

*Journal of Organometallic Chemistry*, 429 (1992) 1–11  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22444

## Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften

### CXXXI \*. $C(SiH_3)_4$ , $HC(SiH_3)_3$ und $(H_3C)HC(SiH_3)_2$

Hans Bock <sup>a</sup>, Matthias Kremer <sup>a</sup> und Hubert Schmidbaur <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt 50 (Deutschland)*

<sup>b</sup> *Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1991)

#### Abstract

The compounds  $C(SiH_3)_4$ ,  $HC(SiH_3)_3$  and  $(H_3C)HC(SiH_3)_2$  are potential feedstock gases for the decomposition to amorphous hydrogenated silicon carbide thin films. The He(I) photoelectron spectra of the molecules are assigned both by radical cation state comparison with the homologous hydrocarbons neopentane and isobutane as well as by Koopmans' correlation with MNDO eigenvalues. The difference in effective nuclear charges,  $C > Si$ , causes distinct changes, e.g. the  $2s_C$  ionisations are lowered by about 2 eV. On heating in a low-pressure flow system,  $C(SiH_3)_4$  at 1000 K splits off  $H_3SiSiH_3 + H_2$  and a brown CVD film forms on the surface of the reactor.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $C(SiH_3)_4$ ,  $HC(SiH_3)_3$  und  $(H_3C)HC(SiH_3)_2$  sind mögliche Ausgangsgase für die Zersetzung zu dünnen Filmen von amorphem, wasserstoffhaltigem Siliciumcarbid. Die He(I)-Photoelektronen-Spektren der Moleküle werden sowohl durch Radikalkationzustands-Vergleiche mit den homologen Kohlenwasserstoffen Neopentan und Neobutan als auch durch Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten zugeordnet. Der Unterschied in den effektiven Kernladungen  $C > Si$  führt zu charakteristischen Änderungen, so werden die  $2s_C$ -Ionisationen um etwa 2 eV erniedrigt.  $C(SiH_3)_4$  spaltet beim Erhitzen auf 1000 K in einem Gasstrom unter vermindertem Druck  $H_3SiSiH_3 + H_2$  ab und an der Reaktoroberfläche bildet sich ein brauner CVD-Film.

#### Einleitung

Amorphes, Wasserstoff-haltiges Silicium (a-Si:H) ist ein neues Material von zunehmender technischer Bedeutung [2–8]. Seine wichtigsten Einsatzgebiete sind

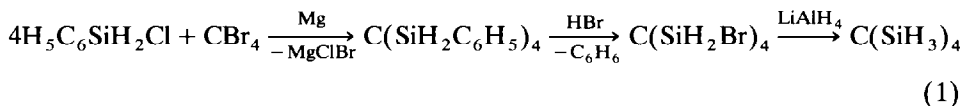
---

Correspondence to: Professor H. Bock, Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt 50, Deutschland.

\* Mitteilung CXXX vgl. Lit. 1.

die Dünnschicht- und Halbleiter-Technik und zahlreiche Anwendungen wie Dünnschicht-Transistoren in Flüssigkristall-Bildschirmen oder Photorezeptorfilme in Kopierern und Laserdruckern konnten bereits zur Marktreife entwickelt werden. Zu den herausragenden Eigenschaften von (a-Si:H)-Filmen gehören ihre mechanische Beständigkeit, die hohe Quantenausbeute über einen weiten Spektralbereich sowie die physiologische Unbedenklichkeit vor allem im Vergleich zu bisher verwendeten Materialien auf Basis von Se, SeTe, AsSe<sub>3</sub> oder CdS [2,5]. Als Nachteil erweisen sich noch die relativ hohen Fertigungskosten von (a-Si:H)-Filmen, die durch Chemical Vapor Deposition (CVD) oder modifizierte Verfahren wie photo-(Hg)-CVD oder deep-UV-CVD aus Silanen abgeschieden werden [5,6]. Hierbei sind, um einen hohen Wasserstoffgehalt und damit eine geringe Eigenleitfähigkeit zu erreichen, möglichst niedrige Temperaturen erwünscht. Zur Zeit gelten Plasma- (PECVD) sowie Laser-induzierte (LICVD) Verfahren als technisch am weitesten entwickelt: So enthält das bei der thermischen Zersetzung (CVD) von Monosilan SiH<sub>4</sub> oberhalb 770 K entstehende Material wegen der hohen Temperatur zwar weniger als 1% Wasserstoff und weist nur äußerst geringe Photoleitfähigkeit auf; jedoch lassen sich aus Silan/Disilan-Gemischen mit ArF-Excimerlasern bereits bei 670 K (a-Si:H)-Filme mit optisch und elektrisch befriedigenden Eigenschaften erzeugen [5].

