

Absorptionsspektrum von Si_2H_x bei der Pulsradiolyse von Monosilan

D. Perner und A. Volz

Institut für Physikalische Chemie
der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich
(Z. Naturforsch. **29a**, 976–978 [1974];
eingegangen am 23. April 1974)

Si_2H_x , detected by the Pulse Radiolyse of Monosilane

A pulse radiolysis study of monosilane resulted in the detection of a species Si_2H_x which absorbed in the 270 to 290 nm region. Kinetic measurements have shown that this species is formed in an ion-molecule reaction.

Bei blitzphotolytischen Untersuchungen in Monosilan wurden SiH^1 und Si_2^2 in Absorption beobachtet. Bei elektrischen Entladungen durch Monosilan wurde im Bereich von 480–650 nm das Absorptionsspektrum von $\text{SiH}_2^1\text{B}_1 - ^1\text{A}_1$ gefunden³. Absorptionsspektren von SiH_3 und SiH_2 im Zustand $^3\Sigma_g^-$ wurden bisher vergeblich gesucht.

Daher wird in der vorliegenden Untersuchung Monosilan durch Elektronenpulse zersetzt, die entstehenden Radikale werden mittels Absorptionspektrographie nachgewiesen. Dabei wird neben anderen Absorptionen ein bisher unbekanntes Bandensystem bei 280 nm einer intermediären Wasserstoff-Silicium-Verbindung beobachtet.

Experimentelles und Ergebnisse

In der vorliegenden Untersuchung wird das Monosilan in einer bereits beschriebenen Apparatur zur Pulsradiolyse⁴ angeregt und die entstehenden Radikale mittels Absorptionsspektrographie nachgewiesen. Die Spektren werden mit einer Blitzlampe (2 μs Halbwertsdauer) auf Kodak 1-0 Film aufgenommen. Kinetische Messungen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher 1P 28 (RCA) durchgeführt.

Sensibilisierte Zersetzung von Monosilan. In einem Gemisch von Monosilan mit Helium zeigen sich direkt nach der Anregung starke, rot abgeschattete Absorptionsbanden zwischen 270 und 290 nm (Abb. 1 a *). Die vergleichbaren Banden in SiD_4 (Abb. 1 b *) sind intensiver und zeigen schärfere Bandenkanten. Die Absorption gehört einer Wasserstoff-Silicium-Verbindung an, wie die spektrale Verschiebung bei Deuterierung beweist.

Die Banden erscheinen mit der spektralen Auflösung von 0,03 nm diffus. Außerdem nimmt die optische Dichte der Absorption bei 286,12 nm mit

Verlängerung des Lichtweges von 4 auf 6 m proportional zu, was beweist, daß unter den experimentellen Bedingungen die Absorption keine verborgene Feinstruktur besitzt, die von dem Spektrographen nicht aufgelöst wird.

Zwischen 340 und 400 nm werden noch weitere Absorptionsbanden von wasserstoffhaltigen Spezies beobachtet. Die gemessenen Wellenlängen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Absorptionen von Si und Si_2 sowie Emissionen von Si werden ebenfalls beobachtet.

| SiH_4 (nm) | SiD_4 (nm) |
|------------------------|-------------------------------------|
| 398,2 a | 400,3 a 396,3 a, b 394,2 a, b |
| 364,6 b | 365,0 b 360,9 b |
| 353,0 | 353,88 |
| 348,1 | 348,96 |
| 343,3 b | 343,9 b |
| 291,2 a, b | 290,7 a, b |
| 286,3 | 286,12 |
| 282,1 | 281,95 |
| 277,9 a | 278,13 |
| 274,4 b | 274,5 b 271,2 b 268,5 b |

Tab. 1. Wellenlängen der Banden wasserstoffhaltiger Intermediärer bei der Pulsradiolyse sowohl von reinem Monosilan als auch von Monosilan/Heiligem-Gemischen.

a Bande wird nur bei der Helium sensibilisierten Zersetzung beobachtet.
b sehr schwache Bande.

