

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 дихлорисилен  $\text{SiCl}_2$  (<sup>1</sup>). Это было сделано путем сравнения масс-спектра конечного продукта реакции — тетрахлорида кремния — с масс-спектром продуктов реакции, проведенной в ионном источнике масс-спектрометра. Дихлорисилен 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 —  $\text{SiCl}$  и  $\text{SiCl}_3$ .

### Экспериментальная часть

Работа выполнена на масс-спектрометрах МХ-1311 с фотополонизацией 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 ( $180^\circ\text{C}$ ) с помощью изолированной вольфрамовой спирали 3 (<sup>2</sup>). 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 фотополонизацией светом водородной лампы. Результаты этих измерений позволили идентифицировать в качестве промежуточных продуктов также частицы  $\text{SiCl}$  и  $\text{SiCl}_3$ . Смесь однохлористой меди с кремнием ( $\text{CuCl} : \text{Si} = 3 : 8$ , катализатор — металлическая медь в количестве 5 %) помещалась либо в стеклян-

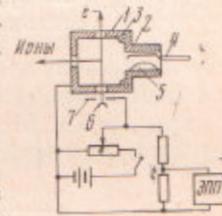


Рис. 1

\* Смесь однохлористой меди с кремнием марки Кр-1 с частицами размером 75—250  $\mu$   $\text{CuCl}$  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 ( $220^\circ$ ), либо в стеклянную трубку, нагреваемую в месте нахождения смеси вне источника ( $190^\circ$ ) с падением продуктов реакции без диафрагмы (рис. 2A и B). Величины потенциалов появления в обоих случаях совпадают.

Результаты измерений и их обсуждение. На рис. 3A изображены кривые появления ионов, образованных при электронном ударе из молекулы  $\text{SiCl}_4$ ; кривые появления ионов  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$  (рис. 3B) относятся к случаю, когда эти ионы образуются из продуктов реакции кремния с однохлористой медью. Кривые появления ионов  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$ , образовавшихся из молекулы тетрахлорида кремния, излома не имеют (рис. 3A).

В табл. 1 представлены результаты измерения потенциалов появления ионов (эв), образовавшихся при диссоциативной ионизации электронным ударом молекул чистого четыреххлористого кремния и продуктов реакции однохлористой меди с кремнием. Таким образом, ионы  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$  образуются в двух процессах:  $\text{SiCl}_2^+$  — из тетрахлорида кремния ( $19,4$  эв) и промежуточного продукта реакции  $\text{SiCl}_2$ .

Рис. 2. Источник ионов масс-спектрометра с фотопионизацией. 1 — разрешающая щель монохроматора, 2 — ионизация камера, 3 — нагреватель, 4 — термопара, 5 — ампула с реакционной смесью

пой ионизации: электронным ударом молекул чистого четыреххлористого кремния и продуктов реакции однохлористой меди с кремнием. Таким образом, ионы  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$  образуются в двух процессах:  $\text{SiCl}_2^+$  — из тетрахлорида кремния ( $19,4$  эв) и промежуточного продукта реакции  $\text{SiCl}_2$ .

Таблица 1

Ион	Тетрахлорид кремния		Продукты реакции
	наши измерения	лит. данные (*)	
$\text{SiCl}_4^+$	$11,6 \pm *$	$11,6 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,6 **$
$\text{SiCl}_3^+$	$11,9 \pm 0,6$	$12,9 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,6$
$\text{SiCl}_2^+$	$19,0 \pm 0,6$	$18,4 \pm 0,3$	$\left\{ \begin{array}{l} 11,4 \pm 0,6 \\ 19,4 \pm 0,6 \end{array} \right.$
$\text{SiCl}^+$	$19,9 \pm 0,6$	$20,5 \pm 0,3$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \pm 0,6 \\ 22,0 \pm 0,6 \end{array} \right.$

\* Величина потенциала появления иона  $\text{SiCl}_4^+$  принята в качестве эталона равной  $11,6$  эв, согласно работе (\*).

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

( $11,4$  эв);  $\text{SiCl}^+$  — из  $\text{SiCl}_4$  ( $22,0$  эв) и дихлорсилен ( $17,9$  эв) (рис. 3B). Из этих измерений следует, что дихлорсилен  $\text{SiCl}_2$  десорбируется в условиях реакции в газовую фазу.

В табл. 2 сведены результаты измерения потенциалов появления ионов (эв) из молекулы  $\text{SiCl}_4$  и продуктов реакции при фотопионизации. Ионы  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$  из молекулы  $\text{SiCl}_4$  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 —  $\text{SiCl}_2$  — оказался равным  $10,58$  эв, что с учетом ошибок измерения согласуется с величиной, полученной методом электронного удара.