Die optoelektrischen Eigenschaften von (a-Si:H)-Filmen lassen sich auch durch Dotierung mit Fremdelementen wie Kohlenstoff (a-SiC:H) oder Germanium (a-SiGe:H) gezielt beeinflussen. PECVD-Versuche belegen, daß vor allem Polysilylmethane vom Typ (H<sub>3</sub>Si)<sub>n</sub>CH<sub>4-n</sub> (n = 1–4) einen substituentenfreien Einbau von C-Atomen in das Si-Netzwerk ermöglichen [8]. So zeigen aus Disilylmethan (n = 2) [9–11] abgeschiedene (a-Si:H)-Filme hohe Photoleitfähigkeit bei gleichzeitig geringer Eigenleitfähigkeit [12], Eigenschaften, die sich bei Verwendung von Trisilylmethan (n = 3) [9] als Ausgangsmaterial noch weiter verbessern lassen [13]. Das bislang unbeschriebene Tetrasilylmethan C(SiH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (n = 4) konnte 1990 ausgehend von Chlorphenylsilan dargestellt werden [14]:



Die PECVD-Zersetzung von Tetrasilylmethan, die bereits 1987 zum Patent angemeldet wurde [15], läßt weitere Verbesserungen von (a-SiC:H)-Filmen erwarten.

Im folgenden wird über die unbekanntenen He(I)-PE-Spektren von Tetrasilylmethan [14], Trisilylmethan [9] und 1,1-Disilylethan [10], ihre Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Berechnungen sowie über die Gasphasen-Thermolyse von Tetrasilylmethan in einem Strömungsrohr unter angenähert unimolekularen Bedingungen berichtet [16].

## Experimenteller Teil

### Handhabung der Silyl-Kohlenwasserstoffe

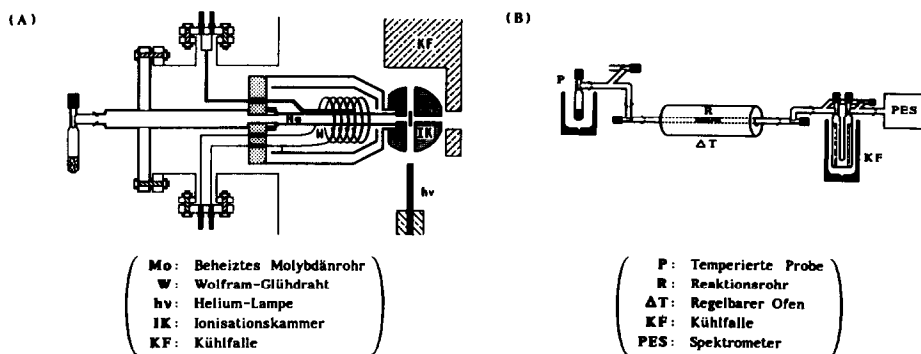
Obwohl die Substanzen kaum luftempfindlich sind [9,10,14], werden sie vorsichtshalber unter nachgereinigtem Argon in Schlenk-Fallen eingefüllt und bei 10<sup>-4</sup> mbar nochmals umkondensiert.

*Photoelektronen-Spektren* werden mit einem Spektrometer Leybold Heraeus UPG 200 aufgenommen, das je nach Meßbedingungen (meist 1000 cps) ein Auflösungsvermögen zwischen 10 und 20 meV besitzt. Die Energieskala wird durch Zudosieren von Edelgasen (Xe:  $^2P_{3/2} = 12.13$  eV,  $^2P_{1/2} = 13.43$  eV; Ar:  $^2P_{3/2} = 15.76$  eV,  $^2P_{1/2} = 15.94$  eV) kalibriert. Der Substanzdruck am Probeneinlaß des PE-Spektrometers liegt zwischen  $10^{-2}$  und  $5 \times 10^{-1}$  mbar und wird über den PTFE-Dosierhahn am Proben-Vorratsgefäß eingestellt. Die Substanz wird direkt hinter der Ionisationskammer an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock (Kühlfalle KF) ausgefroren, um Spektrometer-Kontaminationen zu verringern. Alle Spektren sind mit dem neuentwickelten Programm-Paket PES [16] aufgezeichnet worden, das auf Wunsch zur Verfügung steht. Es läuft auf Personalcomputern Atari-ST ( $\geq 2$  Mb, Festplatte, HPGL-Plotter, DMA-Interface) und unterstützt die on-line Registrierung von He(I)-PE-Spektren mit den Leybold Heraeus PE-Spektrometern UPG 200 und Mini-UPG. Mehr als 50 Programmfunktionen dienen der Darstellung, Verwaltung und interaktiven Bearbeitung der Meßdaten und erlauben beispielsweise Kalibrierung, Basislinienkorrektur, FFT-Rauschunterdrückung sowie gewichtete Subtraktionen aus Mehrkomponenten-Spektren. Die zur Zuordnung der Photoelektronen-Spektren verwendeten MNDO-Berechnungen wurden auf der VAX 11/750 des Arbeitskreises durchgeführt.

*Gasphasen-Thermolysen* von Tetrasilylmethan werden im geräteinternen Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold Heraeus UPG200 (Schema 1, A), oder in der variablen externen "Baukasten"-Apparatur (Schema 1, B) bei  $10^{-4}$  mbar Druck durchgeführt [16].

