г.)

УДК 541.127:542.941.4:546.281

ИЗМЕНЕНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСПАДЕ СИЛАНА И ФОСФИНА

А. К. АПОЯН, Г. К. АРЦРУНИ, Г. А. АРУТЮНЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 III 1989

Установлено, что каталитический, низкотемпературный ($T_0=293\text{ K}$) распад на образцах из порошкообразного оксида магния характерен не только для силана, но и для газообразного гидрида—фосфина. Распад газообразных гидридов приводит к качественному, обратимому изменению спинового состояния оксида магния. Определена зависимость от температуры и времени реакции интенсивности линии ЭПР спектра MgO , которая образуется при разложении SiH_4 . Исследовано также влияние H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 и других газообразных компонентов на спиновое состояние MgO .

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Процесс осаждения неорганических покрытий из газовой фазы является одним из основных в современной тонкопленочной технологии. Разложение газа или газовой смеси, содержащей необходимые для полупроводниковых структур элементы (например, кремний, фосфор), проводят обычно в термическом или плазмохимическом режиме, применяя лазерное иницирование [1, 2]. В работах [3, 4] показана возможность проведения каталитического распада силана на поверхности реактора, покрытого оксидом магния. Было установлено, что разложение SiH_4 с осаждением конденсированного продукта протекает уже при комнатной температуре и сопровождается предварительной значительной адсорбцией газа на поверхности катализатора. Однако к настоящему времени не определены кинетические характеристики каталитического процесса, структура и свойства осаждаемого продукта, не установлена общность полученного результата для других газообразных гидридов и катализаторов на основе оксидов металла.

В работе поставлена задача методом ЭПР спектроскопии определить изменение состояния катализатора—прессованной таблетки MgO при распаде силана и фосфина. Исследовано также влияние газообразных компонентов на ЭПР спектральные характеристики катализатора.

Методика и результаты эксперимента

Реактор представляет собой ампулу из специального оптического кварцевого стекла ($\alpha=1,0$ см, $V=42,0$ см³), соединенную с вакуумной установкой с помощью гибкой трубки. Помещенный в нагреваемую съемной электропечью секцию катализатор по ходу проведения опыта можно перемещать в холодную зону поворотом шлифа. После охлаждения образца реактор помещают в резонатор спектрометра РЭ-1306 для регистрации сигналов ЭПР. Критерием понижения температуры таблетки до комнатной является стабилизация интенсивности непрерывности регистрируемых спектров ЭПР. В качестве катализатора использовали прессованную таблетку из порошка оксида магния. Серией опытов установлено, что катализирующие свойства спрессованного и порошкового MgO качественно не отличаются. Таблетка прессовалась из порошка MgO («х.ч.») с размерами частиц $65 \div 100$ мк при давлении 60 атм, в течение 15 мин, из стандартной навески 97,5 мг. Удельная поверхность ($S_{уд}$) таблетки, измеренная по методу БЭТ адсорбцией Ag, составляла 55 м²/г.

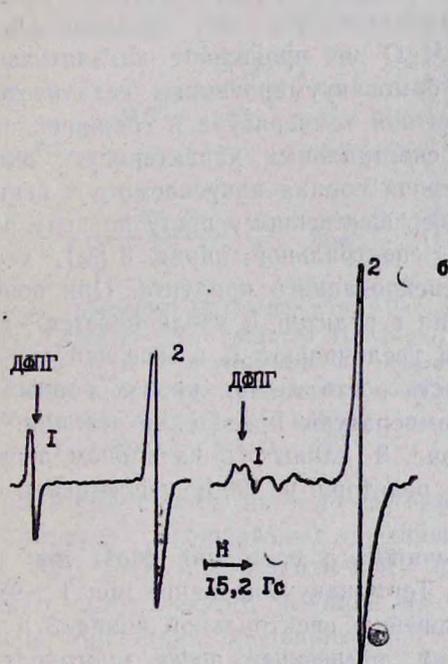


Рис. 1. Спектры ЭПР таблеток из порошка MgO, термовакуумированных при 723 (а) и 893 К (б).

