

## Absorptionsspektrum von $\text{Si}_2\text{H}_x$ 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)

$\text{Si}_2\text{H}_x$ , detected by the Pulse Radiolyse of Monosilane

A pulse radiolysis study of monosilane resulted in the detection of a species  $\text{Si}_2\text{H}_x$  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  $\text{SiH}^+$  und  $\text{Si}_2^+$  in Absorption beobachtet. Bei elektrischen Entladungen durch Monosilan wurde im Bereich von 480–650 nm das Absorptionsspektrum von  $\text{SiH}_2 \ ^1\text{B}_1 - \ ^1\text{A}_1$  gefunden<sup>3</sup>. Absorptionsspektren von  $\text{SiH}_3$  und  $\text{SiH}_2$  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 Pulsradiolyse<sup>4</sup> angeregt und die entstehenden Radikale mittels Absorptionspektrographie nachgewiesen. Die Spektren werden mit einer Blitzlampe (2  $\mu\text{s}$  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  $\text{SiD}_4$  (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

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.

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  $\text{Si}_2$  sowie Emissionen von Si werden ebenfalls beobachtet.

$\text{SiH}_4$ (nm)	$\text{SiD}_4$ (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/He-Gemischen.

a Bande wird nur bei der Helium sensibilisierten Zersetzung beobachtet.

b sehr schwache Bande.

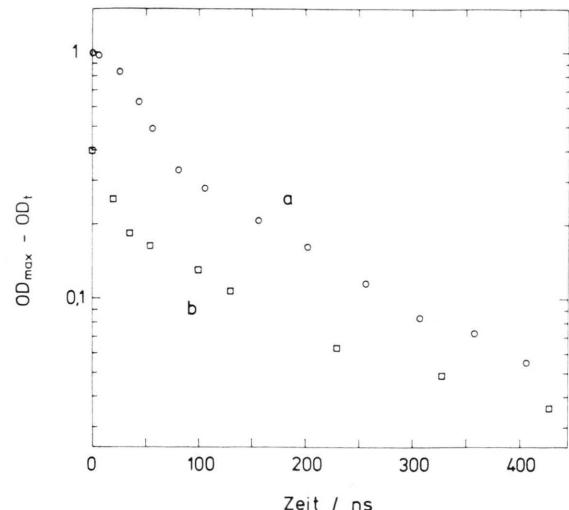


Abb. 2. Bildungskinetik von  $\text{Si}_2\text{D}_x$ , Auftragung nach erster Ordnung der dekadischen optischen Dichte im Maximum ( $\text{OD}_{\max}$ ) minus der optischen Dichte zur Zeit  $t$  ( $\text{OD}_t$ ). Wellenlänge 286,12 nm, optische Bandbreite 0,15 nm, Lichtweg 4 m.

a) 2 Torr  $\text{SiD}_4/3$  atm He, absorbierte Energie  $16 \times 10^{18}$  eV;  
b) 145 Torr  $\text{SiD}_4$ , absorbierte Energie  $11 \times 10^{18}$  eV.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