Die Thermolyse-Apparaturen werden zunächst durch Ausheizen auf 870 K von chemisorbierten Wasserspuren befreit, zur Reinheitskontrolle ein PE-Spektrum der Ausgangsverbindung registriert und danach die Temperatur der Reaktionszone in Schritten von 50 K erhöht.

Bei den Versuchen, die Kurzweg-Thermolyse von Tetrasilylmethan im internen Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold Heraeus UPG200 durchzuführen, tritt folgendes Meßproblem auf: Oberhalb der Zersetzungstemperatur von 1000 K steigt die Intensität der Grundlinie zwischen 10 und 21 eV derart an, daß keine PES-Banden mehr erkennbar sind. Aus diesem Grund wird in Einzel-



Schema 1.

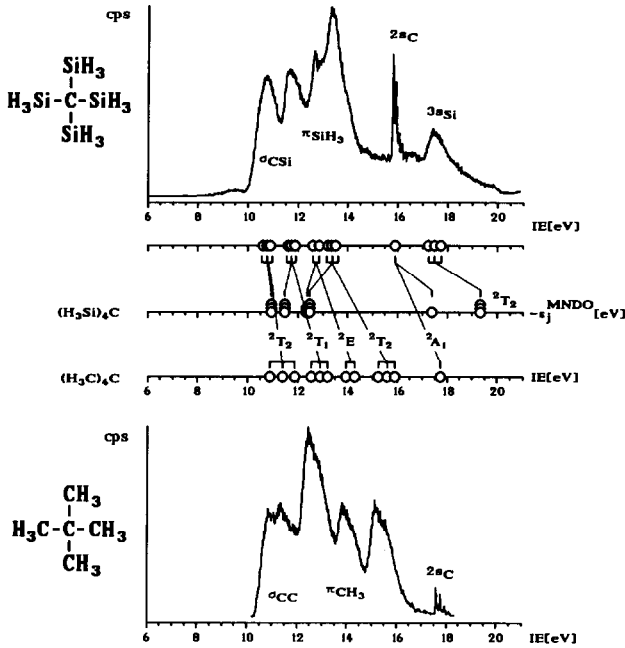


Fig. 1. He(I)-PE-Spektren von Tetrasilylemethan mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten  $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  sowie von Neopentan [18].

messungen der Thermolyseofen zunächst jeweils auf die gewünschte Temperatur geheizt und dann  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$  eindosiert. Nach jeder Messung muß die Ionisationskammer gereinigt und neu mit Graphit beschichtet werden.

### He(I)-Photoelektronen-Spektren und ihre Zuordnung

#### $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$

Das 17-atomige Molekül enthält 32 Valenzelektronen. In seinem He(I)-PE-Spektrum zwischen 6 und 21 eV (Fig. 1) werden übereinstimmend mit den unter der Annahme von  $T_d$ -Symmetrie durchgeführten MNDO-Berechnungen [16,17] (Fig. 2) insgesamt 15 Ionisierungen beobachtet.

Die Spektren-Zuordnung erfolgt vorteilhaft ausgehend von der Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ , durch Radikalkationenzustands-Vergleich mit dem iso(valenz)elektronischen Neopentan  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  [18]:

Der nur 1.5 eV breiten PES-Bande von  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$  bei 10.75 eV werden die drei  $\sigma_{\text{SiC}}$ -Ionisierungen zugewiesen, die aus dem formalen Grundzustand  $\tilde{X}(^2T_2)$  durch eine, vermutlich nur geringe Jahn/Teller-Aufspaltung hervorgehen. Im Bereich zwischen 11.5 und 14.5 eV sollten insgesamt acht Radikalkationenzustände mit dominierenden  $\pi_{\text{SiH}_3}$ -Anteilen folgen (Fig. 1 und 2); Bandenmaxima sind bei 11.75 eV ( $^2T_1$ ), 12.6 eV ( $^2E$ ) sowie 13.35 eV ( $^2T_2$ ) zu erkennen. Die nadelartige PES-Bande mit deutlicher Schwingungsfeinstrukturierung bei 15.9 eV ist nach den MNDO-Berechnungen auf einen  $2s_{\text{C}}$ -Radikalkationenzustand ( $^2A_1$ ) zurückzuführen, während ein weiterer, formal dreifach entarteter mit überwiegenderen  $3s_{\text{Si}}$ -Beiträgen bei 17.49 eV ( $^2T_2$ ) beobachtet wird.