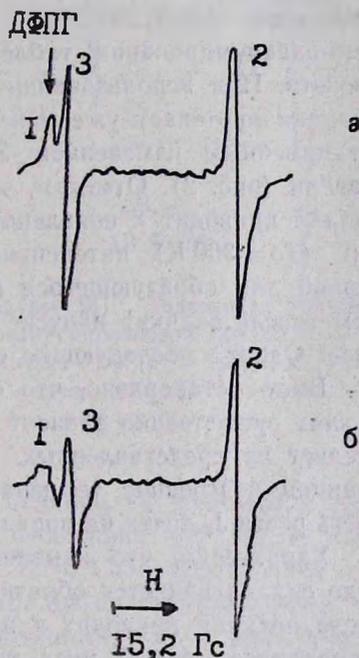


Рис. 2. Спектры ЭПР таблеток из порошка MgO, термовакуумированных при 723 (а) и 893 К (б) после контакта с SiH₄ и PH₃ ($P_0 = 2,66$ кПа, $T_0 = 293$ К).

Полученные таблетки перед опытами термовакуумируют, что приводит к росту интенсивности спектральных линий (рис. 1). Отметим, что при этом интенсивность составляющей I спектра растет значительно существеннее. Понижение температуры после термовакуумирования не влияет на параметры спектра ЭПР катализаторов. Рост интенсивности

спектральных линий обусловлен, возможно, увеличением концентрации F—центров, представляющих собой кислородные вакансии [5—7]. Отличия в спектрах, полученных при различных температурах обработки, можно объяснить изменением структуры таблетки, обусловленным, в частности, процессом спекания порошка при более высоких температурах [8]. Образцы, обработанные при температурах выше 1223 К, из-за полного спекания порошка не изменяют своих спектральных характеристик при контакте с газообразными гидридами. В дальнейших опытах использовали катализаторы, термовакуумно-равненные при 723 и 893 К.

Исследование закономерностей изменения спинового состояния при каталитическом распаде силана проводят в интервале температур 293—593 К, т. к. известно [1—4, 9, 10], что выше 593 К силан и фосфин распадаются в термическом режиме. Давление силана и фосфина (отечественного производства, имеющие степень чистоты 99,9%) в реакционном сосуде варьируют в диапазоне от 1,33 до 4 *кПа*.

Опыты проводят методом напуска в статических условиях. За ходом реакции следят по увеличению давления реагирующей смеси и изменению спектров ЭПР. Установлено, что без предварительного термовакуумирования таблетки MgO не проявляют каталитических свойств. При использовании же термовакуумированных катализаторов реакция протекает уже при комнатной температуре и сопровождается качественным изменением ЭПР спектральных характеристик оксида магния (рис. 2). Отметим, что первая порция напускаемого в реактор силана приводит к появлению и незначительному росту по ходу реакции ($T_0=300$ К) интенсивности спектральной линии 3 (J_3), характерной для образующегося конденсированного продукта. При повторном (после окачки) напуске силана в реактор J_3 увеличивается ~ в 1,5 раза. Однако последующие опыты увеличивают J_3 в меньшей степени.

Было установлено, что скорость роста J_3 при прочих равных условиях существенно зависит от температуры проведения реакции. Как следует из представленных на рис. 3 данных, в начальном периоде реакции повышение температуры реактора на 90 К увеличивает скорость роста J_3 почти на порядок.

Характерно, что изменение спинового состояния MgO при распаде силана является обратимым. Термовакуумирование при $T > 983$ К после реакции приводит к исчезновению спектральной линии 3 и восстанавливает белый цвет таблетки, темнеющей после многократных напусков силана.

Опыты показали, что MgO проявляет катализирующие свойства по отношению и к другому газообразному гидриду—фосфину. Установлено, что как и в случае с силаном, PH_3 распадается на поверхности таблетки MgO уже при комнатной температуре. Каталитическая реакция приводит к появлению новой спектральной линии в ЭПР спектре MgO, по своим характеристикам идентичной с составляющей 3, образующейся при распаде силана (рис. 2). Как и в опытах с силаном, последующие напуски фосфина в реактор сначала резко увеличивают J_3 , а затем происходит замедление роста интенсивности.

