

Академик К. А. АНДРИАНОВ, М. В. ТИХОМИРОВ, С. А. ГОЛУБЦОВ,
В. И. ЗУБКОВ, В. К. ПОТАПОВ, В. В. СОРОКИН

К ВОПРОСУ О ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ КРЕМНИЯ С ОДНОХЛОРИСТОЙ МЕДЬЮ

Некоторыми из авторов настоящей работы было показано, что промежуточным продуктом реакции кремния с однохлористой медью является дихлорсилен SiCl_2 (*). Это было сделано путем сравнения масс-спектра конечного продукта реакции — тетрахлорида кремния — с масс-спектром продуктов реакции, проведенной в ионном источнике масс-спектрометра. Дихлорсилен присутствует в газовой фазе над реакционной смесью вместе с четыреххлористым кремнием. Еще более надежным доказательством наличия продуктов частичного хлорирования кремния является измерение потенциалов появления ионов, образующихся при ионизации электронным ударом или фотонами продуктов реакции. Этот метод позволил обнаружить и другие промежуточные продукты исследуемой реакции — SiCl и SiCl_3 .

Экспериментальная часть

Работа выполнена на масс-спектрометрах МХ-1311 с фотоионизацией исследуемых веществ и МИ-1305 с ионным источником, модифицированным для измерения потенциалов появления ионов, образующихся из продуктов взаимодействия твердой реакционной смеси при ее нагревании (рис. 1).

Реакционная смесь * 5 сбрасывалась при помощи стеклянной лодочки 4 в трубку 2, изготовленную из нержавеющей стали и прикрепленную к ионизационной коробочке из того же материала. Коробочка нагревалась до температуры реакции (180°C) с помощью изолированной вольфрамовой спирали 3 (**). Стеклянная лодочка после сброса реакционной смеси при помощи магнитного устройства убиралась из горячей зоны. Для устранения влияния пространственного заряда при малых ионизирующих напряжениях в источник ионов был введен дополнительный электрод 7, расположенный между катодом 6 и ионизационной камерой 4. Потенциал дополнительного электрода, положительный по отношению к ионизационной камере, плавно изменялся потенциометром R , связанным с мотором. Разность потенциалов между катодом и дополнительным электродом оставалась постоянной. Ионный ток и величина запирающего потенциала одновременно записывались на двух электронных самописцах; полученные кривые позволили определить потенциалы появления ионов. Ионы идентифицировались по массам и отношению ионных токов изотопных разновидностей соответствующих ионов.

Значительно более точно потенциалы появления в области энергий до 13,5 эв были измерены на масс-спектрометре МХ-1311 с фотоионизацией светом водородной лампы. Результаты этих измерений позволили идентифицировать в качестве промежуточных продуктов также частицы SiCl и SiCl_2 . Смесь однохлористой меди с кремнием ($\text{CuCl} : \text{Si} = 3 : 8$, катализатор — металлическая медь в количестве 5%) помещалась либо в стеклян-

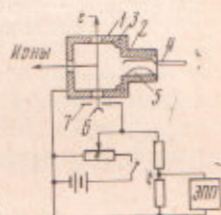


Рис. 1

* Смесь однохлористой меди с кремнием марки Кр-1 с частицами размером 75—250 μ CuCl марки ч., очищена обработкой соляной кислотой и промыта спиртом. Состав смеси — $\text{CuCl} : \text{Si} = 3 : 8$ (вес.).

ную ампулу с малым отверстием, нагреваемую непосредственно в источнике ионов (220°), либо в стеклянную трубку, нагреваемую в месте нахождения смеси вне источника (190°) с натеканием продуктов реакции без диафрагмы (рис. 2А и В). Величины потенциалов появления в обоих случаях совпали.

Результаты измерений и их обсуждение. На рис. 3А изображены кривые появления ионов, образованных при электронном ударе из молекулы SiCl_4 ; кривые появления ионов SiCl^+ и SiCl_2^+ (рис. 3Б) относятся к случаю, когда эти ионы образуются из продуктов реакции кремния с однохлористой медью.

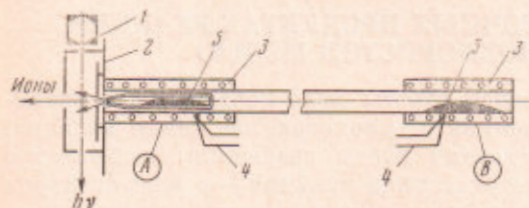


Рис. 2. Источник ионов масс-спектрометра с фотоионизацией. 1 — разрешающая щель монохроматора, 2 — ионизационная камера, 3 — нагреватель, 4 — термомпара, 5 — ампула с реакционной смесью

пой ионизации электронным ударом молекул чистого четыреххлористого кремния и продуктов реакции однохлористой меди с кремнием. Таким образом, ионы SiCl^+ и SiCl_2^+ образуются в двух процессах: SiCl_2^+ — из тетрахлорида кремния ($19,4$ эв) и промежуточного продукта реакции SiCl_2

Таблица 1

Ион	Тетрахлорид кремния		Продукты реакции
	наши измерения	лит. данные (*)	
SiCl_4^+	11,6*	$11,6 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,6^{**}$
SiCl_3^+	$11,9 \pm 0,6$	$12,9 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,6$
SiCl_2^+	$19,0 \pm 0,6$	$18,4 \pm 0,3$	$\begin{cases} 11,4 \pm 0,6 \\ 19,4 \pm 0,6 \end{cases}$
SiCl^+	$19,9 \pm 0,6$	$20,5 \pm 0,3$	$\begin{cases} 17,9 \pm 0,6 \\ 22,0 \pm 0,6 \end{cases}$

* Величина потенциала появления иона SiCl_4^+ принята в качестве эталона равной $11,6$ эв, согласно работе (*).

** В качестве эталона принят потенциал появления неона, равный $21,6$ эв (*).

($11,4$ эв); SiCl^+ — из SiCl_4 ($22,0$ эв) и дихлорсилена ($17,9$ эв) (рис. 3Б). Из этих измерений следует, что дихлорсилен SiCl_2 десорбируется в условиях реакции в газовую фазу.

В табл. 2 сведены результаты измерения потенциалов появления ионов (эв) из молекулы SiCl_4 и продуктов реакции при фотоионизации. Ионы SiCl^+ и SiCl_2^+ из молекулы SiCl_4 при фотоионизации не образуются вследствие недостаточной энергии фотонов. Продукты реакции были зарегистрированы при уменьшении температуры реакции до $145 \pm 5^{\circ}$; чувствительность по ионному току составляла 10^{-17} а. Как видно из данных табл. 2, потенциал ионизации одной из промежуточных частиц этой реакции — SiCl_2 — оказался равным $10,58$ эв, что с учетом ошибок измерения согласуется с величиной, полученной методом электронного удара.

Величины потенциалов появления ионов SiCl^+ и SiCl_2^+ из тетрахлорида кремния, полученные методами электронного удара и фотоионизации, совпадают в пределах ошибок измерения. Поэтому можно считать достаточно достоверными и величины потенциалов появления ионов SiCl^+ и SiCl_2^+ , полученные методом электронного удара. Следовательно, образование в условиях реакции промежуточного продукта SiCl_2 подтверждается.