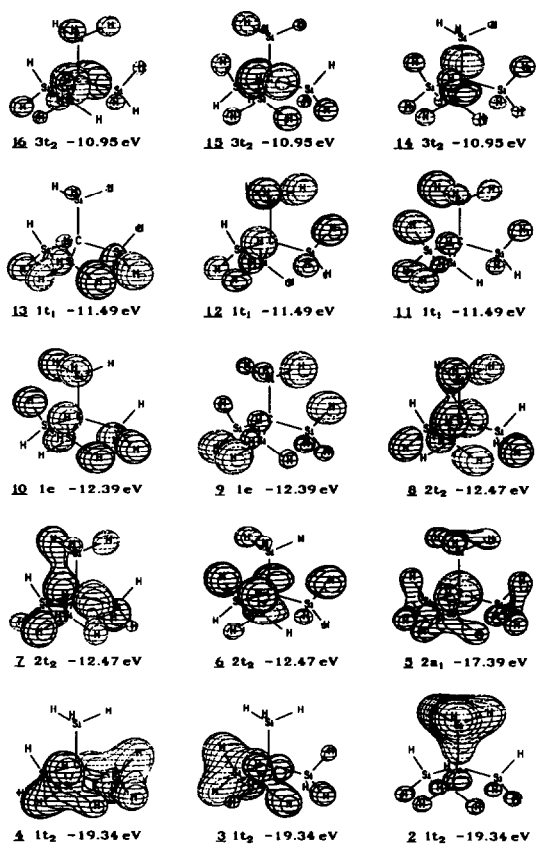


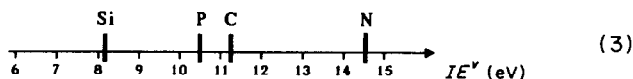
Fig. 2. MNDO-Eigenwerte  $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  und -Orbitaldiagramme  $\psi_j^{\text{MNDO}}$  für  $j = 2$  bis 16 sowie deren Kennzeichnung innerhalb der angenommenen  $T_d$ -Symmetrie.

Ein Radikalkationenzustands-Vergleich von Tetrasiliummethan und Neopentan [18] (Fig. 1) legt nahe, daß die Sequenz  ${}^2T_2 < {}^2T_1 < {}^2E < {}^2T_2 < {}^2A_1$  erhalten bleiben sollte. Der Schwerpunkt der ersten 11 Ionisierungen von  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$  liegt bei 12.1 eV und ist aufgrund der von Kohlenstoff zu Silicium abnehmenden effektiven Kernladung gegenüber  $\overline{IE} = 13.5$  eV im Neopentan-PE-Spektrum um 1.4 eV abgesenkt. Die Jahn/Teller-Aufspaltung entarteter Radikalkationenzustände bei Symmetrierniedrigung, z.B.  $T_d \rightarrow C_{2v}$ , sollte mit dem von  $d_{\text{CC}} = 153$  pm auf  $d_{\text{CSi}} = 187.5$  pm zunehmenden Bindungsabstand geringer werden [19–21]. Erwartungsgemäß belegt der He(I)-PE-Spektrenvergleich (Fig. 1), daß die Jahn/Teller-Aufspaltungen vom Typ  $T_2 \rightarrow B_1 + 2B_2$ ,  $T_1 \rightarrow A_2 + B_1 + B_2$  oder  $E \rightarrow B_1 + B_2$  bei  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  deutlicher zu erkennen sind als bei  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$ .

PE-spektroskopisch erstaunt vor allem der Befund, daß die  $2s_{\text{C}}$ -Ionisierung [22] von  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$  nach Koopmans-Zuordnung (Fig. 1 und 2) um nahezu 2 eV geringer sein sollte als die vom  $3s_{\text{Si}}(1t_2)$ -Typ. Die zugehörigen MNDO-Ladungsordnungen:

$$\begin{array}{ccc}
 -1.71 & +1.59 & -0.39 & & -0.12 & > 0.00 & < 0.00 & & (2) \\
 \text{C} \leftarrow \text{Si} \text{---} \text{H}_3 \text{---} & & & & \text{C} \leftarrow \text{C} \text{---} \text{H}_3 \text{---} & & & & 
 \end{array}$$

veranschaulichen die zugrundeliegende Polarisierung des Molekülgerüsts. Insgesamt erfaßt die Parameter-Optimierung [19,20] des semiempirischen MNDO-Rechenverfahrens [23] zahlreiche und vielfältige Meßergebnisse zufriedenstellend und sollte daher auch den experimentell aus Atomionisierungsenergien entnehmbaren Unterschied in den effektiven Kernladungen von Kohlenstoff- und Silicium-Zentren [19,20,24]



bezüglich seiner Größenordnung widerspiegeln. Vierfache Silyl-Substitution eines Kohlenstoff-Zentrums erhöht somit dessen Elektronendichte offensichtlich stärker als erwartet [24].