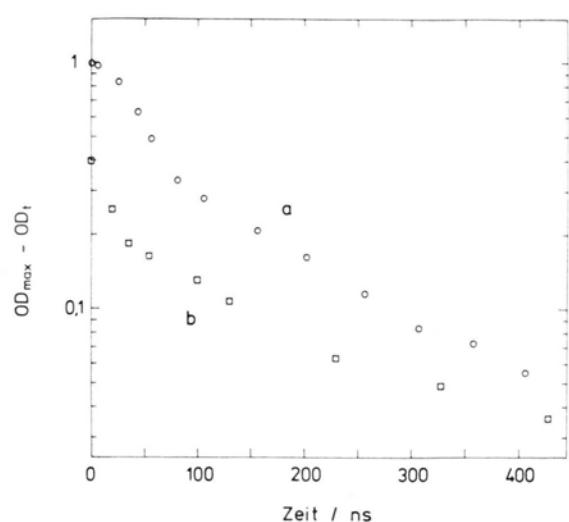


Abb. 2. Bildungskinetik von Si_2D_x , Auftragung nach erster Ordnung der dekadischen optischen Dichte im Maximum (OD_{max}) minus der optischen Dichte zur Zeit t (OD_t). Wellenlänge 286,12 nm, optische Bandbreite 0,15 nm, Lichtweg 4 m.

a) 2 Torr SiD_4 /3 atm He, absorbierte Energie 16×10^{18} eV;
b) 145 Torr SiD_4 , absorbierte Energie 11×10^{18} eV.

Reprint should be requested from Dr. D. Perner, Institut für Physikalische Chemie, Kernforschungsanlage Jülich, D-5170 Jülich, BRD.

* Abbildung 1 auf Tafel S. 976 a.