Величины потенциалов появления ионов  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$  из тетрахлорида кремния, полученные методами электронного удара и фотоионизации, совпадают в пределах ошибок измерения. Поэтому можно считать достаточно достоверными и величины потенциалов появления ионов  $\text{SiCl}_1^+$  и  $\text{SiCl}_2^+$ , полученные методом электронного удара. Следовательно, образование в условиях реакции промежуточного продукта  $\text{SiCl}_2$  подтверждается.

Потенциал появления иона  $\text{SiCl}_5^+$ , образующегося при фотоионизации продуктов реакции, также оказывается меньше потенциала появления этого иона из молекулы  $\text{SiCl}_4$ , что свидетельствует об образовании в качестве промежуточного продукта, кроме дихлорсилана, еще и продукта

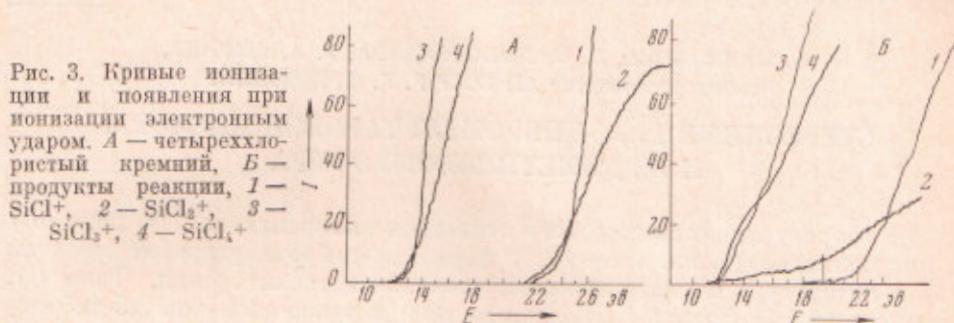
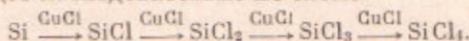


Рис. 3. Кривые ионизации и появления при ионизации электронным ударом. А — четыреххлористый кремний, Б — продукты реакции, 1 —  $\text{SiCl}_4^+$ , 2 —  $\text{SiCl}_3^+$ , 3 —  $\text{SiCl}_3^+$ , 4 —  $\text{SiCl}_4^+$

неполного хлорирования кремния  $\text{SiCl}_3$ . Ранее мы предполагали образование  $\text{SiCl}_3$  и в реакции кремния с хлористым водородом (2).

В некоторых опытах нами были зарегистрированы также и ионы  $\text{SiCl}$  ( $m/e = 63; 64; 65$ ), которые в условиях фотоионизации светом водородной лампы могут образоваться только при ионизации частиц  $\text{SiCl}$ . Малая интенсивность ионного тока (при  $h\nu = 12.3$  эв  $\sim 30$  ион/сек) не позволила в этом случае измерить потенциал появления. Ионы  $\text{SiCl}^+$  были зарегистрированы только в тех экспериментах, когда реакционная смесь находилась вблизи области ионизации (рис. 2А) и не наблюдались в случае расположения реакционной смеси вне источника ионов (рис. 2Б), что свидетельствует о малом времени жизни и большой реакционной способности промежуточного продукта  $\text{SiCl}$ .

Из изложенных результатов вытекает, что хлорирование элементарного кремния однохлористой медью (а также, видимо, и другими хлорирующими агентами) идет последовательно по схеме



Промежуточные частицы  $\text{SiCl}$  и  $\text{SiCl}_2$ , как и  $\text{SiCl}_3$ , образуются на поверхности, но в определенных условиях могут десорбироваться и выходить в газовую фазу. При протекании реакций такого типа в условиях взаимодействия кремния с органическими галоидопроизводными в присутствии меди продукты частичного хлорирования кремния образуются, например, за счет распада хлористых алкилов и могут принимать участие в образовании конечных продуктов взаимодействия кремния с органическими хлорпропионовыми.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
9 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Зубков, М. В. Тихомиров и др., ДАН, 159, 599 (1964). <sup>2</sup> В. Н. Комаров, М. В. Тихомиров, ЖФХ, 40, 2967 (1966). <sup>3</sup> R. H. Voughn, Phys. Rev., 10, 2967 (1966). <sup>4</sup> В. И. Веденесев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. <sup>5</sup> В. И. Зубков, М. В. Тихомиров и др., ДАН, 188, 594 (1969).