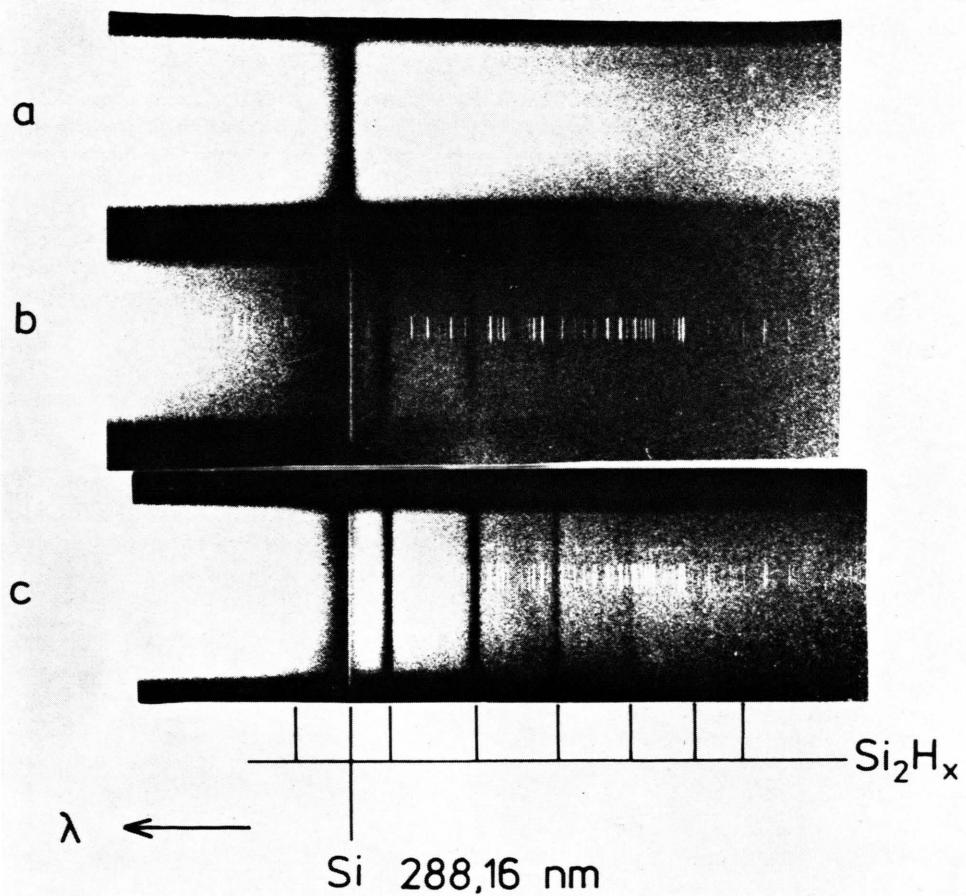


Abb. 1. Absorptionsspektrum von  $\text{Si}_2\text{H}_x$  (b) und  $\text{Si}_2\text{D}_x$  (c) direkt nach der Anregung mit 600 keV Elektronenpulsen aufgenommen. Absorbierte Energie  $1,6 \times 10^{19}$  eV, Lichtweg 6 m, Spektrograf Spex 1800 II (Gitter 1200 Striche/mm, Blaze-Winkel für 200 nm), Bandbreite 0,03 nm, 1. Ordnung, Vergleichsspektrum Fe.

- a) Lichtpuls allein;
- b) Anregung eines Gemisches von 5 Torr  $\text{SiH}_4$ /3 atm He;
- c) Anregung eines Gemisches von 5 Torr  $\text{SiD}_4$ /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  $\mu$ s.

Bei der sensibilisierten Zersetzung von Monosilan ( $\sim 5$  Torr) in Stickstoff bzw. Wasserstoff ( $\sim 3$  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  $\text{SiH}_4$  stärker ist als in  $\text{SiD}_4$ .

Die Bildung und Abreaktion der bei 286,12 nm in  $\text{SiD}_4$  absorbierenden Spezies ist unabhängig vom Silandruck. In Abb. 2 b ist die Bildungskinetik aufgetragen. Die Auftragung der Abreaktion in 150 Torr  $\text{SiD}_4$  nach der 2. Ordnung ergibt eine Gerade. Die Halbwertszeit direkt nach der Anregung beträgt 4,6  $\mu$ 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 $\text{SiD}_4$	$11 \times 10^{18}$	0,4
300 Torr $\text{SiD}_4$	$19 \times 10^{18}$	0,3
2 Torr $\text{SiD}_4/$ 3 atm He	$16 \times 10^{18}$	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  $\text{cm}^{-1}$ . Der Isotopieeffekt ist mit  $\sim 3\%$  so gering, daß die Spezies  $\text{SiH}_2$  und  $\text{SiH}_3$  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  $\text{Si}_2\text{H}_x$ . Wegen der raschen Bildung (Abb. 2) lassen sich Teilchen mit mehr als zwei Siliziumatomen ziemlich sicher ausschließen.

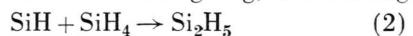
Die Reaktion nach der 2. Ordnung dieser Spezies sowohl in reinem Monosilan als auch in Monosilan/Helium weist auf eine Radikalkombination hin. Eine solche Reaktion erwartet man grundsätzlich für die Radikale  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$  und  $\text{SiH}_2\text{SiH}_2$  im Grundzu-

stand. Für  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{SiH}$  und  $\text{SiH}_2\text{SiH}$  ist eine Reaktion mit Monosilan möglich, wie sie für  $\text{SiH}_2$  tatsächlich gefunden<sup>5, 6</sup> und für  $\text{SiH}_3\text{SiH}$ <sup>6</sup> postuliert wurde.

Durch direkte Zersetzung von Monosilan kann das  $\text{Si}_2\text{H}_x$  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

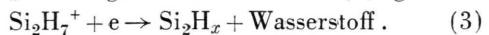


in Abb. 2 b zu beschreiben, jedoch zeigen die Messungen im Gemisch Monosilan/Heilium, daß zumindest ein Teil des  $\text{Si}_2\text{H}_x$  schneller gebildet wird als mit einer Neutralreaktion vereinbar wäre.

Demnach muß die Zusammenlagerung über Ionen-Molekül-Reaktionen erfolgen, und das  $\text{Si}_2\text{H}_x$  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  $\text{SiH}_2^+$  und  $\text{SiH}_3^+$  gebildet<sup>7</sup>. 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 Mitarbeiter<sup>8</sup> fanden, daß 60% der Ionen zu  $\text{Si}_2\text{H}_7^+$  reagieren und daß nach einiger Zeit vorwiegend  $\text{Si}_2\text{H}_7^+$  und  $\text{Si}_3\text{H}_9^+$  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  $\text{Si}_2\text{H}_x$ -Bildung eines der ersten Glieder der Ionenreaktionskette in Frage kommen, und wahrscheinlich wird das  $\text{Si}_2\text{H}_x$  vorwiegend über Reaktion (3) gebildet.



Schon Schmidt und Lampe<sup>9</sup> haben die Bildung von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  in der  $\gamma$ -Radiolyse von Monosilan auf Ionenreaktionen zurückgeführt, obgleich in diesem Fall eine effiziente Reaktion von Silylen mit Monosilan, wie sie von Moortgat<sup>5</sup> für die Disilanbildung gefordert und von Pollock und Mitarbeitern<sup>6</sup> bestätigt wurde, durch Radikalfänger schwerlich zu unterbinden ist.

Die genaue Zuordnung des Teilchens  $\text{Si}_2\text{H}_x$  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.

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