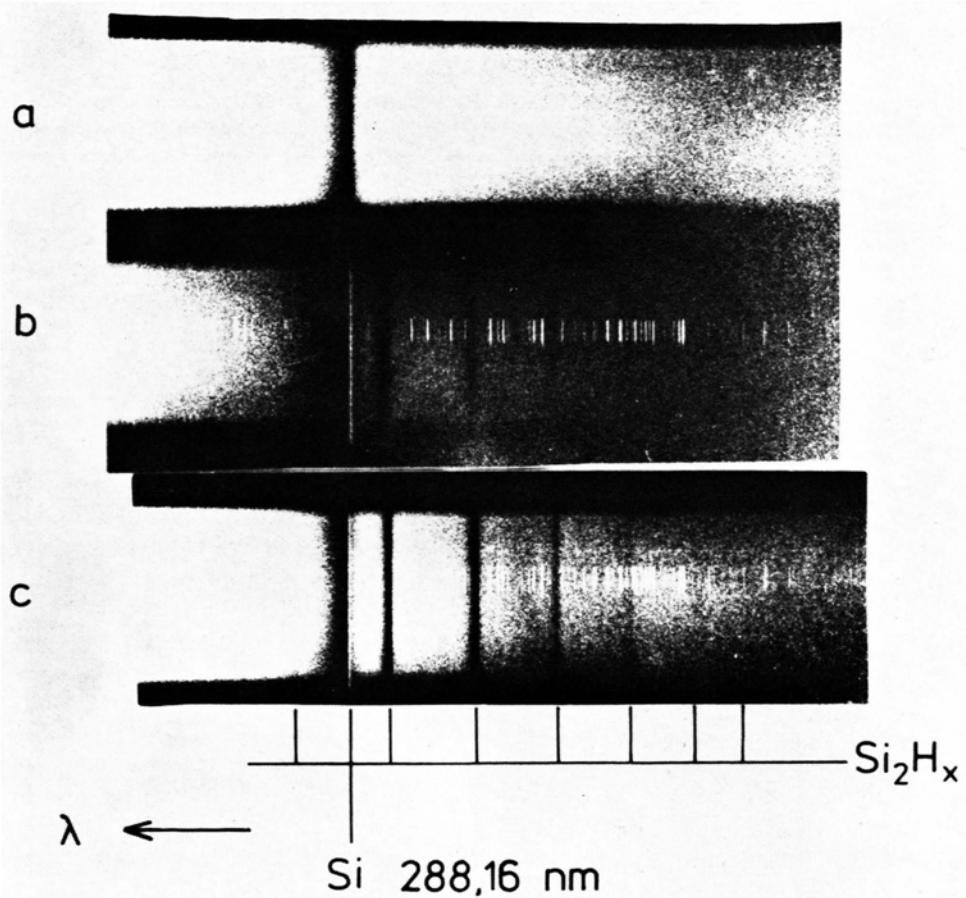


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Si_2H_x (b) und Si_2D_x (c) direkt nach der Anregung mit 600 keV Elektronenpulsen aufgenommen. Absorbierte Energie $1,6 \times 10^{19}$ eV, Lichtweg 6 m, Spektrograf Spex 1800 II (Gitter 1200 Striche/mm, Blaze-Winkel für 200 nm), Bandbreite 0,03 nm, 1. Ordnung, Vergleichsspektrum Fe.

- a) Lichtpuls allein;
- b) Anregung eines Gemisches von 5 Torr SiH_4 /3 atm He;
- c) Anregung eines Gemisches von 5 Torr SiD_4 /3 atm He.

Die Bildung der bei 286,12 nm absorbierenden Spezies (Abb. 2 a) verläuft rasch. Trägt man die Abreaktion dieser Spezies nach der 2. Ordnung auf, so ergibt sich eine Gerade. Die Halbwertszeit direkt nach der Anregung beträgt 5,0 μ s.

Bei der sensibilisierten Zersetzung von Monosilan (~ 5 Torr) in Stickstoff bzw. Wasserstoff (~ 3 atm) treten die Banden bei 280 nm nur schwach auf.

Reines Silan. In Monosilan von 150 und 300 Torr werden nur die Banden von wasserstoffhaltigen Silizium-Verbindungen zwischen 270 und 290 nm sowie zwischen 340 und 370 nm in Absorption beobachtet (Tabelle 1). Unterhalb von 300 nm wird eine kontinuierlich erscheinende Absorption beobachtet, die in SiH_4 stärker ist als in SiD_4 .

Die Bildung und Abreaktion der bei 286,12 nm in SiD_4 absorbierenden Spezies ist unabhängig vom Silandruck. In Abb. 2 b ist die Bildungskinetik aufgetragen. Die Auftragung der Abreaktion in 150 Torr SiD_4 nach der 2. Ordnung ergibt eine Gerade. Die Halbwertszeit direkt nach der Anregung beträgt 4,6 μ s.

Ein Vergleich der den Ausbeuten proportionalen optischen Dichten findet sich in Tabelle 2.

Tab. 2. Maximale optische Dichten bei 286,12 nm, Lichtweg 4 m, optische Bandbreite 0,13 nm.

| Zellenfüllung | absorbierte Energie (eV/Puls) | $\log I_0/I$ |
|------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| 150 Torr SiD_4 | 11×10^{18} | 0,4 |
| 300 Torr SiD_4 | 19×10^{18} | 0,3 |
| 2 Torr $\text{SiD}_4/$ 3 atm He | 16×10^{18} | 1,0 |

Diskussion

Die stärksten Absorptionsbanden der Intermediären bei 270 – 290 nm (Abb. 1) scheinen einer Schwingungsprogression anzugehören mit einer Grundschwingungsfrequenz des oberen elektronischen Zustandes von ca. 500 cm^{-1} . Der Isotopieeffekt ist mit $\sim 3\%$ so gering, daß die Spezies SiH_2 und SiH_3 mit Sicherheit dafür nicht in Frage kommen. Wir nehmen aufgrund der beobachteten Schwingungsfrequenz an, daß es sich um eine Si-Si-Schwingung handelt. Die einfachste mögliche Verbindung wäre ein Teilchen der Zusammensetzung Si_2H_x . Wegen der raschen Bildung (Abb. 2) lassen sich Teilchen mit mehr als zwei Siliziumatomen ziemlich sicher ausschließen.

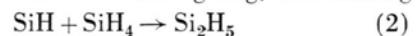
Die Reaktion nach der 2. Ordnung dieser Spezies sowohl in reinem Monosilan als auch in Monosilan/Helium weist auf eine Radikalkombination hin. Eine solche Reaktion erwartet man grundsätzlich für die Radikale SiH_3 , Si_2H_5 und SiH_2SiH_2 im Grundzu-

stand. Für SiH_2 , SiH_3SiH und SiH_2SiH ist eine Reaktion mit Monosilan möglich, wie sie für SiH_2 tatsächlich gefunden^{5, 6} und für SiH_3SiH ⁶ postuliert wurde.