### $HC(SiH_3)_3$ und $(H_3C)HC(SiH_3)_2$

Im He(I)-PE-Meßbereich von Trisilylmethan, welches 26 Valenzelektronen enthält, werden nach Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$ , mit MNDO-Eigenwerten 12 Ionisierungen erwartet (Fig. 3). Das photoelektronen-spektroskopische Bandenmuster wird hiernach (vgl. Fig. 4A) sowie durch Radikalkationzustands-Vergleich mit Isobutan [18] wie folgt zugeordnet:

Bei 10.58 eV erfolgt die Ionisierung in den zweifach entarteten  $\sigma_{CSi}$ -Radikalkation-Grundzustand. Der wenig strukturierten PES-Bande zwischen 11.5 und 12.6 eV sind vier Radikalkationzustände zuzuweisen, einer mit deutlichem  $\sigma_{CH^2}$ -Beitrag ( ${}^2A_1$ ) bei 11.7 eV sowie drei mit  $\pi_{SiH_3}$ -Anteilen bei 11.9 eV ( ${}^2A_2$ ) und 12.3 eV ( ${}^2E$ ). Drei weitere  $\pi_{SiH_3}$ -Ionisierungen werden bei 13.1 eV ( ${}^2E$ ) und 14.1 eV ( ${}^2A_1$ ) beobachtet. Die PES-Bande bei 16.6 eV, die andeutungsweise eine Schwingungsfinestruktur zeigt, wird auf die Ionisation in einen Radikalkationzustand mit erheblichem  $2s_C$ -Beitrag zurückgeführt. Die intensitätsschwache Ionisierungsbande bei 17.5 eV enthält die entarteten  $3s_{Si}$ -( ${}^2E$ )-Zustände (vgl. Fig. 4A: 1e).

Ein Vergleich äquivalenter Radikalkationzustände von Trisilylmethan und Isobutan zeigt erneut die Auswirkung der geringeren effektiven Kernladung von Silicium relativ zu Kohlenstoff. Die mittlere Ionisierungsenergie der ersten neun PES-Banden von  $HC(SiH_3)_3$  liegt bei 12.2 eV und ist gegenüber Isobutan [18] um 1.3 eV abgesenkt. Diese Schwerpunkts-Verschiebung erreicht somit nahezu die in den tetrasubstituierten Molekülen  $C(EH_3)_4$  (Fig. 1:  $\Delta\bar{I}E_{C-Si} = 1.4$  eV). Jahn/Teller-Aufspaltungen  $C_{3v}$ -entarteter Radikalkationzustände, die im He(I)-PE-Spektrum von Isobutan (Fig. 3) im Mittel  $\Delta IE_{J/T} = 0.2$  eV betragen, werden bei Trisilylmethan vermutlich infolge des gegenüber  $d_{CC}$  vergrößerten Abstandes  $d_{CSi}$  nicht mehr aufgelöst. Die Umkehr der Radikalkationzustand-Sequenz  ${}^2E(\sigma_{CSi}) < {}^2A_1(\sigma_{CH} + \pi_{SiH_3})$  in  $HC(SiH_3)_3$  gegenüber  ${}^2A_1(\sigma_{CH} + \pi_{CH_3}) < {}^2E(\sigma_{CC})$  in  $HC(CH_3)_3$  findet sich auch beim iso(valenz)elektronischen Vergleich  $\sigma_{CH} \rightarrow n_N$  der Amine  $N(EH_3)_3$  [18,19,25] in deren He(I)-PE-Spektren bestätigt. Trotz der Einebnung des  $NSi_3$ -Gerüsts ist die  $n_N(a_1)$ -Ionisierung von  $N(SiH_3)_3$  mit 9.7 eV [19,25] erheblich höher als die von  $N(CH_3)_3$  mit 8.44 eV [18] und stützt daher die Annahme, daß die Delokalisation der positiven Ladung via formaler  $n_N/\pi_{EH_3}$ -Hyperkonjugation mit zunehmendem Abstand  $d_{NE}$  erheblich absinkt. Diese Interpretation läßt sich auf die Radikalkationzustände von  $HC(EH_3)$  übertragen, wenn

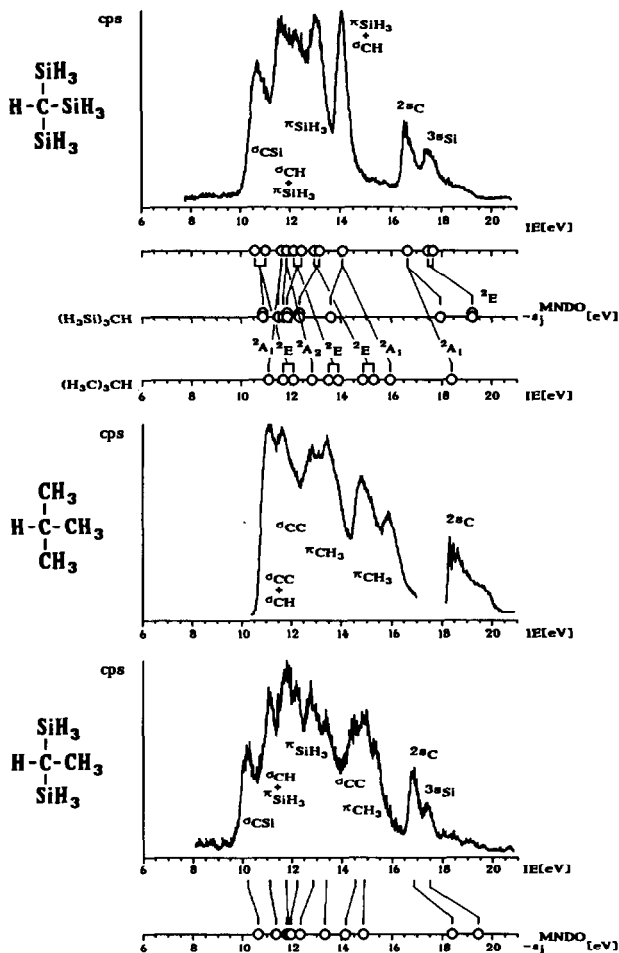
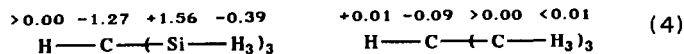