Нагрев находящейся в атмосфере SiH_4 или PH_3 ($P_0 = 1,33 \div 2,66$ кПа, $T_0 = 300$ К) таблетки MgO на $70-80$ К приводит к заметному обратимому увеличению спектральных линий 1 и 2.

Отдельными опытами установлено, что распад газообразных гидридов на MgO обусловлен не большой удельной поверхностью таблетки, а ее структурными особенностями. Например, на образцах из аэросила ($S_{уд} = 175$ м²/г) каталитический распад SiH_4 и PH_3 не наблюдался.

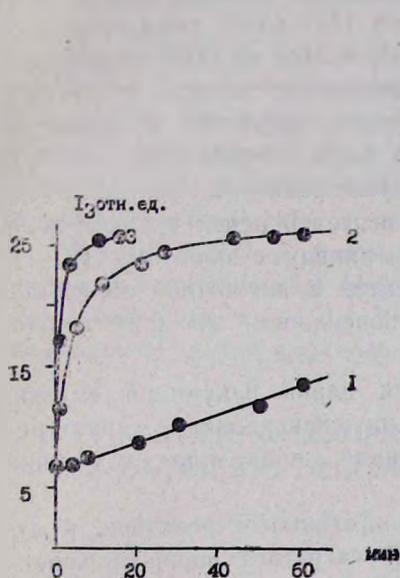


Рис. 3. Изменение интенсивности линии 3 спектра ЭПР таблетки из порошка MgO , вакуумированной при 893 К в процессе каталитического распада SiH_4 ($P_0 = 2,66$ кПа). К: 1 — $T_0 = 293$; 2 — 383 ; 3 — 503 .

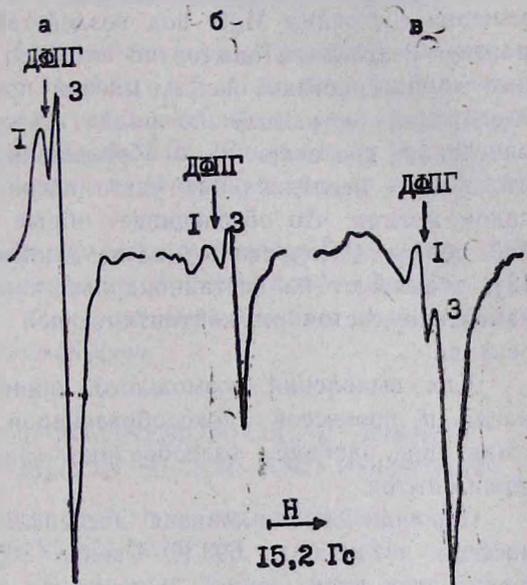


Рис. 4. Спектры ЭПР таблетки из порошка MgO , термовакuumированной при 893 К: а — после контакта с PH_3 ($P_0 = 2,66$ кПа, $T_0 = 293$ К), б — после напуска O_2 , в — после откачки O_2 .

В серии опытов изучали возможное влияние на спиновое состояние образца газообразных соединений. Показано, что Ar , N_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 и H_2 в интервале $293 \div 625$ К, $P_0 = 1,33-6,66$ кПа не оказывают существенного влияния на спектральные характеристики образцов MgO (как предварительно обработанных, так и уже прореагировавших с SiH_4 и PH_3), и лишь в некоторых случаях (CO_2 и H_2 при давлениях 100 торр) незначительно понижают интенсивность составляющей 1. В атмосфере указанных выше газов с повышением температуры, как и следовало ожидать, интенсивность спектральных линий 1 и 2 образца MgO уменьшается.

При напуске кислорода на вакуумированные при 723 К таблетки MgO интенсивность спектральной линии 1 сначала воспроизводимо увеличивается на 10% , но затем в течение 30 мин уменьшается до первоначального значения. Установлено также, что при напуске O_2 на предварительно вакуумированный при 723 К и вступивший в контакт с PH_3 катализатор, в отличие от прореагировавшего с силаном

образца, более существенно изменяет свои ЭПР спектральные параметры, которые по своей форме близки к параметрам, характерным для таблетки MgO , вакуумированной при 893 К (рис. 4).

