硅烷热分解制备硅原子簇

邓红梅 孙尧俊 王力平 吴泰琉 马礼敦 费 伦

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

关键词: 热分解, 原子簇, 硅

当前, 半导体硅原子簇的物理与化学性能已成为人们广泛研究的热点^[1]. 尽管近几年来硅原子簇研究取得很大进展, 但对于大于 10 个原子的硅原子簇的实验及理论研究尚很少见^[2]. 目前, 均采用在超高真空系统中, 利用脉冲激光蒸发硅棒获得硅原子簇, 然后进行分析、检测及化学反应研究, 还不能离开真空系统. 为此, 发展一种能够制备可观量的、在大气中稳定的原子簇的方法很有必要.

图 1 硅原子簇制备装置简图

Fig.1 Sketch for the production of silicon clusters

图 2 产物硅原子簇的 FAB-MS 谱
(* 为基峰)

Fig.2 FAB-MS for silicon clusters produced (* indicates the peaks of basic substance)

我们利用硅烷热分解的化学方法, 制备硅原子簇工艺, 如图 1 所示. 采用 Mo 丝加热, 以 Ar 气稀释 SiH_4 气体, 为防止气管喷嘴在反应中被产物堵塞, 使用了 Cup 2 保护, 控制温度在 1000°C , 流速 $v_{\text{SiH}_4}=0.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}}=0.45\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 生成的硅簇沉积在接收杯 (Cup 1) 的内壁上. 待系统冷却后, 取出接收杯, 即获得能稳定存在于大气中的各种聚集态的硅原子簇.

1994-04-18 收到初稿, 1994-10-17 收到修改稿. 联系人: 邓红梅.

图 3 产物硅原子簇的红外光谱

Fig.3 IR for silicon clusters

图 2 示出了制得产物硅原子簇的 FAB-MS 谱 (其中 $m/Z=136$ 和 154 的峰为质谱底物间硝基苄醇峰). 可以看出: (1) 可能存在 $m/Z=308$ 、 392 的 Si_{11}^+ 和 Si_{14}^+ 离子峰, 说明这两种簇离子在空气中相对较稳定. Si_{11}^+ 和 Si_{14}^+ 离子的较高稳定性与 Smalley 等人^[3] 利用激光蒸发法获得硅原子簇的稳定性讨论一致; (2) 当 $n > 24$ 时, 可能存在一些硅原子簇的氢化物或氢氧化物离子峰, 如: $m/Z=673$ 、 998 、

1053 及 1094 的离子峰可能组成为 Si_{24}H^+ 、 $\text{Si}_{35}(\text{H}_2\text{O})^+$ 、 $\text{Si}_{37}\text{OH}^+$ 和 $\text{Si}_{39}\text{H}_2^+$ 等. 其中的 Si-O 键还得到了图 3 所示红外光谱的证实, Si-O 的伸缩振动峰出现在 1081cm^{-1} 和 884cm^{-1} 处. 实验还发现, 样品在真空中进行脱吸附氧处理后, 其红外光谱仍保持不变. 这表明, 产物中存在部分硅原子簇的氢氧化物, 它们的存在可能是生成的活泼硅原子簇在大气中部分被氧化所致. 氢化硅原子簇的存在则可能是由硅原子簇与由 SiH_4 分解出的活泼氢化合而成; (3) 由于通过本法制得的硅原子簇尚未进行分离, 样品同时暴露在空气中, 因此, FAB-MS 谱中除上述提到的可能存在的上述离子峰外, 还出现了一些无法解释的杂离子峰. 但随着分离技术的发展, 我们相信, 将来有可能利用化学方法制备出单一尺寸的硅原子簇.

文中的红外光谱为黄月芳老师和舒义静老师协助完成, 特表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Rantala T T, Stockman M I. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93:7427
- 2 Jarrold M F, Constant V A. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67:2994
- 3 Elkind J L, Alford J M, Weiss F D. et al. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87:2397

Silicon Clusters Synthesized by the Thermal Decomposition of Silicane

Deng Hongmei Sun Yaojun Wang Liping Wu Tailiu Ma Lidun Fei Lun

(Research Center for Analysis & Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Silicon clusters are produced by a new chemical method. Comparing with the preparation method using laser evaporation, large amount of silicon clusters could have been obtained by this chemical decomposition of silicane and the clusters produced is stable in atmosphere. The FAB-MS spectra of the clusters is also discussed in this paper.

Keywords: Thermal decomposition, Clusters, Silicon