Fig. 3. He(I)-PE-Spektren von Trisilylmethan und von 1,1-Disilylethan mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten  $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  sowie von Isobutan [18] zum Radikalkationzustands-Vergleich.

zugleich die Unterschiede in den effektiven Kernladungen (3) berücksichtigt werden.

Zusätzlich zum Radikalkationzustands-Vergleich  $\text{HC}(\text{EH}_3)_3$  seien wiederum die MNDO-Ladungsordnungen angegeben:



Erneut (2) wird die relativ starke Polarisierung des Molekülgerüsts von Trisilylmethan infolge der unterschiedlichen effektiven Kernladungen  $\text{Si} < \text{C}$  (3) deutlich, die sich bis auf die als negativ berechneten Silyl-Wasserstoffe erstreckt.

1,1-Disilylethan  $(\text{H}_3\text{C})\text{HC}(\text{SiH}_3)_2$  enthält ebenfalls 26 Valenzelektronen, weist jedoch maximal die Symmetrie  $C_s$  auf, so daß sich seine Radikalkationzustände lediglich nach dem Symmetrieverhalten bezüglich der Spiegelebene durch die

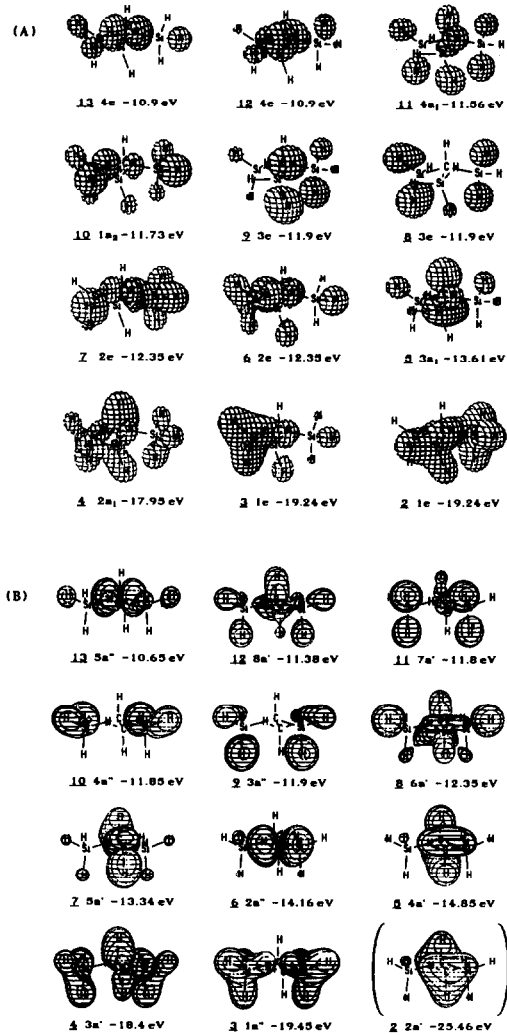


Fig. 4. MNDO-Eigenwerte und -Orbitaldiagramme von Trisilylmethan (A) und von 1,1-Disilylethan (B) sowie deren Kennzeichnung innerhalb der angenommenen Symmetriegruppen  $C_{3v}$  und  $C_s$ .

Rassen  $A'$  und  $A''$  klassifizieren lassen. Die MNDO-Orbitaldiagramme (Fig. 4B) verdeutlichen, daß jeweils zahlreiche Kombinationen  $CH/SiH_3$ ,  $CH/CH_3$ ,  $CSi/SiH_3$ ,  $CH_3/SiH_3$  und  $CC/CH_3$  auftreten. Eine geometrieoptimierte MNDO-Berechnung sagt für den Bereich zwischen 6 und 21 eV insgesamt 11 Eigenwerte voraus (Fig. 3 und Fig. 4B). Mit allen Vorbemerkungen übereinstimmend zeigt 1,1-Disilylethan ein "aufgefächertes" He(I)-PE-Spektrum mit Bandenmaxima bei 10.3, 11.1, 11.8, 12.2, 12.9, 13.4, 14.6, 14.9, 15.4, 16.9 und 17.5 eV (Fig. 3). Seine Zuordnung geht daher—unter Einbeziehung nützlicher Hinweise aus den  $M^{+}$ -Zustandsvergleichen mit den iso(valenz)elektronischen Molekülen  $HC(SiH_3)_3$  und  $HC(CH_3)_3$  (Fig. 3)—vor allem von der Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$ , mit MNDO-Eigenwerten (Fig. 3) aus.