Наиболее существенное влияние на спиновое состояние MgO оказывают пары воды. Из полученных данных следует, что в прямой зависимости от концентрации H_2O и времени контакта растет интенсивность линии 2 спектра ЭПР предварительно термовакуумированной таблетки MgO . Вместе с тем, влияние паров воды на приведенные в контакт с силаном образцы проявляется заметно слабее. Изменение состояния MgO под воздействием H_2O имеет обратимый характер. Результаты опытов по влиянию O_2 и H_2O на ЭПР спектральные характеристики оксида магния представляют интерес и для исследований по выявлению роли гетерогенных факторов в процессах окисления, протекающих с образованием воды. Известно [3, 11, 12], что в этих исследованиях часто используют реакторы, покрытые оксидом магния, что обеспечивает обрыв носителей цепей в диффузионной области. Полученные нами данные, наряду с работами [3, 11, 12], указывают на нестационарный характер и возможное обратимое изменение состояния контактирующей поверхности по ходу цепной реакции.

Для выявления возможного влияния паров вакуумной смазки, масла и процессов коксообразования на спектральные характеристики при распаде газообразных гидридов проводили следующие серии опытов.

Порошок оксида магния нагревали в открытом реакторе, в атмосфере воздуха до 693 К. Спектр ЭПР нагретого порошка характеризовался лишь линией 2, после же нагрева появлялась и линия 1. Затем реакционный сосуд охлаждали и на внутреннюю стенку наносили вакуумную смазку (марки «Silicone», имеющей давление паров $1,33 \cdot 10^{-7}$ кПа) и опять нагревали до 693 К без вакуумирования. Зарегистрированный после такой процедуры спектр ЭПР образца по форме и интенсивности был идентичен спектру MgO в реакторе без смазки после нагрева до 693 К. Характерно, что последующее вакуумирование реактора со смазкой до $1,33 \cdot 10^{-3}$ — $1,33 \cdot 10^{-4}$ кПа при комнатной температуре также не влияло на спектральные характеристики образца.

Для сопоставления с приведенными выше данными проводили опыты с активированным коксом, имеющим спектр ЭПР при тех же значениях магнитного поля (3300 Гс), что и MgO . При напуске в реактор с коксом, температуру которого варьировали в широком диапазоне, силан не распадается, не наблюдается также изменения формы и интенсивности спектральных линий. К тому же, измерения показали, что g -факторы MgO и кокса несколько отличаются (2,0042 и 2,0035, соответственно). Характерно также, что напуск кислорода в реактор с коксом, в отличие от опыта с MgO , уменьшает интенсивность спектральной линии 1 более чем на порядок.

Таким образом, органические примеси и процессы коксообразования не влияют заметно как на спектральные характеристики ис-

пользуемых образцов MgO, так и на изменение этих характеристик под влиянием распада газообразных гидридов.

Авторы благодарят Р. К. Мнацаканяна за полезное обсуждение работы.

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՍՊԻՆԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԱՆԻ ԵՎ ՖՈՍՖՈՐԻՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՐԱԿԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Կ. ԱՓՈՅԱՆ, Գ. Կ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Հաստատված է, որ ցածր ջերմաստիճանային ($T_0 = 293\text{K}$) քայքայումը MgO-ի վրա բնորոշ է ոչ միայն սիլանի, այլ նաև ֆոսֆինի համար: Ցույց է տրվել, որ հիդրիդների քայքայումը տեղի ունի միայն ջերմավակումային մշակման ենթարկված MgO-ի վրա: Ինչպես SiH_4 -ի՝ այնպես էլ PH_3 -ի քայքայումը բերում է մագնեզիումի օքսիդի սպինային բնութագրի որակական դարձելի փոփոխության:

Որոշվել է SiH_4 -ի քայքայման հետևանքով մագնեզիումի օքսիդի էՊՄ սպեկտրի նոր բաղադրիչի կախվածությունը ջերմաստիճանից: Ուսումնասիրվել է նաև H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 և այլ գազային նյութերի ազդեցությունը մագնեզիումի օքսիդի սպինային վիճակի վրա:

SPIN STATE CHANGES OF MAGNESIUM OXIDE DURING THE CATALYTIC DECOMPOSITION SILANE AND PHOSPHINE

A. K. APOYAN, G. K. ARTSROUNI, G. A. HAROUTYUNIAN
and V. V. AZATIAN

Investigations have shown that catalytical low temperature ($T_0 = 293\text{K}$) decomposition of samples, prepared from powdered MgO, is characteristic not only of silane but also of gaseous hydride-phosphine. Decomposition of the latter leads to the reversible change of spin state of MgO . A relationship between intensity of ESR signal of MgO (appeared as a result of SiH_4 decomposition) and temperature as well as the reaction time has been determined. The influence of H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 and other gaseous components on spin state of MgO has been studied, as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски, М., Мир, 1982.
2. Физика гидрогенизированного аморфного кремния.—Вып. 1. Структура, приготовление и приборы/под ред. Дж. Джоунпулоса и Дж. Люковски. М., Мир, 1987.
3. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разрешенных пламен и нестационарные состояния контактирующей поверхности. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1980.
4. Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Калканов В. А., Мартоян Г. А., Шавард А. А.— Хим. физика, 1982, № 8, с. 1105.
5. Shvets V. A., Kuznetsov A. V., Fenin V. A., Kazansky V. B. — J. Chem. Soc., Far. Trans., 1985, v. 81, № 11, p. 2919.
6. Wertz J., Auzins P., Weeks P. A., Silsbee R. H. — Physical Review, 1957, v. 107, № 6, p. 151.

7. Boudart M., Delbonille A. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 19, p. 6522.
8. Li Nan, Ke Chang-ming — Sci. Sintes, 1984, v. 16, № 2, p. 91.
9. Purnell S. N., Walsh R. — Proc. Roy. Soc., 1966, ser. A2'3, p. 543.
10. Farrow R. F. C. — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 7, p. 899.
11. Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Мартоян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А. — Кив. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1592.
12. Азатян В. В. — Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1979.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 14—19 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.22:661.862.23:621.926.085:669.712.004.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. ХАНАМИРОВА, Б. В. НИКОГОСЯН, **Б. Н. СИМОНЯН**,

Л. П. АПРЕСЯН, К. Ж. СОГОМОНЯН и Р. М. БАБАЯНЦ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IX 1987

Исследовано влияние механической обработки в планетарной мельнице на дисперсность, фазовый состав различных гидроксидов алюминия и технического глинозема, удаление примеси щелочных ионов при промывке водой, а также на процесс термического разложения гидроксидов алюминия. Показано, что в оптимальных условиях такой обработки получается малощелочной тонкодисперсный глубокопрокаленный глинозем, находящий широкое применение в народном хозяйстве.

Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Известно, что при механическом измельчении твердых тел происходит не только их диспергирование, но и образование новых дефектов на поверхности и в объеме частиц, аккумулятивное и их активирование [1, 2]. Нами было исследовано поведение при обработке в планетарной мельнице крупнодисперсных технических гидроксида и оксида алюминия, получаемых из бокситов традиционным способом, и тонкодисперсного гидроксида алюминия, выделяемого [3] из отходов производства конденсаторной фольги («анодных шламов»).

Изучены технический гидроксид алюминия (ТГА), представленный гидраргиллитом (ГГ) с содержанием основной примеси 0,43% R_2O (по Na_2O)*, технический глинозем (ТГ), состоящий из 35% $\alpha-Al_2O_3$ и 65% $\gamma-Al_2O_3$ и содержащий 0,39% R_2O (по Na_2O), и гидроксид алюминия, полученный путем промывки анодных шламов горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т:Ж = 1:4

* Содержание примесей в гидроксидах алюминия приводится в пересчете на Al_2O_3 .