Durch direkte Zersetzung von Monosilan kann das Si_2H_x nicht gebildet werden. Eine Möglichkeit wäre eine Radikalkombination (1).



Damit läßt sich aber die rasche Bildung, die in einigen 100 ns abgeschlossen ist (Abb. 2), nicht erklären. Die Reaktion Intermediärer mit Silan wie z. B. Reaktion (2) wäre zwar rasch genug, den Anstieg

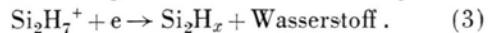


in Abb. 2 b zu beschreiben, jedoch zeigen die Messungen im Gemisch Monosilan/Heilium, daß zumindest ein Teil des Si_2H_x schneller gebildet wird als mit einer Neutralreaktion vereinbar wäre.

Demnach muß die Zusammenlagerung über Ionen-Molekül-Reaktionen erfolgen, und das Si_2H_x entsteht durch Neutralisation der Ionen. Der sigmoiden Verlauf direkt nach der Anregung (Abb. 2 a) zeigt deutlich vorgelagerte Reaktionsstufen an.

Bei der ionisierenden Anregung von Monosilan werden vorwiegend die Primärionen SiH_2^+ und SiH_3^+ gebildet⁷. Über Ionen-Molekül-Reaktionen mit dem Monosilan reagieren diese Ionen weiter, so daß je nach Verweildauer und Monosilandruck verschiedene aggregierte Ionen neutralisiert werden. Lampe und Mitarbeiter⁸ fanden, daß 60% der Ionen zu Si_2H_7^+ reagieren und daß nach einiger Zeit vorwiegend Si_2H_7^+ und Si_3H_9^+ vorliegen, die quasi stabil gegenüber einer Reaktion mit Monosilan sind.

Die Absorption ist besonders groß im Gemisch von Monosilan/Heilium und nimmt mit steigendem Silandruck ab (Tabelle 2). Somit muß für die Si_2H_x -Bildung eines der ersten Glieder der Ionenreaktionskette in Frage kommen, und wahrscheinlich wird das Si_2H_x vorwiegend über Reaktion (3) gebildet.



Schon Schmidt und Lampe⁹ haben die Bildung von Si_2H_6 in der γ -Radiolyse von Monosilan auf Ionenreaktionen zurückgeführt, obgleich in diesem Fall eine effiziente Reaktion von Silylen mit Monosilan, wie sie von Moortgat⁵ für die Disilanbildung gefordert und von Pollock und Mitarbeitern⁶ bestätigt wurde, durch Radikalfänger schwerlich zu unterbinden ist.

Die genaue Zuordnung des Teilchens Si_2H_x ist für uns zur Zeit experimentell nicht möglich. Der Isotopieeffekt von ca. 3% ist nicht genau genug bestimmt, um darauf eine Festlegung zu gründen.

Die übrigen Absorptionsen in Tab. 1 werden wegen ihrer geringen Intensität nicht näher betrachtet.

- ¹ R. D. Verma, Can. J. Phys. **43**, 2136 [1965].
² R. D. Verma u. P. A. Warsop, Can. J. Phys. **41**, 152 [1963].
³ I. Dubois, G. Herzberg u. R. D. Verma, J. Chem. Phys. **47**, 4262 [1967].
⁴ D. Perner u. Th. Franken, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 897 [1969]. — D. Perner u. J. W. Dreyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 420 [1971].
⁵ G. K. Moortgat, Dissertation, Univ. Detroit 1970.
⁶ T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan u. O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1017 [1973].
⁷ J. D. Morrison u. J. C. Traeger, Int. J. Mass Spektr. Ion Phys. **11**, 289 [1973].
⁸ T.-Y. Yu, T. M. M. Cheng, V. Kempter u. F. W. Lampe, J. Phys. Chem. **76**, 3321 [1972].
⁹ J. F. Schmidt u. F. W. Lampe, J. Phys. Chem. **73**, 2706 [1969].