Die Ionisierung in den Radikalkation-Grundzustand mit dominierendem  $\sigma_{\text{CSi}^-}$ -Anteil wird bei 10.3 eV beobachtet. Die PES-Bande bei 11.1 eV ist auf einen Radikalkationzustand mit  $\sigma_{\text{CH}}/\pi_{\text{SiH}_3}$ -Hauptanteilen zurückzuführen. Zwischen 11.8 und 12.9 eV erfolgen vier  $\text{SiH}_3$ -Ionisierungen während eine weitere bei 13.4 eV in einen Radikalkationzustand führen sollte (Fig. 4B), der neben  $\sigma_{\text{SiH}}$ -Anteilen  $\sigma_{\text{CC}}$  und  $\sigma_{\text{CH}}$ -Beiträge aufweist. Im Ionisationsbereich zwischen 14 und 16 eV sind Intensitätsmaxima bei 14.6, 14.9 und 15.4 eV zu erkennen, die drei Radikalkationzuständen mit überwiegenden  $\sigma_{\text{CC}}$ - und  $\pi_{\text{CH}_3}$ -Anteilen zugeordnet werden. Bei 16.9 und 17.5 eV erfolgen Ionisierungen in zwei Radikalkationzustände mit dominierenden  $2s_{\text{C}}$ - und  $3s_{\text{Si}}$ -Beiträgen.

Alle drei iso(valenz)elektronischen Moleküle  $\text{HC}(\text{EH}_3)_3$  zeigen somit—abgesehen von den detailliert diskutierten Unterschieden in den jeweiligen Ionisationsmustern—He(I)-PE-Spektren vergleichbaren Typs: Im Bereich zwischen 10 und 16 eV überlappen zahlreiche Gerüstionisierungen, und oberhalb 16 eV folgen die  $2s_{\text{C}}$ - und  $3s_{\text{Si}}$ -Radikalkationzustände. Erwartungsgemäß (3) verschiebt steigender Si-Gehalt den Schwerpunkt zu niedrigeren Energien (Fig. 1 und 3). Auch für  $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$  wird die erste vertikale Ionisierung erst oberhalb 10 eV beobachtet.

### Niederdruck-Thermolyse von $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$

Die PE-spektroskopische Gasanalytik ist optimal geeignet, die thermische Zersetzung luftempfindlicher Verbindungen im Millimolmaßstab und in einem Gasstrom unter  $10^{-4}$  mbar Druck anhand der sich ändernden "Ionisations-

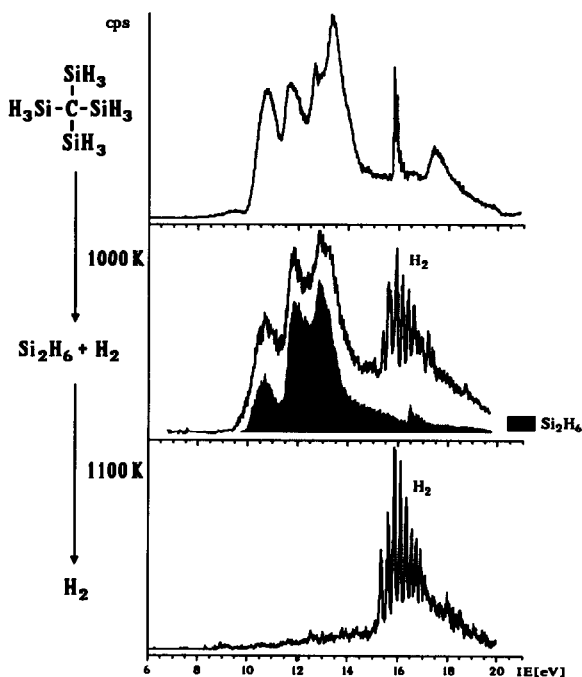


Fig. 5. He(I)-PE-Spektren bei Kurzweg-Thermolyse von Tetrasilylmethan.

Fingerabdrücke" fortlaufend zu verfolgen [26]. Trotz der bei thermischer Zersetzung von  $C(SiH_3)_4$  in der Kurzwegpyrolyse-Anordnung (Schema 1) des Hochleistungsspektrometers UPG 200 auftretenden Meßprobleme (vgl. Exp. Teil) gelingt es, He(I)-PE-Spektren temperaturabhängig zu registrieren (Fig. 5).

Das bei 1000 K aufgezeichnete He(I)-PE-Spektrum (Fig. 5) belegt, daß bei dieser Temperatur die Zersetzung bereits vollständig abläuft: Das Ionisationsmuster von  $C(SiH_3)_4$  (Fig. 1 und 5) ist nicht mehr zu erkennen. Anhand der neuen Banden bei 10.5, 11.8 sowie 12.8 eV ist das Entstehen von Disilan nachzuweisen (Fig. 5: schwarzes Vergleichsspektrum [19,27]). Die intensiven PES-Nadeln im Bereich um 16 eV zeigen an, daß weiterhin erhebliche Mengen Wasserstoff abgespalten werden. Bei 1100 K werden außer den markanten Schwingungsstruktur-Nadeln von  $H_2$  keine weiteren PES-Banden mehr beobachtet. Bei zusätzlich durchgeführten "externen" Thermolysen in transparenten Quarzrohren (Schema 1), die über einen Normschliff mit dem PE-Spektrometer verbunden sind, wird gleichzeitig die Abscheidung eines braunen Ringes aus amorphem und möglicherweise C- und H-Anteile enthaltendem Silicium beobachtet. Dieser Befund legt für die Kurzweg-Thermolyse von  $C(SiH_3)_4$  oberhalb 1000 K, bei der nur noch  $H_2$  als Thermolyseprodukt PE-spektroskopisch nachzuweisen ist (Fig. 5), ebenfalls eine Abscheidung von amorphem  $Si_x(H,C)_y$  nahe. Die hiermit zwangsläufig verbundene statische Aufladung der Thermolyserohr-Wandung würde zugleich das unerwartete Meßproblem plausibel erklären.

Eine ins Positive gekehrte Schlußfolgerung ist demnach, daß Polysilylmethan-Derivate geeignete CVD-Ausgangsmaterialien darstellen.

## Dank

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Substanzproben wurden von den Herren Dr. R. Hager und Dr. J. Zech präpariert.

## Literatur

- 1 H. Bock, M. Kremer, B. Solouki und M. Binneties, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 315.
- 2 J.D. Joannopoulos und G. Lucovsky, (Hrsg.) *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I, Structure Preparation and Devices*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- 3 G. Winterling, *Phys. Unserer Zeit*, 16 (1985) 50.
- 4 K.L. Kompa, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1287; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1314.
- 5 Forschungsbericht K. Hesch und P. Hess, Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg; H. Oetzmann und C. Schmidt, Asea-Brown Boveri, Corporate Research Heidelberg, FKZ: 13N5363/8, Laufzeit 1.5.85-30.4.89.
- 6 I.P. Herman, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1323.
- 7 J.J. O'Brien und G.H. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5782.
- 8 N. Auner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 38 (1990) 1372.
- 9 (a) H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch., Teil B*, (1986) 1527; (b) J. Zech und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2087; (c) R. Hager, O. Steigelmann und H. Schmidbaur, *ibid.*, 122 (1989) 2115.
- 10 (a) H. Schmidbaur und R. Hager, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 571; (b) H. Schmidbaur, J. Zech, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 B. Fieselmann und C.R. Dickson, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 1.
- 12 W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur und G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (1989) 1666.

- 13 B. Fieselmann, M. Milligan, A. Wilczynski, J. Pickens und C.R. Dickson, 19th IEEE, New Orleans 1987, Abstr. 19, S. 1510.
- 14 R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H.E. Robertson und D.W.H. Rankin, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 204; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 201.
- 15 (a) C.R. Dickson, EP-A-0.233.613 (1987), Solarex Corp.; (b) H. Schmidbaur und R. Hager, DE 3941997C1 (1991), Phototronics Solartechnik.
- 16 M. Kremer, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, 1991.
- 17 Vgl. auch: (a) J. Toman, A.A. Frost, S. Topiol, S. Jacobson und M.A. Ratner, *Theor. Chim. Acta*, 58 (1981) 285; (b) C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 11.
- 18 K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Press, Tokyo und Halsted Press, New York, 1981.
- 19 Vgl. hierzu die Übersicht H. Bock und B. Solouki, *Photo-electron Spectra of Silicon Compounds in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989, S. 555–653 und Lit. zit.
- 20 Vgl. H. Bock, *Grundlagen der Silicium-Chemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen*, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1659–1682; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1627–1650 und Lit. zit.
- 21 Vgl. J.W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 1977 und Lit. zit.
- 22 Vgl. z.B. (a) G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J.P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 2213; (b) G. Bieri, J.D. Dill, E. Heilbronner und A. Schmelzer, *ibid.*, 60 (1977) 2234.
- 23 (a) M.J.S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899; (b) M.J.S. Dewar, J. Friedheim, G. Graday, E.F. Healey und J.P. Stewart, *Organometallics*, 5 (1986) 375.
- 24 H. Bock, J. Meuret und U. Stein, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 65.
- 25 S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, W.J. Savage und R.A. Whiteford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 68 (1972) 934.
- 26 (a) H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 427. Vgl. auch: (b) H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 518; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 505; (c) H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H.P. Wolf, *J. Mol. Struct.*, 173 (1988) 31 und jeweils Lit. zit.
- 27 Vgl. H. Bock, W. EnBlin, F. Feher und R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 668.